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

Université Ferhat Abbas de Sétif1

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences
Département de physique

pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Option : Physique du solide

par

Nacir GUECHI

Thème

Etude des propriétés structurale, électrique et magnétique des couches minces Fe_xNi_{100-x} et $Fe_xNi_yCo_z$ déposées par évaporation sous vide sur du silicium monocristallin $Si(100)$.

Soutenu publiquement le **24/02/2016**

devant le jury :

Président	M. L. Louail	Professeur	Université Ferhat Abbas de Sétif1
Rapporteur	M. A. Bourzami	Professeur	Université Ferhat Abbas de Sétif1
Examinateurs	M. A. Laggoun	Professeur	Université de Boumerdes
	M. A. Guittoum	Maitre de recherche "A"	Comen-Alger
Invité	M. A. Bouhemadou	Professeur	Université Ferhat Abbas de Sétif1

Abstract : This thesis work is devoted to the investigation of some physical properties of two series of films Fe_xNi and $Fe_xNi_yCo_z$ coevaporated onto oxidized silicon $Si(100)$, by varying the composition. For the second series, the proportions of nickel and iron were kept constant close to that of permalloy. After the determination of the atomic composition from EDX analysis, the thicknesses of the films were deduced from the simulation of the RBS spectra for each film. The structural information deduced from classical X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) techniques indicates that the films are polycrystalline and grow with $< 111 >$ and $< 110 >$ texture for the first series and $< 111 >$ texture for the second series. Two methods are developed to study the XRD line profile analysis (LPA). Electrical measurement realized by mean of the four-point probe indicates that the electrical resistivity ranges between 33 and $45\mu\Omega$cm. Magnetic properties were studied by recording hysteresis loops using Alternating Gradient Field Magnetometer ($AGFM$) or vibrating simple magnetometer (VSM). All the samples are magnetically soft with a planar anisotropy and without any preferential direction. It was found that the addition of cobalt to the permalloy improves its saturation magnetization while maintaining a low coercivity, whereas the resistivity is substantially constant. On other side, structural, elastic, electronic and optical properties of the $AIn_2P_2(A = Ca, Sr, Ba)$ Zintl phases have been performed .
Keywords : LPA, iron-nickel-cobalt films, coercivity, magnetization, Zintl phases.

Résumé : Ce travail de thèse est consacré à l'étude de certaines propriétés physiques de deux séries de films Fe_xNi et $Fe_xNi_yCo_z$ coévaporés sur du silicium oxydé $Si(100)$, en faisant varier la composition. Pour la seconde série, les proportions de nickel et de fer ont été maintenues constantes et, proche de celle du permalloy. Après la détermination de la composition atomique par l'analyse EDX, les épaisseurs des films ont été déduites en simulant les spectres RBS pour chaque film. Les informations déduites des techniques de la diffraction classique des rayons X (DRX) et la microscopie à force atomique (AFM) indiquent que les films sont polycristallins et croissent avec les textures $< 111 >$ et $< 110 >$ pour la première série et la texture $< 111 >$ pour la deuxième série. Deux méthodes ont été utilisées pour étudier l'analyse des profils des raies X (LPA). Les propriétés magnétiques ont été étudiées en enregistrant les cycles d'hystérésis au moyen d'un magnétomètre à gradient de champ ($AGFM$), ou d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Tous les échantillons sont magnétiquement doux caractérisés par une anisotropie planaire, sans aucune direction préférentielle. Il a été constaté que l'ajout de cobalt au permalloy améliore son aimantation à saturation tout en maintenant une faible coercivité, tandis que la résistivité demeure sensiblement constante. D'un autre côté, les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés $AIn_2P_2(A = Ca, Sr, Ba)$ de type phases-Zintl ont été calculées.
Mots clés : LPA, films de fer-nickel-cobalt, coercivité, aimantation, les phases-Zintl.

مُلَخَّص : يَهدِف عَمَل هَذِهِ الاطرُوحة إِلَى دِرَاسة بَعض الخصَائِص الفِيزيَائِيَة لِلطبَقَات الرَقِيقَة Fe_xNi وَ $Fe_xNi_yCo_z$ ، مَوضُوعَة بِوَاسِطَة التَبخير عَلَى مَسَانِد $Si(100)$ ، بِدَلَالة التَركِيب، مَعَ الاحتِفَاظ بِالنِّسَب المِئَوِيَة لِـ Fe وَ Ni تُجَاوِر نِسَب البَارمَلُوي في حَالة الطَبَقَات $Fe_xNi_yCo_z$. بَعد تَحدِيد التَركِيب الذَّري بِوَاسِطَة EDX ، تَمَ استِنتَاج السُمك مِن مُحَاكَاة أَطيَاف RBS . أَثبَتَت تِقنِيَات DRX وَ AFM أَنَّ العَيّنَات مُتَعدّدة التَّبلوُر، تَنمُو حَسب النَّسِيجين $< 111 >$ وَ $< 110 >$ لِـ Fe_xNi وَ $< 111 >$ لِـ $Fe_xNi_yCo_z$. إِستَعمَلنَا طَرِيقَتَين (LPA) لِدِرَاسة شَكل خطُوط الطّيف DRX . تَنحَصِر قِيَم المُقَاوَمِيَة الكَهرَبَائِيَة بَين 33 وَ $45\mu\Omega.cm$. تَمتّت دِرَاسة الخصَائِص المَغنَاطيسيَة بِاستِعمَال الجِهَازَين $AGFM$ وَ VSM ، تُبَين النَّتَائِج أَنَّ جَمِيع العيّنَات ضَعيفَة القَهرِيَة، مِمّا يُشِير أَنَّ كُل الطَبقَات لَيّنَة مِغنَاطِيسيًا، مَغنَطَتُهَا المُشَبَّعَة مُستَوِيَة دُونَ أَي اتجَاه مُفَضّل. مِن جِهَة أُخرَى، تَمَّ حِسَاب الخَصَائِص البُنيَوِيَة، اَلمَرِنة، اَلالكترُونيَة وَ البَصرِيَة لِمُرَكّبَات زينتل $AIn_2P_2(A = Ca, Sr, Ba)$.

كَلِمَات المِفتَاح : LPA ، اَلطَبَقَات $Fe - Ni - Co$ ، اَلقَهرِيَة، مَغنَطَة، مُرَكّبَات زينتل.

Dédicaces

☞*A mes très chers parents,*
☞*A ma très chère femme,*
☞*A mes frères et mes sœurs,*

☞*A tous ceux qui m'ont soutenu.*

Remerciements

Ce travail de thèse de doctorat a été effectué au sein du Laboratoire d'Études des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (L.E.S.I.M.S), faculté des sciences de l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, sous la direction du Professeur ***A. Bourzami****.*

Je tiens à remercier M. ***L. Louail****, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider la commission du jury.*

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à M. ***A.Bourzami****, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour m'avoir encadré, pour le temps qu'il m'a consacré durant ma formation, pour ses précieux conseils, pour sa disponibilité. Il a toujours pris le temps de m'écouter et répondre à mes questions. Ce qui m'a permis de m'initier à la recherche scientifique. Vraiment merci.*

Mes vifs remerciements vont aux Messieurs les examinateurs de ce travail de thèse, M. ***A. Laggoun****, Professeur à l'université de Boumerdes et M.* ***A. Guittoum****, Maitre de recherche "A" Comen-Alger, de consacrer une partie de leurs temps et accepter l'examen de ce travail.*

Je remercie vivement, M. ***A. Bouhemadou****, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour sa disponibilité, sa compétence et ses conseils scientifiques efficaces qu'il n'a cessé de me prodiguer lors le calcul des propriétés physiques des composés* AIn_2P_2*(A=Ca, Sr, Ba) et pour accepter d'être membre de jury.*

Mes remerciements vont également à toute personne qui a contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Table des matières

i. Introduction générale **1**

Bibliographie 4

I Elaboration et caractérisation des couches minces **5**

I.1 Introduction 5

I.2 Méthodes physiques de dépôt des couches minces 6

I.2.1 L'évaporation par effet joule 6

I.3 Elaboration des couches minces 7

I.3.1 Description de l'évaporateur 7

I.3.2 Conditions d'évaporation 8

I.4 Techniques de caractérisations 9

I.4.1 La Microscopie à Force Atomique (AFM) 9

I.4.2 Le microscope électronique à balayage (MEB) 10

I.4.3 Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford(RBS) 10

I.4.4 Diffraction des rayons X 13

I.4.5 Les magnétomètres 14

I.4.6 Mesure de la résistivité électrique 16

I.4.7 L'effet Kerr 17

I.5 Conclusion 18

Bibliographie 19

II Les alliages magnétiques Fe_xCo et Co_xNi **21**

II.1 Introduction 21

II.2 Caractéristiques physiques et chimiques des éléments Fe, Co et Ni 22

II.3 Ferromagnétisme des métaux Fe, Co et Ni 22

II.4 Diagrammes de phase des alliages Fe_xCo et Co_xNi 24

II.4.1 Diagramme de phase de l'alliage Fe_xCo 24

II.4.2 Diagramme de phase de l'alliage Ni_xCo 25

II.5 Moments magnétiques des alliages Fe_xCo et Ni_xCo . . . 26
II.6 Coercivité des alliages Fe_xCo . . . 27
II.7 Résistivité électrique des alliages Fe_xCo . . . 28
II.8 Conclusion . . . 29
Bibliographie . . . 30

III Propriétés structurales, magnétiques et électriques des films Fe_xNi/Si(100) 32
III.1 Introduction . . . 32
III.2 Les procédures expérimentales . . . 33
III.3 Composition et analyse structurale . . . 34
III.3.1 Analyse par EDX et par RBS . . . 34
III.3.2 Analyse par diffraction classique des rayons X (DRX) . . . 34
III.3.3 Analyse des profils des pics de diffraction (LPA) . . . 36
III.3.4 Observations par microscopie à force atomique (AFM) . . . 39
III.4 Coercivité et aimantation à saturation . . . 41
III.4.1 La coercivité . . . 41
III.4.2 Aimantation à saturation . . . 42
III.5 Résistivité électrique . . . 43
III.6 Conclusion . . . 44
Bibliographie . . . 45

IV Composition et structure des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) 47
IV.1 Introduction . . . 47
IV.2 Diagramme d'équilibre d'un alliage ternaire . . . 48
IV.3 Analyse chimique par EDX . . . 49
IV.4 Mesure des épaisseurs des couches $Fe_xNi_yCo_z$ /Si(100) . . . 51
IV.4.1 Analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS) . . . 51
IV.5 Propriétés structurales . . . 53
IV.5.1 Diagramme ternaire des phases . . . 53
IV.5.2 Analyse structurale par diffraction classique des rayons X . . . 55
IV.5.2.1 Les diffractogrammes des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) . . . 55
IV.5.2.2 Le paramètre de maille . . . 56
IV.5.3 Analyse microstructurale . . . 57
IV.6 Analyse par microscopie à force atomique (AFM) . . . 60
IV.7 Conclusion . . . 61
Bibliographie . . . 62

V Propriétés magnétiques et électriques des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) **63**
V.1 Introduction . . . 63
V.2 Propriétés magnétiques . . . 64
V.2.1 Le cycle d'hystérésis . . . 64
V.2.2 Aimantation à saturation des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) . . . 66
V.2.3 Champ coercitif . . . 69
V.3 La résistivité électrique . . . 70
V.4 Conclusion . . . 72
Bibliographie . . . 73

A Propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés AIn_2P_2(A=Ca, Sr, Ba) **75**
A.1 Introduction . . . 75
A.2 Méthode de calcul . . . 76
A.3 Propriétés des composés MIn_2P_2(M=Ca, Sr) . . . 77
A.3.1 Propriétés structurales . . . 77
A.3.2 Structure électronique et liaisons chimiques . . . 78
A.3.3 Constantes élastiques des composés MIn_2P_2 . . . 81
A.3.4 Propriétés optiques . . . 82
A.4 Propriétés du composé $BaIn_2P_2$ . . . 84
A.4.1 Les propriétés structurales . . . 84
A.4.2 Constantes élastiques du composé $BaIn_2P_2$ . . . 86
A.4.3 Structure électronique et liaisons chimiques . . . 86
A.4.4 Propriétés optiques . . . 88
A.5 Conclusion . . . 90
Bibliographie . . . 91

***c.* Conclusion générale** **93**

Table des figures

I.1 Schéma de l'évaporateur. 8
I.2 Schéma illustrant le principe de la microscopie à force atomique. 9
I.3 Rétrodiffusion sur une surface d'un échantillon. 11
I.4 Schéma simplifié d'un diffractomètre. 14
I.5 Photo des pôles d'un VSM. 15
I.6 Schéma d'un magnétomètre à gradient de champ (AGFM). 15
I.7 Disposition des quatre pointes. 16
I.8 Schéma de principe de la méthode Van der Pauw. 17

II.1 Schéma des bandes "d" et "s", $\Delta E_s << \Delta E_d$. 24
II.2 Diagramme de phase des alliages Fe_xCo [1]. 25
II.3 Diagramme de phase des alliages Ni_xCo [13]. 25
II.4 Courbe de Slater et Pauling [18]. 26
II.5 Evolutions de la rotation Kerr et de l'aimantation à saturation des films Fe_xCo/Si(100) et Fe_xCo/glass en fonction du pourcentage x de fer [8]. 27
II.6 Champ coercitif H_c des alliages Fe_xCo en fonction du pourcentage x de fer [8] . . 28

III.1 Exemples de spectres RBS des films Fe_xNi/Si(100). 34
III.2 Diffractogrammes DRX des couches minces Fe_xNi/Si(100). 35
III.3 Paramètre de maille a en fonction du pourcentage atomique du fer. 36
III.4 La taille des grains D en fonction de la teneur en fer. 38
III.5 Evolution du taux des microdéformations en fonction du pourcentage de fer. . . . 39
III.6 Images AFM des surfaces des films (résolution 10μmx10μm) : (a) Fe et (b) $Fe_{52}Ni_{48}$. 40
III.7 Exemples de cycles d'hystérésis des films Fe_xNi/Si(100). 41
III.8 Le champ coercitif en fonction de la composition du fer. 42
III.9 Aimantation à Saturation en fonction de la composition du fer. 43
III.10 Résistivité électrique en fonction du pourcentage de fer. 44

IV.1 Schéma d'un diagramme ternaire. 49

IV.2 Exemple d'un spectre EDX : $(Fe_{17}Ni_{83})_{82}Co_{18}$. 50
IV.3 Résultats de la quantification des échantillons par EDX. 51
IV.4 Exemples de spectres RBS. 52
IV.5 Diagramme de phases des alliages $Fe_xCo_yNi_z$ [2]. 53
IV.6 Distribution des phases FCC et BCC des alliages $Fe_xNi_yCo_z$ [2]. 54
IV.7 Exemple de spectre DRX. 55
IV.8 Evolution du pic 44,5° en comparaison avec la poudre de référence LaB_6. 56
IV.9 Evolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage atomique du cobalt. 57
IV.10 Evolution du facteur de forme η, taille des grains D et du taux de microdéformations $<\varepsilon^2>^{1/2}$ en fonction du pourcentage z de cobalt. 60
IV.11 Images AFM des surfaces des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$ (résolution 10,14μmx10,14μm), **(a)** : $(Fe_{17}Ni_{83})_{82}Co_{18}$, **(b)** : $(Fe_{17}Ni_{83})_{62}Co_{38}$. 61

V.1 Exemples de cycle d'hystérésis. 65
V.2 Diagramme ternaire des alliages $Fe_xNi_yCo_z$ donnant la relation entre la composition et l'induction à saturation B_s [5]. 66
V.3 Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du pourcentage de cobalt. . . 67
V.4 Diagramme donnant l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la composition des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100). 68
V.5 Evolution du champ coercitif H_c et la taille des grains D en fonction du pourcentage z de cobalt. 70
V.6 Evolution de la résistivité des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100). 71

A.1 Structure cristalline des composés MIn_2P_2(M=Ca ou Sr). 78
A.2 Structure de bandes des composés MIn_2P_2(M=Ca ou Sr). 79
A.3 Effet de la pression sur la nature des gaps. 79
A.4 Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS). 80
A.5 Cartes de la densité de charges 2D dans le plan (110). 81
A.6 Les parties imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. 82
A.7 Les spectres d'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$. 83
A.8 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés MIn_2P_2(M=Ca ou Sr). 84
A.9 Structure cristalline et leurs projections dans les plans (100) et (010). 85
A.10 Structure de bandes, les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS). . . 87
A.11 Effet de la pression sur la nature du gap. 87
A.12 Distribution de la densité de charges 2D dans le plan (040). 88
A.13 Spectres de $\varepsilon_2(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$. 89
A.14 Spectres de $n(\omega)$, $k(\omega)$ et $\alpha(\omega)$. 89

Liste des tableaux

I.1 Les principales sources résistives [1]. 7

II.1 Caractéristiques physique et chimique des éléments Fe, Co et Ni [13–15]. 22
II.2 Distribution des électrons de valence sur les bandes "s" et "d". 23

III.1 Les valeurs efficaces de la rugosité en surface des films $Fe_xNi/Si(100)$. 40

IV.1 Résultats de la quantification des films $(Fe_{20}Ni_{80})_{100-z}Co_z/Si(100)$. 50
IV.2 Les valeurs efficaces de la rugosité en surface des films $Fe_xNi_yCo_z/Si(100)$. 60

A.1 Paramètres structurels optimisés à 0GPa, B module de compression et B' sa dérivée des composés MIn_2P_2(M=Ca ou Sr). 78
A.2 Constantes élastiques des composés MIn_2P_2(M=Ca ou Sr) à 0GPa. 81
A.3 Paramètres du réseau cristallin optimisés à 0GPa. 85
A.4 Paramètres des coordonnées internes (x, z) optimisés à 0GPa. 85
A.5 Constantes élastiques des composés $BaIn_2P_2$. 86

Introduction *i.*

Introduction générale

Les alliages binaires Fe_xNi et Fe_xCo sont des matériaux magnétiques doux traditionnellement utilisés depuis plusieurs décennies [1,2]. Un matériau magnétique doux a une faible coercivité et une grande perméabilité magnétique. Il s'aimante donc facilement dans un champ magnétique appliqué et canalise convenablement le flux magnétique. Les alliages Fe_xX (X=Ni, Co) sont élaborés pour des usages spéciaux, là où les propriétés des composés classiques Fe-Si n'aboutissent pas. Pour certaines applications, on exige en outre, que ces matériaux aient une température de Curie élevée, une induction à saturation importante et des constantes d'anisotropie faibles. Dans certains cas, une résistivité électrique élevée est également souhaitée. Elaborés en couches minces, les propriétés physiques de ces matériaux ne peuvent combiner toutes ces propriétés à la fois. Les propriétés spécifiques d'une couche mince sont très influencées par sa composition, la structure cristalline, les effets d'interdiffusion et d'oxydation qui dépendent étroitement de la technique d'élaboration ainsi que des conditions de travail. Aujourd'hui les techniques de fabrication des couches minces sont très sophistiquées et permettent de synthétiser des couches minces reproductibles avec des propriétés physiques nouvelles et ajustables à volonté, qui n'ont pu être observées sur les matériaux massifs.

Selon la composition, les alliages Fe_xX (X=Ni, Co) présentent des propriétés remarquables qui imposent leurs applications en électronique et électrotechnique par exemple, pour la fabrication de capteurs, la technique de stockage des données, les micropositionneurs, ... [2–6]. On distingue parmi ces alliages :

Le permalloy, un alliage Fe_xNi (x voisin de 20%) connu pour sa très faible coercivité et une grande perméabilité magnétique. Le composé $Fe_{44}Ni_{56}$ caractérisé par une aimantation à saturation relativement élevée, égale à 1,5T. L'invar $Fe_{64}Ni_{36}$ connu notamment par son très faible coefficient de dilatation thermique.

Les alliages Fe_xCo présentent notamment une aimantation à saturation qui culmine à 2,4T pour le composé $Fe_{64}Co_{36}$, la plus grande valeur de l'aimantation que peuvent exhiber les alliages magnétiques binaires de métaux de transition.

Ces alliages binaires ont des résistivités électriques faibles à l'exception de l'alliage équiatomique

FeNi, ce qui limite leurs utilisations en champs alternatifs. Par conséquent, l'addition de certains éléments (Cr, Cu, Mo, Ag, Co...) ou bien les traitements thermiques améliorent considérablement les propriétés physiques de ces alliages [2, 7, 8]. Les éléments additifs non magnétiques tels que le molybdène (Mo), le cuivre (Cu) ou le chrome (Cr) permettent certes une augmentation de la résistivité électrique de l'alliage de base Fe_xNi mais une diminution de l'aimantation à saturation a été observée. L'ajout d'un élément magnétique comme le cobalt au permalloy Fe_xNi (x voisin de 20%) pourrait améliorer les propriétés magnétiques et électriques.

