



**HAL**  
open science

# Modulation de l'anisotropie dans le ferrite de cobalt en couches minces pour des applications en électronique de spin

Élodie Martin

► **To cite this version:**

Élodie Martin. Modulation de l'anisotropie dans le ferrite de cobalt en couches minces pour des applications en électronique de spin. Autre. Université de Strasbourg, 2018. Français. NNT : 2018STRAE026 . tel-02080221v2

**HAL Id: tel-02080221**

**<https://theses.hal.science/tel-02080221v2>**

Submitted on 27 Mar 2019

**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.

*ÉCOLE DOCTORALE de Physique et Chimie Physique (ED182)*

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

(UMR 7504 CNRS – Unistra)

# THÈSE

présentée par :

**Elodie MARTIN**

Soutenue le : 14 novembre 2018

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Science des Matériaux

## **Modulation de l'anisotropie dans le ferrite de cobalt en couches minces pour des applications en électronique de spin**

**THÈSE dirigée par :**

**Dr. Christophe LEFEVRE**

Chargé de recherche, IPCMS, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Pr. Rachel DESFEUX**

**Dr. Alain PAUTRAT**

Professeur, UCCS, Université d'Artois

Chargé de recherche, CRISMAT, Université de Caen

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Dr. Stéphane GRENIER**

**Dr. Nathalie LEMEE**

**Pr. Silviu COLIS**

**Pr. Nathalie VIART**

Chargé de recherche, Institut Néel, Université de Grenoble

Maître de conférences, LPMC, Université de Picardie Jules Verne

Professeur, IPCMS, Université de Strasbourg

Professeur, IPCMS, Université de Strasbourg



*A mamie et à tonton*

## Remerciements

Je remercie M. Stefan Haacke, directeur de l'IPCMS pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de l'institut dans le département de Chimie des Matériaux Inorganiques, DCMI. Je tiens également à remercier M. Pierre Rabu ainsi que Mme Nathalie Viart, ancien directeur et nouvelle directrice du DCMI pour leur accueil dans le département.

Je remercie les membres de mon jury de thèse, M. Rachel Desfeux, Professeur de l'Université d'Artois, M. Alain Pautrat, Chargé de recherche à l'Université de Caen, M. Stéphane Grenier, Chargé de recherche à l'Université de Grenoble et Mme Nathalie Lemée, Maître de conférences de l'Université de Picardie Jules Verne. Merci à vous d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit, de m'écouter lors de ma soutenance mais également pour la discussion très intéressante qui a suivi.

Rien n'aurait pu être possible sans mon directeur de thèse Christophe Lefèvre. Merci d'avoir proposé ce sujet de thèse, tout d'abord mais aussi de m'avoir fait suffisamment confiance pour être ta première doctorante. Tu as toujours su te montrer disponible quand j'avais des questions et je confirme tu es le pro de python bien que tu n'aies pas réussi à m'y convertir totalement.

Merci aussi à Nathalie Viart, tu as toujours été à mon écoute aussi bien professionnellement, comme directrice d'équipe que personnellement, comme directrice de département. Merci également à Silviu Colis, pour m'avoir déclaré 2 fois docteur de l'Université Louis Pasteur (et oui la nostalgie), tu m'as bien fait rire et avant ma soutenance de thèse j'en avais besoin. Pour finir merci à Geneviève Pourroy de m'avoir soutenu et débloqué pendant la rédaction. Tu as pris du temps sur ton planning très chargé, je le sais, et je t'en remercie d'autant plus. Mais PS : j'aurais bien voulu goûter les cookies.

Je souhaite également remercier toute l'équipe oxydes en couches minces du DCMI et tout particulièrement François Roulland qui, en plus d'avoir été mon tuteur de stage en Master 1 et Master 2 m'a également coaché pour l'audition au Collège doctoral pour obtenir mon financement de thèse. Merci aussi pour les soirées jeux, j'espère qu'on en refera encore si je suis dans le coin bien que je sais que tes soirées sont (un peu plus) chargées maintenant.

Deux personnes, sans qui la PLD aurait été difficile à dompter, sont Sophie Barre et Gilles Versini du département d'Optique Ultrarapide et de Nanophotonique de l'institut. Merci à vous 2, d'avoir été au top tous les jours autant pour m'aider à la PLD que pour me faire rire hors du contexte travail. Gilles, tu es quelqu'un de très patient et attentionné, je sais que 2018 aura été une année difficile pour toi mais je suis sûre que tu vas te rétablir vite et revenir pour t'occuper de R2D2 et BB8. Sophie, tu es partie de l'institut vers d'autres contrées mais pour moi, et pour plein de monde c'est sûr, tu fais partie de l'histoire de l'IPCMS et tu vas nous manquer. Merci aussi pour ma première chasse aux œufs de Pâques, j'avais vraiment l'impression d'avoir loupé un truc et j'avais raison.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler lors de ces 3 années. Pour les mesures de conductivité, Ekaterina Chikoidze et Yves Dumont du laboratoire GEMaC, avec lesquels j'ai eu la chance de travailler pendant une semaine, pour leur accueil chaleureux dans le cadre de notre collaboration avec l'Université de Versailles mais également pour leurs réponses rapides aux questions que j'ai pu avoir. Je remercie également Nathalie Boudet, Nils Blanc et Stéphane Grenier pour leur aide lors de notre créneau au synchrotron de Grenoble même très tard dans la soirée. Merci aussi

à Jean Juraszek et Florian Appert du Groupe de Physique des Matériaux de l'Université de Rouen pour l'étude Mössbauer réalisée sur mes échantillons qui nous a permis de comprendre un peu mieux ce qui se passait. Pour finir, je remercie également David Troadec de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille pour la préparation d'échantillons par FIB pour la microscopie électronique à transmission. Et un grand merci à Corinne Bouillet du département de Surface et Interfaces de l'IPCMS pour toutes ces heures passées (weekend inclus) au microscope mais également pour l'aide au polissage des échantillons qui, il faut être honnête, n'est pas la partie la plus fun.

Merci également à Mme Sylvie Bégin-Colin, directrice de l'Ecole de Chimie, Polymère et Matériaux de Strasbourg, qui m'a permis de faire du monitorat au sein de son établissement pendant 2 ans et merci à Anne Carton et François Roulland avec qui j'ai encadré les séances de travaux pratiques.

Merci à Cédric Leuvrey, Didier Burger et le 3<sup>ème</sup> comparse de la bande Xavier Ledoux. Pendant ces 5 années, vous avez fait bien plus pour moi que du MEB, de l'ATG / ATD et m'aider avec l'informatique. Vous m'avez fait rigoler pendant toutes ces pauses café, surtout ces derniers mois quand j'en avais le plus besoin. Merci de m'avoir inclus dans cette joyeuse bande pendant toutes ces années, c'est donc impensable pour moi de vous séparer même dans ces remerciements. Je tiens à remercier Cédric tout particulièrement pour beaucoup de choses pour être honnête : d'avoir fait chauffeur par temps de pluie (bon ok quand il faisait beau aussi !), d'avoir toujours été là pour m'écouter et me remonter le moral les rares fois (ok pleins de fois) où il était dans les chaussettes, les petits pains du mardi et du vendredi matin même si je suis allée peu de fois à la piscine (oui finalement je l'avoue) ; en résumé merci d'avoir été là tout simplement.

Merci aussi à Guillaume Rogez pour son aide au SQUID quand j'en avais besoin et à Marc Lenertz et Guy Schmerber pour les petits caprices du Rigaku. Merci à Anne Carton pour m'avoir débloqué les portes du D8 à plusieurs occasions mais également pour m'avoir laissé son bureau en période de rédaction.

Merci à Sylvie Mainge qui a toujours su se montrer disponible pour les petits tracas d'ordre administratif mais également pour sa gentillesse, et Catherine Bonnin, pour sa réactivité sans faille.

Une vie de doctorant ce n'est pas que le travail mais également la vie du laboratoire et pour cela j'ai eu la chance d'être bien entourée par ceux qui sont déjà partis mais également par ceux qui sont encore au département. Merci à Ziyad pour ses discussions toujours pleines de passion, Quentin pour les soirées crêpes et jeux (merci de m'avoir fait découvrir Secret Hitler notamment) et Geoffrey, qui n'est pas encore tout à fait parti, pour m'avoir remonté le moral ces derniers mois quand je n'étais pas au top. Merci aussi aux anciens du bureau 2006 : Mathilde, ma poulette, tu as été à mon écoute à une période où j'étais mal et pour cela je t'en remercie. Et j'espère qu'il y aura une petite place pour moi sur ton canapé si je passe te faire un coucou à Montpellier. Un immense merci à toi Mathias, qui a été (et qui j'espère continuera) d'être un peu le grand frère que je n'ai jamais eu. Tu m'as toujours dit les choses comme elles sont, même si elles font mal, mais j'avais besoin de les entendre. Tu m'as fait parfois pleurer mais surtout beaucoup rire, tu m'as fait grandir d'une certaine façon et au final ce ne sont que les rires que je retiens.

Merci aussi aux nouveaux du bureau 2006, Florian, on a toujours été un peu chien et chat toi et moi et j'avoue que ces petits pics à longueur de journée me manquent déjà (enfin un peu). Kübra, j'ai vraiment appris à te connaître quand tu as rejoint le bureau et je ne le regrette pas. Petit conseil, bloques les pubs et les sites d'achat en ligne pour ta période de rédaction, je compte sur Florian pour s'en charger. Suvì, je n'ai qu'une chose à te dire "May the force be with you and don't let the panic monster get you".

Francis et Kévin, point de vue pics à me lancer vous étiez pas mal non plus mais je sais que ce n'était jamais méchant (enfin j'espère). En tout cas, je vous souhaite une belle dernière année et une période de rédaction productive. Ma Paula, merci d'avoir toujours été là pour moi quand j'avais besoin de

parler (ou d'une sortie shopping d'urgence), surtout ne changes pas. Nesrine, tu es de loin la personne la plus fofolle que j'ai rencontré mais tu m'as bien fait rire aussi, même si à cause de ta cotutelle tu n'étais pas tout le temps à l'institut. Les petits nouveaux Pier, Alexandre et Frédéric, cela ne fait pas longtemps que vous êtes au DCMI mais vous avez chacun trouvé votre place au sein de la bande, et promis je garderai les yeux ouverts pour les promos des fast-foods.

Je quitte une belle bande et vous allez tous me manquer chacun à votre manière. Je vous souhaite le meilleur autant professionnellement que personnellement et j'espère qu'on restera en contact.

Je souhaite également remercier tous les stagiaires qui ont fait partie de l'aventure, ceux que j'ai pu encadrer, Alexandre et Jade de l'ECPM, mais aussi les autres qui sont devenus des amis, Gabrielle, Nicolas, JP, Salma et Wissal.

Un immense merci à tous les membres du DCMI, Emilie Delahaye (Tata Emilie) incluse même si théoriquement elle n'en fait plus partie, elle le sera toujours pour moi. Vous êtes chacun une des briques qui ont fait que je considère ce département comme une seconde maison et chacun d'entre vous, à votre façon, vous avez fait en sorte que je m'y sente bien. La preuve, j'y suis restée 5 ans !!

Pour finir, un énorme merci à ma famille pour leur soutien incommensurable, à mes parents notamment qui ont toujours été là quand ça allait mais également quand ça allait un peu (beaucoup) moins. J'espère que vous avez compris (au moins un peu) ce que j'avais fait pendant 3 ans. J'aurais aimé que certaines personnes soient là, avec nous, pour voir l'aboutissement de tout cela, mais malheureusement la vie en a décidé autrement. Et finalement un immense merci à Guillaume. Tu as réussi à me changer les idées et à m'apaiser quand il le fallait. Je pense que tu étais la seule personne à pouvoir le faire et tu l'as fait à la perfection. Je te l'ai déjà dit, sans toi ces derniers mois auraient été beaucoup plus durs, merci d'avoir été là tous les jours pour me soutenir, je sais que sans toi je n'y serais pas arrivée.

# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre 1 : Etat de l'art</u> .....</b>	<b>3</b>
I. Electronique de spin .....	4
II. Mémoires longitudinales et mémoires perpendiculaires .....	5
III. L'anisotropie des matériaux .....	7
III.1. Anisotropie liée à l'état massif.....	7
III.1.a. L'anisotropie magnétocristalline .....	7
III.1.b. L'anisotropie dipolaire.....	10
III.2. Anisotropie liée aux couches minces .....	10
III.2.a. L'anisotropie de surface .....	10
III.2.b. L'anisotropie magnéto-élastique .....	11
IV. Des métaux aux oxydes pour les mémoires perpendiculaires .....	11
V. Les spinelles .....	12
V.1. Structure des composés spinelles $AB_2O_4$ .....	12
V.2. Le composé $CoFe_2O_4$ (= CFO) .....	14
<b><u>Chapitre 2 : Méthodes d'élaboration</u>.....</b>	<b>23</b>
I. Produits de départ .....	24
I.1. Les oxydes $Fe_2O_3$ et $Co_3O_4$ .....	24
I.2. Les oxydes d'éléments de terres rares .....	26
II. Elaboration des cibles .....	30
II.1. La méthode céramique.....	30
II.1.a. Choix du solvant .....	32
II.1.b. Vérification de l'efficacité du broyage.....	33
II.2. Caractérisations des cibles .....	35
II.2.a. $CoFe_2O_4$ non dopé .....	35



II.2.b. CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé aux éléments de terres rares .....	37
II.2.c. CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> enrichi en <sup>57</sup> Fe .....	42
II.3. Cibles réalisées .....	43
III. Elaboration des couches minces.....	43
III.1. L'ablation laser pulsé.....	43
III.2. Conditions d'élaboration des couches minces .....	46
III.2.a. CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> non dopé .....	46
III.2.b. CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé aux éléments de terres rares .....	48
III.2.c. CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> enrichi en <sup>57</sup> Fe .....	49
III.3. Récapitulatif des couches minces obtenues .....	50
IV. Conclusion .....	53

### **Chapitre 3 : Méthodes de caractérisation des couches minces.....56**

I. Caractérisations structurales.....	57
I.1. Diffraction des rayons X .....	57
I.1.a. Réflectométrie .....	57
I.1.b. Diffraction en mode $\theta$ - $2\theta$ .....	58
I.1.c. Phi-scan .....	59
I.1.d. Cartographie du réseau réciproque.....	59
I.2. Diffraction résonante des rayons X .....	60
II. Techniques de caractérisation par microscopie.....	62
II.1. Microscopie électronique à balayage .....	62
II.2. Microscope électronique en transmission .....	64
II.3. Microscopie à force atomique .....	66
III. Caractérisation par spectrométrie Mössbauer .....	67
IV. Caractérisations magnétiques et électriques.....	68
IV.1. Caractérisations magnétiques .....	68
IV.1.a. Magnétomètre à gradient de champ alternatif.....	68
IV.1.b. Magnétomètre SQUID.....	69
IV.2. Caractérisations électriques.....	70
IV.2.a. Caractérisation I-V .....	70
IV.2.b. Mesure de résistivité par effet Hall.....	71

**Chapitre 4 : Caractérisation des couches minces de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....73**

I. Caractérisation structurale des films minces.....	74
I.1. Détermination du paramètre de maille hors du plan - mesure en mode symétrique $\theta$ - $2\theta$ .....	74
I.2. Détermination de la relation d'épitanie et des paramètres de maille dans le plan.....	75
I.3. Effet de la pression sur la maille cristalline du ferrite de cobalt en couche mince.....	79
I.4. Effet d'épitanie avec le substrat.....	83
II. Etat de surface des films minces de CFO.....	86
III. Détermination de la distribution cationique par diffraction résonante des rayons X.....	89
III.1. Simulations théoriques.....	89
III.2. Mesures expérimentales.....	90
IV. Conductivité des couches minces.....	93
V. Etude Mössbauer – Valence du fer.....	95
V.1. Caractérisation des couches minces de ferrite de cobalt enrichies en <sup>57</sup> Fe.....	95
V.1.a. Série obtenue à 400°C avec une énergie de laser de 26 mJ.....	95
V.1.b. Série obtenue à 600°C avec une énergie du laser de 26 mJ.....	97
V.1.c. Série obtenue à 400°C avec une énergie de laser de 60 mJ.....	97
V.2. Mesures de spectrométrie Mössbauer par électrons de conversion (CEMS).....	99
V.2.a. Série obtenue à 400°C avec une énergie de laser de 26 mJ.....	99
V.2.b. Série obtenue à 400°C avec une énergie de laser de 60 mJ.....	101
VI. Propriétés magnétiques des couches minces de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	105
VII. Discussion.....	107
VII.1. Formulation et distribution cationique du composé basse pression.....	107
VII.2. Esquisse sur l'étude de la brisure de symétrie de l'échantillon basse pression.....	111
VIII. Conclusion.....	115

**Chapitre 5 : Dopage des couches minces de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par des éléments de terres rares.....119**

I. Couches minces de ferrite de cobalt dopées à 10% en gadolinium.....	120
I.1. Caractérisation structurale des couches minces CoFe <sub>1,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>4</sub> .....	121
I.2. Variation des paramètres de maille en fonction de la pression.....	125
I.3. Etude de l'insertion de gadolinium par diffraction résonante.....	126
I.3.a. Simulations théoriques.....	126

I.3.b. Mesures expérimentales .....	127
I.4. Etat de surface et rugosité .....	129
I.5. Conclusion .....	130
II. Couches minces dopées à 10% avec le néodyme, le samarium, le terbium, le dysprosium ou l'erbium .....	131
II.1. Détermination des paramètres de maille.....	131
II.2. Rugosité des couches minces dopées à 10% .....	135
II.3. Caractérisation magnétique des couches minces dopées.....	135
III. Couches minces dopées à 20% et 30% en erbium .....	140
III.1. Teneur à 20% en erbium .....	140
III.1.a. Energie de laser de 26 mJ .....	140
III.1.b. Energie de laser de 60 mJ .....	143
III.2. Teneur à 30% en erbium .....	144
III.3. Conclusion .....	144
IV. Discussion .....	145
IV.1. Paramètres de maille des échantillons dopés à 10% .....	145
IV.2. Anisotropies des échantillons dopés à 10% .....	146
V. Conclusion .....	147
<b>Conclusion.....</b>	<b>149</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>151</b>

## Introduction

L'électronique est un domaine devenu primordial dans notre quotidien (téléphones, ordinateurs...). En adéquation avec la loi de Moore, le domaine du stockage magnétique des données, i.e. disque dur, est en constante évolution pour repousser davantage la capacité de stockage des dispositifs. Celle-ci impose de diminuer la taille du bit d'enregistrement et donc la taille des grains constitutifs du matériau. Pour des tailles de domaines très petites se pose le problème des effets thermiques qui peuvent déstabiliser l'aimantation entraînant ainsi des pertes de données. Une approche prometteuse pour palier à ce phénomène est l'enregistrement perpendiculaire des données, de configuration plus stable face à l'agitation thermique. Les premiers essais en ce sens furent surtout focalisés sur des dispositifs « tout métal » sensibles entre autre à l'oxydation, ou des dispositifs multicouches complexifiant l'élaboration.

Le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) présente des propriétés intéressantes telles qu'une forte aimantation à saturation de 80 emu/g, ainsi qu'une forte constante d'anisotropie de 200 kJ/m<sup>3</sup>. Il possède en plus une importante température de Néel de 793 K, une bonne tenue mécanique et il résiste à la corrosion. Ces propriétés rendent ce matériau particulièrement prometteur pour la réalisation de dispositif à enregistrement perpendiculaire de données. Contrairement à des matériaux complexes nécessitant plusieurs couches, ce matériau est peu onéreux et facile à élaborer d'où l'intérêt de son utilisation en électronique de spin.

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit est l'élaboration de couches minces de ferrite de cobalt dopés avec différents éléments terres rares dans l'idée de moduler la direction de facile aimantation du matériau. Dans un premier temps, le travail a consisté à optimiser l'élaboration des couches minces de ferrite de cobalt non dopé sur de l'oxyde de magnésium MgO (100). Une fois les conditions optimums établies, nous sommes passés à l'étude du dopage du ferrite de cobalt par différents éléments de terres rares.

Ce manuscrit est composé de 5 chapitres :

Le premier chapitre présente le contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse à savoir le stockage magnétique d'informations. Le principe de l'enregistrement magnétique longitudinal et perpendiculaire est présenté ainsi que les différentes formes d'anisotropie possibles dans un matériau, qu'il soit sous forme massive ou en couche mince. Nous discuterons ensuite des différents matériaux utilisés dans les dispositifs d'enregistrement magnétique perpendiculaire et nous finirons par décrire le matériau sur lequel nous avons travaillé, à savoir la spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ainsi que les précédents travaux effectués sur les couches minces de ferrite de cobalt pour moduler son anisotropie.

Le chapitre 2 présente les différentes méthodes d'élaboration utilisées. Dans un premier temps, il a fallu réaliser le matériau sous forme massive, la technique choisie étant la méthode céramique. Le travail réalisé sur les produits de départ est présenté dans ce chapitre ainsi que les conditions de synthèse lors de l'étape d'attrition. Les caractérisations effectuées sur les différentes céramiques sont présentées. Le matériau est ensuite utilisé comme cible dans l'élaboration des couches minces par ablation laser pulsé. Les différentes conditions d'élaboration sont données pour les 3 catégories d'échantillons réalisées dans le cadre de cette thèse. Pour finir, des tableaux récapitulatifs des cibles réalisées et des couches minces déposées sont fournies à la fin du chapitre.

Le chapitre 3 présente les différentes techniques utilisées pour caractériser les couches minces obtenues. Les méthodes de caractérisation structurales et microscopiques sont présentées. Le principe de la spectrométrie Mössbauer est donné ainsi que les différentes méthodes utilisées pour caractériser les propriétés magnétiques et électriques de nos échantillons.

Le chapitre 4 décrit les caractérisations des couches minces de ferrite de cobalt non dopé. Selon les conditions d'élaboration de nos couches, une brisure de symétrie est observée. Aussi, nous avons étudié dans un premier temps, la structure des différents échantillons puis l'état de surface des couches minces. Les différents résultats des mesures de conductivité sont donnés ainsi que ceux des mesures des propriétés magnétiques macroscopiques et locales. Ce chapitre se termine par une discussion sur la brisure de symétrie mise en évidence et la résolution structurale des couches minces.

L'étude du dopage par substitution du fer par des éléments de terres rares constitue l'objet du chapitre 5. Tout d'abord sont présentés les résultats du dopage au gadolinium, qui est un élément isotrope. Les caractérisations du dopage par les autres éléments de terres rares, testés dans le cadre de cette thèse, sont données ensuite. Les différents dopages sont caractérisés structuralement et une influence évidente du magnétisme de l'élément  $4f$  au sein de nos couches est ensuite discutée.

Enfin, ce manuscrit s'achève par une conclusion générale résumant les résultats importants de ce travail ainsi que les perspectives à envisager.

---

# Chapitre 1 :

## Etat de l'art

---



L'électronique de spin offre de nos jours, une nouvelle piste pour augmenter de façon considérable la capacité de stockage de l'information. Cette technologie permet également la miniaturisation des dispositifs la rendant prometteuse pour une nouvelle catégorie de mémoires d'ordinateurs.

Dans ce chapitre, nous situons ce sujet de thèse dans le contexte plus général du stockage magnétique de l'information. Tout d'abord, nous introduirons brièvement le domaine de l'électronique de spin. Nous discernerons ensuite les mémoires se basant sur un enregistrement longitudinal puis sur celles utilisant un enregistrement perpendiculaire. Nous discuterons ensuite des différentes formes d'anisotropie possibles, de celles propres aux massifs et de celles plus spécifiques aux couches minces. Les différents matériaux métalliques et oxydes utilisés jusqu'ici pour les mémoires à aimantation perpendiculaire seront présentés et enfin la structure spinelle qui représente un système « tout oxyde » prometteur dans le domaine de la spintronique. Nous présenterons ensuite le matériau utilisé dans le cadre de cette thèse à savoir le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

## I. Electronique de spin

Dans le domaine de l'électronique traditionnelle, il est connu que seule la charge de l'électron est utilisée. Dans l'électronique de spin en revanche, le spin de l'électron est utilisé comme degré de liberté supplémentaire. Cette nouvelle technique résulte de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes de Fert et de Grünberg en 1988 <sup>1,2</sup>. Cet effet, schématisé dans le cas de couches minces sur la figure 1-1, se traduit par une variation importante de la résistance électrique d'un matériau sous l'effet d'un champ magnétique.

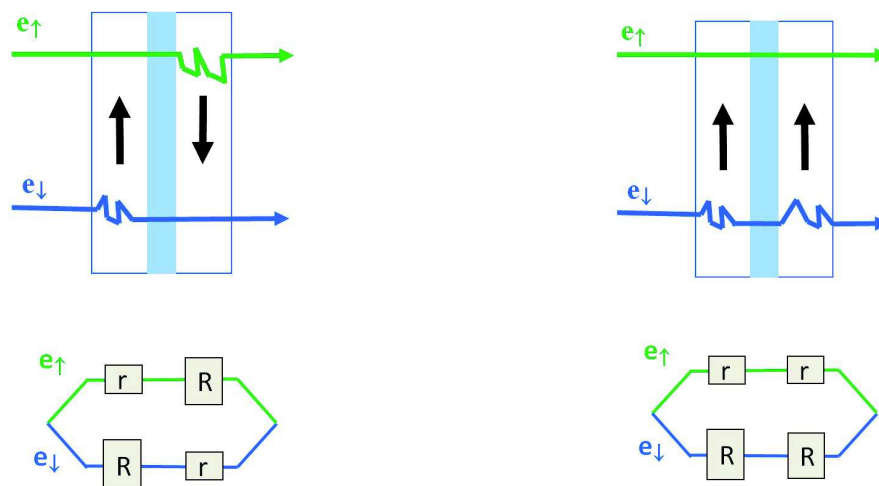


Figure 1-1 : Représentation de la magnétorésistance dans un modèle à deux courants pour un système à 3 couches et modèle de résistivité électrique associé ; le système est en configuration antiparallèle à gauche et parallèle à droite.



Cette découverte a très rapidement retenu l'attention des industriels dans le domaine du stockage de l'information, notamment l'industrie des disques durs, dans l'idée de miniaturiser les dispositifs tout en cherchant à augmenter leur capacité de stockage. En effet, la magnétorésistance géante étant utilisée dans la tête de lecture des disques durs, elle permet de gagner en sensibilité tout en réduisant la taille des domaines magnétiques.

## II. Mémoires longitudinales et mémoires perpendiculaires

Le premier disque dur à mémoire magnétique a été commercialisé par l'entreprise IBM dans les années 1950. Sa densité d'informations était de  $2 \times 10^3$  bits/inch<sup>2</sup> pour une mémoire totale de 5 Mo mais avec un volume très important. La nécessité de stocker de plus en plus d'informations a conduit à l'élaboration de matériaux avec une densité de stockage toujours plus importante, comme le montre la figure 1-2. Actuellement, la densité de stockage d'un disque dur est d'environ 2 Tbits/inch<sup>2</sup>.

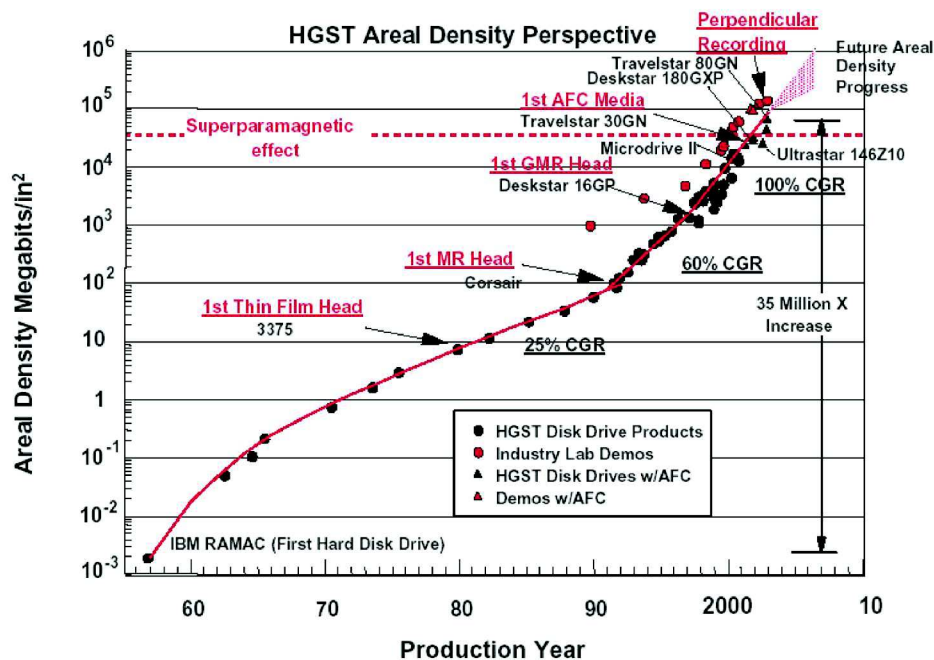


Figure 1-2 : Evolution de la capacité des disques durs depuis les années 1950 (source société HGST).

Les premiers disques durs, nés de la spintronique, utilisent le principe de l'enregistrement longitudinal, c'est-à-dire que la direction de l'aimantation est orientée dans le plan du disque (figure 1-3). La lecture de l'information se fait ainsi par la détection d'un champ magnétique entre deux domaines, chacun constitué d'une centaine de grains. Si deux domaines adjacents ont des moments opposés, le champ de fuite perpendiculaire sera important et facilement détectable (bit de « 1 »). A l'inverse, si les domaines ont des moments alignés, le champ de fuite perpendiculaire sera nul et donc non détectable (bit de « 0 »).

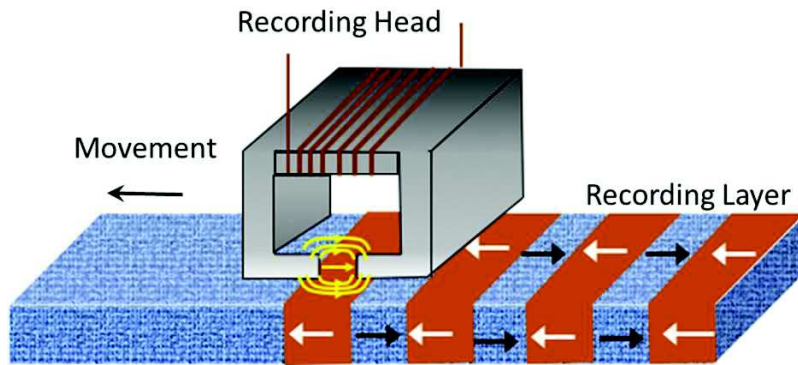


Figure 1-3 : Schéma de l'enregistrement longitudinal (tiré de <sup>3</sup>).

L'augmentation exponentielle des capacités des disques durs en termes de densité a été rendue possible grâce à la miniaturisation des grains donc des bits d'informations. Cette dernière conduit à devoir optimiser trois paramètres pour l'enregistrement magnétique lors de l'élaboration : la rapidité d'écriture, la stabilité thermique de l'information dans le temps et un bon rapport signal sur bruit. Afin de garantir la stabilité thermique de l'information et de compenser les effets de miniaturisation, les matériaux doivent posséder une anisotropie élevée. L'écriture et la lecture des données nécessitent donc l'utilisation de champs de retournement forts.

Par ailleurs, dans l'enregistrement longitudinal, au fur et à mesure que les grains contenant les bits deviennent de plus en plus petits et se rapprochent les uns des autres, ils se rapprochent de la limite du superparamagnétisme. Dans ce cas, l'aimantation des grains peut se renverser spontanément sous l'influence de la température provoquant de ce fait des pertes de données et fixant une limite de données stockées à environ 100 Gbits/inch<sup>2</sup>. Une solution pour éviter ce phénomène qui résulte de la compétition entre l'anisotropie des grains et l'effet de relaxation thermique, consiste à utiliser des matériaux à anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA). Le principe de l'enregistrement perpendiculaire est donné en figure 1-4.

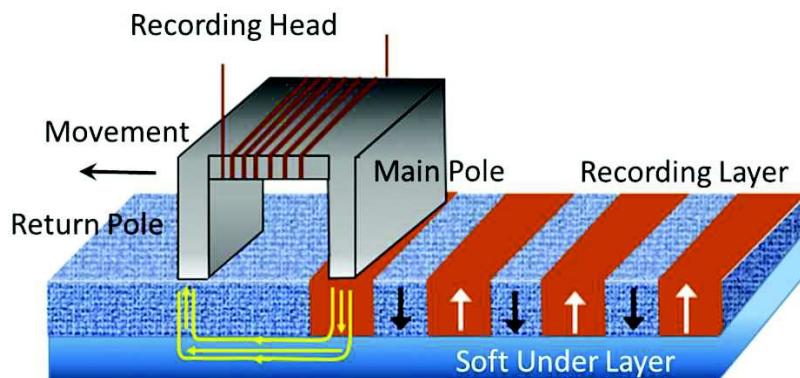


Figure 1-4 : Schéma de l'enregistrement perpendiculaire (tiré de <sup>3</sup>).

Dans le cas de l'enregistrement perpendiculaire, les domaines magnétiques sont orientés perpendiculairement permettant de minimiser l'espace occupé et donc de stocker plus d'informations. Ce mode d'enregistrement nécessite l'utilisation d'une sous-couche souple magnétiquement (« Soft Under Layer (SUL) » sur la figure 1-4) résultant en un dispositif plus épais que pour l'enregistrement longitudinal, d'où un signal rapport sur bruit accru pour les têtes de lecture. Cette SUL permet un plus grand champ d'écriture efficace ce qui accroît encore plus la densité. Cette disposition des domaines combinée à l'ajout d'une couche supplémentaire rend le dispositif plus stable face à l'agitation thermique. Les prévisions actuelles estiment que la densité de stockage des couches à anisotropie perpendiculaire atteindra les 10 Tbits/inch<sup>2</sup> dans les prochaines années.

### III. L'anisotropie des matériaux

Plusieurs sources d'anisotropie existent. Certaines sont propres au matériau massif et d'autres apparaissent quand le matériau est sous forme de couche mince.

#### III.1. Anisotropie liée à l'état massif

##### III.1.a. L'anisotropie magnétocristalline

On observe que l'aimantation du matériau adopte une direction préférentielle dans la structure cristalline. Dans le cas de composés à symétrie cubique, étudiés au cours de cette thèse, l'expression de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline du matériau est donnée par :

$$E_A = K_1 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^3 m_i^2 m_j^2 + K_2 \prod_{i=1}^3 m_i^2$$

où 1,2,3 désignent les axes  $x,y,z$  du cristal,  $(K_1, K_2)$  les constantes d'anisotropie du matériau et  $m_i$  la composante du vecteur  $\vec{m} = \frac{\vec{M}}{|\vec{M}|}$  selon l'axe  $i$ . Les deux paramètres caractérisant la direction de facile aimantation sont les valeurs  $K_1$  et  $K_2$  qui sont déterminées expérimentalement par des mesures magnétiques macroscopiques. Le tableau 1-1 regroupe les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  de plusieurs composés de symétrie cubique. Les moments de Fe pour les matériaux notés (\*) sont alignés selon [111] et les atomes R (= Y, Sm, Tb, Ho et Dy) sont antiparallèles avec un léger canting par rapport à la direction. Le matériau  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  de structure pyrochlore possède, quant à lui, un plan de facile aimantation perpendiculaire à la direction [111].

		$K_1$ (J.m <sup>-3</sup> )	$K_2$ (J.m <sup>-3</sup> )	Direction de facile aimantation
Métaux	Fe (cc) <sup>4</sup>	$4,81 \times 10^4$	$1,2 \times 10^5$	[100]
	Ni (cfc) <sup>4</sup>	$-5,5 \times 10^5$	$-2,5 \times 10^5$	[111]
Spinelles	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>5</sup>	$4,2 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$	[100]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>6</sup>	$-2 \times 10^4$	$-9 \times 10^3$	[111]
Grenat	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> <sup>7</sup>	$-2,4 \times 10^4$	$-1,18 \times 10^2$	[111]*
	Sm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> <sup>7</sup>	$-1,2 \times 10^5$ (80K)	$10^5$ (80K)	[111]*
	Tb <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> <sup>7</sup>	$-7,6 \times 10^4$ (80K)	$-7,6 \times 10^5$ (80K)	[111]*
	Ho <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> <sup>7</sup>	$-8 \times 10^4$ (80K)	$-2,7 \times 10^4$ (80K)	[111]*
	Er <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> <sup>7</sup>	$10^4$	$-6,3 \times 10^4$ (80K)	[100]
	Dy <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> <sup>7</sup>	$-9,7 \times 10^4$ (80K)	$2,1 \times 10^4$ (80K)	[111]*
Orthoferrite	TbFeO <sub>3</sub> <sup>8</sup>	-	-	(110)
	TmFeO <sub>3</sub> <sup>8</sup>	-	-	[001]
Pyrochlore	Tb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>9</sup>	-	-	[111]
	Er <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>10</sup>	-	-	⊥ [111]

Tableau 1-1 : Constantes d'anisotropie et direction de facile aimantation de différents matériaux (métaux et oxydes) ayant une symétrie cubique.

On remarque que les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  dépendent à la fois de la structure cristalline du matériau (champ cristallin) mais également de la nature des éléments mis en jeu. Ainsi, dans le cas des composés à base d'éléments lanthanides et pour une structure donnée (e.g. structure pyrochlore ou structure type grenat) et donc à champ cristallin fixe, la nature de l'élément des terres rares va pouvoir modifier la direction de facile aimantation. Cette anisotropie propre à l'élément  $4f$  vient du fort couplage Russel-Sanders au sein de l'élément. On considère en effet que dans le cas des éléments  $3d$ , le moment orbital est négligeable (voire nul) devant le moment de spin. Seuls les éléments de terres rares possèdent un moment orbital fort lié à leur sous-couche  $4f$  partiellement remplie (tableau 1-2).

	Elément	S	L	J	$g_J$	$m_0$ ( $\mu_B$ )	$10^2 \alpha_J$
$3d$	Fe <sup>3+</sup>	5/2	0	5/2	2	5	-
	Co <sup>2+</sup>	3/2	0	3/2	4/3	3	-
$4f$	Nd <sup>3+</sup>	3/2	6	9/2	8/11	3,27	-0,64
	Sm <sup>3+</sup>	5/2	5	5/2	2/7	0,71	4,13
	Gd <sup>3+</sup>	7/2	0	7/2	2	7	0
	Tb <sup>3+</sup>	3	3	6	3/2	9	-1,01
	Dy <sup>3+</sup>	5/2	5	15/2	4/3	10	-0,63
	Er <sup>3+</sup>	3/2	6	15/2	6/5	9	0,25

Tableau 1-2 : Constantes magnétiques des éléments  $3d$  et  $4f$  utilisés au cours de cette thèse <sup>11</sup>.

La densité de charge  $4f$  va avoir également comme conséquence de rendre asphérique le cation  $TR^{3+}$  <sup>9,11</sup>. Pour le gadolinium (=  $4f^7$ ), les 7 électrons sont uniformément répartis sur les niveaux d'énergie entraînant une forme totalement sphérique du nuage  $4f$ . Pour les autres éléments de terres rares, en revanche, leurs nuages électroniques sont soit oblates, comme pour  $Tb^{3+}$ , soit prolates, comme pour  $Sm^{3+}$ , à cause de leur nombre d'électrons supérieur ou inférieur à 7. Les formes du nuage électronique pour chaque élément sont schématisées sur la figure 1-5.

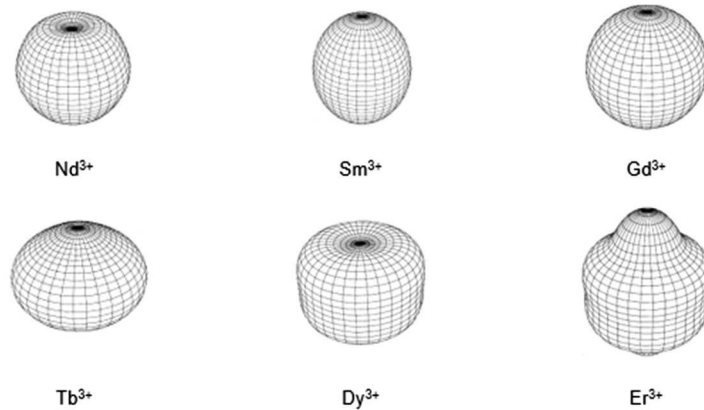


Figure 1-5 : Représentation de l'asphéricité des ions  $TR^{3+}$  utilisés au cours de cette thèse <sup>12</sup>.

Cette asphéricité de la couche  $4f$  se traduit mathématiquement par le signe et la valeur des coefficients de Stevens <sup>13</sup>. La modulation de l'anisotropie liée aux éléments de terres rares est décrite schématiquement en figure 1-6. La structure du matériau impose un certain champ cristallin représenté par le rectangle en pointillé bleu (figure 1-6a). L'ion de terres rares va s'insérer dans l'espace qui lui est alloué selon une certaine position (figure 1-6b pour  $Sm^{3+}$  et figure 1-6c pour  $Tb^{3+}$ ) induisant des directions magnétocristallines différentes selon son asphéricité (cf. flèches rouges sur la figure 1-6). Le samarium va ainsi générer une anisotropie dans la longueur du rectangle tandis que pour le terbium, l'anisotropie sera suivant la largeur du rectangle.

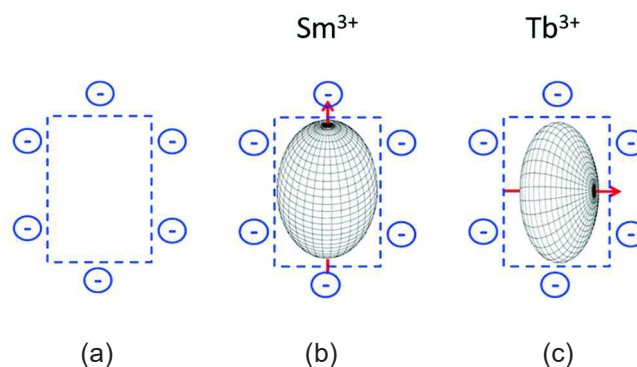


Figure 1-6 : Schéma de l'influence de la nature de l'élément  $4f$  dans un champ cristallin fixe sur l'anisotropie magnétocristalline du matériau ; a) représentation du champ cristallin, b) insertion du  $Sm^{3+}$  et c) insertion du  $Tb^{3+}$  ; la direction de l'anisotropie est indiquée par la flèche rouge.

### III.1.b. L'anisotropie dipolaire

L'énergie dipolaire  $E_d$  est l'énergie d'interaction dipolaire mutuelle, qui agit entre tous les moments magnétiques d'un système. De manière schématique, lorsqu'un échantillon est plongé dans un champ extérieur, il se comporte comme un dipôle et génère, de manière analogue à l'électrostatique, un champ dit démagnétisant qui s'écrit :

$$\vec{H}_d = -\hat{N}\vec{M}$$

où  $\hat{N}$  est le tenseur de coefficient démagnétisant (sans dimensions) dépendant de la forme du matériau. Dans le cas d'un ellipsoïde uniformément aimanté,  $\hat{N}$  peut s'écrire par un tenseur diagonal

$$\hat{N} = \begin{bmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{bmatrix}, \text{ vérifiant } N_x + N_y + N_z = 1. \text{ La « limite » de films minces implique } N_x = N_y = 0. \text{ Pour}$$

une telle configuration, l'énergie d'échange s'écrit :

$$E_d = -\frac{\mu_0}{2} \vec{M} \cdot \vec{H}_d = \frac{\mu_0}{2} M_s^2 \cos^2 \theta$$

où  $\theta$  est l'angle entre la normale de l'échantillon et la direction des moments. Cette expression montre que dans la limite des couches minces, l'anisotropie dipolaire tend à aligner les moments dans le plan car dans cette configuration l'énergie est minimisée.

## III.2. Anisotropie liée aux couches minces

### III.2.a. L'anisotropie de surface

Due à la brisure de symétrie en surface, l'anisotropie des atomes de surface est différente de ceux en profondeur dans la couche <sup>14</sup>. Il en résulte une énergie d'anisotropie de surface qui a pour expression :

$$E_S = \frac{K_S}{t} \cos^2 \theta$$

où  $K_S$  est la constante d'anisotropie de surface,  $\theta$  l'angle entre la direction des moments magnétiques et la normale au plan du film et  $t$  l'épaisseur de la couche mince. Cette énergie s'oppose au champ démagnétisant et tend à lever les moments hors du plan lorsque  $t$  diminue. En pratique, ces effets de surface deviennent notables pour une couche mince de quelques nanomètres d'épaisseur. La figure 1-7, par exemple, présente l'évolution de l'anisotropie magnétique de la couche mince du système Ir/Co/AlO<sub>x</sub> en fonction de l'épaisseur de cobalt ( $t_{Co}$ ) qui présente une réorientation de la direction de facile aimantation pour  $t_{Co} = 1,5$  nm.

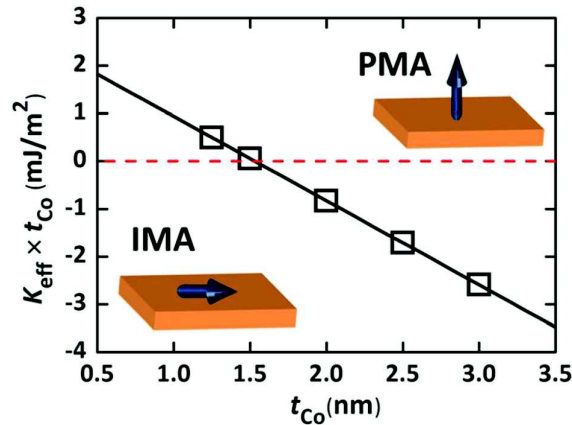


Figure 1-7 : Evolution de l'anisotropie des couches Ir/Co/AlO<sub>x</sub> en fonction de l'épaisseur de cobalt ; (PMA pour Perpendicular Magnetic Anisotropy et IMA pour In plane Magnetic Anisotropy) <sup>15</sup>.

### III.2.b. L'anisotropie magnéto-élastique

Cette anisotropie tire son origine des modifications liées aux déformations mécaniques de la maille, aux contraintes exercées par le matériau notamment. L'énergie de cette anisotropie est définie par :

$$E_{ME} = \frac{3}{2} \lambda Y \sigma \cos^2 \theta$$

avec  $\lambda$  la constante de magnétostriction ;  $Y$  le module de Young relatif au dépôt et  $\sigma$  le désaccord de la maille élémentaire par rapport au massif. Dans le cas des couches minces, l'énergie magnéto-élastique est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche déposée <sup>16</sup>. Cette variation est donc similaire à l'anisotropie de surface décrite précédemment ce qui a pour conséquence une superposition des deux effets les rendant difficilement discernables l'un de l'autre.

## IV. Des métaux aux oxydes pour les mémoires perpendiculaires

Les premiers systèmes étudiés dans le but d'obtenir une anisotropie magnétique perpendiculaire furent les métaux et les alliages métalliques (Fe, Co, CoPt ...) <sup>17</sup>. Par la suite, dans le cadre d'études sur les jonctions tunnels associant un ferromagnétique et un isolant, un comportement PMA plus important que le « tout métal » a été mis en évidence sur les multicouches Pt/CoFe/AlO<sub>x</sub> puis sur le système Pt/Co/AlO<sub>x</sub> <sup>18,19</sup>. Ceci a ouvert la voie à de nombreuses études sur les systèmes métal/oxyde complexes tel que Pt/Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> <sup>20</sup>, Mo/Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>/MgO/Mo <sup>21</sup> ou CoFeB/MgO qui est le système le plus étudié <sup>22</sup>. Cependant, ces systèmes sont soit très complexes, soit « fragiles » ou encore présentant une polarisation faible. Ce n'est que très récemment que des études sur les systèmes « tout oxyde » ont commencé à être menées afin de simplifier l'élaboration et de compenser les faiblesses observées pour

les systèmes métal/oxyde. La voie choisie pour ces travaux de thèse a été de travailler sur le système « tout oxyde » en utilisant un matériau de structure spinelle.

## V. Les spinelles

### V.1. Structure des composés spinelles $AB_2O_4$

La structure spinelle, nommée ainsi en référence au composé  $MgAl_2O_4$ , est basée sur un empilement compact ABAC des plans d'oxygènes créant ainsi deux types de sites interstitiels : les sites tétraédriques  $T_d$  et les sites octaédriques  $O_h$ . Les sites tétraédriques sont occupés à  $\frac{1}{8}$ , tandis que, pour les sites octaédriques, seule la moitié est occupée. La maille élémentaire, qui comporte 8 groupements de formule  $AB_2O_4$  (où A et B désignent des atomes différents), contient 32 anions, 8 cations en site  $T_d$  et 16 cations en site  $O_h$ . La structure peut facilement se décrire en considérant un réseau cubique faces centrées (CFC) des anions  $O^{2-}$  de paramètre de maille  $a$  qui va délimiter 8 cubes (souvent appelés octants) d'arête  $\frac{a}{2}$  dans lesquels vont se loger dans un octant sur deux des tétraèdres  $AO_4$  ou des cubes  $B_4O_4$ , comme on peut le voir sur la figure 1-8.

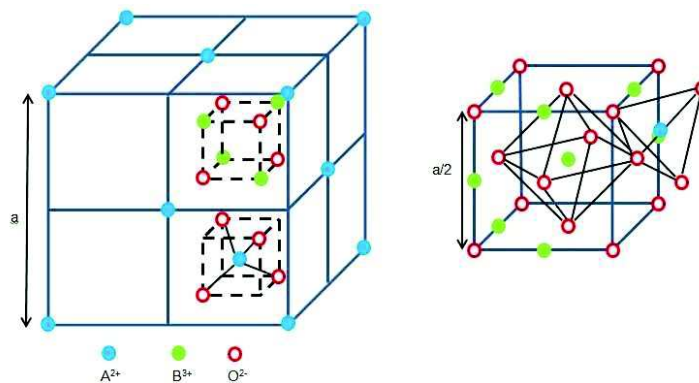


Figure 1-8 : Schéma de la structure spinelle (à gauche) ; zoom permettant d'observer un site tétraédrique et un site octaédrique (à droite).

On peut voir cette structure comme l'assemblage de 2 sous-réseaux. Un réseau diamant formé par les tétraèdres et une structure pyrochlore formée par les sites B (figure 1-9). C'est cette approche qui a également motivé les travaux de cette thèse. En effet, comme répertorié dans le tableau 1-1, la structure pyrochlore est susceptible d'accueillir en son sein des éléments de terres rares permettant de moduler l'anisotropie magnétocristalline du matériau.



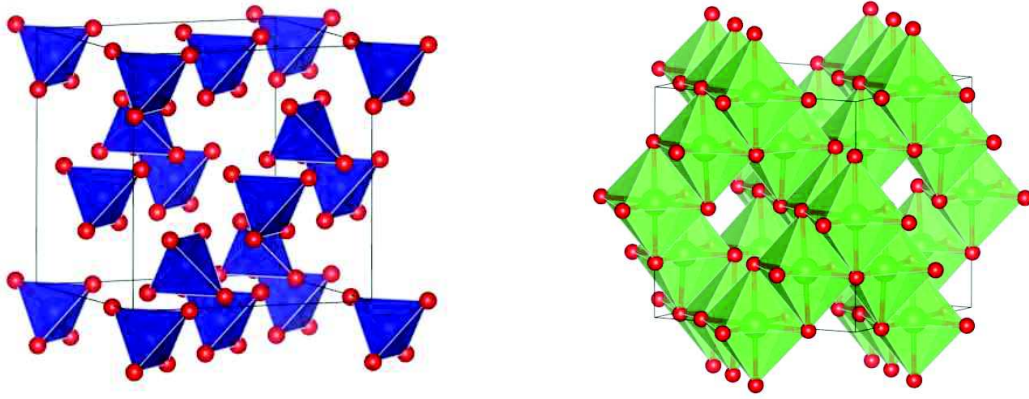


Figure 1-9 : Vue de la structure diamant du sous réseau A et de la structure pyrochlore du sous réseau B ; le cube noir représente la maille élémentaire spinelle.

Le groupe d'espace de la structure spinelle est  $Fd-3m$  (227), pour lequel les positions atomiques sont données dans le tableau 1-3.

	Position de Wyckoff	Symétrie	x	y	z
A ( $T_d$ )	8 (a)	$-43m$	1/8	1/8	1/8
B ( $O_h$ )	16 (d)	$-3m$	1/2	1/2	1/2
O	32 (e)	$3m$	u	u	u

Tableau 1-3 : Positions atomiques des atomes dans la maille de la structure spinelle (origine au centre  $-3m$ ).

Dans le cas idéal et en considérant l'origine de la maille au centre de symétrie (i.e.  $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ ), les anions  $O^{2-}$  sont situés en  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ . Cependant, afin de laisser de l'espace aux cations qui peuvent être plus gros que l'espace créé par l'empilement des plans d'oxygène, les anions peuvent bouger de leur position théorique dans le réseau CFC. Leurs positions sont ainsi exprimées par un paramètre  $u$ , qui reflète les ajustements de la structure pour s'adapter aux différences entre les rayons des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Ce déplacement doit rester minimale afin de conserver la symétrie locale et peut donc s'écrire par :  $u = \frac{1}{4} \pm \varepsilon$  avec  $\varepsilon$  infiniment petit.

Les cations des spinelles peuvent se distribuer dans les deux sites cationiques, introduisant ainsi un paramètre « s » supplémentaire, appelé taux d'inversion. L'écriture du composé devient alors :  $(A_{1-s}B_s)[A_sB_{2-s}]O_4$ , pour laquelle les parenthèses indiquent l'occupation des sites tétraédriques et les crochets l'occupation des sites octaédriques. Deux cas extrêmes se distinguent :

- si s est égal à 0, la structure est dite directe (e.g.  $ZnFe_2O_4$ ) ;
- si s égal à 1, la structure spinelle est dite inverse (e.g.  $Fe_3O_4$ ).

## V.2. Le composé $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (= CFO)

Le ferrite de cobalt, matériau étudié lors de cette thèse, présente une structure spinelle partiellement inverse et peut donc s'écrire  $(\text{Fe}_{1-s}\text{Co}_s)[\text{Fe}_{1+s}\text{Co}_{1-s}]\text{O}_4$ . Les valeurs référencées du taux d'inversion des composés massifs sont comprises entre 0 et 0,25<sup>23-27</sup>. Ces valeurs dépendent surtout du traitement thermique utilisé lors de l'élaboration du matériau. Le CFO présente une constante d'anisotropie relativement forte ( $K = 200 \text{ kJ/m}^3$ ), trouvant son origine dans la forte interaction de type Russel-Sanders du cobalt  $\text{Co}^{2+}$  en site octaédrique<sup>28</sup>. Il est également ferrimagnétique à température ambiante de par la non-compensation des moments magnétiques du  $\text{Fe}^{3+}$  et du  $\text{Co}^{2+}$  réparties dans les 2 sous-réseaux. De plus, le composé présente une aimantation à saturation conséquente ( $M_s = 80 \text{ emu/g}$  ou  $370 \text{ emu/cm}^3$ <sup>29</sup>), une bonne tenue mécanique et une bonne résistance à la corrosion.

Substrat	Température de dépôt (°C)	Epaisseur (nm)	Pression de dépôt (mbar)	Référence
MgO (100)	600	400	0,04	39
	800			
	450	200	0,013	43
	400	50 → 400	0,02	33
MAO (100)	400	65 → 900	0,01	40
	175 - 690	~200	0,013	42
STO (100)	450	200	0,0013	43
	500 - 700	70	0,02 → 0,1	41

Tableau 1-4 : Résumé de différentes conditions utilisées pour faire croître  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en couche mince par PLD.

Toutes ces propriétés rendent ce matériau particulièrement attractif en électronique de spin. Beaucoup de travaux font état de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposé sous forme de couches minces par ablation laser pulsé, pulvérisation cathodique, épitaxie par jets moléculaires ...<sup>30-48</sup>. A titre d'exemple, le tableau 1-4 résume les différentes conditions utilisées pour élaborer CFO par ablation laser pulsé.

Différentes approches ont été utilisées afin de moduler la direction de facile aimantation de la couche mince en modifiant la nature du substrat ou en la couplant avec d'autres oxydes par exemple<sup>30,40,49-53</sup>. Une autre voie pouvant permettre de moduler l'anisotropie de ces matériaux et qui a été choisie pour cette thèse, consiste à introduire un élément de terres rares au sein de la structure et ainsi créer une compétition entre l'anisotropie de l'élément lanthanide et celle des éléments  $3d$  (notamment celle du cobalt). Suivant la nature de l'élément  $4f$ , différentes directions de facile aimantation pourront ainsi être mises en évidence (cf. tableau 1-1). De nombreux travaux font ainsi référence à la substitution du fer par un élément  $4f$  dans des composés massifs synthétisés par voie solide ou par chimie douce (co-précipitation, sol-gel, polyol) pour des études structurales, magnétiques ou encore catalytiques<sup>54-70</sup>. Ces études montrent, pour la plupart, que l'insertion d'éléments de terres rares dans la structure du CFO est

difficile due aux effets stériques d'une part et à un effet thermodynamique d'autre part. En effet,  $Fe_{HS}^{3+}$  possède un rayon ionique de  $0,645 \text{ \AA}$ <sup>71</sup>, bien inférieur à ceux des éléments de terres rares ( $La^{3+}$  à  $Lu^{3+}$ ) ou aux éléments qui leur sont apparentés ( $Sc^{3+}$  et  $Y^{3+}$ ) comme on peut le voir sur la figure 1-10.

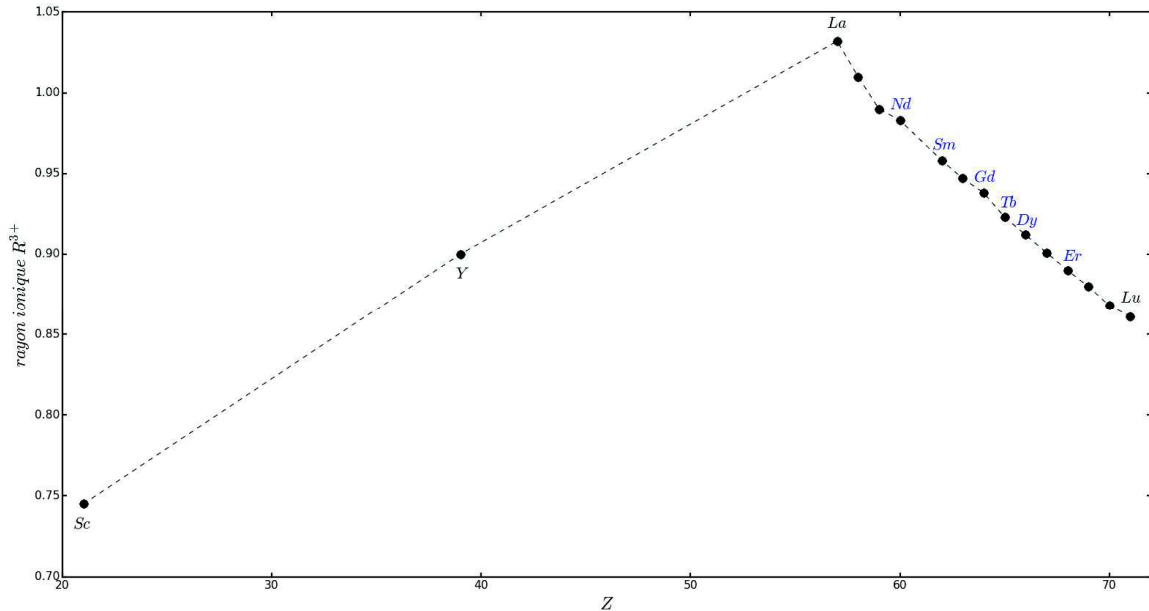


Figure 1-10 : Evolution du rayon ionique en fonction du numéro atomique pour les éléments de terres rares trivalents et les éléments qui leurs sont apparentés ; les valeurs sont issues de <sup>71</sup> et les éléments en bleu sont ceux utilisés dans cette thèse.

Avec cette différence de valeur entre le rayon du fer et ceux des éléments terres rares, il est naturel de supposer que le volume disponible en site octaédrique est trop faible pour insérer un gros cation. Lefevre *et al.*<sup>70</sup> avaient pu montrer que dans le cas de composés massifs  $CoFe_{2-x}Sc_xO_4$ , la limite d'insertion au-delà de laquelle la structure commence à se « dégrader » (oxydation partielle du cobalt et création de lacunes) était égale à  $x = 0,2$ . Partant de ce résultat, on peut calculer le rayon critique correspondant à cette limite selon l'expression :

$$\langle r_{critique} \rangle = 0,8 \times r_{Fe^{3+}} + 0,2 \times r_{Sc^{3+}} = 0,665 \text{ \AA}$$

En arrangeant l'équation, la limite d'insertion est donnée par :

$$x_l = \frac{\langle r_{critique} \rangle - r_{Fe^{3+}}}{r_{TR^{3+}} - r_{Fe^{3+}}}$$

ce qui donne  $0,05 \leq x_l \leq 0,09$  dans le cas des lanthanides. Ces valeurs sont faibles et correspondent à moins de 5% de substitution.

Par ailleurs, l'élément *4f* étant gros il aura plus tendance à vouloir former une phase pérovskite  $TRFeO_3$  dans laquelle il aura plus d'espace. Outre le fait de conserver la stœchiométrie de la cible, un des intérêts majeurs de la synthèse de couches minces par ablation laser pulsé est de pouvoir stabiliser des structures qui ne le sont pas thermodynamiquement. Ceci a été clairement illustré avec la stabilisation du grenat  $Bi_3Fe_5O_{12}$  sous forme de couches minces alors qu'il est impossible à synthétiser sous forme

céramique <sup>72-74</sup>. De plus, les contraintes d'épitaxie engendrées par le substrat peuvent imposer des distances interatomiques plus importantes que celles du matériau massif. Ces considérations ont conduit à l'élaboration de couches minces de  $\text{CoFe}_{2-x}\text{TR}_x\text{O}_4$  (TR = 4f) par ablation laser pulsé <sup>75-78</sup>. Aucune étude sur l'influence de l'élément de terres rares sur la direction de facile aimantation n'est répertoriée. Les études portent principalement sur les propriétés structurales <sup>75,76,78</sup> ou sur les propriétés de la dynamique de plasma lors de l'élaboration <sup>77</sup>. Néanmoins, ces travaux montrent la possibilité d'insérer une plus grande quantité d'éléments de terres rares que dans le matériau massif. Ainsi, Dascalu *et. al* <sup>75</sup> ont pu insérer 10% d'élément 4f en élaborant les couches minces  $\text{CoFe}_{1,8}\text{Dy}_{0,2}\text{O}_4$  et  $\text{CoFe}_{1,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_4$ . Cette capacité d'insertion/substitution monte à 50% pour le composé  $\text{CoFeScO}_4$  <sup>78</sup>. En raisonnant de manière analogue à celle utilisée précédemment pour les matériaux massifs, le rayon critique calculé dans les couches minces est cette fois  $\langle r_{\text{critique}} \rangle = 0,695 \text{ \AA}$  ce qui correspond à des valeurs d'insertion comprises entre  $0,12 \leq x_l \leq 0,23$  selon la nature du lanthanide considéré. Ces valeurs calculées à partir de ce modèle « simpliste » sont en bon accord avec la littérature et montrent une possibilité d'insérer une quantité non négligeable d'éléments de terres rares dans la structure spinelle du CFO.

1. Baibich, M. N. *et al.* Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472–2475 (1988).
2. Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F. & Zinn, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B* **39**, 4828–4830 (1989).
3. Tudu, B. & Tiwari, A. Recent Developments in Perpendicular Magnetic Anisotropy Thin Films for Data Storage Applications. *Vacuum* (2017). doi:10.1016/j.vacuum.2017.01.031
4. Wohlfarth, E. P. *Ferromagnetic Materials Vol. 1. Vol. 1*, (North Holland, 1980).
5. Teillet, J., Bouree, F. & Krishnan, R. Magnetic structure of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Magn. Magn. Mater.* **123**, 93 (1993).
6. Shull, C. G., Wollan, E. O. & Strauser, W. A. Magnetic Structure of Magnetite and Its Use in Studying the Neutron Magnetic Interaction. *Phys. Rev.* **81**, 483–484 (1951).
7. Sayetat, F. Huge magnetostriction in Tb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Dy<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Ho<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Er<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnets. *J. Magn. Magn. Mater.* **58**, 334–346 (1986).
8. Ke, Y.-J., Zhang, X.-Q., Ma, Y. & Cheng, Z.-H. Anisotropic magnetic entropy change in RFeO<sub>3</sub> single crystals (R = Tb, Tm, or Y). *Sci. Rep.* **6**, 19775 (2016).
9. Bruce, D. W., O'Hare, D. & Walton, R. I. *Functional Oxides*. (2010).
10. Bonville, P. *et al.* Magnetisation process in Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at very low temperature. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 275601 (2013).
11. Du Trémolet de Lacheisserie, E. *Magnétisme. Volume 1, Fondements*. (Presses Universitaires de Grenoble, 1999).
12. Sievers, J. Asphericity of 4f-shells in their Hund's rule ground states. *Z. Für Phys. B Condens. Matter* **45**, 289–296 (1982).
13. Stevens, K. W. H. & Bleaney, B. Paramagnetic resonance. *Rep. Prog. Phys.* **16**, 108 (1953).
14. Néel, L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. *J. Phys. Radium* **15**, 225–239 (1954).
15. Kim, N.-H. *et al.* Interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction, surface anisotropy energy, and spin pumping at spin orbit coupled Ir/Co interface. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 142406 (2016).
16. Chappert, C. & Bruno, P. Magnetic anisotropy in metallic ultrathin films and related experiments on cobalt films (invited). *J. Appl. Phys.* **64**, 5736–5741 (1988).
17. Johnson, M. T., Bloemen, P. J. H., Broeder, F. J. A. den & Vries, J. J. de. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1409 (1996).

18. Monso, S. *et al.* Crossover from in-plane to perpendicular anisotropy in Pt/CoFe/AlO<sub>x</sub> sandwiches as a function of Al oxidation: A very accurate control of the oxidation of tunnel barriers. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4157 (2002).
19. Rodmacq, B., Auffret, S., Dieny, B., Monso, S. & Boyer, P. Crossovers from in-plane to perpendicular anisotropy in magnetic tunnel junctions as a function of the barrier degree of oxidation. *J. Appl. Phys.* **93**, 7513–7515 (2003).
20. Wu, Y. *et al.* Perpendicular magnetic anisotropy of Pt/Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trilayers. *Phys. Status Solidi A* **213**, 2780–2784 (2016).
21. Saravanan, L. *et al.* Perpendicular magnetic anisotropy in Mo/Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>/MgO/Mo multilayers with optimal Mo buffer layer thickness. *J. Magn. Magn. Mater.* **454**, 267–273 (2018).
22. Ikeda, S. *et al.* A perpendicular-anisotropy CoFeB–MgO magnetic tunnel junction. *Nat. Mater.* **9**, 721–724 (2010).
23. Sawatzky, G. A., VAN DER Woude, F. & Morrish, A. H. Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Appl. Phys.* **39**, 1204–1205 (1968).
24. Murray, P. J. & Linnett, J. W. (the). Cation distribution in the spinels Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>. *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 1041–1042 (1976).
25. De Guire, M. R., O'Handley, R. C. & Kalonji, G. The cooling rate dependence of cation distributions in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Appl. Phys.* **65**, 3167–3172 (1989).
26. Sawatzky, G. A., Van Der Woude, F. & Morrish, A. H. Mössbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinels. *Phys. Rev.* **187**, 747–757 (1969).
27. Ferreira, T. A. S., Waerenborgh, J. C., Mendonça, M. H. R. M., Nunes, M. R. & Costa, F. M. Structural and morphological characterization of FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels prepared by a coprecipitation method. *Solid State Sci.* **5**, 383–392 (2003).
28. Yosida, K. *Theory of Magnetism*. (Springer-Verlag, 1996).
29. Grigorova, M. *et al.* Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders. *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 163–172 (1998).
30. Suzuki, Y., Hu, G., van Dover, R. B. & Cava, R. J. Magnetic anisotropy of epitaxial cobalt ferrite thin films. *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 1–8 (1999).
31. Huang, W. *et al.* Strain induced magnetic anisotropy in highly epitaxial CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262506 (2006).

32. Axelsson, A.-K., Aguesse, F., Tileli, V., Valant, M. & Alford, N. M. Growth mechanism and magnetism of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films; Role of the substrate. *J. Alloys Compd.* **578**, 286–291 (2013).
33. Tanaka, M. A., Harada, K., Takemura, M., Mibu, K. & Inoue, J. Nonlinear strain dependence of magnetic anisotropy in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  films on  $\text{MgO}(001)$  substrates. *J. Appl. Phys.* **115**, 17C101 (2014).
34. Niizeki, T. *et al.* Extraordinarily large perpendicular magnetic anisotropy in epitaxially strained cobalt-ferrite  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4(001)$  ( $x = 0.75, 1.0$ ) thin films. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 162407 (2013).
35. Yanagihara, H., Utsumi, Y., Niizeki, T., Inoue, J. & Kita, E. Perpendicular magnetic anisotropy in epitaxially strained cobalt-ferrite (001) thin films. *J. Appl. Phys.* **115**, 17A719 (2014).
36. Moyer, J. A., Kumah, D. P., Vaz, C. A. F., Arena, D. A. & Henrich, V. E. Role of epitaxial strain on the magnetic structure of Fe-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *J. Magn. Magn. Mater.* **345**, 180–189 (2013).
37. Yin, J. H. *et al.* Magnetic anisotropy and high coercivity of epitaxial Co-ferrite films prepared by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.* **101**, 09K509 (2007).
38. Raghunathan, A., Nlebedim, I. C., Jiles, D. C. & Snyder, J. E. Growth of crystalline cobalt ferrite thin films at lower temperatures using pulsed-laser deposition technique. *J. Appl. Phys.* **107**, 09A516 (2010).
39. Dorsey, P. C., Lubitz, P., Chrisey, D. B. & Horwitz, J. S.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films grown on (100)  $\text{MgO}$  substrates using pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.* **79**, 6338–6340 (1996).
40. Hu, G., Choi, J. H., Eom, C. B., Harris, V. G. & Suzuki, Y. Structural tuning of the magnetic behavior in spinel-structure ferrite thin films. *Phys. Rev. B* **62**, R779–R782 (2000).
41. Thang, P. D., Rijnders, G. & Blank, D. H. A. Stress-induced magnetic anisotropy of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films using pulsed laser deposition. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2621–2623 (2007).
42. Ma, J. X. *et al.* A Robust Approach for the Growth of Epitaxial Spinel Ferrite Films. *J. Appl. Phys.* **108**, 063917 (2010).
43. Dhakal, T. *et al.* Magnetic anisotropy and field switching in cobalt ferrite thin films deposited by pulsed laser ablation. *J. Appl. Phys.* **107**, 053914 (2010).
44. Raghunathan, A., Jiles, D. C. & Snyder, J. E. Influence of reactive atmosphere on properties of cobalt ferrite thin films prepared using pulsed-laser deposition. *J. Appl. Phys.* **109**, 083922 (2011).
45. Wang, Y. C. *et al.* High-coercivity Co-ferrite thin films on (100)- $\text{SiO}_2$  substrate. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2596–2598 (2004).
46. Yanagihara, H. *et al.* In-Plane Uniaxial Anisotropy of Cobalt Ferrite Films Epitaxially Grown on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (110). *IEEE Trans. Magn.* **50**, 2102904 (2014).

47. Chambers, S. A. *et al.* Molecular beam epitaxial growth and properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  on  $\text{MgO}(001)$ . *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 124 (2002).
48. Matzen, S. *et al.* Restoration of bulk magnetic properties by strain engineering in epitaxial  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (001) ultrathin films. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 052514 (2011).
49. Gatel, C., Warot-Fonrose, B., Matzen, S. & Moussy, J. B. Magnetism of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ultrathin films on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  driven by epitaxial strain. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 092405 (2013).
50. Lisfi, A. & Williams, C. M. Magnetic anisotropy and domain structure in epitaxial  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films. *J. Appl. Phys.* **93**, 8143–8145 (2003).
51. Gao, X. S. *et al.* Switching of magnetic anisotropy in epitaxial  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films induced by  $\text{SrRuO}_3$  buffer layer. *J. Phys. Appl. Phys.* **42**, 175006 (2009).
52. Barbosa, J. *et al.* Stress induced magnetic anisotropy on  $\text{BaTiO}_3$ – $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanogranular composite thin films. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 5250–5252 (2008).
53. Dascalu, G. & Caltun, O. F.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films deposited by PLD with in situ heating and post annealing. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **13**, 1145 (2011).
54. Cheng, F. *et al.* Nanostructure magneto-optical thin films of rare earth (RE = Gd, Tb, Dy) doped cobalt spinel by sol–gel synthesis. *J. Appl. Phys.* **85**, 2782–2786 (1999).
55. Bhowmik, R. N. & Ranganathan, R. Magnetic properties in rare-earth substituted spinel  $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$  (RE = Dy, Ho and Er,  $x=0.05$ ). *J. Alloys Compd.* **326**, 128–131 (2001).
56. Kim, W. C., Lee, S. W., Kim, S. J., Yoon, S. H. & Kim, C. S. Magnetic properties of Y-, La-, Nd-, Gd-, and Bi-doped ultrafine  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel grown by using a sol–gel method. *J. Magn. Magn. Mater.* **215–216**, 217–220 (2000).
57. Panda, R. N., Shih, J. C. & Chin, T. S. Magnetic properties of nano-crystalline Gd- or Pr-substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthesized by the citrate precursor technique. *J. Magn. Magn. Mater.* **257**, 79–86 (2003).
58. Tahar, L. B. *et al.* Magnetic properties of  $\text{CoFe}_{1.9}\text{RE}_{0.1}\text{O}_4$  nanoparticles (RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho) prepared in polyol. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 3242–3250 (2008).
59. Meng, X. *et al.* Mössbauer study of cobalt ferrite nanocrystals substituted with rare-earth  $\text{Y}^{3+}$  ions. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1155–1158 (2009).
60. Panneer Muthuselvam, I. & Bhowmik, R. N. Mechanical alloyed  $\text{Ho}^{3+}$  doping in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite and understanding of magnetic nanodomains. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 767–776 (2010).
61. Rashad, M. M., Mohamed, R. M. & El-Shall, H. Magnetic properties of nanocrystalline Sm-substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthesized by citrate precursor method. *J. Mater. Process. Technol.* **198**, 139–146 (2008).



