

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas–SETIF
UFAS (ALGERIE)

Mémoire
Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Physique du Solide

Par

Naouel GUEBLI

SUJET :

***ETUDE DE PROPRIETES PHYSIQUES DES
COUCHES MINCES Fe_xCo_{1-x} DEPOSEES
SUR Si(100) ET VERRE.***

Soutenue publiquement le 03/09/2007

Devant la commission d'examen

Président :	M. A. LAYADI,	<i>Professeur</i>	<i>UFA-Sétif</i>
Rapporteur:	M. A. BOURZAMI,	<i>Maître de conférences</i>	<i>UFA-Sétif</i>
Examineurs:	M. L. LOUAIL,	<i>Professeur</i>	<i>UFA-Sétif</i>
	M. M. BENKERRI	<i>Maître de conférences</i>	<i>UFA-Sétif</i>

Remerciement

Ce travail a été réalisé au département de Physique, Facultés des Sciences Université Ferhat Abbas de Sétif. La caractérisation des échantillons a été faite au CRNA-COMENA (Alger) au cours d'un stage de six mois.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur A. Bourzami, Maître de conférence à l'Université Ferhat Abbas de Sétif pour avoir dirigé avec patience ce travail et pour la confiance qu'il n'a cessé de m'accorder lors de l'élaboration de ce mémoire. Je veux aussi lui exprimer ma sincère gratitude pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction de la thèse.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur A. Layadi Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider le jury cette thèse.

Je tiens à remercier également Messieurs L. Louail, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif et M. Benkerri, Maître de conférence à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour avoir accepté de juger ce travail .

Je voudrais remercier les responsables du CRNA, COMENA (Alger), notamment au Directeur M. Benazouz et à Messieurs Souamia, responsable du MEB et A. Guittoum, chercheur, pour leurs assistances dans les expériences de RBS, EDX et DRX.

Mes remerciements vont également aux chercheurs du LPM, Université Henri Poincaré de Nancy I, pour l'enregistrement des cycles Kerr.

Je remercie tous ceux qui nous ont aidé de près et de loin dans la réalisation de ce travail et aux enseignants qui ont assuré notre formation.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

L'être qui m'est le plus cher au monde à celle qui ma tout donné pour que je sois que je suis,
ma mère Yamna.

Celui qui fait tout son possible pour me voir réussir dans ma vie, a l'âme pure de mon père
Madani que dieu le tout puissant puisse l'accueillir de sa vaste paradis

Mes frères et mes sœurs

Pour tout mes amis.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale

Chapitre I

Dépôt des couches minces Fe_xCo_{1-x} sur Si et sur verre

1. Introduction	I-1
2. Méthodes physiques de dépôt des couches minces	I-1
2.1. Evaporation sous vide	I-2
2.2. Epitaxie par jet moléculaire	I-3
2.3. Pulvérisation cathodique	I-3
2.4. Dépôt par laser pulsé	I-4
3. Méthodes chimiques	I-5
3.1 Le procédé CVD	I-5
3.2. La méthode sol gel	I-5
3.3. L'électrodéposition	I-6
4. Dispositif expérimental	I-6
4.1. Description de l'évaporateur	I-6
4.2. Procédé d'évaporation	I-6
5. conclusion	I-8

Chapitre II

Propriétés structurales

1 .Analyse de la composition	
II-1	
2. Diffraction de rayon X	II-
2	
2.1.	Introduction
	II
-2	
2.2 Loi de Bragg	
II-3	
3. Méthodes expérimentales de DRX	II-
6	
3.1. Méthode de Van Laue	
II-6	
3.2. Méthodes des poudres	II-
6	
3.3. Description d'un diffractomètre	II-
6	
3.4. Description de la géométrie ($\theta/2\theta$)	II-
8	

3.5. Description de la géométrie GIS ou $\Omega/2\theta$	
II-8	
4. Epaisseur et rugosité des films	II-
9	
5. Le spectre DRX	
II-11	
5.1. Diagramme des phases	II-
11	
5.2. Texture	II-
12	
5.3. Largeur des pics	II-
14	
5.4. La taille de grain	II-
19	
6. Conclusion	II-21

Chapitre III

Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford

1. Introduction	III.1
2. Identification des atomes cibles	
III.1	
3. Sensibilité de la méthode	
III.3	
4. Mesure de l'épaisseur des couches	
III.4	
5. Dispositif expérimental	
III.6	
6. Calibrage de la chaîne	III
.6	
7. Le spectre	III
.9	
8.	Conclusion
	III
.10	

Chapitre IV

Propriétés électriques

1.	Introduction
	IV
.1	
2. La résistivité d'un ferromagnétique	
IV.2	

	3. Diffusion par les interfaces			
	IV.4			
	3.1.	Equation	de	Boltzmann
	IV.4			
	3.2.	Théorie	de	Fuchs-Sondheimer
				IV
	.4			
	3.3.	Effet de la taille des grain		
IV.7				
	4.	Anisotropie	de	résistivité
				IV
	.7			
	5.	Mesure	de	la
				résistivité
				IV
	.8			
	7.	Allure	de	la
			résistivité	de
				l'alliage
				$Fe_xCo_{(1-x)}$
				IV
	.9			
	8.			Conclusion
				IV
	.12			

Chapitre V

Propriétés magnétiques

1.	Effet	Kerr	magnéto-optique
			V.
1			
2.	Le	banc	Kerr
V.3			
3.	Allure	de	la
		rotation	Kerr
			des
			alliages
			$Fe_xCo_{(1-x)}$
			V.
3			
4.	Le cycle d'hystérésis des alliages	$Fe_xCo_{(1-x)}$	
V.7			
4.1.	anisotropie		magnétique
			V.
7			
4.2.	Les	domaines	magnétiques
V.10			
4.3.	Variation	de	la
			coercivité
V.10			
5.			Conclusion
			V.
14			

Conclusion générale

Introduction générale

Introduction générale

Les alliages de fer et de cobalt ont été étudiés depuis longtemps car, parmi les alliages binaires magnétiques de la première série des métaux de transitions et d'après la fameuse courbe de Slater-Pauling, c'est le composé $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ qui culmine avec un moment magnétique atomique moyen égal à $2,45\mu_B$ (μ_B est le magnéton de Bohr) [1], [2]. Ce moment est donc supérieur à celui du fer pur égal à $2,2\mu_B$ et celui du cobalt pur égal à $1,7\mu_B$. Préparés en couches minces, les alliages de fer et cobalt présentent donc des aimantions à saturation supérieures à celles des éléments séparés. En outre, leur coercivité et leur anisotropie varient selon les conditions de travail et la méthode de fabrication des couches minces. Par ailleurs, les alliages $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ sont utilisés comme des matériaux de base pour la synthèse d'autres alliages $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{A}_y$ où A est un élément métallique (V, Cr, Ni,...) [3], [4] ou métalloïde (B, C, S,...) [5] additionné à l'alliage de base en faible pourcentage (1 à 2%) pour renforcer les propriétés mécaniques, modifier les caractéristiques magnétiques ou bien obtenir des matériaux amorphes en jouant sur la composition [6].

Du point de vue technologie, les alliages de fer et cobalt sont utilisés dans la constitution des pôles des électroaimants pour la générations des inductions magnétiques élevées [7], [8]. Quand l'alliage est magnétiquement doux, il est utilisé pour la fabrication des têtes de lecture dans la technique de stockage des données. Les alliages fer-cobalt constituent également les électrodes des jonctions tunnel dans le même domaine d'application.

Le but de notre travail est donc d'élaborer des couches minces d'alliages de fer et de cobalt et de comprendre leurs propriétés physiques. Dans le premier chapitre, nous décrivons certaines techniques de fabrication des couches minces en insistant sur l'évaporateur du laboratoire et les conditions de travail dans lesquelles ont été élaborées les couches minces d'alliage de fer et de cobalt.

Le deuxième chapitre concerne l'analyse par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford. On y trouve un rappel théorique et une description du montage du CRNA (Alger) que nous avons utilisé pour la mesure des épaisseurs de nos échantillons.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la composition par EDX et à la caractérisation structurale des échantillons par DRX. Après avoir rappelé certaines méthodes de diffraction des rayons X, nous abordons les résultats expérimentaux.

Le quatrième chapitre présente l'étude de résistivité des matériaux ferromagnétiques. On rappellera les diverses contributions dans le cas d'un matériau ferromagnétique massif et l'effet de la diffusion par les interfaces et l'effet de taille dans le cas d'une couche mince dans le cadre d'une théorie semi-classique.

Le dernier chapitre traite les propriétés magnétiques déduites en analysant par effet Kerr magnéto-optique longitudinal les échantillons préparés. On décrira donc la méthode d'enregistrement des cycles d'hystérésis et la variation de la coercivité et la rotation Kerr en fonction du pourcentage de fer.

Chapitre 1

Elaboration des couches minces Fe_xCo_{1-x}

Elaboration des couches minces Fe_xCo_{1-x}

1. Introduction

Une couche mince est la résultante de la superposition d'"atomes" d'un matériau donné sur un substrat jusqu'à un nombre désiré de couches atomiques. A partir de cette définition, on comprend qu'il est possible, selon les conditions expérimentales, d'observer de nouvelles phases cristallines stables. Le progrès enregistré dans les techniques de fabrication des couches minces et de leur contrôle in-situ, a permis de synthétiser des matériaux doués de certaines propriétés physiques nouvelles jamais observées sur les corps massifs habituels. Beaucoup de recherches sont en train de se développer pour élaborer de nouveaux matériaux en couches minces qui possèdent des propriétés convenables afin de répondre aux besoins de la technologie. Parmi ces domaines d'application, nous citons : la miniaturisation des composants électroniques, la fabrication de détecteurs ponctuels en optoélectronique, l'amélioration de la capacité de stockage des données en informatique, la réalisation des guides d'onde planaires en optique, la réalisation de capteurs magnétiques ou piézoélectriques ou des cellules solaires dans le domaine de la photovoltaïque [9], [10, p 289, 347].

Les méthodes de fabrication des couches minces sont devenues très variées. Le choix de la technique de dépôt dépend donc des résultats attendus. Selon l'effet mis en œuvre dans le procédé de déposition des couches minces, on peut classer ces méthodes en deux groupes : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

Les propriétés des couches minces élaborées sont étroitement liées à leur mode de préparation. Nous rappelons dans ce qui suit quelques techniques d'élaboration des couches minces en insistant sur la méthode d'évaporation sous vide, la méthode que nous avons utilisée pour élaborer nos échantillons.

2. Méthodes physiques de dépôt des couches minces

Les méthodes physiques sont, en général, caractérisées par la source d'atomes à déposer, qui est très localisée. Le libre parcours moyen des atomes émis, doit être supérieur aux dimensions de l'enceinte où se développe la déposition de la couche

mince pour atteindre les substrats et réduire à zéro la probabilité de collision des atomes évaporés avec les atomes des gaz résiduels. Ces conditions imposent déjà une pression de travail très faible ($\leq 10^{-6}$ Torr). Parmi ces méthodes, nous citons l'évaporation sous vide, l'épithaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique, le dépôt par laser pulsé...

2.1. Evaporation sous vide

A notre connaissance, c'est le procédé le plus ancien et qui consiste en une condensation de la vapeur du matériau évaporé sur un substrat se trouvant en regard de la source d'atomes. Le dépôt s'effectue après exécution des étapes suivantes : l'évaporation (passage d'un état condensé à un état gazeux), le transfert des atomes évaporés de la source vers le substrat dont la direction d'évaporation dépend de la qualité des sources utilisées et la fixation des atomes sur le substrat [11]. Avec un libre parcours moyen assez grands les atomes arrivent sur le substrat avec leur énergie cinétique thermique initiale qu'ils échangent avec le substrat avant leurs fixations, c'est la phase dite de coalescence. Si la température du substrat est proche de l'ambiante, les atomes évaporés s'y fixant directement, quand la température est plus grande, ces atomes auront une certaine mobilité et se placent aux points où le potentiel offert par le substrat est minimum. A une température plus élevée, réalisée par chauffage du substrat, les atomes de l'adsorbat peuvent diffuser à l'intérieur du substrat. Quant au flux d'atomes émis, il est isotrope dans le cas des sources ponctuelles ou sphériques. Cependant, les sources utilisées dans la pratique ne sont pas ponctuelles, elles sont souvent planes (cas des creusets) et elles émettent préférentiellement dans la direction normale au bain. La densité de dépôt va varier avec l'angle d'exposition de la surface du substrat par rapport à la source. Pour l'uniformité des films déposés, le substrat ne doit pas avoir une surface étendue et doit être éloigné à une distance supérieure de 1dm du creuset.

Pour évaporer un matériau on peut procéder par chauffage électrique direct du creuset par effet Joule. Ce procédé se limite à l'évaporation des matériaux qui une température de fusion en dessous de celle du creuset. L'inconvénient est que à haute température le matériau à évaporer s'allie au matériau du creuset et contamine les films déposés. Pour palier à ce problème, il existe des creusets ou nacelles enrobées avec des couches de matériaux réfractaires comme l'alumine ou l'oxyde de béryllium et ayant des formes

variées [12]. La quantité de matière à évaporer doit avoir une masse de l'ordre de 10% de la masse du creuset ce qui limite la durée de l'évaporation.

Un autre moyen de réaliser des couches minces épaisses métalliques qui servent parfois elles-mêmes à des cibles pour d'autres techniques de dépôt, revient à placer le matériau à évaporer dans un creuset en céramique entouré d'un enroulement en cuivre, refroidi à l'eau et parcouru par un courant alternatif haute fréquence. Le champ magnétique alternatif ainsi créé induit un courant électrique dans le matériau qui entraîne son échauffement jusqu'à évaporation [13, p79].

Pour avoir des sources de longue durée de vie afin de fabriquer des séries d'échantillons ou des multicouches dans les mêmes conditions de travail, on porte à évaporation le matériau placé dans un creuset, uniquement en un point où on focalise par déflexion électromagnétique un faisceau d'électrons assez énergétique. La fusion est locale et très pure car le creuset est constamment refroidi à l'eau. Cette méthode permet d'évaporer des matériaux de hautes températures de fusion voire réfractaires. On contrôle mieux la vitesse de dépôt en ajustant l'intensité du faisceau électronique. Cette technique s'adapte bien à la réalisation des multicouches et des séries d'échantillons sans ouverture de l'enceinte d'évaporation.

2.2. Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jet moléculaire (ou MBE en anglais) est une technique de dépôt de façon ordonnée d'atomes d'un matériau dans une enceinte où la pression résiduelle est de l'ordre de 10^{-9} mbar. Un flux atomique ou moléculaire très faible (correspondant à une vitesse de dépôt de 0.1 $\mu\text{m/h}$ à 10 $\mu\text{m/h}$) est émis par une cellule de Knudsen [13, 267].

Cette méthode de dépôt est particulièrement adaptée à la préparation des matériaux en couches ultraminces avec une grande pureté où une croissance bidimensionnelle est contrôlée in-situ, plan par plan atomique, par réflexion électronique (RHEED) ou par analyse Auger [14]. L'épitaxie est donc la croissance ordonnée et pure d'un cristal sur un autre cristal. L'épitaxie est dite cohérente si on réalise une coïncidence des paramètres cristallographiques des deux cristaux sinon elle est dite incommensurable. Cette technique a été mise en œuvre au départ dans le domaine des semi-conducteurs, puis étendue à d'autres domaines et en particulier au magnétisme où on peut, par exemple, faire pousser du fer γ à température ambiante, alors que cette phase n'existe

habituellement qu'à des températures supérieures à 910°C. C'est le seul procédé qui assure une croissance strictement bidimensionnelle sans formation des germes.

2.3. Pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation a été observé en 1852 par Grove et Pulcker en étudiant la décharge électrique dans les gaz [15, p 1]. Sous l'effet de bombardement ionique, la cathode se pulvérise en se déposant sous forme de couche mince sur les parois de l'enceinte en verre. Aujourd'hui, le schéma simplifié d'un pulvérisateur consiste à placer, en configuration d'un condensateur plan, le substrat (anode) en face d'une plaque du matériau à déposer (cathode). Le milieu ambiant est rempli d'un gaz pulvérisant, généralement de l'argon. Quand la décharge électrique est établie entre les deux électrodes, la cathode (ou cible) est constamment bombardée par les ions d'argon ce qui permet l'éjection d'atomes ou groupe d'atomes qui viendront se condenser sur le substrat pour constituer la couche mince. Cette technique est connue sous le nom de pulvérisation cathodique et son développement a conduit à l'apparition de plusieurs types d'appareils qui permettent de pulvériser divers matériaux séparément ou simultanément [16]. Les dispositifs les plus utilisés sont :

Pulvérisation diode en tension continue (ou DC) qui se limite à la pulvérisation des matériaux conducteurs. La pulvérisation RF ou la tension DC est remplacée par une tension radiofréquence ($f=13,56$ MHz ou égale à ses harmoniques). Cette dernière méthode permet la pulvérisation des matériaux conducteurs et non conducteurs.

La pulvérisation peut avoir l'option magnétron quand un champ magnétique est appliqué dans le plan de la cible, et perpendiculairement au champ de décharge et qui a l'avantage d'augmenter la vitesse de dépôt et d'uniformiser la couche mince. La pulvérisation est dite réactive si on ajoute un gaz additionnel (par exemple : N_2 , O_2) pour synthétiser des nitrures ou oxydes de matériaux. Les couches pulvérisées ont une meilleure adhérence au substrat que les couches évaporées.

2.4. Dépôt par laser pulsé

Cette technique a été mise au point en 1965 après l'avènement des lasers. Elle consiste en un faisceau laser pulsé qui irradie, sous vide, une cible rotative placée en regard d'un substrat. Si la fluence du laser est suffisante au point d'impact, l'absorption du rayonnement cause une excitation des électrons en un temps de 10^{-16} s - 10^{-15} s et se convertit en énergie thermique à travers les interactions phonos –électrons en un temps

de 10^{-14} s. Le matériau s'évapore et donne un plasma en expansion. Ces durées sont très courtes par rapport à la durée du pulse laser de l'ordre de 1 ns de sorte que le matériau évaporé interagit avec le faisceau laser. L'interaction laser-cible dépend également des propriétés thermiques du matériau. L'absorption dépend de la réflectivité du matériau à évaporer qui augmente avec la longueur d'onde et diminue avec la température. Le taux de déposition dépend de la fluence du laser, donc de la taille du spot et le maximum de l'épaisseur ne se trouve pas exactement en face du point d'impact du faisceau. Si la cible est composée d'un alliage, la stoechiométrie d'un matériau déposé n'est conservée que pour des distances cible-substrat. La PLD offre la possibilité d'évaporer tous les matériaux sous vide avec des sources lasers situés à l'extérieur des bâtis à vide. L'inconvénient de la PLD réside dans le fait que les films déposés présentent des « bulles » en surface qu'on ne peut éviter qu'en travaillant soigneusement avec une fluence proche du seuil d'évaporation [13, p 91].

3. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques sont également scindées en deux procédés : les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur. Nous en citons trois exemples :

3.1. Le procédé CVD

Parmi les dépôts en phase gazeuse on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cette technique consiste à entraîner, à l'aide d'un flux gazeux inerte (Ar, ou N_2) par deux voies, des vapeurs chimiques contenant deux précurseurs réactifs dans une enceinte où se trouvent plusieurs substrats. La réaction des précurseurs peut être activée par chauffage et doit se faire au voisinage des substrats pour former le matériau solide en couche. L'avantage de cette méthode est sa capacité de fabriquer différents matériaux en couches minces et sur divers substrats [15, p 43].

3.2. La méthode sol gel

Ce procédé est généralement utilisé pour fabriquer par voie chimique, des couches minces d'oxyde métalliques ou des verres, par exemple l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). On doit disposer d'une solution (SOL) en suspension stable à partir des précurseurs chimiques, qui peut être obtenue par un mélange de deux autres solutions stables. Le SOL est ensuite mélangé à un solvant pour constituer le GEL. Le substrat est placé sur le plateau d'une centrifugeuse, au fond d'une cuve contenant le 'SOL

+GEL'. Les SOLS évoluent au cours de l'étape de gélification et donne naissance à un réseau solide qui se forme sur le substrat. Le solvant est évacué par centrifugation. La manipulation peut être répétée plusieurs fois après séchage et recuit pour réaliser des multicouches [17].

3.3. L'électrodéposition

Cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de nature diverse dans une matrice métallique à électrodeposer. L'incorporation de particules dans la matrice métallique commence par le piégeage mécanique où certain nombre de particules sont entourées d'un nuage d'ions métallique, puis le transporter sous mouvement électrophorétique, finalement les particules chargées positivement sont attirées par le cathode et forme un lien physique, suivi d'un phénomène d'adsorption qui fixe en permanence les particules à la surface de la cathode qui constitue le substrat [18].

4. Dispositif expérimental

4.1. Description de l'évaporateur

L'évaporateur que nous avons utilisé est représenté sur la figure-1. L'enceinte d'évaporation est un cylindre en verre ayant un diamètre égal à 37 cm et une hauteur égale à 50cm. Le toit et le fond de l'enceinte sont des disques en duralumin. Un creuset en tungstène enrobés d'alumine et ayant la forme de calotte sphérique est intercalé entre deux électrodes en cuivre, suspendues au toit. Le matériau à évaporer est mis en petite quantité en poudre dans le creuset. Les substrats sont fixés sur une plaque de laiton maintenue au-dessus du creuset à une hauteur de 10cm. Entre le porte substrat et la source, est intercalé un cache mobile en tantale dont l'ouverture et la fermeture manuelle détermine la durée de dépôt. Les deux électrodes sont alimentées par un transformateur d'intensité qui délivre un courant de l'ordre de 130A, mesuré avec une pince ampérométrique. Le primaire de ce transformateur est alimenté par une tension sinusoïdale de fréquence 50 Hz et d'amplitude ajustable.

Le vide est réalisé à l'aide d'un groupe de pompage composé d'une pompe primaire à palettes montée en série avec une pompe secondaire à diffusion d'huile. Le vide primaire, contrôlé par une jauge de Pirani, atteint après 10 nm, est inférieur à 10^{-3} mbar. Quant au vide secondaire qui est contrôlé par une jauge Pening, il atteint une pression minimale égale à 7.10^{-7} mbar (qui constitue notre pression de base) après dégazage.

4.2. Procédé d'évaporation

La première consiste nettoyer l'évaporateur au trichloréthylène et à l'alcool absolue. On procède au pompage du vide primaire et ensuite secondaire pendant une journée pour laisser dégazer

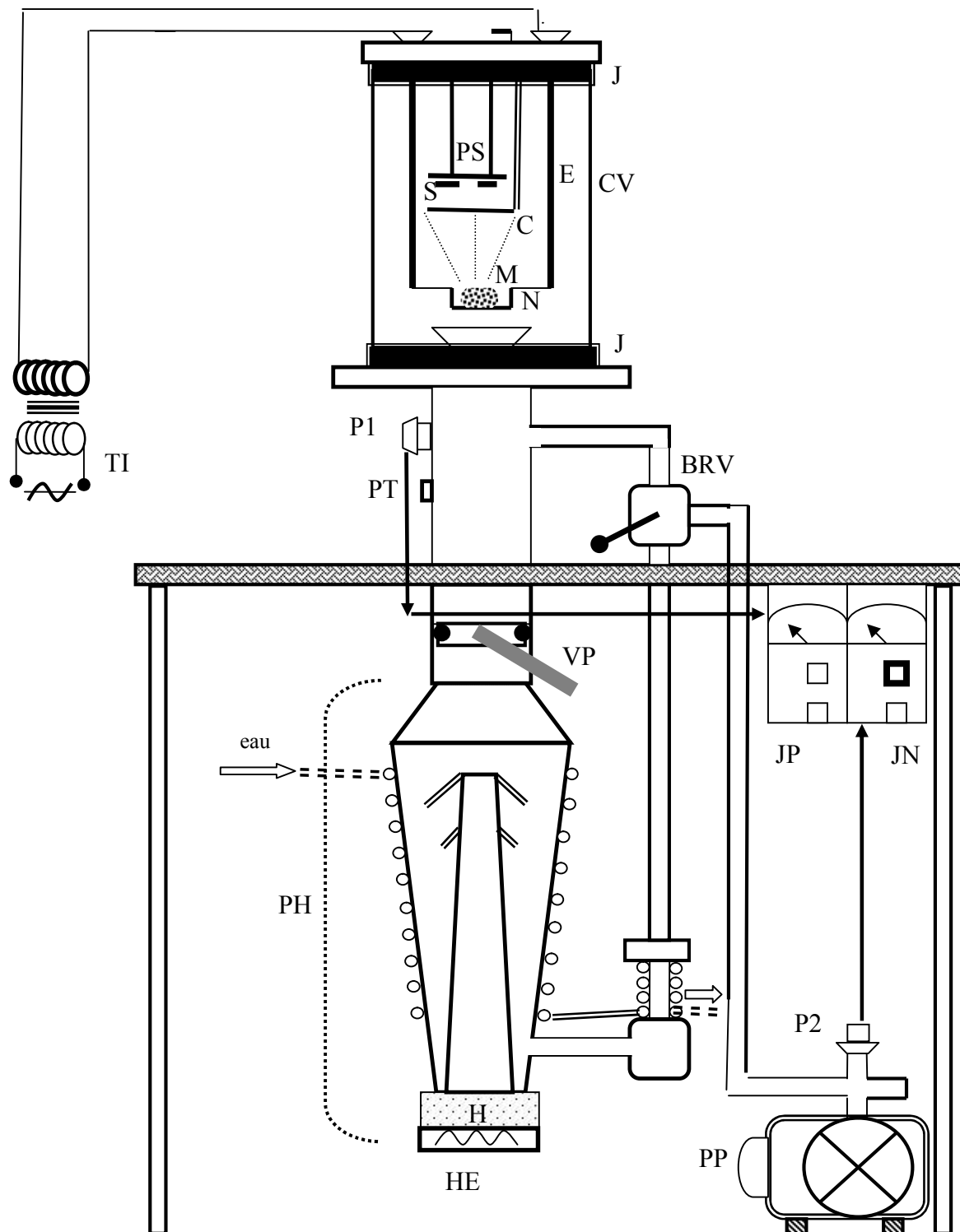


Fig. 1.1. : Vue en coupe de l'évaporateur.