Récemment, on a trouvé que les composés $Fe_xNi_yCo_z$ intéressent beaucoup de groupes de recherches [7–11] pour les objectifs suivants : augmenter l'aimantation à saturation et la température de curie, obtenir une coercivité faible et une perméabilité magnétique élevée, augmenter la résistivité électrique au-delà de 25 $\mu\Omega$.cm.

L'objectif de cette thèse est d'élaborer des couches minces d'alliages magnétiques binaires Fe_xNi et ternaires $Fe_xNi_yCo_z$ déposés sur des substrats de silicium monocristallin Si/(100), afin d'étudier leur propriétés structurales, magnétiques et électriques en fonction de la composition. La technique d'élaboration que nous avons utilisée dans cette étude est l'évaporation sous vide par chauffage résistif direct. Cette technique permet la formation des alliages avec une taille de grains dans le domaine nanométrique [12, 13]. Nous avons également contribué à l'élaboration et la caractérisation magnétique et magnétooptique des couches minces Fe_xCo déposées sur Si/(100) et sur verre. Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Au premier chapitre, nous décrirons l'évaporateur utilisé pour élaborer les couches minces Fe_xNi, Fe_xCo et $Fe_xNi_yCo_z$. Nous décrirons ensuite brièvement les principes des techniques d'analyses ayant servi à la caractérisation de nos échantillons, à savoir : la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), l'analyse par dispersion en énergie des rayons X (EDX), la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction classique des rayons X (DRX), la magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM) ou à échantillon vibrant (VSM) et la technique des quatre pointes pour déduire la résistivité électrique.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de certaines propriétés des couches minces Fe_xCo déposées sur Si/(100) et verre élaborées au laboratoire et, un résumé sur les propriétés physiques de l'alliage Ni_xCo selon la littérature. Un rappel des propriétés physico-chimiques principales des éléments purs Fe, Co et Ni, ainsi qu'un résumé sur l'origine de leur ferromagnétisme sont également donnés.

Le troisième chapitre regroupe les propriétés structurales, magnétiques et électriques des couches minces Fe_xNi/Si(100) en insistant sur une technique d'analyse du profil de raie DRX (LPA) afin de déterminer la taille des grains et le taux des microdéformations en appliquant la méthode de Wilson-Stokes et Williamson-Hall.

Le quatrième chapitre concerne les propriétés structurales et microstructurale des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) en faisant varier le pourcentage de cobalt, quant aux pourcentages du

fer et nickel, ils ont été gardés sensiblement constants, proches de la composition du permalloy. Le diagramme des phases des alliages ternaires $Fe_xNi_yCo_z$ (perminvar) est présenté. On trouve une nouvelle approche de la théorie LPA, utilisée pour déterminer la taille des grains et le taux de microdéformations.

Le dernier chapitre traite les propriétés magnétiques et électriques des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$. Ensuite, nous exposons les résultats portant sur la caractérisation magnétiques et électriques de nos échantillons.

En annexe, nous présenterons les résultats des calculs concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés AIn_2P_2 (A=Ca, Sr ou Ba) de type phases-Zintl, en fonction de la pression hydrostatique variant de 0 à 25GPa. L'étude a été faite au moyen des calculs basés sur la théorie du fonctionnelle de la densité électronique (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Bibliographie

[1] K. Hoselitz, "Ferromagnetic properties of metals and alloys", Oxford university press, Amen House, London E.C.4 (1952).

[2] G. Couderchon, Technique de l'ingénieur, D2130.

[3] P.I. Nikitin, M.V. Valeiko, A.Yu. Toporov, A.M. Ghorbanzadeh, A. A. Beloglazov, Sensors and actuators **A 68** (1998) 442.

[4] T. Waeckerlé, H. Fraisse, Q. Furnemont, J. Mag. Mag. Mater. **290–291** (2005) 1584.

[5] E. Fröhlich, F. Jerems, J. Mag. Mag. Mater. 320 (2008) 2517.

[6] B. Gehrmann, J. Mag. Mag. Mater. **290–291** (2005) 1419.

[7] Ia.M. Lytvynenko, I.M. Pazukha , V.V. Bibyk, Vacuum **116** (2015) 31.

[8] S.K. Vajpai, B.V. Mahesh, R.K. Dube, J. Alloys Compd. **476** (2009) 311.

[9] T. Osaka, T. Asahi, J. Kawaji, T. Yokoshima, Electrochimica Acta **50** (2005) 4576.

[10] E. Jartych, J. Mag. Mag. Mater. **323** (2011) 209.

[11] Y.M. Kim, D. Choi, S.R. Kim, K.H. Kim, J. Kim, S.H. Han, H.J. Kim, J. Mag. Mag. Mater. **226-230** (2001) 1507.

[12] A. Richard et I. Richard, "Les évaporations sous vide" Ed. in fine, Paris (2000).

[13] L. Pawlowski, "Dépôts physiques : technique, microstructures et propriétés", Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (Lausane) (2003).

Chapitre I

Elaboration et caractérisation des couches minces

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons brièvement dans une première étape les méthodes de fabrication des couches minces et en particulier la méthode d'évaporation par effet joule que nous avons utilisée pour élaborer nos échantillons. Dans une deuxième étape, nous présenterons les techniques exploitées pour caractériser les couches minces élaborées. Nous parlerons donc de la diffraction classique des rayons X (DRX) et la microscopie à force atomique (AFM) pour sonder les propriétés structurales. Nous exposerons ensuite, la technique de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et l'analyse par dispersion en énergie des rayons X (EDX) qui ont servi à déterminer la composition et les épaisseurs des films. Un résumé sera donné sur la magnétométrie à gradient de champ (AGFM) et à échantillon vibrant (VSM). Nous donnerons finalement un rappel sur la méthode des quatre pointes, exploitée pour l'évaluation de la résistivité électrique des échantillons.

Une couche mince est un matériau déposé sur un autre matériau solide (substrat) où l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprimera généralement en nanomètre. Aujourd'hui, il existe des méthodes très sophistiquées qui permettent d'élaborer des couches minces avec une grande pureté et une très bonne reproductibilité. Les couches minces sont des matériaux artificiels douées de certaines propriétés intrinsèques jamais observées sur les matériaux massifs. Ces propriétés nouvelles résultent de la morphologie et des effets importants des interfaces. Les constituants de la couche mince sont des atomes, des ions ou des molécules. Ces espèces émanant d'une source (solide, liquide, gazeuse), sont dirigées ensuite sur un substrat où elles se condensent et croissent pour former le dépôt physique. Le milieu ambiant est un milieu passif (sous vide, ultra vide), ou bien par un milieu actif (plasma, gaz réactif, liquide) pour permettre le transport des atomes à déposer [1, 2]. L'utilité des couches minces [3, 4, 6, 7] réside dans leurs applications technologiques dans différents secteurs à savoir le magnétisme (enregistrement magnétique, capteurs), l'optique (supermiroirs, couches antireflets),

l'électronique (interconnexion, conductivité), dans les systèmes micro-électromécaniques (MEMS), chimie (revêtement contre la corrosion), etc...

I.2 Méthodes physiques de dépôt des couches minces

Les méthodes de caractérisation des propriétés physiques sont, en général, basées sur l'interaction rayonnement-matière [1, 5, 7]. Cette interaction peut être définie comme tout phénomène se produisant lorsqu'un rayonnement corpusculaire ou électromagnétique traverse ou se réfléchit sur un milieu matériel. L'investigation des interactions « rayonnement-matière » qui a eu lieu, est fondamentale puisque elle permet d'expliquer les propriétés physiques du milieu ou d'une classe de composés tels que les couches minces. Le rayonnement émis après interaction, soit de même espèce que celle du faisceau incident, soit une autre espèce, véhicule l'information sur le dépôt. Cette information est extraite à l'aide d'un spectromètre approprié afin d'explorer la structure interne des matériaux.

On peut classer les méthodes de fabrication des couches minces en deux catégories : les méthodes physiques et les méthodes chimiques dont les principes sont les suivants :

- la majorité des dépôts physiques sont réalisés par évaporation sous vide ou ultra vide [1, 2]. Celle-ci, est un procédé physique de dépôt en phase vapeur (PVD) dans lequel les atomes ou les molécules viennent d'une source de vapeur du matériau à déposer. Cette source peut être activée par un chauffage direct de la source par l'effet joule ou par bombardement électronique (B.E) [8]. Les atomes ou groupes d'atomes à déposer, peuvent être éjectés par bombardement ionique dans le cas de la pulvérisation cathodique DC ou RF [9] ou bien par un pulse laser dans la technique du dépôt par ablation laser (PLD) [6]. Ensuite ces molécules atteignent le substrat dans la chambre de dépôt, où règne une pression suffisamment basse de façon que le libre parcours moyen d'un atome soit supérieur aux dimensions de l'enceinte [8].

- les méthodes chimiques sont généralement scindées en deux procédés ; les dépôts en phase vapeur (CVD) et les dépôts en solution tels que l'électrodéposition [10, 11] et le sol gel [12]. Dans ce qui suit nous nous intéresserons plus particulièrement à la technique de dépôt par évaporation sous vide exploitée pour fabriquer nos couches minces.

I.2.1 L'évaporation par effet joule

L'élaboration sous vide a été choisie parce qu'elle permet la formation des alliages avec une taille de grain dans le domaine nanométrique. Les matériaux obtenus par cette technique sont généralement homogènes et présentent une adhérence assez bonne sur les substrats. Le matériau à évaporer est placé dans un élément chauffant parcouru par un courant électrique très intense, tel qu'un filament ou des nacelles en tungstène. Dans le cas du dépôt des alliages, chaque constituant individuel s'évapore indépendamment des autres selon la préférentielle de *Raoult* en raison du fait

que les divers constituants de l'alliage ont des pressions de vapeur différentes. Par conséquent, la vitesse d'évaporation est plus grande pour un constituant dont la pression de vapeur est plus importante. Une évaporation préférentielle entraîne donc une évolution de la composition de la source. Une telle source ne peut donc être utilisée à long terme. Pour réduire ces effets, on utilise soit l'évaporation directe à court terme si les pressions de vapeurs des constituants sont voisines, soit on utilise l'évaporation flash, qui consiste à évaporer l'alliage par petites quantités où on dépose un par un à des petits grains d'alliage sur un ruban de tantale ou tungstène porté à une température élevé. Aussi on peut utiliser l'évaporation où chaque constituant de l'alliage s'évapore à partir d'une source particulière dont le courant électrique est contrôlé séparément [1, 7, 13].

Sources à résistance	Matériau de fabrication	spécificité
Le filament	tungstène(W, T_f = 3380 °C)	évaporation dans toutes les directions
La nacelle	Feuilles métalliques de : W,(Mo, T_f = 2610 °C) Ta, T_f = 3000 °C	évaporation située au dessus de la nacelle
Le creuset	Al_2O_3 fritté, MgO fritté SiO_2 vitreux BN,BN-TiB_2	évaporation, sublimation ; chauffage par : -filament -Rayonnement(les é, H.F)
les inconvénients	-l'évaporation est limitée aux matériaux qu'ont une température inférieure de celle de la source ; -évaporation préférentielle pour les alliages ; -décomposition thermique pour les composés chimiques.	

Tab. I.1 – Les principales sources résistives [1].

I.3 Elaboration des couches minces

I.3.1 Description de l'évaporateur

Le schéma de l'évaporateur est représenté sur la figure I.1. On distingue sur ce schéma :

a/ L'enceinte d'évaporation : c'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. L'étanchéité est assurée par des joints appropriés. Une nacelle ayant la forme de calotte sphérique enrobée d'alumine est intercalée entre deux tiges fixées au centre de l'enceinte. Ces deux tiges servent d'amenée d'un courant I de chauffage qui peut atteindre 200A, selon la forme et la nature de la nacelle et les résistances de contact. Un cache mobile en tantale surmonte la nacelle est manipuler de l'extérieur pour délimiter la durée de dépôt. Le porte substrat est placé à une hauteur de 17cm pour uniformiser l'épaisseur des couches.

b/ Un groupe de pompage : il est 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,

est inférieur à 10^{-3} mbar. Quant au vide secondaire, il est contrôlé par une jauge Penning, il atteint une pression de base égale à 7.10^{-7} mbar après dégazage.

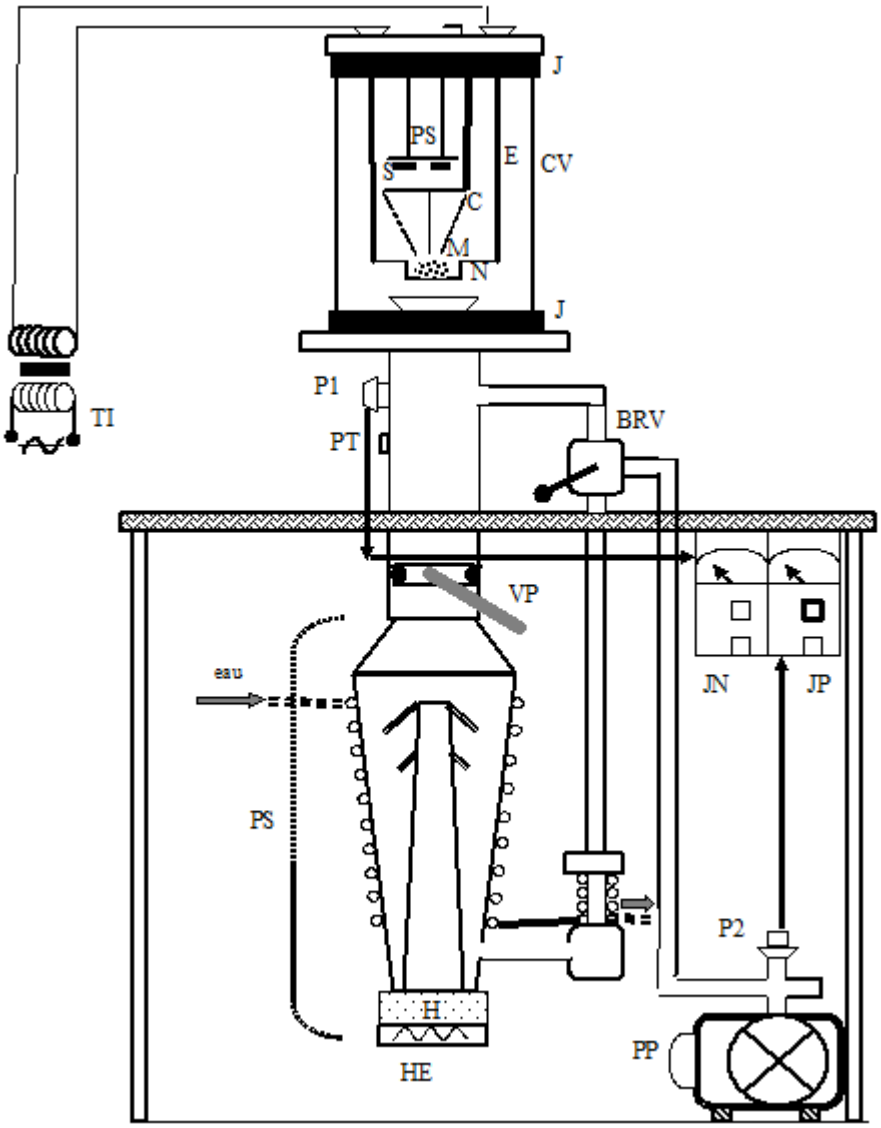

Fig. I.1 – Schéma de l'évaporateur.

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.

I.3.2 Conditions d'évaporation

Dans une première étape, nous procédons à un nettoyage de l'évaporateur au trichloréthylène et à l'éthanol absolu. Le matériau à évaporer, est un mélange des éléments Fe, Ni ou Co en poudre avec des proportions préalablement fixées par pesée, est placé en petite quantité (30% de la masse du creuset) dans la nacelle. Les substrats sont en silicium monocristallin oxydé Si/(100) utilisés

comme ils nous ont été fournis. Quand ils sont en float glass, ils sont nettoyés au trichloréthylène et ensuite à l'éthanol absolu. Leur surface est de l'ordre de $1cm^2$ environ. Pour entamer l'évaporation, après fermeture de l'enceinte, le vide secondaire atteint la pression de base après plusieurs heures de pompage. On envoie pendant une courte durée, un courant initial égal à 20A environ à travers la nacelle pour dégazer la poudre. On répète plusieurs fois l'opération jusqu'à ce que la pression résiduelle se stabilise. On augmente le courant graduellement jusqu'à ce que l'évaporation commence. Quand la pression de travail atteinte est proche de 4.10^{-6} mbar, on ouvre le cache et on laisse les matériaux se déposer sur le substrat pendant la durée désirée. La vitesse moyenne de dépôt est 25 Å/min.

I.4 Techniques de caractérisations

I.4.1 La Microscopie à Force Atomique (AFM)

La topographie des surfaces des échantillons a été scannée au moyen de la microscopie à force atomique (AFM : atomic force microscopy). Le schéma de principe d'un microscope à force atomique est représenté sur la figure I.2. Le principe consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe atomique. L'échantillon est fixé sur un support piézoélectrique. Celle-ci entre en interaction avec les atomes de la surface de l'échantillon lors de l'opération de balayage. Les forces mises en jeux lors l'interaction pointe/surface sont des forces d'attraction et de répulsion. D'un point de vue pratique, on distingue deux modes de fonctionnement pour un microscope à force atomique ; le mode statique et le mode dynamique. Dans cette étude, le mode contact a été utilisé. Dans ce mode la pointe est fixée sur un micro-levier réfléchissant par un faisceau laser sur un photo-détecteur à quatre quadrants. La résolution verticale est de l'ordre de l'Angstrom tandis que la résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Le microscope AFM permet de visualiser la morphologie des cristaux et de déterminer la microstructure des surfaces depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire ou atomique [14].

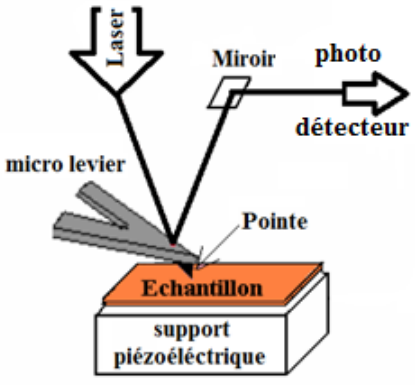

Fig. I.2 – Schéma illustrant le principe de la microscopie à force atomique.

La rugosité R_{rms} de surface peut être quantitativement identifiée par la racine carrée moyenne de rugosité (root-mean-square-roughness) donnée par :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{N}(h_n - \bar{h})^2}{N-1}} \tag{I.1}$$

où h_n représente la hauteur de la particule numéro n, $\hbar$ est la moyenne des hauteurs h_n et N le nombre total de particules mesurés par AFM.

I.4.2 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou en anglais SEM) est un appareil construit à l'origine pour obtenir divers clichés de la surface de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de quelques nanomètres. Le principe du MEB consiste en un faisceau électronique émis par un canon à électron en haut d'une colonne sous vide, est focalisé à l'aide de lentilles électromagnétiques sur un échantillon placé en bas de la colonne [15, 16]. L'émission des électrons peut être faite par un filament chaud ou par émission froide à effet de champ (FEG), caractérisant la performance de l'appareil. Les bobines de balayage du MEB sont alimentées en synchronisation avec les bobines de déflexion d'un tube cathodique raccordé en annexe à la colonne. L'intensité du faisceau électronique dans ce tube est pilotée par le signal délivré par un détecteur d'électrons rétrodiffusés (mode BSE) ou secondaires (mode SE), selon le mode utilisé. On peut alors tramer sur l'écran du moniteur l'image d'une surface de l'ordre de $100\mu m^2$ de l'échantillon car l'amplitude du signal collecté par le détecteur est fonction du relief de la surface balayée.

La Microanalyse par dispersion en énergie des rayons X (ou EDX de l'anglais ; Energy disperive X-ray analysis) est utilisée pour déterminer la détection et la quantification des éléments présents dans un échantillon à l'échelle du micromètre environ. Le principe d'un spectromètre « EDX », s'appuie sur l'interaction d'un faisceau électronique sonde avec l'échantillon à étudier. Généralement, ce dispositif est annexé à un microscope électronique à balayage. Les rayons X sont collectés avec un système de détection suivi d'une chaîne d'amplification et d'un analyseur multicanaux. Le spectre des raies X caractéristiques émanant de la poire d'interaction enregistré, correspond à un histogramme donnant le nombre de photons X en fonction de leurs énergies. L'identification des pics sert à déterminer les éléments présents. L'évaluation des aires enregistrées permet de quantifier les éléments présents dans l'échantillon étudié en comparaison avec des raies d'échantillons étalons.