62. Zhao, L. *et al.* Magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite doped with rare earth ion. *Mater. Lett.* **60**, 1–6 (2006).
63. Tahar, L. B. *et al.* Characterization and magnetic properties of Sm- and Gd-substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by forced hydrolysis in polyol. *Mater. Res. Bull.* **42**, 1888–1896 (2007).
64. Zhou, B. *et al.* Enhanced magneto-optical Kerr effects in nanocrystalline Sc-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films. *Solid State Commun.* **126**, 593–596 (2003).
65. Kahn, M. L. & Zhang, Z. J. Synthesis and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles doped with lanthanide ions. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3651–3653 (2001).
66. Zubair, A. *et al.* Structural, morphological and magnetic properties of Eu-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nano-ferrites. *Results Phys.* **7**, 3203–3208 (2017).
67. Pervaiz, E. & Gul, I. H. Influence of Rare Earth ( $\text{Gd}^{3+}$ ) on Structural, Gigahertz Dielectric and Magnetic Studies of Cobalt ferrite. *J. Phys. Conf. Ser.* **439**, 012015 (2013).
68. Sharma, R., Bansal, S. & Singhal, S. Augmenting the catalytic activity of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  by substituting rare earth cations into the spinel structure. *RSC Adv.* **6**, 71676–71691 (2016).
69. Bulai, G. *et al.* Effect of rare earth substitution in cobalt ferrite bulk materials. *J. Magn. Magn. Mater.* **390**, 123–131 (2015).
70. Lefevre, C., Roulland, F., Viart, N., Greneche, J. M. & Pourroy, G. Magnetic dilution of the iron sublattice in  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *J. Solid State Chem.* **183**, 2623–2630 (2010).
71. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
72. Satoh, K., Okuda, T., Yamamoto, H., Onodera, H. & Nakamichi, I. Effect of Substrate Material on Growth of Bi-Fe-Oxide Films by Reactive Ion Beam Sputtering. *IEEE Transl. J. Magn. Jpn.* **5**, 1141–1146 (1990).
73. Kahl, S. & Grishin, A. M. Evolution of properties of epitaxial bismuth iron garnet films with increasing thickness. *J. Magn. Magn. Mater.* **278**, 244–255 (2004).
74. Vertruyen, B. *et al.* Curie temperature, exchange integrals, and magneto-optical properties in off-stoichiometric bismuth iron garnet epitaxial films. *Phys. Rev. B* **78**, 094429 (2008).
75. Dascalu, G. *et al.* Rare earth doped cobalt ferrite thin films deposited by PLD. *Appl. Phys. A* **110**, 915–922 (2012).
76. Dascalu, G., Durneata, D. & Caltun, O. F. Magnetic Measurements of RE-Doped Cobalt Ferrite Thin Films. *IEEE Trans. Magn.* **49**, 46–49 (2013).

77. Bulai, G., Gurlui, S., Caltun, O. F. & Focsa, C. Pure and rare earth doped Cobalt Ferrite laser ablation : space and time resolved optical emission spectroscopy. *Dig. J Nano Biostr* **10**, 1043 (2015).
78. Lefevre, C. *et al.* Stabilization of scandium rich spinel ferrite  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$  ( $x \leq 1$ ) in thin films. *J. Solid State Chem.* **232**, 118–122 (2015).



---

## Chapitre 2 :

# Méthodes d'élaboration

---



Ce chapitre décrit les méthodes d'élaboration utilisées pour obtenir d'une part les cibles de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopé aux éléments de terres rares (CFO : TR), et d'autre part les couches minces par ablation laser pulsé. Celles-ci nécessitent, dans un premier temps, la fabrication du matériau sous forme massive pour l'utiliser ensuite comme cible. Pour ce faire, la méthode employée est la voie céramique pour sa facilité de mise en œuvre. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord caractériser les produits de départ, puis donner les conditions d'élaboration des cibles et enfin décrire l'appareillage d'ablation laser pulsé. En fin de chapitre, nous donnerons une liste des cibles et des couches minces réalisées, ainsi que les conditions d'élaboration de ces couches.

## I. Produits de départ

### I.1. Les oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Co}_3\text{O}_4$

L'oxyde de fer disponible au laboratoire est un produit commercial (Strem Chemicals 99,8%) dont la pureté a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre (figure 2-1). La comparaison entre les pics expérimentaux et les pics listés sur la fiche JCPDS 00-024-0072 (en rouge sur la figure 2-1) montre que le produit commercial est pur.

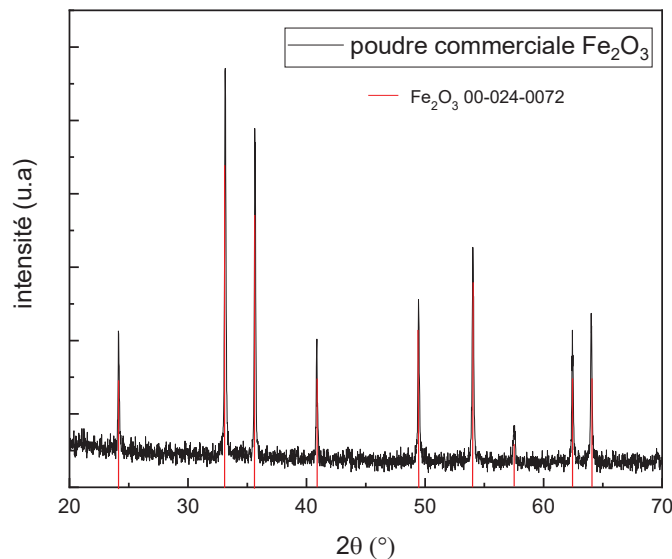


Figure 2-1 : Diffractogramme du précurseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; les lignes verticales rouges correspondent aux pics donnés dans la fiche JCPDS 00-024-0072 du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

L'oxyde de cobalt a été synthétisé par calcination du carbonate de cobalt  $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich). L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) réalisées sur la poudre commerciale de carbonate de cobalt (figure 2-2) mettent en évidence trois pertes de masse s'accompagnant chacune d'un signal ATD endothermique.

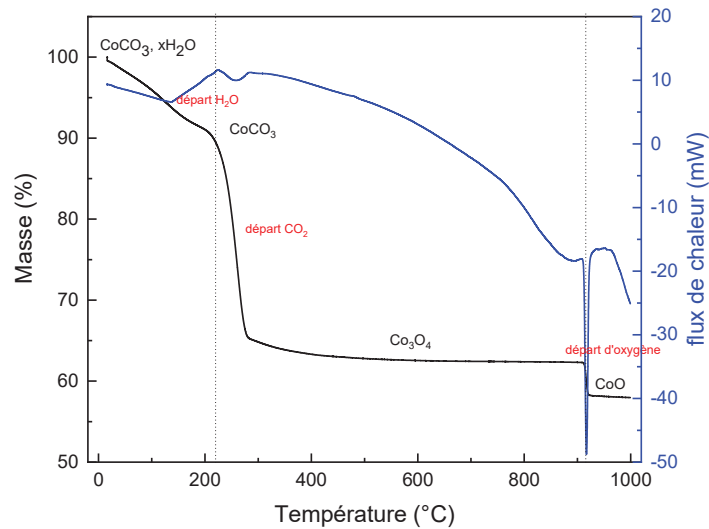


Figure 2-2 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et analyse thermique différentielle (en bleu) de la poudre commerciale de carbonate de cobalt.

La première perte de masse d'environ 10% dans le domaine de température 20°C - 210°C correspond à l'évaporation des molécules d'eau présentes dans la poudre de départ. La seconde perte de masse, de 25%, entre 210°C et 260°C correspond à la décomposition du carbonate de cobalt ( $\text{CoCO}_3$ ) en oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) avec un dégagement de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Le dernier pic endothermique à 916°C correspond à la décomposition de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$  avec une perte d'oxygène. Pour obtenir l'oxyde de cobalt nécessaire à l'élaboration de la cible de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , nous avons donc calciné le carbonate de cobalt à 900°C pour ne pas former de  $\text{CoO}$ , thermodynamiquement moins stable à l'air à 20°C que  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>1</sup>. Le traitement thermique a été effectué dans une nacelle en alumine pendant 10h. Le diffractogramme obtenu sur la poudre après calcination est caractéristique d'une poudre de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur (figure 2-3).

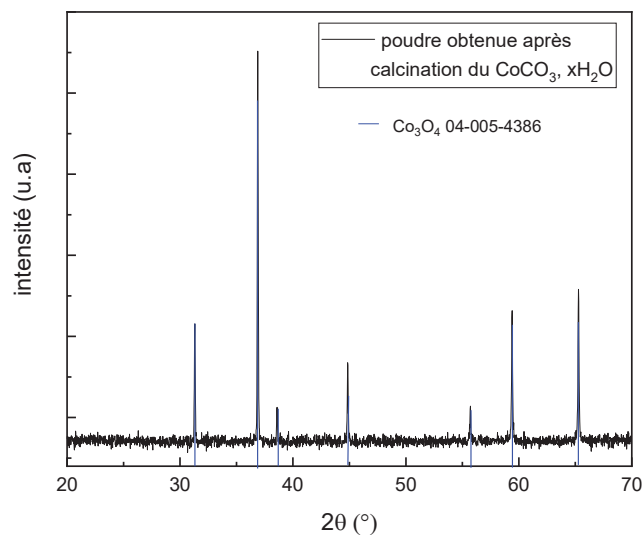


Figure 2-3 : Diffractogramme obtenu après traitement thermique de  $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  à 900°C pendant 10h ; les lignes verticales bleues correspondent aux pics donnés dans la fiche JCPDS 04-005-4386 du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## 1.2. Les oxydes d'éléments de terres rares

Plusieurs cibles ont été réalisées, en utilisant différents éléments de terres rares, mais également en changeant la teneur en terre rare : 10%, 20% et même 30% dans le cas de l'erbium. Les pourcentages en éléments de terres rares sont donnés par rapport à la quantité de fer en nombre d'atomes. La figure 2-4 présente les diffractogrammes obtenus sur les poudres commerciales d'oxydes de gadolinium (Rhône-Poulenc 99,99%), de dysprosium (Strem Chemicals 99,9%) et d'erbium (Strem Chemicals 99,9%). Ils montrent la présence d'une phase unique pour chaque poudre correspondant à l'oxyde de lanthanide. Ces 3 oxydes précurseurs peuvent donc être utilisés directement dans l'élaboration des cibles CFO : TR sans traitement préalable.

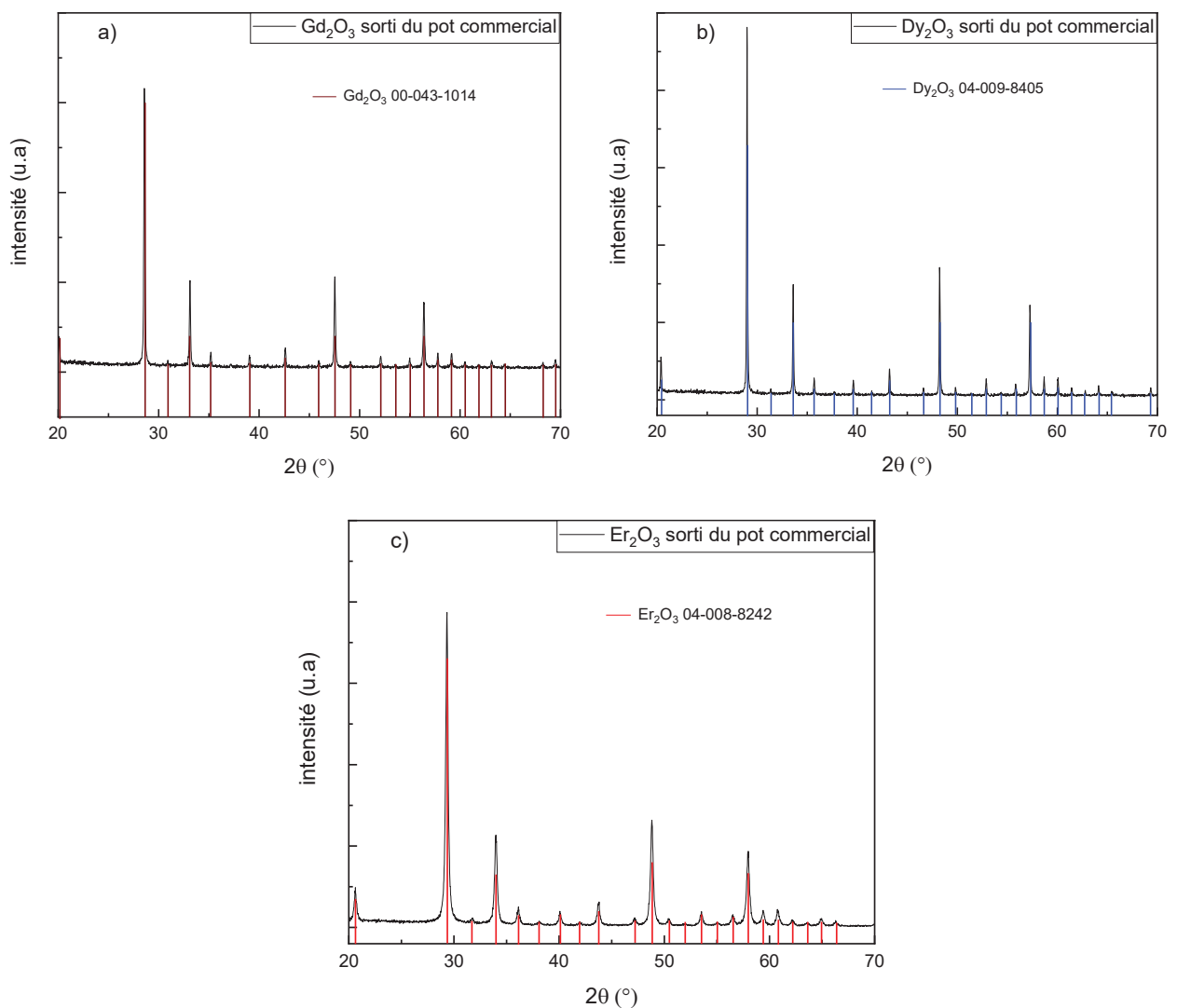


Figure 2-4 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres commerciales de a)  $Gd_2O_3$ , b)  $Dy_2O_3$  et c)  $Er_2O_3$  ; les traits verticaux noirs, bleus et rouges correspondent respectivement aux pics donnés sur les fiches JCPDS 00-043-1014 pour  $Gd_2O_3$ , 04-009-8405 pour  $Dy_2O_3$  et 04-008-8242 pour  $Er_2O_3$ .



La caractérisation par diffraction des rayons X de l'oxyde précurseur de néodyme (Strem Chemicals 99,9%) a montré la présence de plusieurs phases. Des analyses thermogravimétriques ont permis d'observer la variation de la masse du composé en fonction de la température nous permettant de déterminer les conditions optimales du traitement thermique à utiliser pour obtenir un produit pur. Ces résultats ainsi que les diffractogrammes, avant et après calcination, sont donnés en figure 2-5.

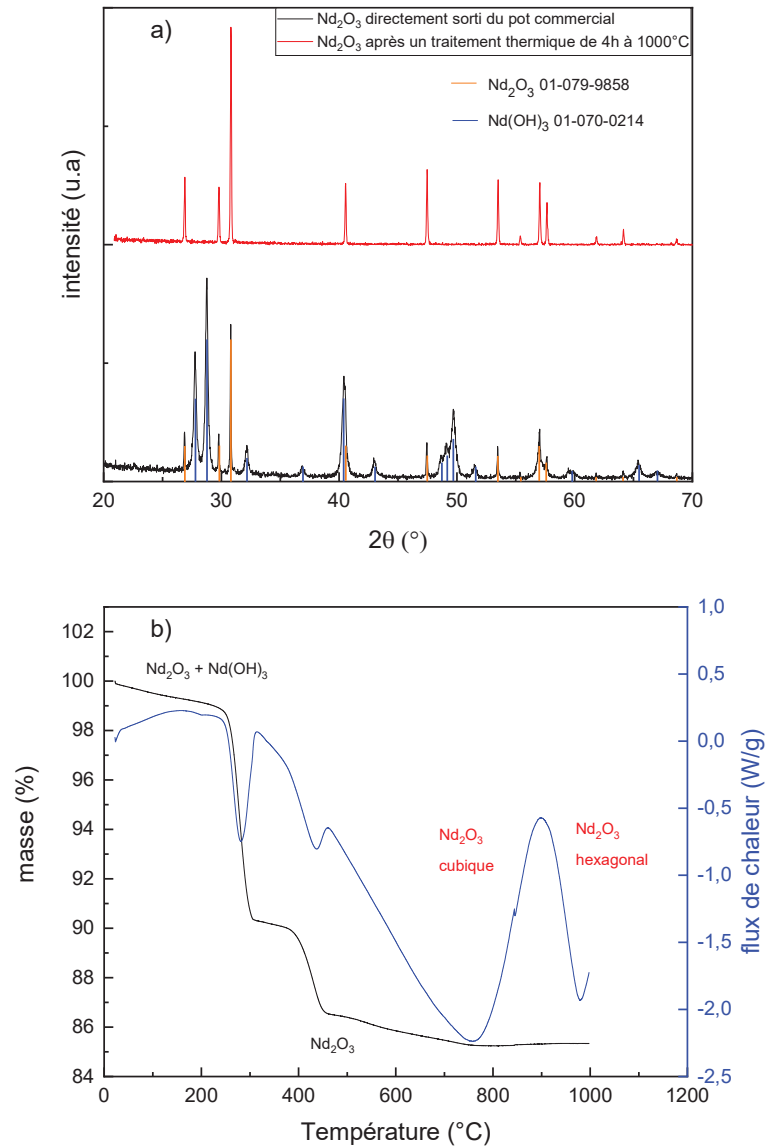


Figure 2-5 : a) Diffractogrammes obtenus sur la poudre commerciale de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant et après calcination et b) courbes obtenues par analyse ATG de la poudre avant calcination.

Au départ, la poudre de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contient également du Nd(OH)<sub>3</sub> (diffractogramme en noir). Les 2 pics observés sur la courbe d'ATG vers 290 et 390°C, à raison d'une perte en masse d'environ 13% sont des départs d'oxygène et d'hydrogène. Le pic exothermique vers 900°C correspond à une transition structurale d'une phase cubique à une phase hexagonale. L'oxyde de néodyme est donc calciné à 1000°C afin d'obtenir une poudre pure de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme on peut le voir sur le diffractogramme rouge. La fiche JCPDS correspondant aux pics expérimentaux présents sur le diffractogramme indique que le Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

présent dans notre poudre précurseur cristallise selon une structure hexagonale ce qui correspond à la courbe d'ATG présentée en figure 2-5b. Les mêmes caractérisations ont été réalisées sur la poudre commerciale de samarium (Strem Chemicals 99,9%) et les résultats sont donnés en figure 2-6. Les mêmes observations que pour la poudre d'oxyde de néodyme peuvent être faites.

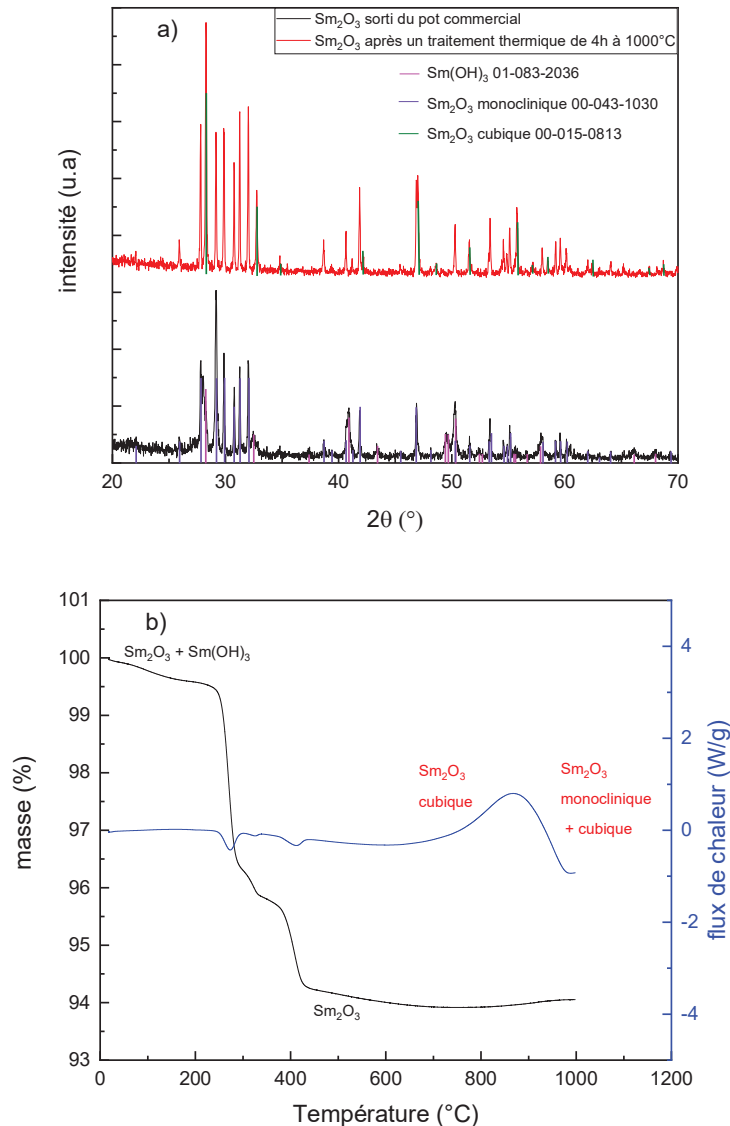


Figure 2-6 : a) Diffractogrammes obtenus sur la poudre commerciale de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  avant et après calcination et b) courbes obtenues par analyse ATG de la poudre avant calcination.

A une température inférieure à 900°C, l'oxyde de samarium cristallise selon une phase cubique et après 900°C, il y a coexistence de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  en structure cubique mais également en structure monoclinique. Après une calcination à 1000°C de cette poudre, on voit sur le diffractogramme rouge que le produit obtenu est bien composé de 2 phases des 2 structures que peut adopter le  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , comme l'ont montré les résultats de l'analyse ATD présentés sur la figure 2-6b. La présence de 2 structures différentes ne sera pas un problème dans son utilisation pour élaborer la cible tant que les 2 phases présentent la même quantité de samarium. Les résultats obtenus pour le traitement de l'oxyde de terbium (Rhône-Poulenc 99,99%), sont donnés en figure 2-7.

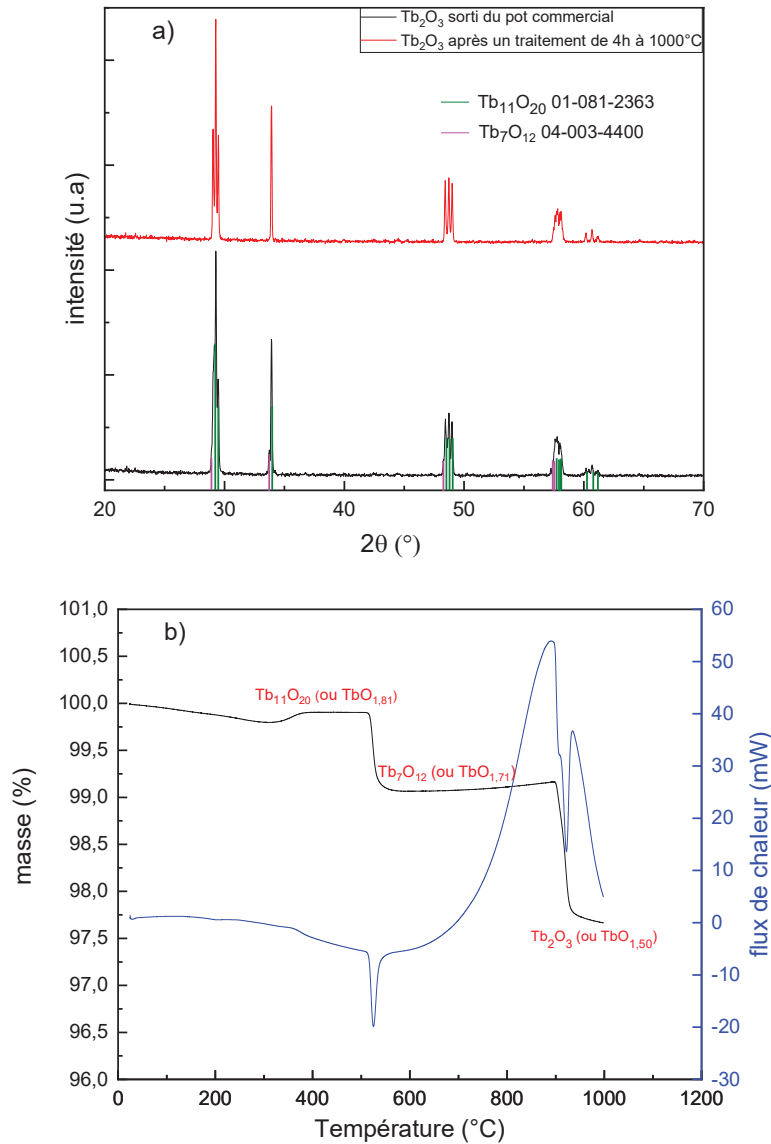


Figure 2-7 : a) Diffractogrammes obtenus sur la poudre commerciale de Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant et après calcination et b) courbes obtenues par analyse ATG de la poudre avant calcination.

On observe sur le diffractogramme noir que plusieurs oxydes de terbium coexistent : Tb<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (ou TbO<sub>1,71</sub>) et Tb<sub>11</sub>O<sub>20</sub> (ou TbO<sub>1,82</sub>). Il a été montré par Hyde <sup>2</sup> dans les années 60, l'existence d'un nombre important de phases intermédiaires avec des stœchiométries en oxygène variant d'une composition TbO<sub>1,818</sub> à TbO<sub>1,714</sub> ainsi que TbO<sub>1,50</sub> <sup>3</sup>. Pour l'oxyde de terbium, d'après Eyring <sup>4</sup>, la première perte de masse devrait être due au passage de Tb<sub>11</sub>O<sub>20</sub> de structure cubique à une phase plus pauvre en oxygène et rhomboédrique, Tb<sub>7</sub>O<sub>12</sub>. A plus haute température, on obtient du Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La poudre de Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale est ainsi calcinée à 1000°C pendant 4h et refroidie lentement dans le four. La caractérisation par diffraction des rayons X montre l'obtention d'une phase pure de Tb<sub>11</sub>O<sub>20</sub>. Les traitements thermiques de 1000°C pendant 4h réalisés sur les 3 poudres ont donc permis d'obtenir des oxydes précurseurs de lanthanides purs que nous pouvons ensuite utiliser pour l'élaboration des cibles.

## II. Elaboration des cibles

### II.1. La méthode céramique

La synthèse par voie céramique consiste à faire réagir plusieurs oxydes à haute température afin d'obtenir une nouvelle phase. Le schéma de l'élaboration des composés massifs est constitué de plusieurs étapes (figure 2-8).

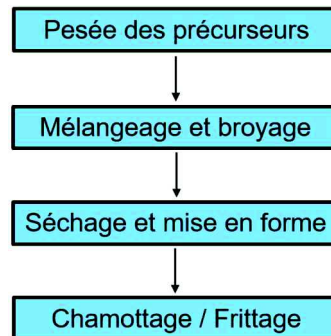
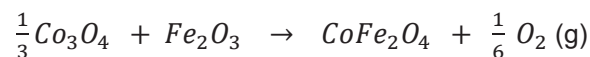


Figure 2-8 : Schéma général des étapes de l'élaboration par voie céramique.

Pour l'élaboration de la cible de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , les précurseurs utilisés sont de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'oxyde de cobalt est obtenu au laboratoire selon le protocole décrit en I.1. Les produits de départ sont pesés et mélangés en quantités stoechiométriques dans le but d'obtenir 3g de poudre de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , selon la réaction :



Pour les cibles de ferrite de cobalt dopées avec les différents éléments de terres rares, l'oxyde  $\text{TR}_2\text{O}_3$  (TR = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er) est ajouté en quantité stoechiométrique pour obtenir le matériau  $\text{CoFe}_{2-x}\text{TR}_x\text{O}_4$ . ( $x = 0,2 ; 0,4$  et  $0,6$ ), selon la réaction :



L'étape suivante est une étape de mélangeage et de broyage des poudres, étape indispensable dans l'élaboration des céramiques. En effet, celle-ci permet de rendre le mélange de précurseurs homogène mais il permet également de réduire la taille des grains pour rendre la poudre plus réactive lors du traitement thermique diminuant ainsi la température de chamottage. Cette étape est réalisée par attrition dont le principe est de placer les poudres des précurseurs dans un bol en téflon avec des billes en zircon (ZrO<sub>2</sub> de marque NETZSCH) dans un milieu dispersif. Le milieu dispersif va assurer l'homogénéité du mélange, tandis que les billes exerceront un cisaillement des grains des poudres, entraînant une réduction de leur taille. Ce dispositif est représenté en figure 2-9. Un moteur va alors mettre en rotation un bras en téflon pour réaliser le broyage. La barbotine est ensuite récupérée à l'aide d'un tamis et séchée à l'étuve jusqu'à évaporation complète du solvant.



Figure 2-9 : Dispositif d'attrition utilisé pour nos synthèses.

Avant l'étape de mise en forme de la cible sous forme de pastille cylindrique, il est nécessaire d'ajouter un liant organique, du Rhodoviol (alcool polyvinylique) à la poudre issue du broyage pour favoriser la bonne tenue mécanique de la pastille avant le traitement thermique final. Le mélange poudre + liant est ensuite homogénéisé au mortier puis placé à l'étuve à 100°C pendant 1 heure. Cette température est choisie pour évaporer la phase aqueuse du Rhodoviol tout en conservant la phase organique qui elle se dégrade à environ 400°C. La poudre récupérée sera ensuite mise sous la forme d'une pastille cylindrique de 2 pouces de diamètre à l'aide d'un moule en acier constitué d'une chambre, d'un piston et d'un contre-piston représenté en figure 2-10a. Le moule est ensuite placé sous une presse uniaxiale (Figure 2-10b) et une pression verticale de 100 bars est exercée.

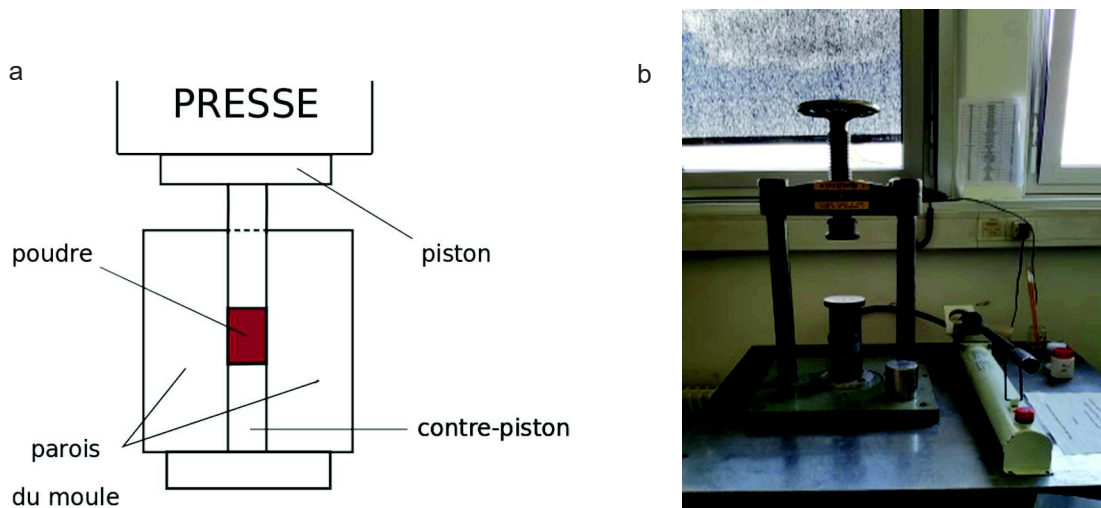


Figure 2-10 : (a) Schéma du moule utilisé ; (b) Presse uniaxiale utilisée pour la mise en forme des cibles.

La dernière étape de synthèse par voie céramique est une étape de chamottage/frittage qui aura 2 objectifs : le premier est de faire réagir les oxydes précurseurs, dans le but d'obtenir une seule phase homogène et le deuxième de densifier le matériau.

### II.1.a. Choix du solvant

Pour l'étape d'attrition, il a été nécessaire de déterminer le meilleur milieu dispersif par étude du potentiel zêta des poudres de départ. Le potentiel zêta ( $\zeta$ ), exprimé en mV, correspond à la charge électrique d'une particule quand celle-ci est entourée d'ions, typiquement quand une particule est en solution <sup>5</sup>. Pour avoir une dispersion optimale, c'est-à-dire un broyage en solution efficace, il faut se placer dans des conditions, de pH notamment, où l'agglomération des particules entre elles sera minimisée. Il est ainsi nécessaire de trouver le bon pH pour lequel le potentiel zêta de chacune des poudres est le plus élevé possible et de même signe afin de favoriser la répulsion électrostatique. On considère qu'entre des potentiels zêta de -20 mV et 20 mV, la dispersion des particules est instable et qu'elle devient stable respectivement en-dessous ou au-dessus de ces valeurs <sup>6</sup>.

Pour les précurseurs utilisés dans l'élaboration de la cible de ferrite de cobalt, à savoir  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , la figure 2-11 présente les mesures de potentiel zêta en fonction du pH. Les valeurs pour l'oxyde de fer sont issues de Roulland *et al.* <sup>7</sup> et pour l'oxyde de cobalt de Vickers *et al.* <sup>8</sup>.

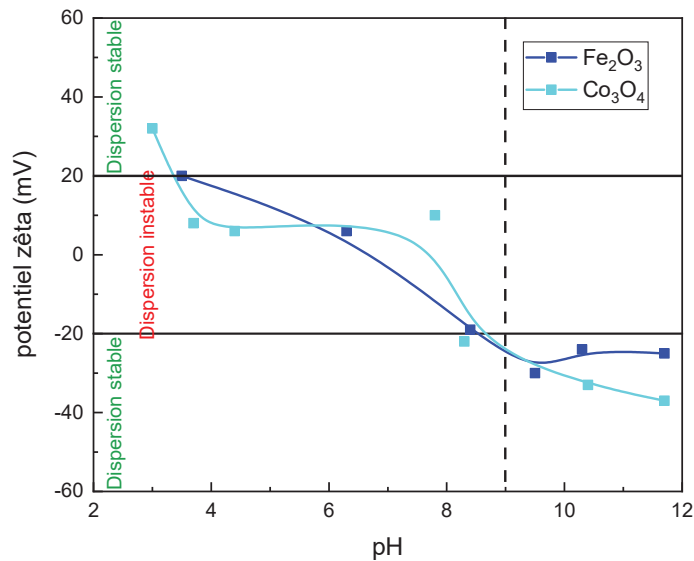


Figure 2-11 : Potentiel zêta en fonction du pH (issues de Roulland *et al.* <sup>7</sup> et Vickers *et al.* <sup>8</sup>).

En comparant les courbes de potentiel zêta en fonction du pH des précurseurs, on note qu'une seule zone de pH permet l'obtention d'une suspension stable de nos poudres, à savoir un pH supérieur à 8,6. Nous avons préparé une solution à pH 9 en ajoutant environ 20 gouttes d'une solution d'ammoniaque concentrée dans 1L d'eau. Le pH de la solution est vérifié au fur et à mesure de l'ajout d'ammoniac concentré à l'aide d'un pH-mètre. L'ammoniac  $\text{NH}_3$  a été choisi (par rapport à la soude  $\text{NaOH}$  ou à la potasse  $\text{KOH}$ , par exemple) pour éviter la présence de contre-ions comme  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$  dans la cible finale. Les poudres sont ainsi broyées pendant 1h dans une solution de  $\text{NH}_3$  à pH 9.

### II.1.b. Vérification de l'efficacité du broyage

Pour vérifier l'efficacité du broyage par attrition, la taille des grains est mesurée par granulométrie laser et contrôlée par microscopie électronique à balayage sur la poudre directement sortie du pot commercial, après un premier broyage au mortier et pour finir après l'étape d'attrition.

Les courbes issues des mesures granulométriques réalisées sur ces 3 poudres sont présentées en figure 2-12. Les poudres sont tour à tour dispersées dans de l'eau distillée et placées dans la cellule de mesure du granulomètre laser pour mesurer la distribution en diamètre des grains. Avant chaque mesure, les suspensions sont placées quelques secondes dans un bain à ultrasons pour éviter l'agglomération des particules.

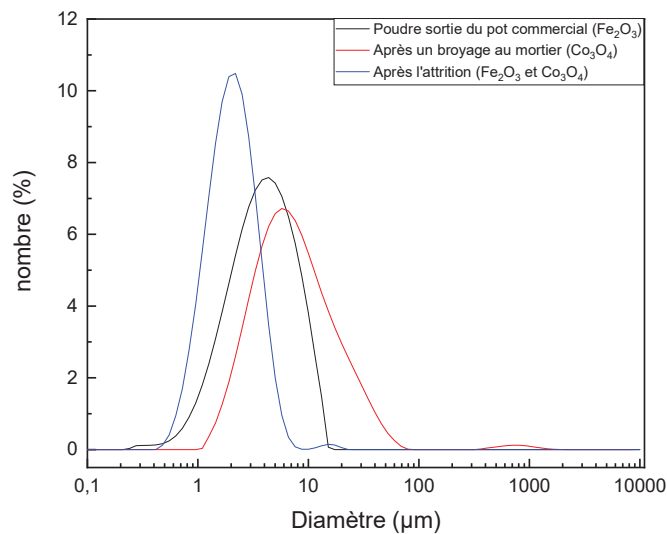


Figure 2-12 : Distribution granulométrique du précurseur n'ayant subi aucun broyage (en noir) ; après un broyage au mortier (en rouge) et après l'étape d'attrition (en bleu).

La courbe noire correspond à la distribution granulométrique de la poudre d'oxyde de fer directement sortie du pot commercial. Les résultats montrent une distribution uniforme des grains pour un diamètre d'environ 4 µm. La seconde courbe, la rouge, correspond à une poudre unique d'oxyde de cobalt calcinée puis broyée au mortier en agate. On observe une distribution unique des grains avec un diamètre d'environ 6 µm, donc légèrement plus grand que pour la poudre de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour finir, la courbe bleue correspond à la poudre des 2 précurseurs après l'attrition. Cette courbe montre une distribution unique des grains avec un diamètre moyen plus faible de l'ordre de 2 µm. La figure 2-13 présente des images MEB des poudres à chaque étape.

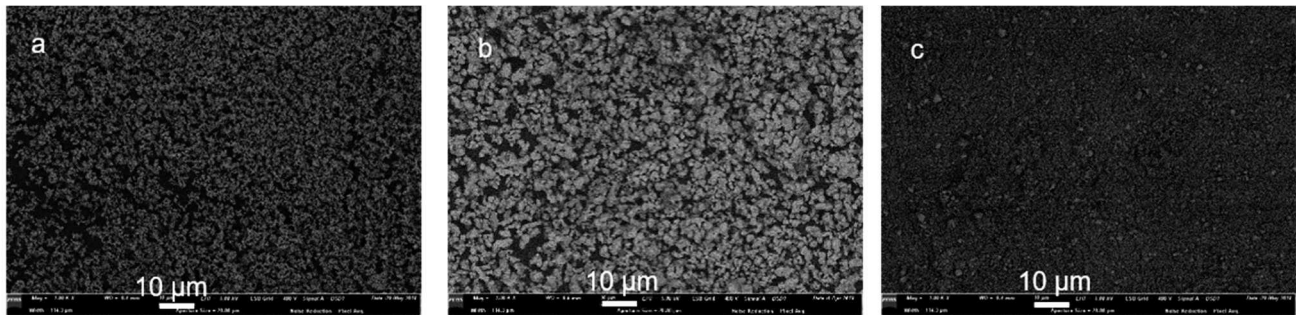


Figure 2-13 : Images MEB des précurseurs utilisés pour l'élaboration de la cible de CFO a) poudre de  $Fe_2O_3$  directement sortie du pot commercial ; b) poudre de  $Co_3O_4$  broyée au mortier et c) poudre des 2 précurseurs après l'attrition mécanique.

La figure 2-13a présente des grains d'oxyde de fer issus du pot commercial. On note des grains de petite taille attestant d'une poudre déjà assez fine. La figure 2-13b présente la poudre d'oxyde de cobalt broyée au mortier en agate après le traitement thermique de  $900^\circ C$  pendant 10h du carbonate de cobalt. Cette image montre une poudre homogène avec une taille de grain un peu plus importante que celle de la poudre d'oxyde de fer présentée sur la figure 2-13a. L'image en mode COMPO ne montre pas de différence de contraste ce qui semble attester de l'homogénéité en composition. Pour finir, l'image 2-13c présente la poudre des 2 précurseurs après l'attrition. Les 3 images étant à la même échelle, on note bien que cette dernière poudre est composée de grains très fins attestant ainsi de l'efficacité du broyage par attrition mécanique. Le MEB permet ainsi de déterminer une taille de grains différente pour chaque étape du traitement des précurseurs. Ces résultats montrent bien l'efficacité du broyage par attrition pour obtenir une poudre de précurseurs homogène avec une distribution de grains unique et de faible diamètre.



Figure 2-14 : Pastille de  $CoFe_2O_4$  obtenue après frittage.

Une fois mises en forme de pastilles cylindriques de 25 mm de diamètre par pressage uniaxial, celles-ci sont alors frittées à  $1200^\circ C$  pendant 10h sous air dans un four à moufle. Une pastille dense, comme celle montrée en figure 2-14, est ainsi obtenue ce qui va nous servir de cible dans l'élaboration des couches minces par ablation laser pulsé.



## II.2. Caractérisations des cibles

Les cibles ont été caractérisées par diffraction des rayons X puis observées par microscopie électronique à balayage couplé à une analyse EDX.

### II.2.a. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ non dopé

La figure 2-15 présente le diffractogramme obtenu de la cible de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  réalisée par voie céramique.

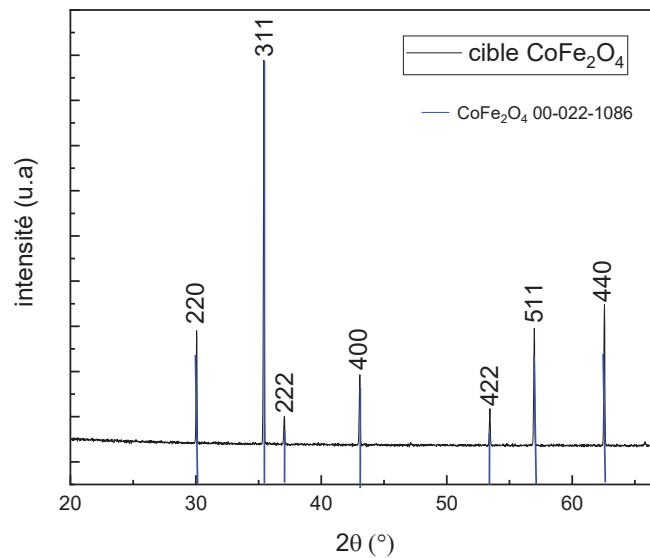


Figure 2-15 : Diffractogramme de la cible obtenue par voie céramique ; les lignes verticales bleues correspondent aux pics de la phase spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  donnés sur la fiche JCPDS 00-022-1086 <sup>9</sup>.

On note sur le diffractogramme que tous les pics correspondent à la même phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . La méthode céramique utilisée pour l'élaboration du matériau sous forme massive permet ainsi l'obtention de ferrite de cobalt pur sans phase secondaire. Les paramètres de maille du matériau ont été déterminés par la méthode des moindres carrés en utilisant le logiciel U-fit <sup>10</sup>. Le paramètre de maille expérimental affiné du CFO est de  $8,389 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , ce qui est très proche, à  $3\sigma$ , de la valeur de  $8,392 \text{ \AA}$  référencée dans la fiche JCPDS correspondante <sup>9</sup>.

L'écart de paramètre de maille peut s'interpréter par une distribution différente des éléments au sein de la maille. En utilisant la méthode des invariants, développée par Paul Poix dans les années 60, il est possible de déterminer le paramètre de maille d'un matériau en fonction de la distribution cationique des éléments qui le constitue <sup>11</sup>. Cette relation permet d'étudier les structures de type spinelle, pérovskite ou grenat. Pour un matériau de structure spinelle, la relation liant le paramètre de maille  $a$  avec la distribution cationique est la suivante :

$$a = \frac{40\alpha}{11\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{64}{11}\beta^2 - \frac{512}{363}\alpha^2} \quad (1)$$

Dans cette relation,  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent respectivement à la distance moyenne cation – oxygène en site tétraédrique et en site octaédrique. Le ferrite de cobalt possède une structure spinelle partiellement inverse que l'on peut écrire :



s étant le taux d'inversion.  $\alpha$  et  $\beta$  sont donc définis par les relations :

$$\alpha = (1 - s)\alpha_{\text{Fe}} + s\alpha_{\text{Co}} \quad (2) \quad \beta = \frac{1}{2}[(1 + s)\beta_{\text{Fe}} + (1 - s)\beta_{\text{Co}}] \quad (3)$$

Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  pour le fer et le cobalt sont données dans le tableau 2-1.

Cation	$\alpha$ (Å)	$\beta$ (Å)
$\text{Co}^{2+}$	1,967	2,126
$\text{Fe}^{3+}$	1,858	2,02

*Tableau 2-1 : Distance cation - oxygène pour le cobalt et le fer en site tétraédrique  $\alpha$  et en site octaédrique  $\beta$  <sup>11</sup>.*

Cette relation permet de déterminer la distribution cationique d'un matériau si son paramètre de maille est connu, ce qui revient donc à déterminer le facteur d'inversion  $s$ . Dans notre cas, le paramètre de maille expérimental de notre matériau est de 8,389 Å. En injectant les relations (2) et (3) dans la (1), on obtient ainsi une équation du second degré avec 2 solutions possibles mais où une seule permet d'obtenir un facteur d'inversion  $s$  compris entre 0 et 1. Pour un paramètre de maille expérimental de 8,389 Å, on détermine que le taux d'inversion est environ égal à 0,06 ce qui donne une formulation  $(\text{Co}_{0,06}\text{Fe}_{0,94})[\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{1,06}]\text{O}_4$  pour le matériau synthétisé. La légère différence de paramètre de maille constatée par rapport à la valeur référencée <sup>9</sup> est donc imputable à une distribution cationique différente des éléments au sein de la structure du ferrite de cobalt, vraisemblablement due au traitement thermique utilisé.

La cible est ensuite observée au microscope électronique à balayage. Les images de la cible de ferrite de cobalt non dopé sont présentées en figure 2-16.

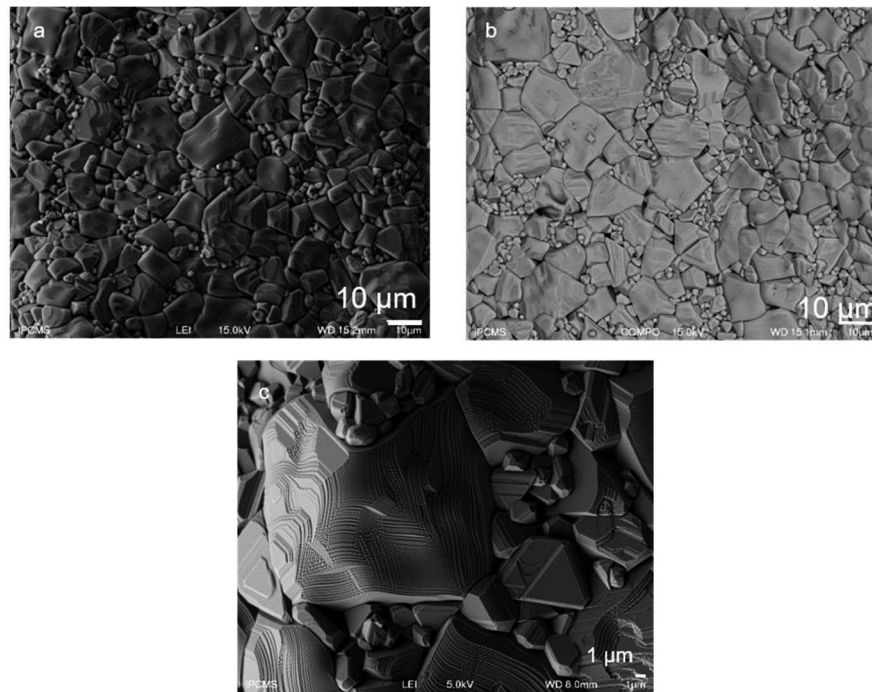


Figure 2-16 : Images par microscopie électronique à balayage a) en mode LEI ; b) en mode COMPO ; c) zoom sur un gros grain en mode LEI.

La figure 2-16a est obtenue en utilisant le mode LEI et présente la topologie de la surface de la cible. Elle montre l'état de surface de la pastille, avec de gros grains et peu de porosité attestant d'une bonne densité et donc d'un frittage efficace. L'image 2-16b prise en mode composition ne montre pas la présence d'inhomogénéités. Des mesures par analyse dispersive en énergie (EDX) ont été réalisées en différents points de l'échantillon, les résultats montrent que le rapport entre les éléments est celui attendu, i.e. un rapport Fe/Co égal à 2.

Les différentes caractérisations effectuées attestent donc de la présence d'un matériau unique, sans phase secondaire, et de densité suffisante pour être utilisé comme cible dans l'élaboration des films minces.

### II.2.b. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ dopé aux éléments de terres rares

Les différentes cibles sont caractérisées dans un premier temps par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus pour les cibles contenant 10% de chaque terre rare testées sont donnés en figure 2-17.

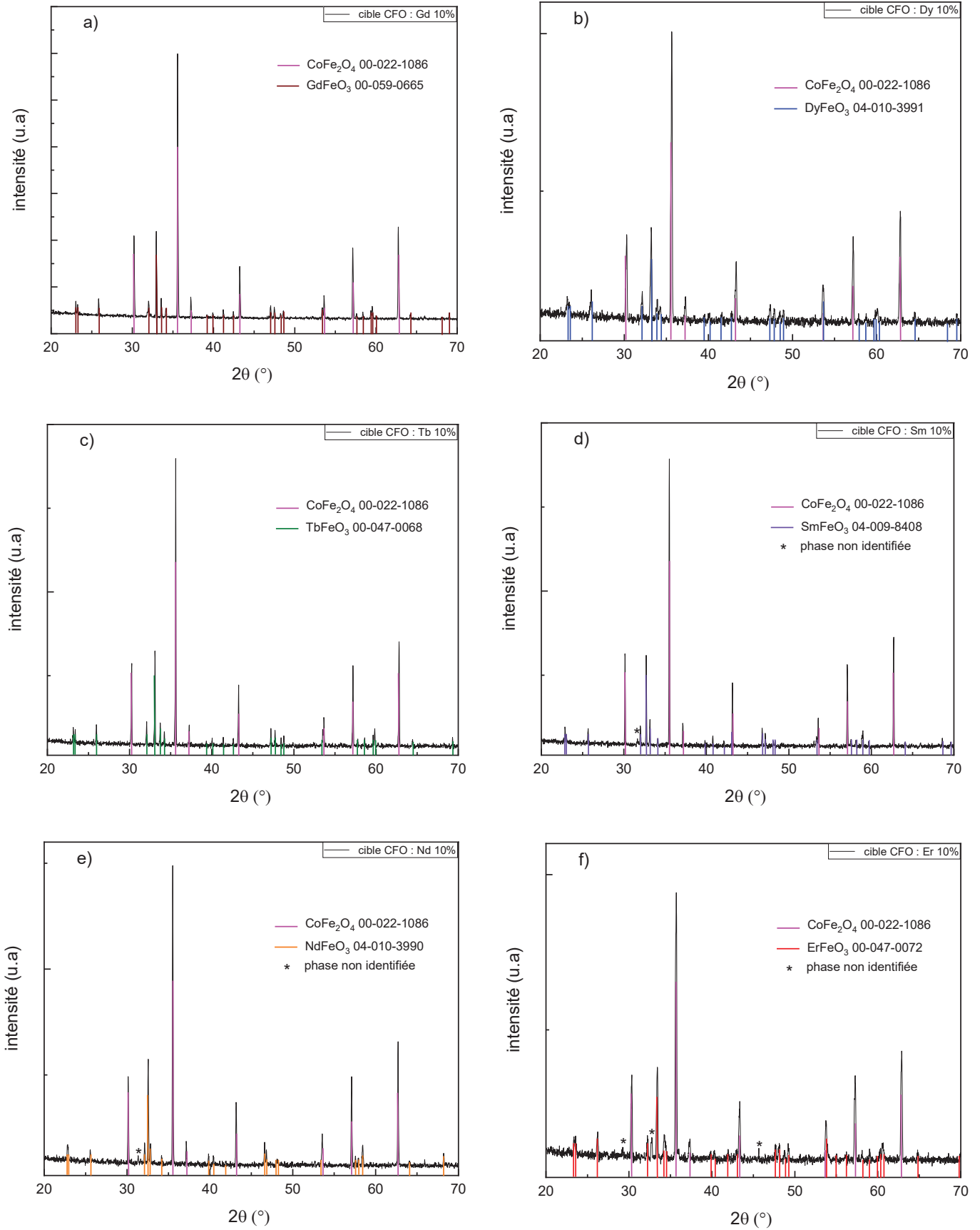


Figure 2-17 : Diffractogrammes obtenus sur les cibles dopées à 10% en terre rare ; a) Gd ; b) Dy ; c) Tb ; d) Sm ; e) Nd et f) Er.

Les 6 diffractogrammes obtenus sont polyphasés. Ils contiennent tous une phase de ferrite de cobalt mais également une deuxième phase contenant l'élément lanthanide sous la forme d'une ferrite d'élément terre rare  $\text{TRFeO}_3$ , de structure pérovskite. La présence de cette deuxième phase était attendue car sous forme massive l'élément terre rare est trop volumineux pour autoriser une insertion totale dans la matrice du ferrite de cobalt. Pour les cibles dopées en samarium, néodyme et erbium, on observe la présence de pics non identifiés pour l'instant. Le paramètre de maille du ferrite de cobalt est déterminé pour chacune des cibles à l'aide du logiciel U-Fit. Les résultats sont donnés dans la figure 2-18. La ligne verte pleine représente le paramètre de maille référencé pour le ferrite de cobalt dans la fiche JCPDS 00-022-1086<sup>9</sup>.

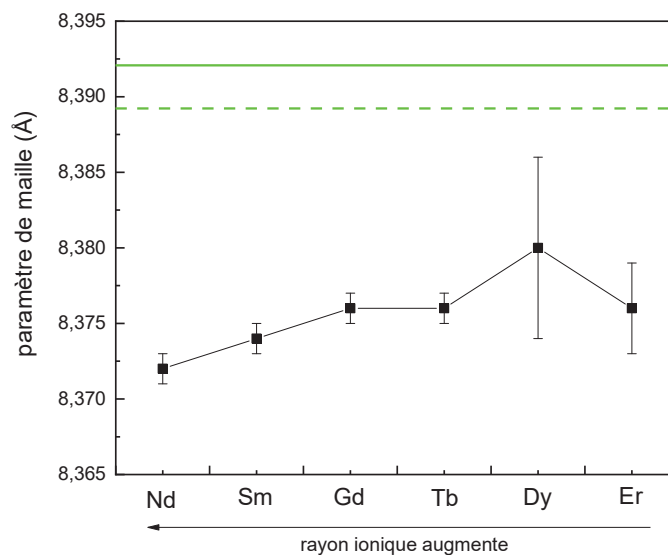


Figure 2-18 : Paramètre de maille du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dans les cibles en fonction de la terre rare utilisée comme dopant ; la ligne verte pleine correspond au paramètre de maille du CFO donné dans la fiche JCPDS 00-022-1086 et la ligne verte en pointillé correspond au paramètre de maille de notre cible de CFO non dopé élaboré dans les mêmes conditions.

On note que toutes les phases de ferrite de cobalt présentes dans les cibles ont un paramètre de maille inférieur à ce qui est attendu pour ce matériau représenté par la ligne verte pleine. Les paramètres de maille obtenus pour toutes les cibles sont également inférieurs à celui obtenu pour la cible non dopée élaborée par la même méthode de synthèse et utilisée lors de l'étude faisant l'objet du chapitre précédent. Il semble se dégager une tendance entre le paramètre de maille obtenu et la taille de l'élément terre rare sauf pour le dopage à l'erbium. La diminution du paramètre de maille est due à une sous-stœchiométrie en fer dans la phase de ferrite de cobalt. Comme il existe une seconde phase de ferrite d'élément terre, une partie du fer qui devait former le ferrite de cobalt forme le ferrite de lanthanide d'où cette diminution de paramètre de maille observée.

Les cibles comportant différentes concentrations d'éléments de terres rares ont été élaborées : 10% pour les éléments Nd, Sm, Gd, Tb, Dy et Er ; 20% pour les éléments Gd, Dy et Er et même une teneur de 30% pour le dopage à l'erbium. La figure 2-19 présente les diffractogrammes des 3 cibles dopées à l'erbium de 10% d'erbium jusqu'à 30%.

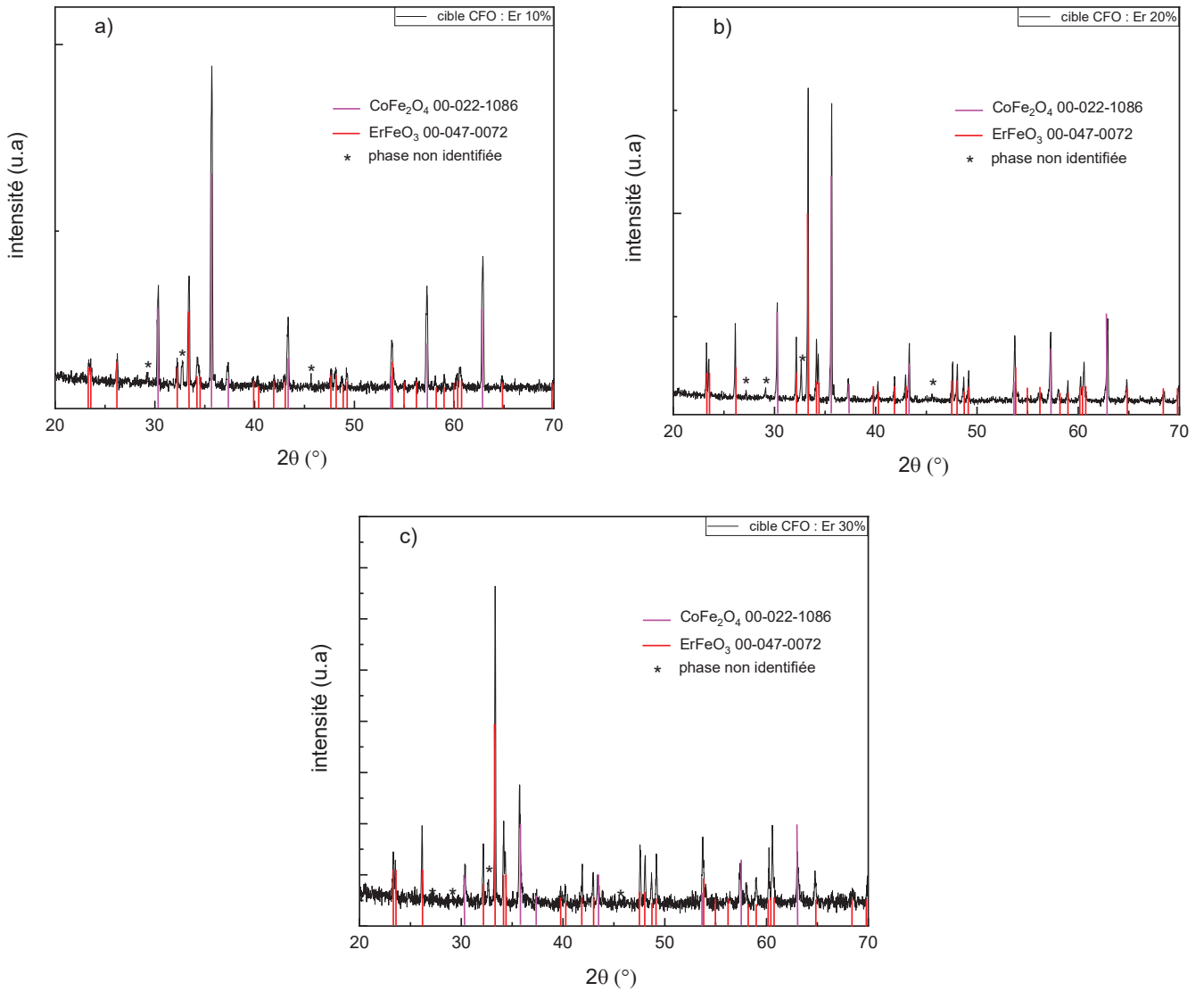


Figure 2-19 : Diffractogrammes des cibles dopées à a) 10%, b) 20% et c) 30% en erbium.

Sur la figure 2-19a, on observe que ce sont les pics du ferrite de cobalt qui sont les plus intenses et que à mesure que la teneur en erbium augmente ce sont les pics correspondants au ferrite d'erbium qui deviennent les plus intenses comme on peut le voir sur la figure 2-19c. Les paramètres de maille du CFO dans ces cibles sont calculés et consignés dans le tableau 2-2.

Teneur en erbium de la cible (%)	Paramètre de maille (Å) de la phase CFO	Incertitude
10	8,376	± 0,003
20	8,355	± 0,001
30	8,354	± 0,02

Tableau 2-2 : Paramètres de maille du CFO pour les 3 cibles dopées à l'erbium.

On observe dans le tableau 2-2 que, dans les 3 cibles dopées à l'erbium, le paramètre de maille du ferrite de cobalt est plus petit qu'attendu et on note qu'il diminue de plus en plus à mesure que la teneur en erbium augmente. Cette observation s'explique par la présence du fer dans 2 phases différentes. L'augmentation de la teneur en erbium nécessite une part plus importante de fer pour former le ferrite d'erbium impliquant une phase de CFO appauvrie en fer. Le ferrite de cobalt contenant moins de fer aura donc une maille plus petite d'où la diminution du paramètre de maille observée lorsque la teneur en erbium augmente.

Sur les images MEB des 3 cibles présentées en figure 2-20, on note bien l'augmentation de la quantité de phase claire, donc de ferrite d'erbium, au détriment de la phase de ferrite de cobalt en foncé sur l'image.

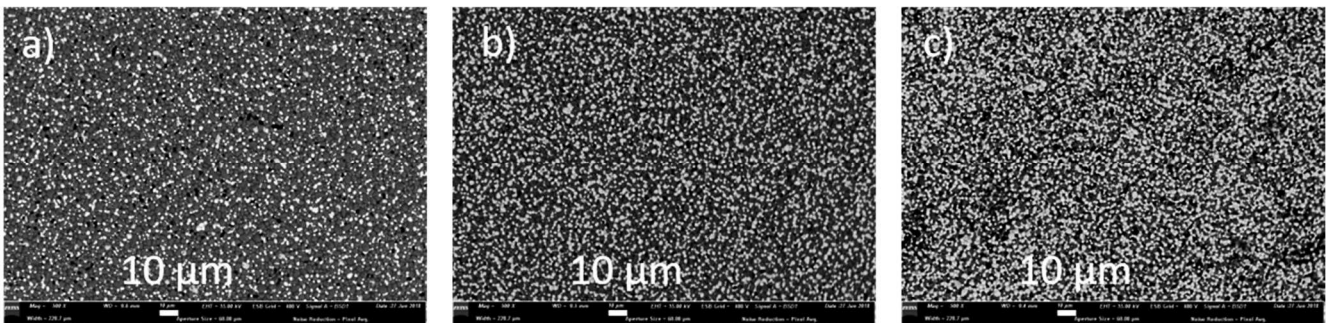


Figure 2-20 : Images en mode COMPO des 3 cibles dopées à l'erbium de teneur a) 10%, b) 20% et c) 30%.

Dans un premier temps, on note sur les images MEB une bonne densité des cibles (figure 2-20) les rendant utilisables dans notre dispositif d'ablation laser pulsé pour l'élaboration des films minces. Dans un deuxième temps, on vérifie leurs compositions par EDX. La figure 2-21 présente l'image en mode COMPO de la cible dopée à 10% en dysprosium.

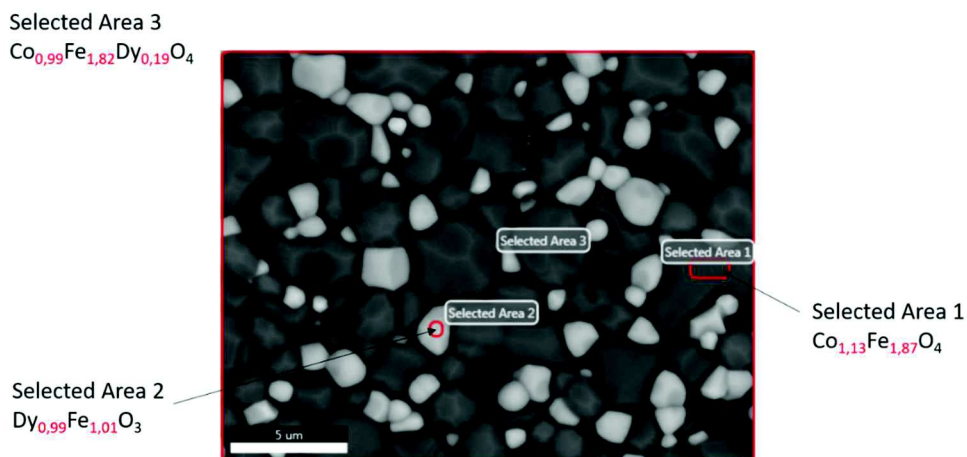


Figure 2-21 : Image MEB en mode COMPO de la cible dopée à 10% en dysprosium.

L'image en mode COMPO présentée en figure 2-21 est caractéristique des images obtenues sur toutes les cibles dopées. On distingue 2 phases ce qui confirme l'analyse par diffraction des rayons X. La

phase la plus claire correspond au ferrite de dysprosium car il est composé d'éléments lourds qui vont ainsi avoir un contraste clair par rapport au ferrite de cobalt qui contient des éléments légers et qui sera, de ce fait, foncé sur l'image MEB. L'analyse dispersive en énergie réalisée sur un grain clair a permis de vérifier qu'il s'agit bien de ferrite de dysprosium avec une composition expérimentale de  $Dy_{0,99}Fe_{1,01}O_3$ . L'analyse réalisée sur un grain foncé confirme qu'il s'agit de ferrite de cobalt mais avec une composition  $Co_{1,13}Fe_{1,87}O_3$ , i.e. une composition appauvrie en fer. Cette analyse permet ainsi de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X. La quantité de fer se divisant pour former à la fois du ferrite de cobalt et du ferrite de lanthanide, la phase CFO est moins riche en fer et possède donc un paramètre de maille plus petit.

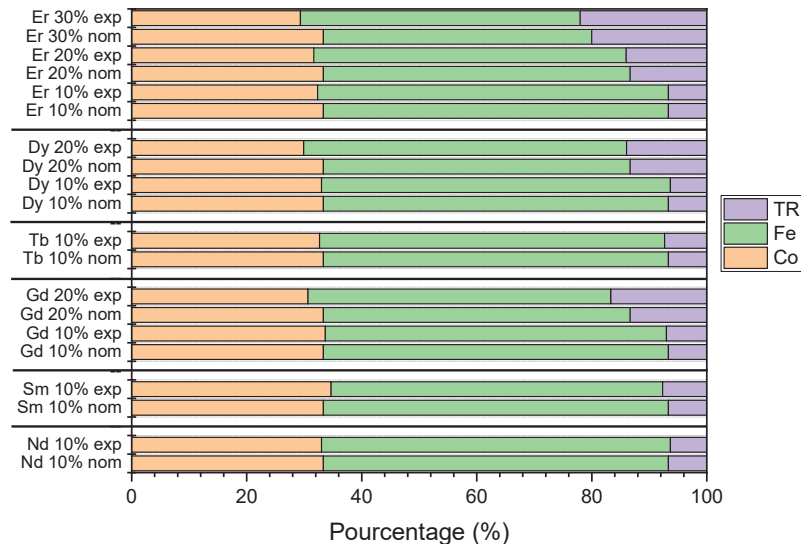


Figure 2-22 : Histogramme des compositions nominales des cibles dopées ainsi que les compositions expérimentales.

La figure 2-22 donne les compositions nominales (nom) des cibles dopées aux éléments de terres rares réalisées ainsi que les compositions expérimentales (exp) déterminées par EDX. Sur cette figure, on note que pour certaines cibles, la valeur que nous donne l'EDX sur la teneur en élément de terres rares est légèrement plus élevée qu'attendue notamment sur la cible dopée à 30% en erbium ou celle dopée à 20% en gadolinium. Ces compositions restent néanmoins dans la limite d'incertitude de l'analyse EDX. Ces cibles vont ainsi être utilisées dans l'élaboration des films minces.

### II.2.c. $CoFe_2O_4$ enrichi en $^{57}Fe$

Pour réaliser l'étude Mössbauer de nos échantillons, il a été nécessaire de réaliser d'autres échantillons enrichis en  $^{57}Fe$ . En effet, le fer naturel ne contenant que 2% de  $^{57}Fe$  discernable par spectrométrie Mössbauer, il a été nécessaire au préalable de réaliser une cible de ferrite de cobalt enrichie à 50% en  $^{57}Fe$ . Pour cela, une cible de fer métallique nous a été fournie par Jean Juraszek de l'Université de Rouen, à partir de laquelle nous avons pu élaborer la cible de CFO enrichie. Les étapes d'élaboration utilisées sont les mêmes que celles décrites précédemment avec un traitement thermique de 1200°C pendant 10h.



### II.3. Cibles réalisées

Le tableau 2-3 répertorie toutes les cibles préparées lors de cette thèse : la cible de ferrite de cobalt non dopé, les différentes cibles de CFO dopé aux éléments de terres rares et pour finir la cible enrichie en  $^{57}\text{Fe}$  nécessaire pour l'étude Mössbauer.

Cibles	Teneur (%)	Compositions théoriques
CFO non dopé		$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
CFO : Nd	10	$\text{CoFe}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_4$
CFO : Sm	10	$\text{CoFe}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_4$
CFO : Gd	10	$\text{CoFe}_{1,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_4$
CFO : Gd	20	$\text{CoFe}_{1,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_4$
CFO : Tb	10	$\text{CoFe}_{1,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_4$
CFO : Dy	10	$\text{CoFe}_{1,8}\text{Dy}_{0,2}\text{O}_4$
CFO : Dy	20	$\text{CoFe}_{1,6}\text{Dy}_{0,4}\text{O}_4$
CFO : Er	10	$\text{CoFe}_{1,8}\text{Er}_{0,2}\text{O}_4$
	20	$\text{CoFe}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_4$
	30	$\text{CoFe}_{1,4}\text{Er}_{0,6}\text{O}_4$
CFO enrichi en $^{57}\text{Fe}$		$\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Tableau 2-3 : Cibles réalisées lors de cette thèse.

Les densités expérimentales ont été déterminées grâce aux dimensions des cibles après l'étape de frittage. Pour toutes les cibles réalisées lors de cette thèse, la densité expérimentale est supérieure à 90%.

## III. Elaboration des couches minces

### III.1. L'ablation laser pulsé

La technique de l'ablation laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition) est une méthode d'élaboration de films minces se basant sur la sublimation des éléments d'une cible du matériau voulu sous l'impulsion d'un laser. Cette méthode a pris son essor en 1987 quand l'équipe de Dijkkamp a pu pour la première fois obtenir une couche mince parfaitement stœchiométrique du supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  <sup>12</sup>. Le principe de l'élaboration par PLD est schématisé en figure 2-23.

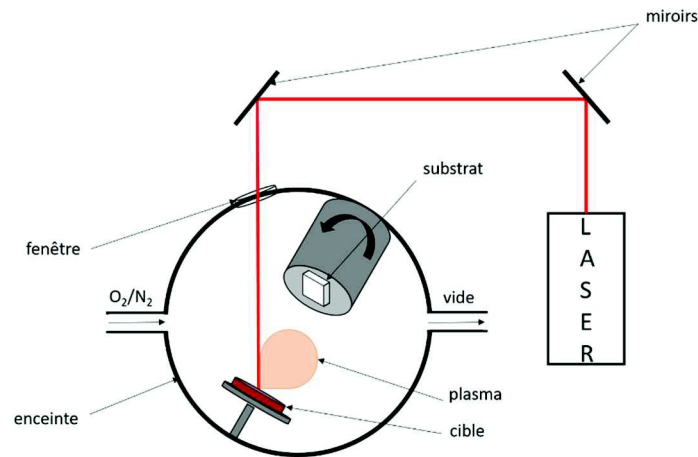


Figure 2-23 : Schéma de principe de l'ablation laser pulsée.

Un faisceau laser est dirigé à l'aide de plusieurs miroirs sur le matériau massif qui sert de cible. Sous l'impulsion du faisceau laser, les éléments de la cible vont être sublimés, créant de ce fait un plasma, où les éléments vont venir se condenser sur un substrat placé à une distance de 4 à 6 cm de la cible. Le film va croître, impulsion par impulsion sur un substrat qui est chauffé pour favoriser la cristallisation du matériau.

Il existe 3 mécanismes différents de dépôts des couches minces :

- Une croissance tridimensionnelle sous forme d'îlots en 2 dimensions est caractéristique d'une croissance type Volmer-Weber ;
- Une croissance par couches successives est une croissance Frank-van der Merwe ;
- Une croissance combinant la formation d'îlots et de couche est une croissance de type Stranski-Krastanov.

Ces 3 types de dépôt possibles sont schématisés en figure 2-24.

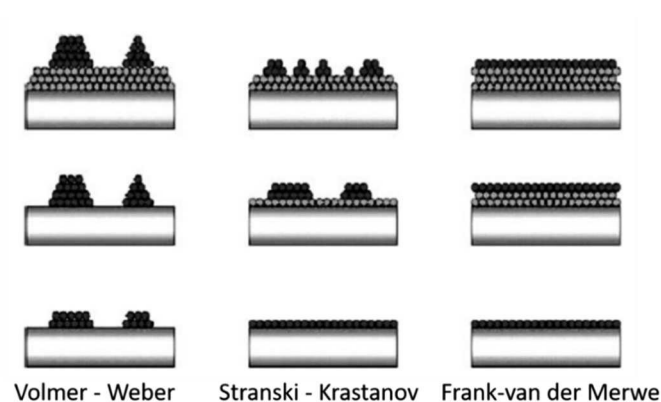


Figure 2-24 : Représentation des 3 types de dépôts possibles de couches minces <sup>13</sup>.

Le mécanisme de dépôt dépend fortement de la fluence c'est-à-dire de l'énergie du laser par unité de surface. Lorsque la fluence est plus importante que le seuil d'évaporation des éléments de la cible, un plasma va se créer. L'interaction entre les éléments vaporisés au voisinage de la cible et l'impulsion laser va ainsi permettre l'expansion du plasma contenant tous les éléments présents dans la cible sous forme ionique et atomique. A la fin de l'impulsion du laser, le plasma n'est plus entretenu entraînant ainsi le transport des éléments vers le substrat.