N : creuset - M : matériau - CV : cloche en verre - E : électrodes - PS : porte substrat - S : substrat - C : cache mobile - J : joints - PT : prise de remise à la pression atmosphérique - VP : vanne papillon - BRV : vanne à 2 positions - PP : pompe à palettes - PH : pompe secondaire - P1 : jauge Pirani - P2 : jauge secondaire - JP : coffret jauge Pirani - JN : coffret jauge Pening - H : huile - HE : chauffage - TI : transformateur d'intensité.

l'enceinte. La pression atteinte dans ces conditions est proche de 10^{-6} mbar. On place ensuite la poudre constituée d'un mélange de fer et cobalt dans des proportions données

dans un creuset en tungstène enrobé d'alumine. Le cache est fermé. On ferme l'évaporateur et on procède de nouveau à la réalisation d'un vide secondaire jusqu'à l'obtention d'une pression limite de 7.10^{-7} mbar. On alimente le creuset en augmentant graduellement le courant en laissant à chaque fois le vide s'installer avant d'amorcer l'évaporation. Quand l'évaporation commence la pression de travail se stabilise à 2.10^{-5} mbar. On ouvre ensuite le cache et on laisse le matériau se déposer simultanément sur deux substrats, l'un en float-glass et l'autre en Si (100) pendant la durée désirée. Les substrats en silicium ont été utilisés tels qu'ils nous ont été fournis, donc ils sont oxydés. Par contre les substrats en verre sont lavés au trichloréthylène et à l'acétone et à l'alcool en dernière étape. Les échantillons préparés sont ensuite gardés sous vide. Les vitesses moyennes de dépôt déduites après la mesure, ex-situ, des épaisseurs des films réalisés (Cf chap.II) varient entre $1,7\text{\AA}/\text{s}$ et $7\text{\AA}/\text{s}$. Les vitesses de dépôt ont été choisies ainsi pour ne pas laisser le temps à la formation de couches d'impuretés, en l'occurrence des couches de N_2 , O_2 (ou de nitrure ou d'oxyde de fer ou cobalt) provenant des gaz résiduels dans l'enceinte. En effet, le temps de formation de ces couches est représenté en fonction de la pression minimale atteinte sur la figure I.2 [19]. Les dépôts avec des vitesses faibles nécessitent donc, pour éviter la contamination des films, un vide plus poussé qu'on ne peut réaliser avec une pompe à diffusion d'huile.

5. Conclusion

Nous avons élaborés par co-évaporation deux séries de couches minces $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ déposées sur des substrats en silicium monocristallin (100) oxydé et en verre (float-glass), en faisant varier les proportions de fer et cobalt. Ces échantillons ont été fabriqués à partir d'un mélange de fer et cobalt en poudre en choisissant à chaque fois les proportions des matériaux. L'évaporation du mélange a été effectuée par chauffage résistif direct d'un creuset en tungstène enrobé d'alumine qui contient la poudre. La pression de base est égale à 8.10^{-7} mbar et la pression de travail était fixée à 2.10^{-5} mbar.

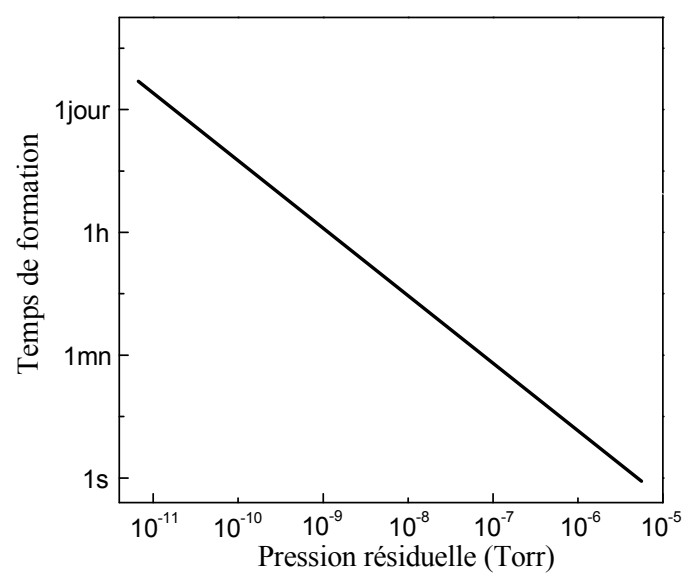


Fig. 1.2.: variation du temps de formation d'une couche de N_2 ou O_2 en fonction de la pression résiduelle.

Chapitre 2

Propriétés structurales

Propriétés structurales

1. Analyse de la composition

Lors de l'irradiation sous vide d'un matériau par un faisceau d'électrons, il se produit des interactions qui conduisent à l'apparition d'électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des électrons Auger, des photons lumineux et des photons X, la dimension du domaine d'interaction ou *poire* dépend de l'intensité du faisceau d'électrons incidents. Son volume est de l'ordre du $1\mu\text{m}^3$ quand l'énergie du faisceau d'électrons incidents est égale à 20KeV (fig. 2.1) [12, p 249], [20] L'obtention d'un bon rapport signal sur bruit est conditionnée par la profondeur de pénétration du faisceau de RX dans le matériau à explorer. Les rayons X résultants servent à la microanalyse de l'échantillon irradié. Ils sont détectés par une sonde Casting couplée au MEB (microscope électronique à balayage) inclinée à 45° par rapport au faisceau électronique incident. Le détecteur de cette sonde est un cristal de Si dopé au Li polarisé, refroidi avec son préamplificateur à l'azote liquide. Il possède une résolution suffisante pour séparer la raie K_α du reste de la distribution spectrale.

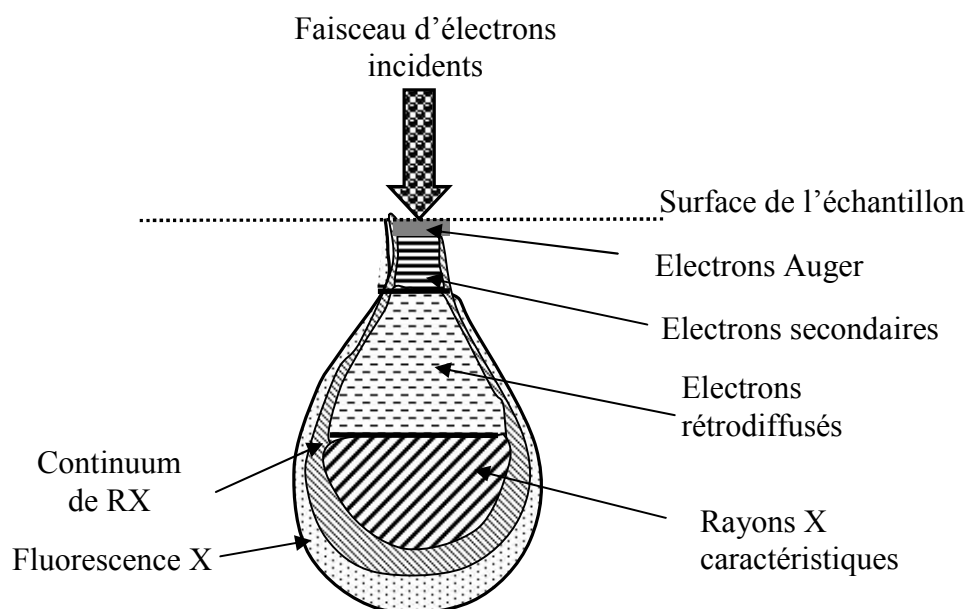


Fig. 2.1 : forme de la poire lors de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon montrant les diverses zones d'émission de rayonnements.

Cette technique de microanalyse (EDX ou EDS) est basée sur le comptage des photons X en fonction de leurs énergies à l'aide d'un analyseur multicanaux (MCA). La courbe obtenue est composée des diverses raies caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (fig.2.2). Elle est donc constituée par l'ensemble des spectres de ces éléments. En répertoriant ces raies et en évaluant leur hauteur ou leur surface, on remonte à l'identification de ces éléments et la détermination de leurs concentrations. Ce travail est effectué avec un logiciel qui tient compte des effets de matrice, de l'absorption, de la fluorescence et du processus de comptage des photons.

Le tableau (T.2.1) rassemble les résultats de cette quantification en pourcentages atomique et massique. Nous constatons, en plus des éléments déposés Fe et Co, la présence d'oxygène et de carbone. L'oxygène provient de la quantité d'air résiduel dans l'enceinte d'évaporation. En effet, le vide atteint par le groupe de pompage est de 8.10^{-7} mbar. La présence de carbone est inévitable car nous avons utilisé une pompe à diffusion d'huile pour faire le vide dans l'évaporateur. De plus, la chambre du MEB renferme une pression partielle de carbone car elle utilise également une pompe à diffusion d'huile pour arriver à une pression de travail de 10^{-5} mbar. Ajoutons encore que la remise à la pression atmosphérique de cette chambre, se fait à l'azote qui comporte des traces de carbone. Pour évaluer cette contribution en pourcentage d'oxygène et de carbone, nous avons procédé à l'analyse d'un cristal de Si trempé dans l'acide HF pour dissoudre la silice en surface. Les proportions trouvées pour ces deux éléments résultent uniquement de la contribution de la chambre du MEB (voir tableau T.2.1.). Ces proportions ont été alors défalquées des proportions de l'oxygène et du carbone obtenues pour chaque échantillon.

2. Diffraction de rayon X

2.2 Introduction

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. La gamme de longueur d'ondes des RX utilisés dans le domaine de la diffraction, est sensiblement [$0,7\text{\AA}$; $2\text{\AA}$]. Après leur découverte par W.C. Röntgen en 1895, ce fut Max Von Laue et ses collaborateurs Friedrich et Knipping à Munich qui réussirent en 1912 à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal. La technique a évolué très rapidement et les premières structures cristallines simples ont été déterminées un an après l'expérience de Laue, par W.H. et W.L. Bragg.

Aujourd'hui, les techniques d'utilisation des RX en physique des matériaux sont très sophistiquées et très variées : DRX et GIS, EXAFS, XMCD... [21]. Elles permettent la caractérisation structurale, stoechiométrique ou la quantification des matériaux composites dans l'échantillon à analyser ou d'étudier certaines propriétés magnétiques.

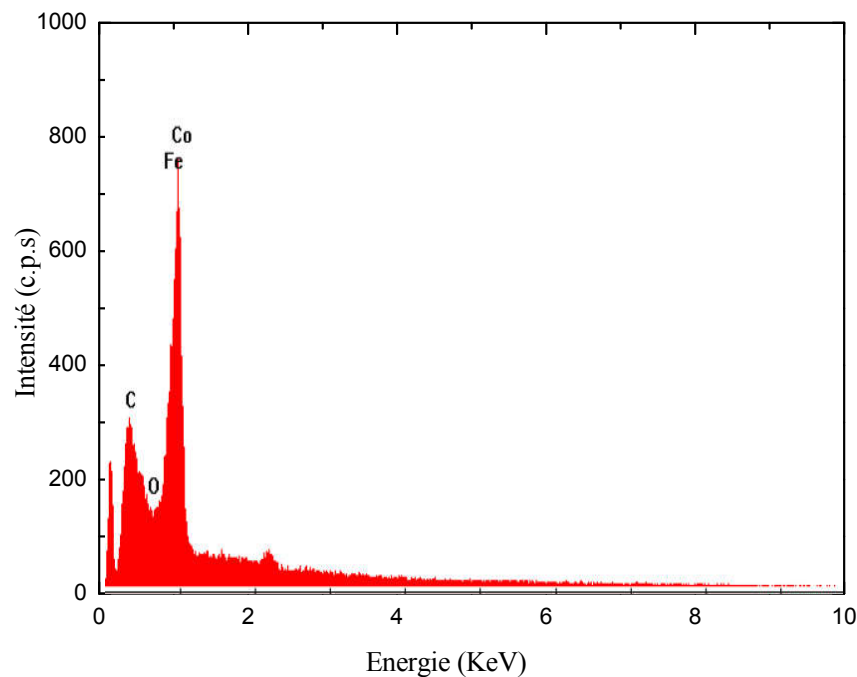


Fig. 2.2 : exemple de spectre EDX d'un échantillon $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{verre}$

2.2 Loi de Bragg

Sous l'effet des forces moléculaires les atomes se groupent pour former un solide. Pour minimiser l'énergie de cohésion, ces atomes (ou groupe d'atomes) forment un arrangement périodique à trois dimensions qui définit un réseau cristallin. Chaque point du réseau s'appelle nœud auquel est attaché un atome ou un groupe d'atomes (motif) et la plus petite cellule qui reproduit le cristal s'appelle maille. Les symétries autorisées pour ce réseau se classent en 32 groupes ponctuels qui définissent les 14 réseaux de Bravais pour 7 systèmes cristallins. Un plan qui passe par un ensemble de nœuds s'appelle plan réticulaire, indexé par les indices de Miller (h,k,l) . La direction perpendiculaire à un plan (hkl) est représentée par $\langle hkl \rangle$ [22].

Echantillon	Quantification en masse (%) Fe-Co-C-O				Quantification atomique normalisée (%) en Fe-Co	
	C	O	Fe	C o	Fe	C o
Si décapé	0.02	0.06	0	0	0	0
FeCo1412b	0.09	0.01	0.52	0.32	0.64	0.36
FeCo1712b	0.15	0.01	0.47	0.31	0.61	0.39
FeCo1712	0.18	0.01	0.49	0.26	0.66	0.34
FeCo1412	0.16	0.01	0.36	0.43	0.47	0.53
FeCo1712c	0.20	0.01	0.5	0.21	0.71	0.29
FeCo2612a	0.20	0.01	0.40	0.32	0.57	0.43
FeCo2903a	0.20	0.01	0.17	0.57	0.24	0.76
FeCo2903c	0.20	0.01	0.26	0.44	0.38	0.62
FeCo3003	0.20	0.02	0.21	0.51	0.3	0.7
Fe1712d	0.20	0.02	0.78	0	1	0
Co1312	0.20	0.01	0	0.79	0	1

T. 2.1 : composition des échantillons $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Si}$

Quand un cristal est irradié par un faisceau de rayon X, on obtient un faisceau réfléchi (diffracté) dans des directions bien déterminées. Le faisceau réfléchi résulte de la diffusion cohérente (diffusion sans changement de longueur d'onde) et élastique qui se produit lorsque les rayons X incidents interagissent avec les atomes. En approximant le rayonnement incident à des ondes planes de longueur d'onde λ , la condition d'obtention des interférences constructives entre les ondes réfléchies par une famille de plans réticulaires (hkl) donnés est de vérifier que la différence de marche est un multiple entier de longueur d'onde, ce qui est traduite par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{ou} \quad 2d \sin \theta = \lambda \quad \left(d \geq \frac{\lambda}{2} \right)$$

d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans adjacents (hkl).

θ : angle d'incidence compté par rapport à la surface.

n : entier donnant l'ordre de diffraction.

La deuxième formule est obtenue pour la famille de plans équivalents. La figure 2.3. donne une illustration de la loi de Bragg qui montre que les plans réticulaires donnant réflexion (ou plans de Bragg) se comportent comme des miroirs sélectifs.

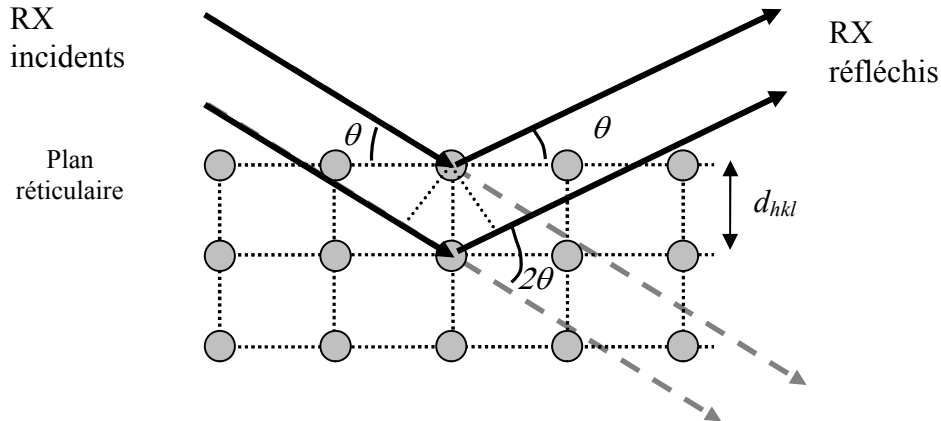


Fig. 2.3 : illustration de la loi de Bragg

2.2 Intensité diffractée par un cristal

L'intensité diffractée par un matériau dépend de plusieurs facteurs :

Un rayonnement X non polarisé est diffusé par les électrons. Il faut donc introduire un terme de polarisation P dans l'expression de l'intensité diffractée. Ce facteur est, en général, groupé avec le facteur de Lorentz Lp , qui caractérise la géométrie du montage. L'intensité diffractée doit être également multipliée par le facteur D de Debye qui décrit les pertes en intensité à cause des vibrations atomiques dues à l'agitation thermique et par un facteur A qui tient compte de l'absorption du rayonnement par la matière.

Expérimentalement, on constate que certains pics de diffraction prévus par la loi de Bragg, sont éteints, c'est-à-dire, la loi de Bragg est nécessaire mais pas suffisante. En effet, il faut tenir compte de certains atomes diffuseurs qui sont situés hors du plan de Bragg. L'intensité diffractée, normalisée à l'unité de volume, est donc proportionnelle au carré du module du facteur de structure F_{hkl} qui tient compte des positions des atomes dans une maille conventionnelle, soit : [23].

$$I_{hkl} = kn_{hkl}LPAD|F_{hkl}|^2$$

où k un facteur d'échelle et n_{hkl} un facteur de multiplicité de la raie.

3. Méthodes expérimentales de DRX

3.1. Méthode de Van Laue

Dans la méthode de Laue l'échantillon, maintenu fixe, est irradié par un faisceau polychromatique de rayon X. Le diagramme de diffraction enregistré sur un film est constitué d'une série de taches correspondant aux traces des faisceaux diffractés sur le film. Cette méthode permet une détermination rapide de l'orientation et de la symétrie du cristal [24]. La méthode Laue est également utilisée pour étudier les imperfections cristallines et l'orientation des cristaux dans les expériences de physique de l'état solide

3.2 Méthodes des poudres

L'échantillon à analyser est broyé en poudre et placé au centre d'une chambre de Debye-Scherrer où il est irradié par un pinceau monochromatique de RX. L'orientation aléatoire des grains donne une variation spatiale presque continue de l'angle d'incidence du faisceau de RX [24, p192]. Les faisceaux diffractés de formes coniques selon la loi de Bragg, imprègnent des traces sous formes d'arc sur des films sensibles plaqués contre la face latérale interne de la chambre. On procède ensuite à l'enregistrement des formes des pics de diffractions à l'aide d'un densimètre. Le spectre obtenu sera dépouillé à l'aide des fiches ASTM (American Society for Testing Materials) ou JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard).

3.3 Description d'un diffractomètre

Un diffractomètre est un dispositif de diffraction de RX, composé essentiellement de trois parties : une source de rayon X, un goniomètre au centre duquel sera placé l'échantillon à analyser, le détecteur et éventuellement un cristal monochromateur ou un filtre et des fentes.

La source : habituellement au laboratoire, la source de rayonnement X est un tube scellé à anode (anticathode) fixe. Sous l'impact du bombardement de l'anticathode par un faisceau d'électrons provenant de la cathode, un rayonnement X est émis et qui est composé d'un rayonnement à spectre continu « Bremsstrahlung » dû au freinage des électrons dans la matière de l'anticathode et un rayonnement à spectre discret « spectre de raies » qui résulte de la réorganisation des électrons pour combler les lacunes des couches profondes des atomes, causées par éjection de leurs électrons par choc avec l'électron incident. Ce rayonnement caractéristique de l'anticathode présente un spectre discret et les intensités des raies principales sont nettement plus grandes que l'intensité

du Bremsstrahlung qui, dans la plupart des cas, est considéré comme un bruit de fond. Le choix de l'anticathode détermine donc la longueur d'onde du rayonnement X émis. On utilise, par exemple, des tubes à anticathode en Cu, répandue pour sa raie K_α ($\lambda=1,5412\text{\AA}$) qui convient à la l'analyse d'un grand nombre de matériaux, à anticathode de Co ($\lambda=1,7889\text{\AA}$), utilisée pour l'études des alliages de Fe et Co car elle minimise la fluorescence, à anticathode de W ($\lambda=1,5416\text{\AA}$) caractérisée par un Bremsstrahlung intense, appliquée pour l'obtention d'un spectre polychromatique (méthode de Laue). La monochromatisation du faisceau est réalisée ensuite en sélectionnant une raie par filtrage ou après sa diffraction sur un cristal monochromateur. Dans les diffractomètres usuels, les détecteurs les plus répandus sont les compteurs à scintillation ou les compteurs scellés à gaz. Dans des diffractomètres plus sophistiqués, on utilise des détecteurs semi-conducteurs, par exemple, du type Si(Li) refroidis à l'azote liquide, qui possède une résolution suffisante pour séparer la raie K_α du reste de la distribution spectrale. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Des diffractomètres plus performants utilisent comme actuellement des détecteurs à localisation qui peuvent enregistrer simultanément le faisceau diffracté dans un intervalle angulaire de 10° environ. Ces nouveaux détecteurs appelés « accélérateurs » présente l'avantage de réduire le temps d'enregistrement.

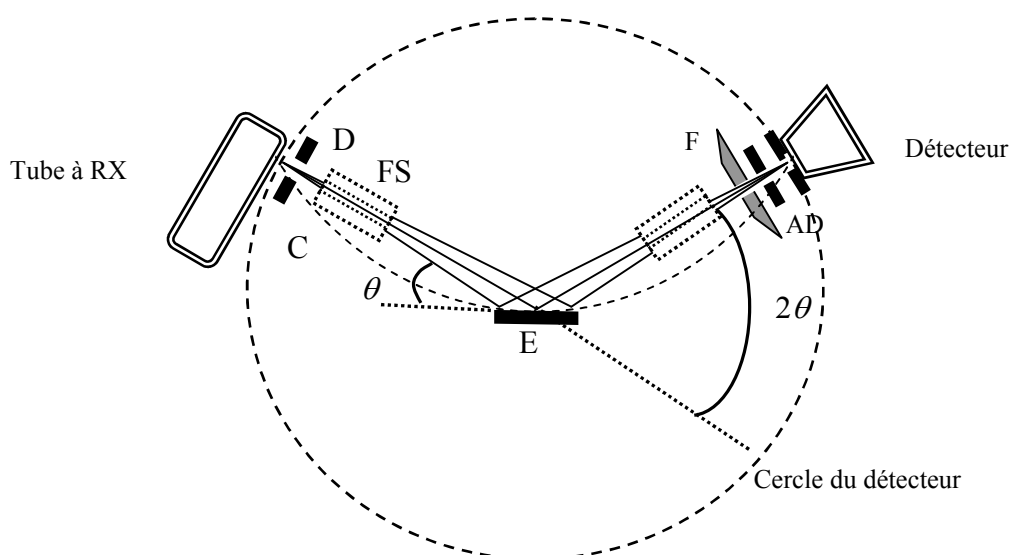


Fig. 2.3. : Schéma simplifié d'un diffractomètre
(F : filtre, D : fente de divergence, E : échantillon, AD : fente antidi diffusion,
FS : fentes de Soller, θ : angle d'incidence, C : cercle de focalisation).

3.4 Description de la géométrie ($\theta/2\theta$)

Dans cette géométrie dite de Bragg -Brentano, le faisceau de RX incident tombe sur la surface de l'échantillon à analyser, sous un angle θ et le rayonnement diffracté est détecté dans la direction de la réflexion spéculaire, c'est-à-dire la direction formant un angle 2θ avec la direction du faisceau incident [23, p 127]. Ce mode de détection ($\theta/2\theta$) est utilisé quand l'échantillon à analyser possède des plans de Bragg sensiblement parallèles à sa surface.

Dans la configuration ($\theta/2\theta$), la direction du faisceau incident est fixe. L'échantillon placé sur la platine d'un goniomètre, effectue une rotation uniforme avec une vitesse angulaire égale à la moitié de la vitesse angulaire du détecteur. Au cours de cette rotation, la fente du tube à RX et la fente du détecteur se déplacent sur un cercle presque tangent à l'échantillon, appelée cercle de focalisation (ou cercle de Rowland). La divergence horizontale du faisceau est contrôlée par des fentes d'entrée et sortie du diffractomètre pour ne pas enregistrer le rayonnement qui provient du support de l'échantillon. La divergence verticale est délimitée par des fentes de Soller primaires (ensemble de lames parallèles absorbantes en cuivre) et la diffusion du rayonnement diffracté est également délimitée par des fentes de Soller secondaires.

3.4. Description de la géométrie GIS ou $\Omega/2\theta$

Dans le cas où le film à analyser présente des cristallites (ou grains) dont les plans de Bragg sont perpendiculaires à la surface de l'échantillon, on utilise la géométrie de Semann-Bohlin. Dans ce mode de détection appelé GIS (de grazing incident X-ray scattering), le faisceau de RX tombe sur un échantillon maintenu fixe, sous une incidence rasante Ω (quelques degrés) alors que le détecteur se déplace sur le cercle de focalisation pour enregistrer les pics de diffraction relatifs aux cristallites. Cette géométrie est très sensible que la géométrie ($\theta/2\theta$), notamment pour les couches très minces, car le volume de matière exploré est plus grand à cause de la longueur de pénétration du faisceau dans le film, qui est inversement proportionnelle à $\sin^2\Omega$.

Tous les diffractomètres sont automatisés et permettent l'enregistrement de l'intensité du faisceau diffractée en fonction de l'angle 2θ . L'opérateur fixe le pas d'incrément de la rotation du goniomètre et le taux de comptage des photons X.

4 *Epaisseur et rugosité des films*

La courbe de réflectivité d'un faisceau parallèle de RX tombant sur une couche mince de Co déposée sur du Si(100), est représentée sur la figure 2.4, en fonction d'une incidence rasante θ proche de l'angle critique (limite). Cette courbe a été enregistrée en irradiant l'échantillon avec la raie K_α du Co ($\lambda=1,7889\text{\AA}$). Après le plateau de la réflexion totale subie par le faisceau incident car le milieu ambiant a un indice de réfraction légèrement supérieur à l'indice du milieu ambiant (air), la courbe présente des oscillations périodiques. Ces oscillations sont les franges de Kiessig qui résultent de l'interférence des faisceaux réfléchis par l'interface (air/film) et par l'interface (film/substrat) (fig. 2.5.). En assimilant ces faisceaux comme des ondes planes et harmoniques, ces interférences seront constructives si la différence de marche ($n(IJL)-IK$), est un multiple entier p de la longueur d'onde λ .