I.4.3 Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford(RBS)

Le principe fondamental de la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford repose sur la fameuse expérience de Rutherford qui a permis de mettre en évidence le modèle planétaire de

l'atome. Le principe de la technique est basé sur la rétrodiffusion d'un faisceau monoénergétique de particules (par exemple les hélions He^{2+}) ayant une énergie de quelques MeV par les atomes de l'échantillon à analyser [17,18]. La conservation de l'énergie cinétique et la quantité de mouvement dans le choc projectile-cible décrit par la figure I.3, conduit au facteur cinématique $K{=}E_r/E_i$ donnant le rapport de l'énergie cinétique E_r du projectile rétrodiffusé à son énergie cinétique incidente E_i. Le facteur K peut s'exprimer en fonction des masses M_1 du projectile, de la masse de l'atome cible M_2 et de l'angle de diffusion θ par [18] :

$$K = \left(\frac{\sqrt{1-((M_1/M_2)sin\theta)^2} + (M_1/M_2)cos\theta}{1+(M_1/M_2)}\right)^2 \tag{I.2}$$

La mesure des énergies cinétiques E_i et E_r pour un angle θ donné permet d'évaluer la masse M_2 et d'identifier l'élément.

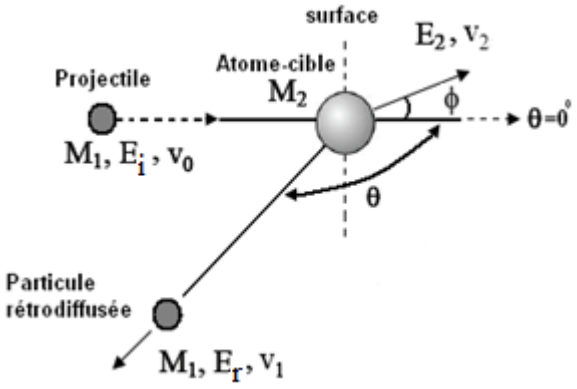

Fig. I.3 – Rétrodiffusion sur une surface d'un échantillon.

Le facteur cinématique K et l'énergie E_i des ions rétrodiffusés, augmentent pour des ions ayant des masses $M_1 < M_2$, rétrodiffusés à des angles proches de 180°. La plus grande énergie E_1 ($K{\approx}1$) correspond à un choc frontal pour des noyaux cibles très lourds par rapport aux noyaux projectiles ($M_2 >> M_1$). Au contraire, l'énergie transférée aux noyaux cibles augmente quand leurs masses deviennent comparables ou plus faibles que celles des ions projectiles.

D'un autre côté, la résolution est limitée par l'effet de « straggling » qui est un élargissement supplémentaire des pics ; résulte du fait que le faisceau d'ions incidents n'est pas parfaitement homocinétique, mais il présente une distribution en énergie cinétique ΔE. En effet, les ions analyseurs subissent des ralentissements qui dépendent de leurs vitesses, engendrant un étalement supplémentaire dE en énergie. Il en résulte que l'effet de straggling fait diminuer la résolution en profondeur.

La sensibilité de la spectrométrie RBS est décrite par la connaissance de la section efficace, est

donnée par la formule de Darwin [19] :

$$\sigma(\theta, E_i) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = (\frac{Z_1 Z_2 q^2}{4E_i})^2 \frac{(\sqrt{1-((M_1/M_2)sin\theta)^2} + (M_1/M_2)cos\theta)^2}{(sin\theta)^4\sqrt{1-((M_1/M_2)sin\theta)^2}} \quad \text{(I.3)}$$

avec :

Z_1 est le numéro atomique de l'ion projectile et Z_2 est le numéro atomique de l'atome-cible.

$q = e$ en CGS et $q^2 = e^2/4\pi\epsilon_0$ en SI ; e est la charge électrique élémentaire,

E_i est l'énergie de l'ion projectile incident et θ est son angle de rétrodiffusion.

En considérant un atome-cible avec une masse infinie, on obtient la section efficace formulée par Rutherford.

$$\sigma_R(\theta, E_i) = \left(\frac{Z_1 Z_2 q_e^2}{4E_i}\right)^2 \frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}} \quad \text{(I.4)}$$

Ce calcul de section efficace est valable pour une gamme d'énergie E_i de l'ion analyseur sensiblement égale à [0,2 ; 2MeV]. En effet, une faible énergie permet à l'ion analyseur de franchir le nuage électronique des atomes cibles légers et subir les effets des forces nucléaires. Le même effet peut se produire à haute énergie pour les atomes lourds.

A partir de l'expression de la section efficace différentielle, on conclut que la sensibilité de la RBS augmente :

1. quand l'énergie E_i de l'ion analyseur incident diminue car $\sigma(\theta, E_i)$ est inversement proportionnelle à E_i^2. Il y a donc croissance du signal détecté provenant des atomes cibles plus profonds dans l'échantillon. Inversement, les ions incidents rapides sont les moins déviés.
2. quand les numéros atomiques de l'ion projectile et de l'atome cible augmentent. Il est évident que la RBS est moins sensible pour les atomes légers, voire inapplicable pour détecter, par exemple, l'hydrogène ou l'hélium dans l'échantillon. Au contraire, elle est plus sensible aux éléments intermédiaires et lourds.

Quand l'angle de rétrodiffusion diminue. Il faut donc trouver un compromis pour choisir un angle de diffusion car la résolution en masse augmente quand θ tend vers 180°.

L'ion incident perd alors un peu de son énergie lors de son trajet à l'intérieur de l'échantillon et si son énergie est suffisante celui-ci quittera l'échantillon par rétrodiffusion à un angle θ par rapport à la direction du faisceau incident. Les particules rétrodiffusées vont porter certaines informations sur l'échantillon à savoir ; les éléments présents dans l'échantillon à analyser et le nombre d'atomes par unité de surface ou de volume.

Pour tenir compte de la perte d'énergie de l'ion analyseur lors de son cheminement dans l'échantillon, on définit le pouvoir d'arrêt comme étant la quantité d'énergie perdue dE par la particule incidente au cours de ses diverses interactions, par unité de longueur dx de sa trajectoire dans la matière [20], soit :S_e=-dE/dx, où Se est le pouvoir d'arrêt électronique. Le pouvoir d'arrêt caractérise une propriété du matériau pour un type donné de particule qui le traverse. Dans la

gamme d'énergie entre 0,2 et 2MeV, le pouvoir d'arrêt est pratiquement déterminé par la collision inélastique des ions projectiles avec les ions. Les valeurs des sections efficaces d'arrêt pour divers éléments et composés, et pour diverses énergies sont tabulées pour les hélions [21].

Concernant l'exploitation expérimentale, le spectre RBS est enregistré en nombres de coups par canal. L'étalonnage de la chaîne consiste à trouver la formule de conversion des canaux «ch» en énergie «E_r». Généralement, E_r est développé en un polynôme du deuxième degré en «ch». Expérimentalement, on trouve que le terme quadratique est très faible et une dépendance linéaire de « E_r » en fonction de «ch» est suffisante. On écrit alors : E_r=b+$a.ch$; avec E_r=KE_i et E_i=2MeV est l'énergie des ions projectiles incidents, b ne représente qu'un offset en énergie et c'est a qui est le paramètre de conversion. Il suffit d'avoir un atome en surface, de masse M_2 connue et deux valeurs de l'énergie E_i pour déduire a et b puisque le facteur cinématique K est facile à évaluer pour les hélions. Cependant, on préfère ne pas toucher à l'énergie du faisceau incident car le réglage est délicat. On place alors en tête de la série à analyser, un ou deux échantillons qui ont au moins deux types d'atomes de numéros atomiques très différents, présents en surface. On calcule les facteurs cinématiques correspondants pour déduire les énergies et la lecture des canaux permet de déduire a et b.

I.4.4 Diffraction des rayons X

L'analyse structurale et microstructurale des couches minces issues du procédé d'évaporation, est étudiée à l'aide de la diffraction classique des rayons X [22, 23]. Les diffractogrammes des échantillons ont été enregistrés avec un diffractomètre de marque Brucker D8 Advance, dont le schéma élémentaire est représenté sur la figure I.4. La source des rayons X est un tube à anticathode en cuivre. Les raies émises sont donc le doublet de spin K_α ($K_{\alpha 1}$: λ_1=1,540598 Å et $K_{\alpha 2}$: λ_2 = 1,544426 Å) et la raie K_β (1,392250Å). La raie K_β est supprimée en permanence avec un filtre en nickel. Lors l'enregistrement des diffractogrammes, l'échantillon est maintenu horizontal sur un « spinner » et le diffractomètre est monté selon la géométrie Bragg-Brentano en mode θ-θ. L'enregistrement des spectres peut s'effectue donc en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe vertical. Le faisceau de rayons X a une section rectangulaire délimitée à l'entrée et en sortie par deux fentes de même largeur : w=3,872mm. La divergence du faisceau incident est réduite à l'aide des fentes de Soller.

Les alliages en couches minces étudiés dans notre cas cristallisent à la température ambiante dans le système cubique. Donc, le paramètre de mail est calculé en considérant la position angulaire du pic le plus intense, situé en général aux alentours de 2θ=44,5° par la relation suivante :

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{I.5}$$

où (hkl) sont les indices de Miller des plans réticulaires et d_{hkl} est leur distance interréticulaire.

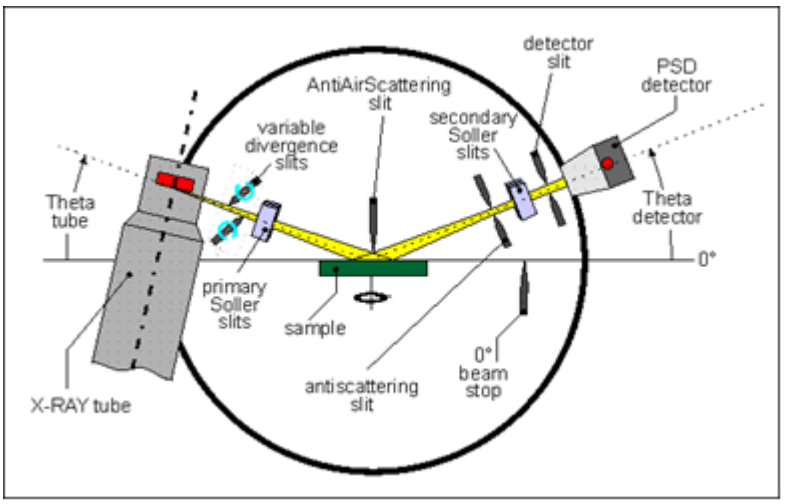

Fig. I.4 – Schéma simplifié d'un diffractomètre.

Pour déterminer la taille des grains et le taux des contraintes, nous avons ajusté le profil des raies expérimentales enregistrées sur un profil théorique généré par une fonction PseudoVoigt. Chaque pic est caractérisé par sa position angulaire $2\theta_0$ correspondant au centre de la raie, sa taille H, son aire A par rapport au niveau du bruit de fond et son élargissement angulaire $\Delta\theta$ à mi-hauteur (ou sa largeur intégrale $\beta{=}A/H$) [24]. L'analyse du profil du pic de diffraction considéré sera détaillée ultérieurement pour chaque série de films.

I.4.5 Les magnétomètres

Pour cycler l'aimantation de nos échantillons à la température ambiante, nous avons utilisé deux types de magnétomètres selon leurs disponibilités au niveau des laboratoires étrangers.

a/ Le magnétomètre à échantillon vibrant : Ce magnétomètre ou VSM (en anglais Vibrating Sample Magnetometer) consiste à aimanter l'échantillon à analyser avec un électroaimant capable de délivrer un champ magnétique de 1,4T (Fig. I.5). En vibrant l'échantillon, induit une force électromotrice (f.e.m) e dans deux bobines sondes plaquées contre les pôles de l'électroaimant, donnée par :

$$e = -\frac{d\phi}{dt} = -\mu \frac{d\left(\frac{B}{I}\right)}{dz}\frac{dz}{dt} \tag{I.6}$$

Où B est un champ magnétique produit par les bobines de mesure quand elles sont parcourues par un courant I. La mesure de e permet d'évaluer le moment magnétique « μ » de l'échantillon en étalonnant le dispositif par exemple avec une sphère en nickel. Une résolution du VSM donnée par le constructeur est égale à 5.10^{-6}emu. Il faut noter que l'échantillon est placé au centre des bobines de mesure.

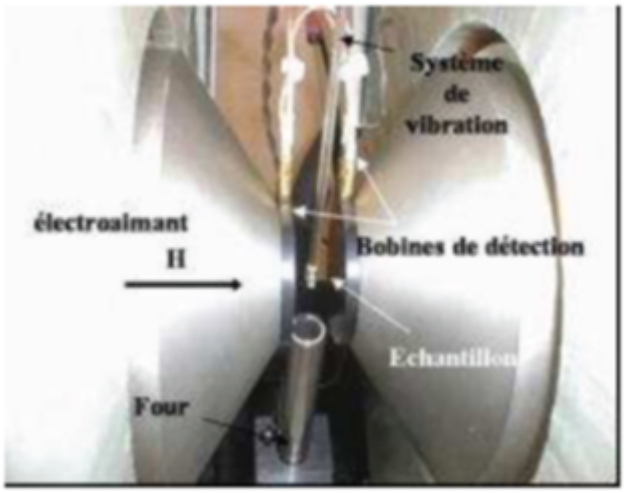

Fig. I.5 – Photo des pôles d'un VSM.

b/ Le magnétomètre à gradient de champ : Le principe de ce magnétomètre AGFM (en anglais : Alternating Gradient Force magnetometer) consiste en une lame piézoélectrique travaillant en mode flexion, fixée verticalement par son extrémité supérieure. A l'autre extrémité, est fixée une tige diamagnétique en quartz qui supporte l'échantillon (Fig. I.6) [25]. La lame, la tige et l'échantillon sont un système mécanique résonnant à une fréquence f avec une bonne sélectivité. L'échantillon d'une dimension de l'ordre de 3x3mm^2 se trouve suspendu dans un champ magnétique statique H_0 engendré par un électroaimant auquel se superpose un champ $h(t)$ sinusoïdal faible engendré par une paire de bobine de Helmholtz. L'échantillon aimanté par H_0, effectue des oscillations d'amplitude proportionnelle à son moment magnétique « μ ».

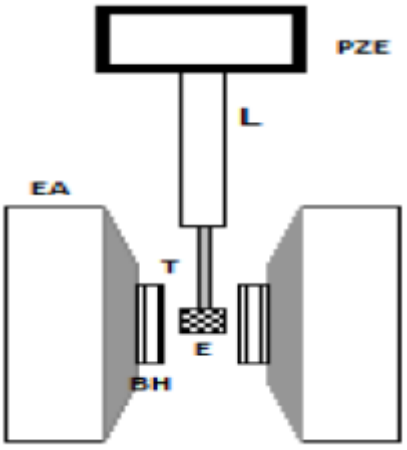

Fig. I.6 – Schéma d'un magnétomètre à gradient de champ (AGFM).
(L : lame piézoélectrique, EA : électroaimant, E : échantillon, BH : bobines sondes, T : tige en quartz).

Une d.d.p. proportionnelle à « μ » apparait sur la face de la lame, qui est enregistrée par la méthode de la détection synchrone. L'appareil est rendu sensible en l'excitant autour de la

résonance mécanique *f*. Ce magnétomètre est rapide et très sensible (10^{-6}emu) ; le champ statique H peut atteindre jusqu'à 1,3T à la température ambiante. Avant une série de mesure, on procède d'abord au calibrage et étalonnage du magnétomètre avec une bille en nickel.
Pour les deux magnétomètres, l'aimantation est calculée en défalquant la contribution du substrat relevée au préalable et en divisant le moment magnétique de l'échantillon par son volume magnétique.

I.4.6 Mesure de la résistivité électrique

a/ La méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes a été utilisée pour déduire les résistivités des films minces étudiés. Son principe consiste à appliquer quatre pointes dures (en tungstène ou osmium) alignées contre la surface du film. L'écart s entre les pointes étant de 1mm. Les pointes extérieures (1 et 4) servent d'amenée du courant I et les pointes intérieures (2 et 3) servent à relever la différence de potentiel ΔV (Fig. I.7). On démontre que la résistivité ρ est reliée à la résistance carrée $R_\square$ pour un échantillon d'épaisseur t par [26] :

$$\begin{cases} \rho = R_\square t \\ R_\square = 4,53\frac{\Delta V}{I} \end{cases} \tag{I.7}$$

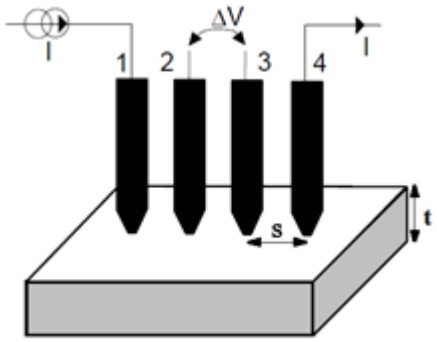

Fig. I.7 – Disposition des quatre pointes.

b/ La méthode de Van der Pauw

Dans cette méthode, un courant I_{12} est injecté entre deux points consécutifs (1, 2) (Fig. I.8) et la tension V_{43} est mesurée entre les deux autres points (3, 4). La résistance carrée est donnée par [26] :

$$R_\square = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{(R_{12,34} + R_{23,41})}{2} F \tag{I.8}$$

avec :$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}}$, $R_{23,41} = \frac{V_{41}}{I_{23}}$ et F est un facteur correctif compris entre 0 et 1.
La résistivité ρ est déterminé comme plus haut, par le produit $R_\square t$; où t représente l'épaisseur de la couche mince. Si l'échantillon est symétrique (circulaire ou carré) alors F=1 et $R_{12,34} = R_{23,41}$;

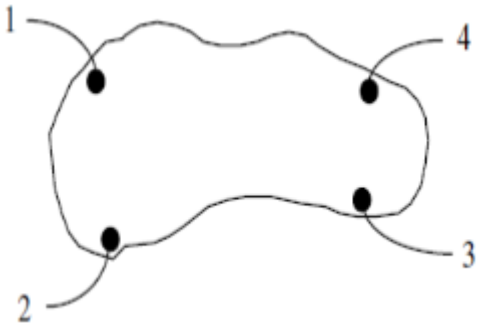

Fig. I.8 – Schéma de principe de la méthode Van der Pauw.

La résistivité ρ aura l'expression suivante :

$$\rho = 4,53 R_{12,34}.t \tag{I.9}$$

I.4.7 L'effet Kerr

L'effet Kerr magnéto-optique ou MOKE (acronyme anglais : Magneto-Optical Kerr Effect) consiste en une modification de la polarisation ou de l'intensité d'une onde lumineuse incidente quand elle est réfléchie par la surface d'un matériau aimanté. Les variations de la rotation ou de l'ellipticité Kerr caractérisant l'onde réfléchie ne comptent, en général, que des fractions de degré, ce qui nécessite une détection synchrone pour relever leurs variations. Pour l'exploitation expérimentale, l'effet Kerr est séparé en trois configurations : (*i*) la configuration longitudinale où l'aimantation est contenue dans le plan d'incidence et parallèle à la surface réfléchissante, (*ii*) la configuration polaire où l'aimantation est contenue dans le plan d'incidence et perpendiculaire à la surface réfléchissante, (*iii*) la configuration transversale où l'aimantation est perpendiculaire au plan d'incidence et parallèle à la surface réfléchissante. On démontre que les rotations Kerr longitudinale et polaire sont proportionnelles à l'aimantation alors que dans la configuration transversale, c'est juste l'intensité de la polarisation parallèle qui est modifiée. Nous avons utilisé un banc Kerr travaillant à l'air libre de l'institut Jean Lamour de l'université de Nancy, qui utilise une détection synchrone en modulant la phase entre les composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique de l'onde à l'aide d'un modulateur élastooptique [27]. Les cycles Kerr des couches minces Fe_xCo ont été enregistrés dans la configuration Kerr longitudinale permettant la saturation de nos films et pour une longueur d'onde λ =633nm et une incidence égale à 72°.

I.5 Conclusion

Nous avons exposé les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour l'élaboration des couches minces Fe_xNi_{100-x} et $Fe_xNi_yCo_z$déposées sur des substrats en silicium monocristallin Si/(100) oxydé, en changeant les proportions de fer, nickel et cobalt. Ces films ont été déposées par une coévaporation sous vide d'un mélange de poudres de Fe et Ni en cas des couches Fe_xNi/Si(100) ou d'un mélange de poudres de Fe, Ni et Co en cas des couches $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100). La pression de base est égale à 7.10^{-7}mbar et la pression de travail était proche de 4.10^{-6}mbar. De plus, nous avons présentés toutes les techniques exploitées pour les caractérisations structurales, électriques et magnétiques.

Bibliographie

[1] A. Richard et I. Richard, "Les évaporations sous vide", paris (2000).

[2] L. Pawlowski, "Dépôts physiques : technique, microstructures et propriétés", Presses polytechniques et universitaires romandes (2003).

[3] H-J. Mathieu, E.B, R. Gras, "Traité des matériaux : Analyse et technologie des surfaces", vol.4, Presses polytechniques et universitaires romandes (2003).