La taille du plasma va dépendre de plusieurs paramètres comme l'énergie du laser, sa focalisation ou encore sa fréquence mais également de la distance entre la cible et le substrat. Pour la synthèse d'oxydes, un gaz réactif est généralement introduit dans la chambre ce qui a comme conséquence la modification de l'expansion du plasma et donc du taux de dépôt. A faible pression, le plasma est étendu, alors qu'à haute pression, le plasma est plus confiné car l'évaporation des espèces va être freinée par le gaz présent dans la chambre.

L'avantage principal de cette méthode d'élaboration est de conserver la stœchiométrie entre la cible et les couches minces par évaporation congruente des éléments de la cible. L'ablation laser pulsé permet la stabilisation de structures qui ne le sont pas thermodynamiquement, la cible utilisée ne doit donc pas nécessairement contenir le matériau dans la phase voulue mais le bon rapport stœchiométrique entre les éléments. Le dispositif utilisé au laboratoire permet également de pouvoir réaliser des dépôts dans une large gamme de pressions (de  $10^{-7}$  à 1 mbar) et sous différentes atmosphères (oxygène, azote ou argon par exemple). Des débitmètres de haute précision allant de 11 sccm à 30 sccm permettent d'ajuster la pression dans l'enceinte. Néanmoins, le dépôt d'agrégats est souvent observé à la surface des films minces. Pour limiter ce phénomène, il est nécessaire d'avoir une cible suffisamment dense pour éviter l'éjection de particules macroscopiques de la cible vers le substrat.

Pour obtenir une couche mince bien épitaxiée, il faut choisir le substrat le mieux adapté au matériau que l'on veut déposer. Cela signifie que le désaccord de paramètre de maille ( $\Delta$ ) entre le matériau et le substrat doit être le plus petit possible. Pour déterminer ce désaccord, la relation suivante est utilisée :

$$\Delta = \frac{a_{\text{couch mince}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{substrat}}} \times 100$$

En testant cette relation avec plusieurs substrats, le substrat le mieux adapté pour déposer du ferrite de cobalt est l'oxyde de magnésium MgO qui possède un paramètre de maille de 4,21 Å ce qui correspond à une différence de paramètre de maille de 0,33%. Pour favoriser une croissance épitaxiale du ferrite de cobalt sur l'oxyde de magnésium, des substrats MgO d'orientation 100 ont été utilisés. Les substrats fournis par Crystal GmbH et Furuuchi Chemical Corporation ont une épaisseur de 0,5 mm et des dimensions de 10 mm par 10 mm et 20 mm par 20 mm respectivement. Le MgO étant sensible à l'humidité, les substrats sont stockés dans un dessiccateur et chauffés à 500°C pendant 1h sous vide dans la chambre de la PLD avant le dépôt pour se débarrasser de l'éventuelle humidité qu'ils auraient pu adsorber.

Le dispositif dont nous disposons au laboratoire est présenté en figure 2-25. Le laser utilisé est un laser excimère KrF (Coherent COMPex Pro 102F) avec une longueur d'onde de 248 nm. Il est utilisé à une fréquence de 10 Hz pour une fluence d'environ 1 J/cm<sup>2</sup>. Un ordinateur contrôle le laser et les miroirs pour permettre le balayage de la cible sur une zone de 1 cm<sup>2</sup> pour garantir son érosion homogène. La cible est montée sur un carrousel pouvant accueillir au maximum 6 cibles différentes. La cible et le substrat sont séparés d'une distance de 5 cm. Le substrat est placé sur une pelle en inox et retenu par des pinces en tungstène. L'ensemble est monté sur un dispositif de chauffage rotatif garantissant une épaisseur homogène sur toute la surface de l'échantillon, et pouvant atteindre une température maximum de 900°C.

Dans le cadre de cette thèse, les substrats sont chauffés entre 400°C et 600°C en fonction des échantillons. La rampe de température en montée et en descente est de 10°C/min. Avant le dépôt, le substrat est dégazé en chauffant l'enceinte à 500°C et une pré-ablation de la cible est réalisée afin d'éliminer toute pollution éventuelle de la surface. Pour cela, un cache est positionné devant le dispositif chauffant pour protéger le substrat.

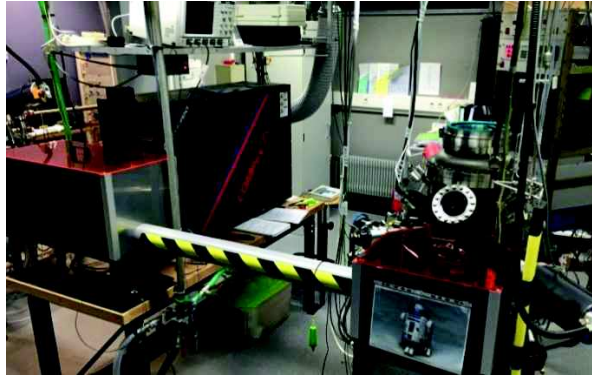


Figure 2-25 : Dispositif d'ablation laser pulsé utilisé au laboratoire.

### III.2. Conditions d'élaboration des couches minces

Des échantillons élaborés au cours de cette thèse, 3 catégories de couches minces peuvent être différenciées :

1. Les échantillons de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  non dopé
2. Les échantillons de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopés aux éléments de terres rares
3. Les échantillons de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  enrichi en  $^{57}\text{Fe}$  pour l'étude Mössbauer

La partie suivante de ce chapitre consiste donc à préciser les conditions d'élaboration pour chaque catégorie d'échantillons.

#### III.2.a. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ non dopé

L'ablation laser est une technique complexe car elle fait intervenir plusieurs paramètres : la pression de dépôt, la température à laquelle est chauffé le substrat, la distance entre la cible et le substrat sur le dispositif en lui-même mais il est également possible de modifier les propriétés du laser telles que sa fréquence ou encore son énergie. Avant de faire des couches minces de ferrite de cobalt dopées aux éléments terre rare, la première étape de cette thèse était d'optimiser les conditions de dépôt du ferrite de cobalt en utilisant comme substrat de l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$ .

En se basant sur des études précédentes <sup>14</sup>, les conditions de dépôt des échantillons sont données dans le tableau 2-4.

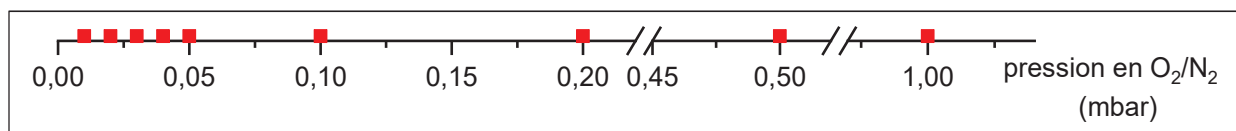
Paramètres	Valeur
Fréquence du laser (Hz)	10
Energie du laser (mJ)	26
Fluence (J/cm <sup>2</sup> )	1,3
Distance cible – substrat (cm)	5
Température du substrat (°C)	400
Atmosphère de dépôt	O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>

*Tableau 2-4 : Récapitulatif des paramètres de dépôt restant constants pour l'étude de déposition des couches minces de ferrite de cobalt.*

Le désaccord de maille étant très faible entre le substrat et le ferrite de cobalt, le CFO devrait donc croître à raison d'une maille sur 4 mailles de MgO selon une croissance cube sur cube. Le substrat est chauffé à 400°C, une précédente étude ayant montré que cette température suffisait pour avoir une cristallisation du ferrite de cobalt sur le MgO <sup>14</sup>.

Les travaux de R. Sayed Hassan <sup>15</sup> portaient sur la comparaison de l'atmosphère de dépôt (O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> pur) sur la cristallisation des films de ferrite de cobalt sur du silicium. Ses résultats ont montré l'obtention d'une phase polycristalline pour des pressions supérieures à 0,05 mbar sous O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> et d'une phase amorphe, aux mêmes pressions, sous O<sub>2</sub>. Les molécules d'O<sub>2</sub> étant plus lourdes que celle de O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub>, celles-ci vont avoir tendance à ralentir plus fortement les molécules contenues dans le plasma lors du dépôt à haute pression, conduisant ainsi à une énergie cinétique des espèces trop faible pour former le matériau. Au vu de ces résultats, l'atmosphère utilisée lors des dépôts est une atmosphère composée à 80 % de O<sub>2</sub> pour 20 % de N<sub>2</sub>.

Les paramètres aisément modifiables sur notre dispositif sont l'énergie du laser, la température et la pression de dépôt. Des travaux précédents ayant montré qu'une température de 400°C et qu'une énergie de laser de 26 mJ étaient suffisantes pour cristalliser le matériau, le paramètre que nous choisissons de faire varier dans cette étude est donc la pression de dépôt en O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> que nous faisons varier entre 0,01 mbar et 1 mbar. La figure 2-26 schématise les différentes pressions de dépôt testées pour l'étude du CFO non dopé.



*Figure 2-26 : Représentation des différentes pressions de dépôt utilisées lors de cette étude.*

### III.2.b. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopé aux éléments de terres rares

Les éléments terres rares ayant un rayon ionique plus gros que le fer (Fe<sup>3+</sup> : 0,645 Å) que l'on souhaite substituer dans notre étude, une première étape était de tester l'insertion du gadolinium qui est l'élément terre rare présentant un rayon ionique moyen comme on peut le voir sur la figure 2-27. De plus, sa couche 4f est isotrope (figure 2-27), le gadolinium ne jouera donc pas sur la modulation de l'anisotropie magnétique simplifiant de ce fait le système. Nous avons donc, dans un premier temps, étudié la possibilité d'insérer du gadolinium dans le ferrite de cobalt pour avoir la composition suivante : CoFe<sub>1,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>.

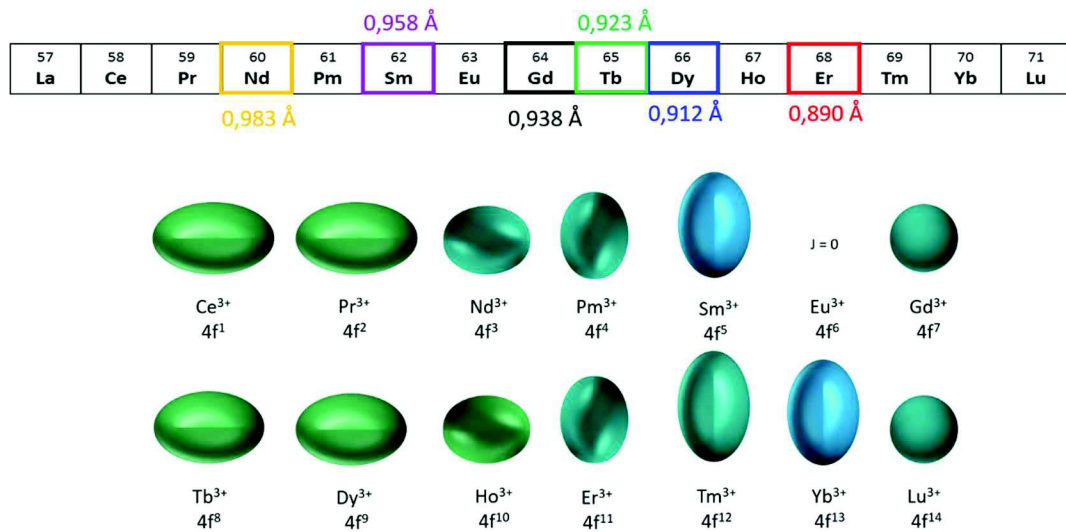


Figure 2-27 : Représentation des rayons ioniques, d'après Shannon <sup>16</sup>, des terres rares testées dans cette étude ainsi que les distributions de densité de charge pour chaque cation lanthanide.

Comme pour les échantillons de CFO non dopés, plusieurs pressions de dépôt ont été testées pour l'élaboration des couches minces de ferrite de cobalt dopé au gadolinium. Les différentes pressions testées sont schématisées en bleu sur la figure 2-28, les carrés rouges correspondant aux pressions testées dans l'élaboration du CFO non dopé. La température de chauffage du substrat est conservée à 400°C et l'énergie du laser à 26 mJ.

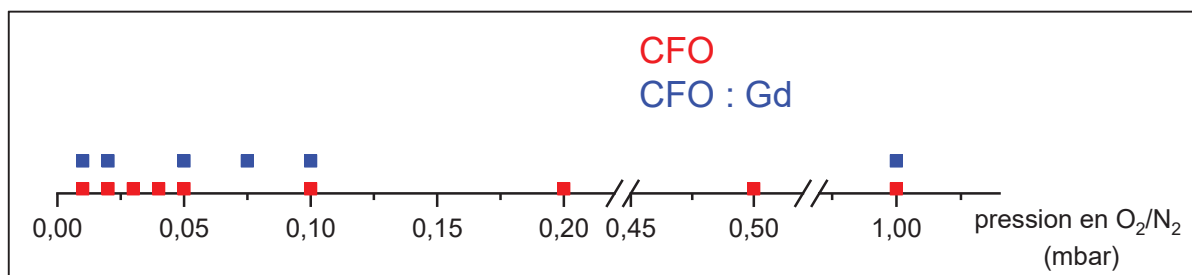


Figure 2-28 : Pressions de dépôt testées lors du dopage au gadolinium.

L'étude sur le dopage au gadolinium à 10% a permis de vérifier l'insertion de l'élément lanthanide et également de déterminer les conditions limites de cristallisation du ferrite de cobalt. Il a ainsi été possible de déterminer 3 pressions caractéristiques différentes en conservant l'énergie du laser à 26 mJ. Ces 3 conditions sont :

- Un dépôt à 0,01 mbar et 400°C
- Un dépôt à 0,05 mbar et 400°C
- Un dépôt à 0,1 mbar et 500°C

Pour les échantillons dopés à 10% en néodyme, samarium, terbium, dysprosium et erbium, 3 échantillons sont donc réalisés aux conditions précisées précédemment. Pour pouvoir comparer l'influence de l'élément terre rare sur les propriétés magnétiques des échantillons, il a également été nécessaire de réaliser des échantillons de CFO non dopé dans les mêmes conditions.

Pour les échantillons avec une teneur en erbium de l'ordre de 20% et de 30%, l'énergie du laser a été augmentée à 60 mJ (fluence de 3 J/cm<sup>2</sup>), dans le but de favoriser l'insertion de l'erbium dans la maille du ferrite de cobalt. Les températures ainsi que les pressions de dépôt ont été conservées.

### III.2.c. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enrichi en <sup>57</sup>Fe

Pour les couches minces de ferrite de cobalt enrichi en <sup>57</sup>Fe, 2 séries d'échantillons ont été réalisées. Les échantillons appartenant à la 1<sup>ère</sup> série d'échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions de dépôt (énergie de laser et température de dépôt) que les échantillons non enrichis. Nous avons ainsi réalisé 3 échantillons différents en changeant la pression de dépôt. Ces conditions sont données dans le tableau 2-5.

Paramètres	Valeur
Fréquence du laser (Hz)	10
Energie du laser (mJ)	26
Fluence (J/cm <sup>2</sup> )	1,3
Distance cible – substrat (cm)	5
Température du substrat (°C)	400
Atmosphère de dépôt	O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>
Pression (mbar)	0,02 ; 0,04 ; 0,5

Tableau 2-5 : Récapitulatif des conditions de dépôt des échantillons enrichis en <sup>57</sup>Fe appartenant à la 1<sup>ère</sup> série.

Des échantillons ont également été réalisés en augmentant à 600°C la température de chauffage du substrat lors des dépôts. D'autres essais ont été réalisés en augmentant l'énergie du laser (40 mJ, 50

mJ et 60 mJ). Les échantillons réalisés à 60 mJ constituent la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons enrichis en <sup>57</sup>Fe. Les conditions d'élaborations sont données dans le tableau 2-6.

Paramètres	Valeur
Fréquence du laser (Hz)	10
Energie du laser (mJ)	60
Fluence (J/cm <sup>2</sup> )	3
Distance cible – substrat (cm)	5
Température du substrat (°C)	400
Atmosphère de dépôt	O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>
Pression (mbar)	0,02 ; 0,04 ; 0,5

Tableau 2-6 : Conditions de dépôt des échantillons enrichis en <sup>57</sup>Fe appartenant à la 2<sup>ème</sup> série.

### III.3. Récapitulatif des couches minces obtenues

Le tableau 2-7 contient toutes les couches minces réalisées lors de cette thèse : les échantillons non dopés ; les échantillons de ferrite de cobalt dopés aux différents éléments de terres rares (10%, 20% et 30%) et pour finir les couches minces enrichies en <sup>57</sup>Fe.

Cible utilisée	Energie du laser (mJ)	Pression de dépôt (mbar)	Température de dépôt (°C)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	26	0,01	400
		0,02	
		0,03	
		0,04	
		0,05	
		0,1	
		0,2	
		0,5	
		1	
		0,1	500
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Gd 10%	26	0,01	400
		0,02	



		0,05	
		0,075	
		0,1	
		1	
		0,1	500
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Gd 20%</b>	26	0,01	400
		0,05	
		0,1	500
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Nd 10%</b>	26	0,01	400
		0,05	
		0,1	500
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Sm 10%</b>	26	0,01	400
		0,05	
		0,1	500
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Tb 10%</b>	26	0,01	400
		0,05	
		0,1	500
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Dy 10%</b>	26	0,01	400
		0,05	
		0,1	500
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Dy 20%</b>	26	0,005	400
		0,1	
		0,01	500
		0,02	
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Er 10%</b>	26	0,01	400
		0,05	
		0,1	500
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Er 20%</b>	26	0,01	400
		0,05	
60	0,01		
	0,05		
		0,01	

<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Er 30%</b>	60	0,05	400
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> enrichi en <sup>57</sup> Fe	26	0,02	400
		0,04	
		0,5	
	40	0,02	600
		0,04	
		0,5	
	50	0,02	400
		0,02	
		0,04	
	60	0,02	400
		0,04	
		0,5	

Tableau 2-7 : Couches minces élaborées dans le cadre de cette thèse pour les échantillons de CFO non dopés, dopés au TR et enrichis en <sup>57</sup>Fe.

Les compositions ont été vérifiées quantitativement par analyse dispersive en énergie (EDX) au microscope électronique à balayage. Les rapports fer sur cobalt en fonction de la pression de dépôt des échantillons de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopé sont présentés en figure 2-29.

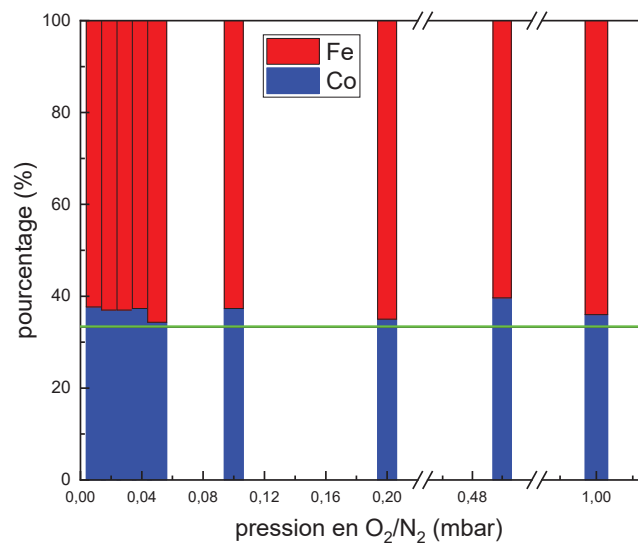


Figure 2-29 : Proportions de fer et de cobalt des échantillons non dopés aux différentes pressions ; la ligne horizontale verte correspond à la composition attendue.

On note une légère sur-stœchiométrie en cobalt pour la grande majorité des échantillons, excepté pour le matériau fait à 0,05 mbar donc à une pression intermédiaire. En tenant compte de l'incertitude des valeurs de composition données au MEB (de l'ordre de 5% sur la valeur mesurée) et de la difficulté de quantifier l'oxygène, on peut aisément supposer que les échantillons ont la même composition avec le rapport fer/cobalt équivalent à 2 comme attendu. La figure 2-30 présente les compositions chimiques des différentes couches minces dopées aux éléments de terres rares.

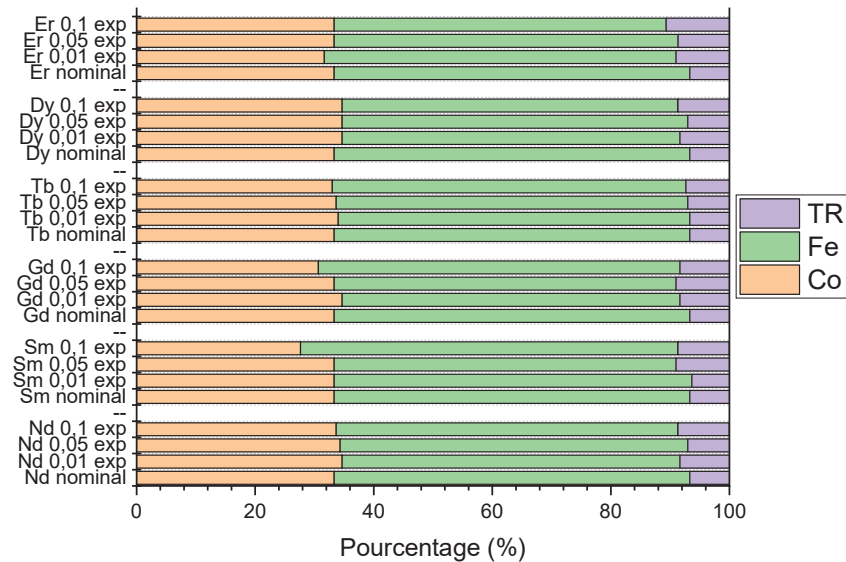


Figure 2-30 : Figure donnant les compositions obtenues pour les échantillons dopés à 10% aux 3 pressions de dépôt et pour les 6 terres rares testées.

On voit sur le graphique 2-30 des variations de compositions pour certains échantillons par rapport à la teneur de 10% en élément de terre rare attendue dans le ferrite de cobalt. L'échantillon dopé au samarium déposé à haute pression de dépôt par exemple ne contient pas assez de cobalt. Les compositions des couches minces déterminées par EDX présentent en général une assez large barre d'erreur car il est difficile de quantifier les éléments. La tension d'accélération notamment va beaucoup jouer sur les compositions obtenues. Une tension élevée implique qu'il y a plus de chance de voir le substrat entraînant de ce fait de potentiels effets de charge et une erreur importante dans la quantification des différents éléments en présence. A l'inverse une tension d'accélération trop faible ne permettra pas de sonder toute l'épaisseur de la couche donnant également lieu à une erreur plus ou moins importante de la quantification des éléments. Les compositions des couches enrichies en  $^{57}\text{Fe}$  ont également été vérifiées et le rapport fer/cobalt est celui attendu.

## IV. Conclusion

Toutes les cibles réalisées dans le cadre de cette thèse ont été élaborées en utilisant la méthode céramique. Il a fallu dans un premier temps optimiser cette méthode de synthèse à notre matériau le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Dans ce but, les poudres commerciales de départ ont été vérifiées pour obtenir des oxydes purs qui vont servir de précurseurs et le solvant optimal pour l'étape d'attrition a été choisi. L'efficacité du broyage par attrition a ensuite été vérifiée par microscopie électronique à balayage et mesures granulométriques.

Les caractérisations par diffraction des rayons X réalisées sur les cibles de CFO dopé aux éléments de terres rares a permis d'observer que sous forme massive, le matériau est biphasé. Pour toutes les cibles dopées, une phase de CFO a été observée ainsi qu'une phase pérovskite contenant l'élément de terre rare

de type  $\text{TRFeO}_3$ . Ces résultats montrent qu'en massif, il est très difficile d'insérer un élément lanthanide dans la structure du ferrite de cobalt ce qui justifie l'élaboration de couche mince par PLD pour réaliser le dopage du ferrite de cobalt par des éléments de terres rares. La microscopie électronique à balayage a également permis de vérifier que la densité des cibles est suffisante pour être utilisée dans l'élaboration des couches minces par ablation laser pulsé.

1. Barreca, D. *et al.* Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition. *Chem. Mater.* **13**, 588–593 (2001).
2. Hyde, B. G. Rare Earth Research, vol.3. 583 (1966).
3. Alper, A. M. *High Temperature Oxides: Oxides of Rare Earths, Titanium, Zirconium, Hafnium, Niobium and Tantalum.* (Elsevier, 2013).
4. Eyring, L. *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths.* (Elsevier, 2013).
5. Hunter, R. J. *Zeta potential in colloid science. Principles and applications.* (Academic Press, 1981).
6. Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D. & Haussonne, J.-M. Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1017–1021 (1999).
7. Roulland, F., Lefevre, C., Thomasson, A. & Viart, N. Study of  $Ga_{2-x}Fe_xO_3$  solid solution: Optimisation of the ceramic processing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 1029–1035 (2013).
8. Vickers, D., Archer, L. A. & Floyd-Smith, T. Synthesis and characterization of cubic cobalt oxide nanocomposite fluids. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **348**, 39–44 (2009).
9. fiche JCPDS n°00-022-1086.
10. Evain, M. *U-Fit, a cell parameter refinement program.* (1992).
11. Poix P. Sur une méthode de détermination des distances cation-oxygène dans les oxydes mixtes à structure spinelle, application des valeurs à quelques cas particuliers. *Bull Soc Chim Fr* **2**, 1085 (1965).
12. Dijkkamp, D. *et al.* Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high  $T_c$  bulk material. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 619–621 (1987).
13. Benning, L. G. & Waychunas, G. A. Nucleation, Growth, and Aggregation of Mineral Phases: Mechanisms and Kinetic Controls. in *Kinetics of Water-Rock Interaction* (eds. Brantley, S. L., Kubicki, J. D. & White, A. F.) 259–333 (Springer New York, 2008). doi:10.1007/978-0-387-73563-4\_7
14. Lefevre, C. *et al.* Stabilization of scandium rich spinel ferrite  $CoFe_{2-x}Sc_xO_4$  ( $x \leq 1$ ) in thin films. *J. Solid State Chem.* **232**, 118–122 (2015).
15. Sayed Hassan Rodaina. Intérêt du ferrite de cobalt dans les dispositifs magnéto-résistifs : étude structurale et magnétique de bicouches  $CoFe_2/CoFe_2O_4$  élaborées par ablation laser. (2007).
16. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).

---

Chapitre 3 :  
Méthodes de caractérisation des  
couches minces

---



Ce chapitre présente les différentes méthodes et dispositifs utilisés dans la caractérisation des films minces élaborés lors de cette thèse.

## I. Caractérisations structurales

### I.1. Diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée en parallèle de l'élaboration des couches minces car cette méthode nous permet d'attester de la cristallisation du matériau. Si le matériau n'est pas cristallisé, cela signifie que l'élaboration n'a pas été réalisée dans les bonnes conditions (de température, de pression ou encore de fluence) ce qui nécessite donc une phase d'optimisation des conditions de dépôt. Cette caractérisation a été réalisée sur un Rigaku SmartLab équipé d'une anode tournante de cuivre ( $\lambda = 0,154056$  nm).

#### I.1.a. Réflectométrie

La réflectométrie est utilisée, dans un premier temps, pour déterminer l'épaisseur d'un matériau en couche mince ainsi que sa densité et sa rugosité. Une mesure de diffraction en incidence rasante est réalisée pour observer les interférences entre le faisceau réfléchi au niveau de l'interface film / substrat et également au niveau de l'interface film / air. Ces interférences vont apparaître sous la forme d'oscillations appelées franges de Kiessig. La détermination des caractéristiques du matériau se fait par l'ajustement de la courbe expérimentale avec un modèle. Cet affinement est réalisé avec le logiciel GlobalFit, fourni par la société Rigaku. La période des oscillations va nous renseigner sur l'épaisseur du film tandis que leur amplitude va permettre d'obtenir des indications sur la densité et sur la rugosité de la couche mince. Un exemple de courbe que l'on peut obtenir est donnée sur la figure 3-1.

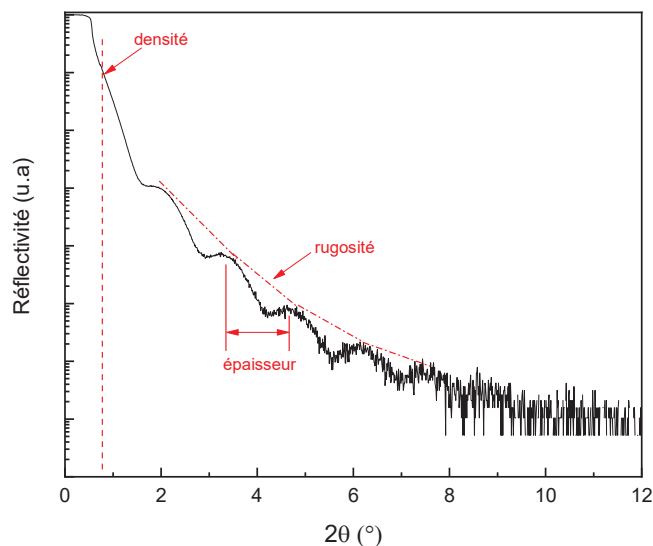


Figure 3-1 : Exemple d'une courbe de réflectométrie obtenue sur les couches minces.



L'avantage de cette technique de détermination de l'épaisseur, comparée à la technique par transmission optique par exemple, est qu'elle ne nécessite pas de préparation en amont de l'échantillon et qu'elle n'a pas d'effet destructeur sur celui-ci. Elle ne nécessite pas non plus l'utilisation d'une référence comme le requiert la mesure par fluorescence X. Il est également possible avec cette approche de caractériser des films opaques et qui sont constitués de plusieurs couches.

### 1.1.b. Diffraction en mode $\theta$ - $2\theta$

La loi fondamentale de la diffraction des rayons X est la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda$$

Elle relie la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  entre les plans de la famille  $\{hkl\}$ , à l'angle d'incidence  $\theta$ , du faisceau de rayons X et à la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau.

Une mesure de diffraction en mode  $\theta$ - $2\theta$  correspond à une mesure en mode symétrique, c'est-à-dire le long de la normale des plans de diffraction du matériau. La figure 3-2 schématise le dispositif de ce mode de mesure où l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident est égal à l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau diffracté.

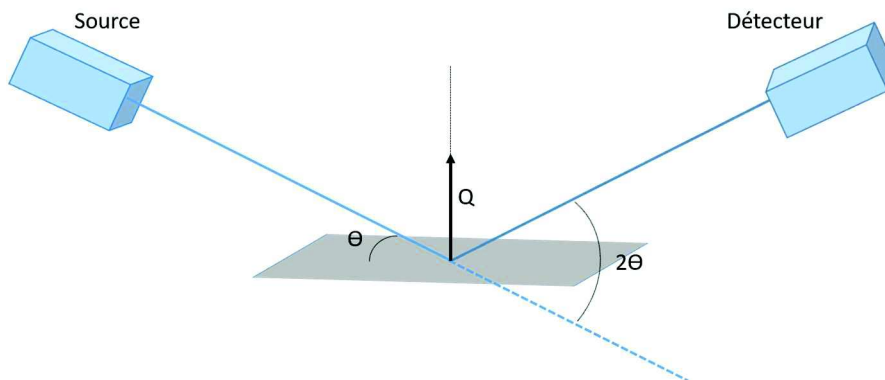


Figure 3-2 : Schéma de la configuration en mode symétrique.

Le vecteur de diffraction  $Q$  étant normal à la surface de l'échantillon, le diffractogramme ne nous renseigne que sur les plans parallèles à la surface. Ce mode va donc nous donner des informations sur la direction de croissance du matériau sur le substrat, c'est-à-dire sur le paramètre de maille hors du plan de la couche mince. Un pic supplémentaire peut être observé sur certains des diffractogrammes présentés dans ce manuscrit. Ce pic qui se situe à environ  $44^\circ$  provient du support de l'appareil de mesure. Il est d'autant plus intense que la taille de l'échantillon analysé est petite. La figure 3-3 représente le diffractogramme obtenu sur le porte échantillon.

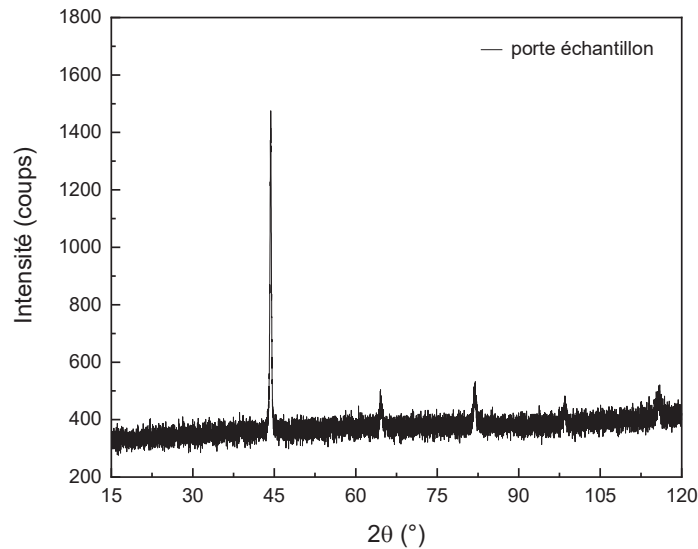


Figure 3-3 : Diffractogramme obtenu sur le porte échantillon.

#### I.1.c. Phi-scan

Des  $\phi$ -scan sont également réalisés sur nos échantillons. Ce mode de mesure consiste à suivre l'intensité d'une réflexion (donc à des angles  $2\theta$  et  $\omega$  fixes) avec la rotation à  $360^\circ$  de l'échantillon autour de sa normale. Il permet ainsi de déterminer les orientations préférentielles du matériau et également de caractériser les relations d'épitaxie entre le film mince et le substrat.

#### I.1.d. Cartographie du réseau réciproque

Pour connaître les paramètres de maille dans le plan de la couche il est nécessaire de se placer dans le réseau réciproque et de réaliser des cartographies de ce réseau réciproque ou RSM (pour Reciprocal Space Maps). Cela consiste à trouver une réflexion particulière qui va nous renseigner sur les paramètres de maille dans le plan et de déplacer la normale aux plans sondés d'un angle  $\Psi$ . Cette configuration est représentée sur la figure 3-4.

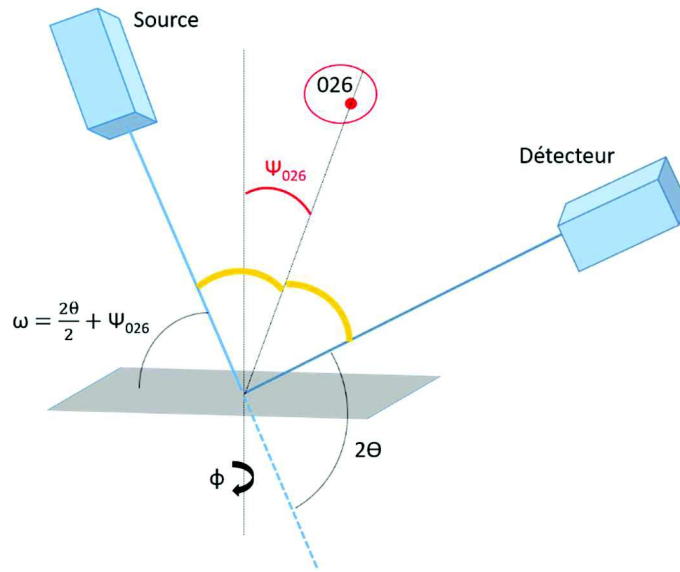


Figure 3-4 : Schéma de la configuration asymétrique pour mesurer la cartographie autour du nœud 026.

Cette mesure se fait donc dans un mode asymétrique où l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon est noté  $\omega$ . Une cartographie consiste donc en une succession de  $\omega - 2\theta$  scans à différentes valeurs de  $\Psi$  autour de la position théorique d'une réflexion. On obtient alors une cartographie en 2 dimensions dont on peut déterminer 2 composantes : une dans le plan  $Q_x$  et une autre hors du plan  $Q_z$  à partir des relations suivantes :

$$Q_x = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \sin(\Psi) \qquad Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \cos(\Psi)$$

Les composantes  $Q_x$  et  $Q_z$  sont inversement proportionnelles aux paramètres de maille dans et hors du plan respectivement.

## 1.2. Diffraction résonante des rayons X

Les mesures par diffraction des rayons X ont été menées à la longueur d'onde du cuivre ( $\lambda = 0,154056$  nm) pour laquelle l'énergie est éloignée des fréquences propres des atomes mis en jeu. Lorsque l'énergie des photons incidents est voisine d'une énergie propre d'un élément c'est-à-dire au seuil de l'élément, il se produit une résonance et la diffraction devient anormale. Dans ces conditions et en considérant les facteurs anormaux, le facteur de diffusion atomique généralement constitué de la contribution de Thomson, prend la forme complexe suivante :

$$f(\theta, \lambda) = f_0 \left( \frac{\sin\theta}{\lambda} \right) + f'(\lambda) + if''(\lambda)$$

Bien que les termes additionnels, dit « anomaux », soient toujours présents, ils n'ont une variation importante de leurs valeurs qu'au voisinage d'un seuil d'absorption comme on peut l'observer sur la figure 3-5 dans le cas des atomes de fer et de cobalt. D'un point de vue schématique,  $f''$  est lié à l'absorption dans le matériau alors que  $f'$  est un terme de dispersion.

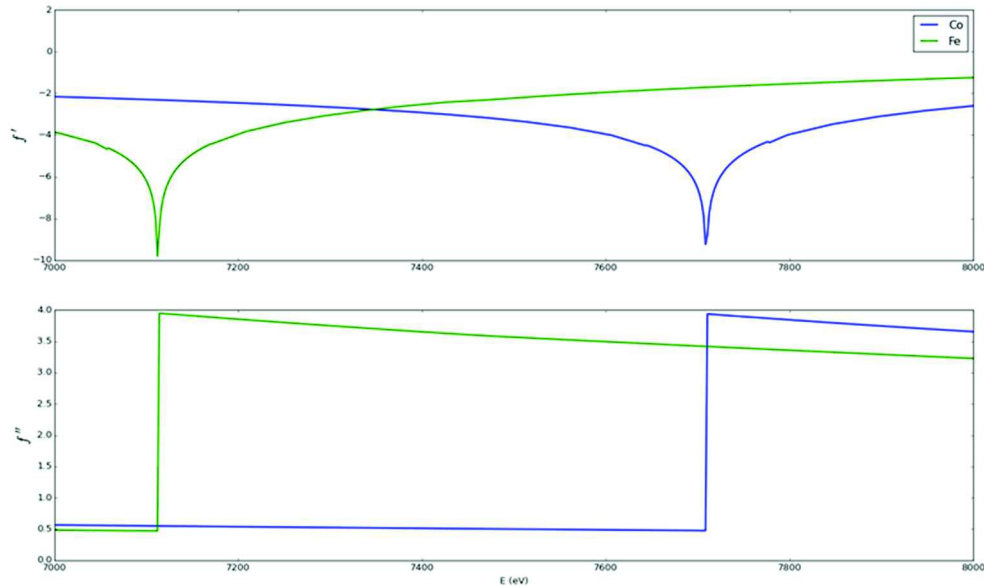


Figure 3-5 : Variation des facteurs anomaux en fonction de l'énergie des atomes libre du cobalt (en bleu) et du fer (en vert) entre 7 keV et 8 keV <sup>1</sup>.

Les expériences de diffraction résonante (ou diffraction anormale) ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne D2AM en collaboration avec Stéphane Grenier, Nils Blanc et Nathalie Boudet. La figure 3-6 présente le dispositif utilisé.

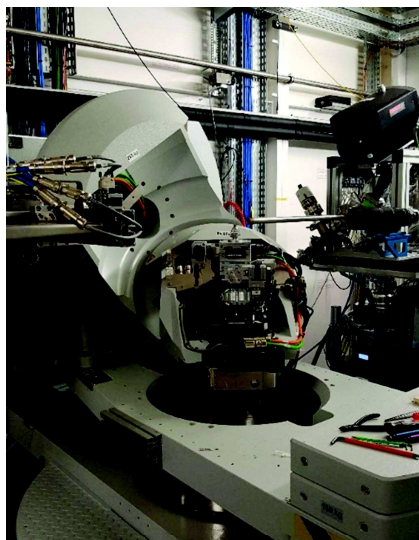


Figure 3-6 : Dispositif utilisé sur la ligne D2AM au synchrotron de Grenoble.

Après avoir déterminé la matrice d'orientation du composé (qui transforme le nœud  $hkl$  demandé en angles du diffractomètre  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $2\theta$ ), différents nœuds du réseau réciproque sont enregistrés dans une gamme d'énergie centrée sur les seuils des atomes à analyser. Les nœuds sur lesquels se focaliser ont été sélectionnés préalablement à partir de simulations effectuées en utilisant le code FitREXS <sup>2</sup>.

L'observation d'un signal au seuil d'un élément dopant permet notamment de prouver son insertion à l'intérieur de la structure du matériau. Des expériences de ce type ont été réalisées pour montrer l'insertion de nickel dans des échantillons en couches minces de  $\text{GaFeO}_3$  <sup>3</sup>. Outre la mise en évidence d'éléments au sein d'une structure, cette technique permet également de déterminer la structure du matériau : la position des atomes et leurs distributions par ajustement des spectres expérimentaux. Ce processus d'affinement passe au préalable par l'extraction des facteurs anomaux  $f'$  et  $f''$  à partir des spectres de fluorescence.  $f''$  s'obtient en ajustant les valeurs de la fonction :

$$f''(E) = \text{fluo} \times E$$

aux valeurs de Sasaki, qui a tabulé les valeurs des termes anomaux <sup>1</sup>.  $f'$  se déduit ensuite par transformation de Kramers-Kronig de  $f''$  selon la relation :

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x f''(x)}{x^2 - E^2} dx .$$

## II. Techniques de caractérisation par microscopie

La caractérisation structurale de nos matériaux s'accompagne également de caractérisations par microscopie. Dans le cadre de cette thèse, 3 techniques différentes ont été utilisées : la microscopie électronique à balayage couplée à de l'analyse chimique ; la microscopie électronique en transmission couplée à une technique d'analyse EELS et la microscopie à force atomique.

### II.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) se base sur l'interaction électrons-matière (figure 3-7) pour visualiser et produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électrons primaires va être envoyé sur l'échantillon, en balayant sa surface, créant ainsi une interaction avec le faisceau qui va engendrer une émission de particules ou de rayonnements : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger ou encore des rayons X. Chacune de ces émissions va apporter une information différente sur l'échantillon.

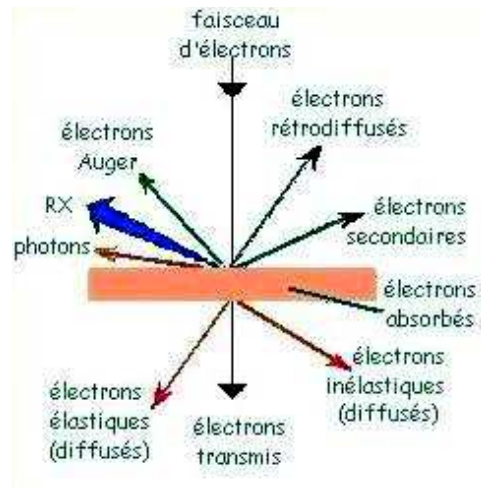


Figure 3-7 : Principe de la microscopie électronique à balayage.

Quand un électron primaire du faisceau peut transmettre une partie de son énergie à un électron faiblement lié à la bande de conduction de l'atome, cet électron va être éjecté créant ainsi l'émission d'un électron secondaire. Les électrons secondaires vont avoir une faible énergie (50 eV environ) qui vont pouvoir être facilement déviés et donc collectés en grande quantité, permettant ainsi l'obtention d'images de très bonne résolution avec un faible ratio signal sur bruit. Ces électrons provenant des couches superficielles de l'échantillon, la collecte des électrons secondaires nous renseigne sur la topographie de l'échantillon analysé.

Pour avoir des informations sur les phases en présence, et donc sur le contraste, ce sont les électrons rétrodiffusés qu'il faut collecter. Ces électrons proviennent de l'interaction entre le faisceau primaire et le noyau des atomes du matériau. Ces électrons, ne perdant pas beaucoup de leur énergie initiale, vont avoir une énergie importante de l'ordre de 30 keV ce qui va permettre de récupérer des informations des couches plus profondes du matériau. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des éléments : les atomes lourds (possédants plus de protons) vont émettre plus d'électrons que les atomes légers. Les électrons rétrodiffusés vont permettre la distinction de phases où les phases constituées d'atomes lourds ressortiront plus claires sur l'image.

En fonction des informations que l'on veut sur l'échantillon, plusieurs modes sont accessibles et dépendent du type d'électrons récupérés. Le mode LEI (pour Lower Electron Image) va permettre la détection simultanée des électrons secondaires et rétrodiffusés avec des proportions qui vont varier en fonction de la tension d'accélération appliquée. A haute tension d'accélération, ce sont les électrons rétrodiffusés qui sont récupérés en plus grande proportions et inversement, à faible tension d'accélération, ce sont les électrons secondaires qui sont majoritairement collectés permettant ainsi, par ce mode, d'obtenir des informations sur le relief de l'échantillon. Le mode SEI (pour Second Electron Image) ne récupère que les électrons secondaires et vont permettre d'avoir une bonne définition des contours de la surface. Le dernier mode possible, est le mode COMPO qui, comme son nom l'indique, permet de déterminer la composition de l'échantillon en ne récupérant que les électrons rétrodiffusés qui sont sensibles au numéro atomique et vont permettre de faire apparaître différents contrastes correspondant à des phases de compositions différentes.

Pour l'étude de la morphologie des échantillons, 2 microscopes électroniques à balayage ont été utilisés : un microscope JEOL 6700F avec une source à émission de champ (figure 3-8a) et un Gemini SEM 500 de marque ZEISS avec une source Schottky à émission de champ (figure 3-8b).

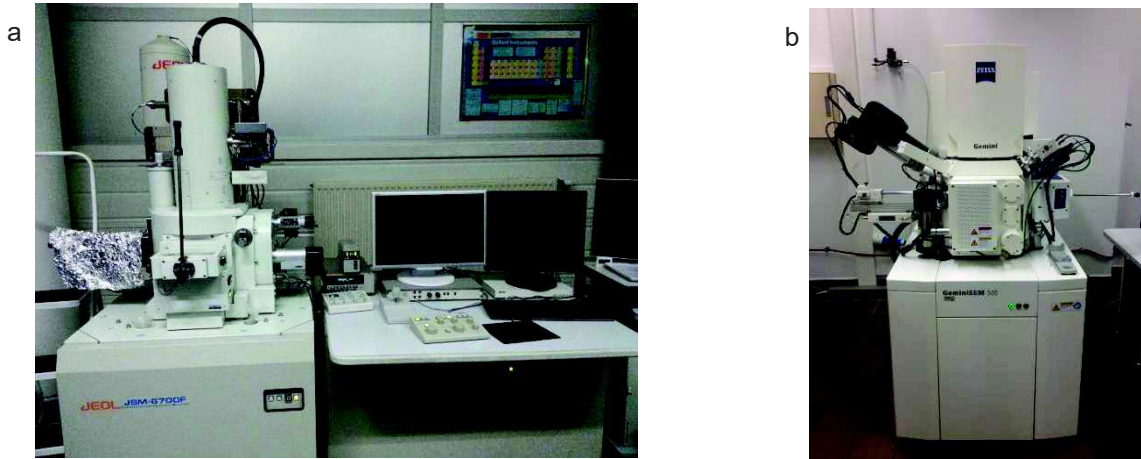


Figure 3-8 : Microscopes utilisés pour la caractérisation des matériaux a) le microscope JEOL et b) le ZEISS.

Ces 2 dispositifs sont couplés à un dispositif d'analyse dispersive en énergie EDX (pour Energy Dispersive X-Ray Spectrometry). L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes constitutifs du matériau sont propres à chaque élément chimique. En mesurant l'intensité du signal en fonction de l'énergie, il est donc possible de déterminer qualitativement les éléments présents dans le matériau avec une erreur de l'ordre de 5% sur la valeur mesurée.

La microscopie électronique à balayage est utilisée, dans le cadre de cette thèse, sur les couches minces réalisées mais également sur les matériaux massifs c'est-à-dire les matériaux qui vont servir de cible pour l'élaboration des films minces.

## II.2. Microscope électronique en transmission

Pour la caractérisation chimique et structurale des films minces à l'échelle atomique, la microscopie électronique en transmission (MET) a également été utilisée. Cette technique repose sur l'obtention d'une image ou d'un cliché de diffraction, obtenu par interaction entre l'échantillon et un faisceau d'électrons le traversant. Elle permet une information locale sur la structure du matériau à l'échelle de l'Angström, la détermination des défauts structuraux mais aussi des caractéristiques de l'échantillon comme son épaisseur, sa croissance, la qualité de l'interface substrat / film et la contrainte que peut présenter le matériau sur le substrat. Contrairement à la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique en transmission nécessite une préparation très minutieuse des échantillons afin d'obtenir une épaisseur très faible de l'échantillon (environ 50 nm), qui permettra ainsi au faisceau d'électrons de le traverser.

La préparation des échantillons a été réalisée en vue transverse, c'est-à-dire de côté, pour observer l'interface substrat / film et la contrainte exercée par le substrat sur le film. La première étape est une étape de découpe réalisée à l'aide d'une scie à fil diamanté, pour obtenir un échantillon de dimension 5x3 mm<sup>2</sup>. On recoupe ensuite cet échantillon en 2 parties égales que l'on colle l'une sur l'autre côté couche à l'aide d'une colle époxy (M-Bond 610 Adhesive). L'échantillon est placé dans une étuve à 150°C pendant 1h pour polymériser la colle. Le fait de coller les échantillons en vis-à-vis permet, d'une part de doubler la surface d'échantillon observable au microscope et d'autre part de protéger la couche pour l'étape de polissage mécanique qui suit. Le polissage mécanique est réalisé grâce à une polisseuse semi-automatique, de modèle Allied MultiPrep System, à l'aide de disque de polissage constitués d'une matrice de polymère contenant des grains de diamant. Plusieurs disques sont utilisés avec des grains de diamètres décroissants à mesure que l'échantillon est aminci. Le polissage mécanique se fait jusqu'à une épaisseur finale inférieure à 30 µm pour le substrat de MgO. Pour réduire encore son épaisseur, une étape d'amincissement par bombardement ionique est nécessaire. Après le polissage mécanique, une rondelle de cuivre est collée à la colle époxy sur l'échantillon le rendant ainsi manipulable pour l'insérer dans l'amincisseur ionique qui est un PIPS (Precision Ionic Polishing System de marque Gatan). Ce dispositif est constitué de 2 canons qui vont pouvoir envoyer avec une tension d'accélération de 5 kV (au départ) des ions Ar<sup>+</sup> par le haut et par le bas pour percer l'échantillon. La rotation de l'échantillon permet une attaque homogène de l'échantillon. La tension d'accélération sera dans un deuxième temps plus faible, de l'ordre de 2 kV, pour limiter l'amorphisation de la surface de l'échantillon lors du bombardement. La zone observée au microscope va donc se limiter aux bords du trou où le matériau sera le plus mince. Pour réduire la dimension des zones observables, un angle d'incidence de 4° est donné aux canons. La préparation des échantillons est schématisée sur la figure 3-9.

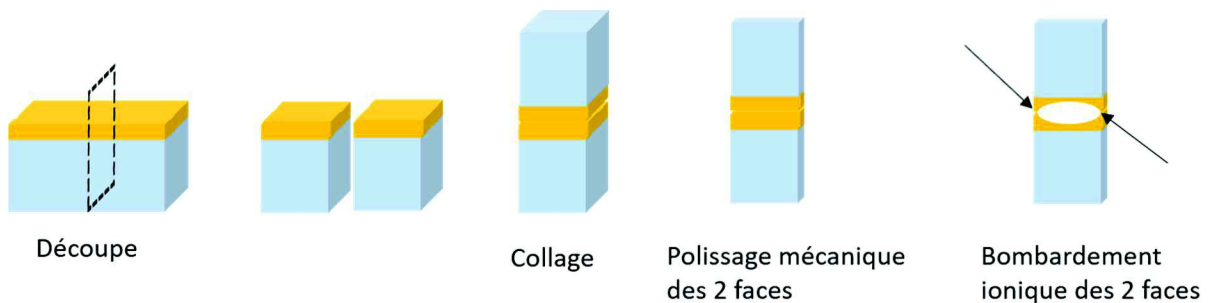


Figure 3-9 : Schéma des étapes de préparation des échantillons pour le MET.

Des échantillons ont également été préparés en utilisant un faisceau ionique focalisé ou FIB (pour Focused Ion Beam). Cette méthode de préparation d'échantillons permet de réaliser des sections transversales à un endroit choisi de l'échantillon et d'obtenir des zones minces étendues (plusieurs microns). Au préalable, le dépôt d'une couche de carbone et d'une couche de platine permet de protéger la couche du matériau déposé lors de l'abrasion. Un faisceau d'ions gallium de forte énergie (15 kV) est ensuite focalisé sur l'échantillon pour abraiser des zones de la couche mince jusqu'à atteindre une épaisseur de l'ordre de 50 nm. La préparation des échantillons par FIB a été effectuée au Service de Microscopie de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille (UMR 8520).



Le microscope utilisé pour la caractérisation des échantillons est un JEOL 2100FS équipé du mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons ou spectromètre EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Le mode STEM permet d'obtenir une image par balayage du faisceau sur l'échantillon (comme dans un microscope électronique à balayage). La spectroscopie de perte d'énergie permet de déterminer la composition chimique du matériau mais également de pouvoir déterminer la valence des éléments en question et de remonter à leurs proportions. Le principe est de mesurer les pertes d'énergie caractéristiques d'électrons après diffusion inélastique des électrons par le matériau. Les valeurs d'énergie auxquelles ont lieu ces pertes vont être caractéristiques des atomes en présence. L'interprétation des images MET est réalisée grâce au logiciel DigitalMicrograph.

### II.3. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) est utilisée pour déterminer la topographie de la surface d'un échantillon et donc la rugosité des films minces. Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre les atomes d'une pointe avec les atomes de la surface de l'échantillon. Une pointe très fine est placée à l'extrémité d'un micro-levier flexible lié à un tube piézoélectrique qui va pouvoir se déplacer et ainsi balayer la surface de l'échantillon. Un rayon laser est réfléchi sur le levier et les déplacements du laser, donc de la pointe, sont détectés par un photodétecteur constitué de photodiodes. Le principe est schématisé en figure 3-10.

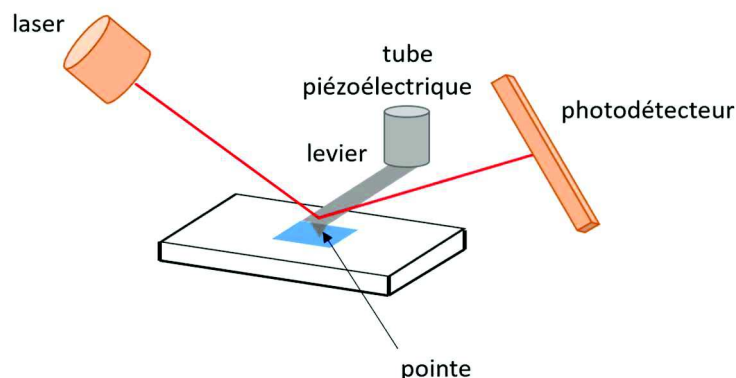


Figure 3-10 : Schéma de principe de l'AFM.

Dans le mode « contact », la pointe appuie sur l'échantillon et ce sont les forces de répulsion entre les électrons de la pointe et les électrons de l'échantillon qui vont faire dévier le levier. Dans le mode « tapping », la pointe n'est pas en contact direct avec la surface mais à quelques angströms et elle va vibrer à sa propre fréquence de résonance. Elle va donc avoir une certaine amplitude qui va décroître à cause des interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon ce qui va engendrer une modification dans la position du levier. Une mesure AFM consiste donc à balayer des zones de l'échantillon sur quelques micromètres carrés afin de déterminer son relief et sa rugosité.

Le microscope à force atomique utilisé est un Bruker Dimension Icon avec des pointes Nanosensors PPP-NCHR en silicium recouvertes d'aluminium portées à une résonance d'environ 330 kHz.

### III. Caractérisation par spectrométrie Mössbauer

Les expériences de spectroscopie Mössbauer ont été réalisées à l'Université de Rouen en collaboration avec Florian Appert et Jean Juraszek du Groupe de Physique des Matériaux (UMR 6634).

Cette méthode de spectroscopie non destructive se base sur l'absorption de rayons gamma par les noyaux des atomes d'un matériau sans effet de recul du noyau donc sans perte d'énergie. En étudiant les transitions entre les différents niveaux d'énergie de ces atomes, il est possible de déterminer l'environnement local de l'atome. La structure hyperfine des niveaux d'énergie du noyau est déterminée et elle est sensible aux perturbations engendrées par l'environnement chimique de l'atome ou encore la valence de l'élément.

Pratiquement, l'échantillon est exposé à un faisceau de rayons gamma et un détecteur mesure l'intensité transmise par l'échantillon. La source, fournissant un rayonnement d'énergie constante, est placée sur une tige qui va vibrer ce qui va permettre de déterminer la résonance de l'ensemble des transitions hyperfines par effet Doppler. La source émettrice doit être adaptée à l'isotope du composé étudié, pour l'étude du fer 57 par exemple la source utilisée est une source de cobalt 57 pour laquelle l'énergie des photons utilisés est 14,4 keV.

Cette méthode permet de déterminer les paramètres suivants : le déplacement isomérique ; l'interaction quadripolaire et le champ hyperfin. L'absorption résonante rend également compte quantitativement de la variété des sites cristallographiques et de leurs occupations. Le déplacement isomérique  $\delta$  (en mm/s) provient de l'interaction du noyau avec les électrons environnants et il va dépendre de l'environnement chimique ainsi que du degré d'oxydation de l'atome. Il se manifeste par un décalage du spectre par rapport au 0. Si l'élément étudié est présent dans l'échantillon sous différents états d'oxydation, son spectre sera constitué d'une superposition de composantes avec chacune une valeur de  $\delta$  précise. L'interaction quadripolaire  $\Delta$  (mm/s) correspond à la distance entre les raies du doublet quadripolaire et il témoigne de l'asymétrie de la densité de charge électronique au voisinage de l'atome. Le champ hyperfin  $B_{hf}$  (T) résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement magnétique ou un champ magnétique externe. De plus, il est possible de déterminer l'angle  $\beta$  qui est l'angle entre le faisceau gamma incident et le moment magnétique du fer, donc le champ hyperfin, qui va ainsi nous donner des informations sur l'anisotropie des échantillons. Chaque paramètre impactera différemment l'allure du spectre comme le montre la figure 3-11.

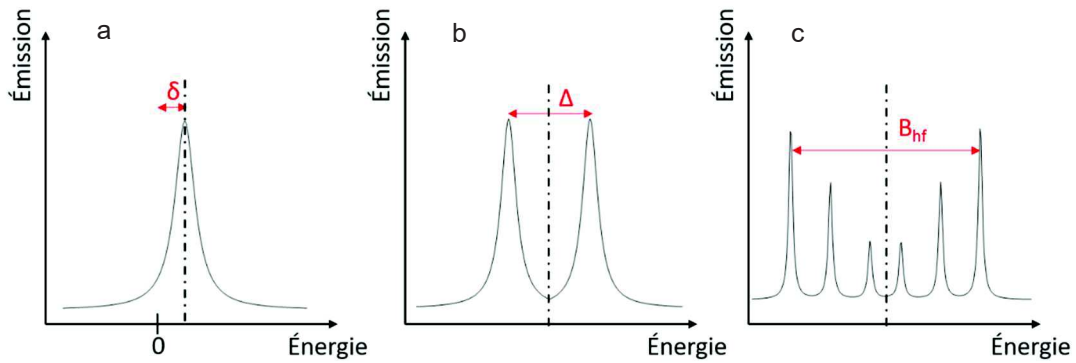


Figure 3-11 : Schématisation de a) le déplacement isomérique  $\delta$  ; b) de l'interaction quadripolaire  $\Delta$  et c) du champ hyperfin  $B_{hf}$  sur un spectre CEMS.

L'analyse des spectres Mössbauer se fait par ajustement de la structure hyperfine en utilisant le code Mosfit qui est la plate-forme graphique du programme nfit <sup>4</sup>.

## IV. Caractérisations magnétiques et électriques

Les dernières caractérisations réalisées sur nos échantillons sont la caractérisation de leurs propriétés magnétiques et électriques. Elles ont été réalisées par plusieurs techniques : la magnétométrie à gradient de champ alternatif et par magnétométrie SQUID pour ce qui est du magnétisme des échantillons et par mesure des courbes intensité / potentiel et mesure de résistivité par effet Hall pour ce qui est des propriétés électriques.

### IV.1. Caractérisations magnétiques

La détermination de l'anisotropie des échantillons, autrement dit des propriétés magnétiques, est capitale dans le cadre de cette thèse. Elle est déterminée au laboratoire à l'aide de 2 techniques différentes : par magnétométrie à gradient de champ alternatif et par magnétométrie SQUID.

#### IV.1.a. Magnétomètre à gradient de champ alternatif

Le magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM pour Alternating Gradient Field Magnetometer) est un dispositif permettant de mesurer les propriétés magnétiques d'échantillons sous forme de couche mince. L'échantillon, de dimension  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ , est fixé avec de la graisse sur une sonde en quartz. L'ensemble est placé entre 2 bobines créant ainsi un gradient de champ alternatif qui va faire vibrer

l'échantillon. On mesure ainsi l'amplitude d'oscillation de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué. Dans un premier temps, il est nécessaire de mesurer la sonde à vide, en parallèle et en perpendiculaire, pour ainsi retirer la contribution de la sonde de la mesure d'aimantation de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un Micromag Model 2900 AGM présenté en figure 3-12. Ce dispositif permet de réaliser des mesures à température ambiante en champ parallèle et en champ perpendiculaire par rapport à l'échantillon.

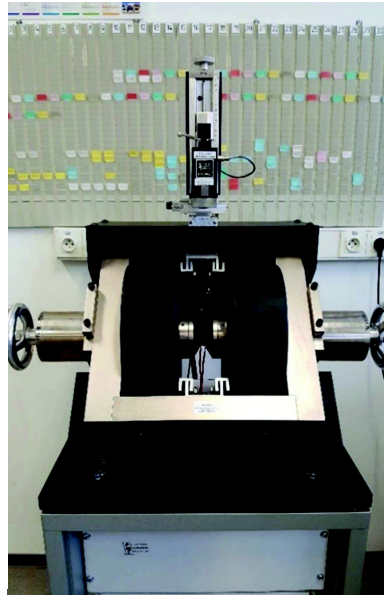


Figure 3-12 : AGFM utilisé au laboratoire.

Cette technique est très sensible, autorisant des mesures d'aimantation allant jusqu'à  $10^{-6}$  emu. Grâce à sa haute fréquence de résonance, le temps d'acquisition est considérablement réduit par rapport au magnétomètre SQUID de plusieurs heures à quelques minutes.

#### IV.1.b. Magnétomètre SQUID

Le magnétomètre SQUID (pour Superconducting QUantum Interference Device) permet de déterminer l'aimantation d'un échantillon en lui appliquant un champ magnétique externe. L'échantillon est placé à l'intérieur d'une paille en plastique donc avec un moment magnétique nul. L'ensemble est alors placé à l'extrémité d'une tige puis inséré dans le magnétomètre. La mesure consiste à déplacer l'échantillon entre des bobines sous l'application d'un champ magnétique homogène créée par un aimant supraconducteur. Le déplacement de l'échantillon va ainsi créer un flux de courant dans les bobines qui va permettre de remonter au flux magnétique. On suit ainsi l'aimantation du matériau en faisant varier le champ magnétique externe appliqué pour obtenir des cycles d'hystérèse.

Des mesures en parallèle et en perpendiculaire sont réalisées sur nos échantillons. En configuration parallèle, le champ magnétique est appliqué dans le plan de la couche mince alors qu'il est

appliqué hors du plan en configuration perpendiculaire. En comparant les résultats d'aimantation dans les 2 configurations, il est possible de déterminer l'axe d'aimantation préférentiel des différents échantillons.

Ce dispositif possède l'avantage de pouvoir réaliser des mesures magnétiques pour une large gamme de températures et pour des champs magnétiques pouvant atteindre la dizaine de Tesla. Celui utilisé au laboratoire est un SQUID MPMS-3 de chez Quantum Design pouvant atteindre des valeurs en champ magnétique de 7T.

## IV.2. Caractérisations électriques

Les mesures électriques de résistance en fonction de la température permettent de déterminer le caractère conducteur ou isolant d'un matériau. D'autres paramètres peuvent également être déterminés comme la densité des porteurs de charge et leurs mobilités.

Les caractérisations électriques des échantillons ont été réalisées au laboratoire GEMaC de l'Université de Versailles (UMR 8635) avec la collaboration de Ekaterina Chikoidze et Yves Dumont. Deux types de mesures différentes ont été réalisées : des courbes d'intensité en fonction du potentiel appliqué et des mesures de résistivité par effet Hall.

### IV.2.a. Caractérisation I-V

La caractérisation I-V en 2 points consiste à mesurer le courant passant à travers un échantillon en lui appliquant une tension en mode balayage. La tension appliquée varie de -200 V à +200 V et l'intensité du courant est mesurée tous les 10 V. Pour réaliser les mesures d'intensité en fonction du potentiel appliqué, un appareil Keithley 4200-SCS a été utilisé (présenté en figure 3-13). Le dispositif est couplé à un système de chauffage qui permet de mesurer des courbes intensité / potentiel à différentes températures.

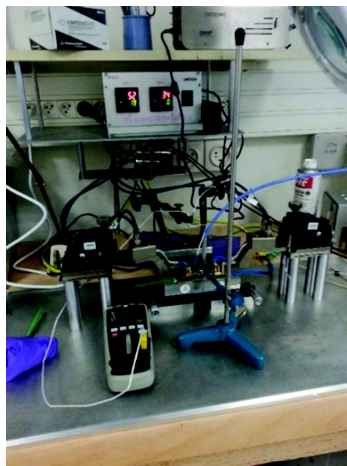


Figure 3-13 : Keithley 4200 SCS utilisé pour les mesures I-V.

#### IV.2.b. Mesure de résistivité par effet Hall

Des mesures de transport par effet Hall ont également été réalisées. Un système avec 4 contacts sur les bords de l'échantillon, de configuration Van der Pauw, a été utilisé. Pour cela il est nécessaire de connecter avec de la laque d'argent des fils d'or sur l'échantillon. L'échantillon est fixé sur un support en diamant car le diamant est un isolant électrique mais un conducteur thermique. L'ensemble est alors introduit dans un support en platine présentant des connexions sur lesquelles on va fixer les fils d'or connectés à l'échantillon. Le support d'échantillon est présenté en figure 3-14.



Figure 3-14 : Support en platine où est fixé l'échantillon.

L'échantillon, placé dans un champ magnétique homogène  $\vec{B}$  est parcouru par un courant  $\vec{I}$  à travers 2 contacts opposés et on mesure la tension  $U$  entre les 2 autres contacts. Sous l'action du champ magnétique, les porteurs de charges vont subir la force de Lorentz qui va dépendre de leur vitesse  $v$  et du champ magnétique appliqué selon la relation :

$$\vec{F}_{Lorentz} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$$

$q$  étant la charge en coulomb de la particule en mouvement.

Selon le signe de la charge (négative pour les électrons et positive pour les trous) les porteurs de charge vont être déviés créant ainsi une tension de Hall  $V_H$  que l'on mesure perpendiculairement à la direction d'application du champ magnétique et du courant.

Ce dispositif permet également de mesurer les valeurs de résistance  $R$  des échantillons dont on peut ensuite déterminer la résistivité  $\rho$ . La formule générale pour obtenir la résistivité à partir de la résistance est :

$$R = \rho * \frac{l}{S}$$

Pour des mesures en configuration Van der Pauw, on utilise plutôt la relation :

$$\rho = R * l$$

où  $l$  correspond à l'épaisseur de la couche. C'est cette dernière expression qui a ainsi été utilisée pour calculer la résistivité de nos échantillons.

Un dispositif a été mis au point dans le laboratoire GEMaC de l'Université de Versailles appelé « TORNADO ». Ce dispositif couple un système de mesures des propriétés physiques (PPMS pour Physical Properties Measurement System) à un appareil Keithley 4200-SCS qui permet d'atteindre des courants de  $10^{-10}$  A et des potentiels de 200 V. « TORNADO » permet de faire des mesures de résistivité et d'effet Hall se basant sur une configuration Van der Pauw d'échantillons de résistance de l'ordre de  $10^{10}\Omega$ . Il a ainsi été possible de déterminer les densités et les mobilités des porteurs de charges en fonction de la température.

1. Sasaki, S. *Anomalous scattering factors for synchrotron radiation users, calculated using Cromer and Liberman's method*. (National Lab. for High Energy Physics, 1984).
2. Lefevre, C. *et al.* Determination of the cationic distribution in oxidic thin films by resonant X-ray diffraction: the magnetoelectric compound  $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . *J. Appl. Crystallogr.* **49**, 1308–1314 (2016).
3. Demchenko, A. *et al.* Tuning the conductivity type in a room temperature magnetic oxide: Ni-doped  $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$  thin films. *RSC Adv* **6**, 28248–28256 (2016).
4. Varret, F. & Teillet J. Nfit program (unpublished). (1983).

---

Chapitre 4 :  
Caractérisation des couches minces  
de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---





Dans ce chapitre, nous présentons les caractérisations réalisées sur les couches minces de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  non dopé répertoriées dans le tableau 2-7. La diffraction des rayons X en mode symétrique et asymétrique nous a permis de déterminer la structure du CFO pour chacun de nos échantillons. L'épitaxie du CFO sur le substrat a été vérifiée en faisant des  $\Phi$ -scans et en observant l'interface film / substrat au microscope électronique en transmission. Les techniques de réflectométrie et de microscopie à force atomique nous ont permis d'étudier l'état de surface des échantillons. La distribution cationique au sein de la maille cristalline a également été étudiée par diffraction résonante au synchrotron de Grenoble. Des mesures de conductivité ont été menées sur nos échantillons et la valence du fer a été déterminée par spectrométrie Mössbauer sur 2 séries d'échantillons. Pour finir, les propriétés magnétiques des films minces sont déterminées. Tous les résultats de caractérisation réalisés sont mis en relation dans une partie discussion à la fin du chapitre.

## I. Caractérisation structurale des films minces

Les couches minces de ferrite de cobalt ont été caractérisées par diffraction des rayons X après leur élaboration pour déterminer l'influence de la pression de dépôt sur les propriétés structurales du matériau. Cette caractérisation a permis d'obtenir les paramètres de maille hors du plan et dans le plan.

### I.1. Détermination du paramètre de maille hors du plan - mesure en mode symétrique $\theta$ - $2\theta$

La première caractérisation par diffraction des rayons X est une mesure en mode symétrique  $\theta$ - $2\theta$ . Les diffractogrammes de 4 échantillons représentatifs de la série, obtenus pour les pressions de dépôt 0,01, 0,05, 0,5 et 1 mbar sont donnés en figure 4-1. Les franges de Pendellösung observées sur le fond continu des diffractogrammes attestent de la bonne qualité cristalline des couches <sup>1</sup>. Les 2 pics intenses (en rouge) à  $2\theta = 42,908^\circ$  et  $93,991^\circ$  correspondent aux réflexions (002) et (004) du substrat MgO en accord avec la fiche JCPDS 00-004-0829. Les pics visibles de part et d'autre des pics du substrat correspondent aux réflexions (004) et (008) du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dont les positions attendues sont schématisées par des traits pleins bleus. L'indexation des pics nous permet d'affirmer que le ferrite de cobalt croît selon la direction (001) sur le substrat MgO. Le ferrite de cobalt à l'état massif possède un paramètre de maille de  $8,392 \text{ \AA}$  ce qui correspond à des valeurs de  $2\theta$  respectives de  $43,06^\circ$  et  $94,50^\circ$  pour les réflexions (004) et (008). Le seul échantillon qui présente les pics à ces positions en  $2\theta$  est l'échantillon obtenu à 0,05 mbar (en rouge). Pour les autres échantillons, on observe un décalage des pics. L'échantillon obtenu à la pression la plus basse soit 0,01 mbar (en noir) voit ses pics décalés vers les petits angles de diffraction, ce qui correspond à une augmentation du paramètre de maille hors du plan. Pour les échantillons élaborés à plus hautes pressions, 0,5 mbar et 1 mbar (en bleu et vert, respectivement) les pics se décalent vers les grands angles indiquant une diminution du paramètre de maille hors du plan par rapport à la valeur du CFO massif <sup>2</sup>.

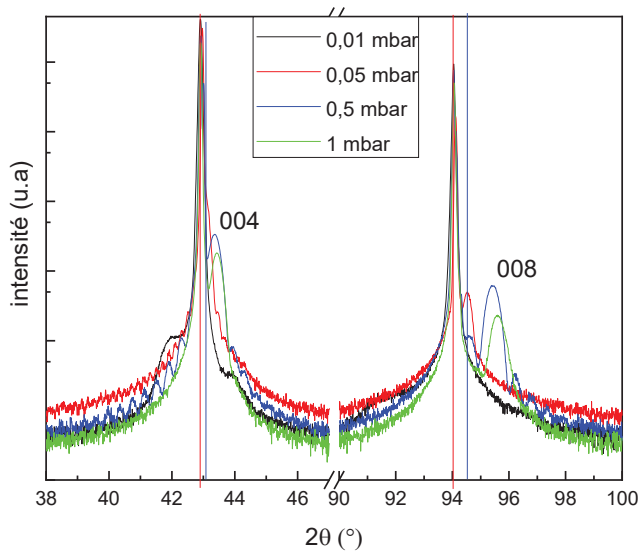


Figure 4-1 : Diffractogrammes obtenus pour 4 échantillons représentatifs de la série d'échantillons synthétisés ; les barres verticales rouges et bleues correspondent respectivement aux positions attendues des pics du substrat et du ferrite de cobalt

Les valeurs de paramètre de maille déterminées à partir des diffractogrammes en  $\theta$ - $2\theta$  sont données dans le tableau 4-1. Cette première caractérisation montre que la croissance des couches sur MgO est orientée selon la direction (001) et que le paramètre de maille hors du plan varie en fonction de la pression de l'atmosphère  $\text{O}_2/\text{N}_2$ . La valeur est plus faible que celle de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  massif pour des pressions supérieures à 0,05 mbar alors qu'elle est très largement supérieure pour des pressions très faibles.