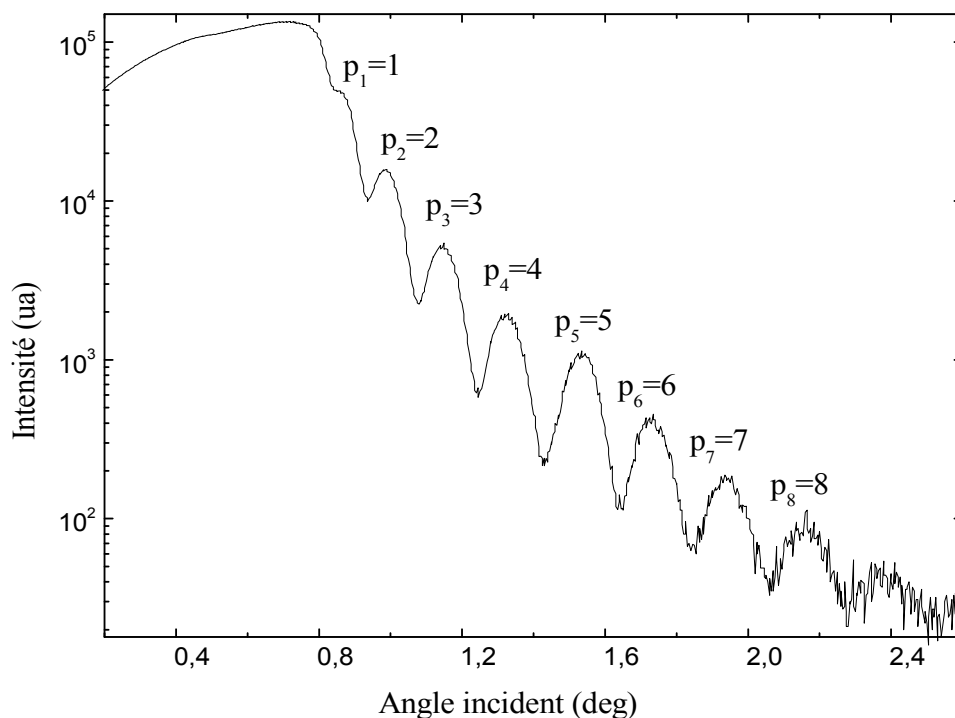


Fig. 2.4. : réflectivité d'une couche mince de cobalt irradiée en incidence rasante par un faisceau de rayons X.

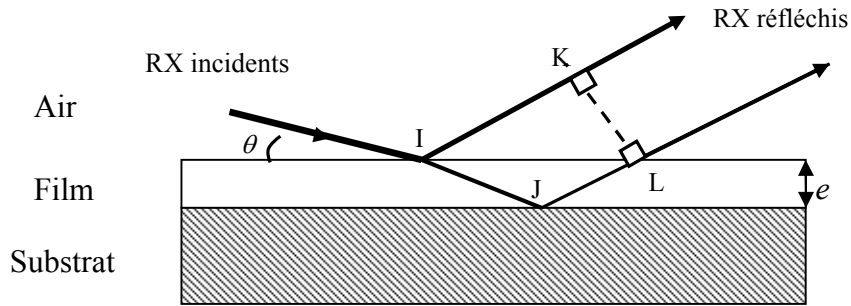


Fig. 2.5 : réflexion d'un faisceau de rayons X par une couche mince

D'après le schéma de la figure (2.5), on a établi alors :

$$2e\sqrt{\tilde{n}^2 - \cos^2 \theta} = p\lambda$$

Avec e est l'épaisseur de la couche de Co et $\tilde{n} = (1-\delta) - i\beta$ est son indice de réfraction.

Si on néglige le coefficient d'extinction β devant le terme de réfraction δ , on déduit :

$$\sin^2 \theta \approx \frac{p^2 \lambda^2}{4e^2} + 2\delta$$

L'ordre $p=1$ est situé juste après le plateau de la réflexion totale. La pente de la droite $\sin^2 \theta$ en fonction de p^2 permet de déduire l'épaisseur « e » et l'ordonnée à l'origine donne 2δ (fig.2.6). La régression linéaire donne :

$$e = 403 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \delta = 2,67 \cdot 10^{-5}$$

La valeur trouvée pour δ est proche de la valeur tabulée.

Les spectres de réflectivité sont simulés à l'aide d'un programme qui utilise la méthode récursive pour un choix convenable des constantes optiques, des paramètres géométriques de l'échantillon et des rugosités σ_i des diverses interfaces [25]. Les résultats obtenus pour trois échantillons Fe, Co et FeCo/Si sont rassemblés dans le tableau (T.2.2).

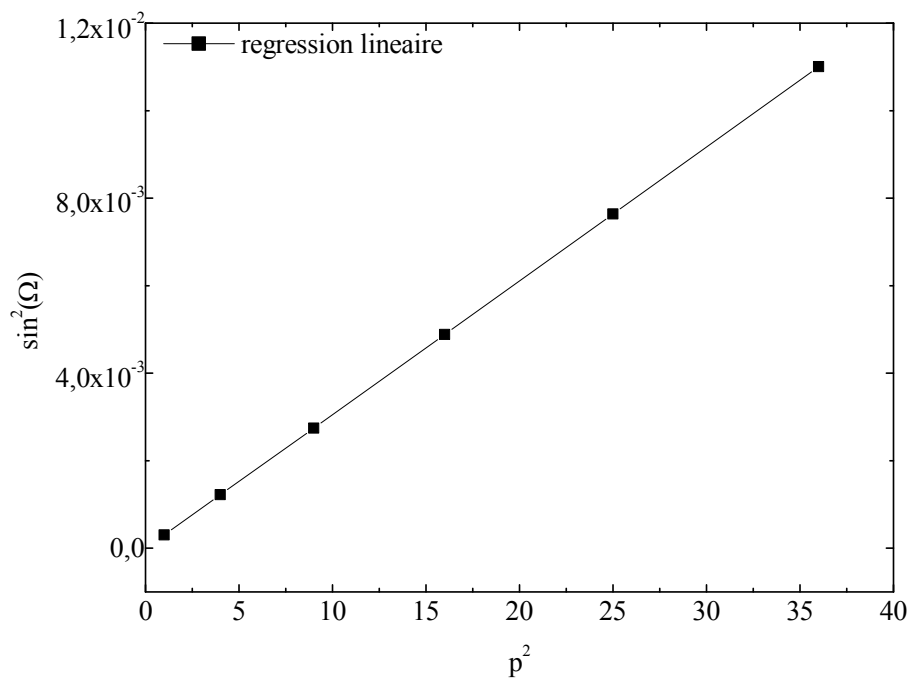


Fig. 2.6. : régression linéaire de $\sin^2 \Omega$ en fonction de l'ordre p d'interférence.

Echantillon	Epaisseur (Å)	Coefficient d'extinction β (.10 ⁻⁵)	Terme de réfraction δ (.10 ⁻⁵)	Rugosité (Å)	
				air/film	film/substrat
Co/Si	400	0.079	2.386	20	4
Fe ₃₈ Co ₆₂ /Si	827	0.067	2.733	23	21
Fe/Si	250	0.06	2.685	19	4

T.2.2 : paramètres optiques et géométriques de quelques échantillons.

5 . Le spectre DRX

5.1 . Diagramme des phases

Le diagramme des phases d'un matériau décrit, en fonction de la température, les types d'arrangements atomiques, ou phases, qui constituent un matériau. Les modifications constatées dans certaines propriétés physiques sont étroitement liées aux changements de phases. Le diagramme de phase de l'alliage $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ est représenté sur la figure 2.7. [1, p 15], [26]. Ce diagramme extrapolé à la température ambiante montre que :

- pour des concentrations très riches en fer : $x > 75\%$, le composé a une structure cubique centré, qui est la phase α du fer

- pour des concentrations de fer : $28\% < x < 85\%$, le système cristallise dans la phase appelée B2 qui s'identifie à la structure de CsCl pour $x=50\%$. Cette structure est composée de deux sous-réseaux cubiques simples : un sous-réseau Fe et un sous-réseau Co, décalés l'un par rapport à l'autre de la moitié de la grande diagonale, ou encore on peut représenter cette structure comme un système cubique simple avec la motif : Co(0,0,0) et Fe($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

- quand on s'écarte de cette structure qui a les mêmes concentrations atomiques en Fe et Co, certains atomes Fe (respectivement Co) se placent en positions anti-sites et peuvent constituer des zones riches en Fe (respectivement en Co), conduisant à une structure légèrement désordonnée.

- le cobalt pur ($x=0$) cristallise dans la phase ε (hc) et devient biphasé $\varepsilon + \gamma$ (cfc) dans un petit domaine de concentrations de fer autour de $x=5\%$.

L'alliage présente en suite une phase γ jusqu'à $x=10\%$ et pour les concentrations complémentaires l'alliage est biphasé présentant une structure : $\gamma + \alpha$.

Dans les spectres de diffraction, il n'y aura pas de raie de sur structure car les facteurs de formes f_{Fe} et f_{Co} des deux éléments Fe et Co sont très rapprochés. Par exemple, pour la phase B2, les facteurs de structures sont :

$$F(hkl) = f_{Co} + f_{Fe} e^{-i\pi(h+k+l)}, \text{ pour la phase ordonnée,}$$

$$F(hkl) = f_e \left(1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right) \quad \text{avec} \quad f_e = x f_{Fe} + (1-x) f_{Co}, \text{ pour la phase désordonnée,}$$

qui oscillent entre 0 (car $f_{Co} - f_{Fe} \approx 0$) pour une somme impaire des indices (hkl) et $2f_e \approx 2f_{Fe} \approx 2f_{Co}$ si cette somme est paire.

5.2 Texture

Les spectres DRX des deux séries $Fe_xCo_{1-x}/\text{verre}$ et $Fe_xCo_{1-x}/\text{Si}(100)$ ont été enregistrés en mode $\theta/2\theta$ avec un diffractomètre à anticathode de cuivre de marque Philips, du CRNA (fig. 2.8 et 2.9). L'angle θ varie avec un pas $0,02^\circ$ et le temps de comptage est fixé à 0,5s. Ce diffractomètre utilise un détecteur à gaz. Pour indexer les pics, nous avons utilisé les fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard). L'identification des plans diffractants (hkl) correspondant à chaque pic est déduite en simulant d'abord son profil et en comparant ensuite sa position angulaire et son intensité avec celles fournies par les fiches JCPDS.

La série déposée sur Si(100) montre un doublet à $2\theta = 58,69^\circ$ correspondant aux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre, diffractées par les plans (311) du silicium. Le rayonnement incident comporte donc les deux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. En général, les deux séries de couches minces présentent deux pics de diffractions situés autour de $2\theta = 44^\circ$ et $2\theta = 82^\circ$.

Pour dépouiller le spectre DRX de nos échantillons, nous avons simulé les pics de diffraction par des fonctions pseudo-Voigt, du type :

$$PsV(\theta) = \mu L(\theta) + (1 - \mu)G(\theta)$$

où $L(\theta)$ est la fonction de Lorentz et $G(\theta)$ la fonction de Gauss. μ est le facteur de forme, un paramètre qui indique le pourcentage de la contribution du profil lorentzien à la forme de raie globale. Le pourcentage de la contribution du profil gaussien est alors $(1-\mu)$. La simulation de chaque pic a été effectuée avec le logiciel « origin » en soustrayant d'abord le bruit de fond. Les deux courbes sont centrées sur la même valeur z_c qui indique la position 2θ du pic. Le meilleur ajustement de la courbe calculée sur la courbe expérimentale donne le facteur μ , les largeurs et les aires des deux profils et le centre z_c .

Du point de vue physique, le profil lorentzien décrit un élargissement homogène engendré par la diffusion des grains (cristallites) et le profil gaussien décrit un élargissement inhomogène engendré par les microcontraintes présentes dans la couches. Les calculs montre que :

- Les deux pics du spectre DRX relatifs à la couche de cobalt seule ($x=0$) ont été simulés, chacun avec un seul profil $PsV(2\theta)$ indiquant l'existence d'une seule phase. D'après les fiches JCPDS, le premier pic $44,85^\circ$ correspond aux plans (002) de la structure hc, loin du pic (111) de la structure cfc. Le deuxième pic situé à $83,82^\circ$ confirme la structure hc pour les plans (103).

- Pour les échantillons Fe_xCo_{1-x} ($x=0,24$ et $x=0,3$), le meilleur ajustement des courbes calculées avec les courbes expérimentales, est obtenu avec deux profils $PsV(2\theta)$ pour chaque pic de diffraction. Ceci qui montre, en conformité avec le diagramme des phases (fig. 2.7), l'existence de deux phases : la phase γ (cfc) et la phase α (cc). Les aires des pics montrent que la quantité d'atomes cristallisant dans la phase γ est plus faible pour le deuxième échantillon ($x=0,3$).

- Pour les échantillons $Fe_xCo_{(1-x)}$ avec ($0,3 < x < 0,71$), les deux pics de diffraction ont été simulés séparément avec un seul profil $PsV(2\theta)$. Il n'existe donc qu'une seule

phase cubique simple comme expliqué au § 5.1. L'identification des pics de diffraction à l'aide des fiches JCPDS, montre que le premier pic situé proche de $44,5^\circ$ correspond aux plans (110). Quant au deuxième pic, situé proche de $82,5^\circ$, correspond aux plans (211).

- Les deux pics relatifs à la couche de fer seule ($x=1$) ont été simulés séparément avec une seule fonction $PsV(2\theta)$ ce qui justifie l'existence d'une seule phase cristalline, la phase habituelle α du fer. D'après les fiches JCPDS, le premier $44,82^\circ$ pic correspond aux plans (110) et le deuxième pic $81,98^\circ$ correspond aux plans (211) de la structure cc.

Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la concentration de fer augmente dans les échantillons, le deuxième pic se déplace de sa position ($84,19^\circ$) pour le cobalt hc(103), vers sa position $81,61^\circ$ pour le fer cc(211).

Finalement le paramètre de maille a déduit à partir de la loi de Bragg et pour une structure cubique est représenté sur les figures 2.10.a et b. La courbe est extrapolée pour la couche de cobalt où a est calculé en prenant le rapport c/a du massif. L'allure montre que a augmente brusquement en fonction de x à partir de la valeur du paramètre de maille du cobalt (pur) pour se stabiliser autour de la valeur du paramètre de maille du fer (pur). Les valeurs obtenues pour la paramètre de maille sont analogues à celles de la référence 1, (p. 192).

5.3 Largeur des pics

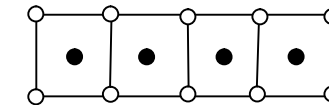
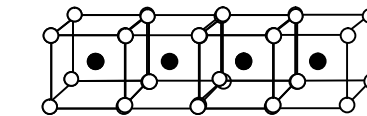
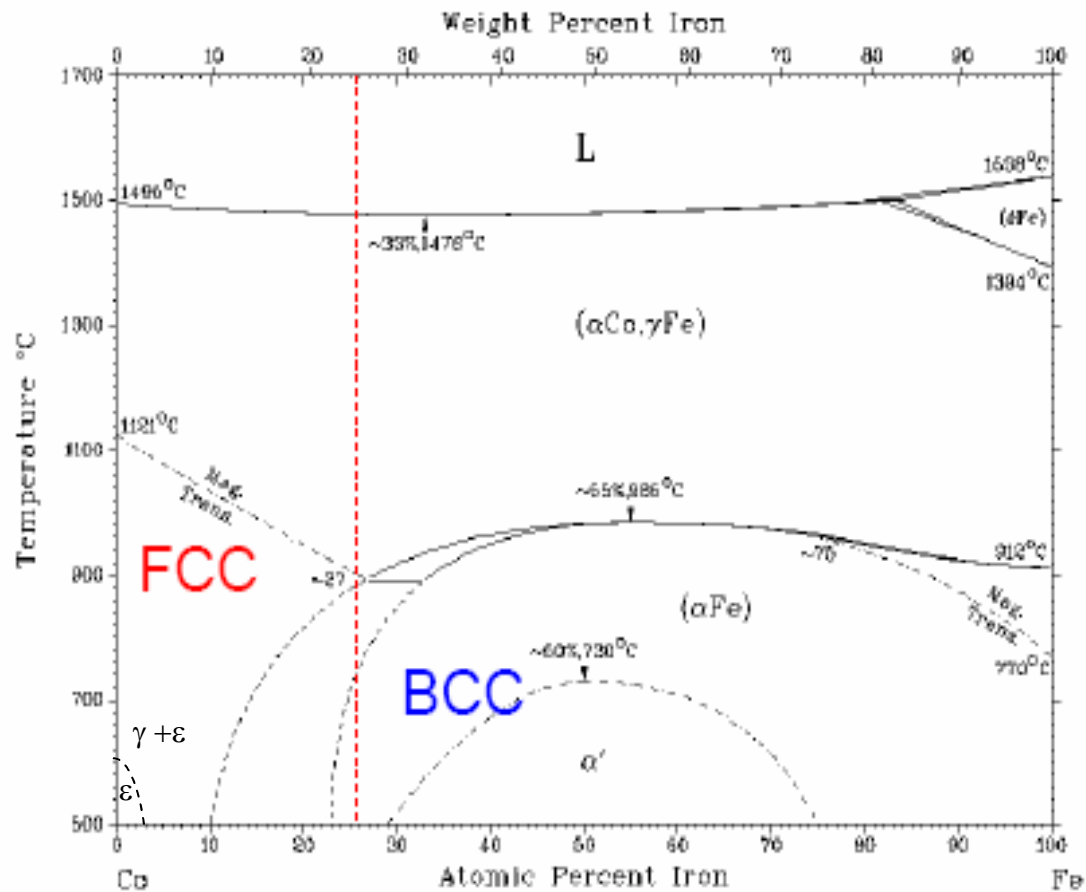
La loi de Bragg donne des positions nettes des pics de diffraction correspondant à un faisceau de RX réfléchi parfaitement parallèle. Cependant, beaucoup de causes contribuent à la divergence du faisceau réfléchi, qui auront pour effet de donner un élargissement à ces pics. Le pic de diffraction est défini par sa forme, sa taille par rapport à la ligne de fond continu et sa largeur à mi-hauteur. La largeur des pics est due aux causes suivantes :

a/ effet des contraintes : quand une contrainte est appliquée au cristal elle engendre une déformation $\varepsilon = \Delta d / d$ où d est la distance interréticulaire. En différentiant la loi de Bragg, on aboutit à un élargissement angulaire du pic :

$$\Delta_c(2\theta) = 4\varepsilon \cdot \tan \theta$$

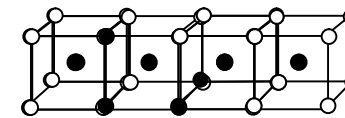
Dans un film, il y a une répartition de contraintes (microcontraintes) qui contribuent à un élargissement inhomogène (donc gaussien) du pic.

• CoFe Phase diagram



● Fe ○ Co

Phase B₂ ordonnée



Phase B₂ désordonnée

Fig. 2.7. : diagramme de phase des l'alliage Fe_xCo_{1-x}

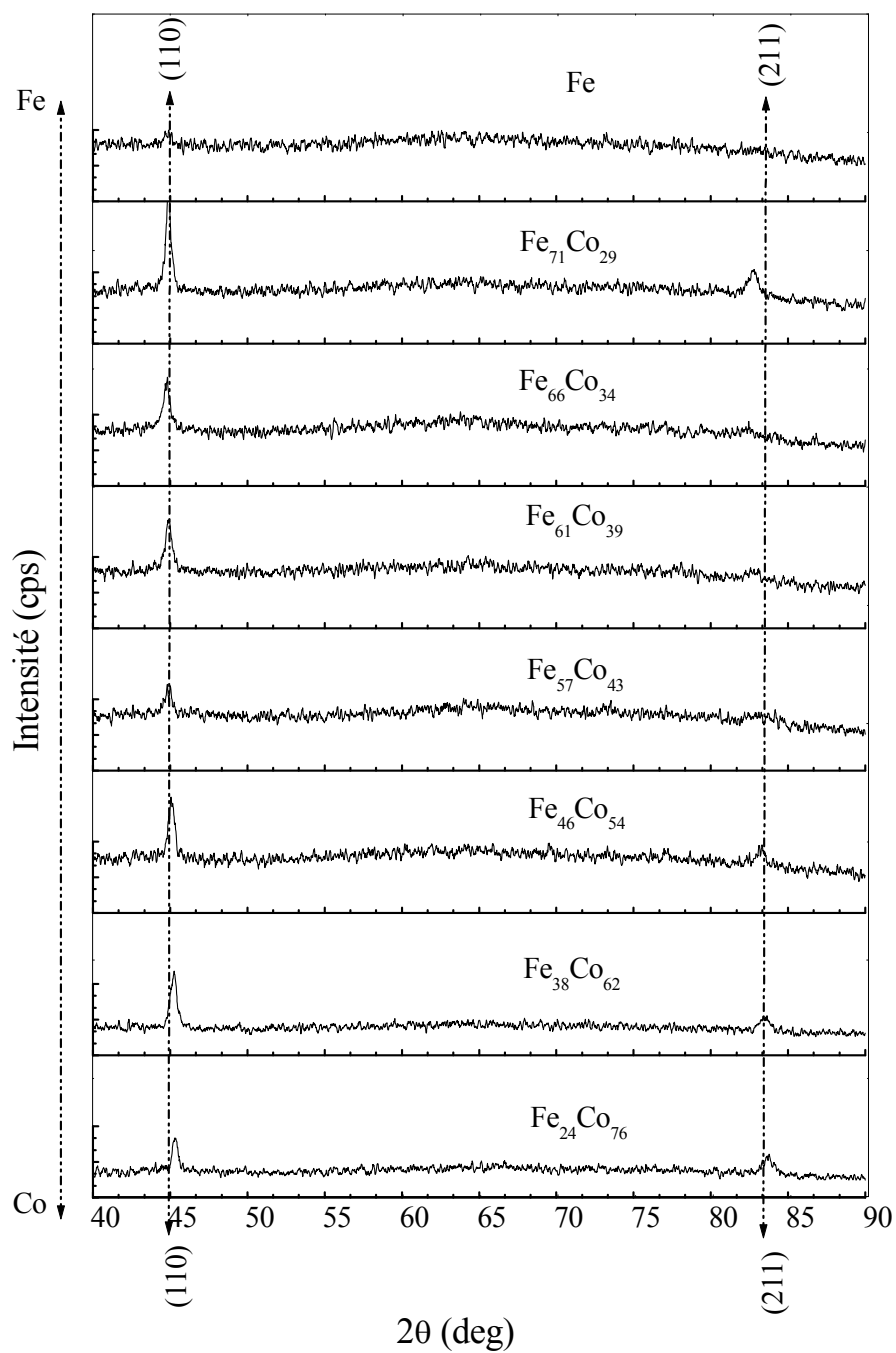


Fig. 2.8 : spectres DRX des couches $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Verre}$

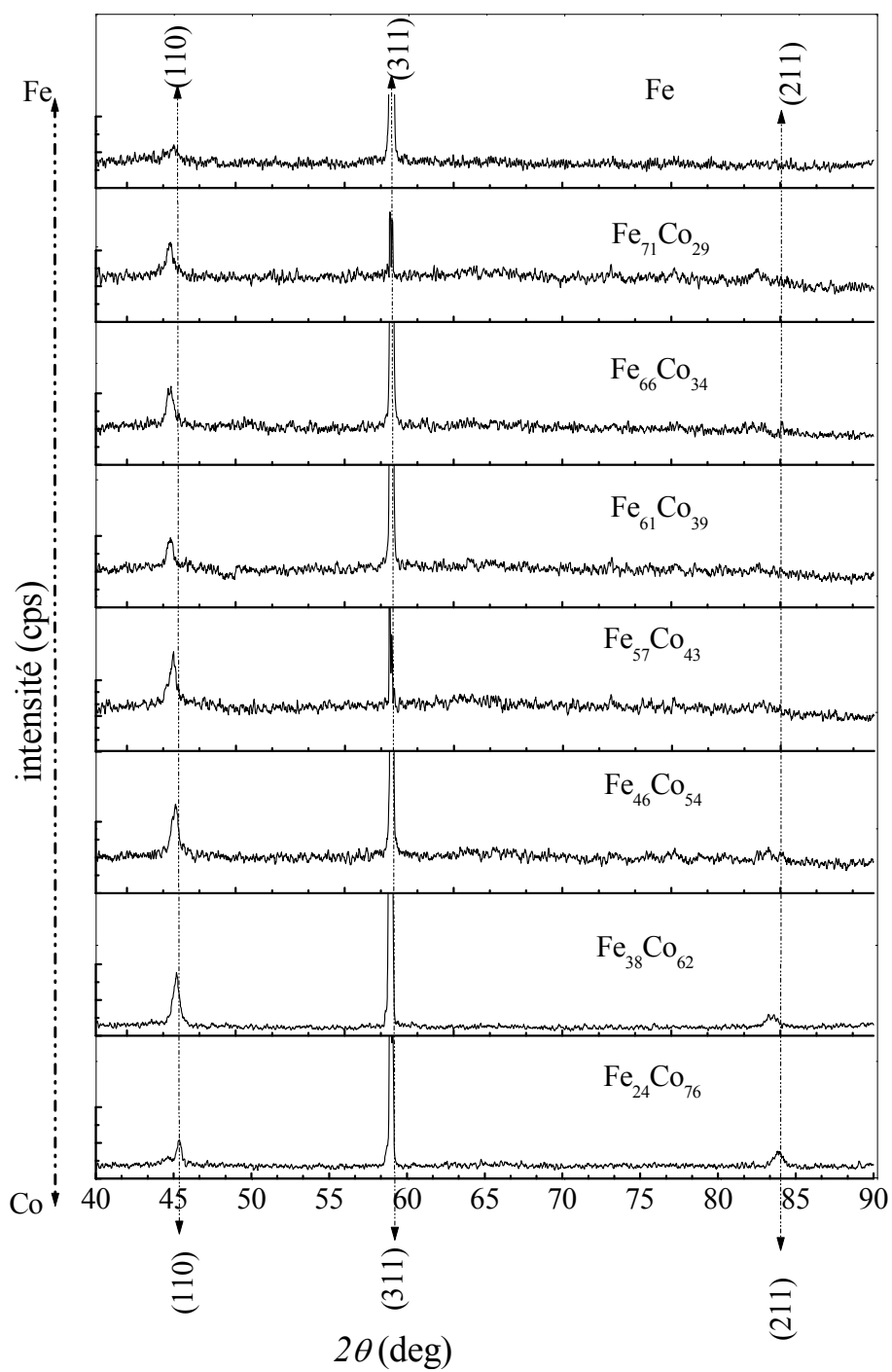


Fig. 2.9 : spectres DRX des couches $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Si}(100)$