[4] M. Gerl, J-P. Issi, "Traité des matériaux : Physique des Matériaux", vol.8, Presses polytechniques et universitaires romandes (1997).

[5] D-M. Mattox, "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing", Noyes publications, Westwood, New Jersey, U.S.A (1998).

[6] R-F. Bunshah, "Handbook of deposition technologies for films and coatings", Noyes publications, Park ridge, New Jersey, U.S.A (1994).

[7] M. Ohring, "The materials science of thin films", Academic press, San Diego (N.Y) (1992).

[8] K.S. SreeHarsha, "Principles of physical vapor deposition of thin films", Elsevier B.V(2006).

[9] C.sella, "Structure et propriétés des couches minces de métaux alliages et composés préparées par pulvérisation", laboratoire de microscopie et diffraction électronique, C.N.R.S.1, place Aristide Briand 92 - Bellevue.

[10] C. Élisabeth, Technique de l'ingénieur, M1620.

[11] Y. Dahmane, "Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePtélectrodéposées", Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble1 (2010).

[12] Brinker, C.J, and Scherer, G. W, "Sol-gel science", Academic Press, San Diego, CA (1990).

[13] J.J. Bessot, S. Audisio, G. Couderchon, G. Béranger, J-F.Tiers, François. Duffaut, Technique de l'ingénieur (M1655, M1657, M1660).

[14] R. Bachelet, "Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt", thèse de doctorat, Université de Limoges (2006).

[15] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, "Electron microscopy : principles and fundamentals", VCH VerlagsgesellschaftmbH, D-69451Weinheim (1997).

[16] N. Yao, Z-L. Wang, "Handbook of microscopy for nanotechnology", Kluwer Academic Publishers (2005).

[17] L. Lopez, "Fondements de la physique atomique", Ed. Hermann Paris (1968) p129.

[18] H-R. Verma, "Atomic and nuclear analytical methods", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).

[19] P. Hsiung, P. Trocellier, J. Radio. Nucl. Chem. Vol.**109** No.**2** (1987) 459.

[20] P. Trocellier, P. Trouslard, Techniques de l'ingénieur P2-560-1.

[21] M. Mayer, "Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) en Nuclear physics and data for material analysis", Editor N. Paver, The Abdus Salam ICTP Publications,Italy(2008).

[22] A. Guinier, "X-ray diffraction : in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies", by W. H. Freeman and Company (USA) (1963).

[23] Bob B.He, "Two dimensional, X-ray diffraction", by John Wiley and Sons, Inc (2009).

[24] D. Louer, J. Phys. IV France **103** (2003) 321.

[25] F. Fiorillo, F. Mazaleyrat, Techniques de l'ingénieur, D1 505-1.

[26] D. K, Schroder, "Semiconductor material and device characterization", by John Wiley and Sons, Inc (2006).

[27] A. Bourzami, A. Lenoble, J. F. Bobo, A. Layadi and M. Piecuch ; EJP : AP Vol. 20, Issue 01 (2002)9.

Chapitre II

Les alliages magnétiques Fe_xCo et Co_xNi

II.1 Introduction

Les propriétés physiques des alliages binaires Fe_xCo et Co_xNi et en particulier leurs propriétés magnétiques et électriques ont fait l'objet d'une activité de recherches très intense depuis longtemps, dans la perspective de trouver nouvelles applications dans le domaine de la nanotechnologie [1–4]. Du point de vue structural, ces alliages présentent des transitions structurelles en fonction de la composition ou de la température, ce qui induit des variations dans leur comportement magnétique [5–7]. D'autre part, les propriétés physiques de ces alliages sont étroitement liées à la méthode d'élaboration utilisée. De ce fait, plusieurs procédés ont été utilisés pour synthétiser des alliages binaires Fe_xCo, Co_xNi et Fe_xNi sous forme de couches minces ou de poudres nanostructurées. Nous citons l'évaporation sous vide [8] et l'électrodéposition [9,10] pour la fabrication des couches minces, la mécanosynthèse [4] pour la fabrication des nanopoudres. Ces alliages sont en général, magnétiquement doux et présentent des propriétés remarquables, on peut citer par exemple ; l'alliage Fe_xCo présente le plus grand nombre de magnéton de Bohr par atome parmi tous les alliages binaires magnétiques de métaux de transition. Ce résultat a été observé pour la composition $Fe_{65}Co_{35}$ [1].

Quant aux applications, les alliages Fe_xCo sont utilisés dans le revêtement des pôles des électroaimants pour la génération des inductions magnétiques élevées, ou la fabrication des têtes de lecture dans la technique de stockage des données. L'alliage Fe_xCo est également utilisé comme matériau de base pour élaborer des alliages d'ordre élevé. L'ajout de vanadium ou de nickel par exemple permet d'améliorer les propriétés mécaniques ou magnétiques [1,11,12]. L'alliage Co_xNi est notamment utilisé en technologie dans la fabrication des systèmes micro électromécanique (MEMS), des sondes magnétiques, des microcapteurs ou des dispositifs des mémoires magnétiques [2,9]. Dans ce chapitre, nous rappelons les propriétés physicochimiques des éléments de bases Fe, Ni et Co tout en insistant sur leurs propriétés magnétiques. Nous passerons en revue les propriétés cristallines, magnétiques et électriques des composés binaires Fe_xCo et Co_xNi. Nous soulignerons l'importance de la composition stœchiométrique sur les propriétés magnétique et électrique.

II.2 Caractéristiques physiques et chimiques des éléments Fe, Co et Ni

Le fer, le cobalt et le nickel sont trois éléments chimiques qui se succèdent à la fin de la première série des métaux de transition, série du fer. Cette classification dans le tableau de Mendeleïev leur confère des propriétés physiques et chimiques similaires. Dans le tableau suivant, nous rappelons quelques caractéristiques physiques et chimiques du Fe, Co et Ni :

	Fer (Fe)	Cobalt (Co)	Nickel (Ni)
Numéro atomique (Z)	26	27	28
Structure électronique	[Ar] $3d^6 4s^2$	[Ar] $3d^7 4s^2$	[Ar] $3d^8 4s^2$
Masse atomique (g/mol)	55,9	58,9	58,7
Rayon métallique (Å)	1,72	1,67	1,62
Electronégativité	1,83	1,88	1,91
Point de fusion (°C)	1535	1492	1453
Densité à 20°C	7,87	8,90	8,91
Résistivité à 20 °C ($\mu\Omega$cm)	9,8 (Fe à 99,99 %)	6,2(Co pur) 13,5(Co à 99,2 %)	6 à 11
Nombre effectif de μ_B	2,22	1,7	0,6
Aimantation 4πMs(KG)	21,58	18,19	6,2
Température de Curie (°K)	1044 (phase BCC)	1398 (phase FCC)	627 (phase FCC)
Paramètre de maille (Å) à (20 °C)	Fe(BCC)=2,866 Fe(FCC)=3,647(à 910 °C)	Co(HCP) : a=2,5070, c=4.0698 Co(FCC)=3,5445	Ni(FCC)=3,5241

Tab. II.1 – Caractéristiques physique et chimique des éléments Fe, Co et Ni [13–15].

II.3 Ferromagnétisme des métaux Fe, Co et Ni

Le fer, le cobalt et le nickel sont des métaux qui se distinguent par rapport au reste des métaux de transition, par la présence d'une aimantation spontanée en dessous d'une température critique T_c : température de Curie. L'existence d'un moment magnétique macroscopique et de la température T_c s'interprètent partiellement dans le cadre de l'approximation du champ moléculaire postulé par A. Weiss en 1907, où le matériau est décrit comme une collection d'atomes porteurs de moments magnétiques alignés sous l'influence d'un champ magnétique moléculaire intense, proportionnel à l'aimantation. Cet alignement de moments magnétiques a été interprété par Heisenberg en 1928 comme la conséquence d'une interaction d'échange très forte, qui s'établit à très courte portée, pratiquement elle s'étend au plus, aux plus proches voisins. Le modèle de Heisenberg qui repose sur l'existence de moments magnétiques fixés sur les sites atomiques, ne s'applique pas bien aux métaux de transitions dont les électrons responsables du magnétisme sont itinérants [16, 17].

Une autre approche phénoménologique lie l'apparition du ferromagnétisme essentiellement à une instabilité des bandes "d". En effet, dans le métal, les électrons mis en commun se répartissent sur des bandes d'énergie. Les électrons des couches profondes conservent pratiquement une structure de bandes très étroites identiques à celles de l'atome isolé. Les couches internes sont complètes et leurs moments magnétiques sont nuls. Ce sont les électrons périphériques "4s" et les électrons "3d" qui sont responsables des propriétés magnétiques du fer, cobalt ou nickel. Ces électrons se répartissent sur une bande "s" étendue correspondant à des électrons presque libres, qui chevauche une bande "d" plus étroite (quelques eV) correspondant à des électrons relativement localisés. La bande "s" et les cinq bandes "d" (identiques) sont scindées chacune en deux sous-bandes de spins différents up (↑) et down (↓), décalées en énergie. Les métaux Fe, Co et Ni ont des densités d'états qui présentent des pics aux sommets des deux sous-bandes $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$ et des densités de populations autour du niveau de Fermi très supérieures à celle des bandes "s" (Fig. II.1). Par conséquent, les propriétés de ces métaux de transitions sont déterminées essentiellement par les électrons "d". A cause de l'étroitesse des bandes "d", il suffit d'un petit décalage en énergie pour engendrer un déséquilibre important entre les populations des deux sous-bandes $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$. La différence de population produite multipliée par le magnéton de Bohr, est égale au moment magnétique macroscopique spontané d'un échantillon de Fe, Co ou Ni. Ce moment magnétique trouve donc son origine dans les moments magnétiques de spin car le moment magnétique orbital est bloqué par le champ cristallin, dont l'effet est très supérieur à l'interaction spin-orbite. Le ferromagnétisme est favorable pour les éléments Fe, Co et Ni car schématiquement le transfert d'une frange de population de la sous bande $d_\downarrow$vers la sous bande $d_\uparrow$ conduit à un nouvel état énergétique stable. Autrement dit, la somme des deux variations d'énergies suivantes est négative, à savoir :

- Le gain en énergie d'interaction résultant du déséquilibre des populations $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$,
- L'augmentation en énergie cinétique de la quantité d'électrons transférée ;
- Cette condition conduit au critère de Stoner qui s'écrit [18] : $I \cdot n\left(E_F\right) > 1$, où I est l'énergie d'échange entre deux électrons et $n(E_F)$ est la densité d'état par unité de volume au niveau de Fermi E_F. Ce critère est bien vérifié pour les éléments de la fin de la série 3d Fe, Co et Ni. Le moment magnétique macroscopique résulte donc des électrons célibataires après la répartition des électrons de valence ($4s^2 + 3d^x$) selon leurs spins sur les états "s" et "d". Le tableau (Tab. II.2) donne la distribution de ces électrons pour le fer, le cobalt et le nickel.

Elément	Nbre d'électrons de valence	Nbre d'électrons 4s	Nbre d'électrons $3d_\uparrow$	Nbre d'électrons $3d_\downarrow$	Nbre d'électrons 3d célibataires
Fe	8	0,6	4,8	2,6	2,2
Co	9	0,7	5	3,3	1,7
Ni	10	0,6	5	4,4	0,6

Tab. II.2 – Distribution des électrons de valence sur les bandes "s" et "d".

Le schéma des bandes "s" et "d" pour les trois éléments Fe, Co et Ni est représenté sur la figure II.1. Pour le fer, le niveau de Fermi E_F intercepte les deux sous bandes $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$ laissant des états vacants pour les deux classes de spins, il s'agit d'un magnétisme faible. Dans le cas du Co et Ni, la sous-bande $d_\downarrow$ est située complètement en dessous du niveau de Fermi E_F, il s'agit d'un magnétisme fort.

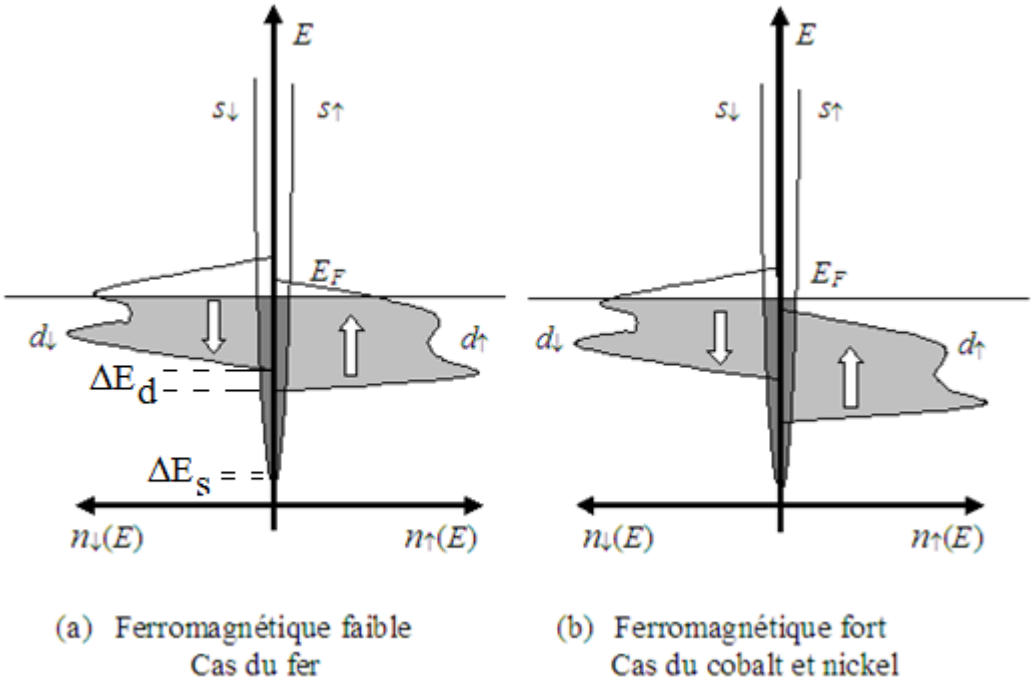

Fig. II.1 – Schéma des bandes "d" et "s", $\Delta E_s << \Delta E_d$.

II.4 Diagrammes de phase des alliages Fe_xCo et Co_xNi

II.4.1 Diagramme de phase de l'alliage Fe_xCo

Le diagramme de phase de l'alliage binaire Fe_xCo est représenté sur la figure II.2. [1]. Extrapolé à la température ambiante, l'alliage Fe_xCo cristallise dans la phase HCP(ϵ) si le pourcentage de fer x_{Fe}<4%. Cette phase se mélange à la phase FCC pour une légère augmentation du pourcentage de fer (x_{Fe}>6%). La phase FCC s'impose pour le restant de la composition. La transformation ordre-désordre autour de la composition équiatomique FeCo et qui a lieu autour de Tc≈700°C, rend le métal fragile et difficile à transformer à froid. La composition équiatomique FeCo présente une structure de type CsCl. Quand la composition s'écarte de cette valeur, les atomes de fer (respect. de cobalt), s'installent en antisite et l'alliage devient désordonné.

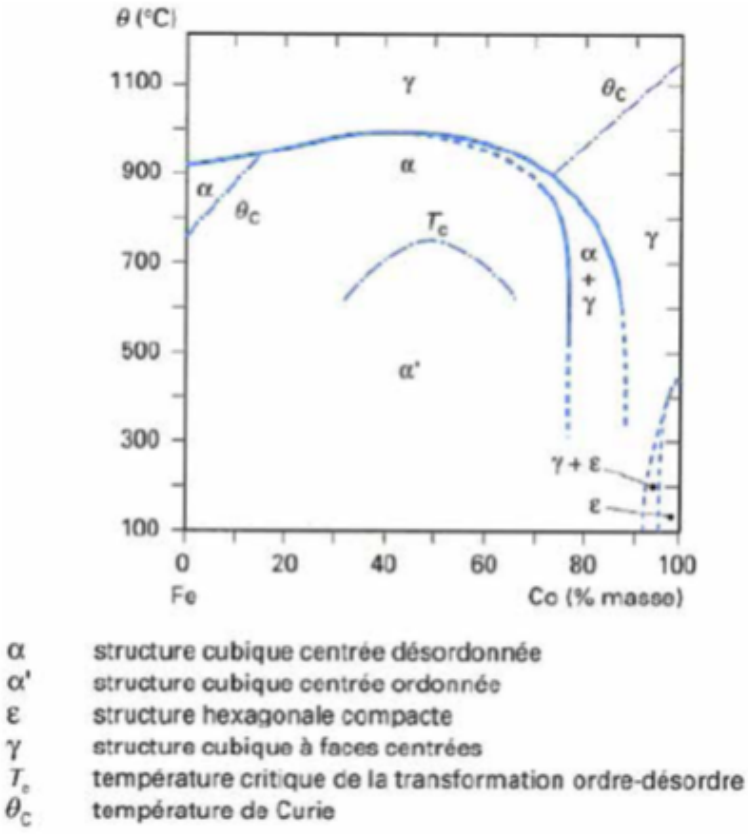

Fig. II.2 – Diagramme de phase des alliages Fe_xCo [1].

II.4.2 Diagramme de phase de l'alliage Ni_xCo

Aux basses températures, l'alliage Ni_xCo présente plusieurs phases cristallines en fonction du pourcentage x_{Ni} de nickel (Fig. II.3) [6, 13].

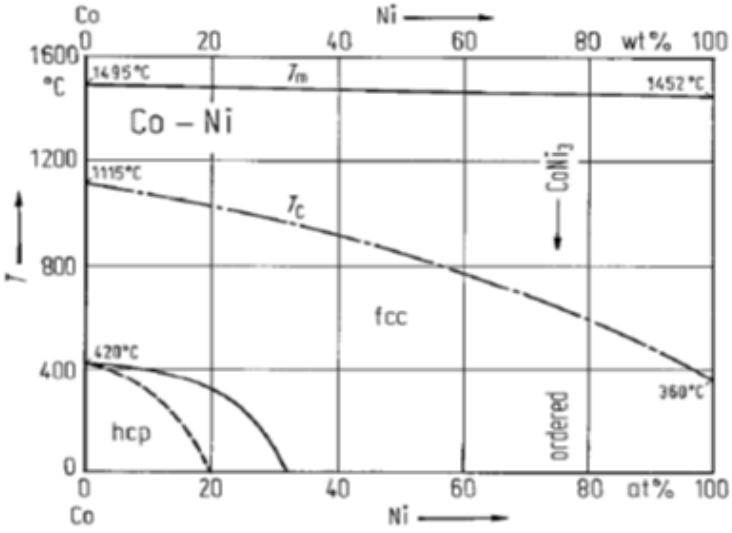

Fig. II.3 – Diagramme de phase des alliages Ni_xCo [13].

La phase HCP est observée pour les composés riches en cobalt, c'est-à-dire qui ont une teneur en nickel inférieure 20 %. Dans l'intervalle 20<x_{Ni} <30, Une transition structurale HCP↔FCC s'établit. Pour un pourcentage x_{Ni} supérieur à 30%, c'est la structure FCC du nickel qui s'impose. Des structures ordonnées ont été observées pour les stœchiométries equiatomique NiCo et Ni_3Co.

II.5 Moments magnétiques des alliages Fe_xCo et Ni_xCo

Slater et Pauling ont tracé une courbe donnant les variations du nombre de moments magnétiques par atome (donc de l'aimantation à saturation) en fonction du nombre d'électrons de valence (4s + 3d) pour les alliages binaires magnétiques de la première série des métaux de transition (Fig. II.4). La lecture de cette courbe indique qu'il ne peut y avoir apparition de ferromagnétisme que si le nombre d'électrons de valence par atome est compris pratiquement entre 6,5 et 10,5. De plus, le nombre effectif maximum de magnétons de Bohr culmine à 2,5 et qui a été observé sur l'alliage $Fe_{65}Co_{35}$ [18]. Il faut noter que le moment magnétique est indépendant de la microstructure du matériau et dépend fortement de la composition chimique. D'après cette courbe, on constate que le moment magnétique des alliages Fe_xCo augmente avec le pourcentage atomique du fer.

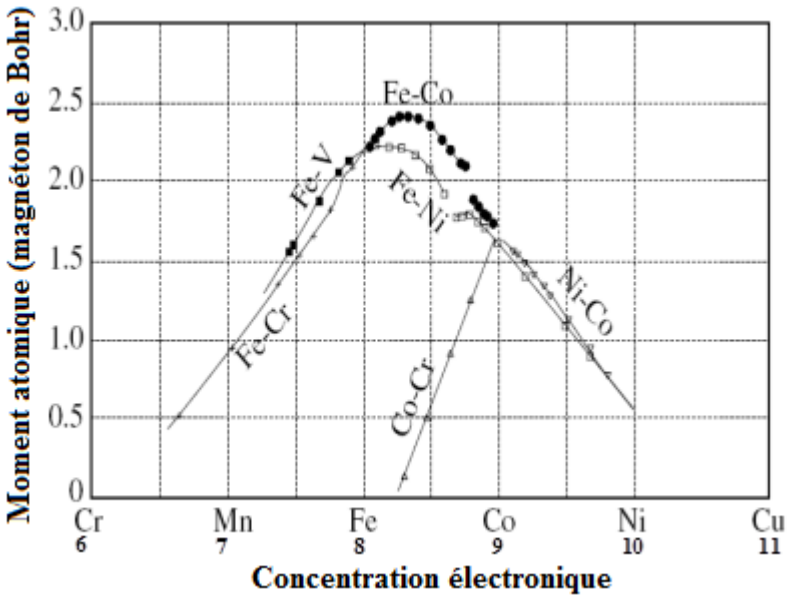

Fig. II.4 – Courbe de Slater et Pauling [18].