Pression (mbar)	Paramètre de maille hors du plan (Å)
0,01	8,63
0,05	8,39
0,5	8,33
1	8,32

Tableau 4-1 : Valeurs du paramètre de maille hors du plan déterminés de façon quantitative grâce aux diffractogrammes.

## 1.2. Détermination de la relation d'épitaxie et des paramètres de maille dans le plan

Pour déterminer les paramètres de maille dans le plan, nous avons réalisé des cartographies du réseau réciproque. Cette méthode permet également d'obtenir des valeurs plus précises pour le paramètre de maille hors du plan. Des  $\Phi$ -scans ont été réalisés sur les nœuds (024) du substrat MgO et (026) du

ferrite de cobalt CFO pour 3 échantillons obtenus aux pressions 0,02 mbar, 0,04 mbar et 0,5 mbar. Ces  $\Phi$ -scans sont présentés en figure 4-2.

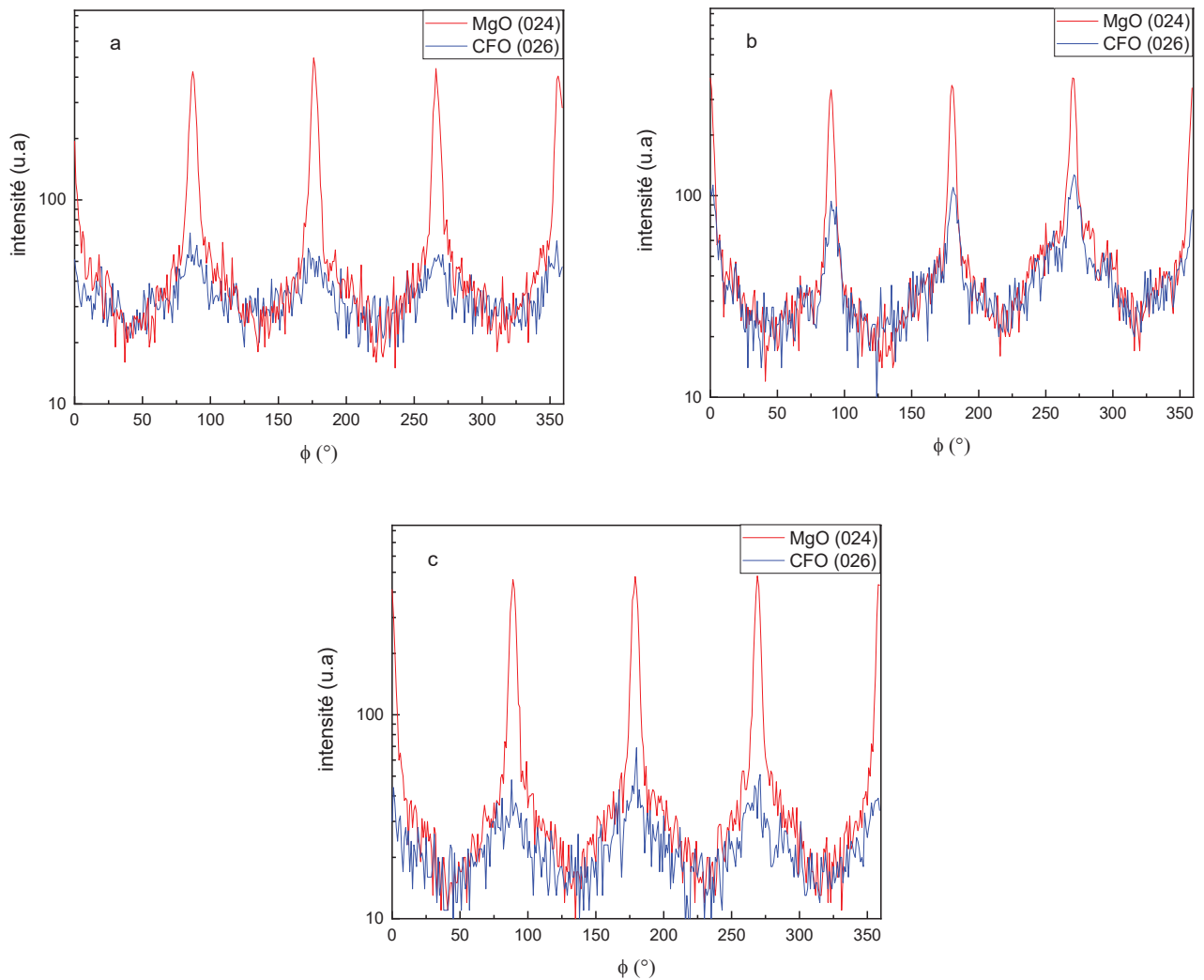


Figure 4-2 :  $\Phi$  scans sur les nœuds (024) du MgO en rouge et (026) du CFO en bleu pour les échantillons déposés à a) 0,02 mbar ; b) 0,04 mbar et c) 0,5 mbar.

Pour les 3 échantillons, on observe des maxima d'intensité des pics tous les  $90^\circ$ . La même périodicité est également observée pour le CFO en accord avec les axes de symétrie 4 du groupe d'espace  $Fd-3m$  du ferrite de cobalt. L'intensité des pics du CFO pour les 3 échantillons est néanmoins plus faible comparée à celle du substrat à cause de la différence d'épaisseur entre le MgO et le CFO,  $500 \mu\text{m}$  contre moins de  $100 \text{ nm}$  respectivement. Ces scans attestent de la croissance épitaxiale, cube sur cube, du ferrite de cobalt sur le MgO pour toutes les pressions testées. Pour déterminer les paramètres de maille dans le plan, 4 cartographies ont été réalisées aux 4 valeurs de  $\Phi$  déterminées sur les  $\Phi$ -scans.

Pour déterminer le paramètre de maille du CFO dans le plan de la couche, il est nécessaire de se positionner de façon asymétrique dans le réseau réciproque. On réalise ainsi des cartographies du réseau réciproque sur différents nœuds du CFO mais également du substrat MgO pour voir l'épitaxie du ferrite de cobalt sur le substrat. Le choix de la zone à utiliser découle de la superposition des réseaux réciproques du substrat et du ferrite de cobalt. La figure 4-3 représente les réseaux réciproques obtenus grâce au

logiciel de cristallographie CaRIne. Les zones vertes correspondent aux zones aveugles, qui sont des zones de l'espace réciproque qui ne sont pas mesurables par le détecteur à cause de la configuration de l'appareil.

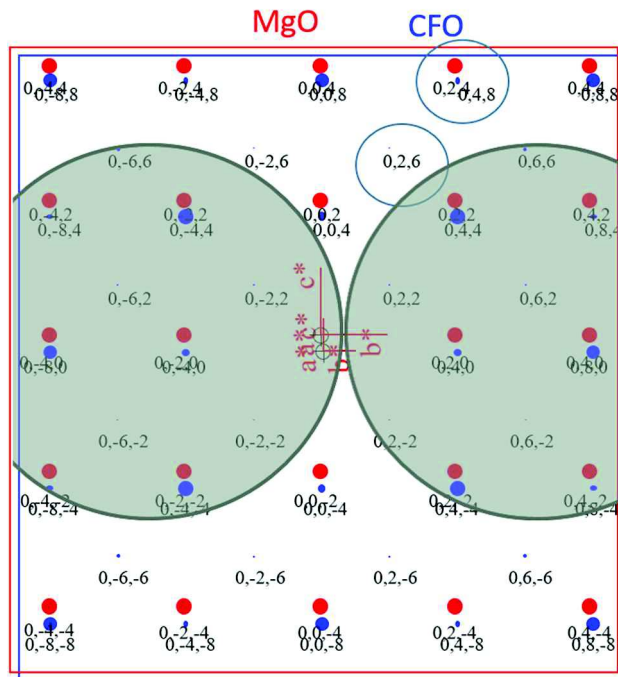


Figure 4-3 : Réseaux réciproques superposés du substrat MgO (en rouge) et du CFO (en bleu) ; les cercles verts correspondent à la zone aveugle.

On remarque ainsi une superposition de certains nœuds, notamment les nœuds (024) du MgO avec le nœud (048) du CFO. Cette zone de l'espace réciproque a donc été choisie pour observer la croissance du ferrite de cobalt sur l'oxyde de magnésium. Dans le reste du chapitre, cette zone sera définie comme la « zone 1 ». Pour déterminer les paramètres de maille du CFO, on se place sur un nœud isolé du CFO. Notre choix s'est porté sur le nœud (026) car, comme on peut le voir sur la figure 4-3, ce nœud est isolé par rapport aux nœuds du substrat et il est aisément accessible car hors de la zone aveugle. La zone mesurée autour du nœud (026) est dénommée « zone 2 ».

Des exemples des cartographies réalisées sur les 3 échantillons sont donnés dans le tableau 4-2. Pour chaque valeur de pression, des cartographies du réseau réciproque sont mesurées dans les 2 zones précédemment évoquées : la « zone 1 » et la « zone 2 ». L'axe des abscisses correspond à  $Q_x$  (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) et l'axe des ordonnées correspond au  $Q_z$  (en  $\text{\AA}^{-1}$ ).

A partir des valeurs de  $Q_x$  et  $Q_z$ , il est possible de remonter aux valeurs de paramètres de maille dans et hors du plan. En effet, la réflexion (026) nous donne accès aux composantes dans le plan ( $Q_x$ ) mais également hors du plan ( $Q_z$ ),  $Q_x$  étant égal à  $\frac{h}{a_x}$  et  $Q_z$  à  $\frac{l}{a_z}$ . En utilisant ces relations, on peut ainsi remonter aux paramètres de maille  $\mathbf{a}_x$  et  $\mathbf{a}_z$  avec :  $a_x = \frac{h}{|Q_x|}$  et  $a_z = \frac{l}{|Q_z|}$ .

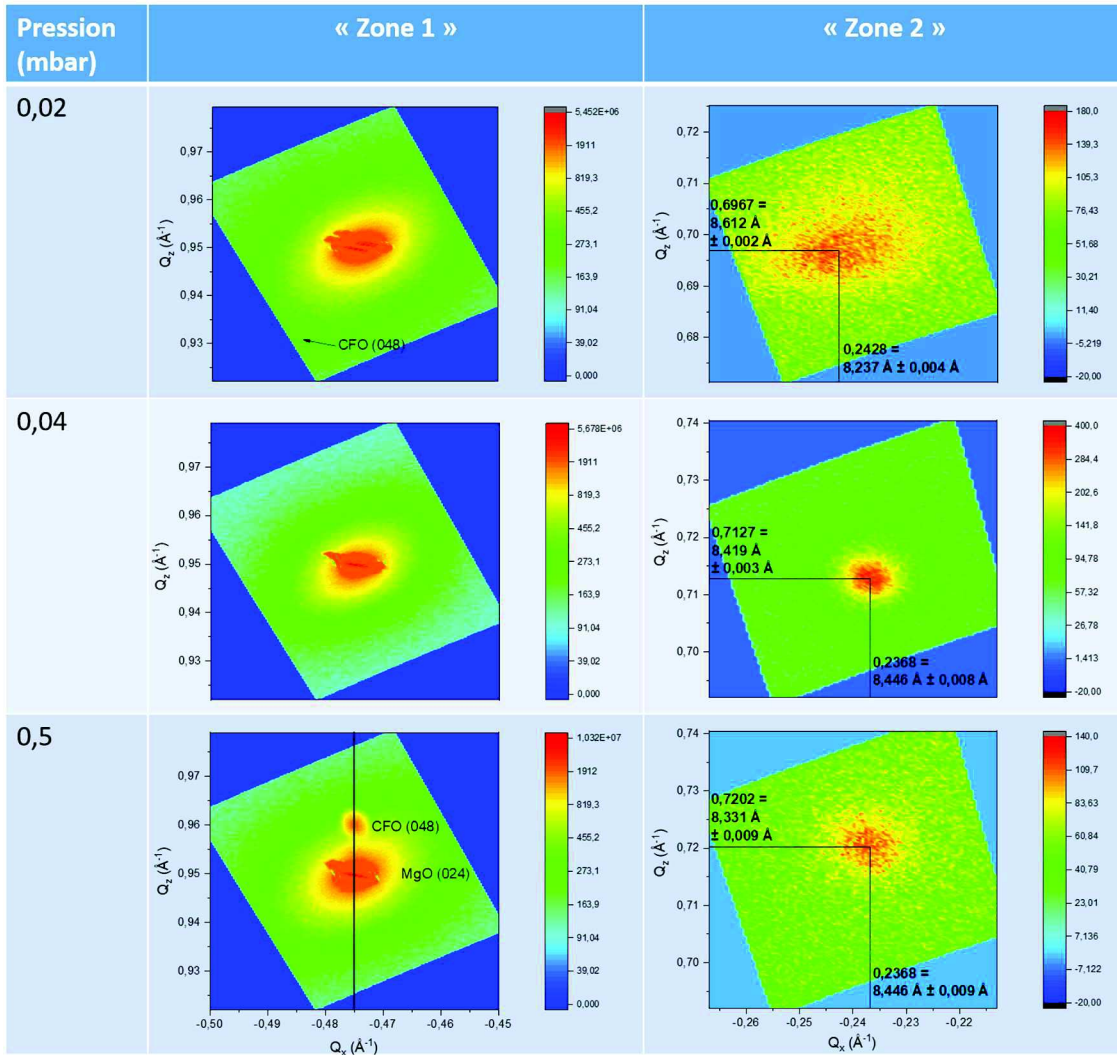


Tableau 4-2 : Exemples des cartographies obtenues sur les 3 échantillons déposés à 0,02 mbar, 0,04 mbar et 0,5 mbar, pour les zones 1 (à gauche) et 2 (à droite) ; la flèche noire (en haut à gauche) correspond à la position attendue du nœud (048) du CFO.

En regardant la cartographie de la « zone 1 » pour l'échantillon déposé à 0,5 mbar, on observe le nœud (024) du MgO d'intensité importante de l'ordre de  $10^7$ . On remarque que le nœud (048) du CFO est plus faible en intensité, de 5 ordres de grandeur, et positionné à une valeur de  $Q_z$  plus grande que le nœud du MgO, la ligne verticale sert ainsi de repère pour constater que les 2 nœuds sont positionnés au même  $Q_x$ . La cartographie du même échantillon sur la « zone 2 » nous permet de déterminer les paramètres de maille de la couche obtenue à 0,5 mbar : environ  $8,446 \text{ \AA} \pm 0,009 \text{ \AA}$  dans le plan et  $8,331 \text{ \AA} \pm 0,009 \text{ \AA}$  hors du plan. Le ferrite de cobalt croît donc de façon épitaxiale sur le MgO avec un paramètre de maille dans le plan proche de 2 fois celui du substrat et un paramètre hors du plan plus petit qu'attendu.

Pour l'échantillon déposé à pression intermédiaire, on remarque la même valeur de  $Q_x$  que le film élaboré à haute pression. Ce matériau présente une structure quasiment cubique avec des paramètres de maille dans le plan de  $8,446 \text{ \AA} \pm 0,008 \text{ \AA}$  et hors du plan de  $8,419 \text{ \AA} \pm 0,003 \text{ \AA}$ . Sur la cartographie de la « zone 1 », on ne distingue pas le nœud (048) du CFO ce qui signifie qu'il est situé sous le nœud (024) du MgO avec des paramètres proches de ceux du substrat.

En comparant les 3 cartographies de la « zone 2 », on note que le nœud (026) du CFO déposé à 0,02 mbar est décalé en  $Q_x$  par rapport aux 2 autres échantillons. En effet, la valeur  $Q_x$  est décalée vers la gauche signifiant qu'il présente un paramètre de maille plus petit que les 2 autres échantillons, de  $8,237 \text{ \AA} \pm 0,004 \text{ \AA}$ . Le nœud (026) est à un  $Q_z$  plus petit signifiant un paramètre de maille hors du plan de la couche plus grand de l'ordre de  $8,612 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$ . Pour cet échantillon, il est compliqué de voir le nœud (048) du CFO de par sa faible intensité comparée à celle du nœud du substrat. La position attendue du nœud (048) est néanmoins indiquée par le biais d'une flèche noire se basant sur les paramètres de maille du CFO déterminés à partir de la cartographie obtenue de la « zone 2 ».

### 1.3. Effet de la pression sur la maille cristalline du ferrite de cobalt en couche mince

La détermination des paramètres de maille à partir des mesures  $\theta$ - $2\theta$  mais également grâce aux cartographies du réseau réciproque nous permet de mettre en évidence la variation des paramètres de maille du ferrite de cobalt en fonction de la pression de dépôt utilisée (figure 4-4).

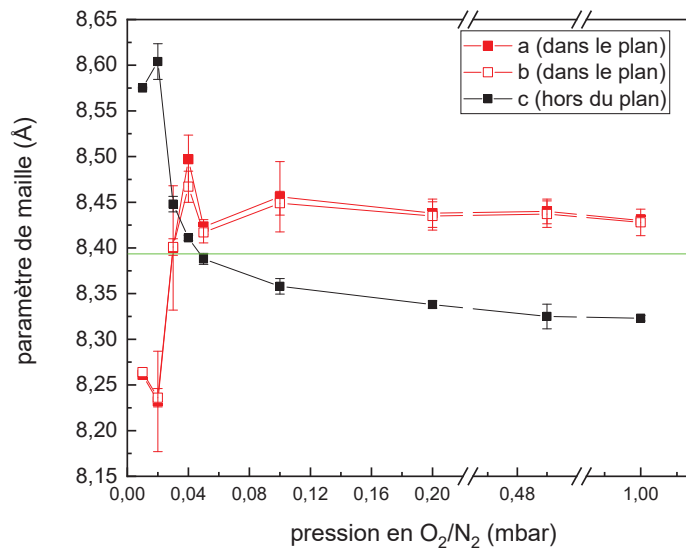


Figure 4-4 : Evolution des paramètres de maille dans le plan (en rouge) et du paramètre hors du plan (en noir) ; la ligne horizontale verte correspond au paramètre du CFO massif.

Les paramètres de maille dans le plan sont notés a et b, pour chacune des directions ( $h00$ ) et ( $0k0$ ). Il est important de noter que pour toutes les pressions testées, les paramètres de maille dans les 2 directions du plan sont égaux. Pour des pressions de dépôt allant de 0,03 mbar à 1 mbar, les paramètres de maille sont quasiment constants et proches de la valeur de  $8,42 \text{ \AA}$  soit le double du paramètre de maille du substrat ( $4,21 \text{ \AA}$ ). Ceci indique clairement une épitaxie imposée par le MgO. Pour les faibles pressions en revanche, on observe une diminution importante des paramètres de maille jusqu'à des valeurs de  $8,232 \text{ \AA} \pm 0,004 \text{ \AA}$  pour l'échantillon fait à 0,02 mbar.

En ce qui concerne les paramètres hors du plan déterminés grâce aux cartographies du réseau réciproque, seul l'échantillon déposé à 0,05 mbar présente un paramètre de maille c égal à la valeur

référence du ferrite de cobalt soit  $8,392 \text{ \AA} \pm 0,006 \text{ \AA}$  (ligne horizontale verte). Pour des pressions de dépôt supérieures, le paramètre de maille hors du plan est plus faible et diminue jusqu'à la valeur minimale de  $8,322 \text{ \AA} \pm 0,003 \text{ \AA}$  pour l'échantillon obtenu à 1 mbar. A l'inverse, pour des pressions inférieures à 0,05 mbar, le paramètre de maille hors du plan augmente fortement jusqu'à  $8,604 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$  pour l'échantillon déposé à 0,02 mbar. Ces résultats sont en accord avec les observations faites sur les diffractogrammes acquis en mode  $\theta$ -2 $\theta$ .

Ces résultats nous permettent de distinguer 3 comportements structuraux dans 3 zones de pressions différentes :

- A haute pression de dépôt ( $P > 0,07$  mbar), le ferrite de cobalt adopte les paramètres de maille dans le plan du substrat MgO, c'est-à-dire environ  $8,42 \text{ \AA}$ , soit le double de la maille du MgO ( $4,21 \text{ \AA}$ ). On observe ainsi une contrainte en tension, dans le plan, exercée par le substrat sur le ferrite de cobalt. Son paramètre de maille hors du plan, quant à lui, est plus petit qu'attendu, de l'ordre de  $8,32 \text{ \AA}$ , brisant donc la symétrie cubique du CFO ;
- A pression intermédiaire (pour  $0,03 < P < 0,07$  mbar), le CFO conserve une symétrie cubique avec un paramètre de maille de l'ordre de  $8,4 \text{ \AA}$  ;
- Pour les pressions de dépôt plus faibles ( $P < 0,03$  mbar), le paramètre de maille hors du plan est très important, jusqu'à  $8,6 \text{ \AA}$  alors que les paramètres de maille dans le plan sont d'environ  $8,2 \text{ \AA}$  brisant également la symétrie cubique. Dans cette zone de pression, on note que le CFO n'est pas du tout contraint par le MgO car il adopte des paramètres de maille dans le plan plus petits que ceux du substrat.

Ces observations montrent clairement que la structure du ferrite de cobalt est modifiée en fonction de la pression de dépôt. A basse et haute pression, on observe une déformation quadratique de la maille du CFO avec des rapports  $\frac{c}{a}$  respectivement supérieurs à 1 et inférieurs à 1. Enfin, à des pressions intermédiaires, le ferrite de cobalt conserve la même symétrie cubique qu'à l'état massif. Pour plus de lisibilité, ces résultats sont schématisés en figure 4-5.

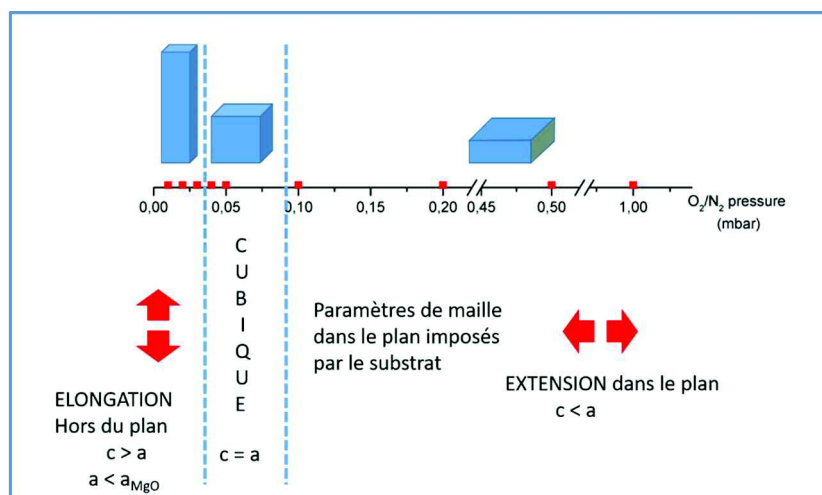


Figure 4-5 : Récapitulatif de l'évolution de la structure du CFO en fonction de la pression de dépôt.



Au vu des déformations schématisées sur la figure 4-5, la contrainte exercée sur la structure sera différente dans les 3 zones précédemment évoquées. Cette contrainte peut être corrélée au coefficient de Poisson développé dans les années 1860 par Siméon Poisson <sup>3</sup>.

Ce coefficient, noté  $\nu$ , est le rapport de la déformation transversale  $\varepsilon_t$  du matériau sur la déformation axiale  $\varepsilon_l$  à laquelle il est soumis, selon l'équation :

$$\nu = \frac{-\varepsilon_t}{\varepsilon_l} \quad (1)$$

Ce coefficient est positif pour la plupart des matériaux signifiant que soumis à une élongation dans une direction, ils vont conserver leur volume en se compressant dans la direction perpendiculaire à l'élongation appliquée. La structure de ces matériaux peut être schématisée par une conformation « nid d'abeilles ». A l'inverse, les matériaux possédant un coefficient de Poisson négatif vont avoir tendance à s'étirer dans la direction perpendiculaire à l'élongation et, au contraire, à se contracter sous l'effet d'une compression. Ces matériaux sont dits auxétiques <sup>4</sup>. Les 2 types de matériaux sont schématisés en figure 4-6.

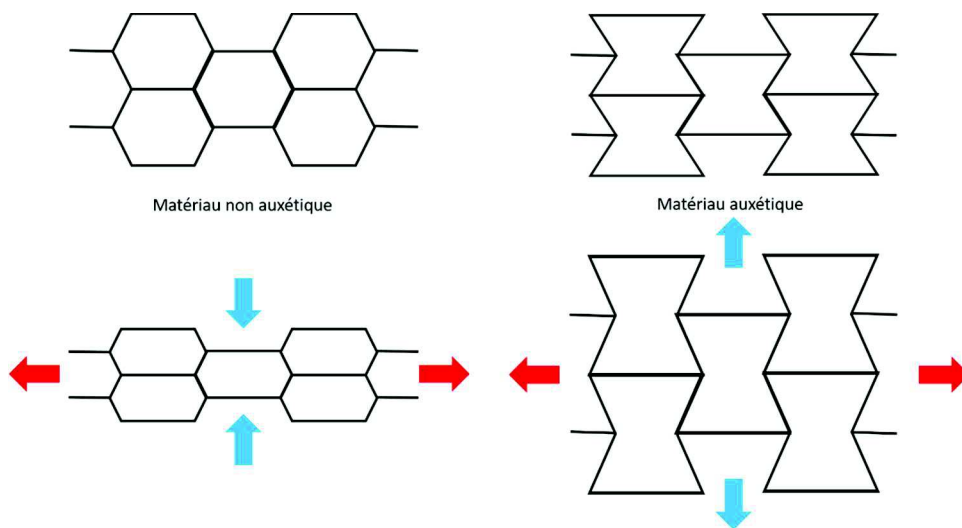


Figure 4-6 : Schéma montrant le comportement différent d'une structure nid d'abeille, non auxétique et d'une structure réentrante auxétique face à une contrainte en tension appliquée dans le plan, d'après <sup>5</sup> ; les flèches rouges correspondent à la contrainte imposée et les flèches bleues indiquent la réponse du matériau.

Les coefficients de Poisson  $\nu$  des 3 échantillons représentatifs des 3 zones de pression mises en évidence précédemment ont ainsi été déterminés. Dans le cas d'un film mince épitaxié, le coefficient de Poisson apparent  $\nu^*$  est donné par l'équation suivante <sup>6</sup> :

$$\nu^* = \frac{-\varepsilon_{\text{hors du plan}}}{\varepsilon_{\text{dans le plan}}} = \frac{2\nu}{1-\nu} \quad (2)$$

avec :  $\varepsilon_{\text{hors du plan}} = \frac{c-c_0}{c_0}$  (3) et  $\varepsilon_{\text{dans le plan}} = \frac{a-a_0}{a_0}$  (4)

$c_0$  et  $a_0$  sont les paramètres de maille du ferrite de cobalt massif ( $a = 8,392 \text{ \AA}$ ). Le tableau 4-3 présente les paramètres de maille dans et hors du plan des 3 échantillons étudiés ainsi que le coefficient de Poisson calculé à partir des paramètres de maille et des équations (2), (3) et (4). La figure 4-7 montre l'évolution des contraintes dans et hors du plan pour les 3 échantillons étudiés mettant en exergue le signe du coefficient de Poisson.

Pression de dépôt (mbar)	Paramètre de maille dans le plan (Å)	Paramètre de maille hors du plan (Å)	Coefficient de Poisson apparent $\nu^*$	Coefficient de Poisson $\nu$
0,02	8,234(4)	8,604(2)	1,34(5)	0,402(8)
0,04	8,482(1)	8,411(1)	-0,21(1)	-0,118(8)
0,5	8,439(3)	8,325(1)	1,4(1)	0,42(2)

Tableau 4-3 : Tableau récapitulant les paramètres de maille des 3 échantillons et leurs coefficients de Poisson respectifs.

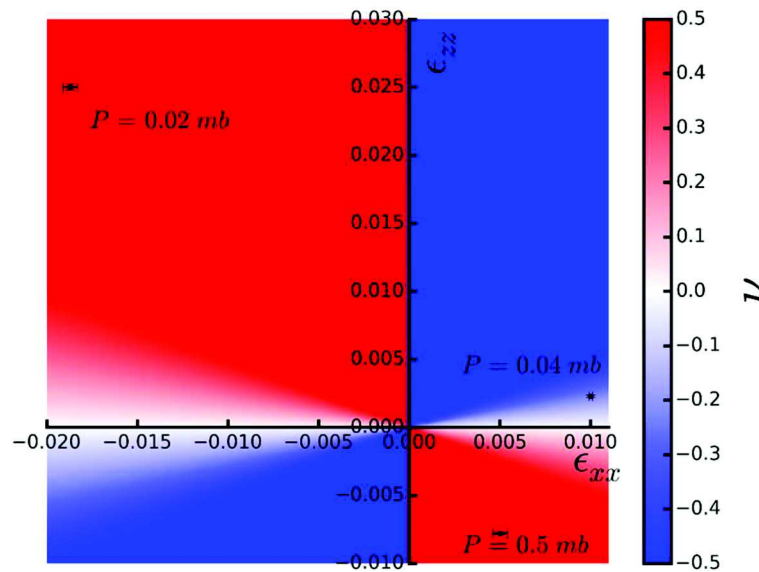


Figure 4-7 : Evolution des contraintes hors du plan en fonction des contraintes dans le plan des échantillons étudiés. Les zones où le coefficient de Poisson est positif (négatif) sont schématisés en rouge (bleu).

Dans le cas des fortes et faibles pressions de dépôt, le signe du coefficient de Poisson est positif et de l'ordre de 0,4, valeur proche du composé massif ( $\nu = 0,33$ <sup>7</sup>). Des valeurs légèrement différentes, ont été mises en évidence par l'équipe de Fontcuberta sur les couches CFO/MAO ( $\nu = 0,57$ ) et CFO/STO ( $\nu = 0,27$ )<sup>6</sup>. Ces valeurs montrent que l'élasticité du composé massif est conservée. A l'inverse, la valeur calculée de  $\nu$  est clairement négative pour l'échantillon élaboré à pression intermédiaire. Ce comportement, qualifié d'auxétique a déjà été observé par Valant *et al.* sur des couches de CFO/STO<sup>8</sup> et a été attribué par les auteurs à une structuration particulière type nid d'abeilles réentrant dans la direction [201]. A ce

stade de notre étude, l'absence des positions atomiques des trois couches minces ne permet pas de corroborer le modèle. Cependant, on peut dégager certaines idées issues de l'étude des contraintes.

Le fait que le substrat à basse pression n'impose pas son paramètre de maille dans le plan indique que la structure a tendance à « vouloir rapidement » croître selon l'axe  $c$ . La charpente doit être suffisamment stable à basse pression pour maintenir la rigidité alors qu'à haute pression, elle s'effondre et permet au substrat d'imposer ses contraintes. Ainsi, le comportement à pression intermédiaire peut être vu comme une compétition entre les phénomènes basses et hautes pressions, i.e. une volonté de la structure de croître selon l'axe  $c$  avec un substrat qui souhaite imposer un paramètre dans le plan. Cette vision phénoménologique permet ainsi de comprendre le comportement auxétique du CFO.

#### I.4. Effet d'épitaxie avec le substrat

Une étude complémentaire a été réalisée sur ces échantillons par microscopie électronique en transmission notamment pour observer l'interface entre le substrat et la couche mince et d'éventuelles dislocations liées à la contrainte du MgO sur le CFO. Pour cela, les échantillons ont été observés en vue transverse. La figure 4-8 est une vue transverse de l'échantillon obtenu à pression intermédiaire pour lequel la structure est quasi cubique et le coefficient de Poisson est négatif.

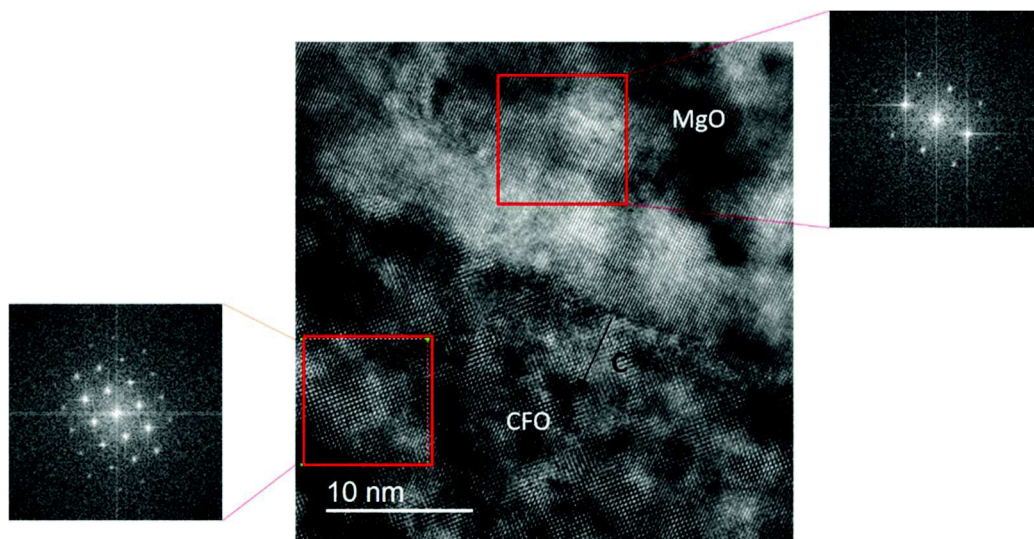


Figure 4-8 : Image MET de l'échantillon fait à pression intermédiaire en vue transverse avec les transformées de Fourier du substrat MgO à droite et de la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à gauche.

On observe sur l'image MET en vue transverse l'empilement des différents plans atomiques de ferrite de cobalt sur le MgO selon la direction de croissance  $c$ . La transformée de Fourier réalisée sur le substrat montre bien la structure cubique du MgO. Pour celle réalisée sur le ferrite de cobalt, on note également une structure cubique avec néanmoins plus de nœuds dans l'espace réciproque, que l'on peut expliquer par le dépôt d'une maille double de ferrite de cobalt sur le substrat, le paramètre de maille du CFO étant équivalent au double de celui du MgO.

Les distances  $d$  entre les plans ont pu être déterminées grâce aux transformées de Fourier réalisées sur des images larges, un exemple obtenu sur l'échantillon déposé à 0,02 mbar est présenté dans le tableau 4-4. Les distances inter-réticulaires  $d$  sont mesurées pour 2 familles de plans distinctes, une famille qui va nous renseigner sur le paramètre dans le plan de la couche, le « spot 1 » tandis que le « spot 2 » nous donne le paramètre de maille hors du plan de la couche. Ces mesures de distances présentent néanmoins des incertitudes importantes de l'ordre de 0,01 nm, ne nous permettant donc pas de comparer entre elles, de façon significative, les valeurs des paramètres dans et hors du plan.

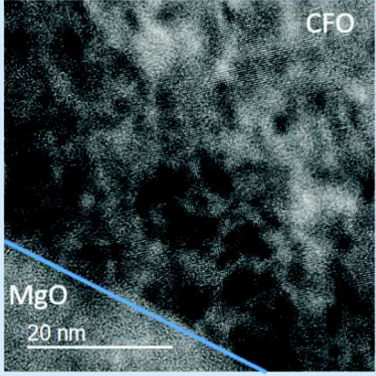
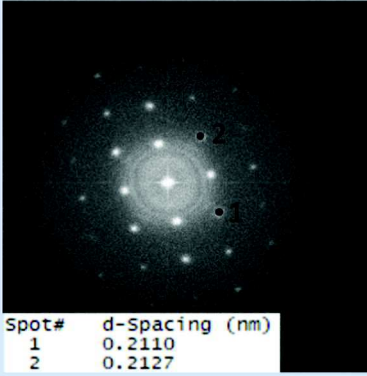
Pression (mbar)	Image MET	Transformée de Fourier
0,02		

Tableau 4-4 : Image MET et transformée de Fourier correspondante permettant de déterminer les valeurs des distances interréticulaires.

Des images des échantillons sont prises en haute résolution pour voir le matériau à l'échelle atomique, des transformées de Fourier inverses sont réalisées dans le but d'observer d'éventuels défauts comme des dislocations par exemple. La première colonne du tableau 4-5 contient les images en haute résolution des 3 échantillons et la seconde colonne contient les transformées de Fourier inverses correspondantes. Les cercles rouges soulignent les dislocations observées sur les échantillons déterminées grâce à la méthode d'analyse de phase géométrique (GPA) <sup>9</sup>.

Les transformées de Fourier inverses des 3 échantillons montrent que l'échantillon déposé à 0,02 mbar présente une densité de dislocations plus importante que dans les 2 autres échantillons. Pour 3 images différentes de mêmes grossissements, il y a environ 0,02 dislocations /  $\text{nm}^2$  pour l'échantillon fait à pression intermédiaire, environ 0,03 dislocations /  $\text{nm}^2$  pour celui à haute pression et 0,06 dislocations /  $\text{nm}^2$  pour celui à basse pression. On peut ainsi supposer que la préservation de la symétrie cubique minimise les dislocations alors que le passage à l'état quadratique affecte fortement les positions atomiques et engendre donc une importante densité de dislocations.

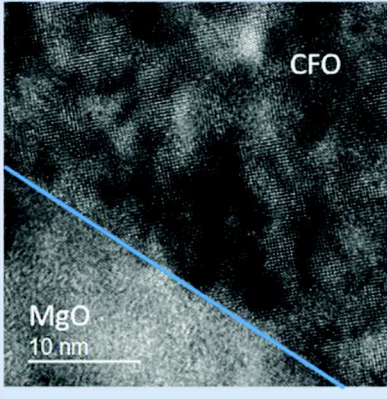
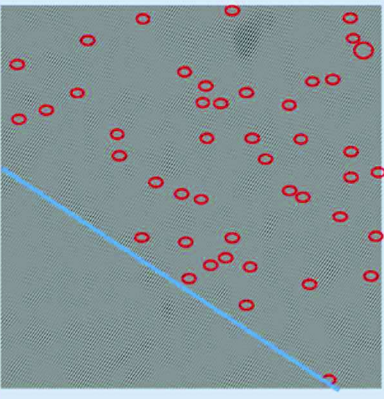
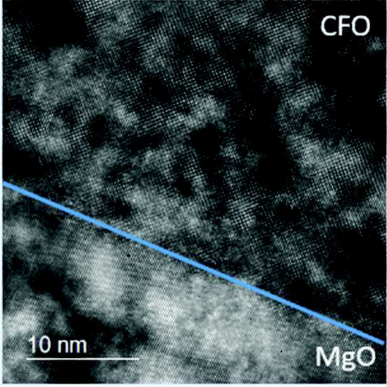
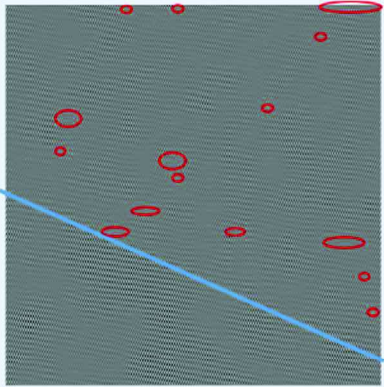
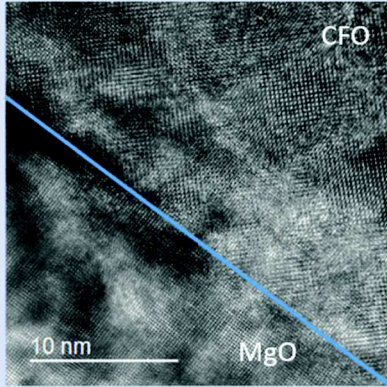
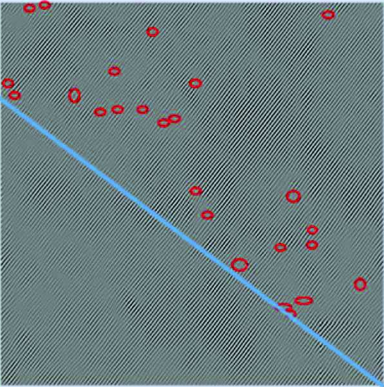
Pression (mbar)	Image MET	Transformée de Fourier inverse
0,02		
0,04		
0,5		

Tableau 4-5 : Images MET et les transformées de Fourier inverses correspondantes des 3 échantillons ; la ligne bleue correspond à l'interface entre le substrat et la couche et les cercles rouges correspondent aux distorsions observées.

En comparant les transformées de Fourier inverses des 3 échantillons, on observe une différence de structure. Sur l'échantillon fait à basse pression (figure 4-9) on observe que les lignes de structure sont très courbées avec beaucoup de dislocations (cercles rouges) contrairement à l'échantillon fait à pression intermédiaire qui est formé de lignes très droites avec peu de dislocations. Sur cet échantillon, les dislocations ne sont pas isolées comme c'est le cas pour les 2 autres échantillons, mais plutôt regroupées, comme on peut le voir sur le zoom de la figure 4-9.

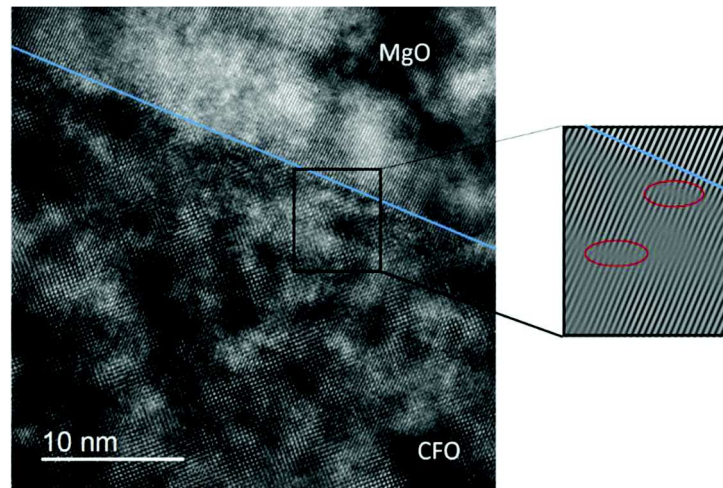


Figure 4-9 : Transformée de Fourier inverse de l'échantillon déposé à 0,04 mbar.

L'échantillon élaboré à haute pression présente un nombre de dislocations intermédiaire entre ceux faits à 0,02 mbar et 0,04 mbar conduisant ainsi à une structure intermédiaire par rapport aux 2 autres échantillons. Les observations faites au microscope électronique en transmission sur les structures des 3 échantillons corroborent bien les coefficients de Poisson calculés pour chacune des couches minces. Une différence de structure de l'échantillon intermédiaire par rapport aux 2 extrêmes est observée. Ceux-ci présentent un nombre de dislocations important engendrant à certains endroits de l'échantillon une structure type « nids d'abeille » comme schématisé sur la figure 4-6. Cette structure est caractéristique des matériaux non auxétiques qui présentent un coefficient de Poisson positif ce qui est également le cas pour nos échantillons, à basse et haute pression de dépôt. L'échantillon réalisé à 0,04 mbar en revanche possède une structure proche de celle d'un matériau auxétique, schématisé sur la figure 4-6, et comme les matériaux auxétiques, le coefficient de Poisson calculé est négatif.

Les observations faites sur les images obtenues par microscopie électronique en transmission nous permettent de dire que les différents échantillons ne présentent pas la même quantité de défauts affectant de ce fait leurs structures. Ces résultats concordent avec les déformations de structure en fonction de la pression mises en évidence par diffraction des rayons X.

## II. Etat de surface des films minces de CFO

Après avoir déterminé la structure des échantillons et vérifié l'épitaxie du CFO sur le substrat, la morphologie des couches minces a été déterminée par réflectométrie et microscopie à force atomique.

Pour déterminer la rugosité ainsi que l'épaisseur des couches minces, des mesures de réflectométrie ont été réalisées sur les échantillons. La figure 4-10 présente les courbes expérimentales obtenues ainsi que les affinements réalisés à l'aide du logiciel GlobalFit sur les films déposés à 0,02 mbar, 0,04 mbar et 0,5 mbar.

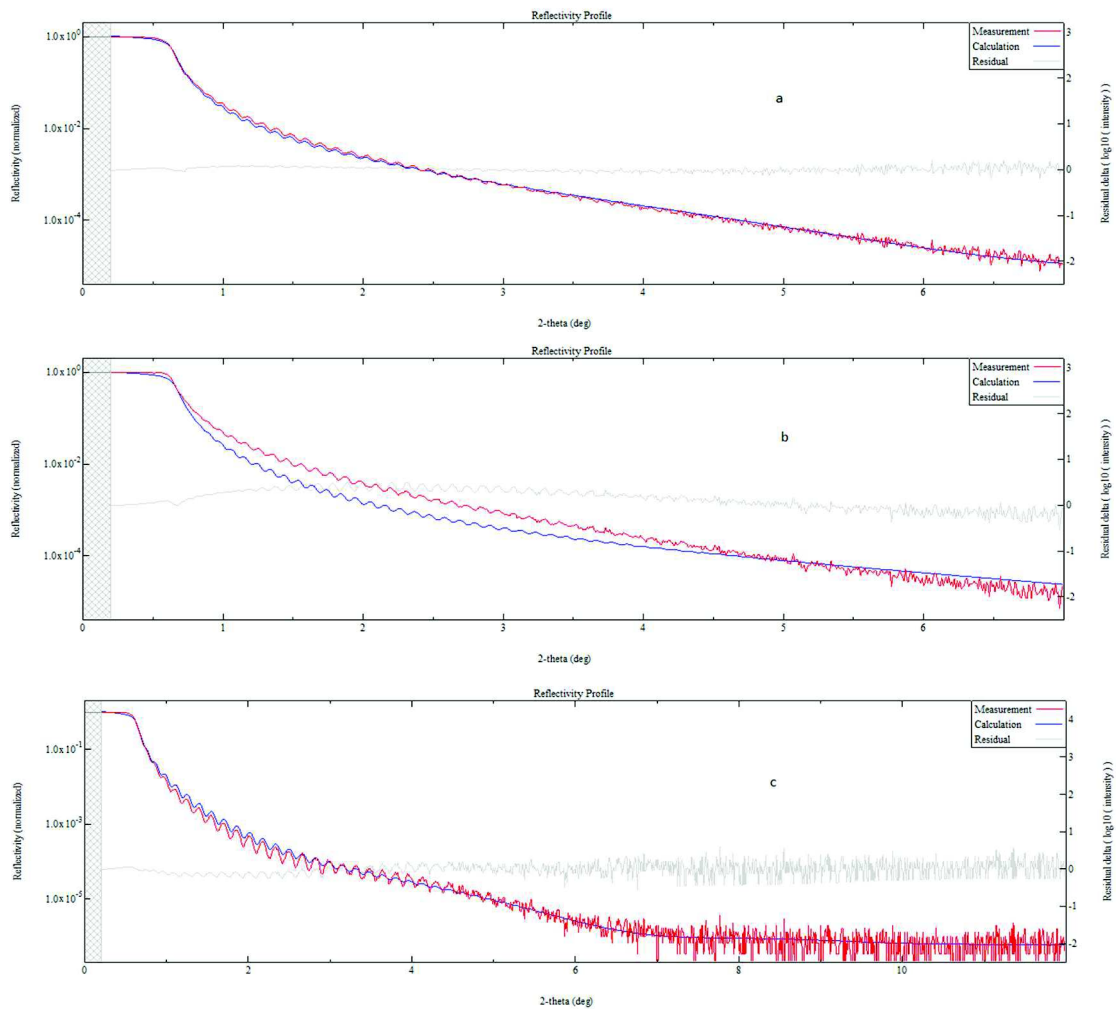


Figure 4-10 : Courbes de réflectométrie obtenues pour 3 échantillons : a) 0,02 mbar ; b) 0,04 mbar et c) 0,5 mbar ; les courbes expérimentales sont représentées en rouge et les ajustements en bleu.

Les affinements des réflectométries obtenues sur les différents échantillons montrent que les rugosités des couches sont relativement faibles. Les échantillons réalisés à 0,02 mbar (figure 4-10a) et 0,04 mbar (figure 4-10b) ont quasiment la même épaisseur d'environ 75 nm pour des rugosités de 0,1 nm, tandis que l'échantillon fait à plus haute pression de dépôt (figure 4-10c) est un peu plus fin, environ 55 nm pour une rugosité un peu plus importante de 0,3 nm. La réflectométrie de l'échantillon fait à 0,5 mbar a été acquise jusqu'à  $12^\circ$  pour avoir un bruit de fond suffisamment important pour réaliser l'affinement.

L'état de surface des échantillons a été observé au microscope électronique à balayage, les images des échantillons déposés à 0,02 mbar et 0,5 mbar respectivement sont données en figure 4-11.

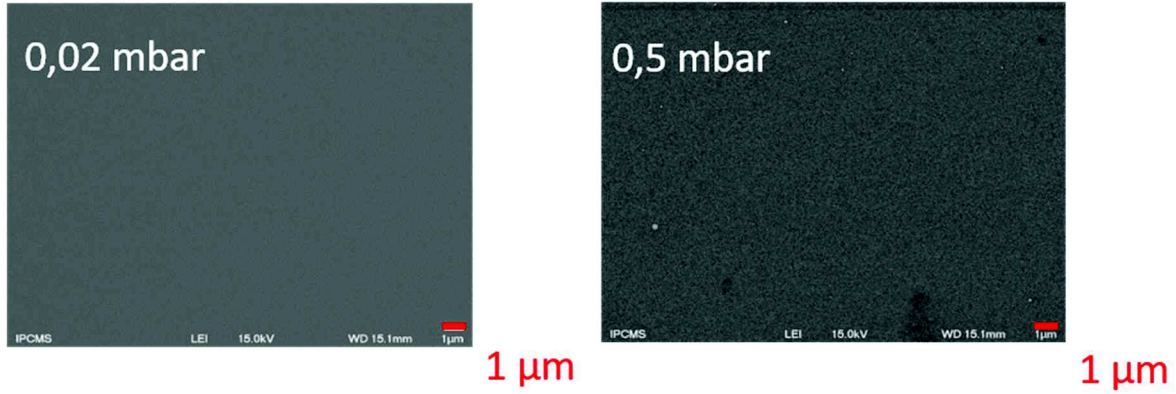


Figure 4-11 : Images MEB des échantillons réalisés à basse pression (à gauche) et haute pression (à droite).

On observe sur les images obtenues au MEB que la topologie des échantillons est la même avec une rugosité semblable sur les 2 échantillons. Celle-ci semble faible, la preuve en est qu'il n'y a sur aucune des 2 images, la présence de gouttes provenant d'un éventuel phénomène de gouttelettes.

La rugosité des couches est également observée par microscopie à force atomique. La figure 4-12 présente les images AFM obtenues sur les 2 mêmes échantillons étudiés précédemment au MEB et présentés en figure 4-11.

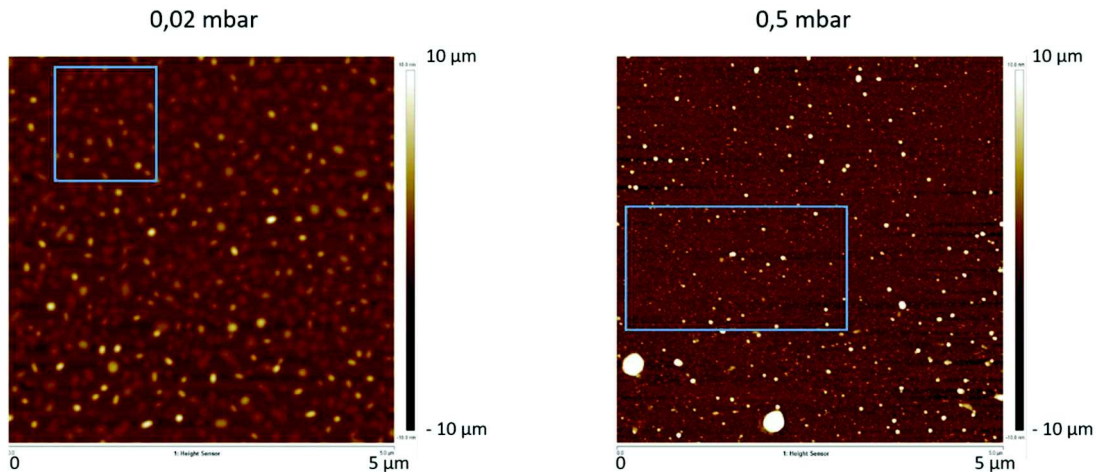


Figure 4-12 : Images AFM d'une zone de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  sur des films minces de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposés à faible pression (à gauche) et à haute pression (à droite).

Les valeurs de rugosité moyenne sur les zones de  $5 \mu\text{m}$  par  $5 \mu\text{m}$  (figure 4-12) sont respectivement de  $0,9 \text{ nm}$  et  $3,7 \text{ nm}$  pour les échantillons déposés à  $0,02 \text{ mbar}$  et  $0,5 \text{ mbar}$ . Pour l'échantillon déposé à faible pression, la rugosité moyenne pour la zone délimitée par le cadre bleu (cf. figure 4-12) est de  $0,7 \text{ nm}$  soit très proche de celle de l'ensemble de l'image. Pour l'échantillon déposé à haute pression en revanche, la rugosité moyenne pour la zone limitée au cadre bleu est de  $1 \text{ nm}$  soit beaucoup plus faible que pour la zone totale de  $25 \mu\text{m}^2$ . Cette augmentation de la rugosité sur l'intégralité de l'image doit être due aux 2 points blancs sur le bas de l'image d'environ  $80 \text{ nm}$  de hauteur qui peuvent être des gouttelettes qui proviennent du dépôt. Les rugosités des 2 échantillons sont néanmoins relativement faibles et très acceptables pour des échantillons sous forme de couche mince. Les valeurs données par la réflectométrie et les analyses AFM sont répertoriées dans le tableau 4-6.



Pression de dépôt (mbar)	Epaisseur (nm)	Rugosité réflectométrie (nm)	Rugosité AFM (nm)
0,02	75,1(1)	0,02(1)	0,912
0,04	78,8(3)	0,06(1)	
0,5	57,2(4)	0,26(3)	3,71

Tableau 4-6 : Récapitulatif des valeurs données par la réflectométrie et l'AFM.

Les résultats obtenus par microscopie à force atomique montrent des échantillons de rugosités faibles. Bien que les valeurs de rugosité données par la réflectométrie et la microscopie à force atomique soient légèrement différentes, la tendance observée est la même à savoir que la rugosité des échantillons augmente avec la pression de dépôt.

### III. Détermination de la distribution cationique par diffraction résonante des rayons X

Cette technique de caractérisation est une méthode d'analyse non destructive pour obtenir les positions atomiques et la distribution cationique des éléments dans la structure du matériau. Ces mesures ont été faites au synchrotron de Grenoble, sur la ligne D2AM, en collaboration avec Stéphane Grenier, Nils Blanc et Nathalie Boudet.

#### III.1. Simulations théoriques

Le code FitREXS<sup>10</sup> développé sous Python nous a permis, dans un premier temps, de déterminer les nœuds discriminants sur lequel se focaliser et faire nos mesures. La figure 4-13 présente les simulations faites sur 2 nœuds de la structure du ferrite de cobalt (les nœuds (226) et (113) en considérant une maille de CFO totalement directe (en bleu sur la figure) ou totalement inverse (en vert sur la figure). Cette approche permet ainsi de mesurer la sensibilité de la technique sur la distribution cationique du matériau.

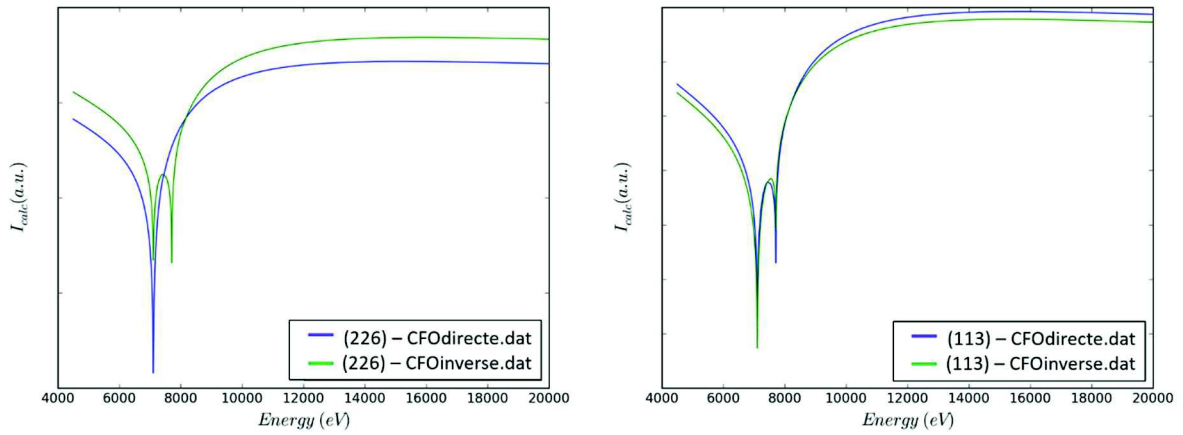


Figure 4-13 : Spectres simulés avec FitREXS pour du ferrite de cobalt en structure directe (en bleu) et inverse (en vert) pour le nœud (226) à gauche et (113) à droite.

On voit sur le spectre simulé du nœud (226) à gauche sur la figure 4-13 qu'en fonction de la distribution cationique adoptée par le ferrite de cobalt, le signal obtenu ne sera pas le même. Pour une structure inverse, on observe la présence de 2 pics : un pic au seuil d'absorption K du fer, à 7112 eV et un pic au seuil d'absorption K du cobalt, à 7709 eV. Si le ferrite de cobalt adopte une structure directe en revanche, seulement un seul signal plus intense sera observé au seuil du fer. Sur le spectre du nœud (113) présenté à droite de la figure, on note que les signaux correspondants aux 2 configurations testées ont la même allure, avec néanmoins une légère différence d'intensité. Le nœud (113) permet donc difficilement de faire la distinction entre les 2 modèles (i.e. directe ou inverse). La simulation des spectres réalisée sur plusieurs nœuds permet ainsi de lister les nœuds qui sont les plus discriminants de ceux qui ne le sont pas.

### III.2. Mesures expérimentales

Les mesures expérimentales (points bleus) et les affinements (courbes rouges) obtenues sur l'échantillon déposé à 0,02 mbar sont présentées sur la figure 4-14. Les acquisitions ont été réalisées au seuil du fer (en vert), et au seuil du cobalt (en brun) sur plusieurs nœuds du réseau réciproque.

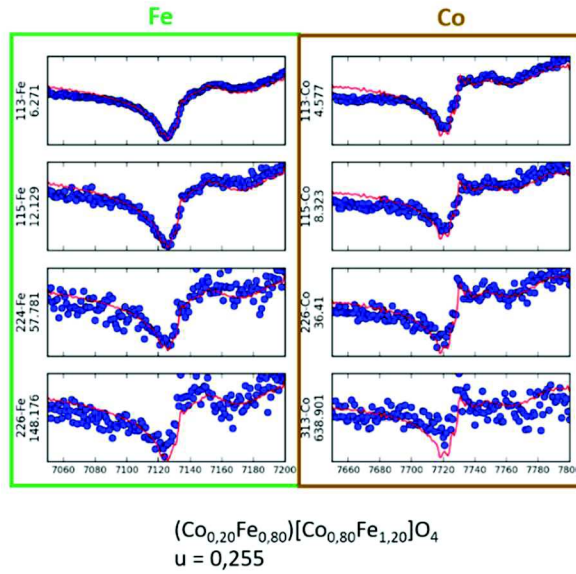


Figure 4-14 : Affinements réalisés sur l'échantillon fait à basse pression sur plusieurs nœuds au seuil du fer (en vert) et au seuil du cobalt (en brun).

Les affinements des spectres donnent une distribution cationique pour l'échantillon fait à 0,02 mbar de  $(\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})[\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{1,20}]\text{O}_4$  et une valeur de  $u$  de 0,255. La valeur attendue des oxygènes dans la structure spinelle du ferrite de cobalt étant de 0,2378 (fiche JCPDS 00-022-1086 <sup>2</sup>). Les affinements des autres couches minces sont représentés en figure 4-15. Les résultats obtenus pour les 3 échantillons sont donnés dans le tableau 4-7.

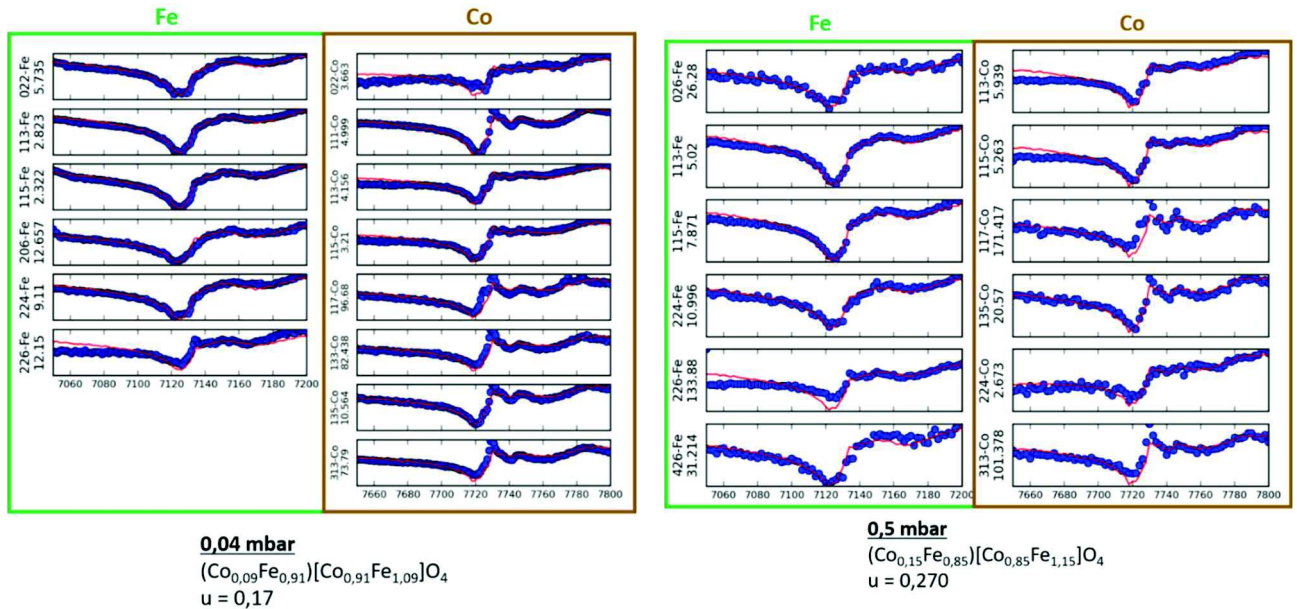


Figure 4-15 : Affinements des échantillons déposés à 0,04 mbar (à gauche) et à 0,5 mbar (à droite).

Pression (mbar)	Formulation	u (position des oxygènes)
0,02	$(\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})[\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{1,20}]\text{O}_4$	0,255
0,04	$(\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,91})[\text{Co}_{0,91}\text{Fe}_{1,09}]\text{O}_4$	0,170
0,5	$(\text{Co}_{0,15}\text{Fe}_{0,85})[\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{1,15}]\text{O}_4$	0,270

Tableau 4-7 : Formulations affinées par diffraction résonante de chaque échantillon ainsi que la valeur de u c'est-à-dire la position des oxygènes dans la maille.

Plusieurs tendances se dégagent des affinements effectués. Tout d'abord, tous les échantillons se caractérisent par une distribution des atomes de fer et de cobalt dans les deux sites cationiques. A l'instar des composés massifs, le taux de cobalt en site tétraédrique n'excède pas les 20%.

Pour les couches déposées à basse pression et haute pression, la valeur de u est proche de celle attendue. En revanche, on observe que l'échantillon fait à pression intermédiaire (i.e.  $P = 0,04$  mbar), ayant la structure la plus proche de la structure cubique, est celui pour lequel la position des oxygènes est la plus éloignée de la valeur théorique. C'est également l'échantillon pour lequel la proportion de cobalt en site tétraédrique est la plus faible. Ces mesures par diffraction résonante ne permettent donc pas, de prime abord, d'expliquer la tétragonalisation de la maille du CFO.

Un modèle possible de la déformation structurale à faible pression de dépôt a été proposé dans les années 1960 par Goodenough <sup>11</sup>. Ce modèle repose sur l'existence de  $\text{Fe}^{2+}$  en site tétraédrique qui conduirait à un effet Jahn-Teller. Le rayon ionique des ions fer (II) par rapport aux ions fer (III) étant plus grand, on s'attend donc, pour un tel modèle, à une augmentation du volume de la maille à faible pression. Le graphique présenté en figure 4-16 montre l'évolution du volume de la maille de CFO en fonction de la pression de dépôt.

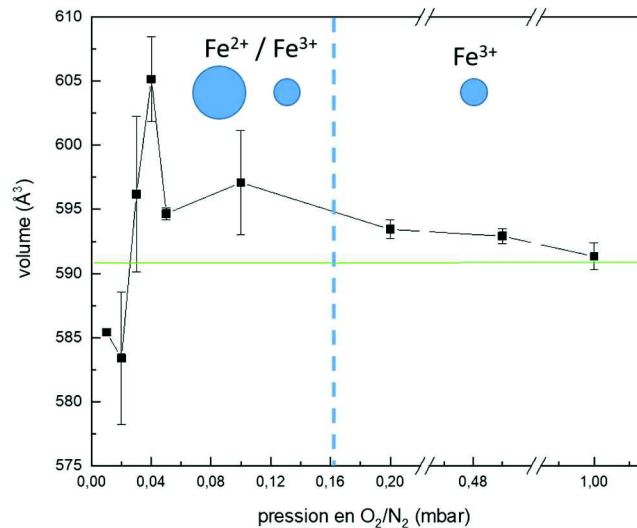


Figure 4-16 : Evolution du volume en fonction de la pression de dépôt ; la ligne verte correspond au volume théorique du ferrite de cobalt en massif, soit  $590,99 \text{ \AA}^3$ .

Pour une pression variant de 1 mbar à 0,04 mbar, une augmentation significative du volume est observée, ce qui semble corroborer l'hypothèse précédente (i.e. la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  en site  $T_d$ ). Cependant, pour de plus faibles pressions de dépôt ( $0,01 < P < 0,04$ ), on constate une forte diminution du

volume de la maille de CFO. La simple présence hypothétique de cations  $\text{Fe}^{2+}$  dans la maille du ferrite de cobalt ne suffit donc pas à expliquer cette diminution du volume à faible pression de dépôt, d'autres phénomènes doivent donc intervenir.

De par la distribution cationique mise en évidence précédemment (i.e. la présence de Fe et Co dans les deux sites cationiques), on peut aisément supposer qu'une proportion plus ou moins importante du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  se trouve également dans les deux sites. Or, il est connu dans les oxydes en couches minces que la coexistence de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites octaédriques, engendre un saut (« hopping ») d'électron, d'un cation de fer à un autre, entraînant ainsi un phénomène de conduction électronique au sein du matériau <sup>12,13</sup>. Aussi, nous avons caractérisé nos composés par mesures de conductivité et par spectrométrie Mössbauer, qui est une technique de choix pour la caractérisation du fer.

## IV. Conductivité des couches minces

Les mesures de conductivité ont été réalisées au sein du laboratoire GEMaC de l'Université de Versailles en collaboration avec Ekaterina Chikoidze. La figure 4-17 présente les valeurs de courant mesurées en fonction de la tension appliquée pour 3 échantillons (0,02 mbar ; 0,04 mbar et 0,5 mbar) compris dans les 3 zones de pressions différentes identifiées.

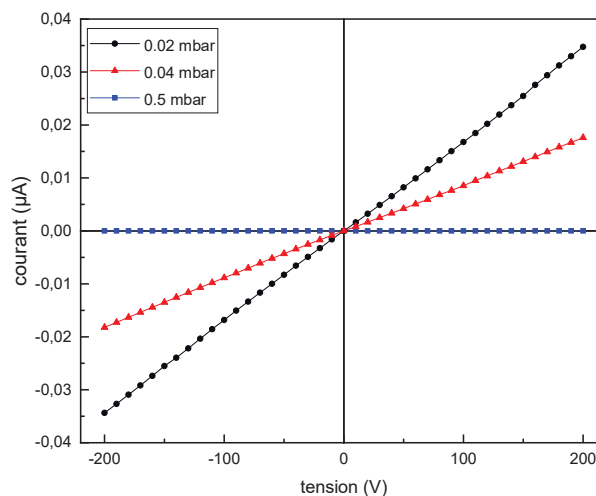


Figure 4-17 : Courbes de mesure de courant en fonction de la tension appliquée pour 3 échantillons : 0,02 mbar (en noir) ; 0,04 mbar (en rouge) et 0,5 mbar (en bleu).

Les résultats présentés en figure 4-17 montrent une différence de conductivité pour les 3 échantillons. Celui en bleu, correspondant à l'échantillon réalisé à haute pression, présente une conductivité trop faible qui n'est pas mesurable par l'appareil utilisé.

Les deux autres échantillons présentent un caractère conducteur caractérisé par un comportement ohmique de la courbe  $I = f(V)$ . Par ailleurs, ce comportement plutôt ohmique pour les 2 échantillons semble signifier que la conductivité de nos échantillons n'est pas liée à une activation d'énergie, comme

c'est le cas pour un phénomène de saut d'électron, pour lequel les courbes auraient un caractère plus exponentiel. Le tableau 4-8 donne les résistances respectives des 3 échantillons déterminées par un dispositif de mesures I-V en 2 points de l'échantillon.

Pression de dépôt (mbar)	Résistance à 300 K ( $\Omega$ )
0,02	$1,25 \times 10^9$
0,04	$2,38 \times 10^9$
0,5	n/a

Tableau 4-8 : Résistances des 3 échantillons déterminées par des mesures I-V en 2 points.

L'échantillon déposé à haute pression étant isolant, sa valeur de résistance n'a pas pu être mesurée ( $R > 10^{10} \Omega$ ). La figure 4-18 présente l'évolution de la résistivité des échantillons conducteurs en fonction de la température par mesure en configuration Van der Pauw (i.e. en 4 points de l'échantillon).

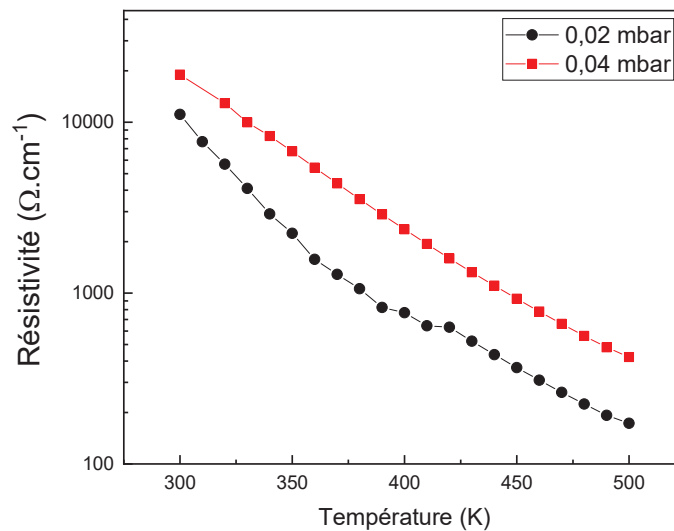


Figure 4-18 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour les échantillons élaborés à 0,02 mbar et 0,04 mbar déterminées par des mesures de Van der Pauw.

On observe sur la figure 4-18 que cette résistivité diminue quand la température augmente caractérisant ainsi un comportement semi-conducteur des échantillons réalisés à pression intermédiaire et à faible pression.

De plus, des mesures par effet Hall ont été réalisées avec l'option « TORNADO » (cf. chapitre 3) pour extraire la faible mobilité des échantillons. Pour l'échantillon déposé à faible pression, à une température de 300 K sous un champ de 60 kOe, la concentration des trous est de  $1,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  pour une mobilité de  $5 \text{ cm}^2 \text{ V/s}$ . Les mesures par effet Hall réalisées sur l'échantillon à 0,04 mbar n'étaient pas concluantes même en allant à des valeurs de champ de 90 kOe.

## V. Etude Mössbauer – Valence du fer

Pour réaliser l'étude Mössbauer, il a été nécessaire d'enrichir les couches minces en  $^{57}\text{Fe}$ , le fer naturel ne contenant que 2% de  $^{57}\text{Fe}$ . Dans un premier temps, les couches minces ont été élaborées comme précédemment, avec une énergie de laser de 26 mJ et aux pressions de 0,02, 0,04 et 0,5 mbar. Cependant, les paramètres de maille des échantillons basses pressions diffèrent fortement de ceux obtenus pour les échantillons non enrichis en  $^{57}\text{Fe}$ . Aussi, une optimisation des conditions de dépôt a été nécessaire pour pouvoir obtenir des couches minces avec la même variation de paramètres de maille que celle décrite précédemment. Les paramètres que nous avons modifiés furent d'une part, la température de chauffage du substrat qui a été augmentée à 600°C et d'autre part l'énergie du laser qui a été augmentée de 26 mJ à 60 mJ.

### V.1. Caractérisation des couches minces de ferrite de cobalt enrichies en $^{57}\text{Fe}$

#### V.1.a. Série obtenue à 400°C avec une énergie de laser de 26 mJ

La première série d'échantillons a été réalisée dans les mêmes conditions de dépôt que les échantillons non enrichis, à savoir une énergie de laser de 26 mJ, une température de 400°C et des pressions de dépôt de 0,02 mbar, 0,04 mbar et 0,5 mbar. Nous avons ainsi préparé 3 couches minces enrichies qui ont été caractérisées par DRX et comparées aux analogues non enrichies. Les diffractogrammes présentés à gauche sur la figure 4-19 présentent les mesures en mode  $\theta$ - $2\theta$  des 3 échantillons enrichis en  $^{57}\text{Fe}$  et les diffractogrammes à droite sont ceux obtenus sur les échantillons non enrichis en  $^{57}\text{Fe}$  réalisés dans les mêmes conditions de dépôt.