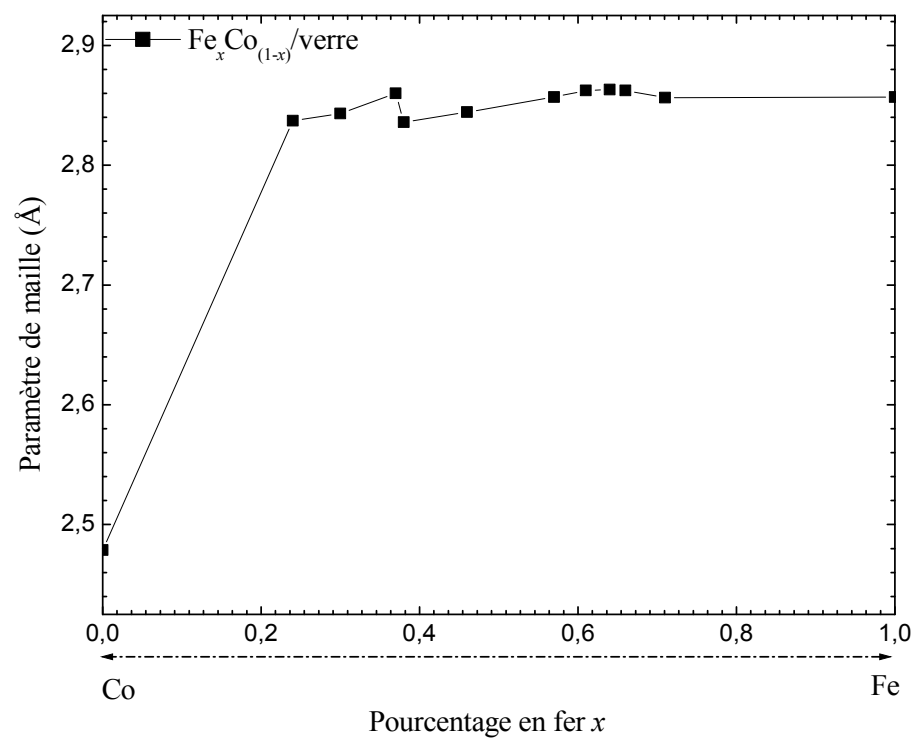
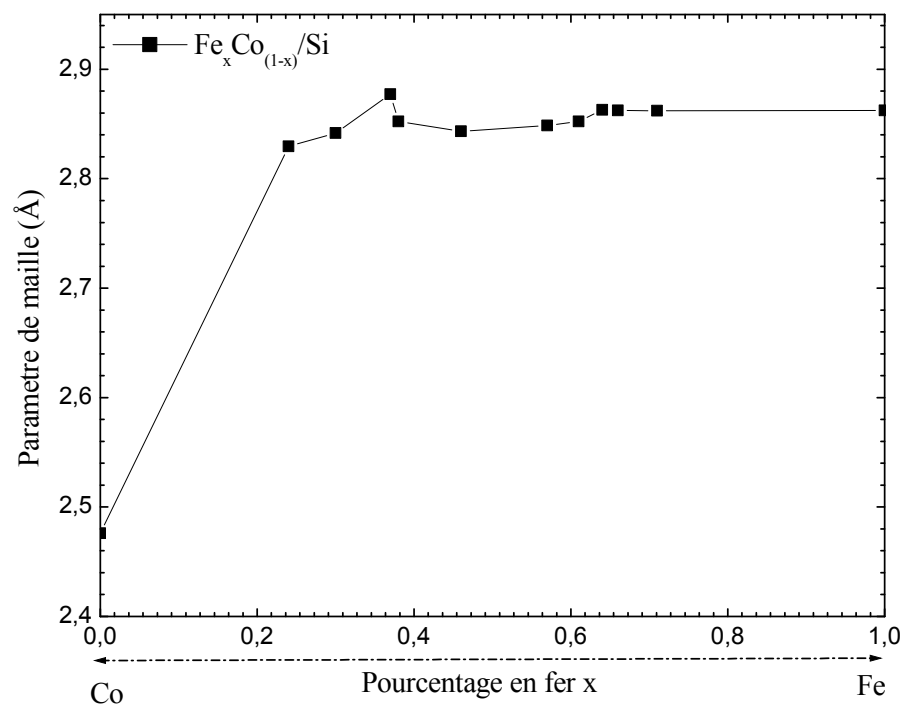


Fig. 2.10. : évolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage x de fer
(a - $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Si}$; b - $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{verre}$)

b/ effet de taille : une cristallite (ou grain) de taille D contribue par diffraction à un élargissement angulaire $\Delta\theta_g$ du pic. Si on assimile les grains à des obstacles diffractants identiques et alignés perpendiculairement aux plans de Bragg, l'intensité diffractée est analogue à celle obtenue avec un réseau optique, c'est-à-dire, elle est égale à l'interférence de toutes les ondes individuelles issues des grains, modulé par la figure de diffraction relative à un grain. La largeur du pic est donc celle d'un maximum principal. Le résultat déduit constitue la formule de Scherrer [27] :

$$\Delta\theta_g (rd) = \kappa \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

D est la dimension du grain dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) de Bragg diffractant dans la direction 2θ et κ est le paramètre dépendant de la forme du grain. Il est proche de l'unité pour des grains sphériques.

c/ effet de l'instrument (diffractomètre) : la contribution instrumentale $\Delta\theta_l$ à la largeur du pic dépend de la monochromaticité du faisceau de RX et des caractéristiques du diffractomètre (largeur des fentes, rayon de courbure des miroirs...) et de l'épaisseur de l'échantillon. On peut la déterminer expérimentalement en enregistrant, par exemple, le spectre DRX d'un échantillon sans contraintes et composé de grosses cristallites pour réduire la largeur de ses pics de diffraction uniquement à la contribution instrumentale.

5.4 La taille de grain

Du fait que nous enregistrons une intensité, la largeur d'un pic $\Delta(2\theta)$ de diffraction à mi-hauteur, est la moyenne quadratique, au lieu d'une moyenne simple, des contributions précédemment citées $\Delta_g(2\theta)$, $\Delta_c(2\theta)$ et $\Delta_l(2\theta)$, soit :

$$\Delta(2\theta)^2 = \Delta_g(2\theta)^2 + \Delta_c(2\theta)^2 + \Delta_l(2\theta)^2$$

L'analyse du spectre d'un échantillon standard de silicium monocristallin, avec le même diffractomètre, a donné : $\Delta\theta_l = 0.015^\circ$. Cette contribution sera directement retranchée à la largeur expérimentale du pic.

Si on dispose de plusieurs pics de diffraction pour les mêmes grains (comme pour la méthode des poudres), la pente de la droite $[\Delta(2\theta)^2/\tan^2(\theta)]$ en fonction de $[1/\sin^2(\theta)]$ et son ordonnée à l'origine donnent la taille des grains et la déformation.

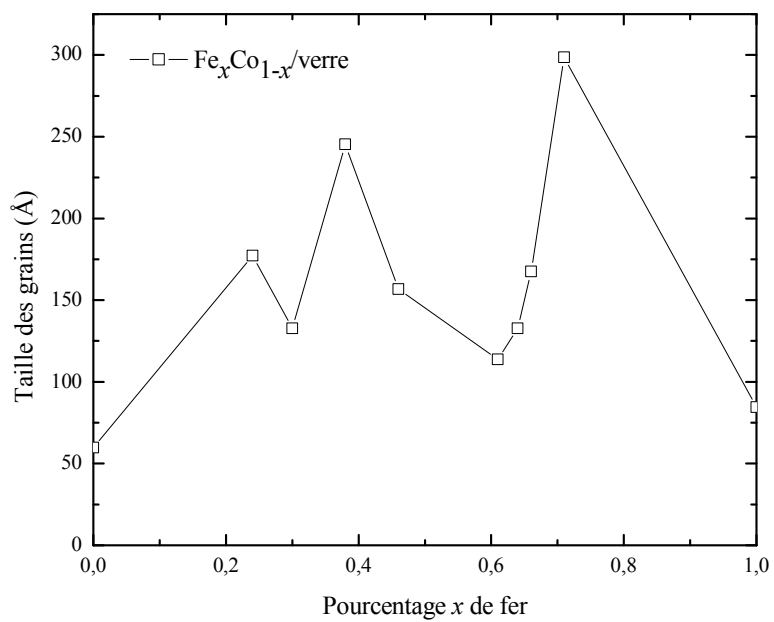
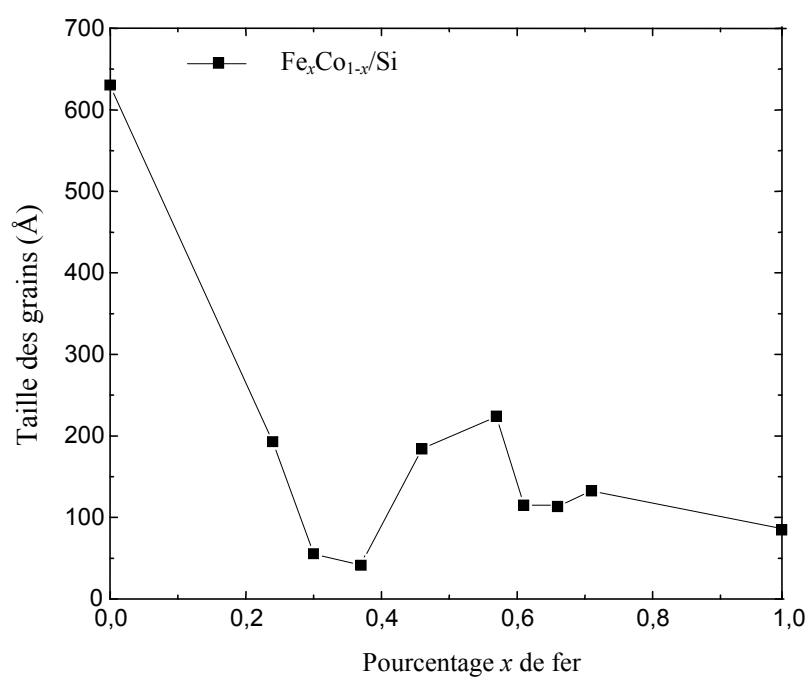


Fig.2.11.b : variation de la taille des grains des films $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ en fonction du pourcentage x de fer.

Dans notre cas, la simulation des pics montre que le pourcentage μ de la contribution lorentzienne à la forme globale de la raie, est supérieur à 75%. Par suite, nous déduisons que la largeur des pics de diffractions est essentiellement déterminée par la diffusion des grains et se calcule donc par la formule de Scherrer. L'évolution de la taille D des grains en fonction du pourcentage x de fer, pour les deux séries d'échantillons, est représentée sur la figure 2.11.a et b. La plus grande valeur de D est obtenue pour le film de cobalt pur déposé sur le silicium car, probablement à cause de sa symétrie cristalline hc , le cobalt pousse en cristallite sur des substrats monocristallins. Pour des proportions x de fer supérieures environ à 24%, D présente un optimum voisin de la proportion équitable à cause de la cristallisation des grains dans la phase B2.

5.4 Conclusion

L'analyse des couches $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ par EDX a permis de déterminer leur composition et de montrer qu'elles contiennent en masse un faible pourcentage d'oxygène et carbone. Ces deux éléments sont des contaminants inévitables car ils proviennent respectivement de la pression résiduelle d'air et de la présence des vapeurs d'huile dans l'enceinte d'évaporation. La diffusion des rayons X à incidence rasante (SAXS) a permis d'évaluer les épaisseurs de certains films $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Si}$ et de déterminer une rugosité à l'interface film/Si de l'ordre de 4Å pour les films de fer et cobalt purs et 21Å pour l'alliage et une rugosité de l'ordre de 20Å à l'interface film/air.

La diffraction des RX en mode $\theta/2\theta$ a montré que les films sont composés de grains de dont la taille varie de 30Å à 300Å avec des textures (110) et (211) pour les deux séries de couches minces. Le paramètre de maille augmente brusquement en fonction de la proportion de fer à partir de sa valeur (2,45Å) pour le cobalt pur, pour se stabiliser autour de la valeur (2,87Å) pour le fer pur.

Chapitre 3

Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford

Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford

1. Introduction

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford ou RBS (de l'acronyme anglais Rutherford Backscattering Spectrometry) est une méthode d'analyse des matériaux par faisceaux d'ions (H^+ , He^{2+} , Li^{3+} , ...). Elle a pris naissance après l'expérience historique de Rutherford et ses disciples Geiger et Marsden, pour mettre en évidence le modèle planétaire de l'édifice atomique [28].

Le principe de la méthode est de détecter pour des grands angles de déviation ($>150^\circ$), le nombre et l'énergie des ions projectiles ayant subi une diffusion coulombienne avec les noyaux des atomes cibles du matériau à analyser, pour sonder sa structure. Du point de vue ondulatoire, pour résoudre des distances sub-atomiques, il faut que la longueur d'onde de Broglie des particules incidentes, soit du même ordre de grandeur que ces dimensions. En particulier, un faisceau d'hélium doit avoir une énergie de l'ordre de 2 MeV.

Les résultats que l'on peut déduire d'un spectre RBS découlent essentiellement de deux phénomènes qui se produisent lors du cheminement des ions analyseurs dans le matériau. Il s'agit, en premier lieu, de la perte d'énergie lors de la collision elle-même avec l'atome cible, ce qui permet d'identifier les éléments constituant le matériau. Il faut ajouter l'énergie perdue par l'ion à l'aller et au retour, à cause d'autres interactions. Son évaluation permet de remonter au calcul des épaisseurs et aux profils de concentration des espèces atomiques présentes dans le matériau. La RBS est une méthode d'analyse de surface de matériau car la profondeur de pénétration des particules incidentes est égale à $2\mu m$ environ [29], [30].

2. Identification des atomes cibles

Le premier facteur qui caractérise une collision entre un ion projectile, de masse M_1 et un noyau cible de masse M_2 , est le facteur cinématique $K(\theta)$ qui est le rapport entre l'énergie E_1 de l'ion après sa rétrodiffusion, à son énergie incidente E_0 .

L'étude de la collision, considérée purement coulombienne (élastique), est faite dans le cadre de la mécanique classique. L'ion projectile et le noyau cible sont assimilés à des points matériels (fig. 3.1). Les équations de la conservation de la quantité de mouvement et de

l'énergie du système ion-noyau, conduisent à l'expression suivante du facteur cinématique [31] :

$$K(\theta) = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{1 - r^2 \sin^2 \theta} + r \cos \theta}{1 + r} \right)^2 \quad (3.1)$$

$K(\theta)$ est fonction de l'angle de rétrodiffusion θ , égal à la déviation de l'ion projectile et du rapport $r = M_1/M_2$ des deux masses.

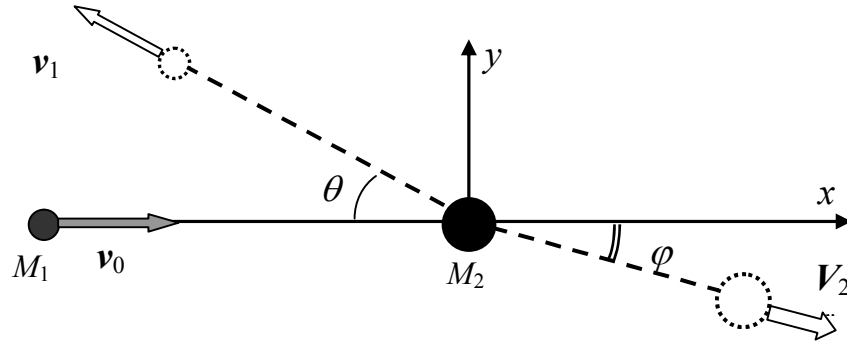


Fig. 3.1. : Collision d'un projectile avec un ion cible
(sphères pleines : avant la collision – sphères vides : après collisions)

Inversement, une valeur de $K(\theta)$ mesurée pour un angle θ fixe, détermine une valeur unique de M_2 en fonction de M_1 , ce qui permet d'identifier l'atome cible. Cette mesure est meilleure quand θ tend vers 180° et pour $r \ll 1$, c'est-à-dire, l'ion projectile doit avoir une masse très inférieure à celle de l'atome à analyser.

Si la matrice comporte des éléments de masses atomiques voisines, comme dans notre cas le fer et le cobalt, ces masses seraient résolues, si elles présentent un écart entre les énergies rétrodiffusées ΔE_1 supérieur à la résolution ΔE_d du détecteur. En désignant par δ l'angle supplémentaire de θ dans les conditions précédemment citées, l'expression de ΔE_1 s'écrit :

$$\Delta E_1 \approx M_1 \cdot E_0 \cdot \frac{(4 - \delta^2)}{M_2^2} \cdot \Delta M_2 \geq \Delta E_d \quad (3.2)$$

Nous remarquons que la résolution augmente pour des ions projectiles lourds, une énergie incidente importante et pour des angles de rétrodiffusion tendant vers 180° . Il est plus facile de séparer deux atomes légers de masses rapprochées que deux atomes lourds de masses rapprochées. En particulier, la RBS est efficace pour détecter des éléments lourds dans une

matrice légère. Pour mieux étudier la résolution en masse, nous avons tracé le graphe de M_2 en fonction de M_1 (fig.3.2), en concrétisant les autres paramètres selon nos conditions expérimentales, soit :

$$E_0=2\text{MeV} ; \Delta M_2=1\text{u.m.a.} ; \delta=10^\circ ; \Delta E_d=20\text{KeV}.$$

La courbe est une branche de parabole, qui montre que la limite de séparation entre deux ions-cibles ayant une différence en masse égale à 1 u.m.a., est inférieure à 80 u.m.a. pour une résolution du détecteur égale à 20keV. Un détecteur qui a une résolution plus faible, égale à 10keV, offre un espace plus grand pour la résolution en masse.

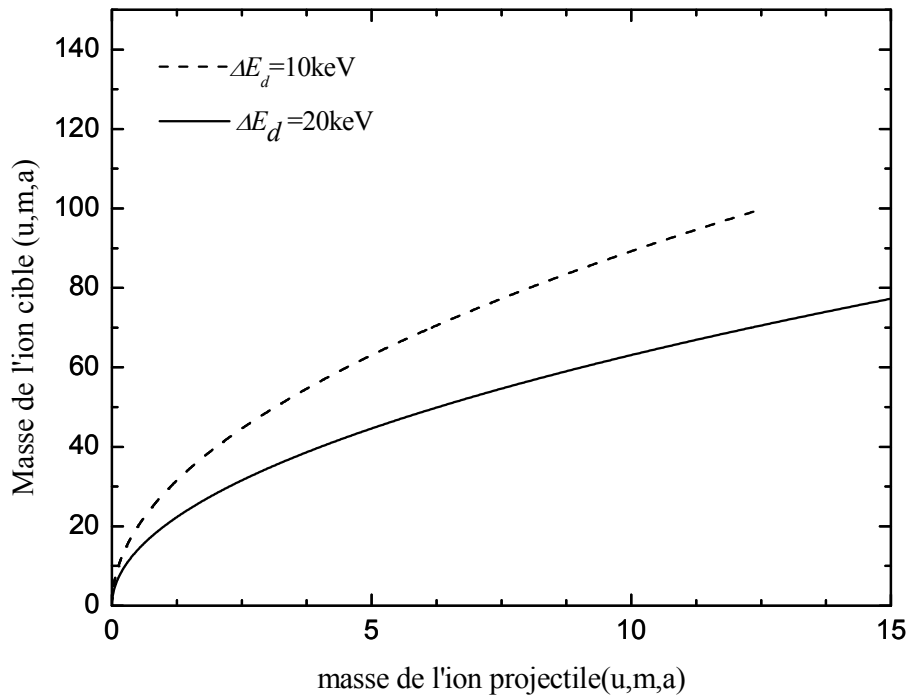


Fig. 3.2 : résolution en masse

La résolution en masse est, en outre, limitée par un autre élargissement ΔE_s du pic énergétique, appelé : «Straggling». En effet, le faisceau d'ions incidents n'est pas parfaitement homocinétique

et possède une distribution en énergie centrée autour de E_0 . Lors du cheminement des ions dans le matériau, ils subissent des ralentissements qui dépendent de leurs vitesses [32], ce qui conduit à un étalement supplémentaire du pic en énergie. Le straggling est donc un élargissement $\delta E(\Delta E)$ qui est fonction de l'élargissement initial du pic. Le profil du pic est alors asymétrique en surface et tend à devenir gaussien en profondeur. Il faut donc considérer

que la limite de résolution en masses impose que la largeur en énergie ΔE_1 du pic détecté, doit être supérieure à une moyenne quadratique ΔE_q entre ces deux élargissements ΔE_d et ΔE_s .

3. Sensibilité de la méthode

Le deuxième facteur qui décrit la collision ion-noyau, est la section efficace différentielle, qui donne la probabilité de production des collisions entre les ions projectiles et la cible. Le nombre de particules dQ diffusées dans un angle solide $d\Omega$ quand un faisceau de Q particules par unité de temps, irradie une cible d'épaisseur t et comportant N atomes par unité de volume, est :

$$dQ = \sigma \cdot Q \cdot N \cdot t \cdot d\Omega \quad (3.3)$$

$\sigma = \sigma(\theta, E_0)$ est la section efficace différentielle de diffusion, mesurée en barn (1 barn = 10^{-24}cm^2).

L'intégration sur tout l'espace de σ donne la section efficace totale qui représente le nombre d'événements nucléaires par seconde, par noyau cible et par projectile. Dans le cas d'une interaction purement coulombienne, on établit, dans un repère lié au centre de masse, la formule de Darwin donnant l'expression suivante pour la section efficace différentielle [33] :

$$\sigma(\theta, E_0) = 4 \left(\frac{Z_1 Z_2 q_e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{\left(\sqrt{1 - (r \sin \theta)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sin^4 \theta \sqrt{1 - (r \sin \theta)^2}} \quad (3.4)$$

$q_e = e$ dans le système CGS et $q_e^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ dans le système SI où e est la charge élémentaire.

Z_1, Z_2 sont respectivement les numéros atomiques de l'ion projectile et de l'atome cible.

L'expression de $\sigma(\theta, E_0)$ se réduit à celle établie par Rutherford dans le cas où la masse M_2 est considérée comme infinie ($r \rightarrow 0$) :

$$\sigma_R(\theta, E_0) = \left(\frac{Z_1 Z_2 q_e^2}{4E_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (3.5)$$

La lecture de la formule (3.4) permet de conclure que :

-la sensibilité de la RBS augmente quand les numéros atomiques de l'ion analyseur et de l'atome cible augmentent.

-la sensibilité augmente quand l'énergie de l'ion incident diminue.

-la section efficace augmente quand l'angle de rétrodiffusion θ diminue. Il faut trouver donc un compromis car θ doit être proche de 180° , pour avoir une meilleure résolution en masse.

Notons que cette formule n'est valable que pour des énergies E_0 intermédiaires ($0,2 < E_0 < 2 \text{ MeV}$ dans le cas des hélions) des ions analyseurs. En effet, à haute énergie, les projectiles peuvent atteindre les noyaux et subir, à courte portée, l'effet des forces nucléaires fortes. Une énergie faible permet, dans le cas des atomes légers, au projectile de franchir le potentiel électronique et subir les effets des forces nucléaires.

4. Mesure de l'épaisseur des couches

La mesure de l'épaisseur découle du phénomène de perte d'énergie de l'ion analyseur dans le matériau. Dans le domaine énergétique concerné par la RBS, les projectiles chargés perdent essentiellement de leur énergie E suite à des interactions électroniques [31]. Ces pertes se traduisent par une ionisation ou une excitation des atomes cibles ou par rayonnement. Après un parcours l dans le matériau, l'énergie perdue par le projectile est :

$$\Delta E_p = \left(\frac{dE}{dx} \right) \cdot l$$

(3.6)

Le terme $s = \left(\frac{dE}{dx} \right)$ s'appelle pouvoir d'arrêt de l'ion analyseur dans le matériau. s est relié à

la section efficace d'arrêt par $\varepsilon = s/N$, où N est le nombre d'atomes diffuseurs par unité de volume. Dans le cas où le matériau est composé de plusieurs éléments, ε est une combinaison linéaire des sections efficaces d'arrêt ε_i de tous les éléments constituant l'échantillon où les coefficients sont égaux aux concentrations atomiques respectives [31].

Si E_0 est l'énergie de l'ion incident qui entre en collision avec un noyau A de masse M_2 situé à une profondeur x , l'énergie de l'ion rétrodiffusé, avec les notations de la figure 3.3, s'écrit au premier ordre :

$$E_{out} = K_A E_i - \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{out} \cdot \frac{x}{\cos \theta_0} \quad \text{avec} \quad E_i = E_0 - \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{in} \cdot \frac{x}{\cos \theta_i} \quad (3.7)$$

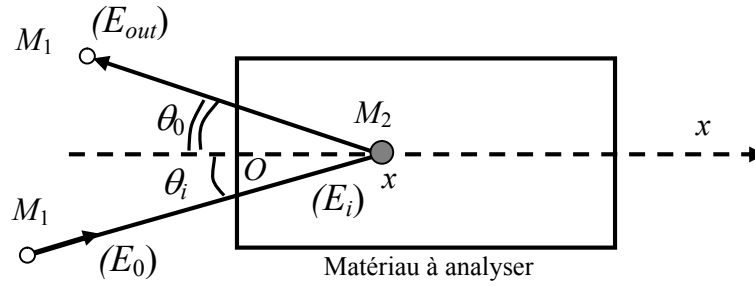


Fig. 3.3 : schéma expliquant la rétrodiffusion d'une particule par un ion profond.

L'énergie perdue ΔE_p par l'ion analyseur lors de son cheminement aller (*in*) et retour (*out*) dans le matériau est :

$$\Delta E_p = \bar{S}x \quad \text{avec} \quad : \quad \bar{S} = \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{out} \frac{1}{\cos \theta_0} + K_A \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{in} \frac{1}{\cos \theta_i} \quad (3.8)$$

La connaissance des pouvoirs d'arrêt (ou des sections efficaces d'arrêt) détermine $\bar{S}$ pour les éléments constitutifs de la cible et permet d'évaluer la profondeur x ou l'épaisseur de la couche. On montre que l'épaisseur " t " du film est liée à l'aire A du pic de l'élément considéré, à la section efficace de diffusion $\sigma(E_0)$ et au nombre Q de particules incidentes, par :

$$t = A \frac{\cos \theta_i}{Q \cdot \sigma(E_0) \cdot \Omega} \quad (3.9)$$

Ω est l'angle solide de détection et θ_i est l'angle d'incidence.