Concernant les couches minces Fe_xCo/Si élaborées par évaporation sous vide [8] au sein de notre laboratoire LESIMS, la rotation Kerr longitudinale, proportionnelle à l'aimantation, présente un comportement similaire à la courbe de Slater Pauling(Fig. II.5). Cette augmentation de la rotation Kerr (ou de l'aimantation) en fonction du pourcentage de fer pour x_{Fe} <60, s'explique par l'accroissement du moment magnétique du fer alors que le moment magnétique du cobalt garde une valeur sensiblement constante [16]. On voit d'après la courbe de Slater Pauling que

l'ajout du cobalt au nickel dans le cas des alliages Co_xNi fait augmenter leur moment magnétique.

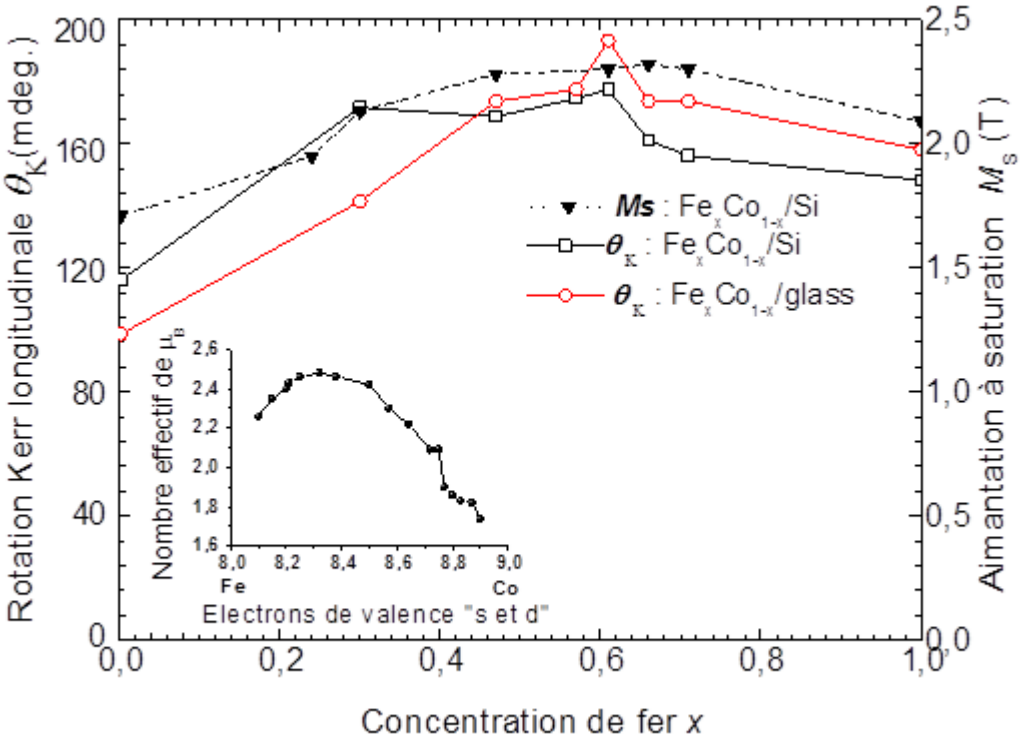

Fig. II.5 – Evolutions de la rotation Kerr et de l'aimantation à saturation des films Fe_xCo/Si(100) et Fe_xCo/glass en fonction du pourcentage x de fer [8].

II.6 Coercivité des alliages Fe_xCo

Le champ coercitif ou coercivité dépend de la technique de préparation des échantillons, des conditions de travail, de la microstructure et les divers traitements thermiques [1, 19]. La courbe donnant les variations du champ coercitif H_c dans le plan du film, en fonction du pourcentage x_{Fe} de fer des films Fe_xCo_{1-x} /Si, est représentée sur la figure II.6. Le champ coercitif augmente avec le pourcentage de cobalt jusqu'à x_{Fe}=0,6 et atteint la valeur 140 Oe. Ensuite elle diminue à une valeur égale 23Oe pour le fer pur. La variation de H_c en fonction de x_{Fe} est attribuée d'une part au changement de la phase cristalline et d'autre part à l'évolution complexe de la taille des grains D en fonction de x_{Fe}. Dans le modèle de l'anisotropie aléatoire, la coercivité de certains composés à base de fer et cobalt, varie en D^6 dans l'intervalle 10nm$<D<$100nm pour décroître ensuite en $1/D$ pour des valeurs plus importantes de D [18].

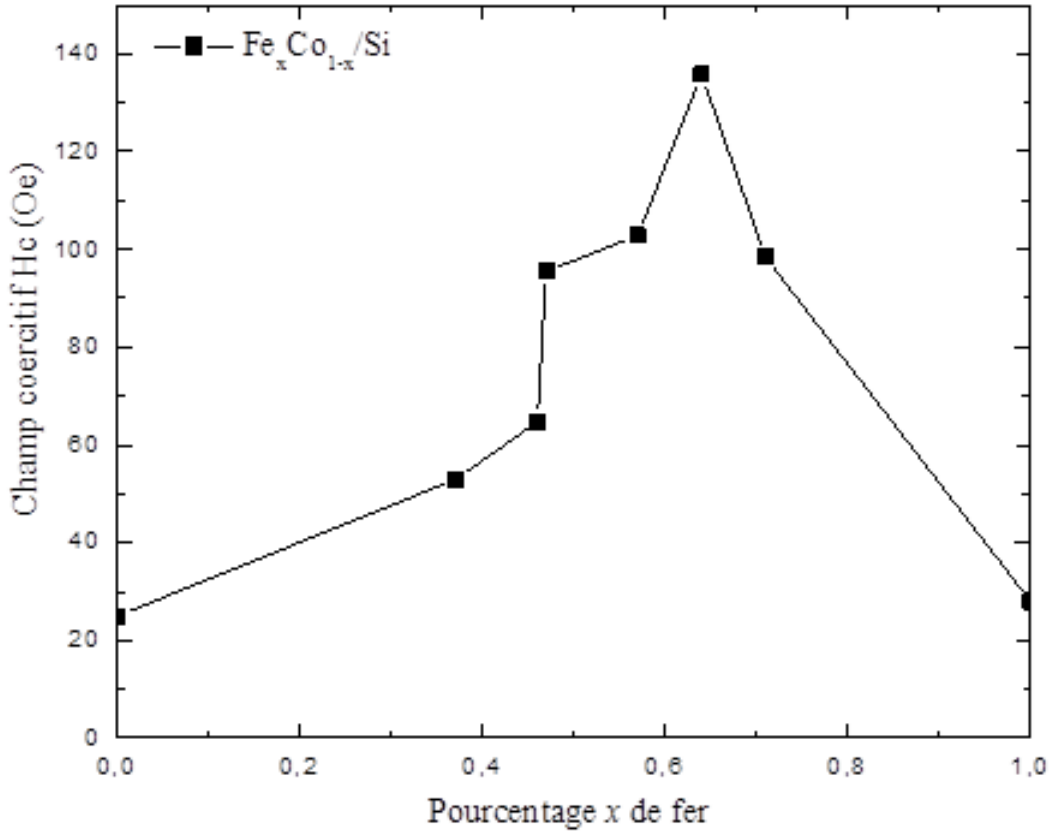

Fig. II.6 – Champ coercitif H_c des alliages Fe_xCo en fonction du pourcentage x de fer [8]

II.7 Résistivité électrique des alliages Fe_xCo

La résistivité ρ d'un matériau magnétique est l'effet additif de plusieurs contributions, exprimé par la loi de Mathiessen [15] :

$\rho = \rho_c + \rho_p + \rho_{mag} + \ldots$

ρ_c est la résistivité due aux impuretés, proportionnelle à leurs concentrations c, ρ_p est la résistivité due à la diffusion des électrons par les phonons qui s'annule à la température T=0K et de la résistivité ρ_{mag} due à l'interaction des électrons avec les moments magnétiques atomiques.

Pour le fer, le cobalt et le nickel, la conductivité électrique est assurée par les électrons "s" et les électrons "d". La résistivité résulte en grande partie de la diffusion des électrons "s" vers les états "d" [20,21]. Quand une dimension du matériau est réduite pour obtenir une couche mince, il faut tenir compte de la diffusion des électrons par les interfaces, la taille des grains [22]. La morphologie d'une couche inhomogène a également un effet sur la résistivité.

La résistivité des couches minces Fe_xCo_{1-x} /Si exhibe un comportement oscillatoire [8]. Les valeurs obtenues variant entre 25 et 200 $\mu\Omega$cm. La plus grande valeur a été observée pour x=0,3. Le comportement de la résistivité est dû aux facteurs suivants : (i) l'ajout de fer au cobalt engendre des états pour les porteurs majoritaires ($\uparrow$) au-dessus du niveau de Fermi qui n'existaient pas dans

le cobalt pur ; (*ii*) variation de la taille des grains ; (*ii*) changement de la phase cristalline autour de la composition équiatomique x=0,5.

II.8 Conclusion

Nous avons rappelé les propriétés physicochimiques des éléments de bases Fe, Ni et Co, les propriétés cristallines, magnétiques et électriques des composés binaires Fe_xCo et Co_xNi. Les couches Fe_xCo/Si(100) sont magnétiquement soft, la plus grand valeur de H_c est égale 140Oe pour x=64% ; l'aimantation à saturation et la rotation Kerr longitudinale ont montré une évolution similaire à celle de Slater-Pauling, les valeurs maximales obtenues pour l'aimantation à saturation et la rotation Kerr sont 2,3T et 200mdeg respectivement. Concernant les couches minces de Ni_xCo, il y a peu de résultats disponibles dans la littérature pour en faire une mise au point sur cet alliage. Ce type d'alliage binaire est en cours d'étude au sein de notre laboratoire.

Bibliographie

[1] G. Couderchon**,** Technique de l'ingénieur, D 2 130.

[2] Zhong-Ai Hu, Yu-Long Xie, Yao-Xian Wang, Hong-Ying Wu, Yu-Ying Yang, Zi-Yu Zhang,Electrochimica Acta **54** (2009) 2737.

[3] S.C. Chadjivasiliou, KG. Efthimiadis, I.A. Tsoukalas and J. Hesse,Materials Research Bulletin, Vol. **31**, No. **12** (1996) 1471.

[4] H. Shokrollahi,Materials and Design **30** (2009) 3374.

[5] H.-G. Lee, I.-G.Baek, S. Kim, E. Vescovo,Surface Science **600** (2006) 4137.

[6] Yinong Liu, Hong Yang, Geraldine Tan, Shuichi Miyazaki , Bohong Jiang, Yan Liu, J. Alloys Compd. **368** (2004) 157.

[7] Y. Yang, C. Jing, J.G. Yang, S.X. Cao, J.C. Zhang,Physica B **367** (2005) 61.

[8] A. Bourzami, N. Guebli, A. Guittoum, N. Guechi, and O. Lenoble, Sensor letters, Vol. **12**, (2014) 1.

[9] I Z Rahman, M V Khaddem-Mousavi1, AA Gandhi1, T F Lynch1 and M ARahman, Journal of Physics : Conference Series **61** (2007) 523.

[10] Daheum Kim, D.-Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo, N.V. Myung, Electrochimica Acta, **48**(2003) 819.

[11] M. Mao, T. Schneider, R. Bubber, J. Kools, X. Liu, Z. Altounian, C.-L. Lee, A. Devasahayam, and K. Rook, J. Appl. Phys. **97**, (2005) 10F908.

[12] R. S. Sundar and S. C. Deevi, Int. Mater. Rev. **50**(2005) 157.

[13] L. Bornstein, H. P. J. Wijn, vol.19, by Springer-VerlagBerlin Heidelberg, Germany (1986).

[14] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin film materials technology, Sputtering of compound materials" Ed.William Andrew, Inc. NY (2004).

[15] J.C Delomel, technique de l'ingénieur, K 710v2.

[16] P.Mohn, "Magnetism in the Solid State" Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).

[17] M. Gerl and J-P.Issi, "Traité des matériaux : physique des matériaux", Vol.**8**, Presses polytechniques et universitaires romandes Lausanne (1997).

[18] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, "Physics of magnetism and magnetic materials", Ed. Kluwer Academic Publishers N.Y. (2004).

[19] Qi Zeng, Ian Baker, Virginia McCreary, Zhicheng Yan, J. Mag. Mag. Mater.**318** (2007) 28.

[20] O. Bourgeois ,H. Guillou, Technique de l'ingénieur, D 2 602.

[21] I.A. Campbell, A. Fert and O. Jaoul, J. Phys. C**3** (1970) S95.

[22] A.F. Maydas and M. Shatzkes, Phys. Rev. B Vol. **1** No**4** (1970) 1382.

Chapitre III

Propriétés structurales, magnétiques et électriques des films Fe_xNi/Si(100)

III.1 Introduction

Les alliages Fe_xNi sont étudiés pour leurs propriétés physiques remarquables qui résultent de leur structure particulière. La structure cristalline dépend étroitement de la composition atomique et la méthode de préparation des échantillons et des conditions de travail. En raison des processus lents de l'interdiffusion dans ces matériaux, l'équilibre de phases est atteint très lentement à basse température [1, 2]. Dans la région riche en fer, la structure cristalline BCC (α-phase) est dominante, par contre pour la région riche en nickel c'est la structure FCC (γ-phase) qui domine. Entre ces compositions extrêmes, des solutions solides ordonnés et désordonnés peuvent être observées lorsque les deux phases α et γ coexistent, de sorte que les atomes de Fe et de Ni occupent des sites dans le réseau cristallin de manière aléatoire. Cependant, le diagramme de phase extrapolé à des températures basses prévoit deux phases ordonnées ; FeNi (Anyster) et Fe_3Ni (proche de la composition d'invar). Les alliages Fe_xNi sous différentes formes, sont largement utilisés dans des applications industrielles avec des propriétés magnétiques ajustées expérimentalement en fonction de la teneur en nickel pour obtenir un champ coercitif faible (Permalloy 80% au Ni), une perméabilité élevée (45% au Ni) ou une aimantation à saturation élevée (50% au Ni) [3–6]. Les propriétés magnétiques de ces alliages peuvent également être modifiées ou améliorées par l'ajout de quelques pourcents d'autres éléments tels que B, Al, Cr, Ag, Co ... [7–10]. L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés structurales, magnétiques et électriques d'une série de films Fe_xNi déposée sur du silicium monocristallin oxydé Si(100) en fonction du pourcentage atomique x du fer ($0 < x < 100$). Ces propriétés physiques sont élucidées en utilisant la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), l'analyse par dispersion en énergie des rayons X (EDX), la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction classique des rayons X (DRX), magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM) et la technique des quatre pointes pour déduire la résistivité électrique.

III.2 Les procédures expérimentales

Une série de films Fe_xNi ($0<x<100$) a été élaborée par coévaporation du fer et du nickel sur des substrats de $1cm^2$ environ, en silicium cristallin oxydé Si(100) poli sur une face. Les nacelles sont en tungstène, ont une forme de calotte sphérique enrobée d'alumine. La pression de base était de $7x10^{-7}$mbar. La pression de travail a été maintenue au cours de l'évaporation à $4x10^{-6}$ mbar et la vitesse de dépôt est égale à 25 Å/mn. La quantification des éléments présents dans chaque échantillon a été évaluée en utilisant un analyseur de dispersion d'énergie aux rayons X couplé à un microscope électronique à balayage Philips XL30 (SEM). La mesure des épaisseurs de nos films et l'interdiffusion atomique au niveau du substrat/interface du film ont été faites par rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Un faisceau mono énergétique d'ions (He^{++}) d'une énergie de 2 MeV et de section de $1mm^2$ a été guidé à une incidence normale sur la cible. Celui-ci est placé au centre de la chambre à réaction. Les ions rétrodiffusés sont collectés avec un détecteur placé à 12cm de l'échantillon suivant la direction de rétrodiffusion, θ=160°. La surface sensible du détecteur est égale à $25mm^2$ et il est caractérisé par une résolution de l'ordre de 20keV. Les spectres RBS ont été dépouillés à l'aide du code SIMNRA qui contient la banque de données des pouvoirs d'arrêt et des sections efficaces [11]. La structure cristalline et la microstructure ont été examinées par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre Brucker D8 fonctionnant en mode Bragg-Brentano dans la géométrie θ-θ. Le tube à anticathode en cuivre fonctionnant sous une tension de 35kV et un courant de 30mA délivre, en utilisant un filtre en Ni, le doublet CuK_α($K_{\alpha1}$: λ_1=1,540598 Å et $K_{\alpha2}$: λ_2 = 1,544426 Å). Les diagrammes de diffraction des rayons X des films sont enregistrés dans la plage d'angles 2θ compris entre 25° et 90 °, avec un pas de 0,005° et un temps de pause de 0,1s par pas. Les profils de diffraction ont été analysées avec le logiciel High Score. Tous les profils des pics de diffraction des rayons X sont ajustés à une forme pseudo-Voigt. Après omission analytique de la contribution de la raie $K_{\alpha2}$ de tous les profils en utilisant la méthode Rachinger implémenté dans le logiciel High Score. La largeur instrumentale utilisé est (β_{ins})av = 0,11° de la poudre de $LaBa_6$, pour le pic de diffraction (autour de 45°) le plus proche de ceux de nos échantillons. La morphologie de surface des films a été réalisée à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM). Les mesures ont été effectuées en utilisant un NanoscopeVeeco3100. Les cycles d'hystérésis des films ont été enregistrés à la température ambiante avec un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM), calibré avec une sphère de Ni. Tous les échantillons ont été saturés avec un champ magnétique de 2kOe appliqué dans le plan des couches. La résistivité électrique a été calculée à partir de la résistance carrée qui a été mesurée en utilisant la méthode des quatre pointes.

III.3 Composition et analyse structurale

III.3.1 Analyse par EDX et par RBS

Les éléments chimiques présents dans les échantillons ont été quantifiés par l'analyse EDX et la spectrométrie RBS. Les résultats obtenus par EDX indiquent que la contamination en carbone n'a été pas observée. Cependant, un petit pourcentage de (2%) d'oxygène a été détecté due essentiellement de l'utilisation du substrat de silicium oxydé. Tous les spectres de RBS présentent la même forme, un pic Fe_xNi nettement séparé du pallier du substrat de silicium. La simulation des spectres RBS en utilisant les compositions déduites par EDX, a montré que les épaisseurs sont cernées entre 110nm et 150nm et n'a décelé aucune interdiffusion au niveau de l'interface film/substrat (Fig. III.1) dans le cadre de la sensibilité de la méthode.

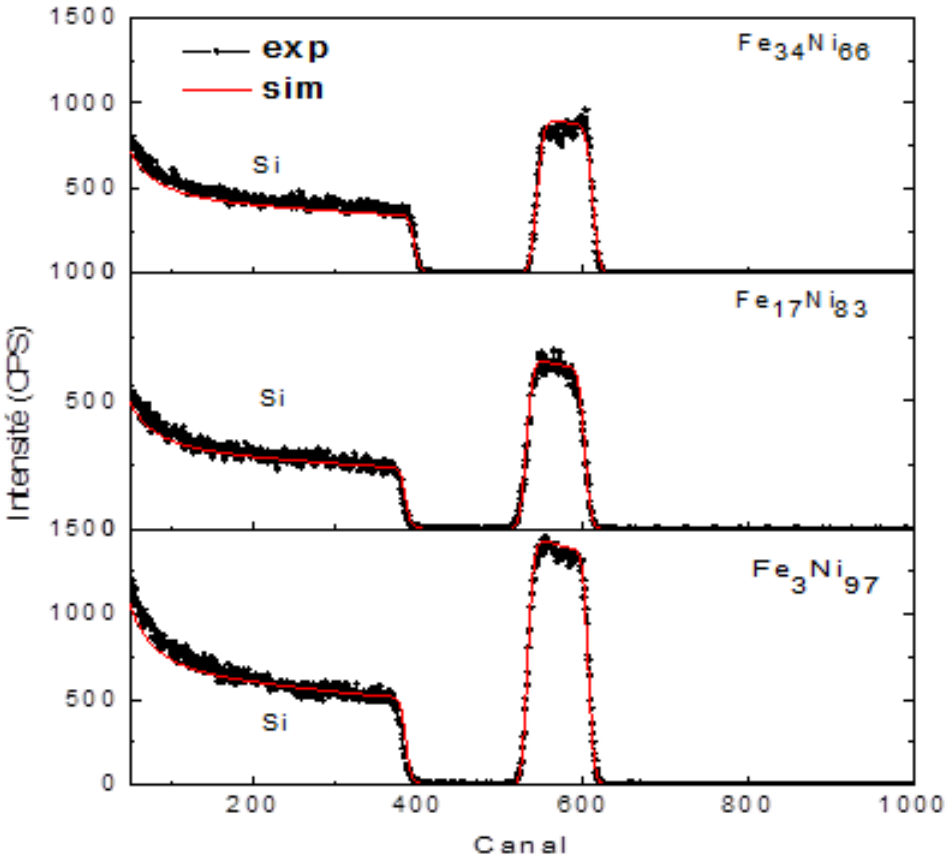

Fig. III.1 – Exemples de spectres RBS des films Fe_xNi/Si(100).