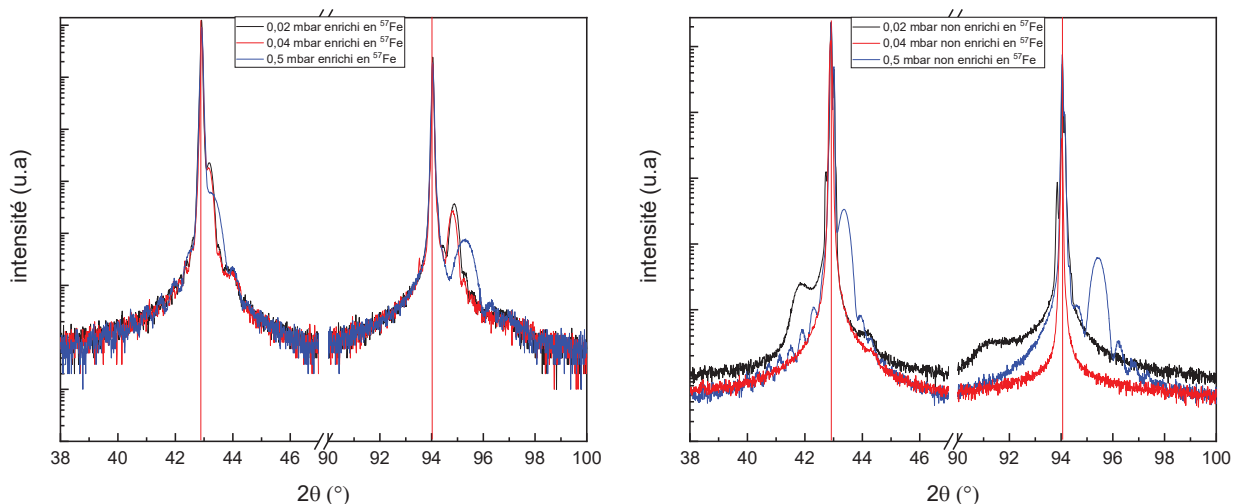


Figure 4-19 : Diffractogrammes obtenus sur les échantillons enrichis en  $^{57}\text{Fe}$  à gauche et non enrichis en  $^{57}\text{Fe}$  à droite, pour les mêmes conditions de dépôt (énergie du laser 26 mJ).

L'échantillon enrichi déposé à 0,5 mbar (en bleu) présente un paramètre de maille hors du plan de 8,33 Å, paramètre de maille identique à celui de l'échantillon non enrichi, en bleu sur la figure de droite. Pour des pressions de 0,02 mbar et 0,04 mbar, les pics (004) et (008) correspondent à des valeurs  $2\theta$  plus grandes et donc des paramètres de maille plus petits que ceux des couches minces non enrichies. Les paramètres de maille obtenus par cartographie du réseau réciproque des échantillons enrichis et non enrichis sont comparés sur la figure 4-20.

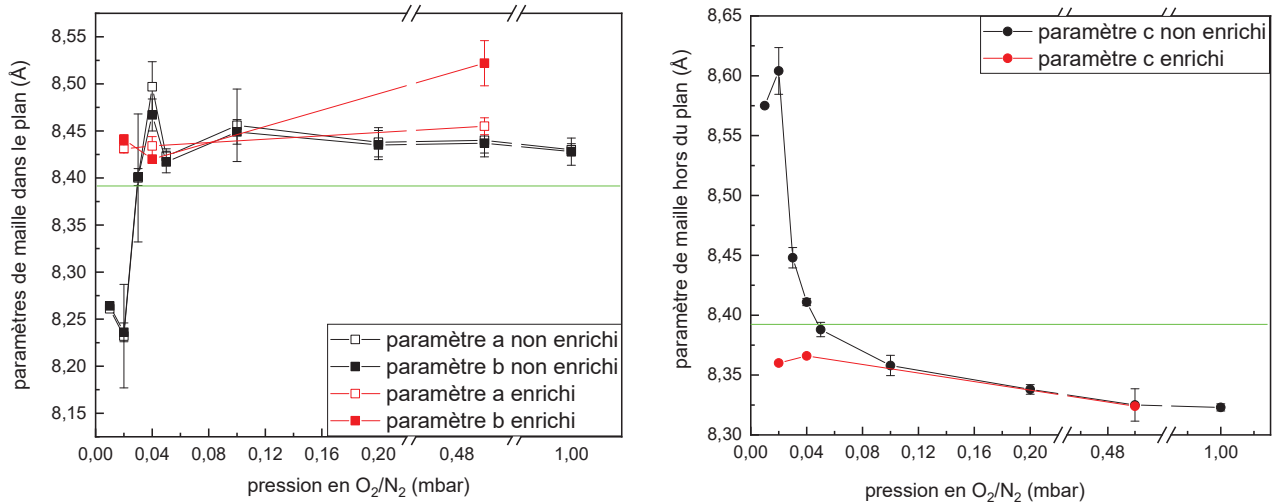


Figure 4-20 : Paramètres de maille dans et hors du plan pour les échantillons non enrichis en  $^{57}\text{Fe}$  en noir et enrichi en  $^{57}\text{Fe}$  en rouge déposés à 26 mJ ; la ligne horizontale verte correspond au paramètre de maille du CFO massif (8,392 Å<sup>2</sup>).

Une différence de comportement significative apparaît pour les faibles pressions. Le paramètre hors du plan est beaucoup plus faible et inférieur au paramètre c des couches minces non enrichies et du CFO massif. Seul l'échantillon déposé à haute pression présente un paramètre de maille hors du plan similaire à celui de son homologue non enrichi en  $^{57}\text{Fe}$ . Les paramètres de maille dans le plan des 3 couches enrichies sont proches de celui de MgO. La forte diminution à faible pression constatée pour les couches minces non enrichies n'est pas observée. Ces résultats confirment donc les observations faites précédemment sur le diffractogramme en mode symétrique. Néanmoins, pour les 3 échantillons, la maille du ferrite de cobalt est contrainte car les paramètres de maille sont différents du paramètre attendu (8,392 Å<sup>2</sup>).

Une supposition pour ce phénomène est qu'en présence de  $^{57}\text{Fe}$ , ne possédant certes qu'un neutron de plus que le  $^{56}\text{Fe}$ , le système ne reçoit pas assez d'énergie pour insérer le  $^{57}\text{Fe}$  dans la maille du ferrite de cobalt. Une telle différence de résultats entre un échantillon non enrichi et enrichi en  $^{57}\text{Fe}$  a déjà été observée précédemment au sein du laboratoire sur le système  $\text{GaFeO}_3$ . En effet, des dépôts ont été réalisés en utilisant un système de bi-cible ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$  et  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et les résultats ont montré qu'il n'était pas possible de cristalliser le ferrite de gallium sur un substrat d'YSZ. A ce jour, de telles observations n'ont pas été reportées ni dans la littérature ni dans la communauté des spécialistes de la spectrométrie Mössbauer.



### V.1.b. Série obtenue à 600°C avec une énergie du laser de 26 mJ

Dans un premier temps et conformément à l'expérience de l'équipe sur le système  $\text{GaFeO}_3$ , nous avons augmenté la température de dépôt et chauffé le substrat  $\text{MgO}$  à une température de 600°C. Les diffractogrammes des couches minces obtenues à 400°C (en bleu) et 600°C (en rouge) sous une pression de 0,02 mbar sont présentés en figure 4-21. Le diffractogramme en noir correspond à l'échantillon « modèle » c'est-à-dire l'échantillon de ferrite de cobalt non enrichi en  $^{57}\text{Fe}$  et obtenu à 400°C.

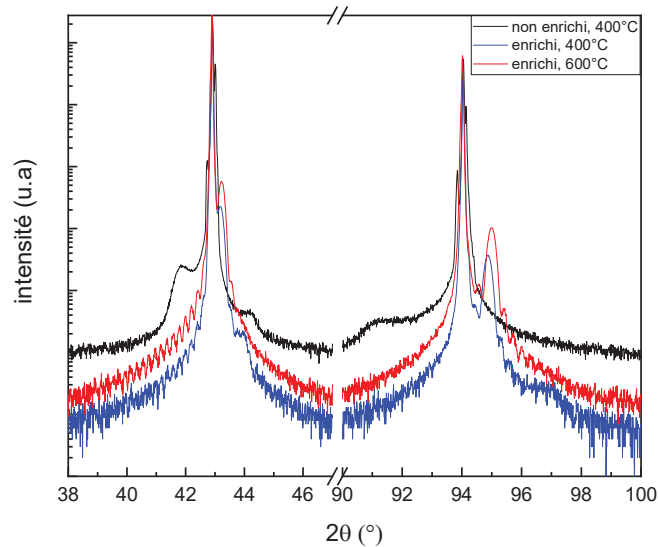


Figure 4-21 : Diffractogrammes des échantillons enrichis obtenus à 400°C en bleu et à 600°C en rouge déposés à 0,02 mbar.

La comparaison des diffractogrammes permet d'affirmer que la température de dépôt affecte les propriétés structurales des échantillons, comme cela avait été précédemment rapporté dans la littérature <sup>14</sup>. En effet, sur le diffractogramme de l'échantillon réalisé à 600°C, on observe un décalage du pic du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par rapport à l'échantillon fait à 400°C. Ce pic est décalé vers les grands angles de diffraction donc vers un paramètre de maille hors du plan plus petit. L'augmentation de 200°C du chauffage du substrat a donc bien permis de modifier les paramètres de maille de l'échantillon mais pas dans le sens attendu. Les pics de l'échantillon déposé à 600°C sont encore plus décalés vers les grands angles de diffraction alors que le paramètre de maille que l'on cherche à obtenir est un paramètre de maille de l'ordre de 8,6 Å soit bien décalé à gauche du substrat comme on peut le voir sur le diffractogramme noir correspondant à l'échantillon « modèle ». La température ne semble donc pas être le bon paramètre sur lequel jouer pour obtenir la déformation de structure observée sur les échantillons non enrichis en  $^{57}\text{Fe}$ .

### V.1.c. Série obtenue à 400°C avec une énergie de laser de 60 mJ

Dans un deuxième temps, nous avons donc modifié l'énergie du laser. L'idée est de pouvoir atteindre une énergie cinétique suffisamment importante pour pouvoir insérer le  $^{57}\text{Fe}$  dans la maille du ferrite de cobalt pour ainsi obtenir les déformations de structures constatées sur les échantillons non enrichis.

Des dépôts supplémentaires ont été réalisés en changeant l'énergie du laser, nous avons testé les énergies suivantes : 40 mJ, 50 mJ et 60 mJ en gardant une pression de dépôt constante de 0,02 mbar. Les diffractogrammes des échantillons sont présentés en figure 4-22. A titre indicatif, l'échantillon non enrichi en  $^{57}\text{Fe}$  présentant la déformation de structure (8,6 Å hors du plan et 8,2 Å dans le plan de la couche mince), que l'on souhaite retrouver en enrichissant le matériau en  $^{57}\text{Fe}$ , est en noir sur la figure.

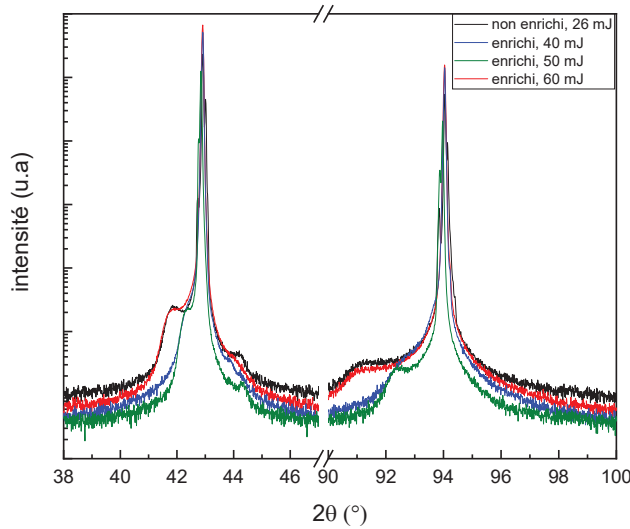


Figure 4-22 : Diffractogrammes des échantillons réalisés en augmentant l'énergie du laser lors du dépôt ; 40 mJ en bleu ; 50 mJ en vert et 60 mJ en rouge.

On observe sur le diffractogramme présenté en bleu, qu'augmenter l'énergie du laser à 40 mJ engendre un décalage des pics du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  vers les petits angles de diffraction donc vers un paramètre de maille hors du plan de la couche plus grand. Ce décalage est encore plus important à 50 mJ mais il est nécessaire d'utiliser une énergie de laser de 60 mJ pour retrouver les positions des pics du CFO aux mêmes angles que pour l'échantillon non enrichi. Nous avons donc utilisé une valeur de 60 mJ comme énergie du laser pour l'étude Mössbauer sur les échantillons enrichis en  $^{57}\text{Fe}$ .

Comme précédemment, des cartographies du réseau réciproque sont réalisées sur les échantillons faits à 60 mJ. La figure 4-23 présente l'évolution de ces paramètres tout en permettant la comparaison avec les échantillons non enrichis.

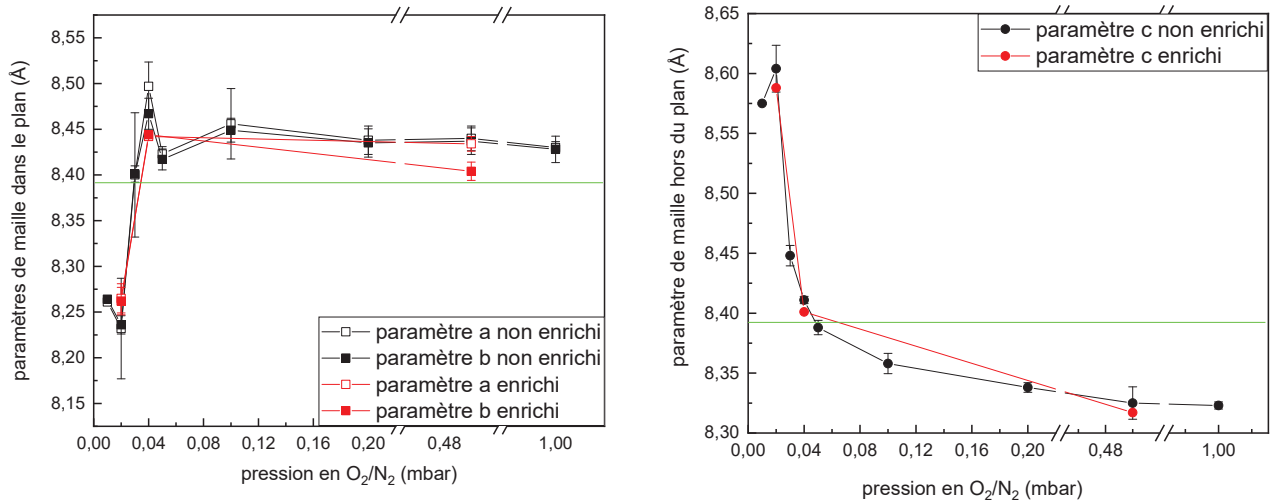


Figure 4-23 : Paramètres de maille dans et hors du plan pour les échantillons non enrichis en  $^{57}\text{Fe}$  en noir et enrichi en  $^{57}\text{Fe}$  déposés à 60 mJ en rouge.

On remarque sur la figure 4-23 que pour les 3 pressions testées, les paramètres de maille dans le plan des échantillons enrichis déposés à 60 mJ sont très proches de ceux des échantillons non enrichis. Il en est de même pour les paramètres de maille hors du plan. Pour obtenir du ferrite de cobalt avec les mêmes déformations que pour les échantillons non enrichis en  $^{57}\text{Fe}$  et déposés à 26 mJ, il est donc nécessaire d'apporter de l'énergie au système en augmentant l'énergie du laser. Une énergie de 60 mJ permet ainsi la cristallisation du ferrite de cobalt enrichi à 50% en  $^{57}\text{Fe}$ .

## V.2. Mesures de spectrométrie Mössbauer par électrons de conversion (CEMS)

### V.2.a. Série obtenue à 400°C avec une énergie de laser de 26 mJ

Des mesures de spectrométrie Mössbauer par électrons de conversion (CEMS) ont été réalisées par Florian Appert et Jean Juraszek à l'Université de Rouen. Ces mesures ont été faites à température ambiante sur les 3 échantillons déposés à 26 mJ. Les spectres obtenus ont été ajustés par une distribution de champs hyperfins en utilisant le programme *nFit* et son interface graphique *Mosfit*<sup>15</sup>. Ces ajustements ont permis d'extraire l'ensemble des paramètres hyperfins suivants :

- Le déplacement isomérique  $\delta$  ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;
- Le champ hyperfin  $B_{\text{hf}}$  (T) ;
- L'interaction quadripolaire  $\Delta$  (mm/s) ;
- L'angle  $\beta$  entre le moment magnétique du fer, donc la direction du champ magnétique hyperfin  $B_{\text{hf}}$ , et le rayonnement  $\gamma$  envoyé sur l'échantillon.

Nos échantillons sont positionnés à la normale du rayonnement  $\gamma$  envoyé lors de l'acquisition des spectres. L'angle  $\beta$  étant l'angle formé par le vecteur des moments du fer par rapport au rayonnement  $\gamma$  incident, cet angle nous renseigne directement sur l'anisotropie de nos échantillons. Les spectres des échantillons déposés à 26 mJ sont présentés en figure 4-24.

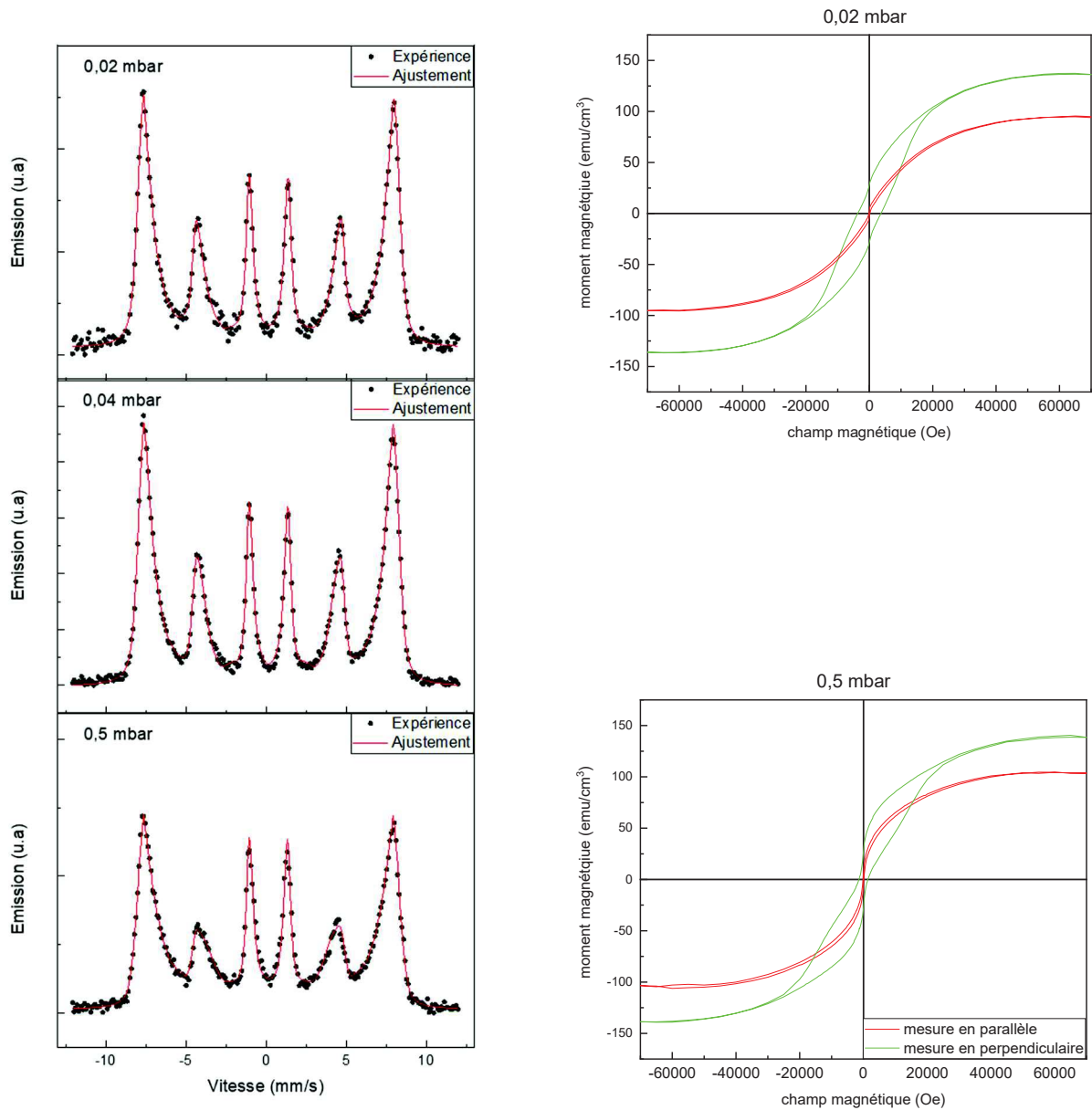


Figure 4-24 : Spectres CEMS, à 300 K, des échantillons de CFO faits à 0,02 mbar ; 0,04 mbar et 0,5 mbar (les points noirs correspondent aux valeurs expérimentales et les lignes rouges représentent les ajustements réalisés) ; à droite sont présentées les mesures SQUID correspondantes.

Les spectres des 3 échantillons sont caractérisés par des sextuplets attestant d'un ordre magnétique du fer dans nos matériaux. Les 3 spectres ont la même allure avec les raies 3 et 4 plus intenses que les raies 2 et 5. Les raies composant le spectre sont assez larges signifiant, à priori, que le fer est distribué dans différents environnements cristallographiques. Les valeurs extraites de l'ajustement des spectres par distribution de champs hyperfins sont données dans le tableau 4-9 pour les 3 échantillons.

Pression de dépôt (mbar)	$\langle\delta\rangle$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\langle B_{\text{hf}}\rangle$ (T)	$\langle\beta\rangle$ ( $^\circ$ )
0,02	0,32(7)	44,3	39
0,04	0,31(6)	44,0	38
0,5	0,31(6)	40,5	30

Tableau 4-9 : Tableau donnant les différents paramètres obtenus grâce à l'ajustement des spectres CEMS des 3 échantillons.

Pour les 3 échantillons, les affinements donnent un déplacement isomérique d'environ  $0,32 \text{ mm.s}^{-1}$ . Cette valeur est caractéristique de la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  dans les échantillons. On observe également des valeurs très proches pour le champ hyperfin  $B_{\text{hf}}$  autour de 42 T correspondant à la moyenne des 2 contributions des sites tétraédriques et octaédriques. Des mesures sont toujours en cours pour essayer de séparer les signaux correspondant à la contribution de chacun des sites cristallographiques, une technique possible étant de descendre en température ou de placer l'échantillon sous un champ magnétique.

Les valeurs de  $\beta$  sont de l'ordre de  $35^\circ$  pour les échantillons. Cette valeur représente un angle assez faible attestant d'une anisotropie hors du plan de la couche mince pour les 3 échantillons, également observable à partir des mesures SQUID (cf. à droite sur la figure 4-24).

#### V.2.b. Série obtenue à $400^\circ\text{C}$ avec une énergie de laser de 60 mJ

Les échantillons déposés à 60 mJ présentent la même déformation que les échantillons non enrichis en  $^{57}\text{Fe}$  (cf. figure 4-22). Des mesures CEMS à température ambiante ont ainsi été réalisées et sont présentés en figure 4-25.

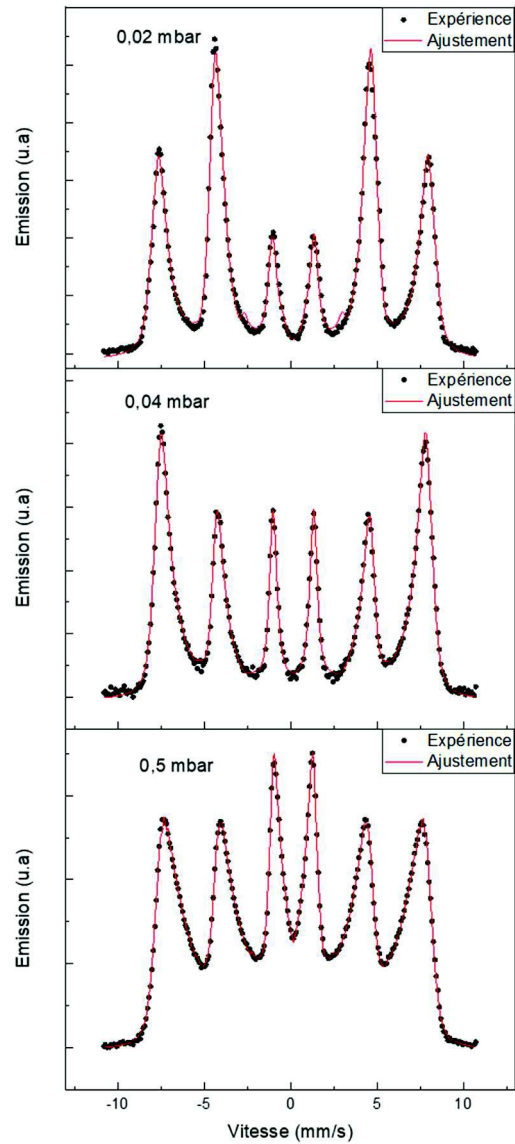


Figure 4-25 : Spectres CEMS des échantillons déposés à 60 mJ mesurés à 290 K ; les points noirs correspondent aux valeurs expérimentales et les lignes rouges aux affinements réalisés par le programme nfit.

Le tableau 4-10 contient les différents paramètres obtenus grâce à l'affinement des spectres CEMS.

Pression de dépôt (mbar)	$\langle \delta \rangle$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	$\langle \beta \rangle$ (°)
0,02	0,30(1)	44,8	75
0,04	0,30(7)	43,2	46
0,5	0,31(6)	35,8	50

Tableau 4-10 : Valeurs obtenues grâce à l'ajustement des spectres CEMS des 3 échantillons réalisés à 60 mJ.

On note que les spectres des échantillons faits à 60 mJ sont très différents les uns des autres. En comparant les intensités des raies, on note que le rapport entre eux varie d'un échantillon à l'autre. Pour celui élaboré à 0,02 mbar, on remarque que l'intensité des raies 2 et 5 est plus importante que celles des raies 1 et 6, cela est directement lié à la valeur de l'angle  $\beta$ . Une augmentation d'intensité des raies 2 et 5 est caractéristique d'un angle  $\beta$  important proche de  $90^\circ$  ce qui correspond à une direction des moments magnétiques du fer dans le plan de l'échantillon. On constate dans le tableau 4-10, une valeur pour l'angle  $\beta$  de  $75^\circ$  indiquant une anisotropie dans le plan de la couche mince. Les déplacements isomériques pour les 3 échantillons, de l'ordre de 0,3 mm/s, sont comparables à la littérature et sont caractéristiques du  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>16</sup>. Les valeurs moyennes du champ hyperfin sont très proches entre elle et ne permettent pas de différencier la contribution des sites tétraédriques et octaédriques. Aussi, des acquisitions CEMS à basse température ont été effectuées sur les échantillons déposés à 0,02 mbar et 0,5 mbar.

Les spectres à 290 K et à 80 K de l'échantillon fait à haute pression sont donnés en figure 4-26.

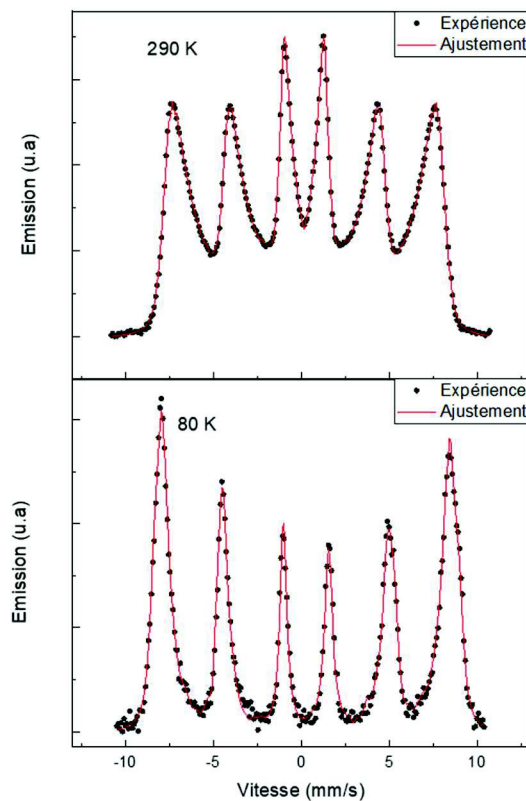


Figure 4-26 : Spectres CEMS à température ambiante et à basse température de l'échantillon fait à 0,5 mbar.

Le spectre mesuré à 290 K est symétrique et présente des raies très larges. Le champ hyperfin moyen est plus faible que pour les autres échantillons (36 T). Pour celui à 80 K, les raies s'affinent et le spectre se caractérise par une asymétrie des raies. Cependant, aucun épaulement au niveau de la raie 1 n'est observable ce qui indique, à priori, l'absence de  $\text{Fe}^{2+}$ . Par ailleurs, le spectre est encore trop large pour être ajusté avec seulement 2 contributions. Les affinements ont donc été réalisés en considérant une distribution du champ hyperfin corrélé au déplacement isomérique. Le fait que les raies s'affinent à basse température indique que la largeur des raies à température ambiante est davantage liée à une faible

température de Néel plutôt qu'à une distribution d'environnements importante du fer. Des mesures et des affinements complémentaires sont toujours en cours sur cet échantillon.

Les spectres mesurés à 290K et à 80K sur l'échantillon déposé à 0,02 mbar sont présentés en figure 4-27. A 80K, le spectre s'affine avec deux contributions, représentées par des zones vertes et oranges dans la figure. La zone verte représente la contribution des moments en sites tétraédriques et la zone orange correspond à celle des moments en sites octaédriques.

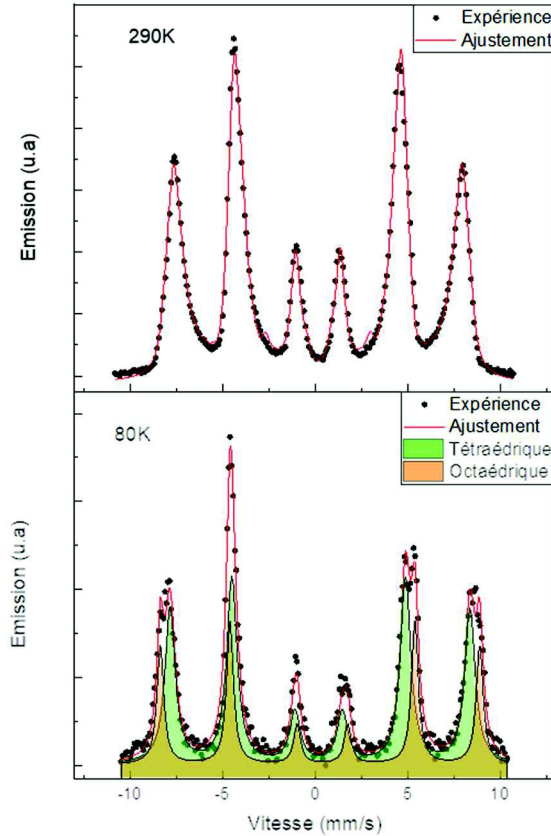


Figure 4-27 : Spectres CEMS à température ambiante et à  $T = 80 \text{ K}$  de l'échantillon fait à 0,02 mbar ; les zones verte et orange correspondent respectivement aux contributions des sites  $T_d$  et  $O_h$ .

Les valeurs extraites du spectre affiné pour chacun des sites cristallographiques sont données dans le tableau 4-11.

Site	$\langle \delta \rangle$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	$\langle \beta \rangle$ (°)	Occupation (%)
Tétraédrique	0,38(4)	50,3	72	67
Octaédrique	0,48(2)	53,6	72	33

Tableau 4-11 : Valeurs extraites de l'ajustement du spectre mesuré à 80 K sur l'échantillon déposé à 0,02 mbar.

Les valeurs de déplacements isomériques sont caractéristiques des cations  $\text{Fe}^{3+}$ , et non des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , pour lequel le déplacement isomérique est plutôt compris entre 0,8 et 1,5 mm.s<sup>-1</sup> <sup>16</sup>. Ceci infirme donc



notre hypothèse initiale que la déformation de structure observée à faible pression de dépôt puisse être due à un effet Jahn-Teller des cations  $\text{Fe}^{2+}$  en sites tétraédriques. Les valeurs de champs hyperfins mettent en évidence la présence des deux sites cationiques et leurs valeurs sont conformes à ce qui est mentionné dans la littérature <sup>17</sup>. Les valeurs des angles  $\beta$  indiquent une anisotropie plutôt planaire des moments du fer.

Enfin, la spectrométrie Mössbauer permet également de déterminer la répartition du fer dans les différents sites cristallographiques, l'occupation des 2 sites cationiques est donnée dans la dernière colonne du tableau 4-11. Le spectre mesuré à 80 K permet de dire que pour l'échantillon fait à 0,02 mbar, le fer est réparti à 67% en site tétraédrique et à 33% en site octaédrique. Pour l'échantillon haute pression, la mesure à basse température n'a pas permis de séparer clairement les contributions de chacun des sites.

## VI. Propriétés magnétiques des couches minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Il a été reporté dans la littérature <sup>18,19</sup> qu'une déformation structurale va influencer de façon significative le comportement magnétique des matériaux, en modifiant notamment la direction de facile aimantation. Ainsi, une déformation liée à une contrainte en tension du substrat sur le matériau va favoriser une direction de facile aimantation hors du plan de la couche quand une contrainte en compression va plutôt engendrer un axe de facile aimantation dans le plan de la couche. Cela a été montré pour le ferrite de cobalt de façon théorique par Pertsev et al. <sup>20</sup> mais également expérimentalement par Lisfi <sup>21</sup> notamment. Compte tenu des résultats obtenus sur la structure de nos échantillons, on s'attend donc à des aimantations différentes sur nos 3 échantillons réalisés à pressions de dépôt différentes.

Les mesures d'aimantation sont réalisées dans 2 configurations : une mesure en parallèle, où le champ magnétique est appliqué dans une direction dans le plan de la couche mince et une mesure en perpendiculaire où cette fois le champ magnétique est appliqué, comme son nom l'indique, perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Ces mesures sont réalisées à 300 K. Les valeurs d'aimantation obtenues en emu sont corrigées du diamagnétisme du substrat et divisées par les dimensions de l'échantillon. Les cycles d'aimantation sont enregistrés pour des champs magnétiques appliqués allant de -90000 Oe à 90000 Oe. Les zooms de -35000 Oe à 35000 Oe des cycles d'hystérèse obtenus sur les 3 échantillons réalisés à 0,02 mbar, 0,04 mbar et 0,5 mbar sont présentés en figure 4-28.

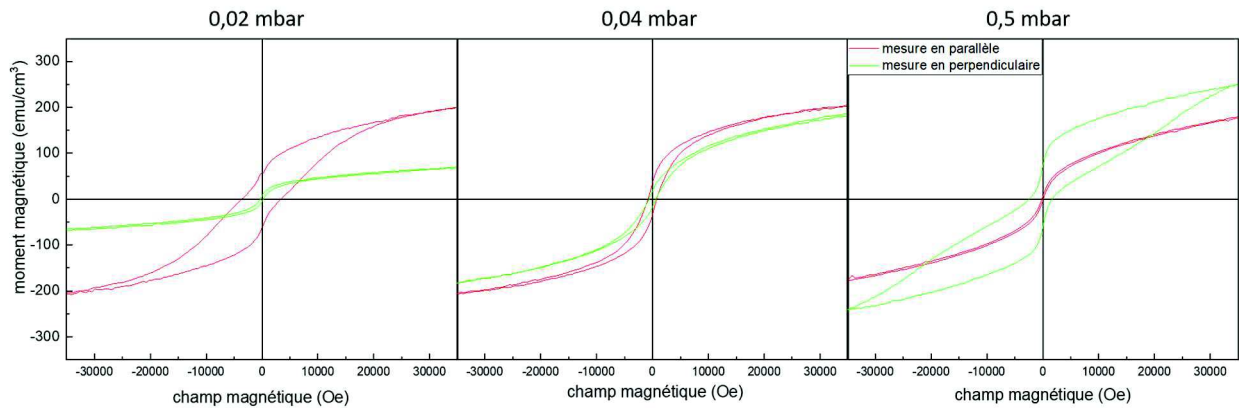


Figure 4-28 : Zoom des cycles d'hystérèse obtenus pour les 3 échantillons ; les mesures d'aimantation réalisées en parallèle sont en rouge et celles réalisées en perpendiculaire sont en vert.

Les valeurs d'aimantation à saturation du ferrite de cobalt dans nos échantillons sont proches de  $200 \text{ emu/cm}^3$ . Or, l'aimantation à saturation attendue pour ce matériau est de  $370 \text{ emu/cm}^3$ . Cette différence peut s'expliquer par des phénomènes de surface qui sont susceptibles d'engendrer une diminution de l'aimantation à saturation observée. Il a pu également y avoir des erreurs de mesures des valeurs de surface et d'épaisseur des échantillons entraînant cette différence de valeur.

On voit sur la figure 4-28 que les 3 échantillons présentent des comportements magnétiques différents. Pour celui déposé à faible pression, on note que les valeurs de la mesure réalisée en parallèle sont plus importantes avec un moment magnétique d'environ  $200 \text{ emu/cm}^3$  ( $\mu_0 H = 3,5 \text{ T}$ ) pour un champ coercitif d'environ  $4000 \text{ Oe}$  contre un champ coercitif en configuration perpendiculaire d'environ  $300 \text{ Oe}$ . Ces résultats attestent donc d'un axe de facile aimantation plutôt dans le plan de la couche mince, ce qui va dans le sens des résultats Mössbauer. A l'inverse, pour celui fait à  $0,5 \text{ mbar}$ , les valeurs des mesures réalisées en perpendiculaire, donc avec un champ magnétique appliqué selon une direction normale au film mince, sont plus importantes avec un moment magnétique de  $250 \text{ emu/cm}^3$  et un champ coercitif de  $1600 \text{ Oe}$ . On note également la forme du cycle « taille de guêpes » qui semble indiquer que l'aimantation de cet échantillon serait une combinaison de 2 contributions magnétiques différentes<sup>22</sup>. Pour l'échantillon déposé à pression intermédiaire, on note que les moments magnétiques et les champs coercitifs mesurés en parallèle et en perpendiculaire sont très similaires. Il est donc difficile de dégager une nette préférence quant à une aimantation dans le plan de la couche ou au contraire hors du plan de la couche mince.

Les caractérisations magnétiques réalisées sur nos échantillons concordent donc avec la littérature. A faible pression, le matériau n'est pas contraint, et présente un axe de facile aimantation dans le plan de la couche alors qu'à haute pression, il subit une contrainte en tension du substrat, ce qui va conduire à un axe de facile aimantation hors du plan de la couche. Ces résultats sont schématisés sur la figure 4-29.

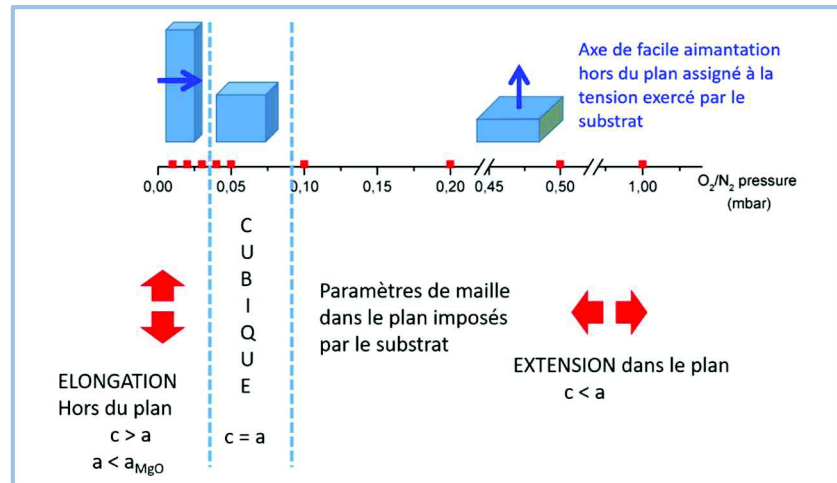


Figure 4-29 : Lien entre la structure du ferrite de cobalt à différentes pressions de dépôt et son impact sur les propriétés magnétiques du matériau ; les flèches rouges représentent la déformation structurale mise en évidence par la DRX et les flèches bleues représentent les propriétés magnétiques observées.

## VII. Discussion

### VII.1. Formulation et distribution cationique du composé basse pression

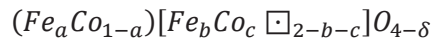
L'ensemble des caractérisations effectuées sur nos composés et schématisé sur la figure 4-29 montre clairement que les paramètres d'élaboration des couches minces de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  influent fortement sur la structure et ainsi *in fine* sur l'anisotropie magnétocristalline. L'intégralité des propriétés mises en évidence est résumée dans le tableau 4-12.

	$P < 0,03$ mbar	$0,03 < P < 0,07$ mbar	$P > 0,07$ mbar
Symétrie	Tétraogonale ( $c/a > 1$ )	Cubique	Tétraogonale ( $c/a < 1$ )
$a_{\text{plan}}/a_{\text{MgO}}$ (%)	0,978	1,007	1,002
$\nu$	$>0$	$<0$	$>0$
Conductivité	Semi-conducteur	Semi-conducteur	Isolant
Porteur de charge	Positif	-	-
Anisotropie	Planaire	Isotrope	Perpendiculaire
Valence du fer	+III	+III	+III
Ratio $\text{Fe}_{\text{Td}}/\text{Fe}_{\text{Oh}}$	2	-	-
Ratio Fe/Co	2	2	2

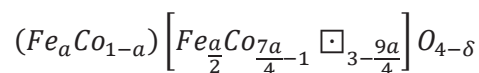
Tableau 4-12 : Résumé synoptique des propriétés mises en évidence dans les couches minces de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en fonction de la pression de dépôt.

D'un point de vue structural, deux distorsions, à basse et à haute pression, ont été mises en évidence. A faible pression ( $P < 0,03$  mbar), la tétragonalisation de la structure s'effectue hors du plan avec un paramètre de maille dans le plan inférieur à celui du substrat alors que le phénomène inverse est observé à forte pression. Ces phénomènes de distorsion sont généralement associés à un effet Jahn-Teller. Ceci ne peut cependant pas être évoqué ici du fait de l'absence de fer divalent au sein de la structure. L'explication phénoménologique retenue vient d'une compétition entre la croissance de la couche mince et les contraintes du substrat. La valeur du ratio  $a_{\text{plan}}/a_{\text{MgO}}$  montre clairement que la couche mince est contrainte par le substrat pour  $P \geq 0,03$  mbar. Ceci suggère donc qu'à basse pression et donc en l'absence de contrainte du substrat, la couche mince impose son « mode de croissance », i.e. une croissance colonnaire. L'élasticité du matériau ( $\nu > 0$ ) dicte alors le paramètre de maille dans le plan. Lorsque la pression devient trop forte, la structure « s'effondre » et est contrainte par le substrat qui devient la force dominante et qui impose son paramètre de maille. L'élasticité du composé impose alors le paramètre de maille dans le plan. Enfin, à pression intermédiaire, on peut aisément imaginer une compétition entre les phénomènes hautes et basses pressions, i.e. une structure qui veut croître selon  $c$  avec un substrat voulant imposer son paramètre de maille impliquant ainsi un signe négatif au coefficient de Poisson.

Les résultats obtenus pour l'échantillon élaboré à basse pression conduisent également à des résultats intrigants. En effet, en partant de l'hypothèse d'une spinelle de formulation  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , i.e. avec un ratio Fe/Co = 2 mesuré par EDX et en considérant une distribution cationique des différents cations mis en jeu et éventuellement la présence de lacune au sein de la couche mince, la formule du composé devient :



où  $\delta$  désigne les lacunes en oxygène. Les résultats Mössbauer et EDX impliquent respectivement  $a = 2b$  et  $\frac{a+b}{1-a+c} = 2$  ce qui conduit à la formulation :



avec  $a \in [0,1]$  ; la valeur de  $\delta$  dépendant de la valence du cobalt (celle du fer étant égale à 3, conformément aux mesures Mössbauer). La valeur de l'inconnue  $a$  doit vraisemblablement être la plus élevée possible afin de minimiser la concentration en lacune et ainsi maximiser la stabilité de la structure. La réponse à cette interrogation nous est donnée par la diffraction résonante. La figure 4-30 présente les simulations théoriques et les spectres expérimentaux obtenus sur le composé basse pression enrichi en  $^{57}\text{Fe}$ . L'intérêt de sonder le nœud (2-24) réside dans sa sensibilité au site tétraédrique. En effet, selon la teneur en cobalt ( $[0 ; 0,2]$  dans les simulations), une transition sera observable au seuil du cobalt.

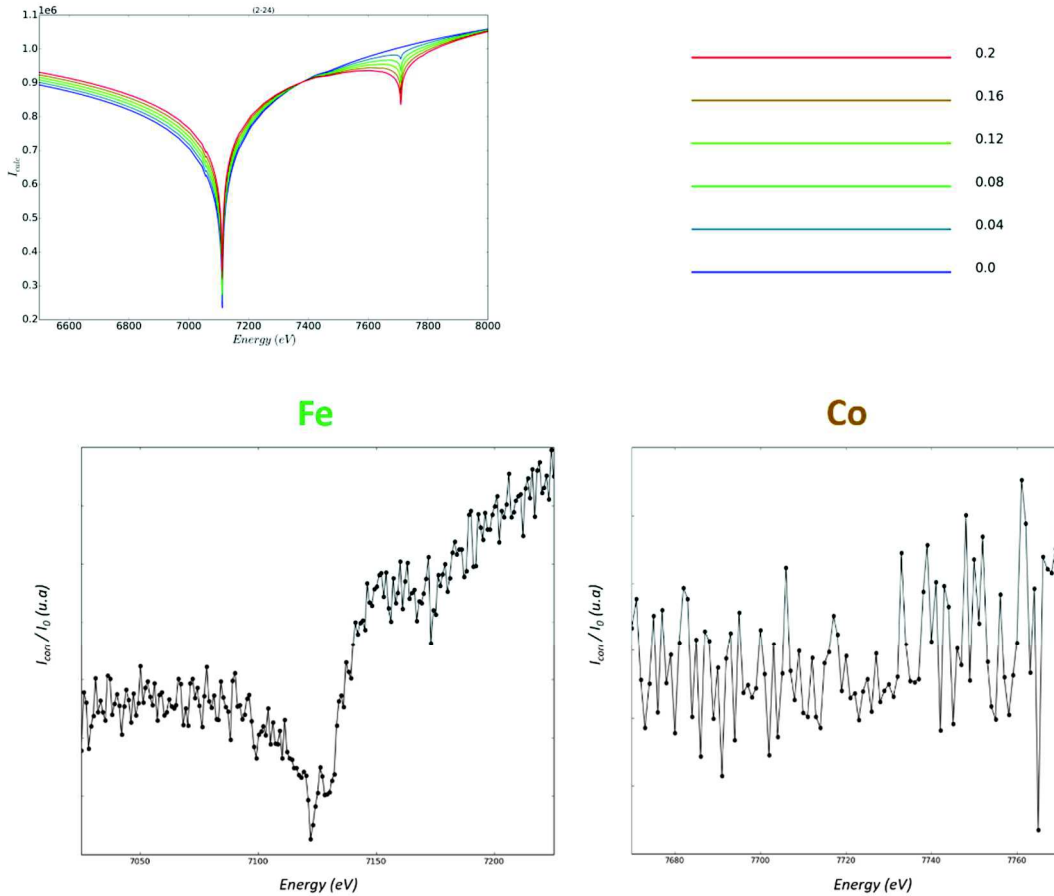
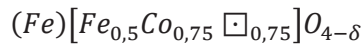
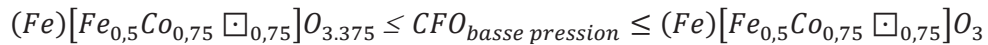


Figure 4-30 : Simulations théoriques du nœud (2-24) du composé  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en fonction du taux de cobalt en site tétraédrique (en haut). Spectres expérimentaux obtenus sur l'échantillon déposé à 0,02 mbar aux seuils du fer (gauche) et du cobalt (droite), obtenu sur la ligne D2AM (en bas).

Or, les mesures expérimentales sur la ligne D2AM montrent clairement l'absence d'une transition, indiquant l'absence totale de cobalt en site  $T_d$  et donc une valeur de  $a = 1$  dans l'équation précédente. La formulation du composé basse pression devient alors :



La valeur de  $\delta$  découle de la valence du cobalt au sein de la structure, le fer étant trivalent dans le composé. Selon le degré d'oxydation du cobalt, la formulation de notre composé sera dans l'intervalle :



Il est également remarquable de noter que la diffraction résonante permet de remonter à cette valeur de 0,75 lacune dans le composé. En effet, en plus de permettre de faire résonner les éléments au sein de la structure, elle permet également de sonder les lacunes, ces dernières faisant varier l'environnement des éléments résonnants. La figure 4-31 présente l'allure des spectres théoriques des nœuds (1-13), (2-26), (115), (202), (2-24), (206) (i.e. ceux enregistrés à l'ESRF) du composé  $(\text{Fe})\left[\text{Fe}_{1-\frac{2x}{3}}\text{Co}_{1-\frac{x}{3}}\square_x\right]\text{O}_4$  de structure spinelle satisfaisant les analyses EDX (n.b. aucune hypothèse n'est faite sur le ratio  $\text{Fe}_{Td}/\text{Fe}_{Oh}$ ) pour différentes valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 0,75. On observe sur cette

figure que certains nœuds ((1-13), (2-26), (115)) sont sensibles à la présence de lacunes et d'autre non ((202), (2-24), (206)).

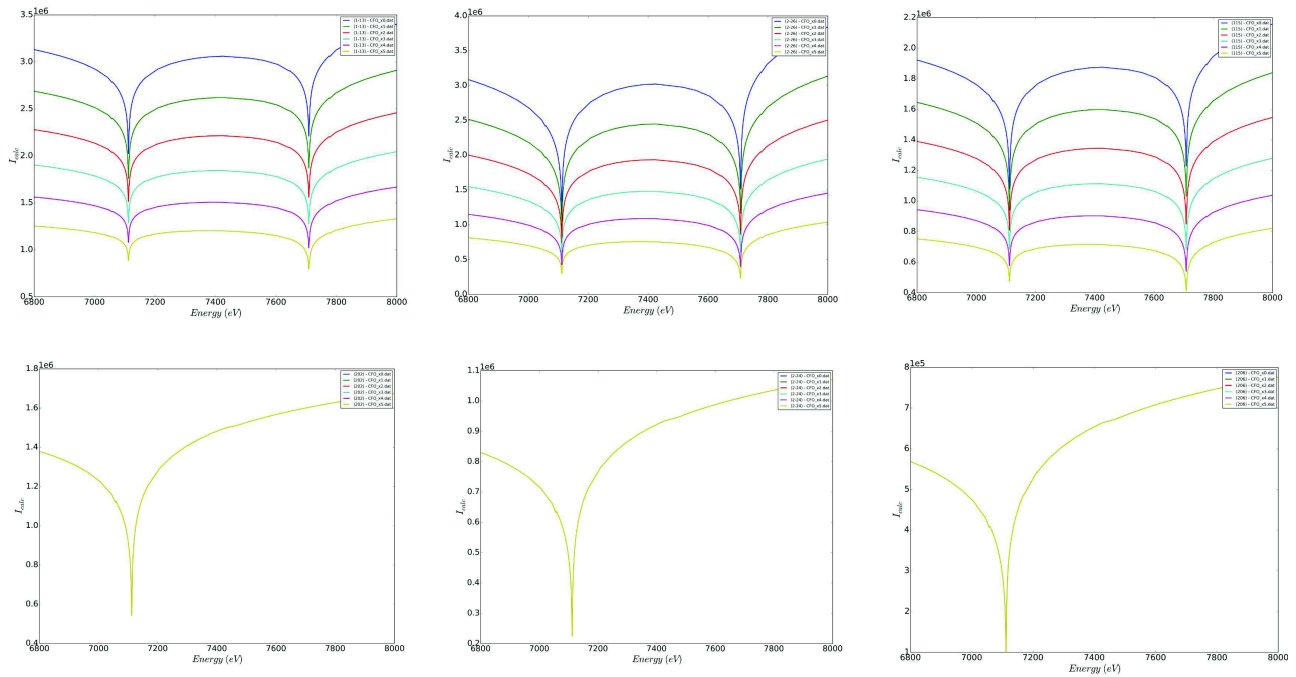


Figure 4-31 : Simulations théoriques des spectres résonnants des nœuds (1-13), (2-26), (115) (en haut, respectivement de gauche à droite) et (202), (2-24), (206) (en bas, respectivement de gauche à droite) en fonction du taux de lacune noté  $x$  au sein de la structure.

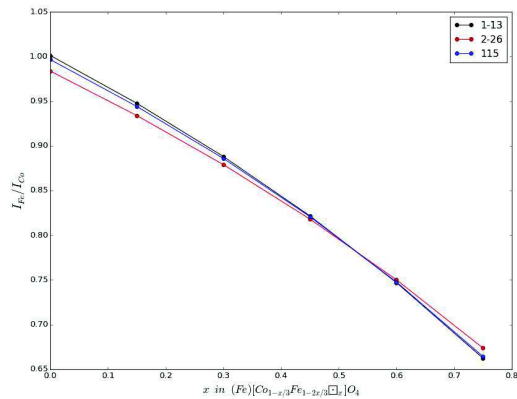


Figure 4-32 : Evolution du ratio des aires des intensités  $I_{Fe}/I_{Co}$  en fonction du taux de lacunes dans la structure du composé

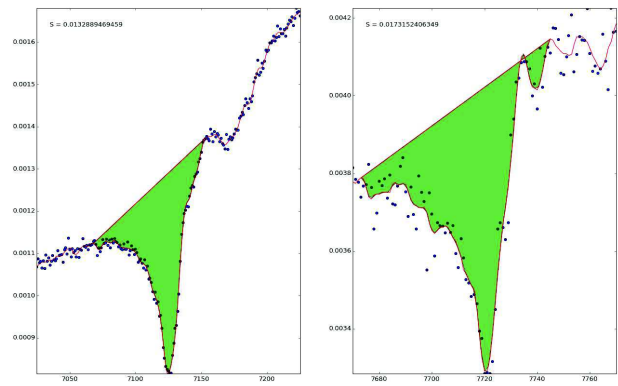
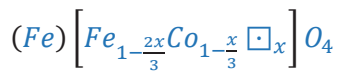


Figure 4-33 : Aires des transitions au seuil du fer (à gauche) et du cobalt (à droite) du nœud (1-13).

Si l'on reporte le ratio des aires des transitions aux différents seuils en fonction du taux de lacunes, on obtient la courbe représentée sur la figure 4-32. On note que quel que soit le nœud considéré, la courbe demeure inchangée et peut donc être utilisée pour la détermination du taux de lacunes. La valeur des aires

aux différentes transitions a été déterminée à partir du nœud expérimental (1-13), ce nœud étant celui qui contenait le moins de bruit. Le graphique est présenté en figure 4-33.

Le ratio expérimental est de  $\frac{S_{Fe}}{S_{Co}} = 0,76$ , correspondant à un taux de lacune de  $\sim 0,6$  ; ce qui, en tenant compte de l'incertitude, correspond à la formulation faite précédemment.

## VII.2. Esquisse sur l'étude de la brisure de symétrie de l'échantillon basse pression

Les paramètres de maille dans et hors du plan des composés basses et hautes pressions mettent clairement en évidence une symétrie tétragonale. Cette tétragonalisation dans les couches minces de CFO est observable dans la littérature sans que les auteurs n'en fassent réellement mention<sup>23,24</sup>. La brisure de symétrie ainsi mise en évidence implique *de facto* un nouveau groupe d'espace ainsi qu'une nouvelle indexation des plans de diffraction (diffraction et diffraction résonante). Les possibilités de sous-groupes d'espace ont été déterminées à partir du code CELLSUB<sup>25</sup>. L'arborescence des sous-groupes tétragonaux est représentée dans la figure 4-34. Les choix se sont effectués en limitant, dans un premier temps, à une valeur de  $k \leq 4$ , valeur au-dessus de laquelle les dimensions de la maille élémentaire décrit dans le dit sous-groupe seraient beaucoup plus importantes que dans la maille pseudo cubique.

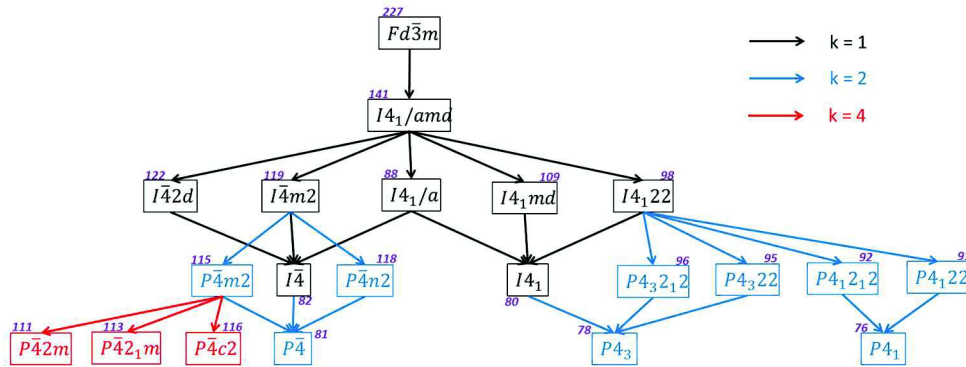


Figure 4-34 : Arborescence des sous-groupes d'espace issue du groupe  $Fd\bar{3}m$  pour des valeurs de  $k$  variant de 1 à 4.

Pour chacun des sous-groupes ainsi déterminés, 4 types de matrice de transformation ont été établies (notées  $M_a$ ,  $M_b$ ,  $M_c$  et  $M_d$  dans le tableau 4-13 et dans l'annexe A2) ;  $T_x$ ,  $T_y$  et  $T_z$  étant les composantes du vecteur de translation variant d'un sous-groupe à un autre. La première matrice,

$$M_a = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & T_x \\ -1/2 & 1/2 & 0 & T_y \\ 0 & 0 & 1 & T_z \end{pmatrix} \text{ traduit une rotation de la base } (\vec{a}, \vec{b}) \text{ d'un angle de } 45^\circ \text{ avec des composantes}$$

de norme plus petite ( $a_{\text{tétra}} = b_{\text{tétra}} = 5,798 \text{ \AA}$ ), le paramètre  $c$  restant inchangé.  $M_b = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & T_x \\ 0 & 1 & 0 & T_y \\ 0 & 0 & 1 & T_z \end{pmatrix}$  et

$M_c = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & T_x \\ -1 & 0 & 0 & T_y \\ 0 & 0 & 1 & T_z \end{pmatrix}$  conservent la base initiale et enfin,  $M_d = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & T_x \\ -1/2 & 1/2 & 0 & T_y \\ 0 & 0 & 2 & T_z \end{pmatrix}$  se décrit comme

$M_a$  à ceci près que la valeur de  $c_{\text{tétra}}$  est deux fois supérieure au paramètre hors du plan initialement déterminé. Le tableau 4-13 regroupe les différents sous-groupes d'espace, les paramètres de mailles calculés à partir des matrices de transformation et les plans équivalents (i.e. la nouvelle indexation) des nœuds de Bragg par rapport à l'indexation originale dans le groupe  $Fd-3m$ , la décomposition des positions de Wyckoff associée au sous-groupe. Cette décomposition a été obtenue à partir du code WYCKSPLIT<sup>26</sup>. Par ailleurs, pour chaque sous-groupe, une structure type issue de la base de données PDF4+ 2018 (ICDD) est indiquée. Le choix de cette structure a été motivé par le fait que les atomes la composant se répartissent dans les positions de Wyckoff préalablement obtenues. Cependant pour certains sous-groupes, et ce malgré nos recherches parmi les composés inorganiques, intermétalliques ou organiques, aucune structure type satisfaisante n'a pu être tirée de la base de données sans pour autant dire que de telles structures n'existent pas.

Sur les 20 sous-groupes déterminés, seuls 8 ont pu être associés avec une structure type. On remarquera également que la nature et le nombre de polyèdres au sein des structures diffèrent d'un sous-groupe à un autre, variant de 2 polyèdres pour la majorité à 4 polyèdres pour le sous-groupe  $P4_32_12$  (cf. tableau 4-13). Une première sélection peut être effectuée en se basant sur les résultats de spectrométrie Mössbauer. En effet, les mesures à basse température ont permis de séparer indubitablement deux contributions ayant des champs hyperfins suffisamment distincts. Ceci signifie que l'on est en présence de deux sites (contenant du fer) et que ces deux polyèdres sont de nature différente ; ce qui permet d'éliminer plusieurs groupes de la liste.



	#	M	k	t	(a,c)	hkl						Décomposition			Prototype	Polyèdres	
												8a	16d	32e			
Fd-3m	227	-	-	-	8,2;8,6	1-13	2-24	2-26	115	202	206	048	8a	16d	32e	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$T_d+O_h$
$I4_1/amd$	141	$M_a$	1	3	5,798;8,6	103	204	305	105	112	116	228	4a	8d	16h	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	$T_d+O_h$
I-42d	122	$M_a$	1	6	5,798;8,6	103	204	305	105	112	116	228	4b	8d	16e	$\text{SiZn}_2\text{O}_4$	$T_d+T_d$
I-4m2	119	$M_a$	1	6	5,798;8,6	103	204	305	105	112	116	228	2d⊕2b	8i	8i⊕8i	n/a	-
$I4_1md$	109	$M_a$	1	6	5,798;8,6	103	204	305	105	112	116	228	4a	8b	8b⊕8b	n/a	-
$I4_122$	98	$M_a$	1	6	5,798;8,6	103	204	305	105	112	116	228	4b	8f	16g	n/a	-
$I4_1/a$	88	$M_a$	1	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4a	8d	16f	$\text{SrAu}_2\text{O}_4$	$T_d+D_{4h}$
I-4	82	$M_a$	1	12	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	2d⊕2b	8g	8g⊕8g	n/a	-
$I4_1$	80	$M_a$	1	12	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	8b	8b	8b⊕8b	n/a	-
P-4n2	118	$M_a$	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	2a⊕2d	8i	8i⊕8i	n/a	-
P-4m2	115	$M_a$	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	2g⊕1d⊕1b	4j⊕4k	4j⊕4k⊕4j⊕4k	n/a	-
$P4_32_12$	96	$M_a$	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4a	8b	8b⊕8b	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$T_d+T_d+O_h+O_h$
$P4_322$	95	$M_a$	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4c	4a⊕4b	8d⊕8d	$\text{TiZn}_2\text{O}_4$	$T_d+T_d+O_h$
$P4_12_12$	92	$M_a$	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4a	8b	8b⊕8b	$\text{MgTi}_2\text{O}_4$	$T_d+O_h$
$P4_122$	91	$M_a$	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4c	4a⊕4b	8d⊕8d	$\text{TeLi}_2\text{O}_4$	$T_d+O_h+O_h$
P-4	81	$M_a$	2	12	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	2g⊕1b⊕1c	4h⊕4h	4h⊕4h⊕4h⊕4h	n/a	-
$P4_3$	78	$M_a$	2	12	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4a	4a⊕4a	4a⊕4a⊕4a⊕4a	n/a	-
$P4_1$	76	$M_a$	2	12	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4a	4a⊕4a	4a⊕4a⊕4a⊕4a	n/a	-
P-42m	111	$M_b$	4	6	8,2;8,6	1-13	2-24	2-26	115	202	206	048	2f⊕1d⊕1a⊕4n	8o⊕4n⊕4n	8o⊕4n⊕4n⊕8o⊕4n⊕4n	n/a	-
P-42 <sub>1</sub> m	113	$M_c$	4	6	8,2;8,6	1-13	2-24	2-26	115	202	206	048	2a⊕2c⊕4e	8f⊕4e⊕4e	8f⊕4e⊕4e⊕8f⊕4e⊕4e	n/a	-
P-4c2	116	$M_d$	4	6	5,798;17,2	106	208	3010	1010	114	1112	2216	4i⊕2a⊕2d	8j⊕8j	8j⊕8j⊕8j⊕8j	n/a	-

Tableau 4-13 : Sous-groupes d'espace pour des valeurs de  $k \in [0,4]$ , Matrice de transformation (cf. texte), paramètres de maille déduits des matrices de transformation, plan équivalent, décomposition des sites de Wyckoff, « prototype » de structure et polyèdres générés par les cations au sein de la structure prototype.

Pour les trois sous-groupes restant ( $I4_1/amd$ ,  $I4_1/a$  et  $P4_12_12$ ), la détermination de la structure a été réalisée à partir des spectres de diffraction résonante (cf. figure 4-35) en considérant une distribution cationique satisfaisant les mesures Mössbauer. Il est flagrant que les modèles se décrivant dans les groupes  $I4_1/amd$  et  $I4_1/a$  ne permettent pas d'affiner l'ensemble des spectres enregistrés sur la ligne D2AM. Ceci est particulièrement observable sur le nœud 305 au seuil du fer. Les courbes rouges correspondent aux affinements réalisés pour chacun des spectres.

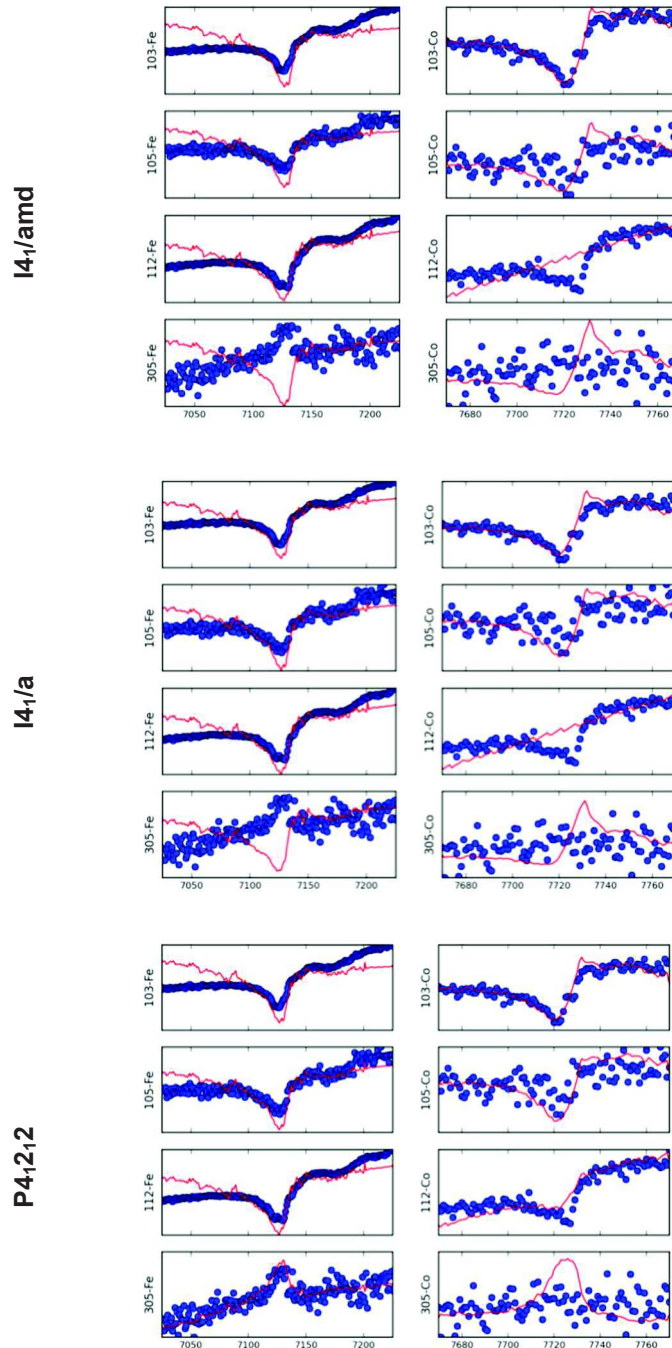


Figure 4-35 : Spectres de diffraction résonante affinés du composé  $\text{Co}^{57}\text{Fe}_2\text{O}_4$  élaboré à 0,02 mbar.

A contrario, le modèle se décrivant dans le groupe  $P4_12_12$  s'affine relativement bien et ceci pour tous les nœuds enregistrés. Les résultats des affinements ainsi qu'une représentation de la structure sont donnés dans le tableau 4-14 et la figure 4-36.

Atome	x	y	z	Occ
$\text{Fe}_{\text{Td}}$	0,786	0,786	0	1
$\text{Fe}_{\text{Oh}}$	-0,002	0,254	-0,175	0,25
$\text{Co}_{\text{Oh}}$	-0,002	0,254	-0,175	0,375
$\square$	-0,002	0,254	-0,175	0,375
O	0,482	0,247	0,121	1
O	0,24	0,026	0,882	1

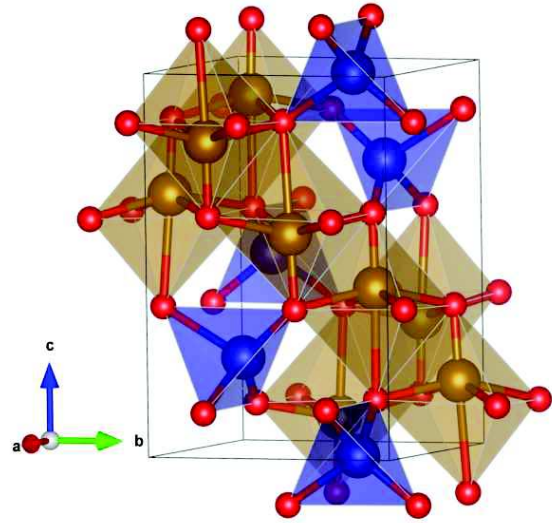


Tableau 4-14 : Coordonnées atomiques affinées du composé  $\text{Co}^{57}\text{Fe}_2\text{O}_4$  élaboré à 0,02 mbar.

Figure 4-36 : Représentation de la structure du composé  $\text{Co}^{57}\text{Fe}_2\text{O}_4$  élaboré à 0,02 mbar.

On note sur la représentation de la structure de la figure 4-36 que les octaèdres et les tétraèdres sont contraints donc légèrement déformés de par les atomes qui ne sont pas tout à fait positionnés au centre des polyèdres.

## VIII. Conclusion

Des couches minces de ferrite de cobalt ont été élaborées par ablation laser pulsé en modifiant la pression de dépôt. Les différentes caractérisations réalisées par diffraction des rayons X ont montré une déformation de la structure du ferrite de cobalt en fonction de cette pression :

- A haute pression de dépôt, le matériau est contraint en tension dans le plan par le substrat. La tension dans le plan du matériau conduit de ce fait à une anisotropie hors du plan de la couche mince. Les mesures de conductivité ont montré un état fortement résistif du composé et les mesures magnétiques locales et macroscopiques ont mis en évidence une anisotropie hors du plan.
- A pression intermédiaire, la structure est quasiment cubique mais avec un paramètre de maille plus grand qu'attendu. L'étude par diffraction des rayons X a clairement montré un comportement atypique, auxétique, venant d'une compétition entre les phénomènes basses et hautes pressions.

Par ailleurs, les mesures de conductivité ont mis en évidence un comportement semi-conducteur du composé.

- A faible pression de dépôt, le CFO devient plus petit qu'attendu dans le plan de la couche mince et s'étire hors du plan. Il est donc très déformé ce qui est prouvé par la microscopie où le nombre de dislocations est très important. Les caractérisations par spectrométrie Mössbauer d'une part et par diffraction résonante d'autre part ont permis de résoudre la structure en symétrie tétragonale *via* quelques hypothèses. Cette déformation mise en évidence entraîne une anisotropie magnétique dans le plan de la couche mince. Par ailleurs, les mesures de conductivité ont montré que dans cette gamme de pression, les échantillons étaient le plus conducteur, conductivité de type p observé par effet Hall. La conductivité des échantillons basse pression est donc une conductivité par lacune.

1. Kato, N. & Lang, A. R. A study of pendellösung fringes in X-ray diffraction. *Acta Crystallogr.* **12**, 787–794 (1959).
2. fiche JCPDS n°00-022-1086.
3. Poisson S.D. (eds Gay-Lussac, L. J. & Arago, F). *Ann Chim Phys* 384–385 (1827).
4. Evans, K. E. Auxetic polymers: a new range of materials. *Endeavour* **15**, 170–174 (1991).
5. Blinking Spirit. Illustration du comportement d'un matériau auxétique. *Auxétisme* (2006). Available at: [https://fr.wikipedia.org/wiki/Aux%C3%A9tisme#/media/File:Illustration\\_du\\_comportement\\_d%27un\\_mat%C3%A9riau\\_aux%C3%A9tique.PNG](https://fr.wikipedia.org/wiki/Aux%C3%A9tisme#/media/File:Illustration_du_comportement_d%27un_mat%C3%A9riau_aux%C3%A9tique.PNG). (Accessed: 6th June 2018)
6. Foerster, M. *et al.* The Poisson Ratio in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Spinel Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 4344–4351 (2012).
7. Li, Z., Fisher, E. S., Liu, J. Z. & Nevitt, M. V. Single-crystal elastic constants of Co-Al and Co-Fe spinels. *J. Mater. Sci.* **26**, 2621–2624 (1991).
8. Valant, M., Axelsson, A.-K., Aguesse, F. & Alford, N. M. Molecular Auxetic Behavior of Epitaxial Co-Ferrite Spinel Thin Film. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 644–647 (2010).
9. Hýtch, M. J., Snoeck, E. & Kilaas, R. Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy* **74**, 131–146 (1998).
10. Lefevre, C. *et al.* Determination of the cationic distribution in oxidic thin films by resonant X-ray diffraction: the magnetoelectric compound  $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . *J. Appl. Crystallogr.* **49**, 1308–1314 (2016).
11. Goodenough, J. B. Jahn-Teller distortions induced by tetrahedral-site  $\text{Fe}^{2+}$  ions. *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 151 (1964).
12. Bahgat, A. A., Eissa, N. A., Fayek, M. K. & Hamalaway, A. A. The influence of substitution of iron ions on the electron hopping in magnetite. *J. Phys. C Solid State Phys.* **13**, 2601 (1980).
13. Walz, F. The Verwey transition - a topical review. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, R285 (2002).
14. Shirsath, S. E., Liu, X., Yasukawa, Y., Li, S. & Morisako, A. Switching of magnetic easy-axis using crystal orientation for large perpendicular coercivity in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin film. *Sci. Rep.* **6**, (2016).
15. Varret, F. & Teillet J. Nfit program (unpublished). (1983).
16. Eymery, J. . & Teillet, J. *Spectrométrie Mössbauer*. (1994).
17. Sawatzky, G. A., Van Der Woude, F. & Morrish, A. H. Mössbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinels. *Phys. Rev.* **187**, 747–757 (1969).
18. Heuver, J. A. *et al.* Strain-induced magnetic anisotropy in epitaxial thin films of the spinel  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B* **92**, 214429 (2015).