5. Dispositif expérimental

Sur la figure 3.4 est représenté le schéma du dispositif expérimental de la RBS-PIXE du CRNA du COMENA (Alger) que nous avons utilisé pour analyser nos échantillons. Les particules α sont produites par ionisation de l'hélium gazeux. Un accélérateur statique de Van de Graff leur communique une énergie de 2MeV. Le faisceau de particules α traverse un collimateur qui délimite sa section à 1mm^2 et lui correspond un courant électrique de 60nA . Il est ensuite dirigé sous incidence normale sur l'échantillon, placé au centre de la chambre à réaction. Les ions rétrodiffusés sont collectés avec un détecteur à barrière de surface placé à 12cm de la cible, positionné à 170° environ de la direction du faisceau incident. La surface

sensible du détecteur est 25mm^2 et il est caractérisé par une résolution en énergie de l'ordre de 20keV .

6. Calibrage de la chaîne

Les pulses provenant du détecteur sont séparés par l'analyseur multicanaux (MCA) selon leurs hauteurs énergétiques et comptabilisés sur des canaux. Le calibrage de la chaîne revient à donner la formule qui convertit les canaux " ch " en énergie $E=K(\theta)E_0$ détectée en surface (E_0 étant l'énergie de l'ion incident). Cette relation est sensiblement linéaire :

$$E=b+a.ch=K(\theta)E_0$$

Le terme quadratique est négligeable car il n'a pas d'influence remarquable sur les spectres simulés. " a " est le facteur de conversion et " b " est l'offset. Pour déduire les valeurs de a et b , on peut fixer deux valeurs de l'énergie incidente E_0 et lire les canaux correspondants sur les pics obtenus pour un même élément présent en surface de l'échantillon. Cependant, pour éviter de toucher au réglage de l'énergie, on place avec la série d'échantillons à analyser, un échantillon connu qui possède deux éléments (très différents en masse) en surface. Les coordonnées lues sur

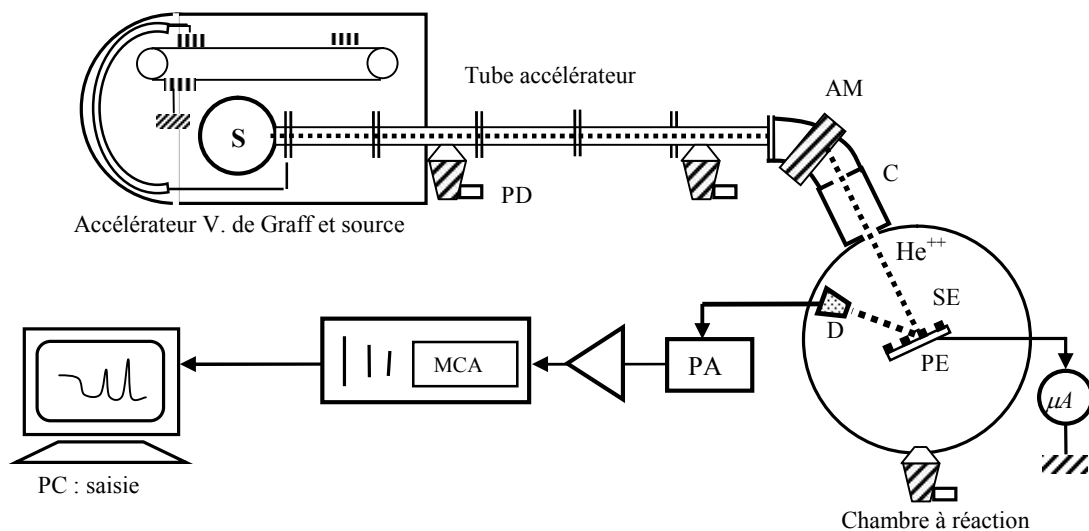


Fig. 3.4 : Dispositif expérimental de la RBS

(S : source de particules, AM : analyseur magnétique, PD : pompes à diffusion, C : collimateur, PE : porte échantillon, SE : série d'échantillons, D : détecteur, PA : préamplificateur, MCA : analyseur multicanaux, μA : microampèremètre).

le spectre RBS, de deux points expérimentaux situés à mi-hauteur (relative) des deux pics, donnent deux équations qui aboutissent à l'évaluation de a et b . A défaut, on peut utiliser deux pics correspondants à deux éléments en surface appartenant à deux échantillons différents à condition de maintenir tous les autres paramètres expérimentaux fixes. Pour mieux affiner les mesures de a et b , on procède de la même manière pour relever plus de points à mi-hauteurs des pics relatifs à des éléments présents en surface sur un ou plusieurs échantillons. Ces échantillons étant irradiés par la même énergie incidente E_0 . La régression linéaire donne les meilleurs valeurs de a et b et justifie que le terme quadratique est négligeable.

Dans notre cas les spectres RBS de deux films : ZnOIn/Si et Co/Si (fig. 3.5) enregistrés pour un angle de rétrodiffusion $\theta=160^\circ$ en utilisant comme ions analyseurs des particules α d'énergie $E_0=2\text{MeV}$ arrivant en incidence normale sur la cible. Les valeurs des canaux et les énergies correspondantes sont les suivantes :

Elément	Facteur cinématique	Energie (KeV)	Canal
Zn	0,784	1571,75	547
In	0,870	1743,75	529
Co	0,763	1530,64	609

La régression linéaire abouti à :

Paramètre de conversion : $a = 2,77 \text{ KeV/Ch}$ et offset : $b = 54,44\text{KeV}$.

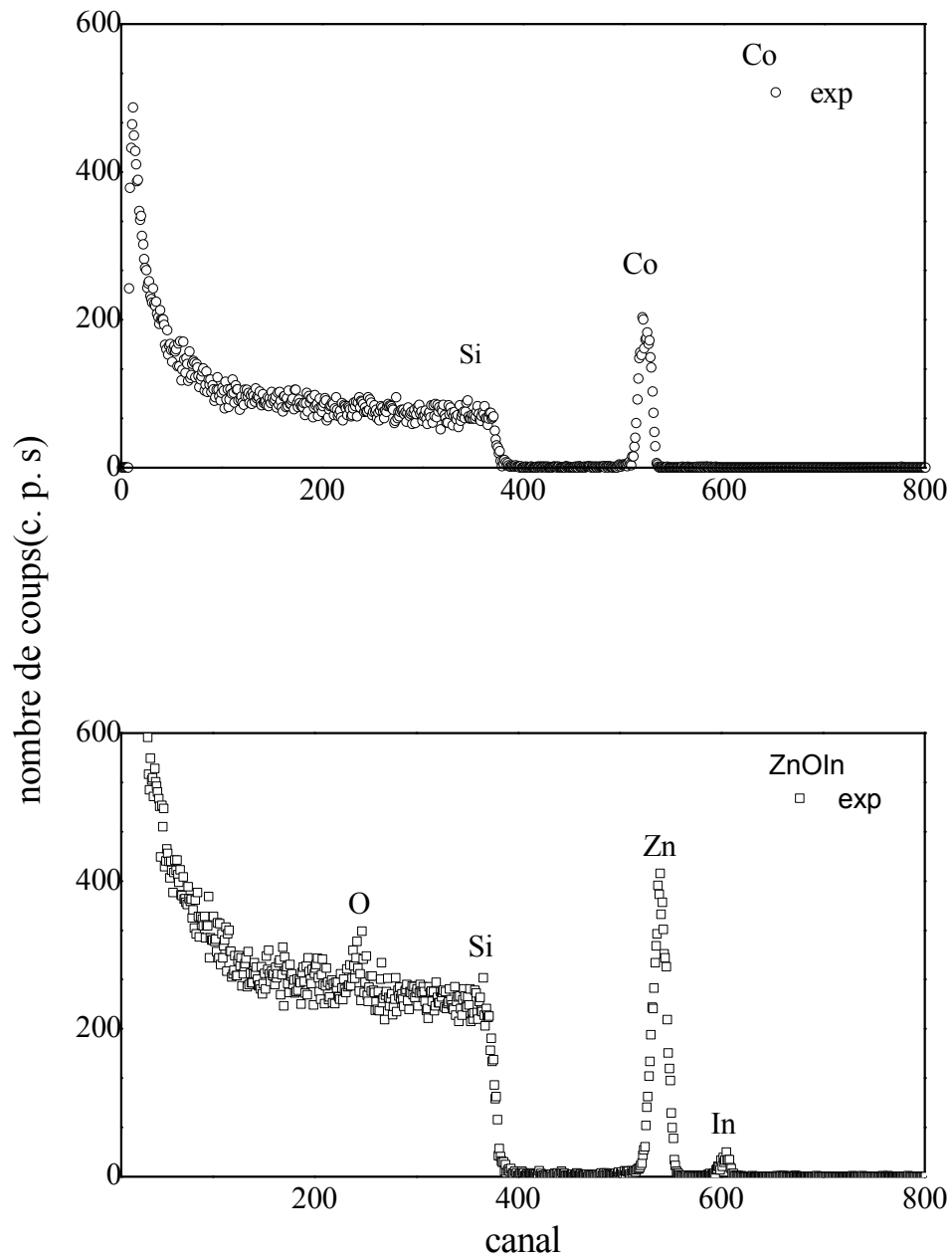


Fig. 3. 5 : Spectres RBS des films : Co/Si et ZnOIn/Si

7. Le spectre

Le spectre est la courbe qui donne le nombre des impulsions en fonction de leurs énergies. D'une façon générale, le spectre est composé de pics plus ou moins larges. On distinguera à basse énergie, les pics correspondants aux atomes diffuseurs légers. Les pics se décalent ensuite vers les grandes énergies au fur et à mesure que leur nombre atomique croît. Un pic est délimité à haute énergie par la valeur $K(\theta)E_0$ s'il correspond à un élément se

trouvant en surface et à une énergie inférieure, si cet élément est plus profond dans l'échantillon. La largeur du pic dépend de la profondeur à laquelle se trouve l'atome le plus profond de cet élément. Quant à la hauteur, elle est liée à la largeur de façon qu'elles définissent une aire du pic proportionnelle à la concentration de cet élément dans l'échantillon et à sa section efficace (donc elle augmente en fonction de la masse de l'atome diffuseur).

Les spectres RBS des alliages $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ déposées sur silicium et sur verre sont représentés respectivement sur les figures 3.6. a et b. Tous les spectres présentent la même forme. On distingue un pic correspondant au film $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ et un palier à une seule marche quand le substrat est Si et deux marches quand le substrat est le verre (float-glass). Notons que le pic correspondant à l'alliage $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ n'est pas résolu pour les raisons citées plus haut (§ 2).

Pour déduire les informations d'un spectre RBS, on procède à sa simulation avec des codes (RUMP, SMINRA) qui renferment les banques des données nécessaires pour évaluer les pouvoirs d'arrêt et les sections efficaces.

Les calculs sont initialisés avec une cible virtuelle comme suit :

1/ on introduit tous les paramètres expérimentaux fixes: $E_0=2\text{MeV}$, $M_1=4\text{u.m.a.}$ et $\theta=165^\circ$. On introduit ensuite les valeurs calculées des paramètres de conversion énergie-canal : $a = 2,77 \text{ KeV/Ch}$; $b = 54,44\text{KeV}$ (§ 3) et la résolution du détecteur $\Delta E_d=20\text{keV}$.

2/ On saisit ensuite les variables caractérisant la cible, éventuellement le nombre de films présents dans la couche et le substrat en proposant des noms d'éléments (s'ils sont inconnus) qui les composent et leurs densités surfaciques respectives. Pour les substrats en verre, on les assimile à de la silice (SiO_2), on ajuste ensuite la courbe simulée en ajoutant à la silice des traces de vanadium ou des éléments légers (ex : bore). Les deux marches dans le palier du substrat correspondent respectivement au Si et O.

Les éléments présents dans nos films $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{verre}$ et $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Si}$ et leurs concentrations ont été déterminées par EDX (chap. 2, §1). Toutes ces variables seront modifiées jusqu'à ce que le spectre simulé s'ajuste convenablement sur le spectre expérimental. La résolution du détecteur doit être également modifiée car les performances de ce dernier se dégradent par irradiations après de longues utilisations.

Quand la courbe calculée est bien ajustée sur la courbe expérimentale, on dit alors que nous avons réalisé un « fit ». Aux densités surfaciques optimales correspondent les épaisseurs respectives des films (T.3.1).

Notons que les calculs en utilisant les codes cités ne donnent pas une modification notable au spectre quand on ajoute une couche fine ($<1\text{nm}$) de SiO_2 à l'interface Si/film pour décrire

l'oxydation du substrat. Les épaisseurs déduites par RBS diffèrent légèrement de celles déduites par SAXS dans le cas des faibles valeurs et la rugosité des films ne peut être évaluée.

Echant.	1312	2903a	2903b	3003	2903c	2612b	1412a	2612a	1712b	1712a	1712c	1412b	1712d
Fe(x)	0	0.17	0.26	0.21	0.26	0.33	0.36	0.45	0.47	0.49	0.5	0.52	0.9
Co(x)	0.9	0.57	0.46	0.51	0.44	0.41	0.43	0.32	0.31	0.26	0.21	0.32	0
O(x)	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06
C(x)	0.05	0.20	0.23	0.2	0.20	0.2	0.16	0.20	0.15	0.17	0.20	0.09	0.05
Epaisseur (Å)	404	2948	1690	927	2080	558	1635	603	1323	1618	2649	1624	296

T.3.1. : épaisseurs des films de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /Si déterminés par RBS (les compositions de Fe, Co, O et C sont déduites par EDX)

Conclusion

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford est une méthode d'analyse non destructive de la composition des matériaux. Nous avons utilisé le dispositif RBS-PIXE du CRNA (Alger) pour évaluer les épaisseurs des échantillons $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ déposés sur verre et sur silicium. Les spectres ont été simulés en utilisant le code Rump. Pour minimiser le nombre de paramètres à ajuster dans les spectres simulés, nous avons utilisé les concentrations des éléments identifiés par EDX pour la détermination des épaisseurs de nos films. La vérification des certaines épaisseurs de certains films par SAXS montre un bon accord pour des valeurs supérieures à 400Å.

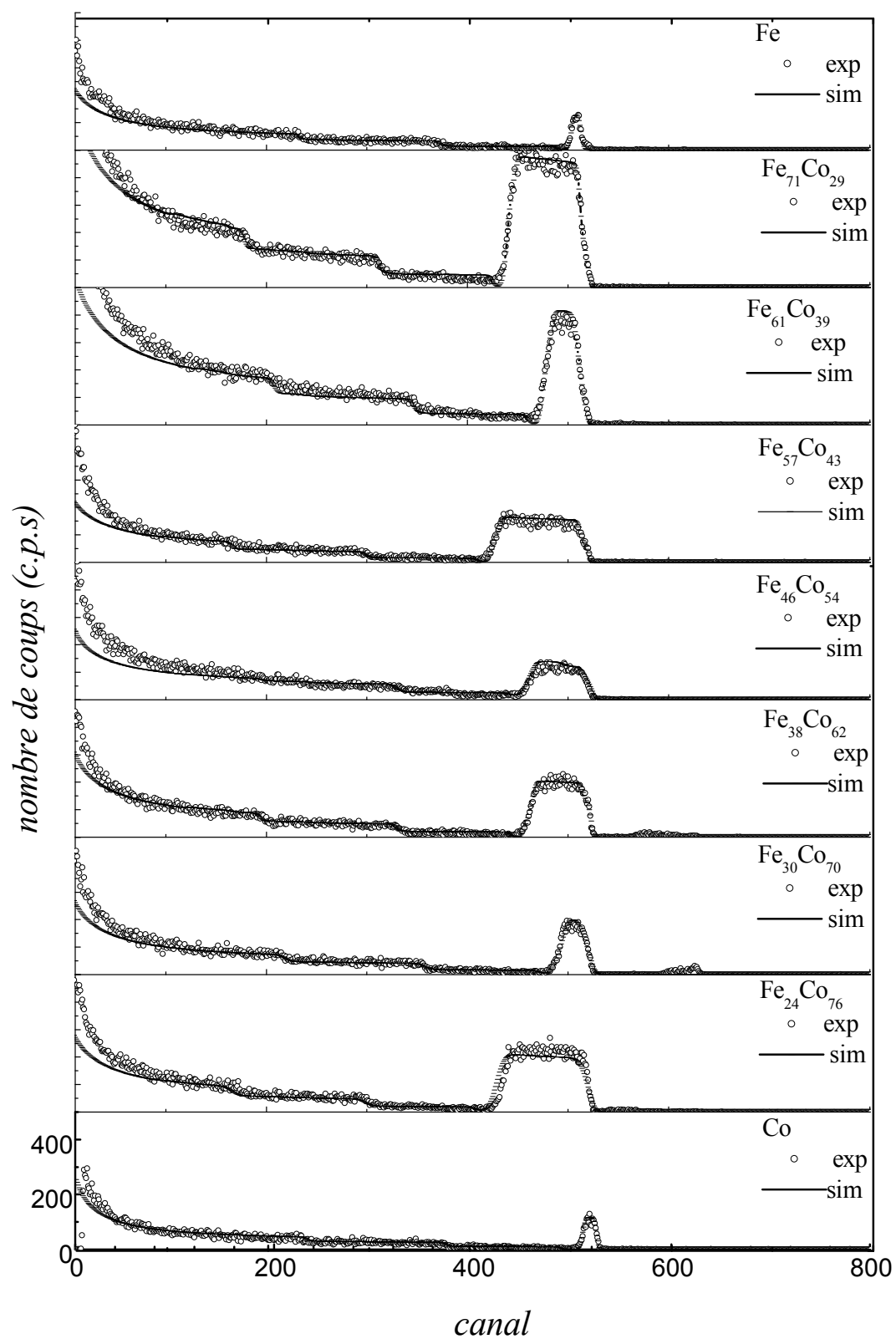


Fig. 3.6.a : Spectre RBS des échantillons $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ déposés sur verre.

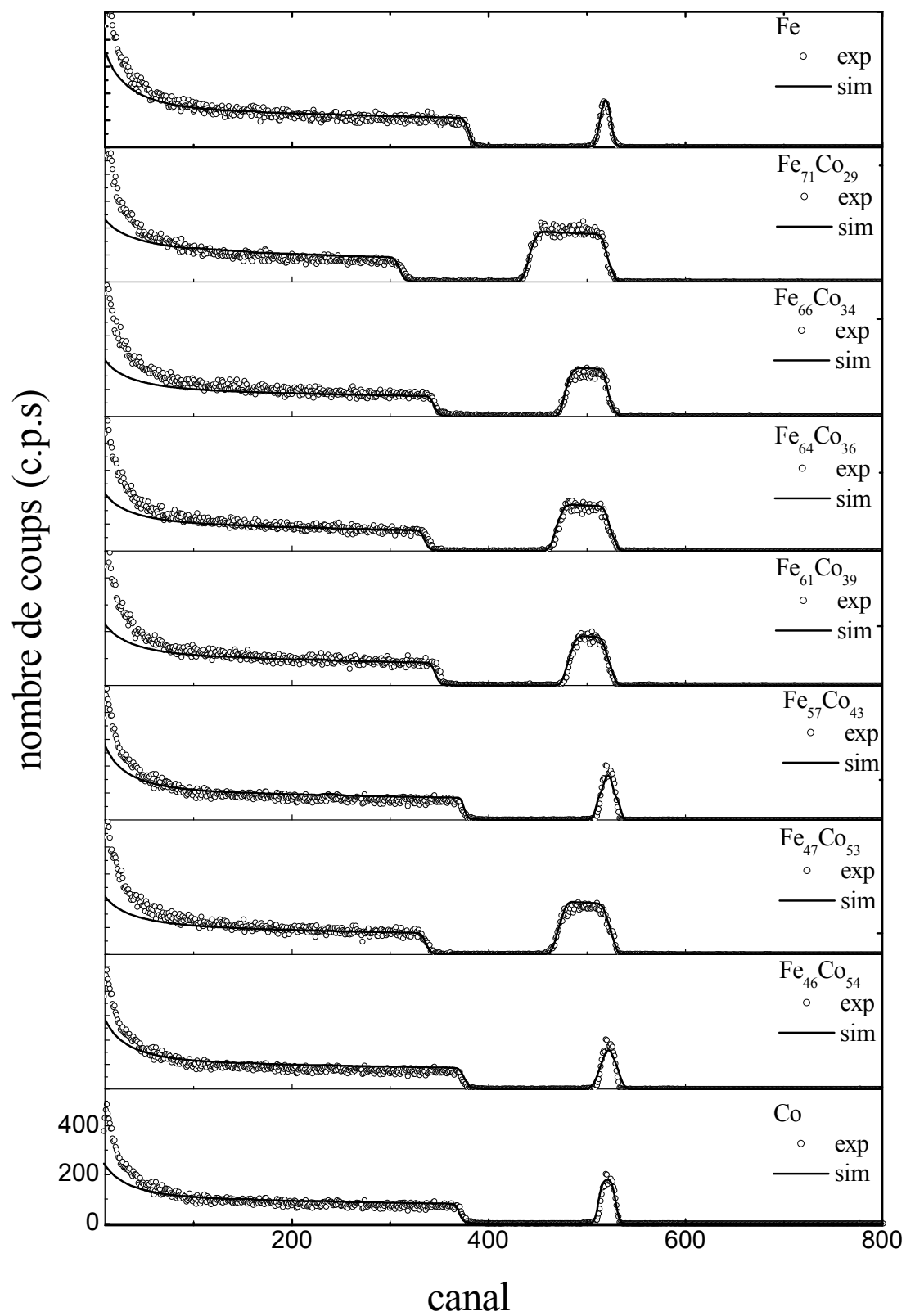


Fig. 3.6.b : Spectre RBS des échantillons Fe_xCo_{1-x} déposés sur Si(100).

Chapitre 4

Etude de la résistivité électrique

Phénomène de transport

1. Introduction

Les éléments de transitions constituent le bloc « d » du tableau périodique de Mendeleïev. Ils assurent la transition entre les vrais métaux (alcalins et alcalino-terreux) et les non-métaux. Ils se caractérisent par une couche « s » remplie et une avant dernière couche « d » incomplète qui se remplit au fur et à mesure que le numéro atomique Z de l'élément augmente. On distingue alors trois lignes (séries) dont les structures électroniques des deux dernières couches s'écrivent : $(n-1)d^x ns^2$; $n = 3, 4, 5$

En particulier, les structures électroniques du fer et du cobalt sont :

Fe: $Z=26$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Co: $Z=27$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$

Les orbitales atomiques « d » sont peu étendues par rapport aux orbitales « s », ou « p ». Dans la même série, l'extension des orbitales diminue avec le remplissage de la couche. Cette description montre que les orbitales « d », dans le métal de transition, ne sont pas beaucoup perturbées par le réseau cristallin. Ceci suggère l'utilisation de la méthode des liaisons fortes (L.C.A.O) pour calculer la structure de bande. Un calcul simple dans le cas d'un réseau cubique montre que les bandes d'énergie deviennent très étroites ($< 1 \text{ Ry}$) en fin de la série, entraînant une forte augmentation de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi, par rapport à la densité d'états des bandes « s ». Par conséquent, ce sont les électrons « d » qui déterminent essentiellement les propriétés des métaux de transitions.

La structure électronique d'un métal de transition ferromagnétique est décrite par un modèle de bandes. Dans le modèle simplifié de Mott-Slater, où on néglige l'hybridation $s-d$, la structure de bande est composée de [34] :

-deux groupes de cinq bandes « d » identiques : « $d\uparrow$ » et « $d\downarrow$ » présentant un décalage en énergie ΔE_d engendré par un champ considérablement intense dû à l'interaction d'échange. A ces bandes à caractère « d » étroites (quelques eV) et à forte densité d'états, correspondent les électrons localisés.

-une bande « s » scindée également en deux sous-bandes « $s\uparrow$ » et « $s\downarrow$ » par interaction d'échange. Les deux sous-bandes « $s\uparrow$ » et « $s\downarrow$ » sont décalées d'une quantité $\Delta E_s \ll \Delta E_d$. A ces bandes « s » étendues et de faible densité d'états correspondent les électrons libres (électrons de conduction).

La figure 4.1. donne le schéma des bandes « d » et « s » du cobalt qui est analogue à celle du nickel, caractérisé par une sous-bande « $d_{\uparrow}$ » pleine. Au contraire pour le fer, les deux sous-bandes « $d_{\uparrow}$ » et « $d_{\downarrow}$ » ne sont pas pleines [35].

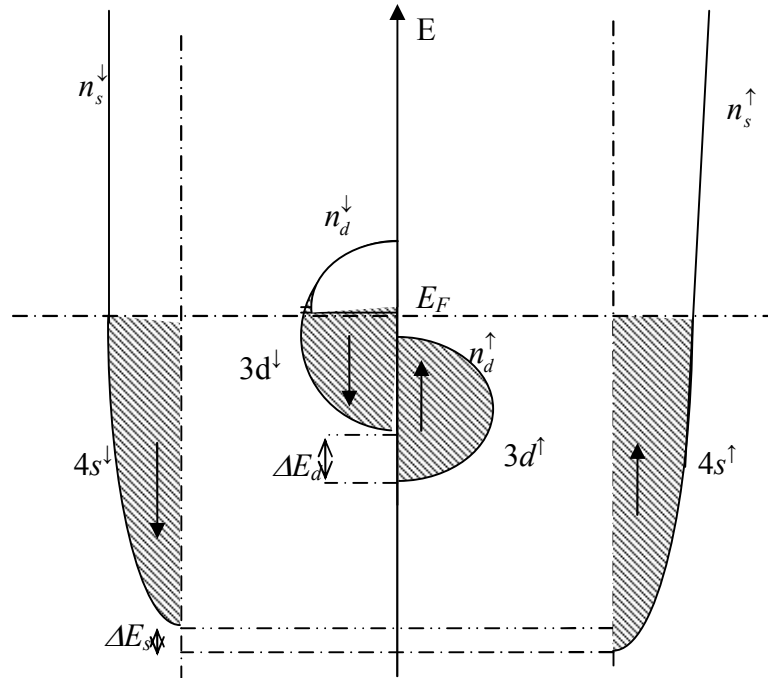


Fig. 4.1 : schéma des bandes « d » et « s » dans le modèle de Mott-Slater pour un ferromagnétique fort.

2. La résistivité d'un ferromagnétique

La conduction dans un ferromagnétique est essentiellement assurée par les électrons s . Les porteurs de charges des bandes « d » ont des masses effectives élevées ce qui réduit leurs mobilités par rapport à celle des électrons s . comme on a vu plus haut, il existe deux porteurs de charges de spins opposés : « $s_{\uparrow}$ » porteurs majoritaires et « $s_{\downarrow}$ » porteurs minoritaires.

Si on suppose que l'interaction spin-orbite (ALS) est faible au premier ordre, car le moment cinétique orbital L est, en moyenne, nul (extinction du moment orbital $\langle L \rangle = 0$) et la densité de magnons est faible pour des températures inférieures à la température de transition, les deux porteurs de charge « $s_{\uparrow}$ » et « $s_{\downarrow}$ » sont indépendants. Autrement dit, il n'y a pas de retournement de spins qui mélange les densités des spins « $\uparrow$ » et « $\downarrow$ ».