III.3.2 Analyse par diffraction classique des rayons X (DRX)

La figure III.2 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des films Fe_xNi/Si(100) pour les pourcentages x de fer suivants : $x = 2$, 10, 17, 28, 52, 55, 84 et 100%. Tous les spectres montrent un pic très intense Si(400) situé à $2\theta = 69$ °. A côté de ce pic, pour la région riche en nickel ($x = 2$, 10, 17, 28%), les spectres montrent deux pics (111) et (200) correspondent à la phase FCC-Ni d'après

les fiches JCPDS. L'intensité du premier pic est relativement grande par rapport au deuxième pic, ce qui permet de conclure une orientation préférentiel <111> pour les zones riche en nickel. Pour la région riche en fer (x = 52, 55, 84, 100%), un nouveau pic (110) correspondant à la phase BCC de fer apparaît comme indiqué dans la Figure III.2. L'intensité de ce pic augmente avec le pourcentage x du fer, avec un léger décalage en position vers les grands angles. Dans la région intermédiaire, l'augmentation de x provoque la réduction de la phase BCC et une extension relative de la phase FCC, conduisant à la disparition des deux pics citée en haut. Les films présentent alors une solution solide désordonnée, sauf près de la composition équiatomique où nous distinguons deux pics attribués à la coexistence des deux phases BCC et FCC.

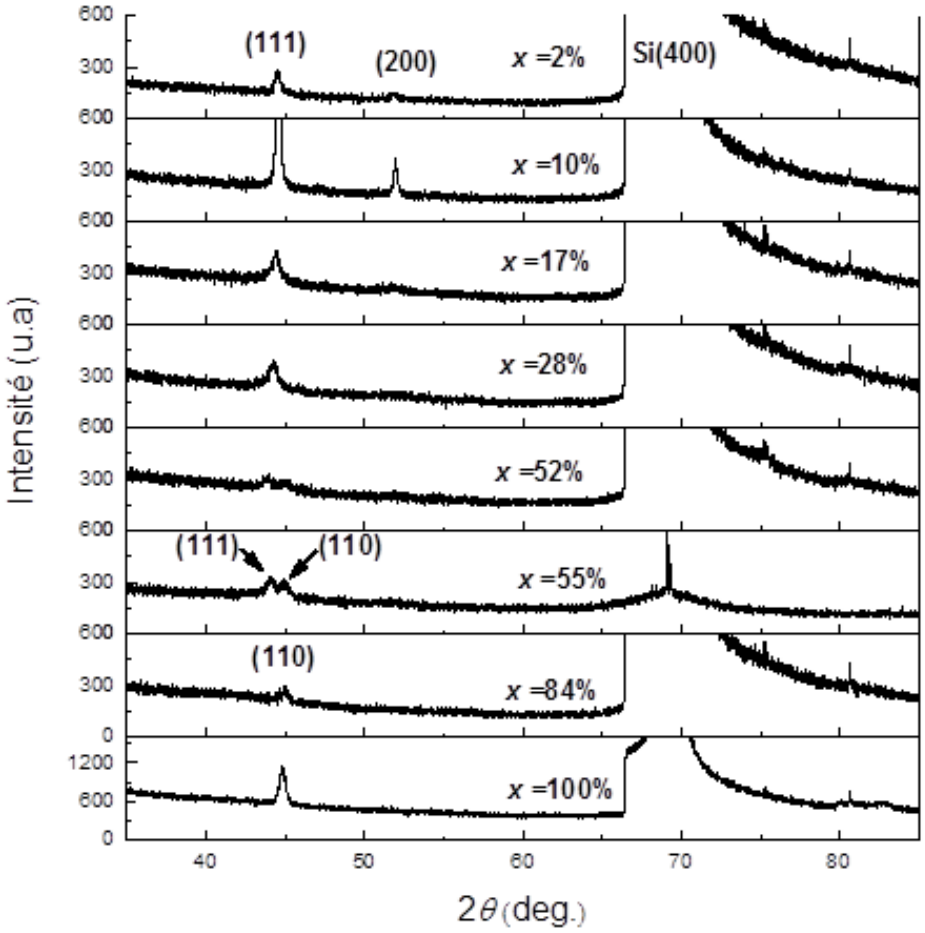

Fig. III.2 – Diffractogrammes DRX des couches minces Fe_xNi/Si(100).

Le paramètre de maille est calculé à partir du pic le plus intense, soit : $a_{FCC} = \sqrt{3}.d_{111}$ pour la phase FCC, ou $a_{BCC} = \sqrt{2}.d_{110}$ pour la phase BCC des alliages Fe_xNi ; où d_{hkl} est la distance interréticulaire entre les plans (hkl). L'erreur sur la mesure de la valeur du paramètre de maille est estimée à 0,5%. Comme le montre la figure III.3, l'ajout progressif du fer au nickel fait accroitre le paramètre de maille linéairement jusqu'à x≈52. En suite, le paramètre de maille a chute rapidement de $a \approx 3.574\mathring{A}$ vers la valeur $a \approx 2.851\mathring{A}$. La coexistence des deux phases FCC et CCC est observée pour les valeurs particulières $x = 52$ et $x = 55$. En effet,

dans la région riche en nickel, le paramètre de maille augmente légèrement avec le pourcentage x de fer due à la substitution d'atomes de Ni par des atomes de Fe qui ont un rayon métallique légèrement plus grand que celui de nickel [12]. Le saut du paramètre de maille à une valeur faible correspond à la transition de phase FCC↔BCC.

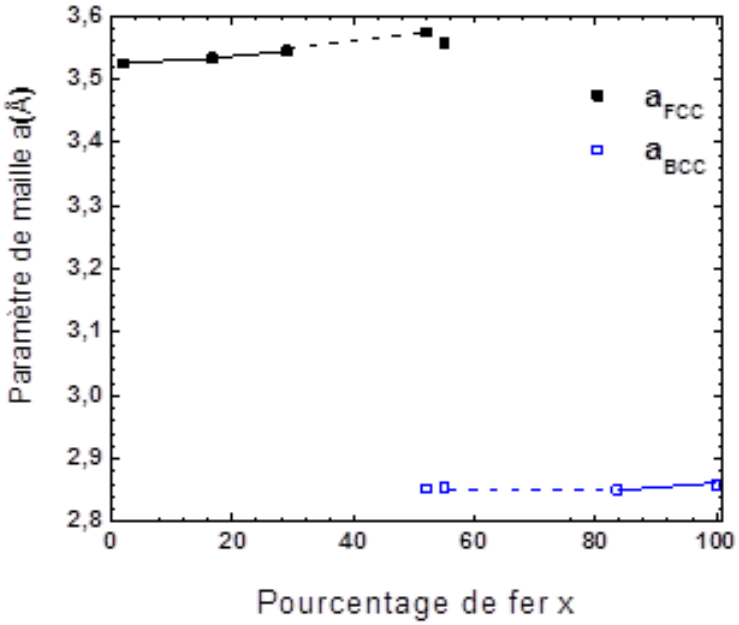

Fig. III.3 – Paramètre de maille a en fonction du pourcentage atomique du fer.

III.3.3 Analyse des profils des pics de diffraction (LPA)

L'analyse des profils de raies (ou en anglais : LPA line profil analysis) a été utilisé pour étudier la microstructure de nos films pour une seule raie de diffraction. Chaque raie dans le diffractogramme de diffraction des rayons X est caractérisée par son intensité, la position angulaire 2θ de son centre, la hauteur maximale H_{max}, l'aire A délimitée par rapport au niveau du bruit de fond et la largeur intégrale $\beta = A/H_{max}$. Le profil véritable (appelé profil physique) $f(2\theta)$ de la raie est une convolution de deux profils résultant des contributions dues à l'effet de taille et des microdéformations présentes dans nos échantillons. De plus, le profile $h(2\theta)$ observée (enregistré) est une convolution de $f(2\theta)$ et d'un profil dû à la contribution instrumentale $g(2\theta)$ caractérisant le diffractomètre utilisé. Généralement, le profil de raie globale $f(2\theta)$ est simulé par une fonction pseudo-Voigt :

$$f\,(2\theta) \approx PsV\,(2\theta) = \eta L\,(2\theta) + (1-\eta)\,G\,(2\theta) \qquad \text{(III.1)}$$

où η est le paramètre de mixage d'une fonction de Lorentz (ou Cauchy) $L(2\theta)$ et d'une fonction gaussienne $G(2\theta)$. La taille des cristallites D et le taux de microdéformation ε sont déduits des valeurs des largeurs intégrales β de $f(2\theta)$ qui exige la déconvolution du profil $h(2\theta)$ de la raie enregistrée. Ceci est réalisé selon diverses façons :

- (i) le profile $f(2\theta)$ a un élargissement homogène dû uniquement à un effet de taille : $f(2\theta)$ est ajusté par un profil de Lorentz $L(2\theta)$ (η=1) et $\beta = \beta_L$. La forme de la contribution instrumentale est également décrite par un autre profil de Lorentz. Nous obtenons :

$$\beta_L = \beta_{obs} - \beta_{ins} \tag{III.2}$$

où β_{obs}et β_{ins} sont respectivement les largeurs des profils de la raie enregistrée $h(2\theta)$ et de la contribution instrumentale $g(2\theta)$. La taille des cristallites D est évaluée en fonction de β_L à partir de la formule de Sherrer [13] :

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta_L \cdot cos\ \theta} \tag{III.3}$$

où κ est un paramètre qui dépend de la forme du grain diffractant. κ =0,9 pour une forme sphérique. λ est la longueur d'onde des rayons X utilisé.

- (ii) le profile $f(2\theta)$ a un élargissement inhomogène dû aux contraintes internes qui ont lieu au cours de l'élaboration du film. Dans ce cas $f(2\theta)$ est simulé par un profil gaussien $G(2\theta)$ ($\eta = 0$) et β=β_G. La forme de contribution instrumentale est également décrite par un autre profil gaussien. Nous obtenons donc :

$$\beta_G = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2} \tag{III.4}$$

D'un autre coté, en différentiant la loi de Bragg, on aboutit à la formule de Stokes-Wilson donnant le taux maximal des microdeformations :

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\beta_G}{4tg\theta} \tag{III.5}$$

- (iii) le profile $f(2\theta)$ a un élargissement global β dû simultanément à la taille des grains et aux microcontraintes. Pour séparer les contributions de ces deux effets de l'élargissement global β, nous utilisons la méthode Williamson-Hall [14]. Dans ce procédé, la détermination de D et ε dépend des fonctions utilisées pour séparer les effets. Pour des profils de Cauchy (lorentzien), l'élargissement physique β^*dans l'espace réciproque est donné par [16] :

$$\beta^* = \frac{\beta\cos\theta}{\lambda} = D^{-1} + 2\varepsilon d^* \tag{III.6}$$

où β est donné par l'équation (III.2) et $d^* = 2\frac{\sin\theta}{\lambda}$. Pour des profils de Gauss, nous avons obtenus dans l'espace réciproque [15] :

$$\beta*^2 = \left(\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}\right)^2 = D^{-2} + 4\varepsilon^2 d^{*2} \tag{III.7}$$

où β est donnée par l'équation (III.4). La régression linéaire de β^*, (respectivement β^{*2}) en fonction de d^*(respectivement d^{*2}) donne ε et D. Ces méthodes généralement utilisées pour des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres car celles-ci donnent plusieurs pics de diffraction. Néanmoins, dans le cas d'un seul pic, une situation qui se produit dans le cas de films minces,

en utilisant l'équation (III.6), Chapmann a déduit la formule suivante pour le taux maximal des microdéformations [16, 17] :

$$\varepsilon_{\max} = \left| \beta_L \cos\theta - \frac{\lambda}{D_\perp} \right| \frac{1}{4\sin\theta} \tag{III.8}$$

où $D_\perp$ est la taille de la cristallite évaluée dans la direction perpendiculaire aux plans de Bragg, qui approximée à l'épaisseur t du film. Guidé par ce raisonnement, nous avons établi par analogie dans le cas d'un élargissement gaussien et en utilisant l'équation (III.7), la formule (III.8) prend la forme :

$$\varepsilon^2_{\max} = \left| \beta^2_G \cos^2(\theta) - \frac{\lambda^2}{D^2_\perp} \right| \frac{1}{16\sin^2(\theta)} \tag{III.9}$$

L'évolution de la taille D des cristallites en fonction du pourcentage x du fer est représentée sur la figure III.4. D est le produit du nombre des plans de diffraction par la distance interéticullaire. L'évolution de D peut être expliquée par le nombre d'atomes participant à la formation de la phase cristalline, ce nombre diminue dans la région riche en Ni quand x augmente alors qu'elle augmente avec x dans la région riche en fer. Pour la phase FCC, la taille des cristallites diminue à partir de 220Å ($x = 2$) à 110Å ($x = 55$) en raison de la diminution du volume de la phase FCC. Pour la phase BCC, la taille des cristallites est comprise entre 90Å et 240Å pour le fer pur en raison de l'augmentation de volume de la phase BCC. L'erreur commise sur l'évaluation de la taille des grains est autour de 0,25nm. Les valeurs déduites pour la taille des grains sont comparables à ceux déduits par F. Ebrahimi et al pour des films minces Fe_xNi préparés par électrodéposition [18].

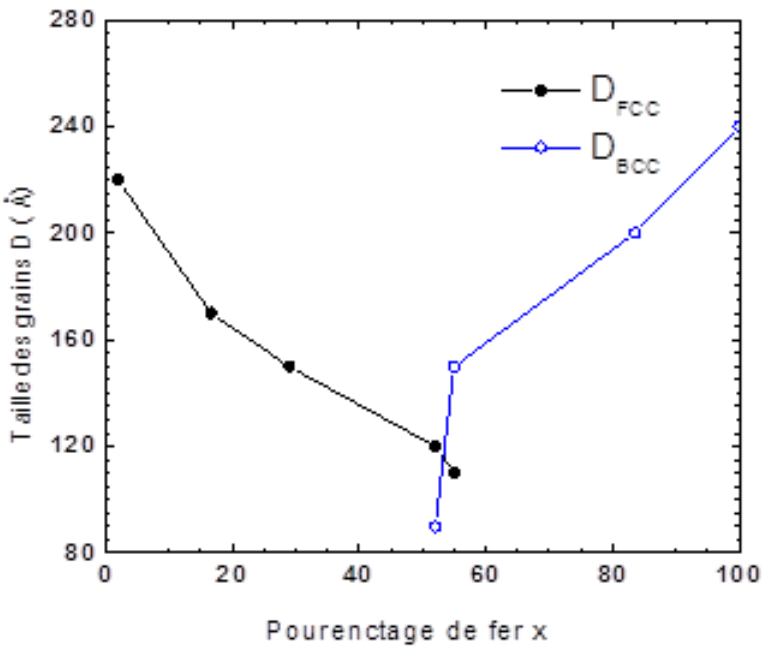

Fig. III.4 – La taille des grains D en fonction de la teneur en fer.

La figure III.5 montre les variations du taux des microdéformations ε en fonction du pourcentage de fer en utilisant les trois méthodes mentionnées ci-dessus : Willson-Stokes et Williamson-

Hall pour les deux cas, les profils de Gauss ou de Cauchy. Les trois courbes présentent un comportement similaire avec un léger décalage pour le profil de Cauchy. Les deux autres courbes se superposent car un seul pic a été utilisé autrement elles seraient distinctes.

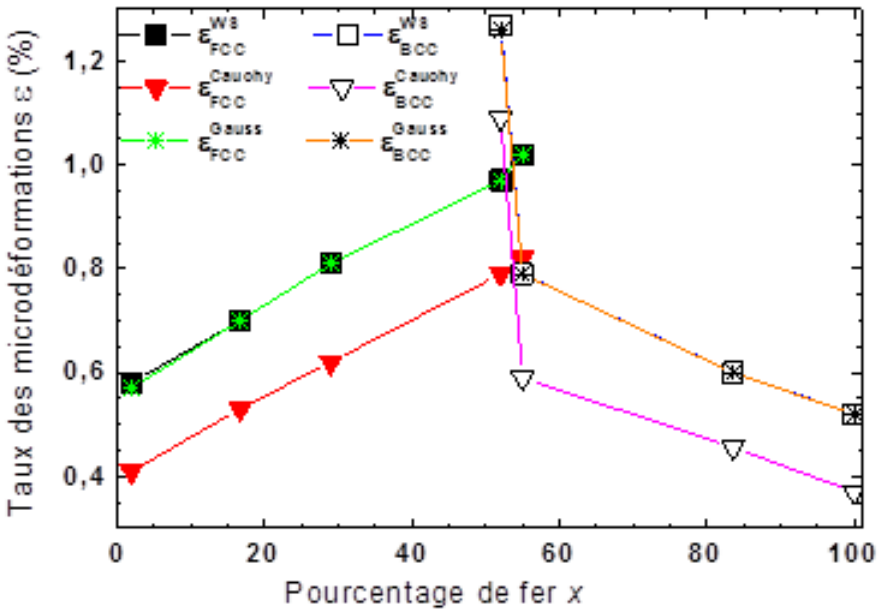

Fig. III.5 – Evolution du taux des microdéformations en fonction du pourcentage de fer.

La comparaison de la figure III.4 et la figure III.5 indique que les évolutions de la taille de cristallite D et les microdéformations ε sont inversement proportionnelles. Les valeurs déduites pour la taille des grains sont comparables à celles publiées par d'autres auteurs [19].

III.3.4 Observations par microscopie à force atomique (AFM)

La morphologie de surface des films minces Fe_xNi a été examinée au moyen d'une microscopie à force atomique (AFM) en mode contact. Des exemples d'images donnant la topographie des surfaces des images sont représentés sur la figure III.6. Les morphologies de surface représentées sur cette figure correspondent aux films de Fe pur (a) et $Fe_{52}Ni_{48}$ (b). La moyenne efficace (rms) de la rugosité a été déduite pour tous les échantillons. Ces valeurs sont consignées dans le tableau III.1. Les valeurs efficaces (rms) sont comprises entre 2Å pour le film $Fe_{10}Ni_{90}$ et 25Å pour le film $Fe_{17}Ni_{83}$. La plupart des films sont lisses, le plus rugueux étant le film $Fe_{17}Ni_{83}$. L'un des films lisses correspond à un pourcentage atomique de fer x=15.

Pourcentage de fer x	2	10	15	17	28	55	84	100
Rms(Å)	6,67	2,08	2,49	25	3,17	4,82	4,18	16,63

Tab. III.1 – Les valeurs efficaces de la rugosité en surface des films Fe_xNi/Si(100).