19. Suzuki, Y., Hu, G., van Dover, R. B. & Cava, R. J. Magnetic anisotropy of epitaxial cobalt ferrite thin films. *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 1–8 (1999).
20. Pertsev, N. A. Giant magnetoelectric effect via strain-induced spin reorientation transitions in ferromagnetic films. *Phys. Rev. B* **78**, 212102 (2008).
21. Lisfi, A. *et al.* Reorientation of magnetic anisotropy in epitaxial cobalt ferrite thin films. *Phys. Rev. B* **76**, 054405 (2007).
22. Jackson, M., Worm, H.-U. & Banerjee, S. K. Fourier analysis of digital hysteresis data: rock magnetic applications. *Phys. Earth Planet. Inter.* **65**, 78–87 (1990).
23. Dhakal, T. *et al.* Magnetic anisotropy and field switching in cobalt ferrite thin films deposited by pulsed laser ablation. *J. Appl. Phys.* **107**, 053914 (2010).
24. Horng, L., Chern, G., Chen, M. C., Kang, P. C. & Lee, D. S. Magnetic anisotropic properties in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite epitaxy thin films. *J. Magn. Magn. Mater.* **270**, 389–396 (2004).
25. Aroyo, M. I. *et al.* Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **221**, 15–27 (2009).
26. Kroumova, E., Perez-Mato, J. M. & Aroyo, M. I. WYCKSPLIT: a computer program for determination of the relations of Wyckoff positions for a group-subgroup pair. *J. Appl. Crystallogr.* **31**, 646–646 (1998).



---

## Chapitre 5 :

Dopage des couches minces de  
 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par des éléments de terres  
rares

---





Ce chapitre traite de l'élaboration des couches minces de ferrite de cobalt dopé avec des éléments de terres rares. Les éléments lanthanides ont été choisis comme dopants car ils sont pour la plupart anisotropes. Cette anisotropie pourrait de ce fait modifier l'anisotropie magnétocristalline des couches minces de ferrite de cobalt. Nous savons que le taux d'insertion des terres rares dans la structure spinelle est très faible quand le matériau est sous forme massive. Le deuxième intérêt de cette étude est de montrer que l'élaboration sous forme de couches minces permet d'augmenter le taux d'insertion de la terre rare dans le réseau de la phase spinelle. Les éléments terres rares que nous avons choisis de substituer au fer ont un rayon ionique plus grand que celui-ci. Nous avons choisi, dans une première étape de tester l'insertion du gadolinium dans la structure du CFO. Dans une deuxième partie, nous abordons la substitution du fer par le néodyme, le samarium, le terbium, le dysprosium et l'erbium.

## I. Couches minces de ferrite de cobalt dopées à 10% en gadolinium

Les éléments terres rares ayant un rayon ionique plus gros que celui du fer ( $\text{Fe}^{3+}$  : 0,645 Å), nous avons tout d'abord testé l'insertion du gadolinium, car cet élément de terre rare présente un rayon ionique intermédiaire entre les terres rares légères et les terres rares lourdes comme on peut le voir sur la figure 5-1. De plus, sa couche 4f est isotrope (figure 5-1), le gadolinium ne jouera donc pas sur la modulation de l'anisotropie magnétique simplifiant de ce fait le système.

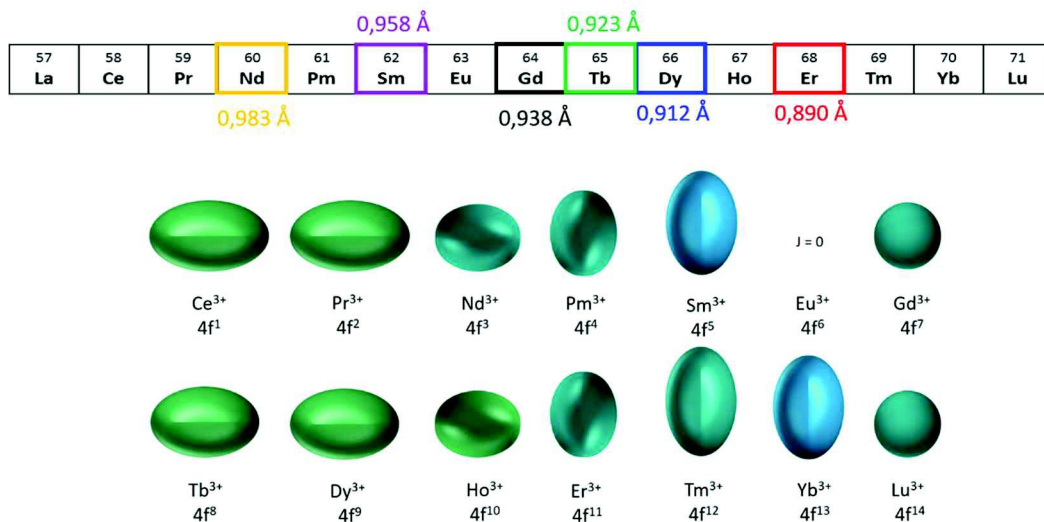


Figure 5-1 : Schéma représentant les rayons ioniques, d'après Shannon <sup>1</sup>, des terres rares testées dans cette étude (en haut) ainsi que les distributions de densité de charge pour chaque cation lanthanide (en bas, inspiré de <sup>2</sup>).

Comme pour les échantillons de CFO non dopés, plusieurs pressions de dépôt ont été testées allant de 0,01 mbar à 1 mbar. Elles sont schématisées en bleu sur la figure 5-2, les carrés rouges correspondant aux pressions testées dans l'élaboration du CFO non dopé. La température de chauffage du substrat est conservée à 400°C.

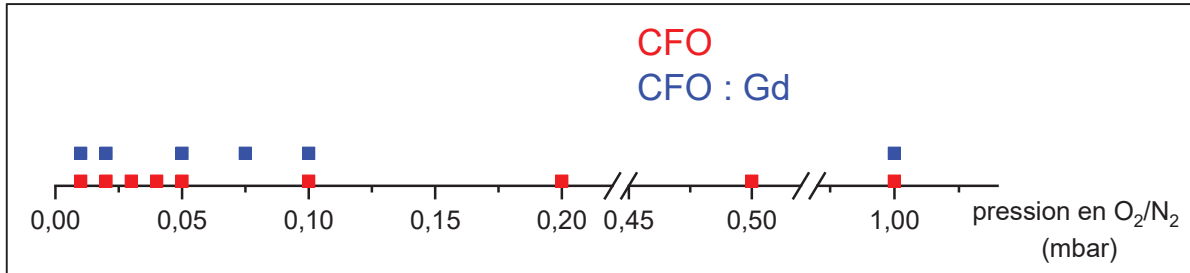


Figure 5-2 : Pressions de dépôt testées lors du dopage à 10% en gadolinium.

Nous nous sommes intéressés à deux compositions,  $\text{CoFe}_{1,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_4$  et  $\text{CoFe}_{1,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_4$ . Après une première analyse par diffraction de rayons X, nous n'avons pas observé de raies de diffraction pour la composition  $\text{CoFe}_{1,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_4$  attestant d'une mauvaise cristallisation. C'est pourquoi l'étude a été réalisée sur les couches minces de  $\text{CoFe}_{1,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_4$ .

### 1.1. Caractérisation structurale des couches minces $\text{CoFe}_{1,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_4$

Les diffractogrammes obtenus en mode  $\theta$ - $2\theta$  pour 6 pressions de dépôt différentes sont présentés dans la figure 5-3.

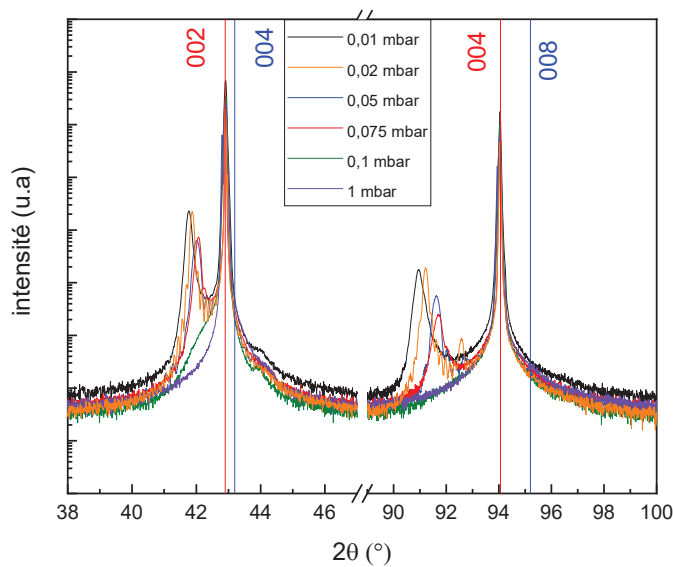


Figure 5-3 : Diffractogrammes obtenus sur les échantillons dopés au gadolinium aux 6 pressions de dépôt testées.

Pour le dépôt à 0,1 mbar (en vert), on devine le pic (004) du CFO à gauche de celui du substrat (lignes verticales rouges) mais sans obtenir de CFO avec une cristallisation optimale. Pour les échantillons réalisés à des pressions inférieures (entre 0,01 et 0,075 mbar) on observe distinctement les pics (004) et (008) du CFO mais ils sont décalés par rapport aux positions en  $2\theta$  de la phase CFO non dopé<sup>3</sup> (barres verticales bleues sur la figure 5-3). Le décalage observé va vers de plus petits angles  $2\theta$  attestant d'une augmentation du paramètre de maille du ferrite de cobalt hors du plan de la couche mince. Le décalage le plus élevé est observé pour la plus faible pression de dépôt. On observe donc une augmentation du paramètre de maille hors du plan quand la pression de dépôt diminue comme nous l'avons observé pour les couches minces de ferrite de cobalt non dopé. Pour les échantillons déposés à 0,1 et 1 mbar (respectivement en vert et en violet), on ne distingue que les pics du substrat. Nous avons donc augmenté la température de chauffage de 400°C à 500°C pour l'échantillon à 0,1 mbar pour essayer d'améliorer la cristallisation du CFO et avoir un échantillon caractéristique des hautes pressions de dépôt. Le diffractogramme obtenu est présenté en figure 5-4.

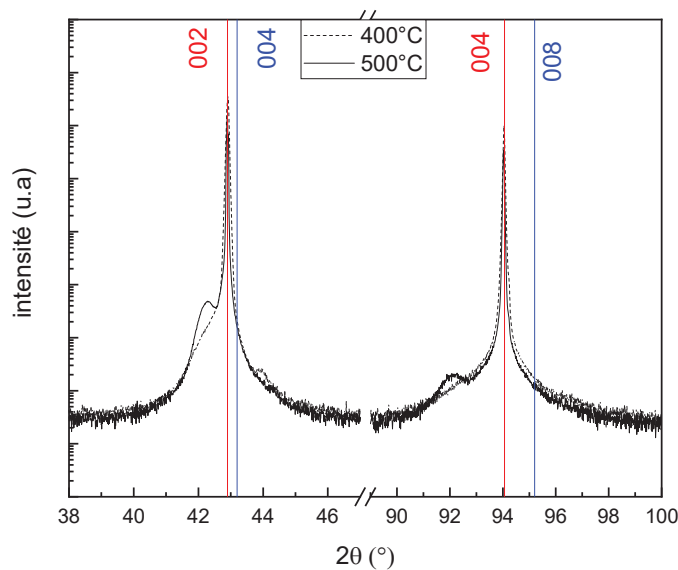


Figure 5-4 : Diffractogramme de l'échantillon réalisé à 0,1 mbar avec une température de dépôt de 500°C en trait plein et à 400°C en pointillé.

Contrairement à l'échantillon déposé à 400°C, où seul un épaulement du pic (004) du CFO était visible, le diffractogramme de l'échantillon déposé à la même pression mais en augmentant de 100°C la température de dépôt (trait plein), permet d'observer distinctement les pics (004) et (008) du ferrite de cobalt attestant de la cristallisation du ferrite de cobalt.

Des  $\Phi$ -scans ont été réalisés pour vérifier l'épitaxie du ferrite de cobalt dopé au gadolinium sur le substrat, ainsi que des cartographies du réseau réciproque autour du nœud (024) du MgO et autour du nœud (026) du CFO. La figure 5-5 présente les  $\Phi$ -scans obtenus ainsi que 2 exemples de cartographies obtenues sur l'échantillon déposé à 0,01 mbar et 400°C.

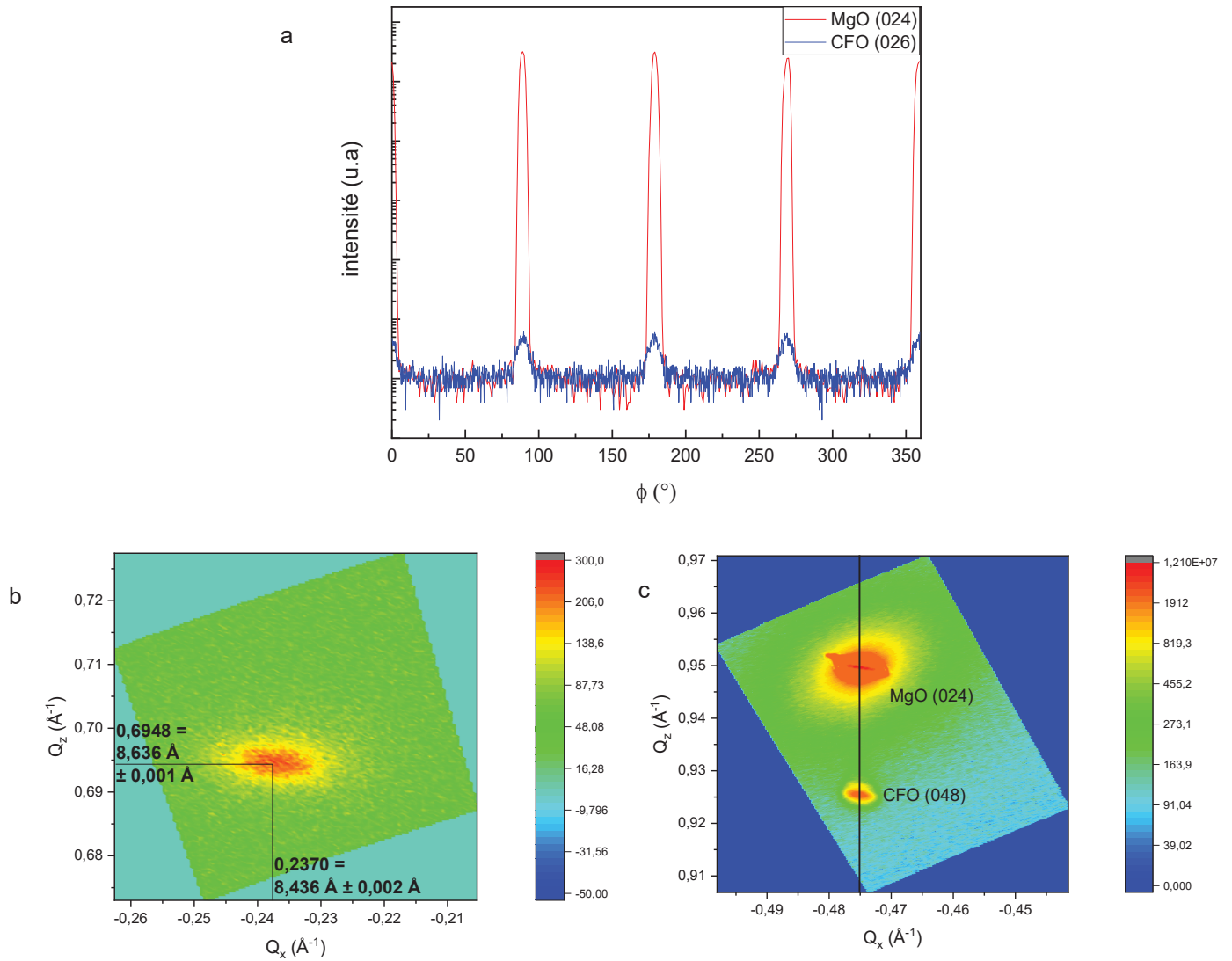


Figure 5-5 : a)  $\Phi$ -scan sur les nœuds (024) du MgO et (026) du CFO ; b) RSM autour du nœud (026) du CFO et c) RSM autour du nœud (024) du substrat de l'échantillon déposé à 0,01 mbar et 400°C.

On observe sur le  $\Phi$ -scan de la figure 5-5, des pics d'intensité élevée tous les 90° correspondant au nœud (024) du substrat MgO et des pics, également tous les 90°, mais de plus faible intensité provenant du nœud (026) du ferrite de cobalt. Ces mesures confirment l'épitaxie du ferrite de cobalt dopé au gadolinium sur le substrat. La cartographie du réseau réciproque réalisée sur le nœud (026) du CFO, présentée en bas à gauche de la figure, permet de déterminer les paramètres de maille du CFO. Ils sont égaux dans le plan à  $8,436 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$  avec un paramètre de maille hors du plan de  $8,636 \text{ \AA} \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Ils sont plus élevés que les paramètres de maille du CFO<sup>3</sup>. On distingue également le nœud (048) du CFO sur la cartographie mesurée autour du nœud (024) du substrat. On note que le nœud du CFO est au même  $Q_x$  que le nœud du substrat montrant bien une relation d'épitaxie dans le plan entre le substrat et le ferrite de cobalt. Le nœud (048) du CFO est néanmoins à une valeur de  $Q_z$  plus faible indiquant un paramètre de maille hors du plan plus grand qu'attendu. La figure 5-6 présente le  $\Phi$ -scan et les cartographies du réseau réciproque obtenus sur l'échantillon déposé à 0,05 mbar et 400°C.

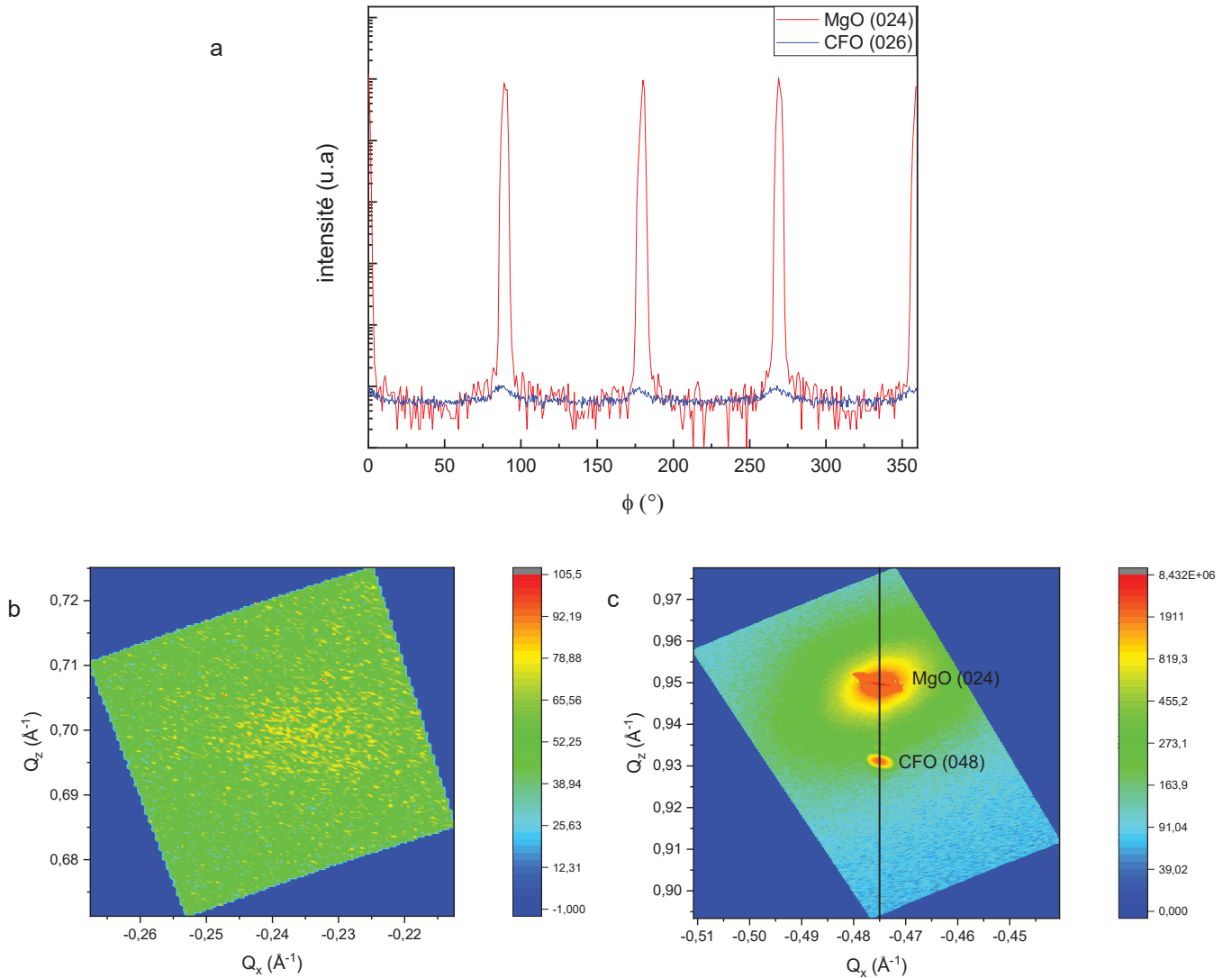


Figure 5-6 : a)  $\Phi$ -scan sur les nœuds (024) du MgO et (026) du CFO ; b) RSM autour du nœud (026) du CFO et c) RSM autour du nœud (024) du substrat de l'échantillon déposé à 0,05 mbar et 400°C.

Pour le dépôt à 0,05 mbar, on note sur le  $\Phi$ -scan de la figure 5-6 les pics du nœud (026) du CFO mais d'intensité beaucoup plus faible par rapport aux pics du substrat mais également par rapport à l'échantillon précédent déposé à 0,01 mbar. L'acquisition du  $\Phi$ -scan sur le nœud (026) du CFO pour cet échantillon a nécessité de réduire le nombre de pas ainsi que la vitesse de mesure à cause de la faible intensité de ce nœud. Il est néanmoins possible d'observer l'épitaxie du CFO sur le substrat. Sur la cartographie réalisée aux positions attendues pour le nœud (026) du CFO présentée en bas à gauche sur la figure 5-6, on ne distingue aucun pic car la mesure a été acquise sans ajuster les conditions d'acquisition (le pas et la vitesse). Sur la cartographie du MgO, on distingue le nœud (048) du CFO à partir duquel il a été possible de déterminer les paramètres de maille du CFO. On remarque que, comme l'échantillon déposé à 0,01 mbar, le nœud du CFO est aligné en  $Q_x$  avec celui du substrat. Pour la composante hors du plan, son  $Q_z$  est plus proche de celui du substrat que l'échantillon déposé à 0,01 mbar indiquant ainsi un paramètre plus grand qu'attendu mais plus petit que pour l'échantillon précédent. Un exemple de cartographie obtenue sur l'échantillon déposé à 0,1 et 500°C mbar est donné en figure 5-7.

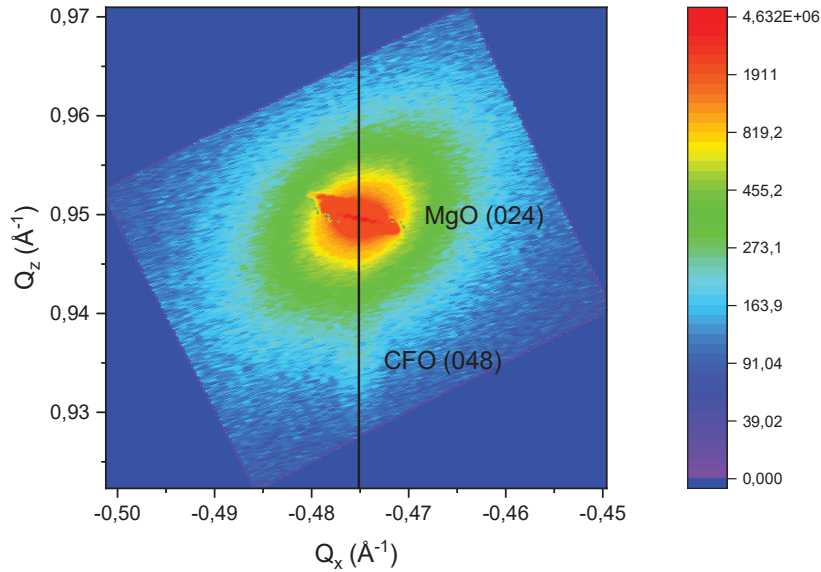


Figure 5-7 : Cartographie du réseau réciproque réalisée autour du nœud (024) du MgO sur l'échantillon déposé à 0,1 mbar et 500°C.

Pour l'échantillon obtenu à 0,1 mbar et chauffé à 500°C, on observe le nœud (048) du CFO au même  $Q_x$  que le nœud (024) du MgO et à un  $Q_z$  plus faible. La ligne verticale noire permet de juger de l'épitéxie du CFO sur le substrat. L'intensité du nœud (048) du CFO est plus faible pour cet échantillon par rapport aux 2 précédents semblant indiquer une cristallisation du CFO non optimale.

## I.2. Variation des paramètres de maille en fonction de la pression

La détermination des paramètres de maille du ferrite de cobalt grâce aux cartographies du réseau réciproque permet de tracer le graphique de la figure 5-8 présentant l'évolution des paramètres de maille avec la pression de dépôt. La courbe rouge correspond à l'évolution des paramètres de maille obtenue pour les couches minces de ferrite de cobalt non dopé présentée au chapitre 4.

On observe sur la figure 5-8 que les paramètres de maille  $a$  et  $b$  dans le plan de la couche mince sont égaux entre eux pour toutes les pressions. On note également que les paramètres dans le plan de la couche mince sont les mêmes pour toutes les pressions de dépôt avec une valeur d'environ  $8,426 \text{ \AA} \pm 0,004 \text{ \AA}$ . Cette valeur est très proche du double du paramètre du substrat ( $4,21 \text{ \AA}$ ) ce qui tend à dire que les films minces dopés au gadolinium sont contraints dans le plan par le substrat. Les paramètres de maille du CFO hors du plan des échantillons dopés au gadolinium sont plus grands que ceux des échantillons non dopés pour les mêmes pressions de dépôt. Une tétragonalisation de la structure est donc également observée pour les échantillons dopés. Le paramètre de maille le plus grand étant celui obtenu pour le matériau réalisé à la plus basse pression de dépôt, on observe ainsi une diminution du paramètre de maille hors du plan avec la pression de dépôt. L'augmentation des paramètres de maille des échantillons dopés au gadolinium semble dire que le gadolinium s'insère effectivement dans la structure du ferrite de cobalt en couche mince.

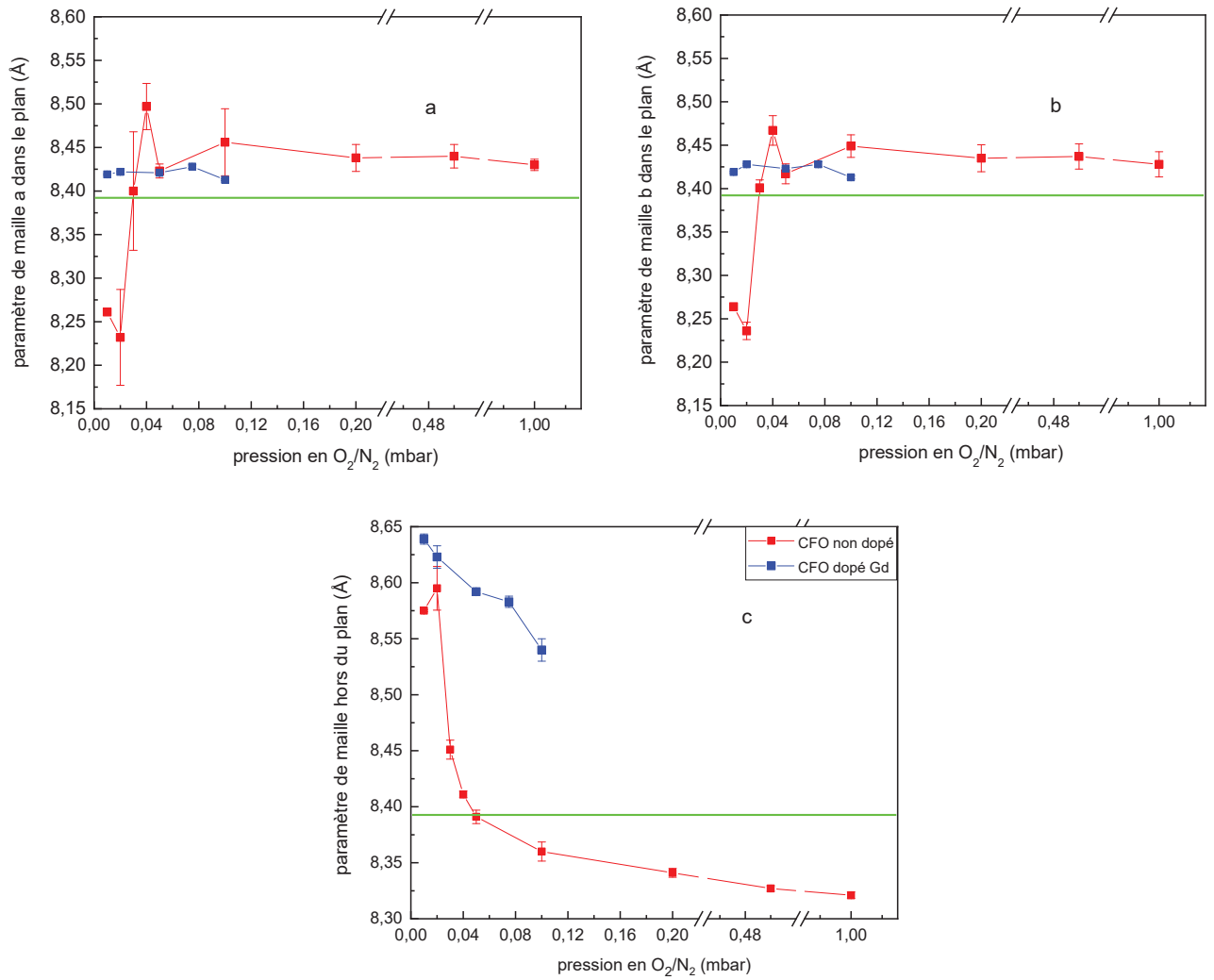


Figure 5-8 : Graphique présentant l'évolution des paramètres de maille : a) et b) dans le plan et c) hors du plan pour les échantillons dopés au gadolinium.

### I.3. Etude de l'insertion de gadolinium par diffraction résonante

Des mesures par diffraction résonante ont été réalisées au synchrotron sur les échantillons dopés à 10% en gadolinium. Cette technique étant non destructive et sensible aux éléments en présence, il sera ainsi possible de vérifier l'insertion du gadolinium au sein de la structure du ferrite de cobalt.

#### I.3.a. Simulations théoriques

Des simulations ont été réalisées pour déterminer les nœuds discriminants sur lesquels se focaliser avec le rayonnement synchrotron. La figure 5-9 montre, à titre d'exemple, les simulations obtenues pour le



nœud (226) de la structure spinelle. La courbe bleue correspond à une structure directe  $(\text{Co})[\text{Fe}_2\text{Gd}]\text{O}_4$  et celle en vert à une structure inverse  $(\text{Fe})[\text{CoFeGd}]\text{O}_4$ .

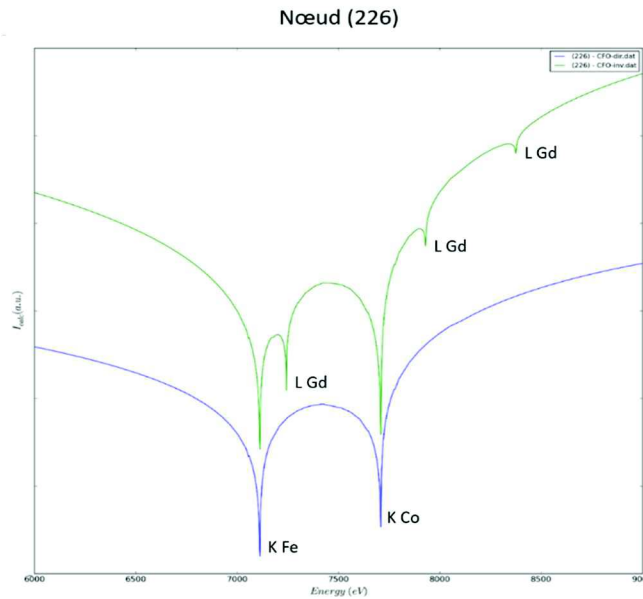


Figure 5-9 : Simulations des spectres avec FitREXS pour le nœud (226) dans le cas d'une spinelle de structure directe (en bleu) et inverse (en vert).

La simulation montre que dans le cas d'un matériau adoptant une structure inverse, on observe 5 pics différents : un pic au seuil d'absorption K du fer à 7112 eV, un pic au seuil K du cobalt à 7709 eV et 3 pics au seuil d'absorption L du gadolinium à 7243 eV, 7930 eV et 8376 eV. Pour une structure directe en revanche, seuls les pics correspondant aux seuils d'absorption du fer et du cobalt sont visibles. Pour notre étude, on cherche à prouver la présence de gadolinium dans la structure spinelle du ferrite de cobalt. Si des variations d'énergie sont observées au seuil du gadolinium pour les différents nœuds sondés, cela prouve son insertion dans la structure.

### 1.3.b. Mesures expérimentales

Des mesures de diffraction anormale ont été réalisées sur les échantillons déposés à 400°C et aux pressions 0,02 mbar et 0,05 mbar, ainsi que sur l'échantillon caractéristique des hautes pressions de dépôt : 0,1 mbar et 500°C. Pour réaliser des mesures de diffraction anormale, on se place aux seuils d'absorption de chaque élément et on mesure l'énergie reçue. Les spectres obtenus aux 3 seuils d'absorption pour le nœud (226) de l'échantillon réalisé à 0,02 mbar sont donnés en figure 5-10.

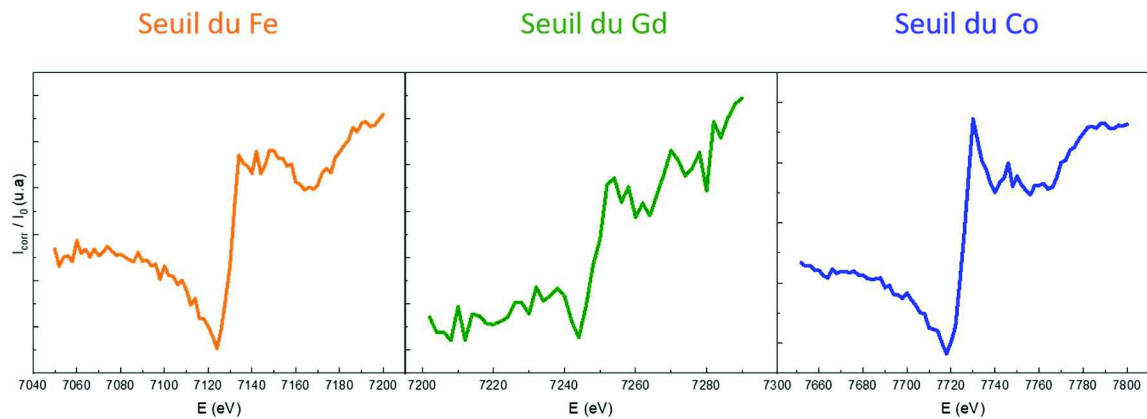


Figure 5-10 : Spectres expérimentaux obtenus aux seuils du fer (en orange) ; du gadolinium (en vert) et du cobalt (en bleu) pour l'échantillon déposé à plus faible pression (0,02 mbar).

On observe, sur la figure 5-10, une modification de l'intensité mesurée au seuil du gadolinium pour l'échantillon déposé à 0,02 mbar. Cela signifie que le gadolinium s'insère dans la structure spinelle du ferrite de cobalt en substituant du fer bien que son rayon ionique soit plus élevé (0,938 Å pour  $\text{Gd}^{3+}$  et 0,645 Å pour le  $\text{Fe}^{3+}$ ). La figure 5-11 montre les spectres obtenus pour l'échantillon déposé à 0,05 mbar.

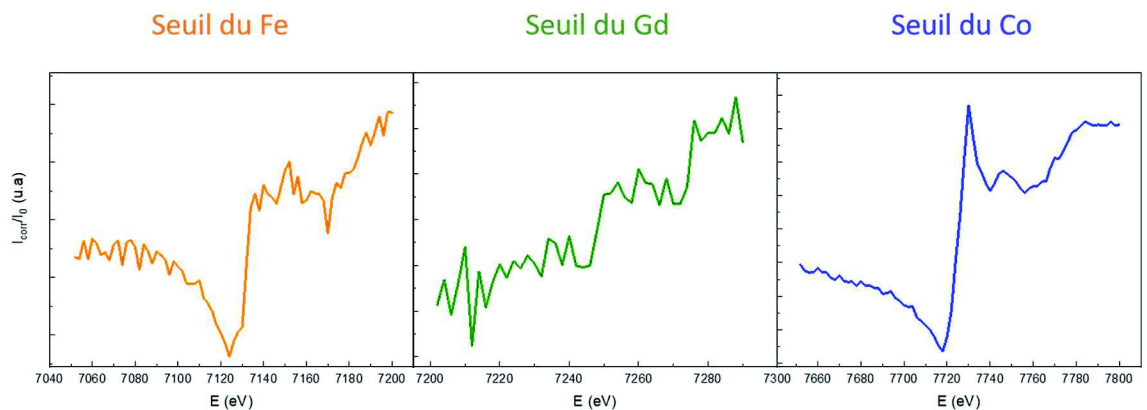


Figure 5-11 : Spectres expérimentaux obtenus aux 3 seuils d'absorption pour l'échantillon déposé à 0,05 mbar.

On discerne également un faible changement d'intensité au seuil du gadolinium pour l'échantillon réalisé à pression intermédiaire signifiant que l'insertion du gadolinium dans la structure est toujours possible à 0,05 mbar.

Il est intéressant de noter que le maillage du substrat a également pu être mis en évidence grâce au rayonnement synchrotron utilisé pour les expériences de diffraction anormale (cf. Annexe 3).

## 1.4. Etat de surface et rugosité

La rugosité des échantillons a été mesurée par réflectométrie et microscopie à force atomique. Les courbes de réflectométrie des échantillons déposés aux pressions : 0,01 mbar et 0,1 mbar sont présentées en figure 5-12.

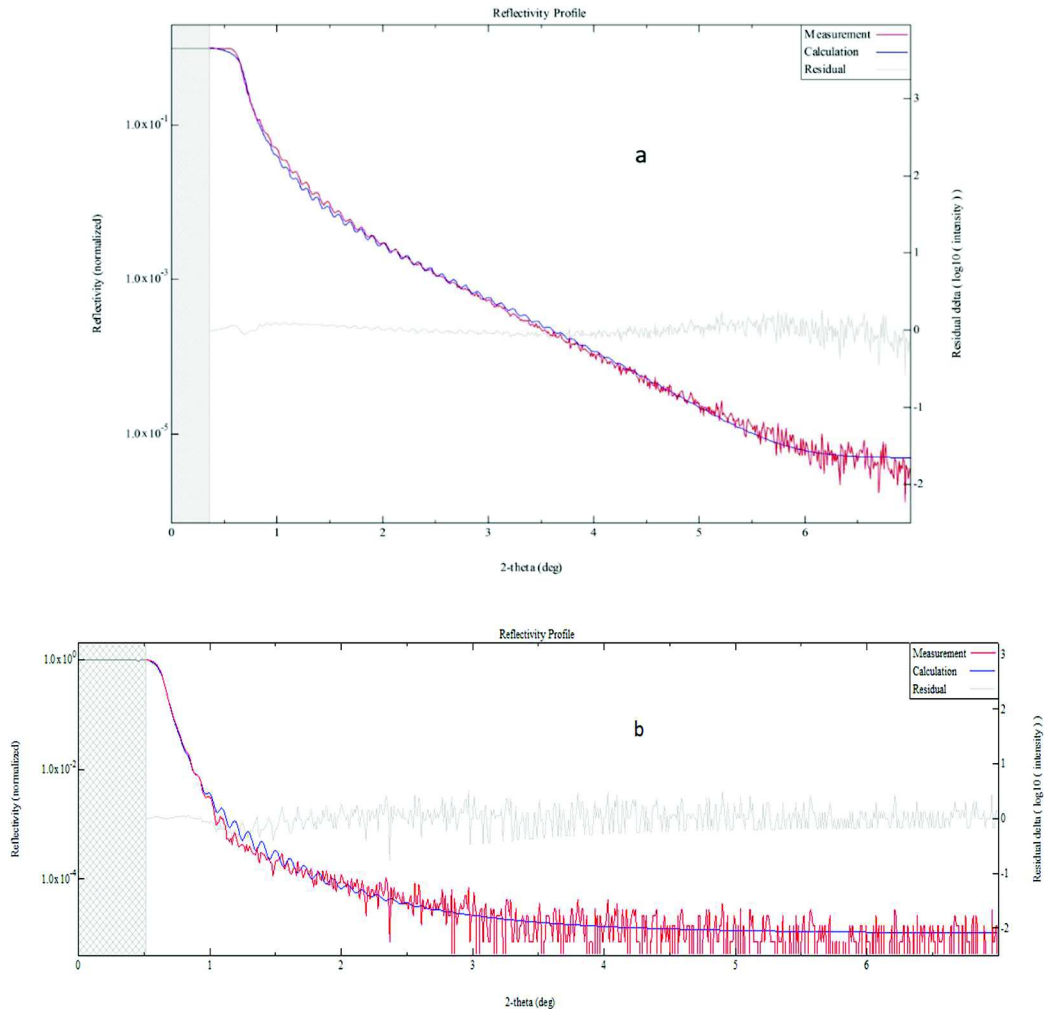


Figure 5-12 : Courbes de réflectométrie des 2 échantillons dopés au gadolinium déposés à a) 0,01 mbar ; b) 0,1 mbar.

Ces courbes nous renseignent sur les épaisseurs mais également sur les rugosités des échantillons. On détermine ainsi que ces 2 échantillons ont une épaisseur de l'ordre de 77 nm. Si les épaisseurs sont comparables, il n'en est pas de même pour la rugosité des couches minces. Les affinements réalisés montrent une rugosité qui augmente avec la pression de dépôt. La couche mince déposée à 0,01 mbar présente une rugosité de 0,25 nm et celle déposée à la plus forte pression de dépôt a une rugosité de 3,1 nm. Cette tendance est observable dans les courbes de réflectométrie obtenues : plus le matériau est rugueux, plus la diminution de la réflectivité sera rapide ce qui est bien ce qu'on observe en comparant les échantillons. L'intensité mesurée diminue beaucoup plus rapidement pour l'échantillon fait à haute pression. Cette augmentation de rugosité avec la pression est également observée par

microscopie à force atomique. La figure 5-13a présente l'image AFM acquise sur l'échantillon déposé à 0,01 mbar et l'image 5-13b correspond à l'échantillon déposé à 0,1 mbar.

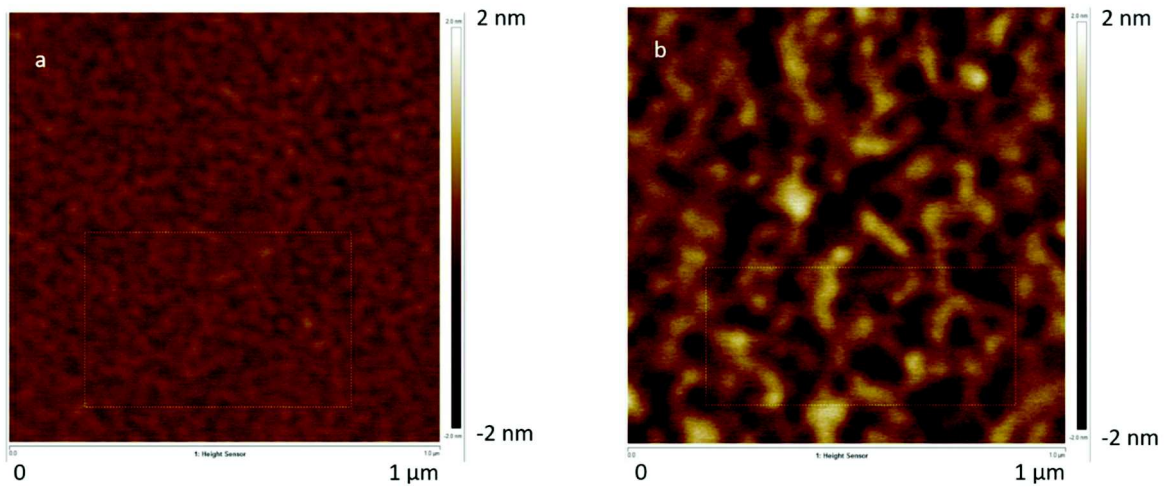


Figure 5-13 : Images AFM des échantillons déposés à a) 0,01 mbar et b) 0,1 mbar sur une zone d'1  $\mu\text{m}^2$ .

Pression (mbar)	Rugosité AFM (nm)	Rugosité réflectométrie (nm)
0,01	0,12	0,25(2)
0,1	0,40	3,1(1)

Tableau 5-1 : Rugosités mesurées par microscopie à force atomique et par réflectométrie pour les échantillons réalisés à 0,01 mbar et 0,1 mbar.

Les rugosités obtenues par AFM et par réflectométrie montrent que la rugosité des couches minces augmente avec la pression de dépôt (tableau 5-1). Pour l'échantillon déposé à 0,01 mbar, la réflectométrie et l'AFM donnent une valeur de rugosité semblable. En revanche, pour une pression de 0,1 mbar, on note une différence importante entre les 2 valeurs. Cette différence est probablement due à la plus large zone explorée dans le cas de la réflectométrie (quelques  $\text{mm}^2$ ) tandis que les mesures en AFM, sont réalisées sur des zones de 1  $\mu\text{m}^2$  chacune. De plus, on choisit les zones étant les plus « propres » possibles, pour éviter les poussières que l'on distingue à la surface de l'échantillon.

## 1.5. Conclusion

Cette étude sur le dopage au gadolinium a permis de montrer qu'il est possible d'insérer le gadolinium, bien qu'il ait un rayon ionique plus important que le fer, dans la structure du ferrite de cobalt

avec la composition attendue (cf. figure 2-30). En effet, les paramètres de maille obtenus pour les échantillons dopés sont plus grands que ceux des échantillons non dopés déposés aux mêmes pressions. Ces tests nous ont également permis de déterminer les limites de cristallisation du matériau dopé et ainsi d'établir 3 conditions de dépôt chacune représentative d'une zone de pression. L'insertion du gadolinium suppose que les éléments lanthanides de plus petit rayon ionique vont également s'insérer (comme le terbium, le dysprosium et l'erbium). Les éléments lanthanides de plus grands rayons ioniques sont également testés (le samarium et le néodyme) dans l'idée de déterminer le rayon limite de lanthanide qu'il est possible d'insérer dans la structure du CFO. La teneur en éléments de terres rares insérés est toujours de 10%.

## II. Couches minces dopées à 10% avec le néodyme, le samarium, le terbium, le dysprosium ou l'erbium

Trois échantillons ont été préparés pour chaque terre rare dans les conditions suivantes : 0,01 mbar et 400°C ; 0,05 mbar et 400°C et à plus haute pression : 0,1 mbar nécessitant une température de dépôt de 500°C pour obtenir du ferrite de cobalt cristallisé sur le MgO.

### II.1. Détermination des paramètres de maille

Les diffractogrammes enregistrés sur les échantillons dopés déposés à basse pression et à haute pression sont présentés en figure 5-14a et 5-14b respectivement. A 0,01 mbar, soit la plus faible pression de dépôt, les pics (004) et (008) du ferrite de cobalt sont observables pour toutes les terres rares testées, mais à des valeurs de  $2\theta$  plus faibles qu'attendues signifiant que le matériau possède un paramètre de maille plus grand. Pour les échantillons déposés à haute pression, on observe distinctement les 2 pics (004) et (008) du CFO pour les échantillons dopés à l'erbium et au dysprosium. Des pics de plus faible intensité sont également observables pour les dopages au terbium et au gadolinium. Pour le néodyme et le samarium, les pics sont moins prononcés indiquant des conditions non optimales pour la cristallisation du CFO. La cristallisation du ferrite de cobalt dopé avec un élément de terre rare de rayon ionique important semble donc être plus difficile lorsque la pression de dépôt augmente.

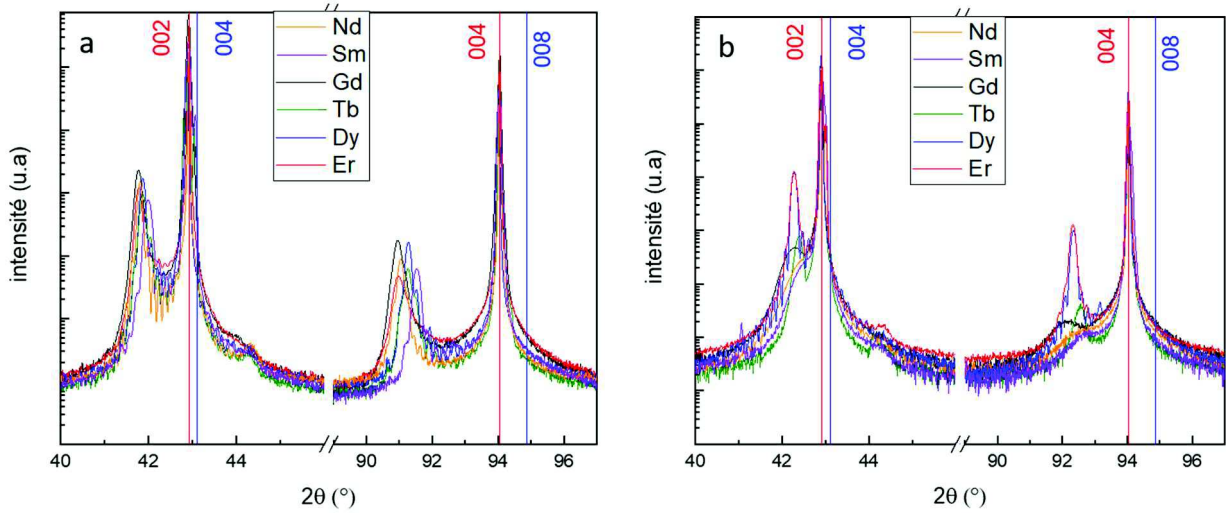


Figure 5-14 : Diffractogrammes obtenus pour les échantillons dopés déposés à a) faible pression et b) haute pression ; les lignes verticales rouges servent de repère pour les pics du substrat et les bleues correspondent aux positions attendues des pics du CFO massif.

Pour déterminer les paramètres de maille du ferrite de cobalt ainsi dopé, des cartographies du réseau réciproque sont acquises autour du nœud (026) du CFO et autour du nœud (024) du MgO, ce qui permet également de visualiser le nœud (048) du ferrite de cobalt. Le tableau 5-2 présente des exemples des cartographies obtenues pour les 2 extrêmes de la série d'éléments lanthanides testée.

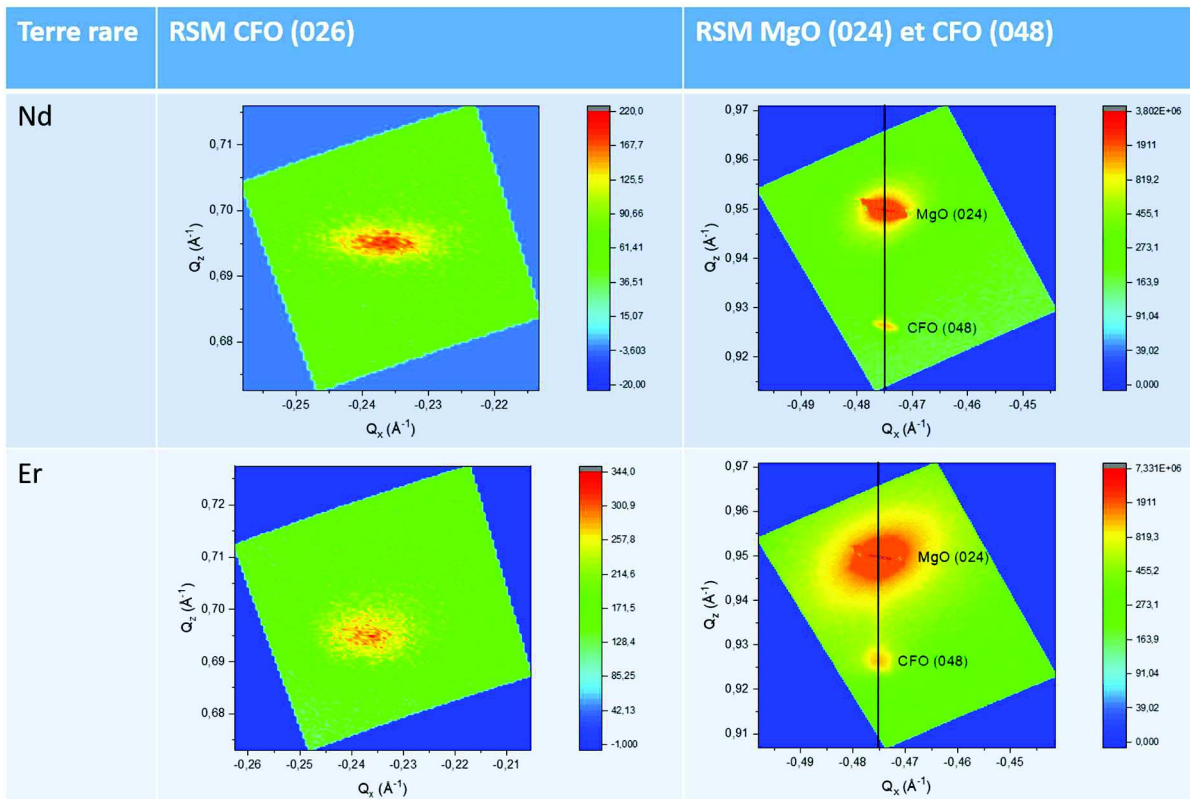


Tableau 5-2 : RSM réalisées sur 2 zones différentes des échantillons dopés au néodyme et à l'erbium déposés à 0,01 mbar.

Une bonne épitaxie du ferrite de cobalt dopé sur le substrat est observée, que ce soit pour le néodyme ou l'erbium (cf la ligne verticale noire passant par les 2 centres des nœuds (024) du MgO et (048) du CFO). Des cartographies ont également été réalisées sur les échantillons déposés à haute pression. Les cartographies pour les échantillons dopés au néodyme et à l'erbium sont données dans le tableau 5-3.

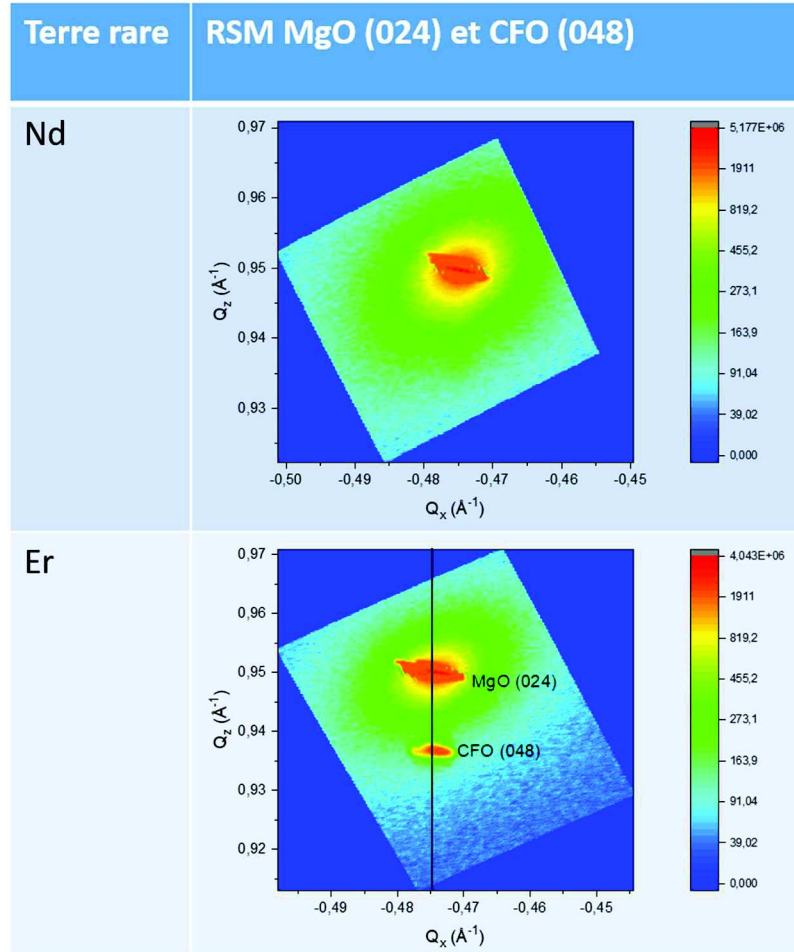


Tableau 5-3 : RSM réalisées sur le nœud (024) du MgO sur les échantillons dopés au néodyme et à l'erbium déposés à 0,1 mbar.

Pour l'échantillon dopé à l'erbium, on voit bien que le pic (048) du CFO présente une valeur de  $Q_x$  similaire à celle du pic (024) du MgO ce qui est synonyme d'une bonne épitaxie du matériau sur le substrat. Pour l'échantillon au néodyme, il n'est pas possible de voir le pic du CFO. Cela était attendu car sur le diffractogramme acquis en mode  $\Theta$ - $2\Theta$ , les pics (004) et (008) étaient faibles en intensité, montrant qu'une pression de 0,1 mbar n'est pas optimale pour cristalliser le CFO. La figure 5-15 montre l'évolution des paramètres de maille du CFO en fonction de la pression de dépôt pour chaque élément de terres rares testé. Il n'a pas été possible de déterminer les paramètres de maille du CFO dopé au néodyme et au samarium pour l'échantillon déposé à 0,1 mbar.

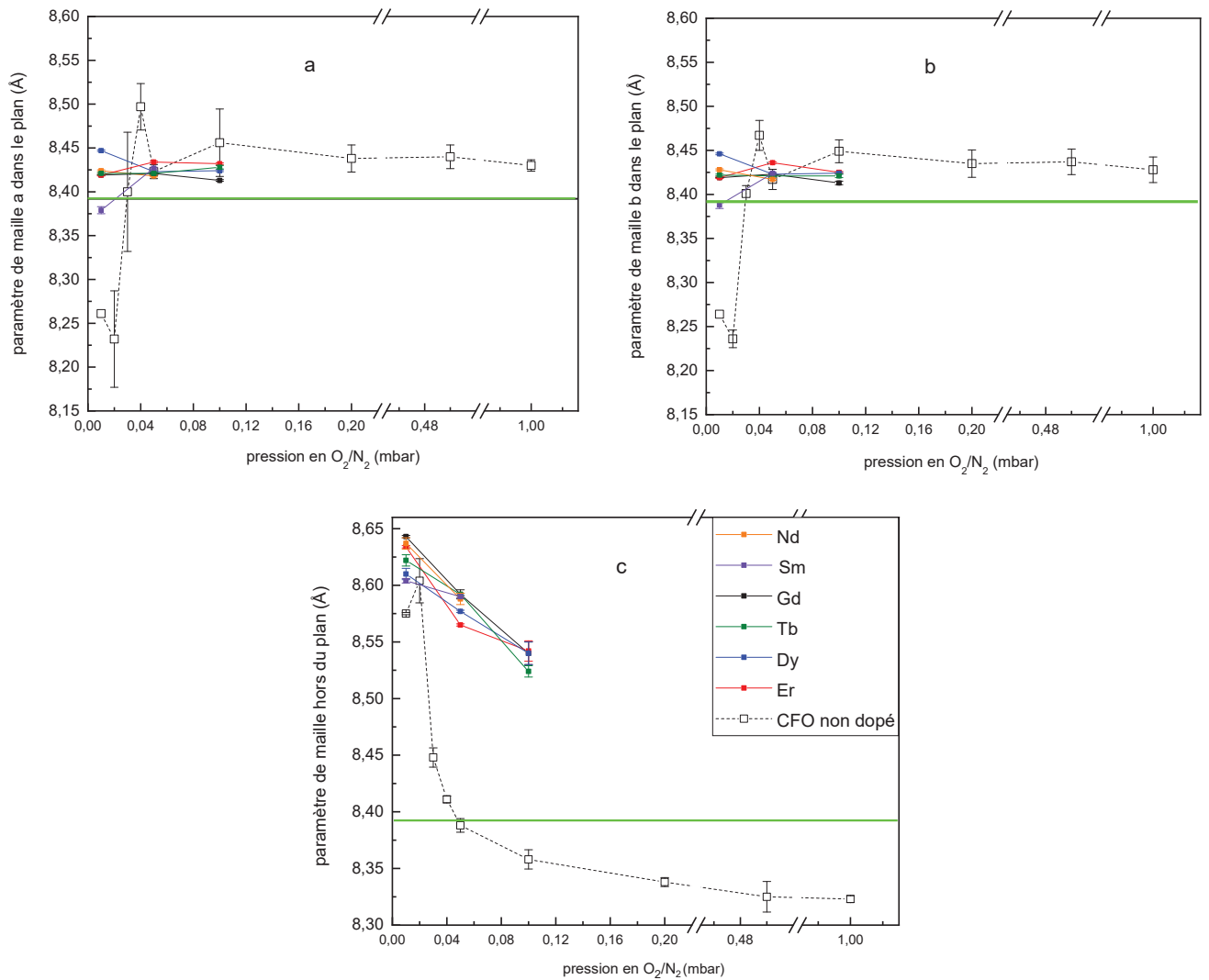


Figure 5-15 : Evolution des paramètres de maille a) et b) dans le plan et c) hors du plan pour les échantillons dopés ; la courbe noire en pointillé correspond aux paramètres de maille obtenus pour l'étude du CFO non dopé et la ligne verte horizontale correspond au CFO massif<sup>3</sup>.

On observe sur les graphiques 5-15a et 5-15b que les paramètres dans le plan de la couche minces sont égaux pour toutes les pressions mais également pour tous les éléments de terres rares testés. Dans le plan, les paramètres de maille correspondent à celui du substrat indiquant une contrainte exercée par le MgO. Le paramètre de maille hors du plan change, pour tous les éléments de terres rares, une diminution de celui-ci est observée quand la pression de dépôt augmente. On constate également une différence importante des paramètres de maille hors du plan entre les échantillons de CFO dopé avec les échantillons non dopés déposés à des pressions équivalentes (0,05 et 0,1 mbar). Les résultats montrent que la structure du ferrite de cobalt est déformée et subit une tétragonalisation pour toutes les pressions testées. L'augmentation des paramètres de maille constatée sur les échantillons dopés semblent signifier que les éléments lanthanides sont bien insérés dans la structure du CFO.



## II.2. Rugosité des couches minces dopées à 10%

Pour les dépôts réalisés à faible pression, toutes les courbes de réflectométrie sont similaires entre elles, et montrent que la rugosité est d'environ 0,2 nm. Pour les échantillons à haute pression, 2 comportements sont observés : pour l'erbium et le dysprosium la rugosité est proche de celle obtenue à pression intermédiaire (environ 0,4 nm). Pour les autres terres rares en revanche, la rugosité est beaucoup plus élevée, environ 2,2 nm. La variation de rugosité des films en fonction de la pression pour chaque terre rare est donnée en figure 5-16.

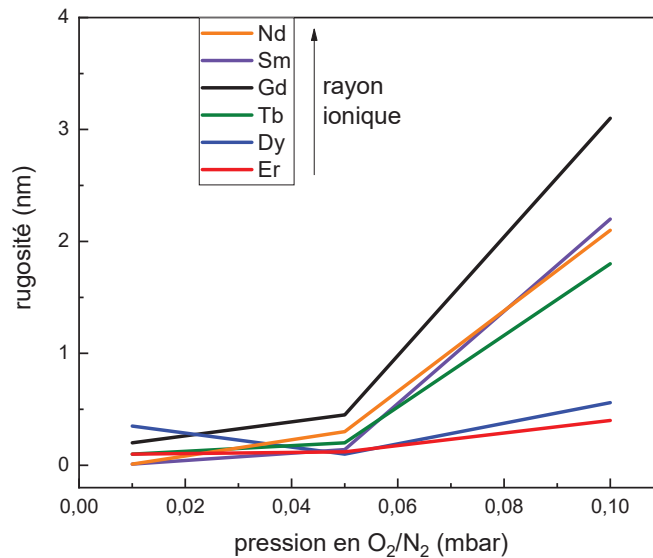


Figure 5-16 : Evolution de la rugosité mesurée par réflectométrie en fonction de la pression de dépôt pour chaque élément de terre rare.

On observe ainsi une augmentation de la rugosité des films minces quand la pression de dépôt augmente pour le dopage au Nd, Sm, Gd et Tb, mais cette tendance n'est pas aussi évidente pour le Dy et l'Er. On note que parmi les éléments de terres rares que nous avons testées, l'erbium et le dysprosium sont celles qui possèdent les plus petits rayons ioniques.

## II.3. Caractérisation magnétique des couches minces dopées

Comme cela a été mentionné dans la partie III.2.b du chapitre 2, il a fallu modifier légèrement les conditions de dépôt des couches minces pour l'étude sur l'insertion des lanthanides dans le ferrite de cobalt. Ainsi, pour comparer les propriétés magnétiques des échantillons dopés avec le CFO non dopé, nous avons élaboré des couches de CFO non dopé dans les mêmes conditions : 0,01 mbar et 0,05 mbar à 400°C et 0,1 mbar à 500°. Les courbes d'aimantation de ces 3 références ont été obtenues à température ambiante et sont données en figure 5-17. Les courbes en rouge correspondent aux mesures obtenues en configuration parallèle et les courbes vertes sont obtenues en configuration perpendiculaire.

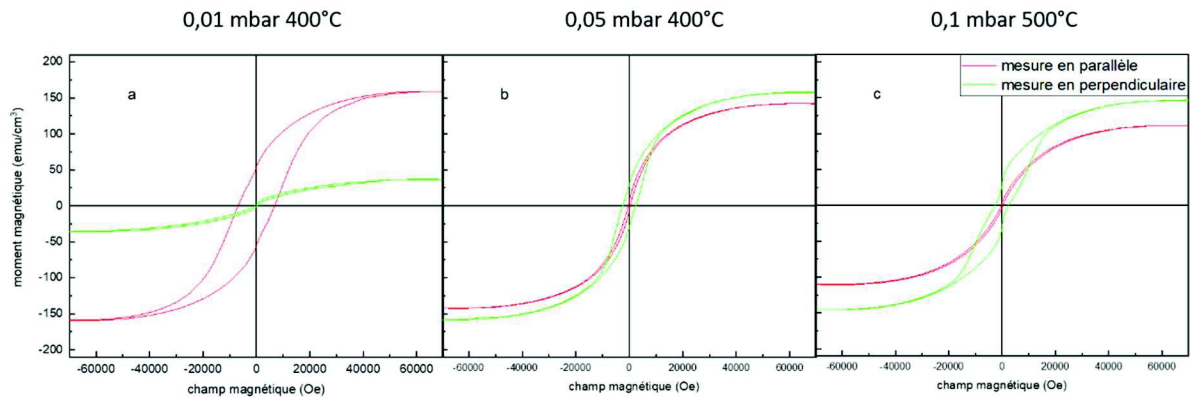


Figure 5-17 : Courbes d'hystérèse à température ambiante des échantillons non dopés, référence pour l'analyse des propriétés magnétiques des échantillons de CFO dopé, déposés à a) 0,01 mbar et 400°C ; b) 0,05 mbar et 400°C et c) 0,1 mbar et 500°C.

Pour l'échantillon élaboré à faible pression, on remarque que le champ coercitif et l'aimantation mesurés en configuration parallèle (en rouge) sont plus importants que pour la mesure en perpendiculaire : 7000 Oe et 160  $\text{emu}/\text{cm}^3$  indiquant de ce fait une aimantation dans le plan de la couche. Pour l'échantillon intermédiaire, l'aimantation et le champ coercitif sont légèrement plus importants perpendiculairement au plan de la couche indiquant une légère préférence pour une aimantation hors du plan. Pour l'échantillon fait à 0,1 mbar et 500°C, on voit que l'axe de facile aimantation du CFO est préférentiellement hors du plan de la couche. Ces résultats correspondent à ce qui avait été observé précédemment sur les échantillons de CFO non dopé aux terres rares : à faible pression de dépôt l'anisotropie magnétique est dans le plan de la couche mince et à plus haute pression de dépôt, l'axe de facile aimantation du ferrite de cobalt est perpendiculaire au plan de la couche. La figure 5-18 présente les courbes d'hystérèse obtenues, à température ambiante, pour les échantillons dopés à toutes les terres rares et déposés à 0,01 mbar et 400°C.

Pour tous les lanthanides testés, on observe sur les cycles d'aimantation mesurés à température ambiante, des différences entre les mesures faites parallèlement et perpendiculairement à la couche. On note que pour les 6 terres rares, les résultats d'aimantation obtenus sont très semblables à ce qui avait été obtenu pour l'échantillon référence de CFO non dopé réalisé dans les mêmes conditions de dépôt et présenté en figure 5-17a. On observe néanmoins une diminution de l'aimantation à saturation en présence de la terre rare qui est d'environ 150  $\text{emu}/\text{cm}^3$  pour l'échantillon non dopé et environ 100  $\text{emu}/\text{cm}^3$  en moyenne avec les terres rares. Le champ coercitif est également plus faible avec une valeur égale à 6800 Oe en l'absence de terre rare alors qu'il est compris entre 800 Oe et 3300 en présence de gadolinium et d'erbium respectivement.

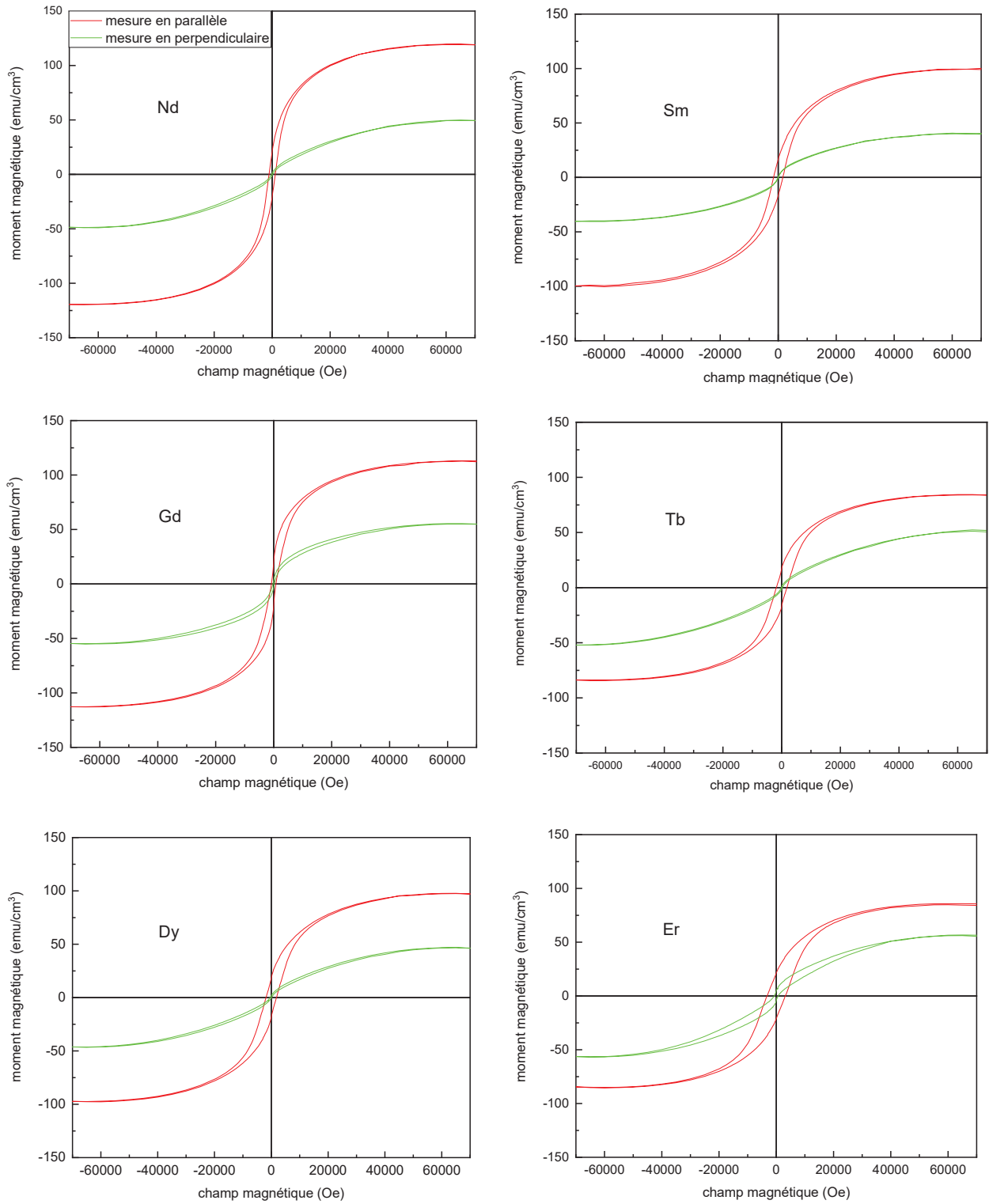


Figure 5-18 : Cycles d'hystérèse à température ambiante pour les échantillons déposés à faible pression (0,01 mbar) pour toutes les terres rares testées.

En comparant la valeur de champ coercitif pour les différents éléments lanthanides, on observe une augmentation de celle-ci pour les 3 terres rares de plus petit rayon ionique. Pour l'échantillon dopé à l'erbium, on observe également sur la courbe verte, une augmentation du champ coercitif pour la mesure

réalisée en perpendiculaire ainsi qu'une forme caractéristique de 2 contributions différentes à l'aimantation du matériau.

L'aimantation à saturation  $M_s$  dans le ferrite de cobalt est donnée par l'expression :

$$M_s = M_{Oh} - M_{Td}$$

avec  $M_{Oh}$  et  $M_{Td}$  les moments magnétiques des sites octaédriques et tétraédriques respectivement. Les éléments de terres rares possédant des rayons ioniques importants, ils vont substituer le fer présent en site octaédrique. Comme ils présentent un moment magnétique plus important que le fer et le cobalt, on s'attend à ce que le moment magnétique total en site octaédrique soit plus important conduisant à une aimantation à saturation  $M_s$  du ferrite de cobalt plus importante pour les échantillons dopés avec les éléments terres rares. Or, on observe sur la figure 5-18 une diminution de l'aimantation à saturation du ferrite de cobalt pour toutes les terres rares testées. En présence d'éléments de terres rares, deux alignements des moments peuvent être observés. Pour les terres rares légères, les moments magnétiques des lanthanides vont s'aligner parallèlement à ceux des éléments  $3d$ . Pour les terres rares lourdes, en revanche, les moments vont se positionner de façon antiparallèle à ceux des éléments  $3d$  créant ainsi un couplage ferromagnétique dans le cas des terres rares légères et antiferromagnétiques avec les lanthanides dits lourds<sup>4</sup>. Un phénomène de frustration créé par l'alignement entre le moment de l'élément de terre rare avec celui soit du fer soit du cobalt peut ainsi être à l'origine de la diminution d'aimantation observée pour les échantillons dopés.