Dans ce cas la conduction s'explique par le modèle à deux courants de Mott. Il s'agit de deux courants parallèles indépendants correspondants respectivement aux deux classes de spins.

A base température, chaque canal est caractérisé par une résistivité résiduelle respective: $\rho_{\downarrow}^0$ ou $\rho_{\uparrow}^0$, qui résulte des diffusions s-s ou s-d quand la sous- bande « d » a des états vacants. La figure 4.2. donne le schéma électrique équivalent de la résistivité:

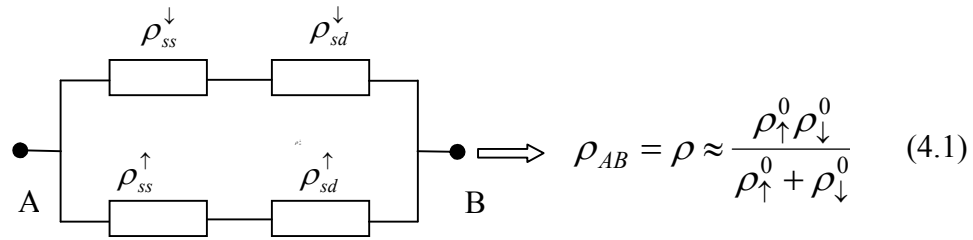


Fig. 4.2 : schéma équivalent de la résistivité

La résistivité de chaque canal obéit à la loi de Mathiessen, soit :

$$\rho_{\sigma} = \rho_{\sigma}^0 + \rho_{\sigma}^p \quad \text{avec} \quad \sigma \equiv \uparrow \text{ ou } \downarrow$$

La résistivité $\rho_{sd}^{\uparrow}$ dépend de la probabilité de transition d'un électron d'un état s , (repéré avec le vecteur d'onde $\mathbf{k}$) vers un état « d » :

$$W_{sd} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |V_{sd}|^2 \cdot n_d(E_F) \quad (4.2)$$

V_{sd} est l'élément de matrice du potentiel perturbateur V dû aux phonons, aux impuretés ou aux défauts dans la matrice et $n_d(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi E_F . Les calculs montrent que [36]:

$W_{sd} > W_{ss}$ et $n_d(E_F) \gg n_s(E_F)$. Par conséquent, la résistivité est importante pour les porteurs minoritaires, cependant elle est nulle pour les porteurs majoritaires dans le cas du Co et Ni ou négligeable pour dans le cas du fer.

De plus, I.A.Campbell et al. ont montré que pour interpréter l'effet des impuretés sur la résistivité d'un cristal hôte de nickel, il faut ajouter à la résistivité de chaque canal, une terme de mixage de résistivité $\rho_{\uparrow\downarrow}$ dû aux magnons quand la température augmente [37]. La résistivité équivalente devient :

$$\rho(T) = \frac{\rho_{\downarrow}\rho_{\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}}. \quad (4.3)$$

3. Diffusion par les interfaces

3.1. Equation de Boltzmann

Soit $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ la fonction de distribution des électrons d'un métal (à l'équilibre), dans l'espace des phases $(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ (ou $(\mathbf{x}, \mathbf{v})$); sous l'effet d'une force extérieure $\mathbf{F}$ et des collisions qui en résultent. Après un instant dt , la distribution est modifiée pour devenir $f(\mathbf{x} + d\mathbf{x}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}, t + dt)$. En régime stationnaire $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, l'effet de la force est compensé par celui des collisions. On suppose que l'effet de $\bar{F}$ n'écarte la distribution que d'une quantité du premier ordre, soit :

$$f(\mathbf{x} + d\mathbf{x}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}, t + dt) - f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \cdot dt \quad (4.4)$$

ou encore :

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_x \cdot f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}$$

Le terme du second membre est difficile à évaluer car il faut connaître les distributions des états initial et final des particules et les probabilités de transition entre ces deux états. On écrit alors approximativement que la distribution relaxe vers l'état stationnaire avec une constante de temps $\tau(\mathbf{v})$. Le résultat conduit à l'équation de Boltzmann :

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_x \cdot f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v f = -\frac{f - f_0}{\tau(0)}$$

Si on désigne par $g = f - f_0$, la déviation de f par rapport f_0 , la partie de la distribution responsable de la dynamique des électrons, et le l'équation se réduit à :

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_x \cdot g(\mathbf{x}, \mathbf{v}) + \frac{g(\mathbf{x}, \mathbf{v})}{\tau} = -\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v \cdot f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (4.5)$$

f_0 est la distribution de Fermi à l'équilibre : $f_0 = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1}$ indépendante de x .

Théorie de Fuchs- Sondheimer

On considère une couche mince conductrice délimitée par deux interfaces $z=0$ et $z=d$. (xy) est un plan de la couche quand on applique un champ électrique suivant la direction « x » $\mathbf{E} = E\hat{x}$. Le courant de dérive J_x circulant dans la direction « x » n'a pas la même densité suivant la direction « z ». Par suite, la dérivation dans l'équation de Boltzmann n'opère que sur le variable z . Il vient alors [38] :

$$v_z \cdot \frac{\partial g(z, \mathbf{v})}{\partial z} + \frac{g(z, \mathbf{v})}{\tau} = \frac{eE}{m} \cdot \frac{\partial f_0(\mathbf{v})}{\partial v_z}$$

Cette équation est intégrable et conduit à :

$$g(\mathbf{v}, z) = e\tau \mathbf{E} \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \left(1 + G(\mathbf{v}) \exp - \frac{z}{v_z} \right) \quad (4.6)$$

Dans le cas des électrons libres, l'énergie est purement cinétique, soit : $\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$. Pour la constante $G(\mathbf{v})$, il faut écrire que la collision des électrons avec les interfaces est complètement diffuse, pour que la distribution des vitesses ne soit pas modifiée. On écrit donc que $g(\mathbf{v}, z)$ doit vérifier :

$$g(\mathbf{v}, 0) = 0 \quad \text{si } v_z > 0 \quad \text{et} \quad g(\mathbf{v}, d) = 0 \quad \text{si } v_z < 0$$

On obtient donc deux distributions :

$$g_+(\mathbf{v}, z) = e\tau \mathbf{E} \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \left(1 - \exp \left(- \frac{z}{v_z} \right) \right) \quad \text{si } v_z > 0 \quad (4.6.a)$$

$$g_-(\mathbf{v}, z) = e\tau \mathbf{E} \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \left(1 - \exp \left(\frac{d - z}{v_z} \right) \right) \quad \text{si } v_z < 0 \quad (4.6.b)$$

Dans le cas de la couche mince, la densité de courant dans la direction x , est :

$$J_x = e \int v_x \cdot g(\mathbf{v}, z) \cdot dz \cdot dv_x dv_y dv_z \quad (4.7)$$

$$J_x = e \int v_x g_+(\mathbf{v}, z) dz d^3 \mathbf{v} + e \int v_x g_-(\mathbf{v}, z) dz d^3 \mathbf{v}$$

Dans le cas du matériau massif, ce courant s'écrit :

$$J_x^0 = e \int g_B v_x dz d^3 \mathbf{v} = \frac{e^2 \tau E v}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \int d^3 \mathbf{v} \cdot dz$$

L'utilisation des coordonnées sphériques (v, θ, φ) .

$$v_z = v \cos \theta, \quad v_x = v \sin \theta \cos \varphi$$

$$d^3 \mathbf{v} = v^2 \cdot dv \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = \frac{v}{m} \sin \theta \cdot dE \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

On tire le rapport des résistivités :

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{J_x}{J_{0x}} = \frac{\int_0^d dz \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \sin^3 \theta \cos^2 \varphi \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{2\lambda \cos \theta}\right) \right) \operatorname{ch}\left(\frac{d-2z}{2\lambda \cos \theta}\right)}{\int_0^d dz \cdot \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin^3 \theta \cos^2 \varphi} \quad (4.8)$$

où $\lambda = v\tau$ est le libre parcours moyen.

Le changement de variable : $u = \frac{1}{\cos \theta}$ donne :

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{3\lambda}{2d} \int_1^\infty du \left(\frac{1}{u^3} - \frac{1}{u^5} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{ud}{\lambda}\right) \right) \quad (4.9)$$

Ou encore :

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{3\lambda}{2d} \left(\frac{1}{4} - E_3(k) + E_5(k) \right) \quad , \quad k = \frac{d}{\lambda}$$

Si $d \gg \lambda$ alors :

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{3\lambda}{8d} \quad \text{Ou :} \quad \rho \approx \frac{mv_f}{ne^2} \left(\frac{3}{8d} + \frac{1}{\lambda} \right) \quad (4.10)$$

La dernière expression montre que la diffusion en surface (premier terme) s'ajoute donc à la diffusion habituelle en volume (deuxième terme).

Cette formule a été encore corrigée pour tenir compte des réflexions spéculaires, par les interfaces, des ondes associées aux électrons, car l'hypothèse de la théorie de Fuchs repose sur des réflexions complètement diffuses. On introduit alors phénoménologiquement dans les calculs précédents, un paramètre « p » variant entre $p=0$, pour une réflexion complètement diffuse et $p=1$, pour une réflexion complètement spéculaire. La formule devient pour $d \gg \lambda$ [38] :

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{3\lambda}{8d} (1 - p) \quad (4.11)$$

Une réflexion spéculaire ($p=1$) se réalise quand l'électron rebondit sur l'interface, en conservant la composante « x » de sa vitesse. Ce cas n'est pas vérifié expérimentalement car dans ce cas, les interfaces n'auront aucun effet sur la résistivité. Les cas réels correspondent à une valeur intermédiaire de p . La courbe expérimentale de la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur est assez bien simulée avec ce modèle pour $p=0,2$.

La théorie de Fuchs-Sondheimer ne donne pas de bons résultats pour $d \ll \lambda$ car la formule déduite dans ce cas conduit à $\rho \rightarrow 0$ quand $d \rightarrow 0$, qui veut dire que les électrons peuvent être canalisés par les deux interfaces, ce qui est incorrect.

Effet de la taille des grains.

Une contribution à la résistivité globale des couches minces est la diffusion par les grains. Cet effet a été étudié par A.F. Mayadas et al. [39] en simulant les grains par des colonnes parallélépipédiques normales à la surface du film et réparties selon une distribution gaussienne centrée autour d'une largeur « d ». Cette idée a été suggérée en observant la croissance en cristallites de certains matériaux en couches minces. Le champ électrique de dérive résulte d'un potentiel décrit par une suite de pics très fins et identiques centrés sur les joints de grains. La diffusion par les bases des colonnes a été supposée spéculaire. La résolution de l'équation de Schrödinger écrite avec ce potentiel donne les états électroniques. Les auteurs résolvent l'équation de Boltzmann en ajoutant au second membre de (4.5) un terme qui tient compte des transitions des électrons de conduction entre les états calculés. Les résultats de leurs calculs traduisent la dépendance de la résistivité ρ en fonction de la taille des grains D selon la formule :

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\lambda}{D} \frac{R}{1-R} \right) \quad (4.12)$$

R est la réflectivité de l'interface du grain pour l'onde associée à l'électron de conduction, qui s'ajuste expérimentalement.

4. Anisotropie de résistivité

Un matériau ferromagnétique présente une anisotropie de résistivité. En effet, sa résistivité dépend de l'angle θ entre la direction du courant qui le traverse et son aimantation, selon la relation [40]:

$$\rho(\theta) = \rho_{\perp} + \Delta\rho \cdot \cos\theta \quad \text{avec} \quad \Delta\rho = \rho_{//} - \rho_{\perp} \quad (4.13)$$

La résistivité dans la direction de l'aimantation $\rho_{//} = \rho(0)$ est donc supérieure à la résistivité $\rho_{\perp} = \rho(\pi/2)$ dans la direction transverse. A la température ambiante $\Delta\rho$ est faible et vaut : 0,02 ; 0,25 et 0,16 respectivement pour le fer , le cobalt et le nickel.

A l'échelle microscopique, une interprétation simple basée sur le modèle à deux courants a été donnée par Smit dans le cas du nickel [41]. Il écrit que la résistivité est proportionnelle à la probabilité de transition entre les états $|k\rangle$ des électrons libres (k vecteur d'onde), et les états corrigés « d ». Ces états « d » correspondent aux cinq orbitales de l'atome dans le cristal qui

se dédoublent suite à la levée de dégénérescence par le champ d'échange H et un mixage des états de spin à cause de la partie transversale (xy) de l'interaction spin-orbite (ALS). Le calcul conduit à une anisotropie de résistivité qui dépend de la direction de k par rapport à H . Ce calcul a été amélioré par Campbell et al. en corrigeant d'abord les fonctions d'onde à cause de la perturbation causée par l'interaction spin-orbite [37]. Ils déduisirent des corrections de résistivités pour les deux courants de spin. Cependant, les corrections obtenues pour ces résistivités ne s'annulent pas pour des champs d'échange très faibles plutôt elles deviennent très importantes, voire infinies ! Cette contradiction a été corrigée par Malozemoff [42] en tenant compte de tous les termes de l'interaction spin-orbite et en ajoutant au champ H , un champ K qui dépend de la structure cristalline.

Ce modèle de calcul de résistivités a été utilisé pour évaluer les rapports des résistivités $\rho^\downarrow(T)/\rho^\uparrow(T)$ relatives aux deux courants de spin à une température T en présence d'impuretés d'éléments de transition dans des matrices Ferromagnétiques Fe, Ni et Co [43]. Les résultats sont en bon accord avec l'expérience. A basse température où la diffusion par les phonons est négligeable, le rapport des résistivités résiduelles, habituellement important (>10) peut devenir inférieur à l'unité (ex : Cr ou V dilués dans une matrice de Ni) si ces impuretés ont des états $d^\uparrow$ proches du niveau de Fermi ce qui fait augmenter la résistivité des porteurs majoritaires alors que la résistivité des porteurs minoritaire garde le même ordre de grandeur.

5. Mesure de la résistivité

La résistivité a été évaluée en mesurant la résistance carrée des films par la méthode des quatre points. Cette technique consiste à appliquer contre la surface de l'échantillon, quatre pointes en tungstène, alignées et distantes de $e=1\text{mm}$. Les pointes externes servent d'amenée d'un courant continu I (fig. 4.3). Les pointes intermédiaires sont utilisées pour la prise de la différence de potentielle ΔV . Les équipotentiels engendrées par les courants $(+I)$ et $(-I)$ sont des cylindres ayant pour axes les pointes. La conduction du courant a lieu par la surface latérale à travers une équipotentielle de rayon r , car le substrat est isolant (verre) ou présente une grande résistivité (silicium : $\rho_s > 5000\mu\Omega\text{cm}$). La densité latérale de courant produite par $(+I)$ est donc : $J=I/2\pi rt$. Elle engendre une différence de potentielle : $dV=-\rho J.dr$ entre les faces d'une tranche tubulaire du matériau, de rayon r et $r+dr$. La différence de potentielle relative à $(+I)$ et calculée aux positions des pointes intermédiaires, espacées d'une distance « s », est :

$$V_+ = \frac{\rho I}{2\pi t} \int_s^{2s} \frac{dr}{r} = \frac{\rho I}{2\pi t} \ln 2 \quad (4.14.a)$$

De même pour la pointe négative, on déduit :

$$V_- = -\frac{\rho I}{2\pi t} \ln 2 \quad (4.14.b)$$

La différence de potentiel totale relevée entre les deux pointes est donc :

$$\Delta V = V_+ - V_- = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{\rho}{t} I \quad (4.15)$$

qui est indépendante de l'écartement « s » des électrodes.

Isolons par la pensée dans la couche mince, une tranche parallélépipédique de longueur L et de section $t.L$. Cette tranche est traversée par le courant I . Sa résistance, appelée résistance carrée, vaut:

$$R_c = \rho \frac{L}{tL} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \quad \text{ou encore : } R_c = 4,53 \frac{\Delta V}{I} \quad \text{et} \quad \rho = R_c t \quad (4.16)$$

La mesure de la résistance carrée R_c fournit alors la valeur de la résistivité ρ si l'épaisseur t du film est connue.

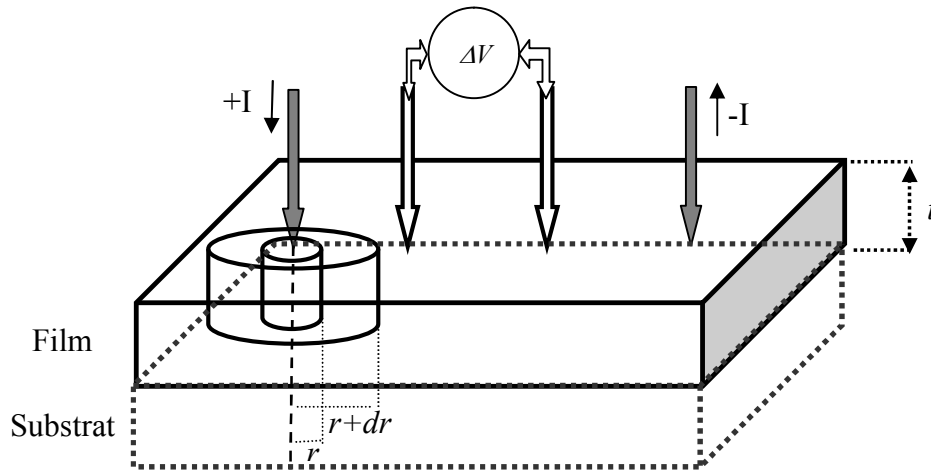


Fig. 4.3 : dispositif des quatre pointes.

7. Allure de la résistivité des films Fe_xCo_{1-x}

La résistivité des films Fe_xCo_{1-x} déduite de la mesure de la résistance carrée est représentée en fonction du pourcentage x de fer sur les figures 4.5.a et b. Cette évolution de la résistivité en fonction de x est analogue à celles obtenues par d'autres auteurs [1, p193], [44].

Les échantillons élaborés ont, mis à part la couche de fer ($x=1$), des épaisseurs élevées qui dépassent $500\text{\AA}$. Pour ces épaisseurs, la formule (4.10) et comme il a été constaté expérimentalement [45], la résistivité ne varie sensiblement pas avec l'épaisseur de l'échantillon. Les courbes présentent des oscillations qui sont dues aux effets suivants :

- L'ajout de fer au cobalt engendre des états liés au-dessus du niveau de Fermi pour les porteurs majoritaires ($\uparrow$) qui n'existaient pas dans le cobalt seul (fig. 4.4). La création de ces nouveaux états dans l'alliage autorise la diffusion des électrons vers ces états. D'après la formule (4.2), la probabilité de transition vers ces états s'accroît avec leur densité d'états, c'est-à-dire, en fonction de x . D'après la formule (4.1), la conduction aura lieu à travers les deux canaux de courants ce qui explique l'augmentation de résistivité. Il en est de même quand on ajoute du cobalt au fer pur.

- Les courbes montrent une diminution de la résistivité autour de $x=0.5$. Nous pensons que cette diminution est due, d'une part au passage des phases désordonnées de part et d'autre de $x=0,5$ à une phase B2 ordonnée (Cf diagramme des phases § chap.II.) qui se réalise pour $x=0,5$ et, d'autre part à l'augmentation de la taille des grains en conformité avec la formule 4.12. Les courbes de résistivité extrapolée pour le fer montre une légère augmentation imposée par la faible valeur de l'épaisseur du film dans ce cas.

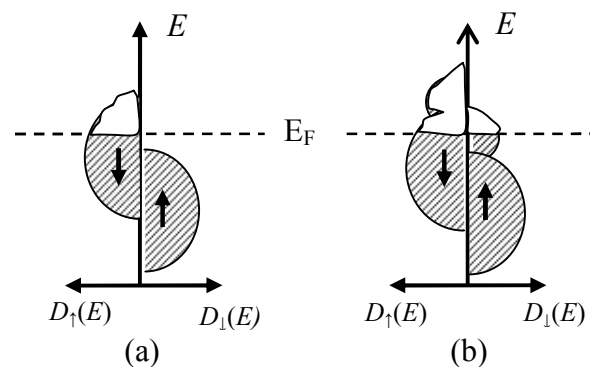


Fig. 4.4. : densités d'états des sous-bandes 'd'
a – cobalt pur b - alliage $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$

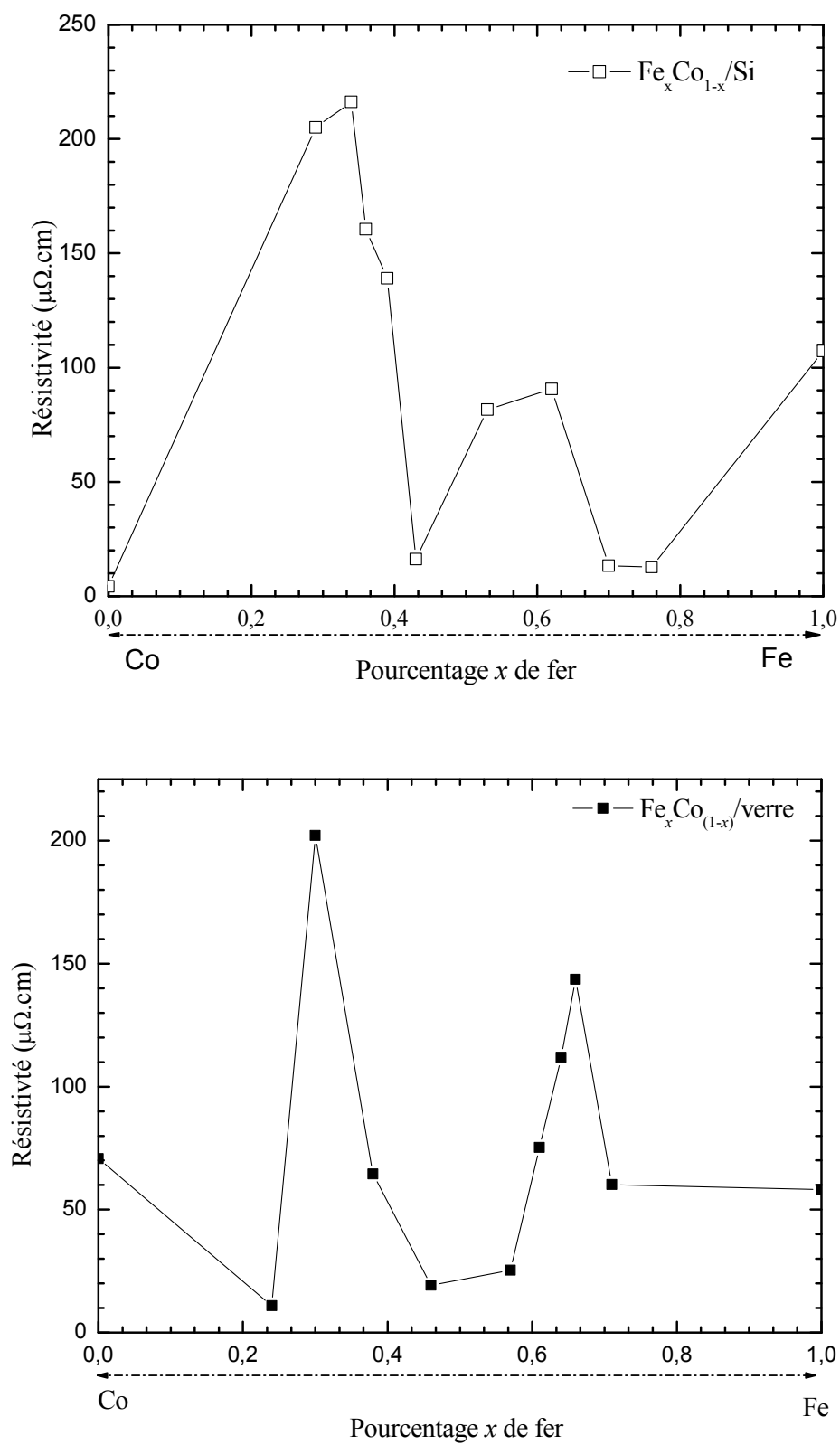


Fig. 4.5. : évolution de la résistivité des films en fonction du pourcentage x de fer
(a : $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Si}$ et b : $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{verre}$)

8. Conclusion

La résistivité des couches minces $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ présente un comportement oscillant en fonction du pourcentage x de fer. Les couches d'alliages réalisées sont assez épaisses de sorte que la diffusion par les interfaces n'apporte pas à une contribution significative. L'addition du fer au cobalt fait accroître la densité d'états inoccupés pour les porteurs de charges majoritaires, qui est nulle pour le cobalt seul, fait augmenter la résistivité du canal de courant correspondant, augmentant à son tour la résistivité globale. Il en est de même quand du cobalt est ajouté au fer. Ces deux effets expliquent l'accroissement de la résistivité en fonction de x sur les deux flancs de la courbe. Cependant, nous avons constaté que cette augmentation du pourcentage de fer (respectivement de cobalt) fait augmenter la taille des grains qui réduit la valeur de la résistivité. La diminution de la résistivité observée proche d'un pourcentage atomique est attribuée aussi à la phase ordonnée B2 de l'alliage qui s'installe. Quant aux résistivités extrapolées pour les films de fer et cobalt, elles montrent de petites augmentations dues aux valeurs réduites des épaisseurs de ces films.