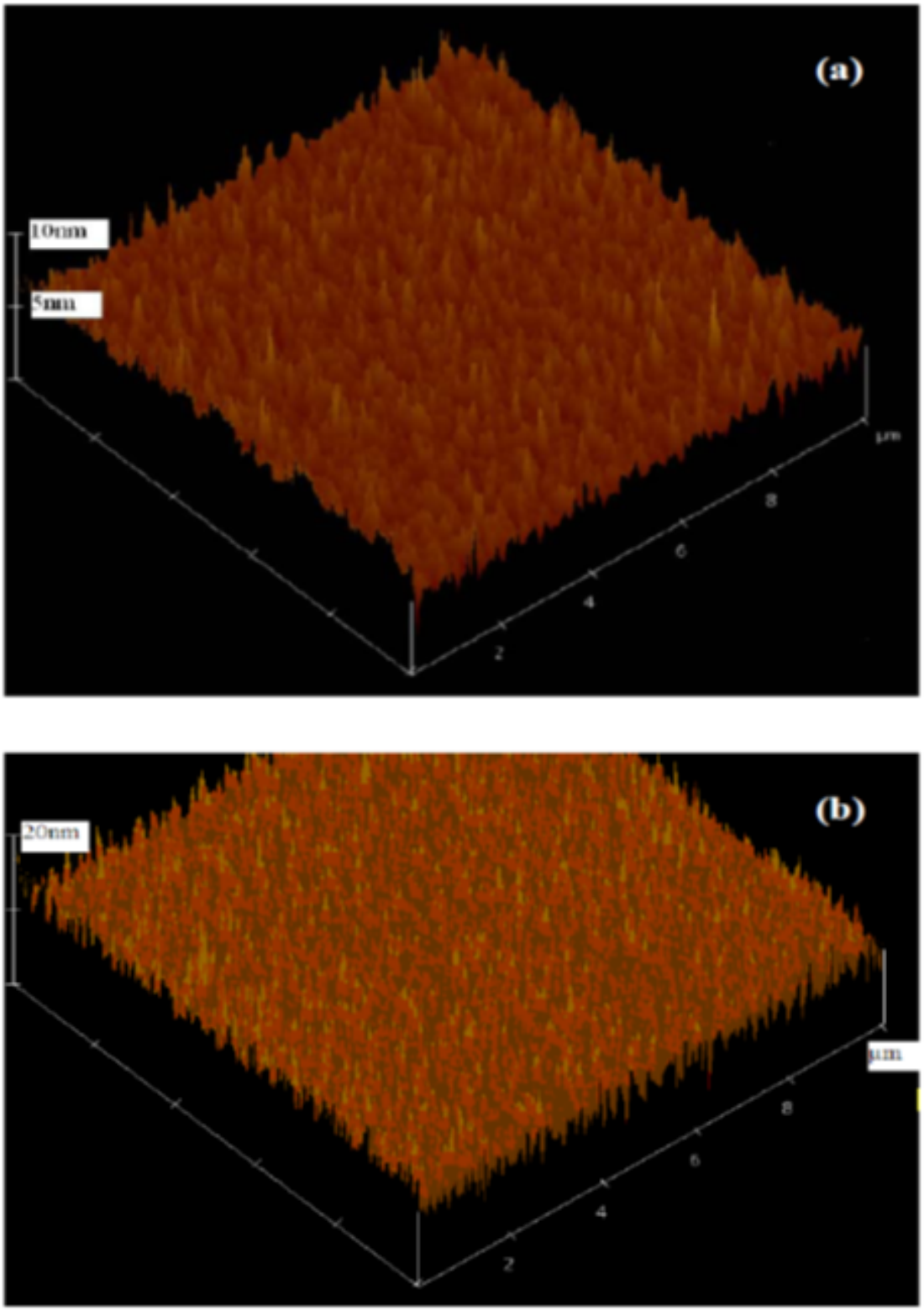

Fig. III.6 – Images AFM des surfaces des films (résolution 10μmx10μm) : (a) Fe et (b) $Fe_{52}Ni_{48}$.

III.4 Coercivité et aimantation à saturation

III.4.1 La coercivité

Des exemples de boucles d'hystérésis enregistrées à la température ambiante donnant les variations de l'aimantation M du film en fonction du champ appliqué H (-2kOe<H<2kOe), sont représentées sur la figure III.7. Tous les films présentent des cycles d'hystérésis étroits de forme carrée. Cette forme de courbes indique qualitativement que les films sont caractérisés par une anisotropie planaire sans aucune direction préférentielle.

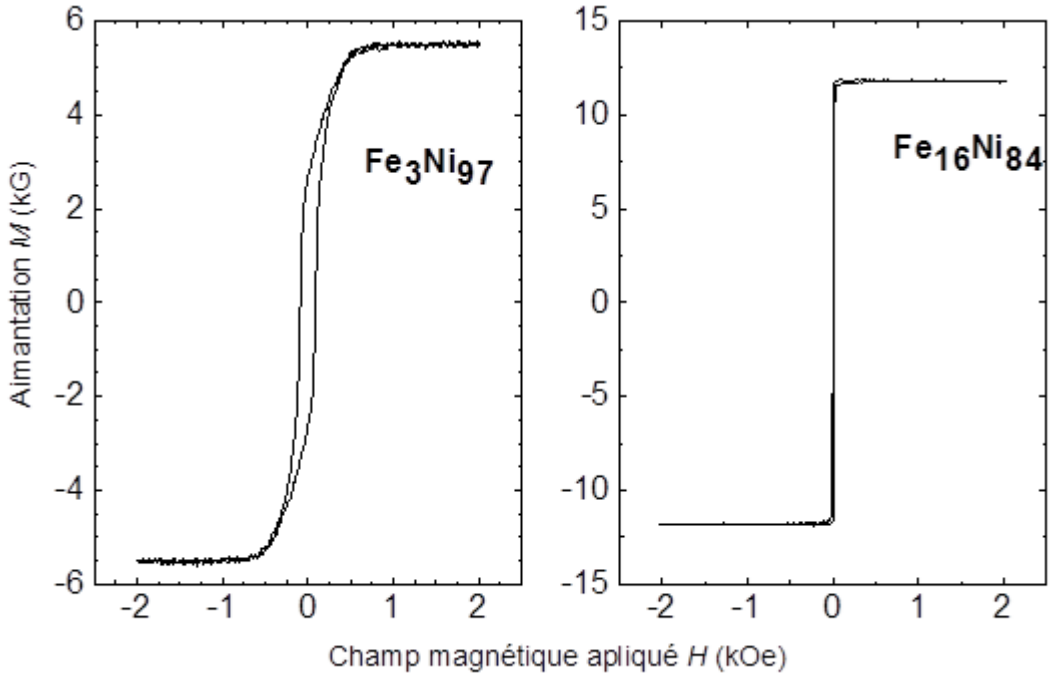

Fig. III.7 – Exemples de cycles d'hystérésis des films Fe_xNi/Si(100).

La variation du champ coercitif H_c en fonction du pourcentage x de fer est représentée sur la figure III.8. Le champ coercitif diminue de 90Oe pour la plus faible teneur en fer à 0,67Oe pour le film $Fe_{15}Ni_{85}$ ensuite, il reste presque constant autour de 15Oe dans l'intervalle 17<x<70 et, enfin il fait un saut à 70Oe pour le fer pur. La diminution du champ coercitif de sa valeur maximale à pratiquement zéro, peut être due à la faible magnétostriction et l'anisotropie magnétocristalline des échantillons. En réalité, le champ coercitif dépend de plusieurs paramètres tels que la rugosité interfaciale, les microcontraintes, les défauts présent dans le matériau ainsi que la taille des grains. La rugosité de surface rend le facteur démagnétisant non nul dans le plan du film [20] en raison de la présence des centres d'épinglage de parois de domaines magnétiques dans la couche rugueuse [21]. Concernant l'effet de taille, le graphe du champ coercitif H_c en fonction de la taille de grain D sur une échelle logarithmique, ne donne pas une ligne droite, ce qui prouve que cette dépendance ne suit pas la loi $H_c \alpha D^n$, comme prédit par le modèle d'anisotropie aléatoire [22,23]. En effet, pour de

très petite taille des grains, H_c ne devrait pas dépendre fortement de la taille des grains parce que la largeur de paroi de domaine magnétique est probablement inférieure à la taille de cristallite [24]. Par conséquent, la variation du champ coercitif H_c est liée à la variation de la rugosité (Tab. III.1), à l'exception de la coercivité obtenue près de la composition du permalloy. La légère élévation de H_c autour x=55% est due au renforcement des microcontraintes comme représenté dans la courbe donnant l'évolution des microdéformations en fonction du pourcentage de fer (Fig. III.5).

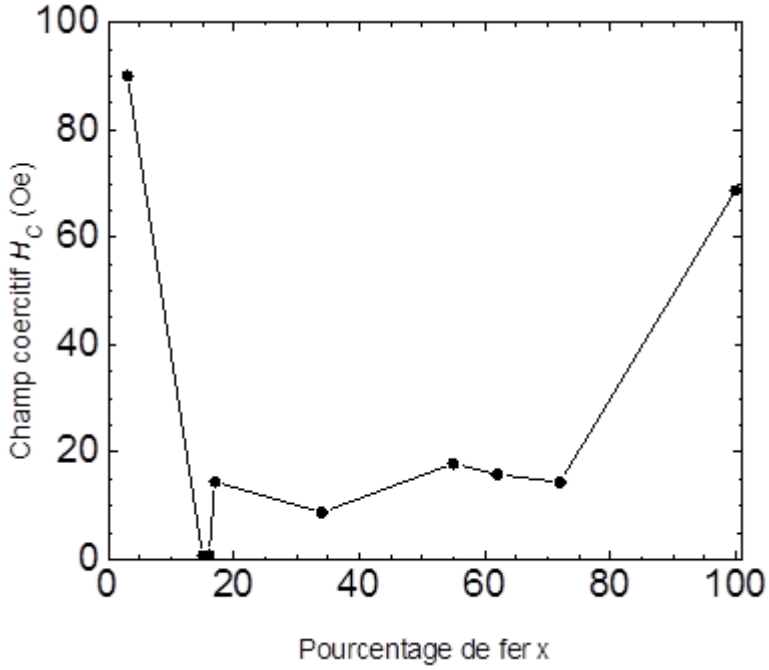

Fig. III.8 – Le champ coercitif en fonction de la composition du fer.

III.4.2 Aimantation à saturation

L'évolution de l'aimantation à saturation M_s en fonction du pourcentage x de fer est représentée sur la figure III.9. Dans la région riche en nickel, l'aimantation suit la courbe de Slater-Pauling ; elle augmente presque linéairement avec l'augmentation du pourcentage de fer jusqu'à $x = 55$. Il semble que dans cette région, les éléments Fe et Ni conservent leurs moments magnétiques atomiques respectifs 2,2μ_B et 0,6μ_B, où μ_B étant le magnétron de Bohr. Cela conduit à une augmentation linéaire de l'aimantation à saturation en fonction de x. Juste après, M_s décroit de 18kG à 8kG pour x=64 autour de la composition de l'invar [25]. M_s atteint de nouveau un maximum à M_s = 22,3kG pour $x = 85$. Cette chute de l'aimantation à saturation dans la région de l'invar, indiquant une déviation par rapport à la courbe de Slater Pauling, est accompagnée d'un écart du paramètre du réseau à partir de son augmentation linéaire, indiquant le début de la transformation structurelle FCC (ou γ) $\leftrightarrow$ BCC (ou α). Le comportement de M_s dans la région de l'invar est expliqué théoriquement dans le modèle dit de Weiss, fondé sur l'existence de deux états magnétiques, un état de spin haut (HS) et un état de spin bas (LS) [26–29]. Le moment

magnétique local bascule entre l'état HS et l'état LS lorsque la concentration du fer augmente dans la structure cristalline FCC.

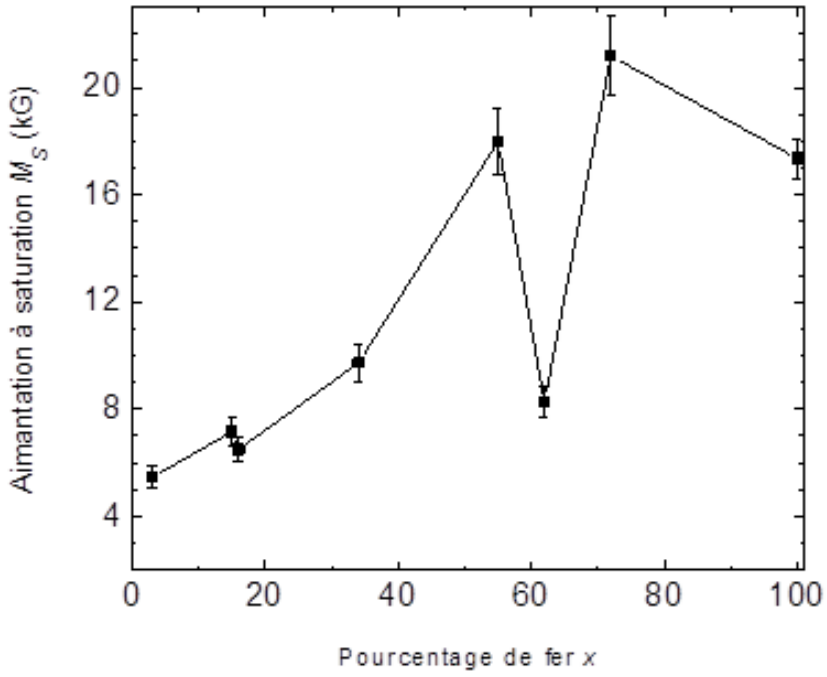

Fig. III.9 – Aimantation à Saturation en fonction de la composition du fer.

III.5 Résistivité électrique

La résistivité électrique ρ est donnée par le produit de la résistance carré $R_\square$ multiplié par l'épaisseur t du film (ρ=$R_\square.t$) où R est déterminée par la méthode des quatre pointes. La résistivité ρ déterminée avec une précision égale à 7%, est représentée en fonction de la composition x sur la figure III.10. Vu les valeurs importantes des épaisseurs de nos films en comparaison au libre parcours moyen des électrons dans l'échantillon, la théorie Fuchs-Sondheimer justifie que la diffusion des électrons par les interfaces des films est négligeable [30]. La résistivité électrique se restreint donc à un effet en volume, résultant de plusieurs facteurs tels que les impuretés, les joints de grains et l'ordre magnétique. Étant donné que les deux éléments Fe et Ni ont des nombres atomiques voisins, l'addition d'un élément en tant qu'impureté dans l'autre comme matrice hôte, engendre seulement un déplacement de la bande d'énergie par rapport à la matrice hôte [31]. Dans le modèle à deux courants, l'ajout de fer au nickel, avec la conservation de la phase FCC(x<30%), génère des états pour les porteurs majoritaires au-dessus du niveau de Fermi, qui n'existaient pas dans le nickel pur. La probabilité de transition d'électrons augmente avec la densité d'états d'arrivée, i.e., augmente avec x [32]. Une interprétation similaire peut être faite lorsque le nickel est ajouté au fer dans la région riche en fer (x>55). Dans la région intermédiaire, la structure des alliages Fe_xNi est caractérisée par la coexistence des phases mixtes α et γ et la résistivité présente un com-

portement complexe. Les alliages de cette région sont plus résistif et une valeur de la résistivité égale à 45$\mu\Omega$.cm est obtenue autour de la composition « Anyster $Fe_{50}Ni_{50}$». Ces résultats sont comparables à ceux rapportés par d'autres auteurs [33].

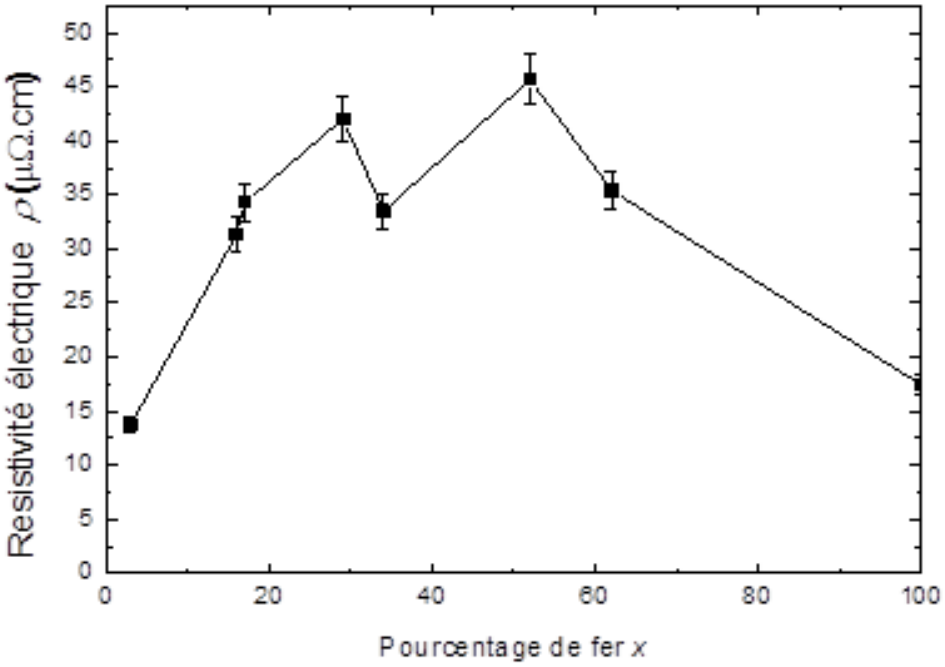

Fig. III.10 – Résistivité électrique en fonction du pourcentage de fer.

III.6 Conclusion

Les propriétés structurales, magnétiques et électriques des couches minces Fe_xNi/Si(100) coévaporées sous vide sur du silicium monocristallin Si(100), ont été étudiées en fonction du pourcentage du fer. La simulation des spectres RBS montre qu'il n'a pas eu d'interdiffusion au niveau de l'interface film/substrat dans le domaine de sensibilité de la technique. L'interprétation des diffractogrammes, montre que les couches Fe_xNi sont polycristallines, avec l'existence d'une texture FCC <111> pour les alliages riches en nickel et la texture BCC<110> pour les alliages riches en fer. La taille des grains D indique une réduction monotone au-dessous de 100 Å autour de la composition équiatomique tandis que le taux ε des microcontraintes variant inversement à D, augmente jusqu'à 1,26%. Les cycles d'hystérésis sont étroits et de formes carrées, indiquent que ces composés sont magnétiquement doux, la plus faible valeur du champ coercitif déduite est égale à 0.67Oe correspondant x=15%. L'évolution de l'aimantation à saturation s'écarte de la courbe Slater-Pauling près de la composition équiatomique. Ce comportement de l'aimantation à saturation de l'alliage Fe_xNi est relié à la déviation du paramètre de maille de son comportement linéaire, lorsque la teneur en Fe augmente. La résistivité électrique augmente lorsque l'un des éléments est ajouté à l'autre et atteint la valeur 45$\mu\Omega$.cm autour de la composition équiatomique.

Bibliographie

[1] W. Gasior, Z. Moser, A. Debski, J. Alloys Compd.**487**(2009) 132.

[2] G. Cacciamani, A. Dinsdale, M. Palumbo, A. Pasturel , Intermetallics**18**(2010) 1148.

[3] P.I. Nikitin, M.V. Valeiko, A.Yu. Toporov, A.M. Ghorbanzadeh, A. A. Beloglazov, Sensors and actuators **A 68**(1998) 442.

[4] T. Waeckerlé, H. Fraisse, Q. Furnemont, J. Mag. Mag. Mater.**290–291**(2005) 1584.

[5] E. Fröhlich, F. Jerems, J. Mag. Mag. Mater. **320**(2008) 2517.

[6] B. Gehrmann, J. Mag. Mag. Mater.**290–291**(2005) 1419.

[7] M. Kadzioka-Gawe, W. Zarek, E. Popiel and A. Chrobak, Acta Physica Polonica *A*No2, Vol. **117**(2010) 412.

[8] L. Eleno, K. Frisk, A. Schneider, Intermetallics**14**(2006) 1276.

[9] S. Nammas, I.A. Al-Omari, S.H. Mahmood, J. Alloys Compd.**353**(2003) 53.

[10] G. Gonzalez, D. Ibarra, J. Ochoa, R. Villalba, A. Sagarzazu, J. Alloys Compd.**434–435**(2007) 437.

[11] N. Boussaa, A. Guittoum, S. Tobbeche, Vacuum **77**(2005) 125.

[12] V.G. Myagkov, V.C. Zhigalov, L.E. Bykova, G.N. Bondarenko, J. Mag. Mag. Mater.**305**(2006) 534.

[13] I. Djerdj, A.M. Tonejc, J. Alloys Compd.**413**(2006) 159.

[14] G.K. Williamson and W.H. Hall, ActaMetallurgica, Vol.**1** (1953) 22.

[15] P. Pourghahramani, E. Forssberg, Int. J. Miner. Process.**79**(2006) 106.

[16] V.B. Chapman and A.J. Collins, Thin Solid films **89**(1982) 243.

[17] K. Solt, Thin Solid films **125** (1985) 251-256.

[18] F. Ebrahimi and H.Q. Li, Rev. Adv. Mater.Sci. **5** (2003) 134.

[19] X.H. Li, Z. Yang, Materials Science and Engineering B**106**(2004) 41.

[20] Y.-P. Zhao, R.M. Gamache, G.-C. Wang, T.-M. Lu, G. Palasantzas, J.Th.M. De Hosson, J. Appl. Phys. **89**(2) (2001) 1325.

[21] Q. Jiang, H.-N.Yang, G.-C. Wang, Surf. Sci. **373** (1997) 181.

[22] R. Alben, J.J. Becker, M.C. Chi, J. Appl. Phys. **49** (1978) 1653.

[23] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **26** (5) (1990) 1397.

[24] C.O. Heinzel, G.A. Walker, J. Appl. Phys. **37** (10) (1966) 3809.

[25] E.F. Wasserman, "Handbook of magnetic materials" Vol.5, Chap.3 Edited by E.P. Wohlfarth and K.H.J. Buschow, Elsevier (1990) 248.

[26] I.A. Abrikosov, O. Eriksson, P. Soderlind, H.L. Skriver, B. Johansson, Phys. Rev. B Vol.**51**No2 (1995) 1058.