Ces résultats montrent qu'à faible pression de dépôt, l'aimantation du ferrite de cobalt dopé aux terres rares est préférentiellement dans le plan de la couche mince. Cet axe de facile aimantation dans le plan a déjà été observé pour l'échantillon référence non dopé réalisé dans les mêmes conditions de dépôt. La présence de terre rare au sein du ferrite de cobalt ne permet donc pas de retourner l'aimantation du ferrite de cobalt hors du plan à faible pression de dépôt.

Les dépôts réalisés à 0,1 mbar et 500°C, soit à haute pression de dépôt, ont été caractérisés au SQUID et les cycles d'hystérèse obtenus à température ambiante sont donnés en figure 5-19. Pour les échantillons de référence déposés dans les mêmes conditions, l'aimantation du ferrite de cobalt est hors du plan de la couche mince avec une aimantation à saturation d'environ 150 emu/cm<sup>3</sup>. Les échantillons dopés élaborés à haute pression de dépôt (cf. figure 5-19) présentent, quant à eux, un signal magnétique beaucoup plus faible d'environ 30 emu/cm<sup>3</sup>. Pour les terres rares présentant les plus grands rayons ioniques, les cycles d'hystérèse en parallèle et en perpendiculaire sont confondus. Pour le dopage au terbium et au dysprosium, l'axe de facile aimantation est plutôt dans le plan alors que pour l'erbium, de plus petit rayon ionique, il est hors du plan comme pour l'échantillon non dopé de référence. L'erbium est ainsi la seule terre rare qui permet de conserver une anisotropie hors du plan de la couche mince à haute pression de dépôt contrairement aux autres terres rares qui favorisent une anisotropie dans le plan.

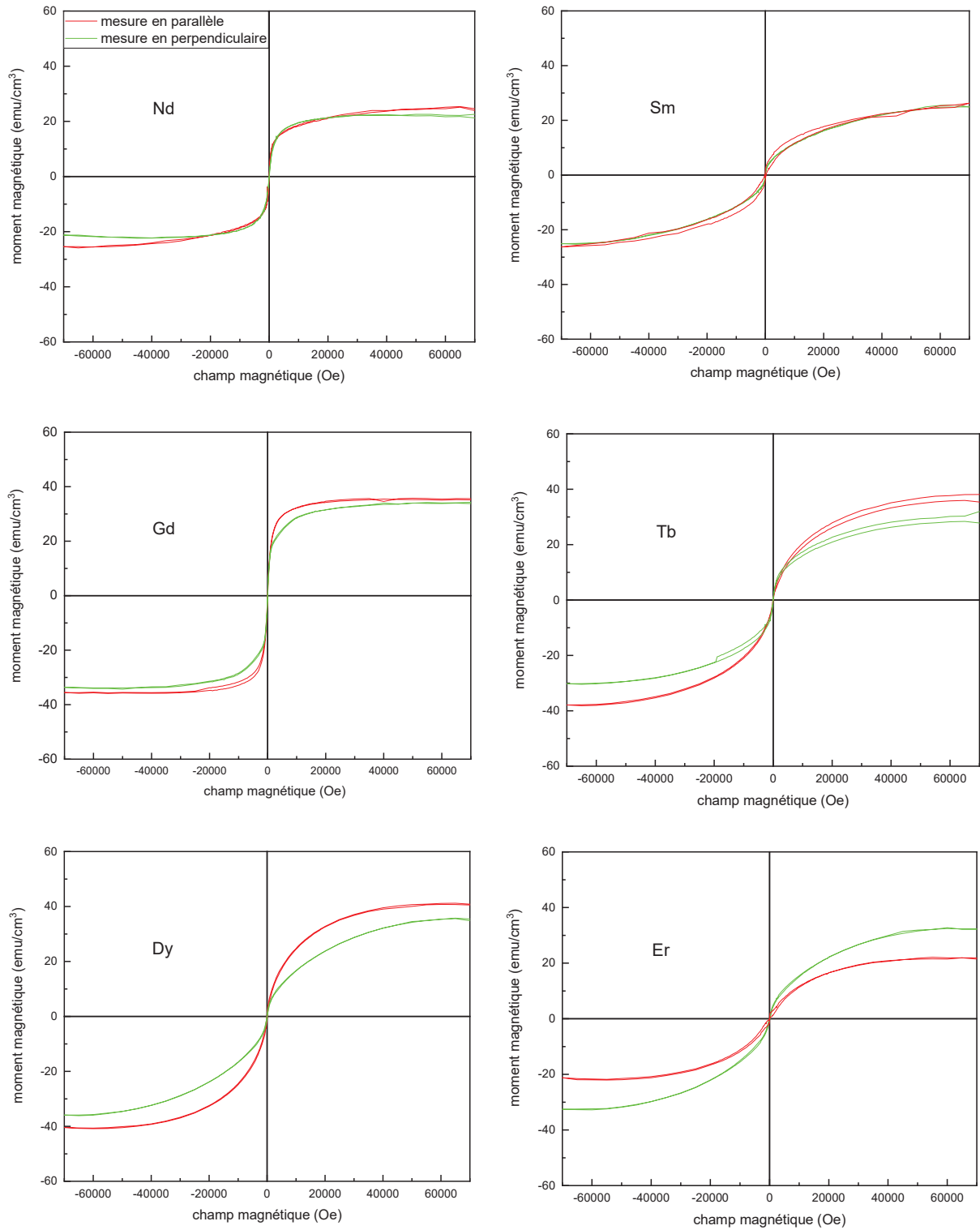


Figure 5-19 : Cycle d'hystérèse obtenus pour les échantillons dopés à haute pression de dépôt (0,1 mbar).

Au vu de l'insertion possible à hauteur de 10% de tous les éléments de terres rares testés au cours de cette thèse, nous avons ensuite cherché à augmenter la teneur en lanthanide à 20% et même à 30%. Les résultats présentés dans ce chapitre sont ceux obtenus sur l'élément présentant le plus petit rayon

ionique, à savoir l'erbium, pour augmenter la probabilité de l'insérer dans la structure du CFO en plus grande quantité.

### III. Couches minces dopées à 20% et 30% en erbium

#### III.1. Teneur à 20% en erbium

Pour le dopage à 20% en erbium, 2 énergies de laser différentes ont été utilisées. Dans un premier temps, des dépôts ont été réalisés à 26 mJ pour rester dans les mêmes conditions que pour les précédents dépôts. Puis, l'énergie du laser a été augmentée à 60 mJ pour favoriser l'insertion de l'erbium dans structure du CFO.

##### III.1.a. Energie de laser de 26 mJ

Les diffractogrammes en mode  $\Theta$ - $2\Theta$  des échantillons enrichis à 20% en erbium et déposés à 0,01 mbar et 0,05 mbar avec une énergie de laser de 26 mJ sont présentés en figure 5-20.

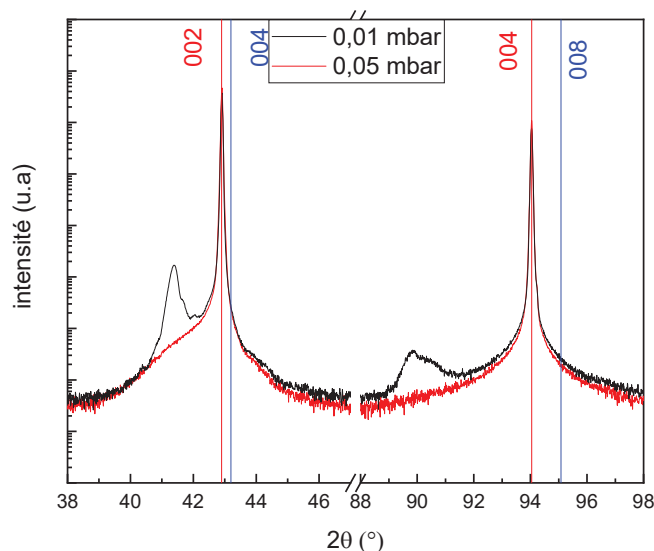


Figure 5-20 : Diffractogrammes des échantillons à 20% de teneur en erbium déposé à 0,01 mbar et 0,05 mbar pour une température de dépôt de 400°C.

Les pics (004) et (008) du CFO sont observés sur le diffractogramme de l'échantillon déposé à 0,01 mbar mais pas pour celui déposé à 0,05 mbar. Le paramètre de maille déterminé grâce au diffractogramme donne un paramètre de maille hors du plan d'environ 8,72 Å pour l'échantillon déposé à

faible pression. Ce paramètre de maille élevé hors du plan est confirmé par l'exploitation des cartographies réalisées sur le nœud (026) du CFO (figure 5-21).

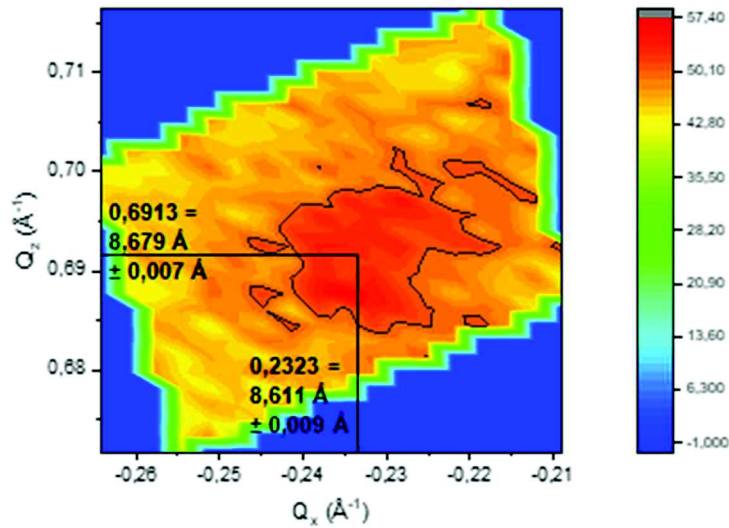


Figure 5-21 : Cartographie de l'échantillon déposé à 0,01 mbar.

La figure 5-22 présente les paramètres de maille obtenus pour le dopage à l'erbium. Les points bleus, correspondant au ferrite de cobalt dopé à 20% en erbium, montrent des paramètres de maille beaucoup plus importants que ceux obtenus pour un dopage à 10% en erbium, semblant attester de l'insertion d'une plus grande quantité de cet élément dans la structure du CFO. On note néanmoins que pour le dopage à 10%, les paramètres de maille dans le plan sont d'environ 8,42 Å. Le CFO dopé à l'erbium est donc contraint dans le plan par le substrat ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon dopé à 20%, car les paramètres de maille sont plus importants, 8,57 Å en moyenne. Pour les échantillons déposés à 0,01 mbar (CFO non dopé, dopé à 10% et à 20% en erbium), les 3 rapports  $\frac{c}{a}$  sont supérieurs à 1, indiquant une élongation hors du plan de la couche mince. Pour l'échantillon dopé à 20%, la contrainte engendrée par la substitution l'emporte sur la contrainte que peut imposer le substrat. En effet, le MgO avec son paramètre de maille de 4,21 Å est trop petit pour faire croître le ferrite de cobalt de façon épitaxiale.

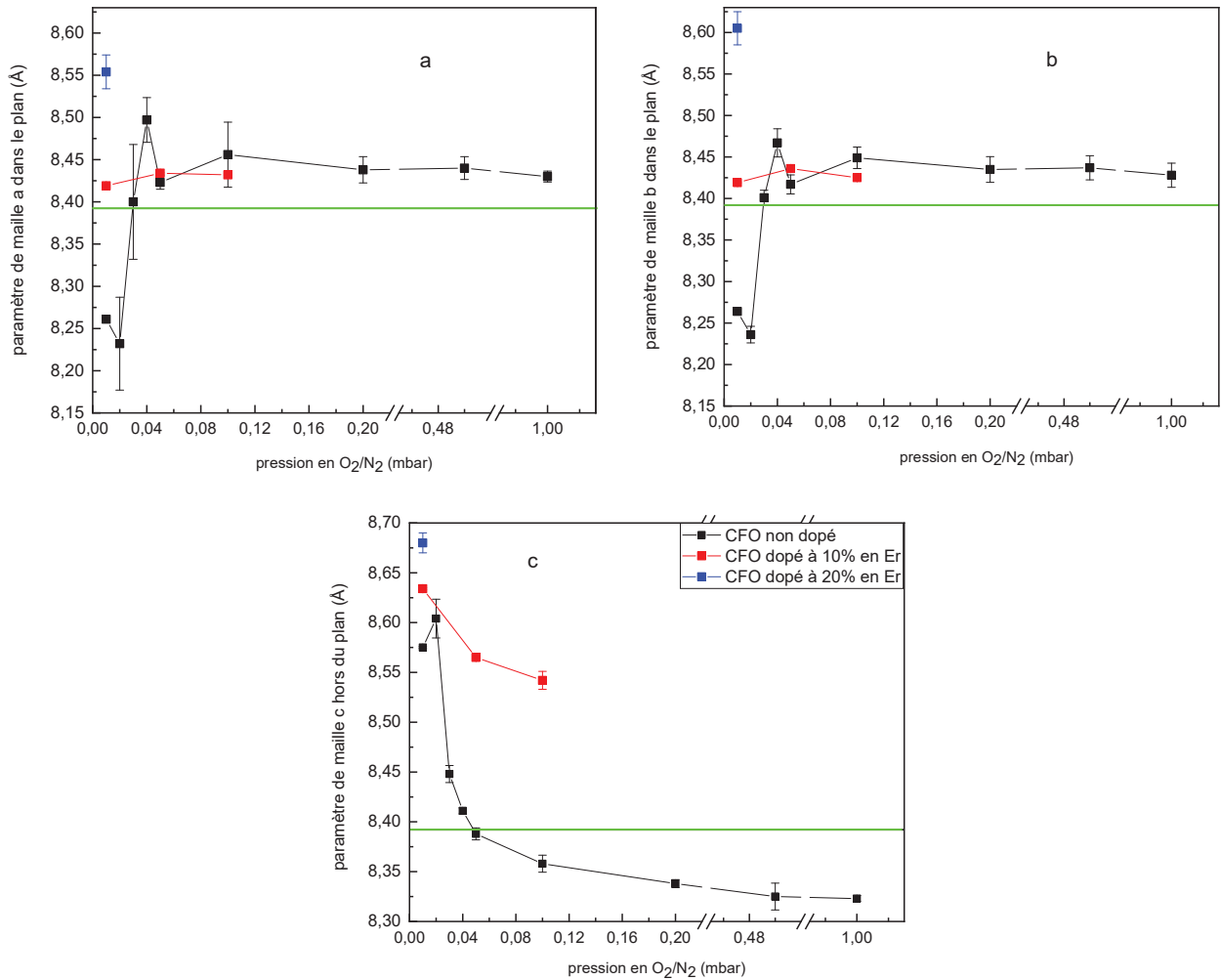


Figure 5-22 : Evolution des paramètres de maille dans le plan a) et b) et hors du plan c) du CFO dopé à l'erbium.

Les mesures d'aimantation réalisées sur l'échantillon dopé à 20% et déposé à 0,01 mbar et 26 mJ d'énergie de laser sont présentées en figure 5-23.

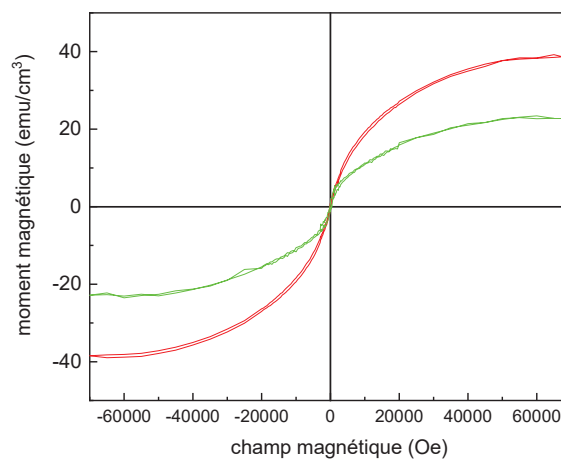


Figure 5-23 : Cycles d'hystérèse de l'échantillon enrichi à 20% en erbium déposé à 0,01 mbar et 400°C (26 mJ) ; mesure en parallèle en rouge et en perpendiculaire en vert.



Les cycles d'hystérèse obtenus montrent une aimantation majoritairement dans le plan de la couche mince comme pour l'échantillon enrichi à 10% en erbium mais avec une aimantation à saturation 2 fois plus faible.

### III.1.b. Energie de laser de 60 mJ

La figure 5-20 a montré que le CFO ne cristallise pas à une pression de 0,05 mbar, l'utilisation d'une énergie de laser plus importante a donc été testée pour essayer d'améliorer la cristallisation du matériau. Les diffractogrammes des échantillons déposés aux mêmes pressions que précédemment et à 400°C mais en utilisant une énergie de laser de 60 mJ sont donnés en figure 5-24.

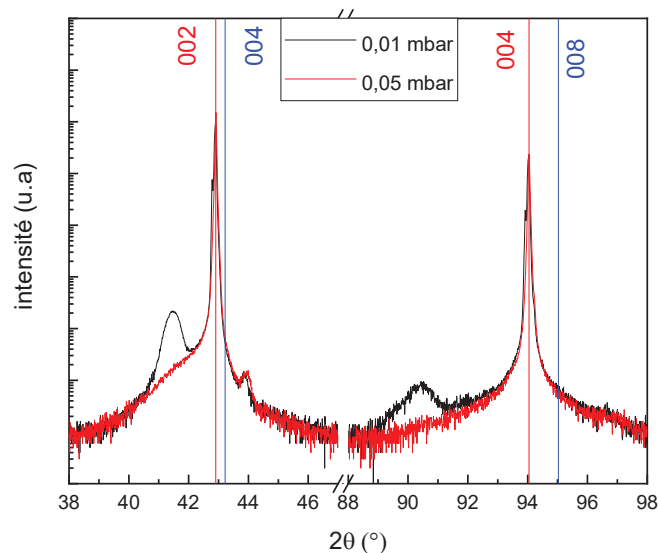


Figure 5-24 : Diffractogrammes des échantillons déposés à 60 mJ.

Les pics du ferrite de cobalt sont clairement discernables pour l'échantillon déposé à 0,01 mbar. Pour celui déposé à 0,05 mbar, on devine seulement un épaulement à gauche des pics (002) et (004) du substrat montrant une faible cristallisation. En comparant les diffractogrammes des échantillons déposés à 26 mJ et à 60 mJ pour les 2 pressions, on observe une augmentation de l'intensité du pic à environ 44°. Des mesures en mode  $\Theta$ -2 $\Theta$  avaient montré que ce pic provenait en fait du porte-substrat (cf. figure 3-3). Ainsi l'augmentation de ce pic peut être liée à une dimension plus petite de l'échantillon. Une autre explication serait la présence d'une deuxième phase dans le matériau. En comparant sa position avec la position attendue du pic (004) du CFO sur le diffractogramme de l'échantillon fait à 0,01 mbar, cette phase CFO aurait un paramètre de maille plus petit qu'attendu<sup>3</sup> d'environ 8,2 Å. On devine également le pic (008) du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à environ 96,6° ce qui atteste bien de la présence d'une 2<sup>ème</sup> phase. Cet échantillon serait ainsi biphasé avec une maille de CFO contenant l'erbium (i.e. avec un paramètre de maille hors du plan plus grand) et une autre phase de CFO avec un paramètre de maille plus petit. L'exploitation des

cartographies n'a pas permis de déterminer les paramètres de maille du CFO semblant indiquer que la cristallisation du CFO n'est pas optimale à ces conditions de dépôt.

Le dopage en erbium à hauteur de 20% étant possible, nous cherchons à repousser la limite d'insertion en testant un dopage à 30%.

### III.2. Teneur à 30% en erbium

Des échantillons enrichis à 30% en erbium ont également été déposés à 0,01 mbar et 0,05 mbar avec une énergie de 60 mJ. Les diffractogrammes sont donnés en figure 5-25.

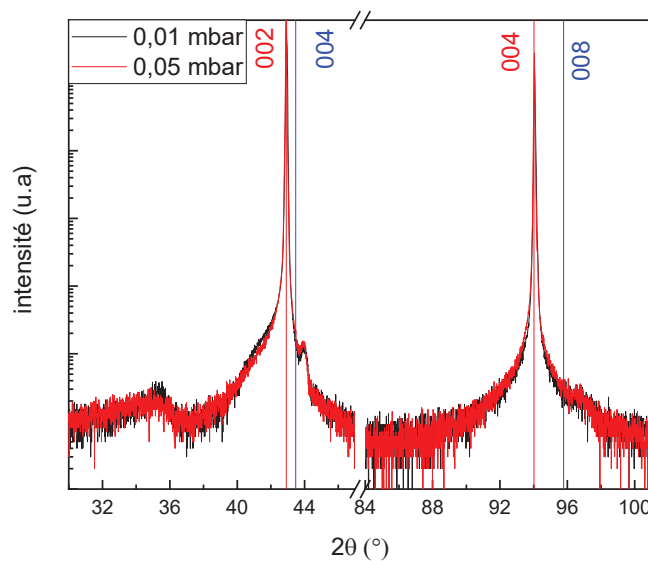


Figure 5-25 : Diffractogrammes des échantillons enrichis à 30% en erbium déposés à 0,01 et 0,05 mbar avec une énergie de laser de 60 mJ.

Les diffractogrammes sont similaires et présentent plusieurs pics attestant de la présence de plusieurs phases de paramètre de maille différents. Néanmoins, les pics ne sont pas bien définis signifiant une mauvaise cristallisation du CFO même à faible pression de dépôt.

### III.3. Conclusion

Les caractérisations réalisées sur les échantillons enrichis à 20% en erbium et déposés à 26 mJ ont montré que seul l'échantillon élaboré à faible pression était cristallisé. Ses paramètres de maille dans le plan sont très élevés ne permettant pas la croissance d'un film épitaxié sur le substrat. La recherche d'un substrat avec un paramètre de maille plus grand s'impose pour essayer d'obtenir une couche épitaxiée du ferrite de cobalt. Des substrats à tester sont le YSZ d'orientation (111) ou encore le  $\text{BaF}_2$  (100) pour

avoir une croissance du CFO à  $45^\circ$ . Finalement, les mesures d'aimantation ont montré un signal magnétique 2 fois plus faible que pour l'échantillon dopé à 10% en erbium.

Pour les échantillons déposés à 60 mJ ou enrichis à 30% en erbium, les diffractogrammes montrent que les films minces sont multiphasés même pour les faibles pressions de dépôt. Ces résultats montrent que l'erbium peut s'insérer dans la maille du CFO à hauteur de 20% mais qu'il a certainement un rayon ionique trop grand pour un dopage à 30%.

Des échantillons dopés à 20% de dysprosium (rayon ionique de 0,912 Å) ont été déposés en modifiant la pression et la température sans pouvoir obtenir de pics de diffraction, ce qui atteste d'une non cristallisation du CFO. Le dysprosium possède donc un rayon ionique trop important pour substituer le fer dans la maille du ferrite de cobalt pour un dopage à 20%.

## IV. Discussion

### IV.1. Paramètres de maille des échantillons dopés à 10%

La figure 5-26 présente l'évolution des paramètres de maille dans et hors du plan pour les couches dopées à 10% des 6 éléments de terres rares à faible pression de dépôt.

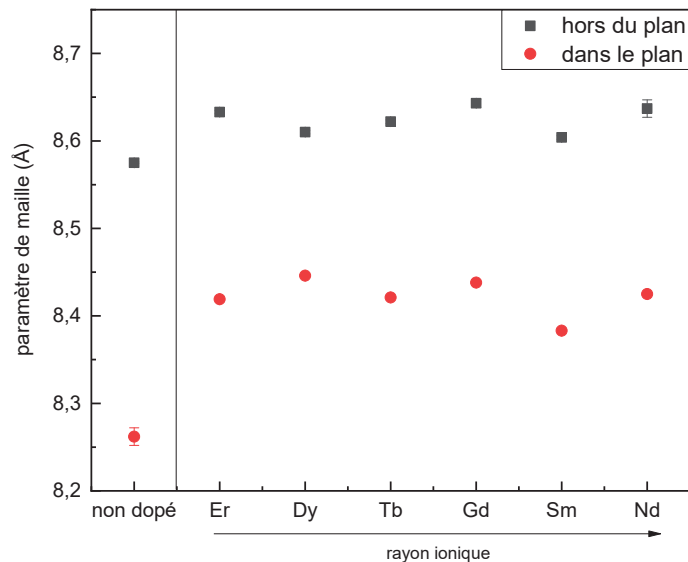


Figure 5-26 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la terre rare utilisée pour les échantillons dopés à 10% et déposés à faible pression (0,01 mbar).

Les premières valeurs à gauche correspondent aux paramètres de maille obtenus pour l'échantillon non dopé en terre rare déposé à 0,01 mbar et  $400^\circ\text{C}$ , ils sont d'environ  $8,262 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$  dans le plan et  $8,575 \text{ \AA} \pm 0,001 \text{ \AA}$  hors du plan. Pour tous les éléments terre rare, on observe une augmentation des

paramètres de maille que ce soit dans le plan ou hors du plan. Le ferrite de cobalt dopé aux lanthanides adopte un paramètre de maille dans le plan de  $8,422 \text{ \AA} \pm 0,001 \text{ \AA}$  en moyenne ce qui correspond exactement au double du paramètre de maille du substrat qui pourrait indiquer une contrainte dans le plan du MgO sur le CFO. Le paramètre de maille hors du plan pour les échantillons dopés est de  $8,625 \text{ \AA} \pm 0,004 \text{ \AA}$  donc plus grand que le paramètre de maille du CFO non dopé semblant indiquer une insertion de l'élément terre rare dans la structure du ferrite de cobalt.

De plus, ce graphique montre qu'il n'y a pas de relation entre le rayon ionique et le paramètre de maille du CFO dopé. En effet, le néodyme étant l'élément de terres rares qui présente le plus grand rayon ionique, un paramètre de maille plus grand était attendu pour cet échantillon or ce n'est pas le cas. Cette observation semble donc indiquer que la quantité d'élément lanthanides réellement insérée dans la structure du ferrite de cobalt est différente pour chaque élément conduisant de ce fait à des paramètres de maille dans et hors du plan très similaires les uns des autres. La teneur en élément terre rare dans le CFO est donc limitée par la taille du site octaédrique. Pour vérifier cette supposition, des expériences de diffusion anormale sont envisagées.

## IV.2. Anisotropies des échantillons dopés à 10%

La caractérisation magnétique des échantillons dopés à 10% a montré qu'à faibles pressions de dépôt, l'anisotropie du CFO reste dans le plan de la couche mince. En revanche, à haute pression de dépôt, l'anisotropie initialement hors du plan de la couche est ramenée dans le plan sauf pour l'échantillon dopé à l'erbium. Une hypothèse envisageable pour la modulation de la direction de facile aimantation lors du dopage aux éléments de terres rares est une modification de la densité d'énergie d'anisotropie. Elle est définie par la relation :

$$E_{ani} = \sum_i K_i \sin^{2i} \phi$$

où les termes  $K_i$  représentent les constantes d'anisotropie et  $\phi$  l'angle entre les moments et la direction d'aimantation.

En se limitant au premier ordre, on peut montrer que la constante d'anisotropie des composés étudiés dans cette thèse est constituée d'une somme d'un terme constant lié aux éléments 3d ( $= K_T$ ) et d'un terme lié à la terre rare ( $= K_R$ ) :

$$K_1 = K_T + K_R(\alpha_J, A_2^0, \langle O_2^0 \rangle)$$

où  $\alpha_J$  et  $\langle O_2^0 \rangle$  sont respectivement le coefficient et l'opérateur de Stevens du premier ordre et  $A_2^0$  le paramètre de champs cristallin.  $\langle O_2^0 \rangle$  étant positif et  $A_2^0$  ne dépendant que du champ cristallin au voisinage du site, la modification de  $K_1$  est donc liée à  $\alpha_J$  dont le signe dépend de la nature de l'élément des terres rares. Le tableau 5-4 indique que pour le néodyme, le terbium et le dysprosium, la valeur de  $\alpha_J$  est négative, alors que pour l'erbium et le samarium, cette valeur est positive. Le gadolinium possède un coefficient de Stevens nul, son nuage électronique étant sphérique.

	Elément	S	L	J	$g_J$	$m_0$ ( $\mu\text{B}$ )	$10^2\alpha_J$
3d	$\text{Fe}^{3+}$	5/2	0	5/2	2	5	-
	$\text{Co}^{2+}$	3/2	0	3/2	4/3	3	-
4f	$\text{Nd}^{3+}$	3/2	6	9/2	8/11	3,27	-0,64
	$\text{Sm}^{3+}$	5/2	5	5/2	2/7	0,71	4,13
	$\text{Gd}^{3+}$	7/2	0	7/2	2	7	0
	$\text{Tb}^{3+}$	3	3	6	3/2	9	-1,01
	$\text{Dy}^{3+}$	5/2	5	15/2	4/3	10	-0,63
	$\text{Er}^{3+}$	3/2	6	15/2	6/5	9	0,25

Tableau 5-4 : Constantes magnétiques des éléments de terres rares utilisés lors de cette thèse d'après <sup>5</sup>.

Les cycles d'hystérèse obtenus sur nos échantillons ont montré que pour l'erbium l'aimantation reste hors du plan à haute pression de dépôt. Par contre pour le samarium bien que son coefficient de Stevens soit positif, les mesures d'aimantation en parallèle et en perpendiculaire se superposent ne permettant pas de définir clairement d'axe de facile aimantation. Le samarium possédant un rayon ionique plus grand que l'erbium, la quantité réellement insérée dans la structure du CFO doit être plus faible. Il est donc possible qu'il n'y ait pas assez de samarium, bien qu'il possède un coefficient de Stevens positif, pour conserver un axe de facile aimantation hors du plan de la couche. Ce modèle semble donc expliquer l'anisotropie magnétocristalline des couches minces obtenues lors de cette thèse.

## V. Conclusion

L'étude sur le dopage à 10% de gadolinium du ferrite de cobalt présentée en début de chapitre a permis de montrer, par diffraction anormale notamment, l'insertion du gadolinium. Nous avons donc cherché par la suite à insérer dans la maille du CFO d'autres éléments de terres rares de rayons ioniques plus petits comme le terbium, le dysprosium et l'erbium mais également de rayons ioniques plus grands à savoir le néodyme et le samarium. Les résultats ont montré que pour une teneur de 10%, toutes les terres rares semblent effectivement être insérées dans le CFO. Nous avons donc essayé d'augmenter la teneur en élément lanthanide en réalisant un dopage à 20% et 30% d'erbium qui présente le plus petit rayon ionique de la série d'éléments testés. Pour le dopage à 20%, seul l'échantillon à plus faible pression est cristallisé donnant lieu à une aimantation dans le plan avec une valeur d'aimantation à saturation faible de l'ordre de  $40 \text{ emu/cm}^3$ . Nos résultats ont également montré qu'un dopage à 30% en erbium n'est pas réalisable car aucun échantillon obtenu n'est cristallisé.

Nous avons également pu déduire des résultats, que la quantité d'éléments de terres rares insérée dans la structure du ferrite de cobalt n'est pas toujours la même pour toutes les terres rares car bien que leurs rayons ioniques soient différents, les paramètres de maille du ferrite de cobalt sont similaires. Des mesures par diffraction résonante au synchrotron permettraient de déterminer la quantité précise de chaque terre rare insérée.

Pour finir, la détermination des propriétés magnétiques des échantillons dopés a permis d'observer que l'erbium est la seule des terres rares testées qui, à défaut de moduler l'anisotropie comme espéré, la conserve hors du plan à haute pression de dépôt. Ce résultat peut être expliqué par l'étude des coefficients de Stevens des éléments de terres rares.

1. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
2. Sievers, J. Sphericity of 4f-shells in their Hund's rule ground states. *Z. Für Phys. B Condens. Matter* **45**, 289–296 (1982).
3. fiche JCPDS n°00-022-1086.
4. Duc, N. H. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. **24**, (1997).
5. Du Trémolet de Lacheisserie, E. *Magnétisme. Volume 1, Fondements*. (Presses Universitaires de Grenoble, 1999).



## Conclusion

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit de thèse était de réaliser une substitution du fer dans le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (= CFO) par un élément de terres rares dans l'objectif de moduler l'anisotropie du matériau et ainsi avoir une aimantation hors du plan de la couche mince.

La première partie de mes travaux s'est tout d'abord axée sur l'optimisation des conditions d'élaboration des cibles utilisées dans le cadre de cette thèse. Un travail sur les produits de départ a été fait ainsi que l'optimisation de la méthode d'élaboration utilisée. Les caractérisations réalisées sur les différentes cibles ont permis de montrer l'efficacité de la méthode céramique comme technique de synthèse de matériaux massifs.

La deuxième partie de cette thèse a porté sur l'optimisation des conditions de dépôts des couches de ferrite de cobalt non dopées. Ceci a été rendu possible en faisant varier la pression lors des dépôts. Les caractérisations structurales réalisées sur les différents échantillons ont permis de mettre en évidence 3 zones de pressions différentes donnant lieu à 3 déformations de structure de la maille élémentaire. A haute pression, une contrainte en tension exercée par le substrat donne lieu à une compression du ferrite de cobalt hors du plan ( $c/a < 1$ ) engendrant une aimantation hors du plan de la couche mince. Inversement, les échantillons élaborés à basse pression présentent une forte elongation hors du plan ( $c/a > 1$ ) et un plan de base plus petit que la maille du substrat résultant en une anisotropie dans le plan. Les différentes caractérisations structurales et magnétiques effectuées sur ces couches ont permis de proposer un modèle de structure dans une symétrie tétragonale. Enfin, à pression intermédiaire, la structure du ferrite de cobalt est cubique mais avec un paramètre de maille plus grand qu'attendu. Cette zone de pression intermédiaire résulte d'une compétition entre les phénomènes basse pression et haute pression. Pour l'ensemble des composés, les mesures de transport réalisées ont montré un comportement de type semi-conducteur avec une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression de dépôt. Par ailleurs, les mesures d'effet Hall ont montré que les porteurs de charge des échantillons à basse pression sont positifs indiquant que la conductivité est liée à la présence de lacunes dans la maille du ferrite de cobalt.

L'élaboration et la caractérisation des couches minces dopées aux éléments  $4f$  constitue la troisième partie du manuscrit. Dans un premier temps, le dopage des composés par du gadolinium d'une teneur de 10% a permis de montrer la possibilité d'insérer un élément de terres rares au sein de la structure. Pour une teneur de 10% en élément de terres rares, il a également été possible d'insérer des éléments plus petits (terbium, dysprosium et erbium) mais également plus grands (néodyme et samarium) montrant ainsi la grande flexibilité des ferrites sous forme de couches minces. Cette flexibilité se traduit également par la stabilisation des couches dopées à 20% en erbium à basse pression. Pour une teneur à 30% en revanche, il n'a pas été possible de cristalliser le matériau pour aucune des pressions testées. D'un point de vue structural, les paramètres de maille du ferrite de cobalt obtenus pour les différents éléments de terres rares sont très similaires entre eux bien que leurs rayons ioniques soient différents. Cette observation signifie donc que la quantité d'éléments de terres rares insérée doit être différente pour chacune d'entre elle et que le taux limite de substitution a été atteint pour les différents éléments  $4f$ .

La caractérisation des propriétés magnétiques des échantillons a permis d'observer une différence de comportement en fonction de l'élément terre rare inséré. En effet, les échantillons déposés à basse pression présentent une anisotropie dans le plan de la couche pour les 6 terres rares testées. En revanche,



parmi les échantillons déposés à haute pression, seuls ceux dopés à l'erbium conservent une anisotropie hors du plan. Les anisotropies du néodyme, du samarium, du gadolinium, du terbium et du dysprosium permettent ainsi de retourner l'aimantation du ferrite de cobalt pour la ramener dans le plan de la couche mince. Cette différence peut s'expliquer par la différence de signe du coefficient de Stevens caractéristique de la répartition du nuage électronique autour de l'élément. Ces études montrent donc clairement l'influence de l'anisotropie de la terre rare sur celle du ferrite de cobalt en couche mince.

Ainsi les perspectives de ce travail sont multiples. La première est d'élaborer un modèle permettant d'expliquer la déformation observée à basse pression pour les échantillons non dopés. Une approche DFT utilisant les fonctionnelles hybrides devrait pouvoir apporter des éléments de réponse à ce phénomène observé. Par ailleurs, afin de compléter l'étude cristallographique, des caractérisations (REXS, Mössbauer, etc..) permettraient, à l'image de notre étude basse pression, de compléter le diagramme de phase structural des couches minces de CFO. Pour les échantillons dopés aux terres rares, il faudrait pouvoir déterminer la teneur de chaque terre rare vraiment insérée dans la structure du CFO. La limite de substitution mise en évidence devrait également pouvoir être franchie en utilisant un autre substrat que MgO avec un paramètre de maille plus grand pour avoir une croissance épitaxiale du CFO dopé sans que le paramètre de maille du MgO ne limite la possible expansion de la structure du ferrite de cobalt ainsi dopé. Enfin, l'amélioration du modèle du contrôle de l'anisotropie utilisant le formalisme de Stevens et en utilisant d'autres paramètres tels que la concentration en élément des terres rares devrait permettre d'expliquer l'ensemble des courbes magnétiques mises en évidence au cours de mes travaux.

---

# Annexes

---



# Annexe 1 : Liste des acronymes

Les acronymes utilisés dans ce manuscrit sont les suivants :

**AFM** : de l'anglais Atomic Force Microscopy

**ATD** : analyse thermique différentielle

**ATG** : analyse thermogravimétrique

**CEMS** : de l'anglais Conversion Electron Mössbauer Spectrometry

**cfc** : cubique faces centrées

**CFO** : le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

**CFO : TR** : le ferrite de cobalt dopé aux éléments terres rares

**DRX** : Diffraction des rayons X

**EDX** : microanalyse par Energie Dispersive de rayons X

**EELS** : de l'anglais Electron Energy Loss Spectroscopy

**FIB** : de l'anglais Focused Ion Beam

**GPA** : de l'anglais Geometrical Phase Analysis

**LEI** : de l'anglais Lower Electron Image

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**MET** : Microscopie Electronique en Transmission

**O<sub>h</sub>** : site octaédrique

**PMA** : de l'anglais Perpendicular Magnetic Anisotropy

**PIPS** : de l'anglais Precision Ionic Polishing System

**PLD** : de l'anglais Pulsed Laser Deposition

**RBS** : de l'anglais Rutherford Backscattering Spectroscopy

**REXS** : de l'anglais Resonant Elastic X-ray Scattering

**RSM** : de l'anglais Reciprocal Space Mapping

**SEI** : de l'anglais Second Electron Image

**STEM** : de l'anglais Scanning Transmission Electron Microscopy

**SQUID** : de l'anglais Superconducting Quantum Interference Device

**T<sub>d</sub>** : site tétraédrique

**TR** : élément de terres rares

## Annexe 2 : Détermination du groupe d'espace de l'échantillon de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ déposé à basse pression

La déformation de la structure observée à basse pression implique un nouveau groupe d'espace. Les sous-groupes d'espace tétragonaux issus de  $Fd\text{-}3m$  déterminés grâce au code CELLSUB sont donnés en figure A2-1.

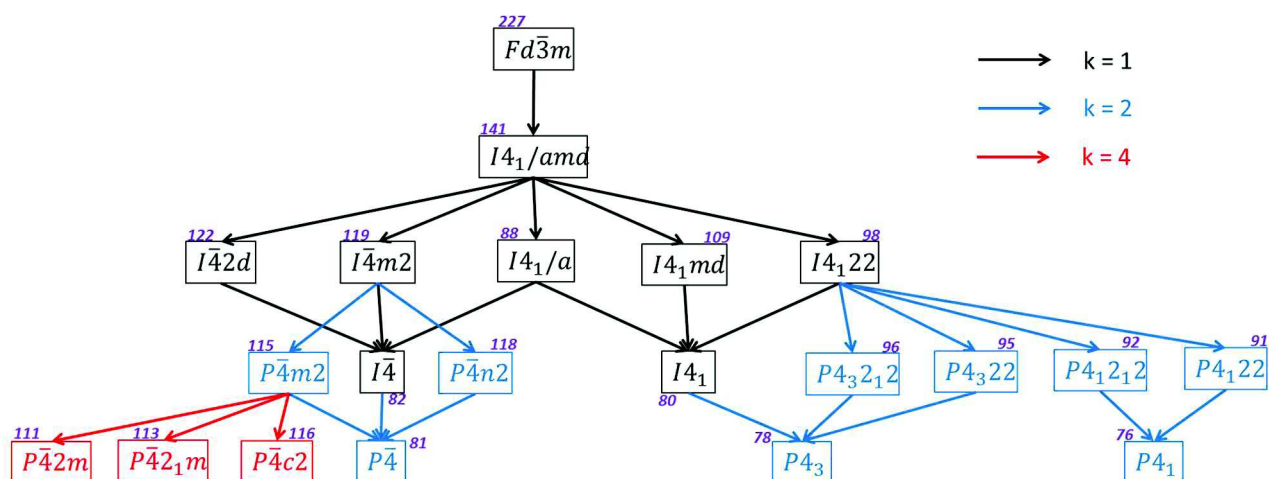


Figure A2-1 : Arborescence des sous-groupes d'espace issue du groupe  $Fd\text{-}3m$  pour des valeurs de  $k$  variant de 1 à 4.

Pour chacun de ces 20 sous-groupes, il a été possible de déterminer les matrices de transformation qui sont données dans le tableau A2-1. Ce tableau contient également les paramètres de maille calculés à partir des matrices, la nouvelle indexation des plans  $hkl$  par rapport à l'indexation du groupe initial  $Fd\text{-}3m$  et la décomposition des positions de Wyckoff associée. Pour certains groupes, une structure « prototype » est précisée pour laquelle les cations se répartissent dans les positions de Wyckoff obtenues précédemment. Le type de polyèdres constituant la structure est également donné.

	#	M	k	t	(a,c)	hkl						Décomposition			Prototype	Polyèdres	
												8a	16d	32e			
Fd-3m	227	-	-	-	8,2;8,6	1-13	2-24	2-26	115	202	206	048	8a	16d	32e	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	T <sub>d</sub> +O <sub>h</sub>
I4 <sub>1</sub> /amd	141	M <sub>a</sub>	1	3	5,798;8,6	103	204	305	105	112	116	228	4a	8d	16h	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	T <sub>d</sub> +O <sub>h</sub>
I-42d	122	M <sub>a</sub>	1	6	5,798;8,6	103	204	305	105	112	116	228	4b	8d	16e	SiZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	T <sub>d</sub> +T <sub>d</sub>
I-4m2	119	M <sub>a</sub>	1	6	5,798;8,6	103	204	305	105	112	116	228	2d⊕2b	8i	8i⊕8i	n/a	-
I4 <sub>1</sub> md	109	M <sub>a</sub>	1	6	5,798;8,6	103	204	305	105	112	116	228	4a	8b	8b⊕8b	n/a	-
I4 <sub>1</sub> 22	98	M <sub>a</sub>	1	6	5,798;8,6	103	204	305	105	112	116	228	4b	8f	16g	n/a	-
I4 <sub>1</sub> /a	88	M <sub>a</sub>	1	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4a	8d	16f	SrAu <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	T <sub>d</sub> +D <sub>4h</sub>
I-4	82	M <sub>a</sub>	1	12	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	2d⊕2b	8g	8g⊕8g	n/a	-
I4 <sub>1</sub>	80	M <sub>a</sub>	1	12	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	8b	8b	8b⊕8b	n/a	-
P-4n2	118	M <sub>a</sub>	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	2a⊕2d	8i	8i⊕8i	n/a	-
P-4m2	115	M <sub>a</sub>	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	2g⊕1d⊕1b	4j⊕4k	4j⊕4k⊕4j⊕4k	n/a	-
P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	96	M <sub>a</sub>	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4a	8b	8b⊕8b	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>d</sub> +T <sub>d</sub> +O <sub>h</sub> +O <sub>h</sub>
P4 <sub>3</sub> 22	95	M <sub>a</sub>	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4c	4a⊕4b	8d⊕8d	TiZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	T <sub>d</sub> +T <sub>d</sub> +O <sub>h</sub>
P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	92	M <sub>a</sub>	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4a	8b	8b⊕8b	MgTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	T <sub>d</sub> +O <sub>h</sub>
P4 <sub>1</sub> 22	91	M <sub>a</sub>	2	6	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4c	4a⊕4b	8d⊕8d	TeLi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	T <sub>d</sub> +O <sub>h</sub> +O <sub>h</sub>
P-4	81	M <sub>a</sub>	2	12	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	2g⊕1b⊕1c	4h⊕4h	4h⊕4h⊕4h⊕4h	n/a	-
P4 <sub>3</sub>	78	M <sub>a</sub>	2	12	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4a	4a⊕4a	4a⊕4a⊕4a⊕4a	n/a	-
P4 <sub>1</sub>	76	M <sub>a</sub>	2	12	5,798;8,6	013	024	035	015	112	116	228	4a	4a⊕4a	4a⊕4a⊕4a⊕4a	n/a	-
P-42m	111	M <sub>b</sub>	4	6	8,2;8,6	1-13	2-24	2-26	115	202	206	048	2f⊕1d⊕1a⊕4n	8o⊕4n⊕4n	8o⊕4n⊕4n⊕8o⊕4n⊕4n	n/a	-
P-42 <sub>1</sub> m	113	M <sub>c</sub>	4	6	8,2;8,6	1-13	2-24	2-26	115	202	206	048	2a⊕2c⊕4e	8f⊕4e⊕4e	8f⊕4e⊕4e⊕8f⊕4e⊕4e	n/a	-
P-4c2	116	M <sub>d</sub>	4	6	5,798;17,2	106	208	3010	1010	114	1112	2216	4i⊕2a⊕2d	8j⊕8j	8j⊕8j⊕8j⊕8j	n/a	-

Tableau A2-1 : Sous-groupes d'espace pour des valeurs de  $k \in [0,4]$ , matrice de transformation, paramètres de maille déduits des matrices de transformation, plan équivalent, décomposition des sites de Wyckoff, « prototype » de structure et polyèdres générés par les cations au sein de la structure prototype.

Les pages suivantes contiennent les caractéristiques de chaque sous-groupe avec, pour certains, la structure « prototype » trouvée ainsi que la position des cations constituant le matériau.

**$I4_1/amd$  (141)**

Result from splitting

Chain with HM symbols	Transformation
$Fd-3m > I4_1/amd$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 1/4 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 1/4 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	16h	Relations
2	16d	8d	Relations
3	8a	4a	Relations

Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(0, -1/4, 1/8)	4a <sub>1</sub>	(0, 3/4, 1/8)
2	(1/8, -3/8, 5/8)	(1/2, -3/4, 5/8)		(1/2, 1/4, 5/8)
3	(3/8, -1/8, 3/8)	(1/2, -1/4, 3/8)		(1/2, 3/4, 3/8)
4	(-1/8, -1/8, 7/8)	(0, -3/4, 7/8)		(0, 1/4, 7/8)

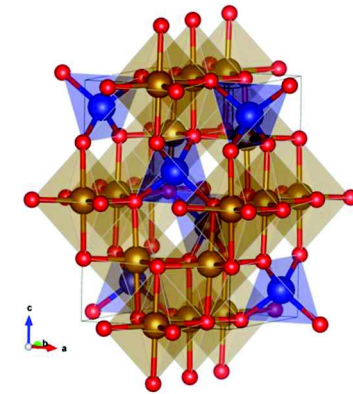
Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -1/2+2x, x)	16h <sub>1</sub>	(0, y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, -1/4-x, 1/2+x)	(1/2, -1/2-2x, 1/2+x)		(1/2, -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(3/4-2x, -1/4, 1/4+x)		(1/4-y <sub>1</sub> , 3/4, 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(1/4+x, -1/2-x, 3/4+x)	(3/4+2x, -3/4, 3/4+x)		(1/4+y <sub>1</sub> , 1/4, 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(1/4+x, -1/4+x, 1/2-x)	(1/2, -1/2+2x, 1/2-x)		(1/2, y <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
6	(-x, -x, -x)	(0, -1/2-2x, -x)		(0, -y <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
7	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(3/4+2x, -1/4, 1/4-x)		(1/4+y <sub>1</sub> , 3/4, 1/4-z <sub>1</sub> )
8	(1/4-x, -1/2+x, 3/4-x)	(3/4-2x, -3/4, 3/4-x)		(1/4-y <sub>1</sub> , 1/4, 3/4-z <sub>1</sub> )
9	(x, -1/4-x, 3/4-x)	(1/4+2x, -3/4, 3/4-x)		(3/4+y <sub>1</sub> , 1/4, 3/4-z <sub>1</sub> )
10	(1/4-x, x, 1/4-x)	(1/4-2x, -1/4, 1/4-x)		(3/4-y <sub>1</sub> , 3/4, 1/4-z <sub>1</sub> )
11	(-x, -1/4+x, 3/4+x)	(1/4-2x, -3/4, 3/4+x)		(3/4-y <sub>1</sub> , 1/4, 3/4+z <sub>1</sub> )
12	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(1/4+2x, -1/4, 1/4+x)		(3/4+y <sub>1</sub> , 3/4, 1/4+z <sub>1</sub> )
13	(x, -1/2+x, 1/2+x)	(1/2, -1+2x, 1/2+x)		(1/2, 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
14	(-1/4-x, -1/4-x, x)	(0, -1-2x, x)		(0, 1/2-y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
15	(-1/4+x, -1/4+x, -x)	(0, -1+2x, -x)		(0, 1/2+y <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
16	(-x, -1/2-x, 1/2-x)	(1/2, -1-2x, 1/2-x)		(1/2, 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )

Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 1/2)	(0, -1/2, 1/2)	8d <sub>1</sub>	(0, 1/2, 1/2)
2	(1/4, -1/4, 0)	(1/2, -1/2, 0)		(1/2, 1/2, 0)
3	(1/2, -1/4, 3/4)	(3/4, -1/4, 3/4)		(3/4, 3/4, 3/4)
4	(1/4, -1/2, 1/4)	(3/4, -3/4, 1/4)		(3/4, 1/4, 1/4)
5	(0, -1/4, 1/4)	(1/4, -3/4, 1/4)		(1/4, 1/4, 1/4)
6	(1/4, 0, 3/4)	(1/4, -1/4, 3/4)		(1/4, 3/4, 3/4)
7	(0, -1/2, 0)	(1/2, -1, 0)		(1/2, 0, 0)
8	(-1/4, -1/4, 1/2)	(0, -1, 1/2)		(0, 0, 1/2)

Prototype : MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



141	Wyck	x	y	z
Mg	4a	0	3/4	1/8
Cr	8d	0	0	1/2
O	16h	0	0,5183	0,7415

## I-42d (122)

## Result from splitting

Chain with HM symbols	Transformation
$Fd-3m > I4_1/amd > I-42d$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 3/8 \end{pmatrix}$

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	16e	<a href="#">Relations</a>
2	16d	8d	<a href="#">Relations</a>
3	8a	4b	<a href="#">Relations</a>

## Splitting of Wyckoff position 8a

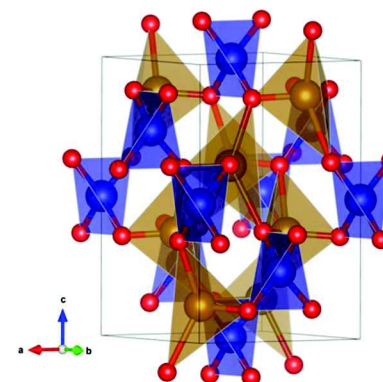
Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(0, -1/2, -1/4)	4b <sub>1</sub>	(0, 1/2, 3/4)
2	(1/8, -3/8, -3/8)	(1/2, -1, -3/4)		(1/2, 0, 1/4)
3	(3/8, -1/8, -5/8)	(1/2, -1/2, -1)		(1/2, 1/2, 0)
4	(-1/8, -1/8, -1/8)	(0, -1, -1/2)		(0, 0, 1/2)

## Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, -1/2)	(0, -3/4, -7/8)	8d <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , 1/4, 1/8)
2	(1/4, 1/4, -1/2)	(0, -1/4, -7/8)		(-x <sub>1</sub> , 3/4, 1/8)
3	(0, -1/4, 1/4)	(1/4, -1, -1/8)		(1/4, -x <sub>1</sub> , 7/8)
4	(1/4, -1/2, 1/4)	(3/4, -1, -1/8)		(3/4, x <sub>1</sub> , 7/8)
5	(1/4, -1/4, 0)	(1/2, -3/4, -3/8)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/4, 5/8)
6	(1/2, 0, 0)	(1/2, -1/4, -3/8)		(1/2+x <sub>1</sub> , 3/4, 5/8)
7	(1/2, -1/4, -1/4)	(3/4, -1/2, -5/8)		(3/4, 1/2-x <sub>1</sub> , 3/8)
8	(1/4, 0, -1/4)	(1/4, -1/2, -5/8)		(1/4, 1/2+x <sub>1</sub> , 3/8)

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -3/4+2x, -3/8+x)	16e <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, 1/4-x, x)	(0, -1/4-2x, -3/8+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
3	(x, -1/4-x, -1/4-x)	(1/4+2x, -1, -5/8-x)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
4	(1/4-x, -1/2+x, -1/4-x)	(3/4-2x, -1, -5/8-x)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
5	(1/4+x, -1/4+x, -1/2-x)	(1/2, -3/4+2x, -7/8-x)		(1/2-x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
6	(1/2-x, -x, -1/2-x)	(1/2, -1/4-2x, -7/8-x)		(1/2+x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
7	(-x, -1/4+x, -1/4+x)	(1/4-2x, -1, -5/8+x)		(1/2-y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
8	(1/4+x, -1/2-x, -1/4+x)	(3/4+2x, -1, -5/8+x)		(1/2+y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
9	(1/2+x, x, -1/2+x)	(1/2, -1/4+2x, -7/8+x)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
10	(1/4-x, -1/4-x, -1/2+x)	(1/2, -3/4-2x, -7/8+x)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
11	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(3/4+2x, -1/2, -1/8-x)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
12	(1/4-x, x, 1/4-x)	(1/4-2x, -1/2, -1/8-x)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
13	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(0, -1/4+2x, -3/8-x)		(-x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
14	(-x, -x, -x)	(0, -3/4-2x, -3/8-x)		(x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
15	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(3/4-2x, -1/2, -1/8+x)		(-y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
16	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(1/4+2x, -1/2, -1/8+x)		(y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )

Prototype : SiZn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

	Wyck	x	y	z
Si	4b	0	0	1/2
Zn	8d	0,157	1/4	1/8
O	16e	0,3079	0,489	0,1376



## I-4m2 (119)

## Result from splitting

$Fd-3m > I4_1/amd > I-4m2$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 3/8 \end{pmatrix}$
----------------------------	--

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	8i 8i	Relations
2	16d	8i	Relations
3	8a	2d 2b	Relations

## Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(0, -1/2, -1/4)	2d <sub>1</sub>	(0, 1/2, 3/4)
2	(1/8, -3/8, -3/8)	(1/2, -1, -3/4)		(1/2, 0, 1/4)
3	(-1/8, -1/8, -1/8)	(0, -1, -1/2)	2b <sub>1</sub>	(0, 0, 1/2)
4	(3/8, -1/8, -5/8)	(1/2, -1/2, -1)		(1/2, 1/2, 0)

## Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, -1/2)	(0, -3/4, -7/8)	8i <sub>1</sub>	(0, x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
2	(1/4, 1/4, -1/2)	(0, -1/4, -7/8)		(0, -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
3	(0, -1/4, 1/4)	(1/4, -1, -1/8)		(x <sub>1</sub> , 0, z <sub>1</sub> )
4	(1/4, -1/2, 1/4)	(3/4, -1, -1/8)		(-x <sub>1</sub> , 0, z <sub>1</sub> )
5	(1/2, 0, 0)	(1/2, -1/4, -3/8)		(1/2, 1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
6	(1/4, -1/4, 0)	(1/2, -3/4, -3/8)		(1/2, 1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
7	(1/2, -1/4, -1/4)	(3/4, -1/2, -5/8)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2, 1/2+z <sub>1</sub> )
8	(1/4, 0, -1/4)	(1/4, -1/2, -5/8)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2, 1/2+z <sub>1</sub> )

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -3/4+2x, -3/8+x)	8i <sub>1</sub>	(0, x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, 1/4-x, x)	(0, -1/4-2x, -3/8+x)		(0, -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
3	(x, -1/4-x, -1/4-x)	(1/4+2x, -1, -5/8-x)		(x <sub>1</sub> , 0, z <sub>1</sub> )
4	(1/4-x, -1/2+x, -1/4-x)	(3/4-2x, -1, -5/8-x)		(-x <sub>1</sub> , 0, z <sub>1</sub> )
5	(1/2+x, x, -1/2+x)	(1/2, -1/4+2x, -7/8+x)		(1/2, 1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
6	(1/4-x, -1/4-x, -1/2+x)	(1/2, -3/4-2x, -7/8+x)		(1/2, 1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
7	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(3/4+2x, -1/2, -1/8-x)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2, 1/2+z <sub>1</sub> )
8	(1/4-x, x, 1/4-x)	(1/4-2x, -1/2, -1/8-x)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2, 1/2+z <sub>1</sub> )
9	(-x, -x, -x)	(0, -3/4-2x, -3/8-x)	8i <sub>2</sub>	(0, x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
10	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(0, -1/4+2x, -3/8-x)		(0, -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
11	(-x, -1/4+x, -1/4+x)	(1/4-2x, -1, -5/8+x)		(x <sub>2</sub> , 0, z <sub>2</sub> )
12	(1/4+x, -1/2-x, -1/4+x)	(3/4+2x, -1, -5/8+x)		(-x <sub>2</sub> , 0, z <sub>2</sub> )
13	(1/2-x, -x, -1/2-x)	(1/2, -1/4-2x, -7/8-x)		(1/2, 1/2+x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )
14	(1/4+x, -1/4+x, -1/2-x)	(1/2, -3/4+2x, -7/8-x)		(1/2, 1/2-x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )
15	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(3/4-2x, -1/2, -1/8+x)		(1/2+x <sub>2</sub> , 1/2, 1/2+z <sub>2</sub> )
16	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(1/4+2x, -1/2, -1/8+x)		(1/2-x <sub>2</sub> , 1/2, 1/2+z <sub>2</sub> )

## I4<sub>1</sub>md (109)

$$Fd-3m > I4_1/amd > I4_1md \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	8b 8b	<a href="#">Relations</a>
2	16d	8b	<a href="#">Relations</a>
3	8a	4a	<a href="#">Relations</a>

### Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(0, -1/2, 1/8)	4a <sub>1</sub>	(0, 1/2, 1/4+z <sub>1</sub> )
2	(1/8, -3/8, 5/8)	(1/2, -1, 5/8)		(1/2, 0, 3/4+z <sub>1</sub> )
3	(3/8, -1/8, 3/8)	(1/2, -1/2, 3/8)		(1/2, 1/2, 1/2+z <sub>1</sub> )
4	(-1/8, -1/8, 7/8)	(0, -1, 7/8)		(0, 0, z <sub>1</sub> )

### Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 1/2)	(0, -3/4, 1/2)	8b <sub>1</sub>	(0, y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4, -1/4, 0)	(1/2, -3/4, 0)		(1/2, 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(1/2, -1/4, 3/4)	(3/4, -1/2, 3/4)		(-y <sub>1</sub> , 1/2, 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(1/4, -1/2, 1/4)	(3/4, -1, 1/4)		(1/2+y <sub>1</sub> , 0, 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(1/4, 1/4, 1/2)	(0, -1/4, 1/2)		(0, -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
6	(1/2, 0, 0)	(1/2, -1/4, 0)		(1/2, 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
7	(0, -1/4, 1/4)	(1/4, -1, 1/4)		(1/2-y <sub>1</sub> , 0, 3/4+z <sub>1</sub> )
8	(1/4, 0, 3/4)	(1/4, -1/2, 3/4)		(y <sub>1</sub> , 1/2, 1/4+z <sub>1</sub> )

### Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -3/4+2x, x)	8b <sub>1</sub>	(0, y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, -1/4-x, 1/2+x)	(1/2, -3/4-2x, 1/2+x)		(1/2, 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(3/4-2x, -1/2, 1/4+x)		(-y <sub>1</sub> , 1/2, 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(1/4+x, -1/2-x, 3/4+x)	(3/4+2x, -1, 3/4+x)		(1/2+y <sub>1</sub> , 0, 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(1/4-x, 1/4-x, x)	(0, -1/4-2x, x)		(0, -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
6	(1/2+x, x, 1/2+x)	(1/2, -1/4+2x, 1/2+x)		(1/2, 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
7	(-x, -1/4+x, 3/4+x)	(1/4-2x, -1, 3/4+x)		(1/2-y <sub>1</sub> , 0, 3/4+z <sub>1</sub> )
8	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(1/4+2x, -1/2, 1/4+x)		(y <sub>1</sub> , 1/2, 1/4+z <sub>1</sub> )
9	(-x, -x, -x)	(0, -3/4-2x, -x)	8b <sub>2</sub>	(0, y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
10	(1/4+x, -1/4+x, 1/2-x)	(1/2, -3/4+2x, 1/2-x)		(1/2, 1/2-y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
11	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(3/4+2x, -1/2, 1/4-x)		(-y <sub>2</sub> , 1/2, 1/4+z <sub>2</sub> )
12	(1/4-x, -1/2+x, 3/4-x)	(3/4-2x, -1, 3/4-x)		(1/2+y <sub>2</sub> , 0, 3/4+z <sub>2</sub> )
13	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(0, -1/4+2x, -x)		(0, -y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
14	(1/2-x, -x, 1/2-x)	(1/2, -1/4-2x, 1/2-x)		(1/2, 1/2+y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
15	(x, -1/4-x, 3/4-x)	(1/4+2x, -1, 3/4-x)		(1/2-y <sub>2</sub> , 0, 3/4+z <sub>2</sub> )
16	(1/4-x, x, 1/4-x)	(1/4-2x, -1/2, 1/4-x)		(y <sub>2</sub> , 1/2, 1/4+z <sub>2</sub> )

I4<sub>1</sub>22 (98)

$$Fd-3m > I4_1/amd > I4_122 \left( \begin{array}{cccc} 1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 3/8 \end{array} \right)$$

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	16g	<a href="#">Relations</a>
2	16c	8f	<a href="#">Relations</a>
3	8a	4b	<a href="#">Relations</a>

## Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(0, -1/2, -1/4)	4b <sub>1</sub>	(0, 1/2, 3/4)
2	(1/8, -3/8, -3/8)	(1/2, -1, -3/4)		(1/2, 0, 1/4)
3	(3/8, -1/8, -5/8)	(1/2, -1/2, -1)		(1/2, 1/2, 0)
4	(-1/8, -1/8, -1/8)	(0, -1, -1/2)		(0, 0, 1/2)

## Splitting of Wyckoff position 16c

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 0)	(0, -3/4, -3/8)	8f <sub>1</sub>	(1/2-x <sub>1</sub> , 1/4, 5/8)
2	(1/4, -1/4, -1/2)	(1/2, -3/4, -7/8)		(x <sub>1</sub> , 1/4, 1/8)
3	(1/2, -1/4, 1/4)	(3/4, -1/2, -1/8)		(3/4, -x <sub>1</sub> , 7/8)
4	(1/4, -1/2, -1/4)	(3/4, -1, -5/8)		(3/4, 1/2+x <sub>1</sub> , 3/8)
5	(1/2, 0, -1/2)	(1/2, -1/4, -7/8)		(-x <sub>1</sub> , 3/4, 1/8)
6	(1/4, 1/4, 0)	(0, -1/4, -3/8)		(1/2+x <sub>1</sub> , 3/4, 5/8)
7	(0, -1/4, -1/4)	(1/4, -1, -5/8)		(1/4, 1/2-x <sub>1</sub> , 3/8)
8	(1/4, 0, 1/4)	(1/4, -1/2, -1/8)		(1/4, x <sub>1</sub> , 7/8)

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -3/4+2x, -3/8+x)	16g <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, -1/4-x, -1/2+x)	(1/2, -3/4-2x, -7/8+x)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(3/4-2x, -1/2, -1/8+x)		(-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(1/4+x, -1/2-x, -1/4+x)	(3/4+2x, -1, -5/8+x)		(1/2+y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(1/4+x, -1/4+x, -1/2-x)	(1/2, -3/4+2x, -7/8-x)		(1/2-x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
6	(-x, -x, -x)	(0, -3/4-2x, -3/8-x)		(x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
7	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(3/4+2x, -1/2, -1/8-x)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
8	(1/4-x, -1/2+x, -1/4-x)	(3/4-2x, -1, -5/8-x)		(-y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
9	(1/2+x, x, -1/2+x)	(1/2, -1/4+2x, -7/8+x)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
10	(1/4-x, 1/4-x, x)	(0, -1/4-2x, -3/8+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
11	(-x, -1/4+x, -1/4+x)	(1/4-2x, -1, -5/8+x)		(1/2-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
12	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(1/4+2x, -1/2, -1/8+x)		(y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
13	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(0, -1/4+2x, -3/8-x)		(-x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
14	(1/2-x, -x, -1/2-x)	(1/2, -1/4-2x, -7/8-x)		(1/2+x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
15	(x, -1/4-x, -1/4-x)	(1/4+2x, -1, -5/8-x)		(y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
16	(1/4-x, x, 1/4-x)	(1/4-2x, -1/2, -1/8-x)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )

**I4<sub>1</sub>/a (88)**

$$Fd\text{-}3m > I4_1/amd > I4_1/a$$

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 1/2 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

## Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(0, -3/4, 1/8)	4a <sub>1</sub>	(0, 1/4, 1/8)
2	(5/8, 1/8, 5/8)	(1/2, -1/4, 5/8)		(1/2, 3/4, 5/8)
3	(3/8, -1/8, 3/8)	(1/2, -3/4, 3/8)		(1/2, 1/4, 3/8)
4	(3/8, 3/8, 7/8)	(0, -1/4, 7/8)		(0, 3/4, 7/8)

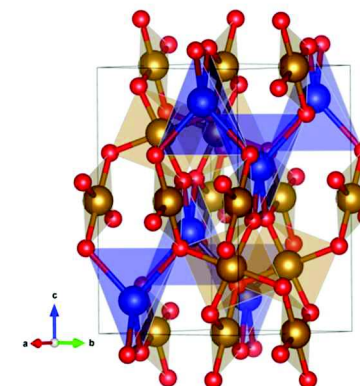
## Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 1/2)	(0, -1, 1/2)	8d <sub>1</sub>	(0, 0, 1/2)
2	(1/4, -1/4, 0)	(1/2, -1, 0)		(1/2, 0, 0)
3	(1/2, -1/4, 3/4)	(3/4, -3/4, 3/4)		(3/4, 1/4, 3/4)
4	(3/4, 0, 1/4)	(3/4, -1/4, 1/4)		(3/4, 3/4, 1/4)
5	(1/2, 1/4, 1/4)	(1/4, -1/4, 1/4)		(1/4, 3/4, 1/4)
6	(1/4, 0, 3/4)	(1/4, -3/4, 3/4)		(1/4, 1/4, 3/4)
7	(1/2, 0, 0)	(1/2, -1/2, 0)		(1/2, 1/2, 0)
8	(1/4, 1/4, 1/2)	(0, -1/2, 1/2)		(0, 1/2, 1/2)

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	16f	Relations
2	16d	8d	Relations
3	8a	4a	Relations

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -1+2x, x)	16f <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, -1/4-x, 1/2+x)	(1/2, -1-2x, 1/2+x)		(1/2-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(3/4-2x, -3/4, 1/4+x)		(3/4-y <sub>1</sub> , 1/4+x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(3/4+x, -x, 3/4+x)	(3/4+2x, -1/4, 3/4+x)		(3/4+y <sub>1</sub> , 3/4-x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(-x, -x, -x)	(0, -1-2x, -x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
6	(1/4+x, -1/4+x, 1/2-x)	(1/2, -1+2x, 1/2-x)		(1/2+x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
7	(1/2+x, 1/4-x, 3/4-x)	(1/4+2x, -1/4, 3/4-x)		(1/4+y <sub>1</sub> , 3/4-x <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
8	(1/4-x, x, 1/4-x)	(1/4-2x, -3/4, 1/4-x)		(1/4-y <sub>1</sub> , 1/4+x <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
9	(1/2+x, x, 1/2+x)	(1/2, -1/2+2x, 1/2+x)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
10	(1/4-x, 1/4-x, x)	(0, -1/2-2x, x)		(-x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
11	(1/2-x, 1/4+x, 3/4+x)	(1/4-2x, -1/4, 3/4+x)		(1/4-y <sub>1</sub> , 3/4+x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
12	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(1/4+2x, -3/4, 1/4+x)		(1/4+y <sub>1</sub> , 1/4-x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
13	(1/2-x, -x, 1/2-x)	(1/2, -1/2-2x, 1/2-x)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
14	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(0, -1/2+2x, -x)		(x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
15	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(3/4+2x, -3/4, 1/4-x)		(3/4+y <sub>1</sub> , 1/4-x <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
16	(3/4-x, x, 3/4-x)	(3/4-2x, -1/4, 3/4-x)		(3/4-y <sub>1</sub> , 3/4+x <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )

Prototype : SrAu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

	Wyck	x	y	z
Sr	4a	0	1/4	1/8
Au	8d	0	0	1/2
O	16f	0,1375	0,0231	0,3233

## I-4 (82)

$Fd-3m > I4_1/amd > I-4m2 > I-4$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 3/8 \end{pmatrix}$
----------------------------------	--

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	8g 8g	<a href="#">Relations</a>
2	16d	8g	<a href="#">Relations</a>
3	8a	2d 2b	<a href="#">Relations</a>

## Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(0, -1/2, -1/4)	2d <sub>1</sub>	(0, 1/2, 3/4)
2	(1/8, -3/8, -3/8)	(1/2, -1, -3/4)		(1/2, 0, 1/4)
3	(-1/8, -1/8, -1/8)	(0, -1, -1/2)	2b <sub>1</sub>	(0, 0, 1/2)
4	(3/8, -1/8, -5/8)	(1/2, -1/2, -1)		(1/2, 1/2, 0)

## Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, -1/2)	(0, -3/4, -7/8)	8g <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4, 1/4, -1/2)	(0, -1/4, -7/8)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
3	(0, -1/4, 1/4)	(1/4, -1, -1/8)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
4	(1/4, -1/2, 1/4)	(3/4, -1, -1/8)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
5	(1/2, 0, 0)	(1/2, -1/4, -3/8)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
6	(1/4, -1/4, 0)	(1/2, -3/4, -3/8)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
7	(1/2, -1/4, -1/4)	(3/4, -1/2, -5/8)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
8	(1/4, 0, -1/4)	(1/4, -1/2, -5/8)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -3/4+2x, -3/8+x)	8g <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, 1/4-x, x)	(0, -1/4-2x, -3/8+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
3	(x, -1/4-x, -1/4-x)	(1/4+2x, -1, -5/8-x)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
4	(1/4-x, -1/2+x, -1/4-x)	(3/4-2x, -1, -5/8-x)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
5	(1/2+x, x, -1/2+x)	(1/2, -1/4+2x, -7/8+x)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
6	(1/4-x, -1/4-x, -1/2+x)	(1/2, -3/4-2x, -7/8+x)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
7	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(3/4+2x, -1/2, -1/8-x)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
8	(1/4-x, x, 1/4-x)	(1/4-2x, -1/2, -1/8-x)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
9	(-x, -x, -x)	(0, -3/4-2x, -3/8-x)	8g <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
10	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(0, -1/4+2x, -3/8-x)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
11	(-x, -1/4+x, -1/4+x)	(1/4-2x, -1, -5/8+x)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
12	(1/4+x, -1/2-x, -1/4+x)	(3/4+2x, -1, -5/8+x)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
13	(1/2-x, -x, -1/2-x)	(1/2, -1/4-2x, -7/8-x)		(1/2+x <sub>2</sub> , 1/2+y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
14	(1/4+x, -1/4+x, -1/2-x)	(1/2, -3/4+2x, -7/8-x)		(1/2-x <sub>2</sub> , 1/2-y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
15	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(3/4-2x, -1/2, -1/8+x)		(1/2+y <sub>2</sub> , 1/2-x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )
16	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(1/4+2x, -1/2, -1/8+x)		(1/2-y <sub>2</sub> , 1/2+x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )

## I4<sub>1</sub> (80)

### Result from splitting

$Fd-3m > I4_1/amd > I4_1/a > I4_1$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 7/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
------------------------------------	--

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	8b 8b	<a href="#">Relations</a>
2	16d	8b	<a href="#">Relations</a>
3	8a	8b	<a href="#">Relations</a>

#### Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(-3/8, -3/8, 1/8)	(-1/2, -2, 1/8)	<b>8b<sub>1</sub></b>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-3/8, 1/8, 5/8)	(-1, -3/2, 5/8)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(-5/8, -1/8, 3/8)	(-1, -2, 3/8)		(-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(-1/8, -1/8, 7/8)	(-1/2, -3/2, 7/8)		(1/2+y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )

#### Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 1/2)	(-1/2, -5/4, 1/2)	<b>8b<sub>1</sub></b>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4, 1/4, 0)	(-1, -5/4, 0)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(-1/2, -1/4, 3/4)	(-3/4, -2, 3/4)		(-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(-1/4, 0, 1/4)	(-3/4, -3/2, 1/4)		(1/2+y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(-1/2, 0, 0)	(-1, -7/4, 0)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
6	(-1/4, -1/4, 1/2)	(-1/2, -7/4, 1/2)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
7	(0, -1/4, 1/4)	(-1/4, -3/2, 1/4)		(1/2-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
8	(-1/4, -1/2, 3/4)	(-1/4, -2, 3/4)		(y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )

#### Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(-1/2, -5/4+2x, x)	<b>8b<sub>1</sub></b>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4-x, 1/4-x, 1/2+x)	(-1, -5/4-2x, 1/2+x)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(-1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(-3/4-2x, -2, 1/4+x)		(-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(-1/4+x, -x, 3/4+x)	(-3/4+2x, -3/2, 3/4+x)		(1/2+y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(-1/2+x, x, 1/2+x)	(-1, -7/4+2x, 1/2+x)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
6	(-1/4-x, -1/4-x, x)	(-1/2, -7/4-2x, x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
7	(-x, -1/4+x, 3/4+x)	(-1/4-2x, -3/2, 3/4+x)		(1/2-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
8	(-1/4+x, -1/2-x, 1/4+x)	(-1/4+2x, -2, 1/4+x)		(y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
9	(-x, -x, -x)	(-1/2, -5/4-2x, -x)	<b>8b<sub>2</sub></b>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
10	(-1/4+x, 1/4+x, 1/2-x)	(-1, -5/4+2x, 1/2-x)		(1/2-x <sub>2</sub> , 1/2-y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
11	(-1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(-3/4+2x, -2, 1/4-x)		(-y <sub>2</sub> , 1/2+x <sub>2</sub> , 1/4+z <sub>2</sub> )
12	(-1/4-x, x, 3/4-x)	(-3/4-2x, -3/2, 3/4-x)		(1/2+y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 3/4+z <sub>2</sub> )
13	(-1/2-x, -x, 1/2-x)	(-1, -7/4-2x, 1/2-x)		(1/2+x <sub>2</sub> , 1/2+y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
14	(-1/4+x, -1/4+x, -x)	(-1/2, -7/4+2x, -x)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
15	(x, -1/4-x, 3/4-x)	(-1/4+2x, -3/2, 3/4-x)		(1/2-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 3/4+z <sub>2</sub> )
16	(-1/4-x, -1/2+x, 1/4-x)	(-1/4-2x, -2, 1/4-x)		(y <sub>2</sub> , 1/2-x <sub>2</sub> , 1/4+z <sub>2</sub> )

## P-4n2 (118)

$Fd-3m > F-43m > I-4m2 > P-4n2$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 1/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 1/8 \\ 0 & 0 & 1 & 1/8 \end{pmatrix}$
---------------------------------	--

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	8i 8i	<a href="#">Relations</a>
2	16c	8i	<a href="#">Relations</a>
3	8a	2a 2d	<a href="#">Relations</a>

## Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(-3/8, -3/8, -7/8)	(0, -1, -1)	2a <sub>1</sub>	(0, 0, 0)
2	(1/8, -3/8, -3/8)	(1/2, -1/2, -1/2)		(1/2, 1/2, 1/2)
3	(-1/8, -1/8, -1/8)	(0, -1/2, -1/4)	2d <sub>1</sub>	(0, 1/2, 3/4)
4	(-1/8, -5/8, -5/8)	(1/2, -1, -3/4)		(1/2, 0, 1/4)

## Splitting of Wyckoff position 16c

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 0)	(0, -1/4, -1/8)	8i <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4, -1/4, 0)	(0, -3/4, -1/8)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
3	(0, -3/4, -3/4)	(3/4, -1, -7/8)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
4	(-1/4, -1/2, -3/4)	(1/4, -1, -7/8)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
5	(1/4, -1/4, -1/2)	(1/2, -1/4, -5/8)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
6	(0, -1/2, -1/2)	(1/2, -3/4, -5/8)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
7	(0, -1/4, -1/4)	(1/4, -1/2, -3/8)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
8	(1/4, -1/2, -1/4)	(3/4, -1/2, -3/8)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -1/4+2x, -1/8+x)	8i <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4-x, -1/4-x, x)	(0, -3/4-2x, -1/8+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
3	(x, -3/4-x, -3/4-x)	(3/4+2x, -1, -7/8-x)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
4	(-1/4-x, -1/2+x, -3/4-x)	(1/4-2x, -1, -7/8-x)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
5	(1/4-x, -1/4-x, -1/2+x)	(1/2, -1/4-2x, -5/8+x)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
6	(x, -1/2+x, -1/2+x)	(1/2, -3/4+2x, -5/8+x)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
7	(x, -1/4-x, -1/4-x)	(1/4+2x, -1/2, -3/8-x)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
8	(1/4-x, -1/2+x, -1/4-x)	(3/4-2x, -1/2, -3/8-x)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
9	(-x, -x, -x)	(0, -1/4-2x, -1/8-x)	8i <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
10	(-1/4+x, -1/4+x, -x)	(0, -3/4+2x, -1/8-x)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
11	(-x, -3/4+x, -3/4+x)	(3/4-2x, -1, -7/8+x)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
12	(-1/4+x, -1/2-x, -3/4+x)	(1/4+2x, -1, -7/8+x)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
13	(1/4+x, -1/4+x, -1/2-x)	(1/2, -1/4+2x, -5/8-x)		(1/2+x <sub>2</sub> , 1/2-y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
14	(-x, -1/2-x, -1/2-x)	(1/2, -3/4-2x, -5/8-x)		(1/2-x <sub>2</sub> , 1/2+y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
15	(-x, -1/4+x, -1/4+x)	(1/4-2x, -1/2, -3/8+x)		(1/2+y <sub>2</sub> , 1/2+x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )
16	(1/4+x, -1/2-x, -1/4+x)	(3/4+2x, -1/2, -3/8+x)		(1/2-y <sub>2</sub> , 1/2-x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )

## P-4m2 (115)

$Fd-3m > I4_1/amd > I-4m2 > P-4m2$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 3/8 \end{pmatrix}$
------------------------------------	--

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	4j 4k 4j 4k	<a href="#">Relations</a>
2	16c	4j 4k	<a href="#">Relations</a>
3	8a	2g 1d 1b	<a href="#">Relations</a>

### Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(0, -1/2, -1/4)	<b>2g<sub>1</sub></b>	(0, 1/2, z <sub>1</sub> )
2	(1/8, -3/8, -3/8)	(1/2, -1, -3/4)		(1/2, 0, -z <sub>1</sub> )
3	(-1/8, -1/8, -1/8)	(0, -1, -1/2)	<b>1d<sub>1</sub></b>	(0, 0, 1/2)
4	(3/8, -1/8, -5/8)	(1/2, -1/2, -1)	<b>1b<sub>1</sub></b>	(1/2, 1/2, 0)

### Splitting of Wyckoff position 16c

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 0)	(0, -3/4, -3/8)	<b>4j<sub>1</sub></b>	(0, x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
2	(1/4, 1/4, 0)	(0, -1/4, -3/8)		(0, -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
3	(0, -1/4, -1/4)	(1/4, -1, -5/8)		(x <sub>1</sub> , 0, z <sub>1</sub> )
4	(1/4, -1/2, -1/4)	(3/4, -1, -5/8)		(-x <sub>1</sub> , 0, z <sub>1</sub> )
5	(1/2, 0, -1/2)	(1/2, -1/4, -7/8)	<b>4k<sub>1</sub></b>	(1/2, x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
6	(1/4, -1/4, -1/2)	(1/2, -3/4, -7/8)		(1/2, -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
7	(1/2, -1/4, 1/4)	(3/4, -1/2, -1/8)		(x <sub>2</sub> , 1/2, z <sub>2</sub> )
8	(1/4, 0, 1/4)	(1/4, -1/2, -1/8)		(-x <sub>2</sub> , 1/2, z <sub>2</sub> )

### Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -3/4+2x, -3/8+x)	<b>4j<sub>1</sub></b>	(0, x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, 1/4-x, x)	(0, -1/4-2x, -3/8+x)		(0, -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
3	(x, -1/4-x, -1/4-x)	(1/4+2x, -1, -5/8-x)		(x <sub>1</sub> , 0, z <sub>1</sub> )
4	(1/4-x, -1/2+x, -1/4-x)	(3/4-2x, -1, -5/8-x)		(-x <sub>1</sub> , 0, z <sub>1</sub> )
5	(1/2+x, x, -1/2+x)	(1/2, -1/4+2x, -7/8+x)	<b>4k<sub>1</sub></b>	(1/2, x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
6	(1/4-x, -1/4-x, -1/2+x)	(1/2, -3/4-2x, -7/8+x)		(1/2, -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
7	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(3/4+2x, -1/2, -1/8-x)		(x <sub>2</sub> , 1/2, z <sub>2</sub> )
8	(1/4-x, x, 1/4-x)	(1/4-2x, -1/2, -1/8-x)		(-x <sub>2</sub> , 1/2, z <sub>2</sub> )
9	(-x, -x, -x)	(0, -3/4-2x, -3/8-x)	<b>4j<sub>2</sub></b>	(0, x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )
10	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(0, -1/4+2x, -3/8-x)		(0, -x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )
11	(-x, -1/4+x, -1/4+x)	(1/4-2x, -1, -5/8+x)		(x <sub>3</sub> , 0, z <sub>3</sub> )
12	(1/4+x, -1/2-x, -1/4+x)	(3/4+2x, -1, -5/8+x)		(-x <sub>3</sub> , 0, z <sub>3</sub> )
13	(1/2-x, -x, -1/2-x)	(1/2, -1/4-2x, -7/8-x)	<b>4k<sub>2</sub></b>	(1/2, x <sub>4</sub> , -z <sub>4</sub> )
14	(1/4+x, -1/4+x, -1/2-x)	(1/2, -3/4+2x, -7/8-x)		(1/2, -x <sub>4</sub> , -z <sub>4</sub> )
15	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(3/4-2x, -1/2, -1/8+x)		(x <sub>4</sub> , 1/2, z <sub>4</sub> )
16	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(1/4+2x, -1/2, -1/8+x)		(-x <sub>4</sub> , 1/2, z <sub>4</sub> )



**P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2 (96)**

$Fd-3m > F4_132 > I4_122 > P4_32_12$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 7/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 5/8 \\ 0 & 0 & 1 & 5/8 \end{pmatrix}$
--------------------------------------	--

Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(-1/4, -5/4, -1/2)	<b>4a<sub>1</sub></b>	(-x <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/2)
2	(-3/8, 1/8, -3/8)	(-3/4, -7/4, -1)		(x <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 0)
3	(-1/8, -1/8, -1/8)	(-1/4, -7/4, -3/4)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/4)
4	(-1/8, 3/8, 3/8)	(-3/4, -5/4, -1/4)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 3/4)

Splitting of Wyckoff position 16c

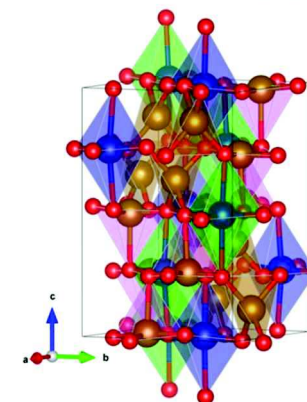
Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 0)	(-1/4, -3/2, -5/8)	<b>8b<sub>1</sub></b>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4, 1/4, 1/2)	(-3/4, -3/2, -1/8)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(-1/2, 1/4, -1/4)	(-1, -7/4, -7/8)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
4	(-1/4, 1/2, 1/4)	(-1, -5/4, -3/8)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
5	(-1/4, -1/4, 0)	(-1/4, -2, -5/8)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
6	(-1/2, 0, 1/2)	(-3/4, -2, -1/8)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
7	(0, 1/4, 1/4)	(-1/2, -5/4, -3/8)		(y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
8	(-1/4, 0, -1/4)	(-1/2, -7/4, -7/8)		(-y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	8b 8b	Relations
2	16c	8b	Relations
3	8a	4a	Relations

Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(-1/4, -3/2+2x, -5/8+x)	<b>8b<sub>1</sub></b>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4-x, 1/4-x, 1/2+x)	(-3/4, -3/2-2x, -1/8+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(-1/2-x, 1/4+x, -1/4+x)	(-1-2x, -7/4, -7/8+x)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
4	(-1/4+x, 1/2-x, 1/4+x)	(-1+2x, -5/4, -3/8+x)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
5	(-1/4+x, -1/4+x, -x)	(-1/4, 2(-1+x), -5/8-x)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
6	(-1/2-x, -x, 1/2-x)	(-3/4, -2(1+x), -1/8-x)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
7	(x, 1/4-x, 1/4-x)	(-1/2+2x, -5/4, -3/8-x)		(y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
8	(-1/4-x, x, -1/4-x)	(-1/2-2x, -7/4, -7/8-x)		(-y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
9	(-1/2+x, x, 1/2+x)	(-3/4, 2(-1+x), -1/8+x)	<b>8b<sub>2</sub></b>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
10	(-1/4-x, -1/4-x, x)	(-1/4, -2(1+x), -5/8+x)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
11	(-x, 1/4+x, 1/4+x)	(-1/2-2x, -5/4, -3/8+x)		(1/2-y <sub>2</sub> , 1/2+x <sub>2</sub> , 3/4+z <sub>2</sub> )
12	(-1/4+x, -x, -1/4+x)	(-1/2+2x, -7/4, -7/8+x)		(1/2+y <sub>2</sub> , 1/2-x <sub>2</sub> , 1/4+z <sub>2</sub> )
13	(-1/4+x, 1/4+x, 1/2-x)	(-3/4, -3/2+2x, -1/8-x)		(1/2-x <sub>2</sub> , 1/2+y <sub>2</sub> , 3/4-z <sub>2</sub> )
14	(-x, -x, -x)	(-1/4, -3/2-2x, -5/8-x)		(1/2+x <sub>2</sub> , 1/2-y <sub>2</sub> , 1/4-z <sub>2</sub> )
15	(-1/2+x, 1/4-x, -1/4-x)	(-1+2x, -7/4, -7/8-x)		(y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
16	(-1/4-x, 1/2+x, 1/4-x)	(-1-2x, -5/4, -3/8-x)		(-y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )

Prototype :  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



	Wyck	x	y	z
Fe	4a	0,62	0,62	0
Fe	4a	0,14	0,14	0
Fe	8b	0,744	0,996	0,12
Fe	8b	0,364	0,867	-0,016
O	8b	0,615	-0,131	-0,014
O	8b	0,119	0,377	-0,005
O	8b	0,137	0,861	0,007
O	8b	0,383	0,631	-0,003

**P4<sub>3</sub>22 (95)**

$Fd-3m > F4_132 > I4_122 > P4_322$

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 5/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 3/4 \end{pmatrix}$$

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	8d 8d	Relations
2	16d	4a 4b	Relations
3	8a	4c	Relations

**Splitting of Wyckoff position 8a**

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(-1/4, -3/4, -5/8)	4c <sub>1</sub>	(-x <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/8)
2	(1/8, 5/8, 5/8)	(-3/4, -1/4, -1/8)		(x <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 7/8)
3	(3/8, 3/8, -1/8)	(-1/4, -1/4, -7/8)		(-x <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/8)
4	(-1/8, 3/8, 3/8)	(-3/4, -3/4, -3/8)		(x <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 5/8)

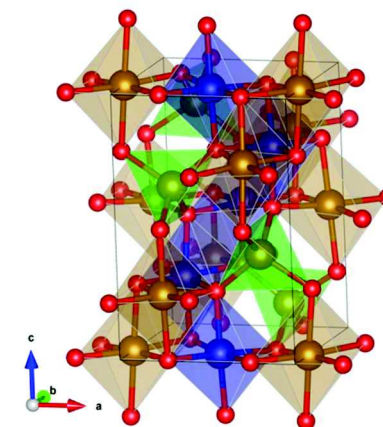
**Splitting of Wyckoff position 16d**

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 1/2)	(-1/4, -1, -1/4)	4a <sub>1</sub>	(-y <sub>1</sub> , 0, 3/4)
2	(-1/4, 1/4, 0)	(-3/4, -1, -3/4)		(y <sub>1</sub> , 0, 1/4)
3	(0, 3/4, 1/4)	(-1, -1/4, -1/2)		(0, -y <sub>1</sub> , 1/2)
4	(-1/4, 1/2, -1/4)	(-1, -3/4, -1)		(0, y <sub>1</sub> , 0)
5	(0, 1/2, 0)	(-3/4, -1/2, -3/4)	4b <sub>1</sub>	(y <sub>2</sub> , 1/2, 1/4)
6	(1/4, 1/4, 1/2)	(-1/4, -1/2, -1/4)		(-y <sub>2</sub> , 1/2, 3/4)
7	(0, 1/4, -1/4)	(-1/2, -3/4, -1)		(1/2, y <sub>2</sub> , 0)
8	(1/4, 1/2, 1/4)	(-1/2, -1/4, -1/2)		(1/2, -y <sub>2</sub> , 1/2)

**Splitting of Wyckoff position 32e**

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(-1/4, -1+2x, -3/4+x)	8d <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4-x, 1/4-x, 1/2+x)	(-3/4, -1-2x, -1/4+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(-x, 3/4+x, -1/4+x)	(-1-2x, -1/4, -1+x)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
4	(-1/4+x, 1/2-x, 1/4+x)	(-1+2x, -3/4, -1/2+x)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
5	(-1/4+x, 1/4+x, 1/2-x)	(-3/4, -1+2x, -1/4-x)		(-x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
6	(-x, -x, -x)	(-1/4, -1-2x, -3/4-x)		(x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
7	(x, 3/4-x, -1/4-x)	(-1+2x, -1/4, -1-x)		(y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
8	(-1/4-x, 1/2+x, 1/4-x)	(-1-2x, -3/4, -1/2-x)		(-y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
9	(x, 1/2+x, 1/2+x)	(-3/4, -1/2+2x, -1/4+x)	8d <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
10	(1/4-x, 1/4-x, x)	(-1/4, -1/2-2x, -3/4+x)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
11	(-x, 1/4+x, 1/4+x)	(-1/2-2x, -3/4, -1/2+x)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 3/4+z <sub>2</sub> )
12	(1/4+x, 1/2-x, -1/4+x)	(-1/2+2x, -1/4, -1+x)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 1/4+z <sub>2</sub> )
13	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(-1/4, -1/2+2x, -3/4-x)		(-x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
14	(-x, 1/2-x, 1/2-x)	(-3/4, -1/2-2x, -1/4-x)		(x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )
15	(x, 1/4-x, 1/4-x)	(-1/2+2x, -3/4, -1/2-x)		(y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 1/4-z <sub>2</sub> )
16	(1/4-x, 1/2+x, -1/4-x)	(-1/2-2x, -1/4, -1-x)		(-y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 3/4-z <sub>2</sub> )

Prototype : TiZn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



	Wyck	x	y	z
Zn	4a	0,258	0	1/4
Zn	4c	0,2545	0,2545	0,625
Ti	4b	1/2	0,2361	0
O	8d	0,2648	0,0307	0,0001
O	8d	0,2551	0,4867	0,0173

**P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 (92)**

$$Fd\bar{3}m > I4_1/amd > I4_122 > P4_12_12$$

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 5/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 3/8 \end{pmatrix}$$

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	8b 8b	Relations
2	16d	8b	Relations
3	8a	4a	Relations

## Splitting of Wyckoff position 8a

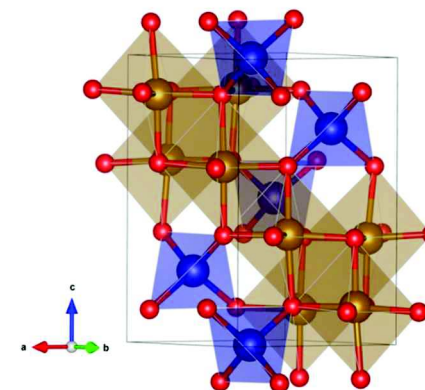
Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(-1/4, -3/4, -1/4)	4a <sub>1</sub>	(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 3/4)
2	(1/8, 5/8, -3/8)	(-3/4, -1/4, -3/4)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/4)
3	(-1/8, 3/8, -5/8)	(-3/4, -3/4, -1)		(x <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 0)
4	(3/8, 3/8, -1/8)	(-1/4, -1/4, -1/2)		(-x <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/2)

## Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, -1/2)	(-1/4, -1, -7/8)	8b <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4, 1/4, 0)	(-3/4, -1, -3/8)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(0, 1/4, -1/4)	(-1/2, -3/4, -5/8)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(1/4, 1/2, 1/4)	(-1/2, -1/4, -1/8)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(1/4, 1/4, -1/2)	(-1/4, -1/2, -7/8)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
6	(0, 1/2, 0)	(-3/4, -1/2, -3/8)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
7	(0, 3/4, 1/4)	(-1, -1/4, -1/8)		(y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
8	(-1/4, 1/2, -1/4)	(-1, -3/4, -5/8)		(-y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(-1/4, -1+2x, -3/8+x)	8b <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4-x, 1/4-x, -1/2+x)	(-3/4, -1-2x, -7/8+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(-x, 1/4+x, 1/4+x)	(-1/2-2x, -3/4, -1/8+x)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(1/4+x, 1/2-x, -1/4+x)	(-1/2+2x, -1/4, -5/8+x)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(-1/4, -1/2+2x, -3/8-x)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
6	(-x, 1/2-x, -1/2-x)	(-3/4, -1/2-2x, -7/8-x)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
7	(x, 3/4-x, -1/4-x)	(-1+2x, -1/4, -5/8-x)		(y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
8	(-1/4-x, 1/2+x, 1/4-x)	(-1-2x, -3/4, -1/8-x)		(-y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
9	(x, 1/2+x, -1/2+x)	(-3/4, -1/2+2x, -7/8+x)	8b <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
10	(1/4-x, 1/4-x, x)	(-1/4, -1/2-2x, -3/8+x)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
11	(-x, 3/4+x, -1/4+x)	(-1-2x, -1/4, -5/8+x)		(1/2-y <sub>2</sub> , 1/2+x <sub>2</sub> , 1/4+z <sub>2</sub> )
12	(-1/4+x, 1/2-x, 1/4+x)	(-1+2x, -3/4, -1/8+x)		(1/2+y <sub>2</sub> , 1/2-x <sub>2</sub> , 3/4+z <sub>2</sub> )
13	(-1/4+x, 1/4+x, -1/2-x)	(-3/4, -1+2x, -7/8-x)		(1/2-x <sub>2</sub> , 1/2+y <sub>2</sub> , 1/4-z <sub>2</sub> )
14	(-x, -x, -x)	(-1/4, -1-2x, -3/8-x)		(1/2+x <sub>2</sub> , 1/2-y <sub>2</sub> , 3/4-z <sub>2</sub> )
15	(x, 1/4-x, 1/4-x)	(-1/2+2x, -3/4, -1/8-x)		(y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
16	(1/4-x, 1/2+x, -1/4-x)	(-1/2-2x, -1/4, -5/8-x)		(-y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )

Prototype : MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

	Wyck	x	y	z
Mg	4a	0,7448	0,7448	0
Ti	8b	-0,0089	0,2499	-0,1332
O	8b	0,4824	0,2468	0,1212
O	8b	0,2405	0,0257	0,8824

P4<sub>1</sub>22 (91)

$$Fd-3m > F4_132 > I4_122 > P4_122 \left( \begin{array}{cccc} 1/2 & 1/2 & 0 & 7/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 1/8 \\ 0 & 0 & 1 & 3/4 \end{array} \right)$$

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	8d 8d	Relations
2	16d	4a 4b	Relations
3	8a	4c	Relations

## Splitting of Wyckoff position 8a

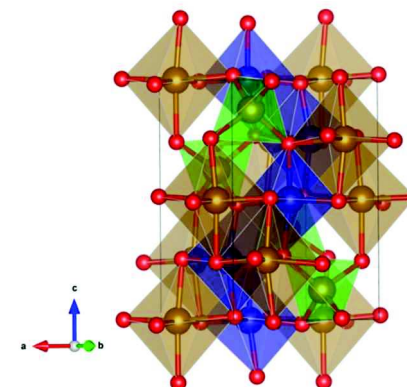
Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(-3/4, -3/4, -5/8)	4c <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/8)
2	(5/8, 1/8, 5/8)	(-1/4, -1/4, -1/8)		(-x <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 7/8)
3	(3/8, -1/8, 3/8)	(-1/4, -3/4, -3/8)		(-x <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 5/8)
4	(3/8, 3/8, -1/8)	(-3/4, -1/4, -7/8)		(x <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/8)

## Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 1/2)	(-3/4, -1, -1/4)	4a <sub>1</sub>	(y <sub>1</sub> , 0, 3/4)
2	(1/4, -1/4, 0)	(-1/4, -1, -3/4)		(-y <sub>1</sub> , 0, 1/4)
3	(0, 1/4, -1/4)	(-1, -3/4, -1)		(0, y <sub>1</sub> , 0)
4	(1/4, 1/2, 1/4)	(-1, -1/4, -1/2)		(0, -y <sub>1</sub> , 1/2)
5	(1/2, 0, 0)	(-1/4, -1/2, -3/4)	4b <sub>1</sub>	(-y <sub>2</sub> , 1/2, 1/4)
6	(1/4, 1/4, 1/2)	(-3/4, -1/2, -1/4)		(y <sub>2</sub> , 1/2, 3/4)
7	(1/2, 1/4, 1/4)	(-1/2, -1/4, -1/2)		(1/2, -y <sub>2</sub> , 1/2)
8	(1/4, 0, -1/4)	(-1/2, -3/4, -1)		(1/2, y <sub>2</sub> , 0)

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(-3/4, -1+2x, -3/4+x)	8d <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, -1/4-x, 1/2+x)	(-1/4, -1-2x, -1/4+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(-x, 1/4+x, 1/4+x)	(-1-2x, -3/4, -1/2+x)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(1/4+x, 1/2-x, -1/4+x)	(-1+2x, -1/4, -1+x)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(1/4+x, -1/4+x, 1/2-x)	(-1/4, -1+2x, -1/4-x)		(-x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
6	(-x, -x, -x)	(-3/4, -1-2x, -3/4-x)		(x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
7	(x, 1/4-x, 1/4-x)	(-1+2x, -3/4, -1/2-x)		(y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/4-z <sub>1</sub> )
8	(1/4-x, 1/2+x, -1/4-x)	(-1-2x, -1/4, -1-x)		(-y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/4-z <sub>1</sub> )
9	(1/2+x, x, 1/2+x)	(-1/4, -1/2+2x, -1/4+x)	8d <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
10	(1/4-x, 1/4-x, x)	(-3/4, -1/2-2x, -3/4+x)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
11	(1/2-x, 1/4+x, -1/4+x)	(-1/2-2x, -1/4, -1+x)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 1/4+z <sub>2</sub> )
12	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(-1/2+2x, -3/4, -1/2+x)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 3/4+z <sub>2</sub> )
13	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(-3/4, -1/2+2x, -3/4-x)		(-x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
14	(1/2-x, -x, 1/2-x)	(-1/4, -1/2-2x, -1/4-x)		(x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )
15	(1/2+x, 1/4-x, -1/4-x)	(-1/2+2x, -1/4, -1-x)		(y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 3/4-z <sub>2</sub> )
16	(1/4-x, x, 1/4-x)	(-1/2-2x, -3/4, -1/2-x)		(-y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 1/4-z <sub>2</sub> )

Prototype : TeLi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

	Wyck	x	y	z
Te	4b	1/2	0,2146	0
Li	4c	0,2609	0,2609	0,375
Li	4a	0	0,2277	0
O	8d	0,2647	0,0166	0,0067
O	8d	0,5223	0,2694	0,2333

## P-4 (81)

$$Fd-3m > I4_1/amd > I-4m2 > P-4m2 > P-4 \left( \begin{array}{cccc} 1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 3/8 \end{array} \right)$$

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	4h 4h 4h 4h	<a href="#">Relations</a>
2	16d	4h 4h	<a href="#">Relations</a>
3	8a	2g 1b 1c	<a href="#">Relations</a>

## Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(0, -1/2, -1/4)	<b>2g<sub>1</sub></b>	(0, 1/2, z <sub>1</sub> )
2	(1/8, -3/8, -3/8)	(1/2, -1, -3/4)		(1/2, 0, -z <sub>1</sub> )
3	(-1/8, -1/8, -1/8)	(0, -1, -1/2)	<b>1b<sub>1</sub></b>	(0, 0, 1/2)
4	(3/8, -1/8, -5/8)	(1/2, -1/2, -1)	<b>1c<sub>1</sub></b>	(1/2, 1/2, 0)

## Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, -1/2)	(0, -3/4, -7/8)	<b>4h<sub>1</sub></b>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4, 1/4, -1/2)	(0, -1/4, -7/8)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
3	(0, -1/4, 1/4)	(1/4, -1, -1/8)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
4	(1/4, -1/2, 1/4)	(3/4, -1, -1/8)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
5	(1/2, 0, 0)	(1/2, -1/4, -3/8)	<b>4h<sub>2</sub></b>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
6	(1/4, -1/4, 0)	(1/2, -3/4, -3/8)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
7	(1/2, -1/4, -1/4)	(3/4, -1/2, -5/8)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
8	(1/4, 0, -1/4)	(1/4, -1/2, -5/8)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -3/4+2x, -3/8+x)	<b>4h<sub>1</sub></b>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, 1/4-x, x)	(0, -1/4-2x, -3/8+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
3	(x, -1/4-x, -1/4-x)	(1/4+2x, -1, -5/8-x)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
4	(1/4-x, -1/2+x, -1/4-x)	(3/4-2x, -1, -5/8-x)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
5	(1/2+x, x, -1/2+x)	(1/2, -1/4+2x, -7/8+x)	<b>4h<sub>2</sub></b>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
6	(1/4-x, -1/4-x, -1/2+x)	(1/2, -3/4-2x, -7/8+x)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
7	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(3/4+2x, -1/2, -1/8-x)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
8	(1/4-x, x, 1/4-x)	(1/4-2x, -1/2, -1/8-x)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
9	(-x, -x, -x)	(0, -3/4-2x, -3/8-x)	<b>4h<sub>3</sub></b>	(x <sub>3</sub> , y <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )
10	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(0, -1/4+2x, -3/8-x)		(-x <sub>3</sub> , -y <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )
11	(-x, -1/4+x, -1/4+x)	(1/4-2x, -1, -5/8+x)		(y <sub>3</sub> , -x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )
12	(1/4+x, -1/2-x, -1/4+x)	(3/4+2x, -1, -5/8+x)		(-y <sub>3</sub> , x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )
13	(1/2-x, -x, -1/2-x)	(1/2, -1/4-2x, -7/8-x)	<b>4h<sub>4</sub></b>	(x <sub>4</sub> , y <sub>4</sub> , z <sub>4</sub> )
14	(1/4+x, -1/4+x, -1/2-x)	(1/2, -3/4+2x, -7/8-x)		(-x <sub>4</sub> , -y <sub>4</sub> , z <sub>4</sub> )
15	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(3/4-2x, -1/2, -1/8+x)		(y <sub>4</sub> , -x <sub>4</sub> , -z <sub>4</sub> )
16	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(1/4+2x, -1/2, -1/8+x)		(-y <sub>4</sub> , x <sub>4</sub> , -z <sub>4</sub> )

P4<sub>3</sub> (78)

$Fd-3m > I4_1/amd > I4_1/a > I4_1 > P4_3$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 13/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
---	---

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	4a 4a 4a 4a	<a href="#">Relations</a>
2	16d	4a 4a	<a href="#">Relations</a>
3	8a	4a	<a href="#">Relations</a>

## Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(-5/4, -7/4, 1/8)	4a <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/8, 5/8, 5/8)	(-7/4, -5/4, 5/8)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(3/8, 3/8, 7/8)	(-5/4, -5/4, 7/8)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
4	(-1/8, 3/8, 3/8)	(-7/4, -7/4, 3/8)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )

## Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 1/2)	(-5/4, -2, 1/2)	4a <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4, 1/4, 0)	(-7/4, -2, 0)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(0, 3/4, 1/4)	(-2, -5/4, 1/4)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
4	(-1/4, 1/2, 3/4)	(-2, -7/4, 3/4)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
5	(0, 1/2, 0)	(-7/4, -3/2, 0)	4a <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
6	(1/4, 1/4, 1/2)	(-5/4, -3/2, 1/2)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
7	(0, 1/4, 3/4)	(-3/2, -7/4, 3/4)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 3/4+z <sub>2</sub> )
8	(1/4, 1/2, 1/4)	(-3/2, -5/4, 1/4)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 1/4+z <sub>2</sub> )

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(-5/4, 2(-1+x), x)	4a <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-1/4-x, 1/4-x, 1/2+x)	(-7/4, -2(1+x), 1/2+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(-x, 3/4+x, 3/4+x)	(-2(1+x), -5/4, 3/4+x)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
4	(-1/4+x, 1/2-x, 1/4+x)	(2(-1+x), -7/4, 1/4+x)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
5	(x, 1/2+x, 1/2+x)	(-7/4, -3/2+2x, 1/2+x)	4a <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
6	(1/4-x, 1/4-x, x)	(-5/4, -3/2-2x, x)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
7	(-x, 1/4+x, 1/4+x)	(-3/2-2x, -7/4, 1/4+x)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 3/4+z <sub>2</sub> )
8	(1/4+x, 1/2-x, 3/4+x)	(-3/2+2x, -5/4, 3/4+x)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 1/4+z <sub>2</sub> )
9	(-x, -x, -x)	(-5/4, -2(1+x), -x)	4a <sub>3</sub>	(x <sub>3</sub> , y <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )
10	(-1/4+x, 1/4+x, 1/2-x)	(-7/4, 2(-1+x), 1/2-x)		(-x <sub>3</sub> , -y <sub>3</sub> , 1/2+z <sub>3</sub> )
11	(x, 3/4-x, 3/4-x)	(2(-1+x), -5/4, 3/4-x)		(-y <sub>3</sub> , x <sub>3</sub> , 3/4+z <sub>3</sub> )
12	(-1/4-x, 1/2+x, 1/4-x)	(-2(1+x), -7/4, 1/4-x)		(y <sub>3</sub> , -x <sub>3</sub> , 1/4+z <sub>3</sub> )
13	(-x, 1/2-x, 1/2-x)	(-7/4, -3/2-2x, 1/2-x)	4a <sub>4</sub>	(x <sub>4</sub> , y <sub>4</sub> , z <sub>4</sub> )
14	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(-5/4, -3/2+2x, -x)		(-x <sub>4</sub> , -y <sub>4</sub> , 1/2+z <sub>4</sub> )
15	(x, 1/4-x, 1/4-x)	(-3/2+2x, -7/4, 1/4-x)		(-y <sub>4</sub> , x <sub>4</sub> , 3/4+z <sub>4</sub> )
16	(1/4-x, 1/2+x, 3/4-x)	(-3/2-2x, -5/4, 3/4-x)		(y <sub>4</sub> , -x <sub>4</sub> , 1/4+z <sub>4</sub> )

P4<sub>1</sub> (76)

$$Fd-3m > I4_1/amd > I4_122 > P4_122 > P4_1 \left( \begin{array}{cccc} 1/2 & 1/2 & 0 & 7/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 1/8 \\ 0 & 0 & 1 & 3/4 \end{array} \right)$$

No	Wyckoff position(s)		
	Group	Subgroup	More...
1	32e	4a 4a 4a 4a	Relations
2	16d	4a 4a	Relations
3	8a	4a	Relations

## Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(-3/4, -3/4, -5/8)	4a <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(5/8, 1/8, 5/8)	(-1/4, -1/4, -1/8)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(3/8, -1/8, 3/8)	(-1/4, -3/4, -3/8)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(3/8, 3/8, -1/8)	(-3/4, -1/4, -7/8)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )

## Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 1/2)	(-3/4, -1, -1/4)	4a <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4, -1/4, 0)	(-1/4, -1, -3/4)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(0, 1/4, -1/4)	(-1, -3/4, -1)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(1/4, 1/2, 1/4)	(-1, -1/4, -1/2)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(1/2, 0, 0)	(-1/4, -1/2, -3/4)	4a <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
6	(1/4, 1/4, 1/2)	(-3/4, -1/2, -1/4)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
7	(1/2, 1/4, 1/4)	(-1/2, -1/4, -1/2)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 1/4+z <sub>2</sub> )
8	(1/4, 0, -1/4)	(-1/2, -3/4, -1)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 3/4+z <sub>2</sub> )

## Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(-3/4, -1+2x, -3/4+x)	4a <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, -1/4-x, 1/2+x)	(-1/4, -1-2x, -1/4+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
3	(-x, 1/4+x, 1/4+x)	(-1-2x, -3/4, -1/2+x)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 1/4+z <sub>1</sub> )
4	(1/4+x, 1/2-x, -1/4+x)	(-1+2x, -1/4, -1+x)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 3/4+z <sub>1</sub> )
5	(1/2+x, x, 1/2+x)	(-1/4, -1/2+2x, -1/4+x)	4a <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
6	(1/4-x, 1/4-x, x)	(-3/4, -1/2-2x, -3/4+x)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
7	(1/2-x, 1/4+x, -1/4+x)	(-1/2-2x, -1/4, -1+x)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 1/4+z <sub>2</sub> )
8	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(-1/2+2x, -3/4, -1/2+x)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 3/4+z <sub>2</sub> )
9	(-x, -x, -x)	(-3/4, -1-2x, -3/4-x)	4a <sub>3</sub>	(x <sub>3</sub> , y <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )
10	(1/4+x, -1/4+x, 1/2-x)	(-1/4, -1+2x, -1/4-x)		(-x <sub>3</sub> , -y <sub>3</sub> , 1/2+z <sub>3</sub> )
11	(x, 1/4-x, 1/4-x)	(-1+2x, -3/4, -1/2-x)		(-y <sub>3</sub> , x <sub>3</sub> , 1/4+z <sub>3</sub> )
12	(1/4-x, 1/2+x, -1/4-x)	(-1-2x, -1/4, -1-x)		(y <sub>3</sub> , -x <sub>3</sub> , 3/4+z <sub>3</sub> )
13	(1/2-x, -x, 1/2-x)	(-1/4, -1/2-2x, -1/4-x)	4a <sub>4</sub>	(x <sub>4</sub> , y <sub>4</sub> , z <sub>4</sub> )
14	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(-3/4, -1/2+2x, -3/4-x)		(-x <sub>4</sub> , -y <sub>4</sub> , 1/2+z <sub>4</sub> )
15	(1/2+x, 1/4-x, -1/4-x)	(-1/2+2x, -1/4, -1-x)		(-y <sub>4</sub> , x <sub>4</sub> , 1/4+z <sub>4</sub> )
16	(1/4-x, x, 1/4-x)	(-1/2-2x, -3/4, -1/2-x)		(y <sub>4</sub> , -x <sub>4</sub> , 3/4+z <sub>4</sub> )

P-42m (111)

$Fd-3m > F-43m > P-43m > P-42m$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 5/8 \\ 0 & 1 & 0 & 1/8 \\ 0 & 0 & 1 & 5/8 \end{pmatrix}$$

No	Wyckoff position(s)			More...
	Group	Subgroup		
1	32e	8o 4n 4n 8o 4n 4n		<a href="#">Relations</a>
2	16d	8o 4n 4n		<a href="#">Relations</a>
3	8a	2f 1d 1a 4n		<a href="#">Relations</a>

Splitting of Wyckoff position 8a

No	Representative		Subgroup Wyckoff position	
	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, -7/8, 1/8)	(-1/2, -1, -1/2)	2f <sub>1</sub>	(1/2, 0, 1/2)
2	(-3/8, -3/8, 1/8)	(-1, -1/2, -1/2)		(0, 1/2, 1/2)
3	(1/8, -3/8, -3/8)	(-1/2, -1/2, -1)	1d <sub>1</sub>	(1/2, 1/2, 0)
4	(-3/8, -7/8, -3/8)	(-1, -1, -1)	1a <sub>1</sub>	(0, 0, 0)
5	(-1/8, -1/8, -1/8)	(-3/4, -1/4, -3/4)	4n <sub>1</sub>	(X <sub>4</sub> , -X <sub>4</sub> , -Z <sub>4</sub> )
6	(3/8, -5/8, -1/8)	(-1/4, -3/4, -3/4)		(-X <sub>4</sub> , X <sub>4</sub> , -Z <sub>4</sub> )
7	(3/8, -1/8, 3/8)	(-1/4, -1/4, -1/4)		(-X <sub>4</sub> , -X <sub>4</sub> , Z <sub>4</sub> )
8	(-1/8, -5/8, 3/8)	(-3/4, -3/4, -1/4)		(X <sub>4</sub> , X <sub>4</sub> , Z <sub>4</sub> )

Splitting of Wyckoff position 16d

No	Representative		Subgroup Wyckoff position	
	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/2, -1/2, 1/2)	(-1/8, -5/8, -1/8)	8o <sub>1</sub>	(X <sub>1</sub> , Y <sub>1</sub> , Z <sub>1</sub> )
2	(-1/4, -1/4, 1/2)	(-7/8, -3/8, -1/8)		(-X <sub>1</sub> , -Y <sub>1</sub> , Z <sub>1</sub> )
3	(0, -3/4, -1/4)	(-5/8, -7/8, -7/8)		(Y <sub>1</sub> , -X <sub>1</sub> , -Z <sub>1</sub> )
4	(1/4, 0, -1/4)	(-3/8, -1/8, -7/8)		(-Y <sub>1</sub> , X <sub>1</sub> , -Z <sub>1</sub> )
5	(-1/4, -1/2, -1/4)	(-7/8, -5/8, -7/8)		(-X <sub>1</sub> , Y <sub>1</sub> , -Z <sub>1</sub> )
6	(1/2, -1/4, -1/4)	(-1/8, -3/8, -7/8)		(X <sub>1</sub> , -Y <sub>1</sub> , -Z <sub>1</sub> )
7	(1/4, -3/4, 1/2)	(-3/8, -7/8, -1/8)		(-Y <sub>1</sub> , -X <sub>1</sub> , Z <sub>1</sub> )
8	(0, 0, 1/2)	(-5/8, -1/8, -1/8)		(Y <sub>1</sub> , X <sub>1</sub> , Z <sub>1</sub> )
9	(1/2, 0, 0)	(-1/8, -1/8, -5/8)	4n <sub>1</sub>	(X <sub>2</sub> , X <sub>2</sub> , Z <sub>2</sub> )
10	(-1/4, -3/4, 0)	(-7/8, -7/8, -5/8)		(-X <sub>2</sub> , -X <sub>2</sub> , Z <sub>2</sub> )
11	(1/2, -3/4, 1/4)	(-1/8, -7/8, -3/8)		(X <sub>2</sub> , -X <sub>2</sub> , -Z <sub>2</sub> )
12	(-1/4, 0, 1/4)	(-7/8, -1/8, -3/8)		(-X <sub>2</sub> , X <sub>2</sub> , -Z <sub>2</sub> )
13	(0, -1/2, 0)	(-5/8, -5/8, -5/8)	4n <sub>2</sub>	(X <sub>3</sub> , X <sub>3</sub> , Z <sub>3</sub> )
14	(1/4, -1/4, 0)	(-3/8, -3/8, -5/8)		(-X <sub>3</sub> , -X <sub>3</sub> , Z <sub>3</sub> )
15	(0, -1/4, 1/4)	(-5/8, -3/8, -3/8)		(X <sub>3</sub> , -X <sub>3</sub> , -Z <sub>3</sub> )
16	(1/4, -1/2, 1/4)	(-3/8, -5/8, -3/8)		(-X <sub>3</sub> , X <sub>3</sub> , -Z <sub>3</sub> )

Splitting of Wyckoff position 32e

No	Representative		Subgroup Wyckoff position	
	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(-5/8+x, -1/8+x, -5/8+x)	8o <sub>1</sub>	(X <sub>1</sub> , Y <sub>1</sub> , Z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, -3/4-x, x)	(-3/8-x, -7/8-x, -5/8+x)		(-X <sub>1</sub> , -Y <sub>1</sub> , Z <sub>1</sub> )
3	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(-1/8+x, -3/8-x, -3/8-x)		(Y <sub>1</sub> , -X <sub>1</sub> , -Z <sub>1</sub> )
4	(-1/4-x, -1/2+x, 1/4-x)	(-7/8-x, -5/8+x, -3/8-x)		(-Y <sub>1</sub> , X <sub>1</sub> , -Z <sub>1</sub> )
5	(1/4-x, x, 1/4-x)	(-3/8-x, -1/8+x, -3/8-x)		(-X <sub>1</sub> , Y <sub>1</sub> , -Z <sub>1</sub> )
6	(x, -3/4-x, 1/4-x)	(-5/8+x, -7/8-x, -3/8-x)		(X <sub>1</sub> , -Y <sub>1</sub> , -Z <sub>1</sub> )
7	(-1/4-x, -1/4-x, x)	(-7/8-x, -3/8-x, -5/8+x)		(-Y <sub>1</sub> , -X <sub>1</sub> , Z <sub>1</sub> )
8	(1/2+x, -1/2+x, x)	(-1/8+x, -5/8+x, -5/8+x)		(Y <sub>1</sub> , X <sub>1</sub> , Z <sub>1</sub> )
9	(x, -1/2+x, 1/2+x)	(-5/8+x, -5/8+x, -1/8+x)	4n <sub>1</sub>	(X <sub>2</sub> , X <sub>2</sub> , Z <sub>2</sub> )
10	(1/4-x, -1/4-x, 1/2+x)	(-3/8-x, -3/8-x, -1/8+x)		(-X <sub>2</sub> , -X <sub>2</sub> , Z <sub>2</sub> )
11	(x, -1/4-x, -1/4-x)	(-5/8+x, -3/8-x, -7/8-x)		(X <sub>2</sub> , -X <sub>2</sub> , -Z <sub>2</sub> )
12	(1/4-x, -1/2+x, -1/4-x)	(-3/8-x, -5/8+x, -7/8-x)		(-X <sub>2</sub> , X <sub>2</sub> , -Z <sub>2</sub> )
13	(1/2+x, x, 1/2+x)	(-1/8+x, -1/8+x, -1/8+x)	4n <sub>2</sub>	(X <sub>3</sub> , X <sub>3</sub> , Z <sub>3</sub> )
14	(-1/4-x, -3/4-x, 1/2+x)	(-7/8-x, -7/8-x, -1/8+x)		(-X <sub>3</sub> , -X <sub>3</sub> , Z <sub>3</sub> )
15	(1/2+x, -3/4-x, -1/4-x)	(-1/8+x, -7/8-x, -7/8-x)		(X <sub>3</sub> , -X <sub>3</sub> , -Z <sub>3</sub> )
16	(-1/4-x, x, -1/4-x)	(-7/8-x, -1/8+x, -7/8-x)		(-X <sub>3</sub> , X <sub>3</sub> , -Z <sub>3</sub> )
17	(-x, -x, -x)	(-5/8-x, -1/8-x, -5/8-x)	8o <sub>2</sub>	(X <sub>4</sub> , Y <sub>4</sub> , Z <sub>4</sub> )
18	(1/4+x, -3/4+x, -x)	(-3/8+x, -7/8+x, -5/8-x)		(-X <sub>4</sub> , -Y <sub>4</sub> , Z <sub>4</sub> )
19	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(-1/8-x, -3/8+x, -3/8+x)		(Y <sub>4</sub> , -X <sub>4</sub> , -Z <sub>4</sub> )
20	(-1/4+x, -1/2-x, 1/4+x)	(-7/8+x, -5/8-x, -3/8+x)		(-Y <sub>4</sub> , X <sub>4</sub> , -Z <sub>4</sub> )
21	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(-3/8+x, -1/8-x, -3/8+x)		(-X <sub>4</sub> , Y <sub>4</sub> , -Z <sub>4</sub> )
22	(-x, -3/4+x, 1/4+x)	(-5/8-x, -7/8+x, -3/8+x)		(X <sub>4</sub> , -Y <sub>4</sub> , -Z <sub>4</sub> )
23	(-1/4+x, -1/4+x, -x)	(-7/8+x, -3/8+x, -5/8-x)		(-Y <sub>4</sub> , -X <sub>4</sub> , Z <sub>4</sub> )
24	(1/2-x, -1/2-x, -x)	(-1/8-x, -5/8-x, -5/8-x)		(Y <sub>4</sub> , X <sub>4</sub> , Z <sub>4</sub> )
25	(-x, -1/2-x, 1/2-x)	(-5/8-x, -5/8-x, -1/8-x)	4n <sub>3</sub>	(X <sub>5</sub> , X <sub>5</sub> , Z <sub>5</sub> )
26	(1/4+x, -1/4+x, 1/2-x)	(-3/8+x, -3/8+x, -1/8-x)		(-X <sub>5</sub> , -X <sub>5</sub> , Z <sub>5</sub> )
27	(-x, -1/4+x, -1/4+x)	(-5/8-x, -3/8+x, -7/8+x)		(X <sub>5</sub> , -X <sub>5</sub> , -Z <sub>5</sub> )
28	(1/4+x, -1/2-x, -1/4+x)	(-3/8+x, -5/8-x, -7/8+x)		(-X <sub>5</sub> , X <sub>5</sub> , -Z <sub>5</sub> )
29	(1/2-x, -x, 1/2-x)	(-1/8-x, -1/8-x, -1/8-x)	4n <sub>4</sub>	(X <sub>6</sub> , X <sub>6</sub> , Z <sub>6</sub> )
30	(-1/4+x, -3/4+x, 1/2-x)	(-7/8+x, -7/8+x, -1/8-x)		(-X <sub>6</sub> , -X <sub>6</sub> , Z <sub>6</sub> )
31	(1/2-x, -3/4+x, -1/4+x)	(-1/8-x, -7/8+x, -7/8+x)		(X <sub>6</sub> , -X <sub>6</sub> , -Z <sub>6</sub> )
32	(-1/4+x, -x, -1/4+x)	(-7/8+x, -1/8-x, -7/8+x)		(-X <sub>6</sub> , X <sub>6</sub> , -Z <sub>6</sub> )



P-42<sub>1</sub>m (113)

$$Fd-3m > F-43m > I-4m2 > P-4m2 > P-42_1m \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1/8 \\ -1 & 0 & 0 & 1/8 \\ 0 & 0 & 1 & 1/8 \end{pmatrix} \text{ to group 3}$$

No	Wyckoff position(s)			More...
	Group	Subgroup		
1	32e	8f 4e 4e 8f 4e 4e		Relations
2	16c	8f 4e 4e		Relations
3	8a	2a 2c 4e		Relations

Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(-7/8, 1/8, -7/8)	(0, -1, -1)	2a <sub>1</sub>	(0, 0, 0)
2	(-3/8, -3/8, -7/8)	(1/2, -1/2, -1)		(1/2, 1/2, 0)
3	(-3/8, 1/8, -3/8)	(0, -1/2, -1/2)		(0, 1/2, z <sub>2</sub> )
4	(-7/8, -3/8, -3/8)	(1/2, -1, -1/2)	2c <sub>1</sub>	(1/2, 0, -z <sub>2</sub> )
5	(-1/8, -1/8, -1/8)	(1/4, -1/4, -1/4)		(x <sub>3</sub> , 1/2+x <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )
6	(-5/8, -5/8, -1/8)	(3/4, -3/4, -1/4)	4e <sub>1</sub>	(-x <sub>3</sub> , 1/2-x <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )
7	(-1/8, -5/8, -5/8)	(3/4, -1/4, -3/4)		(1/2+x <sub>3</sub> , -x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )
8	(-5/8, -1/8, -5/8)	(1/4, -3/4, -3/4)		(1/2-x <sub>3</sub> , x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )

Splitting of Wyckoff position 16c

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, 0)	(1/8, -1/8, -1/8)	8f <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(-3/4, -3/4, 0)	(7/8, -7/8, -1/8)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
3	(0, -3/4, -3/4)	(7/8, -1/8, -7/8)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
4	(-3/4, 0, -3/4)	(1/8, -7/8, -7/8)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
5	(-1/2, -1/4, -3/4)	(3/8, -5/8, -7/8)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
6	(-1/4, -1/2, -3/4)	(5/8, -3/8, -7/8)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
7	(-1/2, -1/2, 0)	(5/8, -5/8, -1/8)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
8	(-1/4, -1/4, 0)	(3/8, -3/8, -1/8)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
9	(-1/2, 0, -1/2)	(1/8, -5/8, -5/8)		(1/2+x <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
10	(-1/4, -3/4, -1/2)	(7/8, -3/8, -5/8)		(1/2-x <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
11	(0, -1/4, -1/4)	(3/8, -1/8, -3/8)	(-x <sub>2</sub> , 1/2-x <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )	
12	(-3/4, -1/2, -1/4)	(5/8, -7/8, -3/8)	4e <sub>1</sub>	(x <sub>2</sub> , 1/2+x <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
13	(0, -1/2, -1/2)	(5/8, -1/8, -5/8)		(1/2+x <sub>3</sub> , -x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )
14	(-3/4, -1/4, -1/2)	(3/8, -7/8, -5/8)	4e <sub>2</sub>	(1/2-x <sub>3</sub> , x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )
15	(-1/2, -3/4, -1/4)	(7/8, -5/8, -3/8)		(-x <sub>3</sub> , 1/2-x <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )
16	(-1/4, 0, -1/4)	(1/8, -3/8, -3/8)	(x <sub>3</sub> , 1/2+x <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )	

Splitting of Wyckoff position 32e

Representative			Subgroup Wyckoff position		
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative	
1	(x, x, x)	(1/8-x, -1/8+x, -1/8+x)	8f <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )	
2	(-3/4-x, -3/4-x, x)	(7/8+x, -7/8-x, -1/8+x)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )	
3	(x, -3/4-x, -3/4-x)	(7/8+x, -1/8+x, -7/8-x)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )	
4	(-3/4-x, x, -3/4-x)	(1/8-x, -7/8-x, -7/8-x)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )	
5	(-1/2+x, -1/4-x, -3/4-x)	(3/8+x, -5/8+x, -7/8-x)		(1/2-x <sub>1</sub> , 1/2+y <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )	
6	(-1/4-x, -1/2+x, -3/4-x)	(5/8-x, -3/8-x, -7/8-x)		(1/2+x <sub>1</sub> , 1/2-y <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )	
7	(-1/2+x, -1/2+x, x)	(5/8-x, -5/8+x, -1/8+x)		(1/2-y <sub>1</sub> , 1/2-x <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )	
8	(-1/4-x, -1/4-x, x)	(3/8+x, -3/8-x, -1/8+x)		(1/2+y <sub>1</sub> , 1/2+x <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )	
9	(-1/2+x, x, -1/2+x)	(1/8-x, -5/8+x, -5/8+x)		(1/2+x <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )	
10	(-1/4-x, -3/4-x, -1/2+x)	(7/8+x, -3/8-x, -5/8+x)		(1/2-x <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )	
11	(x, -1/4-x, -1/4-x)	(3/8+x, -1/8+x, -3/8-x)	(-x <sub>2</sub> , 1/2-x <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )		
12	(-3/4-x, -1/2+x, -1/4-x)	(5/8-x, -7/8-x, -3/8-x)	4e <sub>1</sub>	(x <sub>2</sub> , 1/2+x <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )	
13	(x, -1/2+x, -1/2+x)	(5/8-x, -1/8+x, -5/8+x)		(1/2+x <sub>3</sub> , -x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )	
14	(-3/4-x, -1/4-x, -1/2+x)	(3/8+x, -7/8-x, -5/8+x)	4e <sub>2</sub>	(1/2-x <sub>3</sub> , x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )	
15	(-1/2+x, -3/4-x, -1/4-x)	(7/8+x, -5/8+x, -3/8-x)		(-x <sub>3</sub> , 1/2-x <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )	
16	(-1/4-x, x, -1/4-x)	(1/8-x, -3/8-x, -3/8-x)	(x <sub>3</sub> , 1/2+x <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )		
17	(-x, -x, -x)	(1/8+x, -1/8-x, -1/8-x)	8f <sub>2</sub>	(x <sub>4</sub> , y <sub>4</sub> , z <sub>4</sub> )	
18	(-3/4+x, -3/4+x, -x)	(7/8-x, -7/8+x, -1/8-x)		(-x <sub>4</sub> , -y <sub>4</sub> , z <sub>4</sub> )	
19	(-x, -3/4+x, -3/4+x)	(7/8-x, -1/8-x, -7/8+x)		(y <sub>4</sub> , -x <sub>4</sub> , -z <sub>4</sub> )	
20	(-3/4+x, -x, -3/4+x)	(1/8+x, -7/8+x, -7/8+x)		(-y <sub>4</sub> , x <sub>4</sub> , -z <sub>4</sub> )	
21	(-1/2-x, -1/4+x, -3/4+x)	(3/8-x, -5/8-x, -7/8+x)		(1/2-x <sub>4</sub> , 1/2+y <sub>4</sub> , -z <sub>4</sub> )	
22	(-1/4+x, -1/2-x, -3/4+x)	(5/8+x, -3/8+x, -7/8+x)		(1/2+x <sub>4</sub> , 1/2-y <sub>4</sub> , -z <sub>4</sub> )	
23	(-1/2-x, -1/2-x, -x)	(5/8+x, -5/8-x, -1/8-x)		(1/2-y <sub>4</sub> , 1/2-x <sub>4</sub> , z <sub>4</sub> )	
24	(-1/4+x, -1/4+x, -x)	(3/8-x, -3/8+x, -1/8-x)		(1/2+y <sub>4</sub> , 1/2+x <sub>4</sub> , z <sub>4</sub> )	
25	(-1/2-x, -x, -1/2-x)	(1/8+x, -5/8-x, -5/8-x)		4e <sub>3</sub>	(1/2+x <sub>5</sub> , -x <sub>5</sub> , -z <sub>5</sub> )
26	(-1/4+x, -3/4+x, -1/2-x)	(7/8-x, -3/8+x, -5/8-x)			(1/2-x <sub>5</sub> , x <sub>5</sub> , -z <sub>5</sub> )
27	(-x, -1/4+x, -1/4+x)	(3/8-x, -1/8-x, -3/8+x)	(-x <sub>5</sub> , 1/2-x <sub>5</sub> , z <sub>5</sub> )		
28	(-3/4+x, -1/2-x, -1/4+x)	(5/8+x, -7/8+x, -3/8+x)	(x <sub>5</sub> , 1/2+x <sub>5</sub> , z <sub>5</sub> )		
29	(-x, -1/2-x, -1/2-x)	(5/8+x, -1/8-x, -5/8-x)	4e <sub>4</sub>	(1/2+x <sub>6</sub> , -x <sub>6</sub> , -z <sub>6</sub> )	
30	(-3/4+x, -1/4+x, -1/2-x)	(3/8-x, -7/8+x, -5/8-x)		(1/2-x <sub>6</sub> , x <sub>6</sub> , -z <sub>6</sub> )	
31	(-1/2-x, -3/4+x, -1/4+x)	(7/8-x, -5/8-x, -3/8+x)		(-x <sub>6</sub> , 1/2-x <sub>6</sub> , z <sub>6</sub> )	
32	(-1/4+x, -x, -1/4+x)	(1/8+x, -3/8+x, -3/8+x)		(x <sub>6</sub> , 1/2+x <sub>6</sub> , z <sub>6</sub> )	

P-4c2 (116)

$Fd-3m > F-43m > I-4m2 > P-4m2 > P-4c2$

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 3/8 \\ 0 & 0 & 2 & 3/8 \end{pmatrix}$$

Result from splitting

No	Wyckoff position(s)			More...
	Group	Subgroup		
1	32e	8j 8j 8j 8j		Relations
2	16d	8j 8j		Relations
3	8a	4i 2a 2d		Relations

Splitting of Wyckoff position 8a

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(1/8, 1/8, 1/8)	(0, -1/2, -1/8)	4i <sub>1</sub>	(0, 1/2, z <sub>1</sub> )
2	(1/8, -3/8, -11/8)	(1/2, -1, -7/8)		(1/2, 0, -z <sub>1</sub> )
3	(1/8, 1/8, -7/8)	(0, -1/2, -5/8)		(0, 1/2, 1/2+z <sub>1</sub> )
4	(1/8, -3/8, -3/8)	(1/2, -1, -3/8)		(1/2, 0, 1/2-z <sub>1</sub> )
5	(-1/8, -1/8, -1/8)	(0, -1, -1/4)	2a <sub>1</sub>	(0, 0, 3/4)
6	(-1/8, -1/8, -9/8)	(0, -1, -3/4)		(0, 0, 1/4)
7	(3/8, -1/8, -13/8)	(1/2, -1/2, -1)	2d <sub>1</sub>	(1/2, 1/2, 0)
8	(3/8, -1/8, -5/8)	(1/2, -1/2, -1/2)		(1/2, 1/2, 1/2)

Splitting of Wyckoff position 16d

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(0, 0, -3/2)	(0, -3/4, -15/16)	8j <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4, 1/4, -3/2)	(0, -1/4, -15/16)		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
3	(0, -1/4, 1/4)	(1/4, -1, -1/16)		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
4	(1/4, -1/2, 1/4)	(3/4, -1, -1/16)		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
5	(1/4, 1/4, -1/2)	(0, -1/4, -7/16)		(x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
6	(0, 0, -1/2)	(0, -3/4, -7/16)		(-x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
7	(0, -1/4, -3/4)	(1/4, -1, -9/16)		(y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
8	(1/4, -1/2, -3/4)	(3/4, -1, -9/16)		(-y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
9	(1/2, 0, -1)	(1/2, -1/4, -11/16)	8j <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
10	(1/4, -1/4, -1)	(1/2, -3/4, -11/16)		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
11	(1/2, -1/4, -1/4)	(3/4, -1/2, -5/16)		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
12	(1/4, 0, -1/4)	(1/4, -1/2, -5/16)		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
13	(1/4, -1/4, 0)	(1/2, -3/4, -3/16)		(x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
14	(1/2, 0, 0)	(1/2, -1/4, -3/16)		(-x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
15	(1/2, -1/4, -5/4)	(3/4, -1/2, -13/16)		(y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )
16	(1/4, 0, -5/4)	(1/4, -1/2, -13/16)		(-y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )

Representative			Subgroup Wyckoff position	
No	group basis	subgroup basis	name[n]	representative
1	(x, x, x)	(0, -3/4+2x, 1/16(-3+8x))	8j <sub>1</sub>	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
2	(1/4-x, 1/4-x, x)	(0, -1/4-2x, 1/16(-3+8x))		(-x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )
3	(x, -1/4-x, -5/4-x)	(1/4+2x, -1, 1/16(-13-8x))		(y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
4	(1/4-x, -1/2+x, -5/4-x)	(3/4-2x, -1, 1/16(-13-8x))		(-y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , -z <sub>1</sub> )
5	(1/4-x, 1/4-x, -1+x)	(0, -1/4-2x, 1/16(-11+8x))		(x <sub>1</sub> , -y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
6	(x, x, -1+x)	(0, -3/4+2x, 1/16(-11+8x))		(-x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , 1/2+z <sub>1</sub> )
7	(x, -1/4-x, -1/4-x)	(1/4+2x, -1, 1/16(-5-8x))		(y <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
8	(1/4-x, -1/2+x, -1/4-x)	(3/4-2x, -1, 1/16(-5-8x))		(-y <sub>1</sub> , -x <sub>1</sub> , 1/2-z <sub>1</sub> )
9	(1/2+x, x, -3/2+x)	(1/2, -1/4+2x, 1/16(-15+8x))	8j <sub>2</sub>	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
10	(1/4-x, -1/4-x, -3/2+x)	(1/2, -3/4-2x, 1/16(-15+8x))		(-x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )
11	(1/2+x, -1/4-x, 1/4-x)	(3/4+2x, -1/2, 1/16(-1-8x))		(y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
12	(1/4-x, x, 1/4-x)	(1/4-2x, -1/2, 1/16(-1-8x))		(-y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , -z <sub>2</sub> )
13	(1/4-x, -1/4-x, -1/2+x)	(1/2, -3/4-2x, 1/16(-7+8x))		(x <sub>2</sub> , -y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
14	(1/2+x, x, -1/2+x)	(1/2, -1/4+2x, 1/16(-7+8x))		(-x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , 1/2+z <sub>2</sub> )
15	(1/2+x, -1/4-x, -3/4-x)	(3/4+2x, -1/2, 1/16(-9-8x))		(y <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )
16	(1/4-x, x, -3/4-x)	(1/4-2x, -1/2, 1/16(-9-8x))		(-y <sub>2</sub> , -x <sub>2</sub> , 1/2-z <sub>2</sub> )
17	(-x, -x, -x)	(0, -3/4-2x, 1/16(-3-8x))	8j <sub>3</sub>	(x <sub>3</sub> , y <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )
18	(1/4+x, 1/4+x, -x)	(0, -1/4+2x, 1/16(-3-8x))		(-x <sub>3</sub> , -y <sub>3</sub> , z <sub>3</sub> )
19	(-x, -1/4+x, -5/4+x)	(1/4-2x, -1, 1/16(-13+8x))		(y <sub>3</sub> , -x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )
20	(1/4+x, -1/2-x, -5/4+x)	(3/4+2x, -1, 1/16(-13+8x))		(-y <sub>3</sub> , x <sub>3</sub> , -z <sub>3</sub> )
21	(1/4+x, 1/4+x, -1-x)	(0, -1/4+2x, 1/16(-11-8x))		(x <sub>3</sub> , -y <sub>3</sub> , 1/2+z <sub>3</sub> )
22	(-x, -x, -1-x)	(0, -3/4-2x, 1/16(-11-8x))		(-x <sub>3</sub> , y <sub>3</sub> , 1/2+z <sub>3</sub> )
23	(-x, -1/4+x, -1/4+x)	(1/4-2x, -1, 1/16(-5+8x))		(y <sub>3</sub> , x <sub>3</sub> , 1/2-z <sub>3</sub> )
24	(1/4+x, -1/2-x, -1/4+x)	(3/4+2x, -1, 1/16(-5+8x))		(-y <sub>3</sub> , -x <sub>3</sub> , 1/2-z <sub>3</sub> )
25	(1/2-x, -x, -3/2-x)	(1/2, -1/4-2x, 1/16(-15-8x))	8j <sub>4</sub>	(x <sub>4</sub> , y <sub>4</sub> , z <sub>4</sub> )
26	(1/4+x, -1/4+x, -3/2-x)	(1/2, -3/4+2x, 1/16(-15-8x))		(-x <sub>4</sub> , -y <sub>4</sub> , z <sub>4</sub> )
27	(1/2-x, -1/4+x, 1/4+x)	(3/4-2x, -1/2, 1/16(-1+8x))		(y <sub>4</sub> , -x <sub>4</sub> , -z <sub>4</sub> )
28	(1/4+x, -x, 1/4+x)	(1/4+2x, -1/2, 1/16(-1+8x))		(-y <sub>4</sub> , x <sub>4</sub> , -z <sub>4</sub> )
29	(1/4+x, -1/4+x, -1/2-x)	(1/2, -3/4+2x, 1/16(-7-8x))		(x <sub>4</sub> , -y <sub>4</sub> , 1/2+z <sub>4</sub> )
30	(1/2-x, -x, -1/2-x)	(1/2, -1/4-2x, 1/16(-7-8x))		(-x <sub>4</sub> , y <sub>4</sub> , 1/2+z <sub>4</sub> )
31	(1/2-x, -1/4+x, -3/4+x)	(3/4-2x, -1/2, 1/16(-9+8x))		(y <sub>4</sub> , x <sub>4</sub> , 1/2-z <sub>4</sub> )
32	(1/4+x, -x, -3/4+x)	(1/4+2x, -1/2, 1/16(-9+8x))		(-y <sub>4</sub> , -x <sub>4</sub> , 1/2-z <sub>4</sub> )

## Annexe 3 : Maclage du substrat observé par diffraction résonante

En complément des mesures de diffraction anormale réalisées sur nos échantillons dopés au gadolinium, nous avons également utilisé le rayonnement synchrotron pour réaliser des mesures en  $\Theta$ - $2\Theta$ . En optimisant la mesure autour du nœud (004) du substrat sur l'échantillon dopé à 10% en gadolinium et déposé à 0,1 mbar et 500°C, on obtient le graphe présenté en figure A3-1.

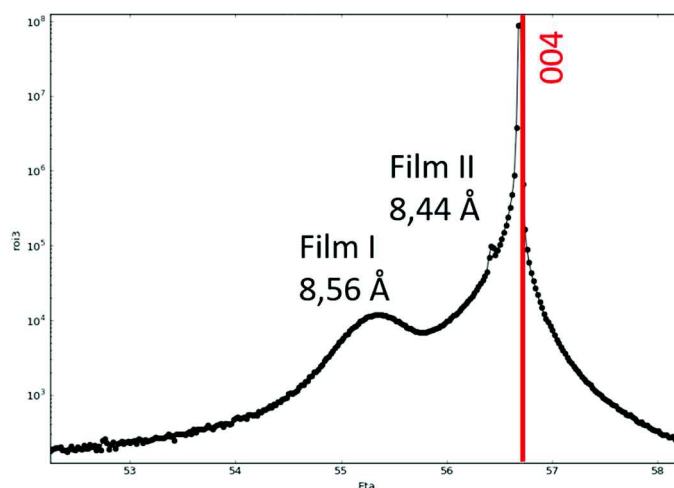


Figure A3-1 : Diffractogramme en mode  $\Theta$ - $2\Theta$  de l'échantillon élaboré à haute pression de dépôt ; la barre verticale rouge correspond au pic (004) du substrat.

On observe sur le diffractogramme qu'en plus du pic (008) du CFO correspondant à un paramètre de maille de 8,56 Å, un deuxième pic plus proche du pic (004) du MgO est observé, ce qui n'a pas été le cas sur le diffractogramme obtenu au laboratoire. Ce pic peut correspondre à une phase de ferrite de cobalt avec un paramètre de maille plus petit, d'environ 8,44 Å. Par la suite, la phase de CFO avec un paramètre de maille de 8,56 Å sera appelée film I et la phase de CFO avec un paramètre de maille plus petit sera appelée film II. Le film I présente un paramètre de maille plus important pouvant suggérer qu'il contient du gadolinium et que le film II n'en contient pas. Des cartographies sur des nœuds du réseau réciproque ont été réalisées et on distingue sur la cartographie du nœud (044) la présence de 2 nœuds distincts, comme on peut le voir sur la figure A3-2. Ces 2 nœuds sont identifiés comme étant le nœud #1 et le nœud #2 appartenant respectivement au film I et au film II.

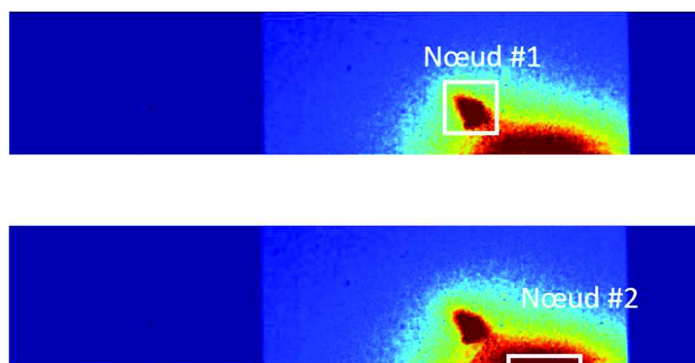


Figure A3-2 : Cartographies autour des nœuds (044) #1 et #2 de l'échantillon dopé au gadolinium et déposé à 0,1 mbar et 500°C.

Des mesures de diffraction anormale ont été réalisées sur les 2 nœuds que l'on suppose être les nœuds (044) des 2 phases différentes. Des spectres sont donc mesurés aux seuils d'absorption du fer, du gadolinium et du cobalt, les spectres obtenus pour chacun des films sont donnés en figure A3-3.

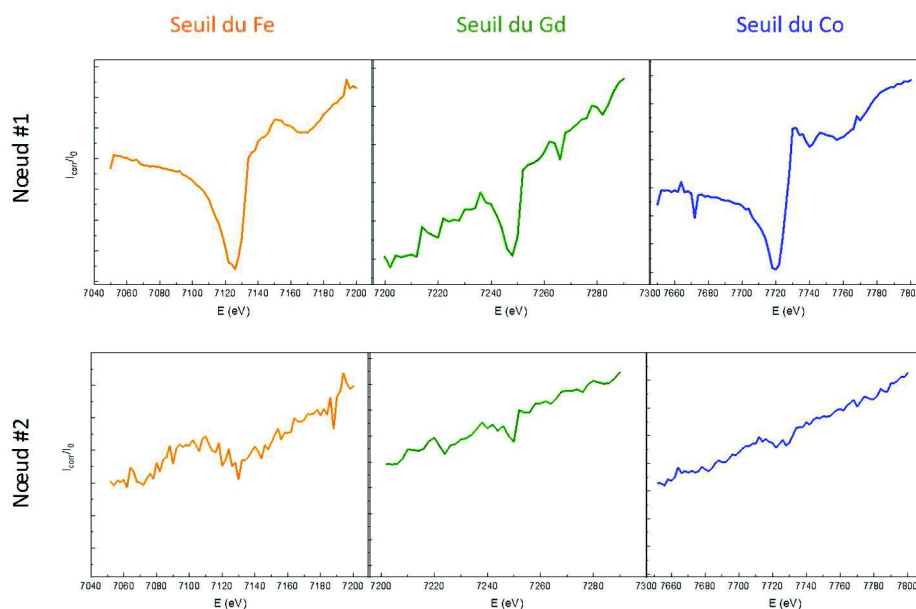


Figure A3-3 : Spectres aux seuils des 3 éléments pour les 2 nœuds (044) observés sur la figure A3-2 pour l'échantillon déposé à haute pression (0,1 mbar).

En examinant les résultats obtenus aux seuils du cobalt, du fer et du gadolinium sur le nœud #1 et le nœud #2 on voit sur la figure A3-3 des modifications de l'intensité mesurée aux seuils du Co, du Fe et du Gd pour le nœud #1. Il s'agit donc bien d'une phase de ferrite de cobalt contenant du gadolinium pouvant ainsi appartenir au film I. Pour le nœud #2 en revanche, aucun changement d'intensité n'est observé pour aucun des 3 seuils signifiant ainsi que le film II ne contient ni cobalt, ni gadolinium, ni fer. Le deuxième pic observé sur le diffractogramme doit donc être un pic du substrat.

**Modulation de l'anisotropie dans le ferrite de cobalt  
en couches minces pour des applications en  
électronique de spin**

## Résumé

Le domaine de l'enregistrement magnétique est en constante évolution pour repousser davantage les limites de stockage de l'information, une approche prometteuse étant l'enregistrement perpendiculaire.

Le matériau faisant l'objet de ce manuscrit est le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (= CFO). Ses propriétés font de lui un candidat prometteur pour la réalisation de dispositif à enregistrement perpendiculaire, cela passant par le contrôle de sa direction de facile aimantation.

Ce travail de thèse traite ainsi de la modification de l'anisotropie magnétocristalline du CFO en couche mince par dopage aux éléments de terres rares. Nous avons démontré la possibilité de moduler la direction de facile aimantation du CFO non dopé, en modifiant la pression partielle en  $\text{O}_2/\text{N}_2$  lors de l'élaboration. Nous avons également mis en évidence l'insertion des éléments lanthanides dans la structure du CFO ainsi que l'impact de l'anisotropie de la terre rare sur les propriétés magnétiques du matériau.

Mots clés : ferrite de cobalt, éléments de terre rare, films minces, électronique de spin, ablation laser pulsé, anisotropie magnétocristalline

## Résumé en anglais

The field of magnetic storage is in constant progress to constantly push further the storage capacity of the device. A promising approach is the perpendicular magnetic recording of datas.

The material presented in this manuscript is cobalt ferrite. It is an excellent candidate for the realization of perpendicular storage device due to its properties. The present work deals with the modification of the magnetic anisotropy by doping the ferrite cobalt thin films with rare earth elements.

We have demonstrated the possibility to modulate the easy magnetization axis of undoped cobalt ferrite by changing the partial pressure of  $\text{O}_2/\text{N}_2$  during the elaboration of the thin films. We have also highlighted the insertion of rare earth elements into the structure of the cobalt ferrite although their important ionic radii. The impact of the rare earth anisotropy on the magnetic properties of the ferrite cobalt has also been observed.

Key words : cobalt ferrite, rare earth elements, thin films, spintronics, pulsed laser deposition, magnetocrystalline anisotropy