Chapitre 5

Etude des propriétés magnétiques

Propriétés magnétiques

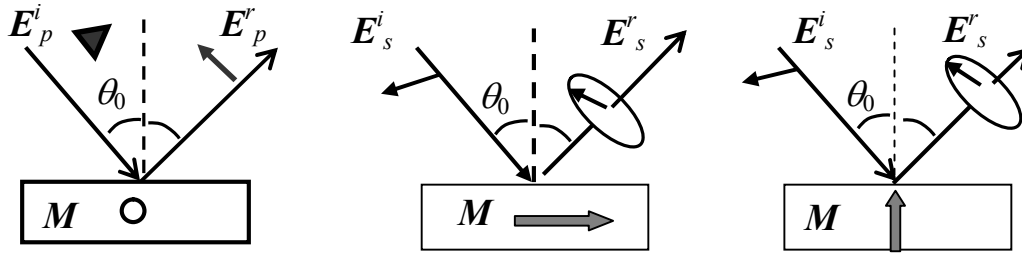
1. Effet Kerr magnéto-optique

Quand une onde lumineuse se réfléchit sur la surface d'un matériau aimanté, sa polarisation ou son intensité sont modifiées. Ces modifications sont fonctions du champ magnétique appliqué au matériau ou de son aimantation. Cet effet magnéto-optique (ou MOKE de Magnéto-Optical Kerr Effect) fut découvert par J. Kerr en 1876 et porte aujourd'hui son nom. En étudiant la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu aimanté, on explique que cet effet résulte d'une altération du tenseur des permittivités diélectriques suite à l'interaction de l'onde lumineuse avec le matériau en présence de magnétisme. L'écriture des équations de continuité du champ électromagnétique sur l'interface air/matériau permet de définir, en plus des facteurs de Fresnel habituels, deux nouveaux facteurs de Fresnel à cause d'un faible mixage entre les deux polarisations « s » perpendiculaire et « p » parallèle, au plan d'incidence [46]. La connaissance des quatre facteurs de Fresnel conduit au calcul de l'effet Kerr. Cependant, les formules sont complexes. Pour l'exploitation expérimentale, on sépare l'effet Kerr en trois configurations selon l'orientation du vecteur aimantation $\mathbf{M}$ par rapport à la surface réfléchissante et au plan d'incidence. On distingue alors pour une onde incidente ayant une polarisation rectiligne « s » ou « p » tombant sous une incidence θ_0 sur une surface aimantée (fig. 5.1):

- a/ Effet Kerr polaire : l'aimantation est contenue dans le plan d'incidence et perpendiculaire à la surface réfléchissante. La polarisation de la lumière réfléchie est elliptique, l'angle entre le grand axe de l'ellipse et la direction de polarisation « s » (respectivement « p ») de l'onde incidente s'appelle rotation Kerr polaire θ_{Kp}^s (respectivement θ_{Kp}^p) et l'ellipticité s'appelle ellipticité Kerr polaire ε_{Kp}^s (respectivement ε_{Kp}^p).

b/ Effet Kerr longitudinal : l'aimantation est contenue dans le plan d'incidence et parallèle à la surface réfléchissante. La polarisation de la lumière réfléchie est également elliptique. On définit comme précédemment, selon le type de polarisation « s » ou « p » de l'onde incidente, les rotations ($\theta_{Kl}^s, \theta_{Kl}^p$) et ellipticités ($\varepsilon_{Kl}^s, \varepsilon_{Kl}^p$) de Kerr.

c/ Effet Kerr transversal ou (équatorial) : l'aimantation est perpendiculaire au plan d'incidence et parallèle à la surface réfléchissante. La lumière réfléchie ne présente aucune modification de sa polarisation. Plutôt, l'effet Kerr dans ce cas se résume uniquement en une modification de l'intensité réfléchie de la composante « p » du champ électrique de l'onde réfléchie.



Configuration Transversale

Configuration longitudinale

Configuration polaire

Fig. 5.1 : configurations de l'effet Kerr

Les formules suivantes combinent les expressions des rotations Kerr complexes polaire et longitudinale pour les deux types de polarisations « s » et « p ». La configuration polaire s'obtient pour $\alpha = \pi/2$ et la configuration longitudinale s'obtient pour $\alpha=0$ [47] :

$$\tilde{\theta}_{Kp} = \theta_{Kp} + i\varepsilon_{Kp} = \frac{i\tilde{n}_0 \cos\theta_0 (w_{y0} \cos\alpha + w_{z0} \sin\alpha)}{w_{z0} (\tilde{n}_0 \cos\theta_0 - w_{z0}) (\cos\theta_0 + \tilde{n}_0 w_{z0})} Q \quad 5.1$$

$$\tilde{\theta}_{Ks} = \theta_{Ks} + i\varepsilon_{Ks} = \frac{-i\tilde{n}_0 \cos\theta_0 (w_{y0} \cos\alpha - w_{z0} \sin\alpha)}{w_{z0} (\tilde{n}_0 \cos\theta_0 + w_{z0}) (\cos\theta_0 - \tilde{n}_0 w_{z0})} Q \quad 5.2$$

Q est le paramètre magnéto-optique, un paramètre complexe proportionnel à l'aimantation M du matériau. $\tilde{n}_0$ est l'indice de réfraction complexe du matériau, $\tilde{n}_0 w_{y0} = \sin\theta_0$ et $w_{z0} = \sqrt{1 - w_{y0}^2}$.

Toutes les grandeurs indiquées dépendent, à travers l'indice de réfraction, de la longueur d'onde du faisceau lumineux sonde. Pour les deux types de polarisations, les

rotations et ellipticités réelles de Kerr (complexes ou réelles) sont proportionnelles au paramètre magnéto-optique Q , donc à l'aimantation.

2. *Le banc Kerr*

Numériquement, quand il s'agit d'une seule réflexion sur un matériau aimanté, les modifications de la polarisation ou de l'intensité de l'onde réfléchie, engendrées par l'effet Kerr ne comptent que des fractions de degrés en angle ou 1 à 2% pour la variation relative de l'intensité réfléchie. De ce fait, les mesures directes de l'effet Kerr sont très délicates. Nous avons utilisé le banc Kerr travaillant à l'air libre du LPM de l'université Henry Poincaré de Nancy I pour relever l'évolution de la rotation Kerr en fonction du champ magnétique appliqué. Ce dispositif utilise la technique de la détection synchrone en modulant le déphasage entre les composantes « s » et « p » du champ électrique du faisceau lumineux réfléchi, à l'aide d'un modulateur élasto-optique PEM [48]. Le signal de référence est sinusoïdal de fréquence 50,8 kHz. Il est proportionnel à la tension qui est appliquée au PEM pour le pourvoir d'une biréfringence artificielle mécanique. La rotation Kerr est mesurée en la compensant avec la rotation d'une lame quart d'onde insérée dans le montage et gérée par un moteur pas à pas qui assure des déplacements angulaires de 1 mdeg [49]. La manipulation est pilotée par un ordinateur pour la saisie des données et la commande. La rotation Kerr est suivie en enregistrant le signal de la première harmonique.

Nous avons utilisé la configuration longitudinale car elle permet la saturation de nos échantillons. L'échantillon est éclairé, sous une incidence $\theta_0 = 70^\circ$, par un faisceau lumineux délivré par un laser He-Ne de longueur $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, polarisé dans la direction « s ». Cette incidence est choisie car elle donne la valeur optimale de la rotation Kerr pour la configuration longitudinale.

3. *Allure de la rotation Kerr des alliages Fe_xCo_{1-x}*

Le ferromagnétisme des métaux de transitions Fe et Co s'interprète dans le cadre de la théorie des bandes. Quand le nombre $n\uparrow$ d'électrons de spin $\uparrow$ est différent du nombre $n\downarrow$ des électrons de spin $\downarrow$, par unité de volume, le matériau présente une aimantation :

$$M = (n\uparrow - n\downarrow)\mu_B \quad \text{où } \mu_B \text{ est le magnéton de Bohr} \quad 5.3$$

Cette aimantation provient essentiellement de la différence de population des deux sous-bandes « $d\uparrow$ » et « $d\downarrow$ » qui ont des densités d'états au niveau de Fermi, très grandes par rapport celles des états « s et p ».

Selon la répartition des électrons sur les deux sous-bandes « d », le cobalt est dit ferromagnétique fort car la sous-bande « $d\uparrow$ » est pleine (située en dessous du niveau de Fermi) et la sous-bande « $d\downarrow$ » contient 1,7 trous. Par contre, le fer est dit ferromagnétique faible car le niveau de Fermi intercepte les deux sous-bandes « d ». La sous-bande « $d\uparrow$ » contient 4,8 électrons et la sous-bande « $d\downarrow$ » en contient 2,6. Les densités d'états pour ces bandes « d » sont schématisées sur la figure 5.2 à la température absolue, selon le modèle de Mott-Slater. Il en résulte que les moments magnétiques par atome valent respectivement $1,7\mu_B$ pour le cobalt et $2,2\mu_B$ pour le fer.

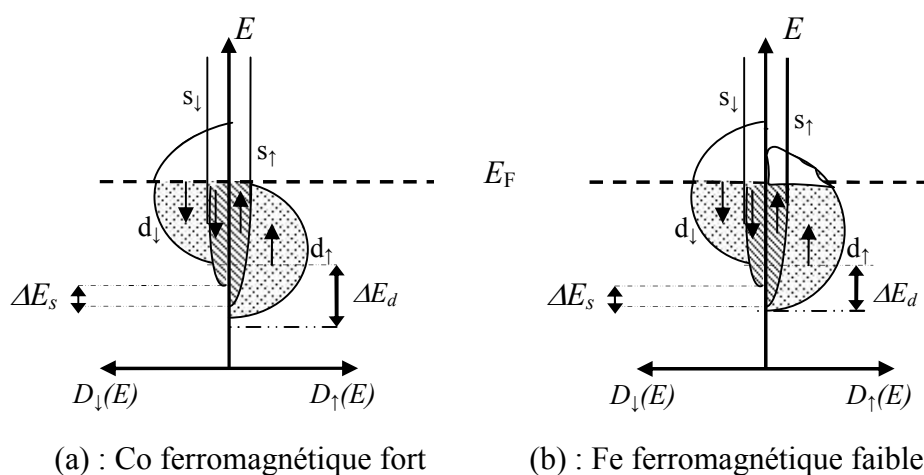


Fig. 5.2 : Schéma des bandes « d » et « s » pour le cobalt et le fer

Dans le cas des alliages binaires de Fe, Co ou Ni, et des métaux de transition voisins, les variations du nombre moyen n_B de magnétons μ_B par atome (ou le moment magnétique moyen $m = n_B \mu_B$) en fonction du nombre z des électrons « s » et « d », sont données par la courbe expérimentale de Slater-Pauling (fig. 5.3) [50]. Pour un alliage binaire $X_x Y_y$ (avec $x+y=1$), n_B correspond au centre de gravité des deux nombres d'électrons z_x et z_y des deux éléments affectés des concentrations respectives, soit pour le $\text{Fe}_x \text{Co}_{(1-x)}$:

$$x.z_x + y.z_y = 8.x + 9.(1-x) \quad 5.4$$

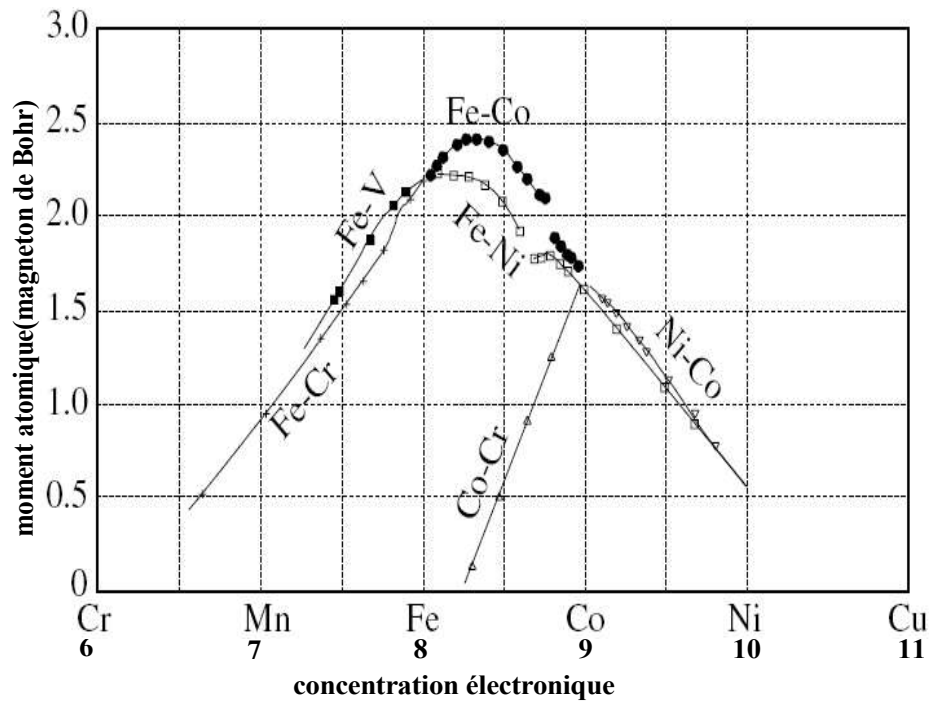


Fig. 5.3. : Courbe de Slater-Pauling représente la variation de moment atomique moyen pour les alliages binaires de métaux de transition en fonction de leur composition.

Etant proportionnelle à l'aimantation, la rotation Kerr comptée pour une inversion de l' par les alliages binaires magnétiques X_xY_y de métaux de transition en fonction de x (ou y) (fig. 5.4), a donc la même allure que la courbe de Slater-Pauling. La rotation est comptée pour une inversion de l'aimantation.

L'allure de cette courbe s'interprète remarquablement bien avec un raisonnement simple basé le calcul du moment magnétique pour une collection d'atomes. Soit donc $m_0 = n_B \cdot \mu_B$ le moment magnétique moyen du cobalt pur. Quand des atomes impuretés (Fe) sont substitués en faible concentration x aux atomes de Co, le moment magnétique moyen du cobalt devient : $m = m_0 + x(\Delta z \uparrow - \Delta z \downarrow) \cdot \mu_B$; où $\Delta z \uparrow$, $\Delta z \downarrow$ sont les variations des populations des sous-bandes $d \uparrow$ et $d \downarrow$. La population de la sous-bande « $d \uparrow$ » n'est pas modifiée car le cobalt est un ferromagnétique fort. On obtient donc :

$$m = m_0 - x(\Delta z \downarrow) \cdot \mu_B \quad \text{avec} \quad \Delta z \downarrow = -1 \quad (5.5)$$

C'est ce qui explique la pente négative observée pour la rotation Kerr en fonction de x car elle est proportionnelle à Nm ou N est le nombre d'atomes par unité de volume. Un raisonnement analogue pour des atomes de cobalt faiblement dilués avec une

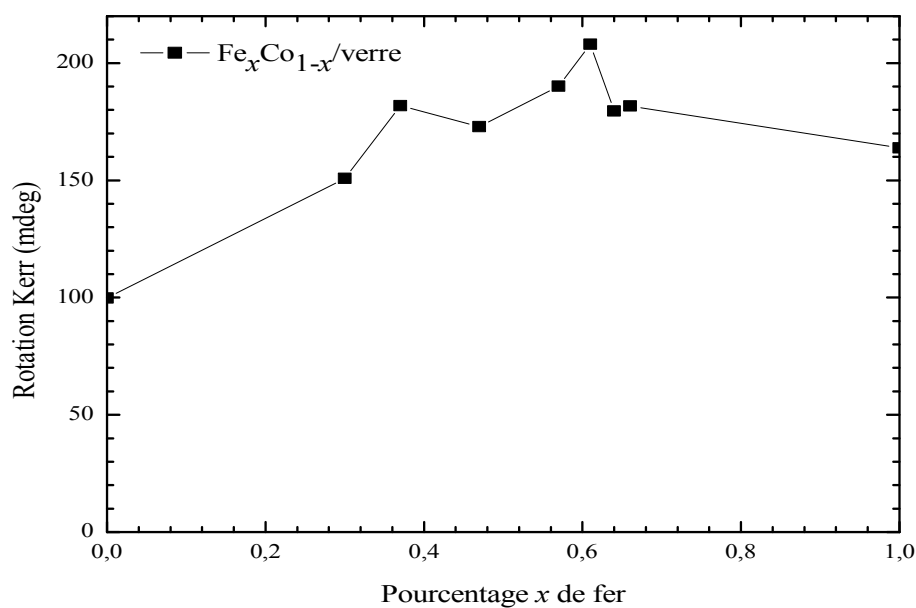
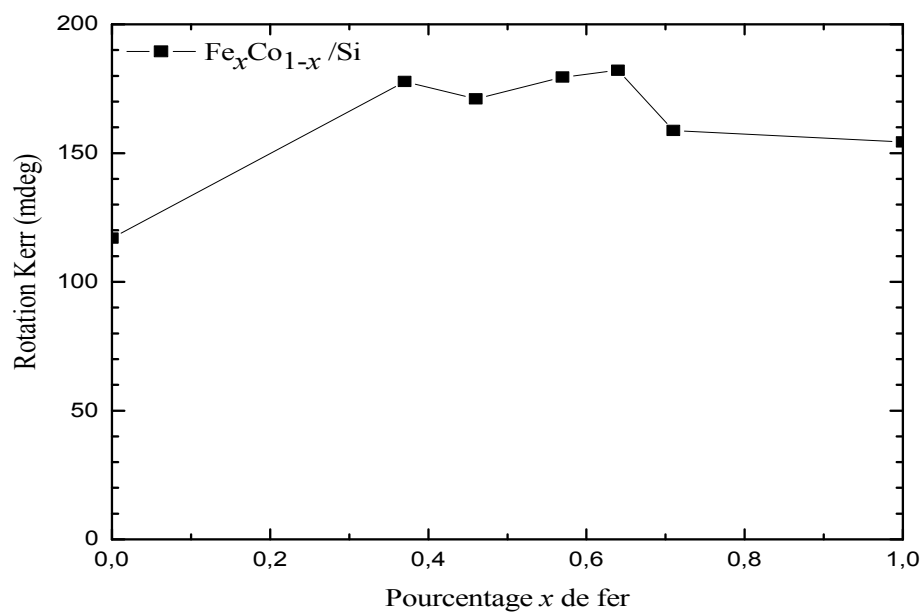


Fig. 5.4. : évolution de la rotation Kerr en fonction du pourcentage x de fer

concentration y dans une matrice de fer, donne approximativement (car le fer est ferromagnétique faible) le moment magnétique moyen de l'atome Fe :

$$m' = m_0' + y(\Delta z \downarrow) \cdot \mu_B \quad \text{avec } \Delta z \downarrow = +1 \quad 5.6.$$

C'est ce qui explique le début de la pente positive des variations de la rotation Kerr en fonction de y . L'optimum de la rotation Kerr est donc situé autour d'une proportion « x », intersection des deux droites précédentes pour $y=1-x$, c'est-à-dire, il se réalise pour l'alliage $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$ donnant un moment magnétique $m_1 = 2,45 \mu_B$.

Une analyse expérimentale rigoureuse basée sur la diffraction des neutrons et la mesure de l'aimantation à saturation des alliages $\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}$, a montré que le cobalt conserve sensiblement son moment magnétique par atome ($1,7\mu_B$) alors que le moment magnétique par atome du fer augmente jusqu'à $2,5\mu_B$ pour une proportion de fer : $x = 0,64$ [22, p470].

Quant à la valeur de la rotation Kerr optimale, elle est supérieure à celles des éléments et $\text{Co}(57\text{mdeg})$ séparés $\text{Fe}(77\text{mdeg})$, résultat analogue à celui déduit par d'autres auteurs pour la rotation Kerr polaire [51].

Les rotations Kerr obtenues pour les deux séries d'échantillons déposés sur $\text{Si}(100)$ ou sur verre ont sensiblement les mêmes valeurs ne montrant aucun effet du substrat. En effet, les rotations Kerr trouvées résultent de l'effet Kerr uniquement, la contribution de l'effet Faraday est nulle car les épaisseurs des échantillons sont supérieures aux profondeurs de peau.

4. Le cycle d'hystérésis des alliages $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$

anisotropie magnétique

Expérimentalement, on constate que l'aimantation $\mathbf{M}$ d'un matériau magnétique préfère s'orienter dans des directions privilégiées appelées directions de facile aimantation (ou directions faciles). Le matériau est donc anisotrope pour l'orientation de l'aimantation. La direction de facile aimantation est une direction d'équilibre pour l'énergie interne du matériau. L'étude de l'anisotropie magnétique, en la limitant uniquement à l'orientation de $\mathbf{M}$, se fait soit en calculant son énergie d'anisotropie E_A qui est égale au travail qu'il faut fournir pour faire tourner $\mathbf{M}$ d'un angle θ par rapport à la direction facile, soit en la modélisant par un champ d'anisotropie H_A qui est un champ magnétique interne dirigé dans la direction facile et oblige $\mathbf{M}$ à s'orienter dans sa direction. L'anisotropie magnétocristalline résulte de deux effets ; l'énergie d'échange et l'interaction dipolaire. L'orientation de $\mathbf{M}$ pour un échantillon donné est imposée par la compétition de toutes les formes d'anisotropie que nous rappelons brièvement dans ce qui suit. [50, p333], [52].

a/ Anisotropie magnétocristalline : Un matériau magnétique cristallin adopte comme directions faciles des directions cristallines. L'interaction d'échange entre deux spins est isotrope et ne peut être l'origine de cette anisotropie. L'interaction dipolaire magnétique, anisotrope mais faible, est insuffisante pour expliquer les résultats expérimentaux. Cependant, si on tient compte du couplage spin-orbite et le blocage du moment orbital, on conçoit que la structure cristalline influence l'orientation de $\mathbf{M}$. Analytiquement, on développe E_K sous forme d'une série polynomiale des cosinus directeurs de $\mathbf{M}$ par rapport aux axes cristallographiques, en tenant compte de la symétrie du cristal. En particulier, pour le cobalt de structure hexagonale, E_A prend la forme :

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad 5.7.a$$

K_1, K_2 sont des constantes d'anisotropie magnétocristalline et θ est l'angle entre $\mathbf{M}$ et l'axe facile $\mathbf{c}$. Cette anisotropie est alors uniaxiale et, en général, le premier terme suffit pour son étude, soit :

$$\mathbf{E}_K \approx K_u \sin^2 \theta \quad 5.7.b$$

Par contre, pour le fer de structure cubique centrée, dont les directions de facile aimantation sont $\langle 100 \rangle$, E_K s'écrit en fonction des cosinus directeurs α_i de $\mathbf{M}$ comme suit :

$$E_K = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad 5.8$$

En réduisant l'anisotropie magnétocristalline au premier terme, elle contribue à elle seule par une coercivité $2K/M$.

b/ L'anisotropie de forme : cette anisotropie représente l'énergie E_D de l'aimantation dans son propre champ, autrement dit, l'énergie magnétique de l'aimantation quand elle est placée dans le champ démagnétisant $\mathbf{H}_D$ qu'elle engendre. Elle dépend nécessairement de la forme macroscopique de l'échantillon. Si l'aimantation $\mathbf{M}$ est uniforme, E_D est donnée par unité de volume par :

$$E_D = -\frac{1}{2} \mathbf{H}_D \mathbf{M} \quad \text{avec} \quad \mathbf{H}_D = \overline{\overline{N}} \mathbf{M}, \quad 5.9$$

avec $\overline{\overline{N}}$ le tenseur dont les composantes sont les facteurs démagnétisants qui dépendent de la forme de l'échantillon.

Cette anisotropie tend à orienter $\mathbf{M}$ dans la direction de plus grande dimension. Dans les couches minces, l'anisotropie est donc planaire (s'il n'y a que l'anisotropie de forme).

c/ Anisotropie magnétoélastique : la magnétostriction, aussi appelée piézomagnétisme, désigne la propriété que possèdent les matériaux ferromagnétiques de se déformer sous l'effet d'un champ magnétique. L'effet inverse consiste en la modification de la direction facile aimantation quand le matériau est soumis à une contrainte σ . L'aimantation $\mathbf{M}$ tend à s'orienter dans la direction de σ . L'énergie magnétoélastique E_σ pour un cristal isotrope de coefficient de magnétostriction λ_s , est de la forme :

$$E_\sigma = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \theta \quad 5.10$$

d/ L'anisotropie de surface : Cette énergie résulte de la rupture de la symétrie à l'échelle atomique au niveau de la surface de l'échantillon, c'est-à-dire les atomes n'ont pas le même environnement en volume et en surface. Elle a été interprétée par Néel [53]. Pour une couche mince d'épaisseur « t » l'énergie d'anisotropie de surface est de la forme :

$$E_s = \frac{2K_s}{t} \sin^2 \theta \quad 5.11$$

Cette anisotropie est la cause des anisotropies perpendiculaires pour les couches ferromagnétiques ultraminces.

e/ L'anisotropie d'échange : cette anisotropie est une anisotropie interfaciale. Lorsqu'on dépose une couche antiferromagnétique sur une couche ferromagnétique, l'interface donne lieu à cette anisotropie particulière. Cette anisotropie provoque un déplacement global de la courbe d'hystérésis sans affecter sa forme.

4.2. Les domaines magnétiques

Pour minimiser son anisotropie totale :

$$E = E_K + E_D + E_\sigma + E_s + E_e \quad 5.12$$

Un échantillon magnétique se subdivise en petites régions magnétiques ($0,1\mu$ à 10μ) appelées domaines magnétiques, ayant des aimantations orientées différemment [50. p 367]. Entre deux domaines adjacents, l'aimantation change graduellement de direction le long d'une zone ($\approx 0,1\mu$) appelée paroi de domaine. La création de cette paroi nécessite une énergie supplémentaire W pour maintenir les orientations de ses propres moments magnétiques ; ce qui fait augmenter E . Il faut donc trouver un compromis entre E et W pour minimiser l'énergie totale $E' = E + W$ du matériau magnétique subdivisé en domaines. Si on applique un

champ magnétique externe $\mathbf{H}$ à un échantillon d'aimantation $\mathbf{M}$ uniforme, il acquiert, en plus de son énergie E' , une énergie magnéto-statique $E_m = -\mathbf{M}\mathbf{B}$.

L'allure de la courbe de l'aimantation en fonction du champ s'interprète par deux mécanismes essentiels, le déplacement des parois et la variation de l'anisotropie magnétique E_A . Pour comprendre le déplacement des parois, considérant un milieu sans aimantation spontanée initiale, composé deux domaines à 180° séparés par une paroi rigide figure (5.5.a). D'autre part, l'énergie totale E' varie en fonction du déplacement « x » de la paroi comme indiqué sur la figure (5.5.b) L'application de $\mathbf{H}$ dans direction, formant un angle θ avec $\mathbf{M}$, engendre sur la paroi une force par unité de surface (pression) :

$$f = 2\mu_0 H M \cdot \cos \theta \quad 5.13$$

qui la fait déplacer d'une quantité Δx à partir de l'équilibre x_0 . f est compensée par la force de rappel $-dE'/dx$. Si on annule H ($f=0$), alors la paroi revient en x_0 ; c'est le déplacement réversible de la paroi. Si H est plus intense, f surpasse la force de rappel et la paroi fait un saut en x_1' , appelée saut de Barkhausen, car l'arc C_1A_1 est instable. En annulant H ($f=0$), la paroi revient A_1 , une nouvelle position d'équilibre. Le déplacement de la paroi est donc irréversible et le matériau a acquis une aimantation résiduelle. En général, la paroi n'est pas rigide, et elle reste tendue sur les impuretés dans le matériau, nécessitant un champ plus intense pour la faire déplacer et un matériau ferromagnétique est composé de plusieurs domaines. En continuant à augmenter H on sature le matériau. La courbe décrite s'appelle courbe de première aimantation.

Quand on applique un champ H variant périodiquement entre $-H_m$ et $+H_m$ à partir de n'importe quelle point de la courbe de première aimantation, le point figuratif $N(H, M)$ représentant l'état magnétique du matériau, décrit un cycle appelé cycle d'hystérésis dont la forme dépend des anisotropies mises en jeu. Ce cycle indique que l'aimantation varie en retard par rapport au champ et ce retard est fonction du champ. Sa forme dépend donc de l'état magnétique antérieur du matériau. Le cycle d'hystérésis ne peut qualifier un matériau ferromagnétique que s'il est décrit

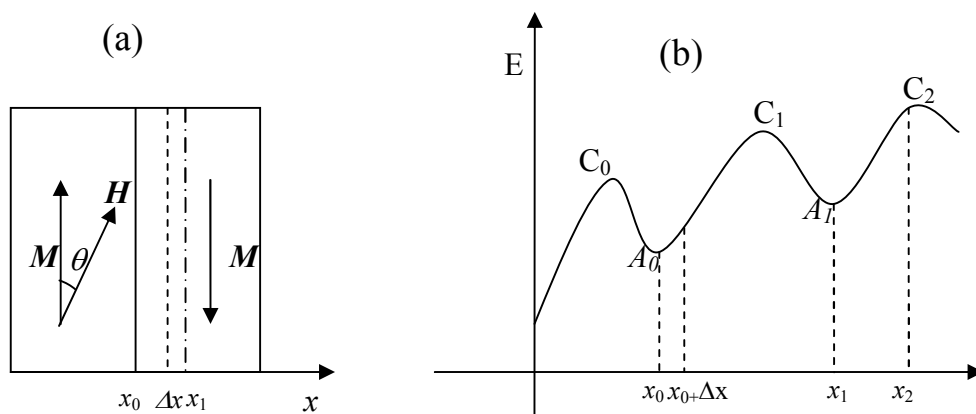


Fig. 5.5. : déplacement d'une paroi rigide dans un ferromagnétique.

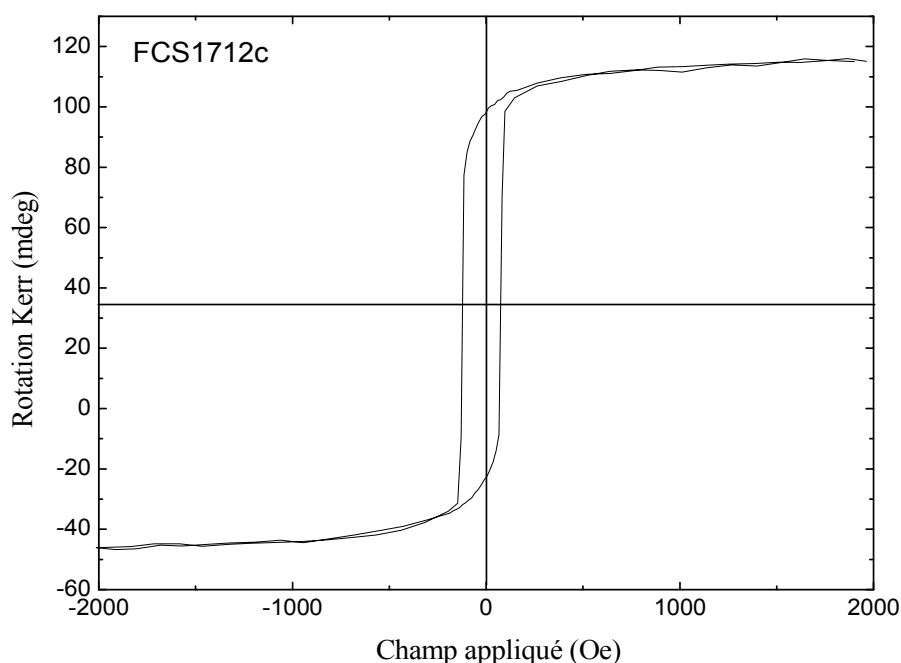


Fig. 5.6. : exemple d'un cycle d'hystérésis enregistré par effet Kerr longitudinal sur l'échantillon $\text{Fe}_{71}\text{Co}_{29}/\text{Si}$

lentement et jusqu'à la saturation du matériau. Dans ce cas, on indique les coordonnées de certains points remarquables qui caractérisent le cycle d'hystérésis :

L'aimantation à saturation M_s (ici, c'est la rotation Kerr). L'aimantation qui subsiste en l'absence de champ appliqué, ou aimantation rémanente M_r , le champ coercitif H_c , le champ qu'il faut appliquer pour réduire à zéro l'aimantation et la forme du cycle qui est décrite par le rapport M_r/M_s , appelé « Squariness ».

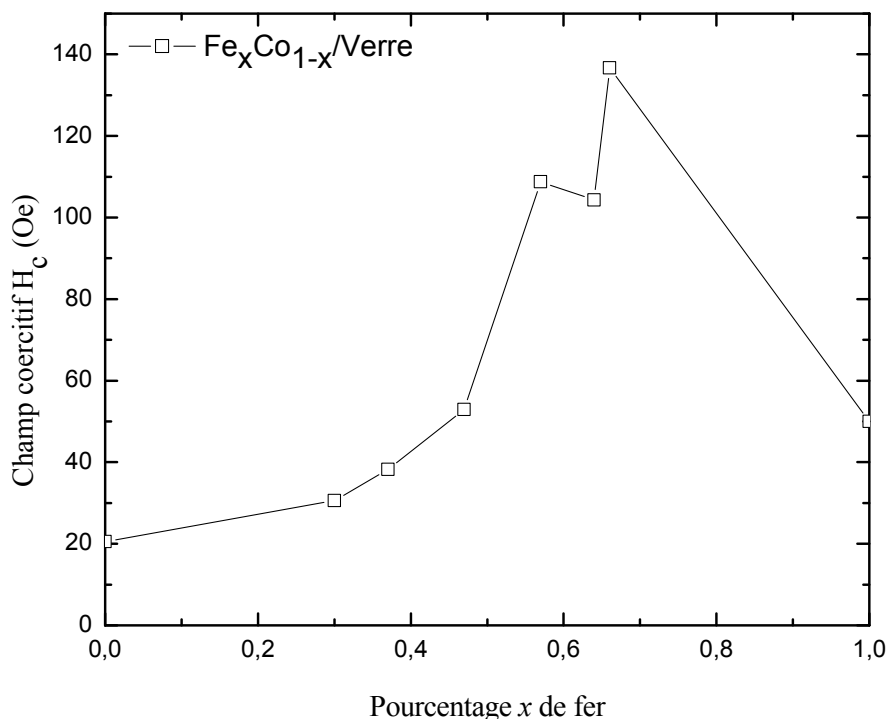
Un exemple de cycle d'hystérésis d'un échantillon $\text{Fe}_{71}\text{Co}_{29}/\text{Si}$, enregistré par effet Kerr longitudinal est représenté sur la figure 5.6.

4.4. Variation de la coercivité en fonction de la composition

Les courbes donnant les variations du champ coercitif H_c dans le plan du film, en fonction du pourcentage x de fer pour les deux séries d'échantillons déposées sur $\text{Si}(100)$ et sur verre, sont représentées sur les figures 5.7. a et b. L'évolution de H_c en fonction de x est due essentiellement à deux mécanismes :

La structure cristalline : Elle influe, comme on l'a vu plus haut (§ 4.1), sur l'énergie magnétocristalline qui a pour une coercivité égale à : $2K/M_s$. Nous attribuons donc la forte variation de H_c que l'on a à un changement de la phase cristalline qui passe de la phase (cfc) à la phase (cc). La phase (cc) n'est ordonnée (phase B2) que pour des proportions atomiques égales de fer et cobalt dans l'échantillon donnant une coercivité maximale.

L'effet de taille : L'évolution de la coercivité H_c en fonction de la taille D des grains est complexe. Dans un modèle de l'anisotropie aléatoire, la coercivité de certains composés à base de fer et cobalt, varie en D^6 dans une gamme étroite d'épaisseurs comprise entre $100\text{\AA}$ et $1000\text{\AA}$ pour décroître ensuite pour des valeurs de D croissantes [54]. L'évolution de la taille des grains déduite de l'analyse des spectres DRX (chap. II, § 5.4) justifie l'allure de la courbe.



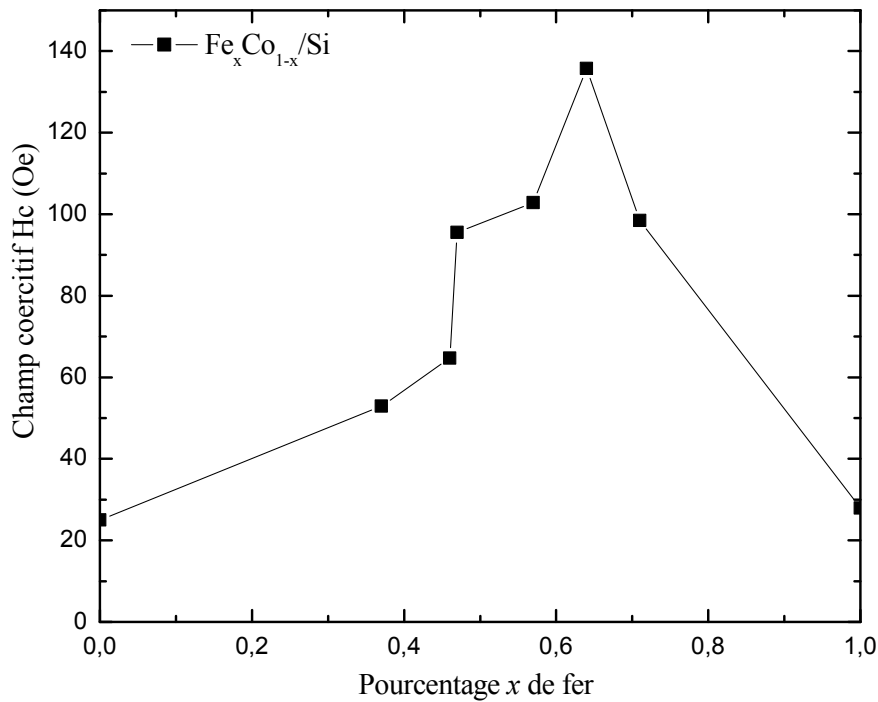


Fig. 5.7. : variation de champ coercitif H_c en fonction de de pourcentage x de fer
(a : $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Si}$ et b : $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{verre}$)

5. Conclusion

La courbe donnant les variations de la rotation Kerr exhibée par les couches $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ et enregistrée en configuration longitudinale pour une inversion de l'aimantation, présente un comportement en fonction du pourcentage de fer analogue avec la courbe de Slater-Pauling. La valeur optimale obtenue, à saturation, est supérieure aux rotations Kerr enregistrées sur les couches de fer et cobalt purs séparément. Les formes de tous les cycles d'hystérésis montrent qualitativement que les anisotropies correspondantes sont planaires. A faible pourcentage de fer ($x < 0,4$) tous les films sont magnétiquement doux ($H_c < 50\text{Oe}$). Pour des pourcentages supérieurs en fer, la coercivité dans le plan présente un optimum en conformité avec l'évolution de la taille des grains avec x et le changement dans la structure cristalline.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objet de ce mémoire était d'étudier certaines propriétés physiques des couches minces d'alliage de fer et de cobalt. Nous avons alors élaboré par co-évaporation sous vide deux séries de couches minces $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ déposées sur verre et sur silicium en faisant varier les proportions x de fer (ou $(1-x)$ de cobalt). La simulation des spectres RBS en utilisant les proportions des matériaux composants déduites par EDX, a montré que les épaisseurs des couches d'alliages réalisées varient entre 300Å et 2650Å. L'analyse par SAXS de quelques échantillons confirme les valeurs des épaisseurs trouvées par RBS et indique que les films présentent des rugosités de l'ordre 20Å pour l'interface air/film et de 5Å pour l'interface film/substrat pour les films de fer (ou cobalt) seul et de l'ordre de 21Å dans le cas de l'alliage. L'étude cristallographique par DRX en mode $\theta/2\theta$, a montré que les films sont constitués de micro-grains avec des textures (110) et (211).

La simulation des spectres DRX par des profils pseudo-Voigt a montré l'existence de deux phases $\alpha(cc)$ et $\gamma(cfc)$ pour des couches contenant une proportion x de fer égale à 0,24 et 0,30. De plus, la dominance du profil lorentzien dans la forme des pics de diffraction justifie que leurs élargissements résultent d'un effet de taille. L'application de la formule de Scherrer donne des dimensions des grains variant 30Å et 300Å.

La résistivité des films $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ déduite de la mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes, montre une allure oscillante en fonction de la proportion x de fer. Les épaisseurs sont assez grandes par rapport au libre parcours moyen et leur contribution à la résistivité n'est pas très significative. Cette allure s'interprète d'une part par l'effet de taille et d'autre part, par la diffusion des électrons en volume. En effet, quand la proportion de fer (respect. de cobalt) dans le cobalt (respect. dans le fer) augmente, la densité d'états « $d\uparrow$ » vacants s'accroît et fait augmenter la résistivité des porteurs majoritaires qui à son tour fait élever la résistivité globale. Pour des concentrations intermédiaires, voisines des proportions équitables en fer et cobalt, la résistivité accuse un minimum que nous attribuons à un changement de la phase désordonnée vers la phase ordonnée B2.

Quant aux propriétés magnétiques, nous avons enregistré des cycles Kerr en configuration longitudinale pour la polarisation « s » du faisceau lumineux sonde délivré par un laser He-Ne polarisé ($\lambda=6328\text{Å}$). A saturation, les rotations Kerr optimales comptées pour une inversion de l'aimantation, exhibées par les deux séries de films, sont voisines de

200mdeg. et ce pour un pourcentage de fer proche de $x=0,5$. Les évolutions des rotations Kerr en fonction du pourcentage x de fer sont analogues avec la forme de la courbe de Slater-Pauling. La coercivité chute rapidement pour un faible pourcentage de fer ajouté au cobalt rendant les films magnétiquement doux. Quand le pourcentage de fer s'accroît, la coercivité pour les deux séries de films, présente un maximum ($H_c=140\text{Oe}$) situé au voisinage des proportions équitables en fer et cobalt. Ce maximum est imposé par l'allure de la taille des grains en fonction de x et à une transition dans la phase cristalline.

En perspective, les propriétés physiques sont étroitement liées à la structure cristalline. Nous comptons alors reprendre l'étude cristallographique par diffraction des RX à incidence rasante pour explorer les structures des cristallites et compléter cette étude par la détermination de l'ordre à courte distance par exemple, à l'aide de la spectroscopie Mossbauer, pour mieux comprendre la structure des sites atomiques en utilisant.

Références

- [1] [R.M. Bozorth « Ferromagnetism » D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton New Jersey, London (1968)
- [2] G. Couderchon « alliages fer-nickel et fer-cobalt, propriétés magnétiques' Techn. Ing. D-2 130 (2005) 17.
- [3] S.U. Jen, H.P. Chiang, C.M. Chung, N.M. Kao ; J ; Magn. Magn. Mater. 236 (2001) 312.
- [4] T. Sourmail, Progress Mater. Sci. 50 (2005) 816.
- [5] J. Checkelsky 'Anisotropic magnetoresistance' Harvey Mudd College (2004).
- [6] B.-G. Shen, H. -Q. Guo, H. -Y Gong, W. -S. Zhang and J. -G Zao ; J. Appl. Phys. 81 (8) (1997) 4661.
- [7] T. Osaka, T. Yokoshima, D. Shiga, K. Imai ; Electrochimical solid-State Lett. 6 (4) (2003) C54
- [8] F. Bloch, O. Cugat, J.-C. Toussaint et G. Meunier, Eur. Phys. J. AP 5 (1999) 85.
- [9] www
- [10] A. Richardt et A.M. Durand, ' Le vide, Les couches minces- Les couches dures ' Ed..IN FINE Paris (1994).
- [11] J. J. Bessot 'Dépôt par évaporation sous vide » Techn.. Ing. M 1 655 (1985) 1.
- [12] M. Ohring, 'The materials Science of Thin Films » Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers N.Y. (1992) chap. 3, (1979) 79.
- [13] A. Richart et I. Richart 'Les évaporations sous vide, théorie et pratique' Ed. IN FINE Paris (2000).
- [14] S.H. Kim, K.S. Lee, H.G. Min, J. Seo, S.C. Hong, T.H. Rho, J. -S. Kim Phys. Rev. B Vol. 55 No 12 (1997-II) 7904.
- [15] K. L. CHOPRA. ' Thin films phenomena', Ed. McGraw-Hill Company London (1975).
- [16] J. J. Bessot ' Dépôts par pulvérisation cathodique' Techn. Ing. M 1 657 (1985) 1.
- [17] C. Jeffrey Brinker, G. W. Scherer, 'Sol-Gel science, the Physics and chemistry of Sol-Gel processing' Ed. Academic Press, San Diego USA (1990) 10.
- [18] B. NGUEN 'Electrodéposition par courant pulsés' Techn. Ing. M 1 627 (1998) 1.
- [19] P. Bruno 'Anisotropie magnétique et hystérésis du cobalt : théorie et expérience' Thèse de Doctorat ès sciences, Univ. Paris-Sud, centre d'Orsay (1989).
- [20] Larry D. Hanke P.E. 'Hanbook of analytical methods for materials' Ed. Materials evaluation and engeneering, Inc., Website : www.mee-inc.com, (2001) 13.
- [21] C.R. Brundle, Charles A. Evans Jr., Shaun Wilson; "Encyclopedia of materials characterization" Managing Editor, Lee E. Fitzpatrick, ButterWorth-Heinemann, London (1992).
- [22] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide » Ed. Dunod 5^{ème} éditions, Paris (1983) 16.
- [23] R. Guibretière 'Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins' Ed. Lavoisier (2002) p 201.
- [24] J.P. Eberhart 'Analyse Structurale et Chimique des Matériaux' , Ed. Dunod Paris (1997) p192.
- [25] M. Piecuch and L. Nevot, Mat. Sci. Forum **59-60** (1990) 93.
- [26] M. Hansen et K. Anderko, « Constitution of binary alloys » Mc Graw-Hill Book company NY (1958) reprinted (1985) p473.
- [27] A. Guinier 'Théorie et techniques de la cristallographie', Ed. Dunod Paris (1956) p464.
- [28] L. Lopez, Fondements de la physique atomique Ed. Hermann Paris (1968) p129.
- [29] Chu W.-K, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, « Backscattering spectrometry » Academic press, Boston (1978).

- [30] P. Hsiung, P. Trocellier, J. Radioanalytical and Nucl. Chem. Vol 109 No2 (1987) 479.
- [31] W.-K Chu, J. Liu, Z. Zang and K. B. Ma, "High Energy Ion Beam Analysis Techniques" in 'Materials Science and technology, Vol.I, Ed. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Vol.editor E. Lifshin, Weinheim N.Y. (1992) p 423.
- [32] M.A. Misdaq, 'Introduction à la physique et les techniques nucléaires', Ed. Afrique-Orient, Casablanca (1986) 128.
- [33] P. Hsiung, P. Trocellier, J. Radioanalytical and Nucl. Chem. Vol. 109 No2 (1987) 459.
- [34] F. Gautier « Métaux et alliages de transition », Chap. 5 p.255, ; « Propriétés électroniques des métaux et alliages » Ed. par C. Janot, M. Gerl, J. Grilhé et J. Caisso, Masson et Cie, Paris (1973).
- [35] R.L. White, IEEE Trans. Magn., Vol.28, No5 (1992) 2482.
- [36] J. Checkelsky 'anisotropic magnetoresistance of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$ ', Harvey Mudd College (2004).
- [37] [I.A. Campbell, A. Fert and O. Jaoul, J. Phys. C3 (1970) S95.
- [38] A. Fert, « magnetic and transport properties of metallic multilayers » cours interne, laboratoire de physique des solides, Université Paris-Sud.
- [39] A.F. Mayadas and M. Shatzkes, Phys. Rev. B Vol.1 No4 (1970) 1382.
- [40] Mc Guire T.R. and Potter R.I. , IEEE Trans. Magn. **11** (4) (1975) 1018.
- [41] J. Smit, Physica (Utrecht) **17**, (1951) 612.].
- [42] A.P. Malozemoff, Phys. Rev. B **B34**, No3 (1986) 1853.
- [43] I.A. Campbell and A. Fert « transport properties of ferromagnets » , Ferromagnetic materials, Vol. 3 Chap. 9, Ed. E.P. Wohlfarth, Elsevier Sc. Publishers (North Holland) (1987).
- [44] G. Couderchon 'Alliages FeNi et FeCo, propriétés magnétiques' Techn. Ing. D-2 130 (2005) 1.
- [45] R.I. Potter, Phys. Rev. B Vol.10 No11 (1974) 4626.
- [46] M. J. Freiser, IEEE Trans. Mag. Vol. MAG4 N°2 (1968) 152
- [47] G. Metzger, P. Pluvinaud, R. Torguet, Ann. Phys. t. 10 (1965) 5.
- [48] J. Badoz, M. Billardon, J.C. Canit, M.F. Russel, J. Opt. **8** (1977) 373.
- [49] A. Bourzami, O. Lenoble, J.F. Bobo, A. Layadi, M. Piecuch, Eur. Phys. J. AP. **20**(2002) 9.
- [50] A. H. Morrish, 'The Physical Principles of Magnetism', R. E. Krieger Publishing Company, Inc., Huntington, N.Y. (1980) 333.
- [51] E.P. Wohlfarth, K. H. J. Buschow ; « ferromagnetic materials » Vol.4, Ed. North-Holland Physics Publishing company, N.Y. (1988) p502.
- [52] Etienne du Tremolet de Lachisserie, « Magnétisme, Vol.1 : Fondements » Ed. EDP Sciences, Paris (2000) p151.
- [53] L. Néel, C. R. Ac. Sc. 237 (1953) 1468.
- [54] K.H.J. Buschow and F.R. De Boer, 'Physic of magnetism and magnetic materials' Kluwer Academic Publishers N.Y. (2004) p147.

Abstract: Two series of films of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ alloys have been deposited by coevaporation onto oxidized Si(100) and float glass substrates. The atomic composition has been evaluated from EDX analysis. The simulation of RBS spectra indicates that the alloy film thicknesses range from 558Å to 2649Å. Structural information made by XRD in $\theta/2\theta$ mode indicates the coexistence of bcc and fcc phases for $x=0,24$ and $x=0,3$. All the films present (110) and (211) textures with a grain size varying with the composition. The lattice constant increases rapidly with x from the cobalt lattice constant ($a_c=2,45\text{\AA}$) to stabilize around the iron one ($a_f=2,87\text{\AA}$). The electrical resistivity deduced from the resistance-four point probe, shows an oscillating behavior with composition. This profile is attributed to an increase of the density of the unoccupied states of the $d\uparrow$ band and to a change in the crystallographic structure. Magneto-optical properties have been performed by recording the longitudinal Kerr rotation hysteresis loops. The optimal Kerr rotation observed for an inversion of the magnetization is greater than those exhibited by pure iron or cobalt films separately. All the samples are characterized by an in-plane anisotropy with no preferential direction. The in-plane coercivity plotted against composition presents a maximum ($H_c=140\text{Oe}$) near the equiatomic composition according to the grain size variations and to a crystallographic phase transition.

Keywords: evaporation, RBS, ferromagnetic resistivity, MOKE, coercivity.

Résumé : Deux séries de films d'alliages $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ont été déposées par co-évaporation sur des substrats en Si(100) oxydé et en verre. La composition atomique a été évaluée par analyse EDX. La simulation des spectres RBS indique que les épaisseurs des films sont comprises entre 300Å et 2649Å. Les informations structurales obtenues par DRX en mode $\theta/2\theta$ indiquent l'existence de deux phases cfc et cc pour $x=0,24$ et $x=0,3$. Tous les films présentent des textures (110) et (211) avec une taille des grains variant en fonction de la composition. Le paramètre de maille augmente rapidement avec x à partir de la valeur du paramètre de maille du cobalt ($a_c=2,45\text{\AA}$) pour se stabiliser autour de celle du fer ($a_f=2,87\text{\AA}$). La résistivité électrique déduite de la résistance carrée mesurée par la méthode des quatre pointes, a un comportement oscillant en fonction de la composition. Ce profil est attribué à un accroissement de la densité d'états inoccupés de la bande $d\uparrow$ et à un changement dans la structure cristallographique. Les propriétés magnéto-optiques ont été étudiées en enregistrant le cycle d'hystérésis de la rotation Kerr longitudinale. Tous les échantillons sont caractérisés par une anisotropie dans le plan sans aucune direction privilégiée. La variation de la coercivité dans le plan en fonction de la composition présente un maximum ($H_c=140\text{Oe}$) proche de la composition atomique équitable en conformité avec la variation de la taille des grains et de la transition dans la phase cristalline.

Mots Clés : Evaporation, RBS, Résistivité ferromagnétique, MOKE, Coercivité.

المخلص : أنجزنا بواسطة التبخير سلسلتين من الطبقات الرقيقة للخلائط $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ الموضوع على مساند من Si (100) المؤكسد و الزجاج. تم تعيين التركيب الذري للعينات بواسطة التحليل EDX. عينت محاكاة أطياف RBS للطبقات الرقيقة أن سمكها محصور بين (300Å و 2649Å). نستنتج من المعلومات البنوية المتحصل عليها بـ DRX نمط $\theta/2\theta$ تواجد الطورين cfc و cc من أجل القيم $x=0,24$ و $x=0,3$. أن كل الطبقات تظهر نسيجاً بلورياً (110) و (211) يناسب حجم حبيبي متغير مع التركيب الذري. يزداد وسيط البنية البلورية بسرعة مع ارتفاع قيم x من قيمته ($a_c=2,45\text{\AA}$) بالنسبة للكوبالت ليستقر حول قيمته ($a_f=2,87\text{\AA}$) بالنسبة للحديد. تبدي المقاومة الكهربائية المستنتجة من حساب المقاومة بطريقة الأربع نقاط مظهراً اهتزازياً بدلالة قيم x نرفق هذا الشكل إلى التزايد في كثافة الحالات الفارغة للشريط $d\uparrow$ و إلى التغيير في البنية البلورية. تمت دراسة الخصائص المغناطيسية البصرية بتسجيل هيستريزيس دوران كبير الطولي. كل العينات تتصف بطاقة لتوحيد الخصائص المغناطيسية في المستوي دون اختيار منحى معين. تظهر تغيرات القهرية في المستوي بدلالة التركيبية

قيمة أعظمية ($H_c=1400e$) تجاوز التكافؤ الذري للخليط طبقا لتغيرات حجم الحبيبات و الانتقال في طور البلوري.

- المقاومة المغناطيسية الحديدية – مفعول كبير المغناطيسي – RBS التبخير - : الكلمات المفتاح

القهرية