[27] K. Lagarec, D.G. Rancourt, S.K. Bose, B. Sanyal, R.A. Dunlap, J. Mag. Mag. Mater.**236** (2001) 107.

[28] V.L. Sedov, O.A. Tsigel'nik, J. Mag. Mag. Mater., **183**(1998) 117.

[29] D.G. Rancourt, Phase Transitions, Vol.**75**, No. 1–2, (2002)201.

[30] E.H. Sondheimer, Advan. Phys. **1**(1952) 1.

[31] E.A. Smirnova, I.A. Abrokosov, B. Johanson, Yu. Kh. Vekukov, A.N. Baranov, V.S. Step,yuk, W. Hergert, P.H. Dederichs, Phys. Rev. B Vol.**59** No22 (1999) 14417.

[32] I.A. Campbell and A. Fert, "Transport properties of ferromagnets in Ferromagnetic materials" Vol. **3**, Ed by E.P. Wohlfarth, Horth Holland Publishing Company (1987).

[33] A.-M. Nguyen, S. Cercelaru, G. Tremblay, J.-C.Perron, P. Hesto , Thin Solid films **275** (1996) 231.

Chapitre IV

Composition et structure des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100)

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et l'étude des propriétés structurale et microstructurale des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100). Nous allons donc présenter l'évolution du paramètre de maille a, la taille des grains D et le taux efficace r.m.s de microdéformations, $<\varepsilon^2>^{1/2}$ en fonction d'un pourcentage atomique z de cobalt variant dans la gamme $9<z<54$. Ces paramètres sont déduits de l'analyse des spectres de la diffraction classique des rayons X. Le permalloy est un alliage magnétique binaire ayant une composition stœchiométrique voisine $Fe_{20}Ni_{80}$. Ce composé intermétallique est surtout réputé pour ses propriétés magnétiques exaltante ; il présente une coercivité voisine de zéro, une très faible magnétostriction et une perméabilité magnétique élevée ($>10^5$) [1]. Ces propriétés magnétiques remarquables ont élargi son application en électronique et électrotechnique pour la fabrication des têtes de lecture, des écrans de blindage, des circuits magnétiques, des vannes de spin. Le permalloy est élaboré sous forme de couches minces, de poudres et de nanofils par des procédés aussi bien physique que chimique aboutissant à des propriétés magnétiques similaires. Du point de vue structure cristalline, le permalloy étant un composé riche en nickel, il cristallise dans le système cubique, proche de la structure cristalline Ni_3Fe. Ce composé sert également comme un matériau de base pour l'élaboration d'alliages d'ordre supérieur afin d'améliorer les propriétés physiques. Dans ce chapitre nous allons étudier l'effet de l'ajout du cobalt au permalloy sur les propriétés structurales. Nous serons donc amenés à parler des alliages ternaires magnétiques à base de fer, nickel et cobalt. Ces alliages à forts pourcentages de nickel ou cobalt cristallisent à température ambiante dans le système cubique [2]. D'après leur diagramme de phases, on distingue la présence de deux phases cristallines FCC et BCC. Du point de vue mécanique, les régions de phase FCC sont assez ductiles et les régions de phase BCC ou de coexistence de phases ont une dureté élevée. La différence en ductilité est liée au mouvement des dislocations dans le matériau. En général, Les alliages $(Fe_{20}Ni_{80})_{100-z}Co_z$ ont une structure

FCC pour une teneur en cobalt inférieure à 60%. Un changement de phase FCC↔BCC pourrait se produire autour de cette limite. Plusieurs méthodes ont été utilisés pour fabriquer des alliages $Fe_xCo_yNi_z$ sous forme de poudres nanostructurées élaborées par mécanosynthèse [3,4] ou en couches minces par pulvérisation cathodique [5] et surtout par électrodéposition [6,7]. Le schéma de l'évaporateur utilisé pour l'élaboration des couches minces $(Fe_{20}Ni_{80})_{100-z}Co_z$ est représenté sur la figure I.1 (§.I.3.1), en procédant de la même manière et en fixant les mêmes conditions de travail.

IV.2 Diagramme d'équilibre d'un alliage ternaire

Un diagramme ternaire de phases est caractérisé par cinq paramètres, les trois concentrations (ou pourcentages) des éléments, la température et la pression. Dans la pratique, le diagramme est donné à température et à pression fixes. Dans ces conditions, la composition d'un alliage ternaire de trois constituants A, B et C est représentée par un triangle équilatéral, où les sommets sont les composants purs A, B, C et sur les côtés, on lit la composition des alliages binaires des éléments extrêmes. Les pourcentages des constituants augmentent dans un sens de rotation arbitrairement choisi (ici le sens trigonométrique). Le pourcentage (atomique ou massique) de chaque élément du mélange ternaire est alors donné sur les côtés du triangle [8]. Les pourcentages x, y et z d'un composé $A_xB_yC_z$ représenté par un point M, se lisent sur les intersections des côtés du triangle avec les segments issus de M et qui leurs sont parallèles. Sur la figure IV.1, l'alliage représenté par le point M est composé de 60% de A, 20% de B et 20% de C. On déduit, par exemple, que la droite (uv) parallèle au côté (BC) (en face du sommet A) représente tous les d'alliages ayant une teneur constante pour le composé A (ici égale à 20%) avec les pourcentages de B et C variables. La concentration atomique d'un constituant est :

$$X_i(i = A, B, C) = \frac{N_i}{N} \times 100 \tag{IV.1}$$

avec N_i est le nombre d'atomes de l'élément i présent dans le mélange et $N{=}N_A{+}N_B{+}N_C$ est le nombre total d'atomes de l'alliage. La concentration massique d'un constituant est :

$$m_i(i = A, B, C) = \frac{M_i}{M} \cdot 100 \tag{IV.2}$$

Avec M_i est la masse de i dans le mélange ; $M{=}M_A{+}M_B{+}M_C$ représente la masse totale du mélange.

Dans un mélange ternaire (**ABC**) comportant trois constituants A, B et C, on a : $x_A{+}\ x_B{+}x_C{=}100$ et $m_A{+}m_B{+}m_C\ {=}100$. Les concentrations atomiques et les concentrations massiques sont reliées par l'intermédiaire des masses atomiques $A,\ B\ et\ C$; on a, par exemple, pour l'élément A :

$$\begin{cases} m_A = \frac{A.x_A}{A.x_A+B.x_B+C.x_C} \\ x_A = \frac{m_A/A}{m_A/A+m_B/B+m_C/C} \end{cases} \tag{IV.3}$$

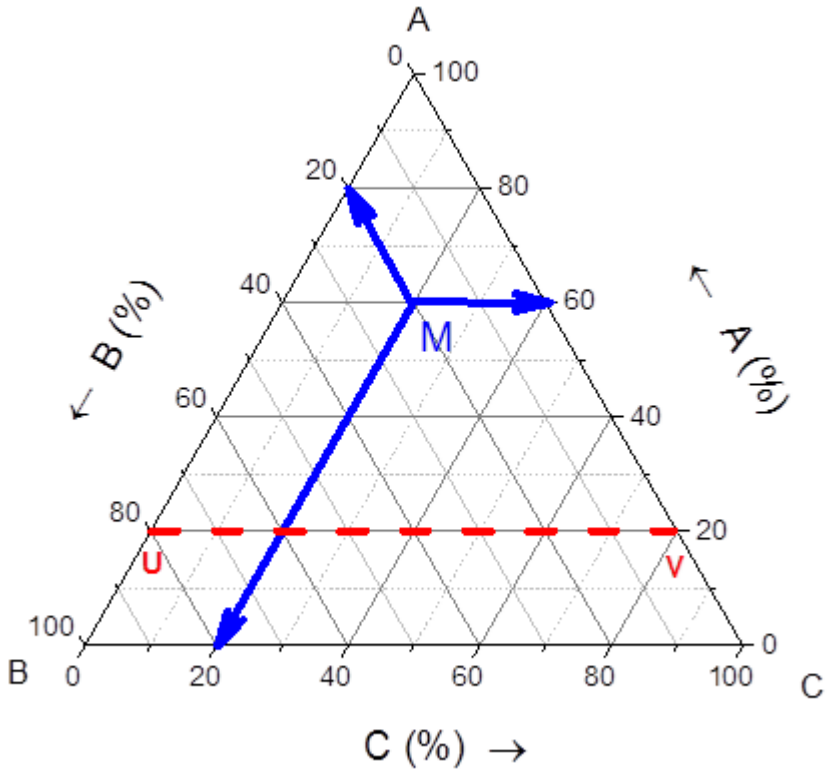

Fig. IV.1 – Schéma d'un diagramme ternaire.

IV.3 Analyse chimique par EDX

Le principe de la microanalyse est basé sur l'interaction élections-échantillon à analyser [9, 10]. Quand un électron incident arrache un électron d'une couche interne d'un atome, celui-ci devient dans un état excité. Le retour à son état fondamental est réalisé par des transitions électroniques. Ces transitions sont accompagnées par émission des rayons X caractéristiques des éléments présents. En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire sur la nature des atomes présents. Les expériences de MEB [11] (ou SEM : Scanning Electron Microscopy) ont été faites au laboratoire des génies des procédés de l'Université A/Mira Béjaia ; le MEB est de type Quanta 200 de marque FEI. La source du faisceau sonde d'électrons est un filament de tungstène chauffé. Les clichés MEB sont scannés avec une résolution de l'ordre de 3nm. La tension accélératrice des électrons peut être réglée entre 200V et 30kV. Il est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie ou EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis). Les rayons X sont collectés avec un détecteur quantique semi-conducteur qui est un cristal de silicium dopé en surface au lithium, refroidi à l'azote liquide. Ce détecteur est suivi d'une chaîne d'acquisition composée d'un amplificateur, d'un analyseur multicanaux et un microordinateur pour enregistrer les données. L'identification des pics sert à déterminer les éléments présents dans l'échantillon. Elle s'effectue avec un logiciel équipé d'une banque de données contenant les spectres caractéristiques X de tous

les éléments du tableau périodique. La quantification des éléments présents dans l'échantillon, est déterminée en évaluant les aires des raies X respectives émises, après avoir étalonné, dans les mêmes conditions, le dispositif avec des matériaux purs. Les valeurs des concentrations déduites sont corrigées avec un logiciel ZAF qui tient compte des numéros atomiques des éléments, de l'absorption et des phénomènes de fluorescences. Un exemple de spectre EDX est représenté sur la figure IV.2, enregistré en ajustant une tension d'accélération égale à 12,5kV afin de réduire le pic du silicium devant les raies des éléments recherchés. On distingue sur ce spectre, les raies K et L des éléments Fe, Ni et Co et la raie K du carbone justifiant que cet élément contaminant est inévitable à cause de l'utilisation d'une pompe à diffusion d'huile. Les pourcentages des éléments Fe, Ni et Co ont été évalués en exploitant les raies K.

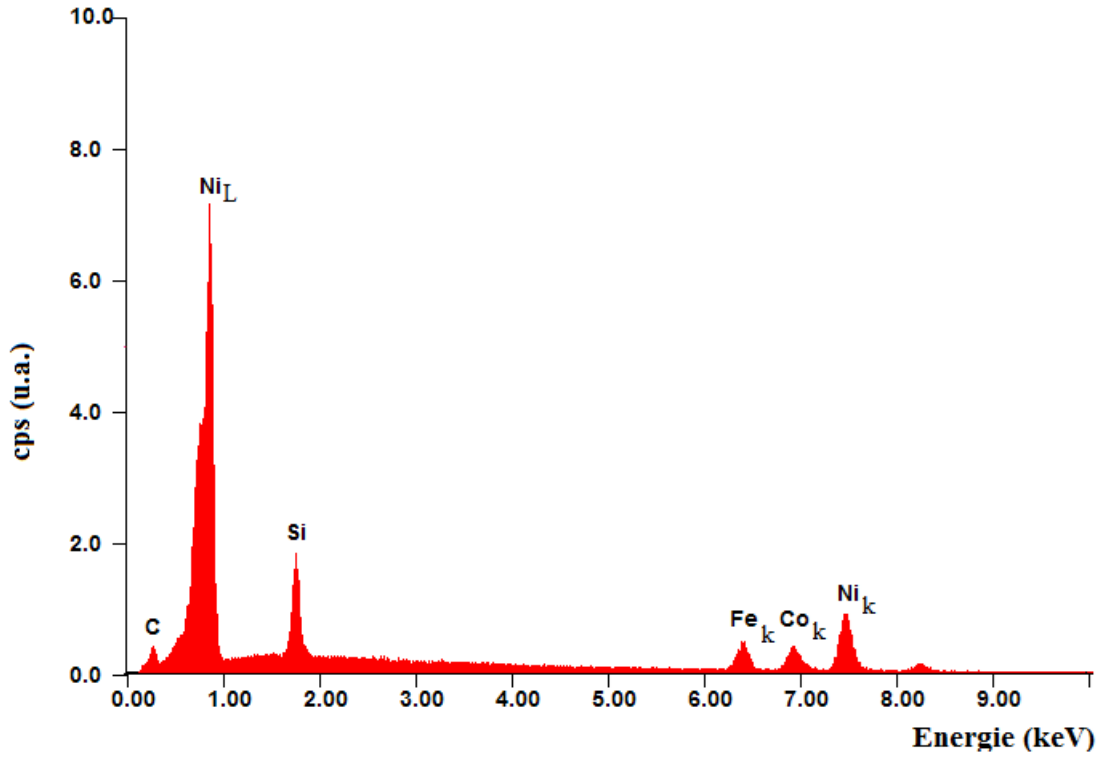

Fig. IV.2 – Exemple d'un spectre EDX : $(Fe_{17}Ni_{83})_{82}Co_{18}$.

Le tableau suivant (Tab. IV.1) donne les résultats des pourcentages atomiques respectifs x de fer, y de nickel et z de cobalt des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100).

échantillon	x	y	z	(x/y)	$(Fe_{x'}Ni_{y'})_{100-z}Co_z$
ech2	15,5	75,5	9	0,21	$(Fe_{17}Ni_{83})_{91}Co_9$
ech3	14	68	18	0,21	$(Fe_{17}Ni_{83})_{82}Co_{18}$
ech1	13,5	66,5	20	0,20	$(Fe_{17}Ni_{83})_{80}Co_{20}$
ech9	14	61	25	0,23	$(Fe_{19}Ni_{81})_{75}Co_{25}$
ech4	11	51	38	0,22	$(Fe_{17}Ni_{83})_{62}Co_{38}$
ech5	8	38	54	0,22	$(Fe_{18}Ni_{82})_{46}Co_{54}$

Tab. IV.1 – Résultats de la quantification des films $(Fe_{20}Ni_{80})_{100-z}Co_z$/Si(100).

La dernière colonne représente la formule stœchiométrique en normalisant d'abord les pourcentages x de fer et y de nickel entre eux et l'ensemble du composé (fer-nickel) est normalisé avec le pourcentage de cobalt. Cette écriture permet de situer la composition de nos échantillons par rapport à celle de l'alliage $(\text{Permalloy})_{100-z'}\text{Co}_{z'}$.
Les résultats consignés dans ce tableau sont reproduits sur le diagramme ternaire suivant (Fig. IV.3). Nous constatons que le rapport des concentrations x du fer à la concentration y du nickel, varie autour de x/y=0,22.

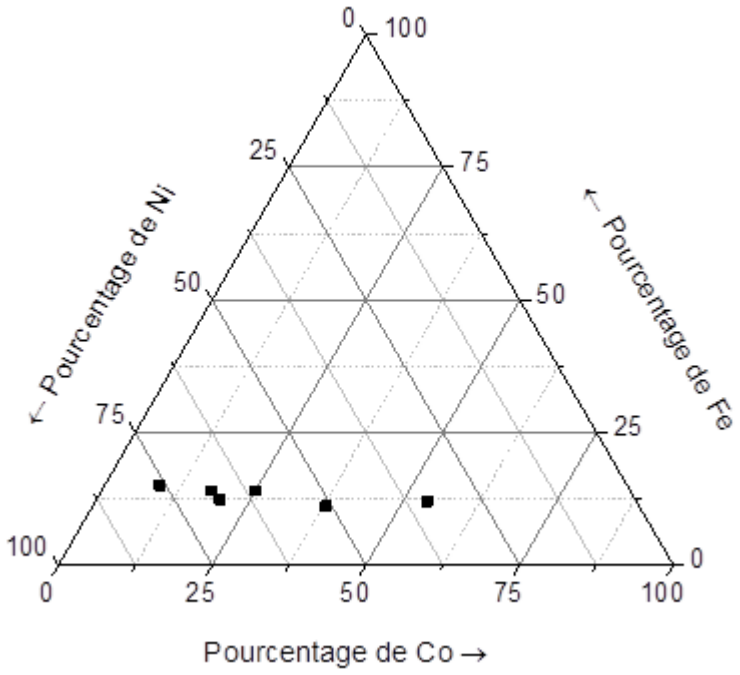

Fig. IV.3 – Résultats de la quantification des échantillons par EDX.

IV.4 Mesure des épaisseurs des couches $Fe_xNi_yCo_z$ /Si(100)

IV.4.1 Analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Nous avons utilisé le spectromètre RBS-PIXE du CRNA au COMEN-Alger pour évaluer les épaisseurs de nos couches. Le principe de la technique et la description du montage ont été détaillés au premier chapitre (§.I.4.3). Deux exemples des spectres RBS des couches minces élaborées sont reproduits sur la figure IV.4. Tous les spectres présentent la même forme, un pic plus ou moins large relatif aux trois éléments Fe, Ni et Co situé autour du canal 600 bien séparé du palier du silicium représentant le substrat. A basse énergie, la marche du silicium accuse une forte montée quand l'énergie tend vers zéro car la section efficace est inversement proportionnelle au carré de l'énergie. Les spectres RBS enregistrés ne révèlent aucune présence décelable des éléments contaminants légers oxygène ou carbone. En outre, la zone d'interdiffusion à l'interface film/substrat est très

étroite, inférieure au seuil de sensibilité de la méthode d'analyse RBS sensiblement égale à 2nm. Les spectres RBS enregistrés ont été dépouillés à l'aide du code SMINRA qui contient la banque de données, comme les sections efficaces et les pouvoirs d'arrêt des éléments chimiques, nécessaires à la simulation des spectres.

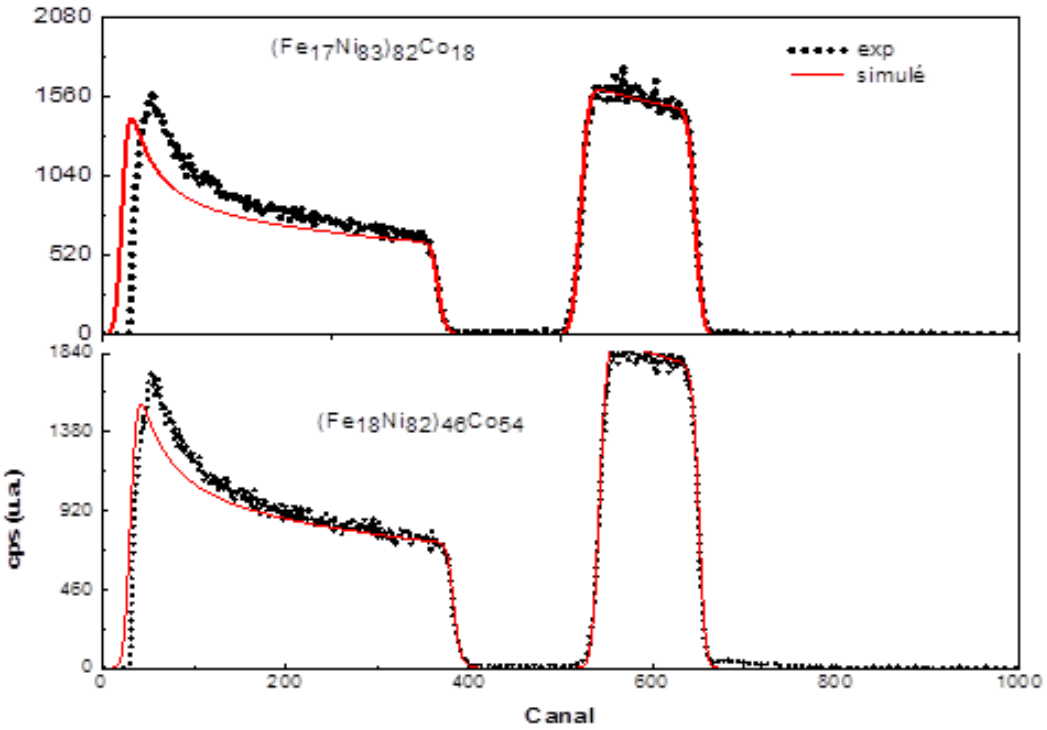

Fig. IV.4 – Exemples de spectres RBS.

La procédure de la simulation a été faite en suivant les étapes suivantes :

- Introduire les paramètres expérimentaux : Energie E_0=2MeV et masse M_1=4u.m.a. des hélions projectiles incidents, angle d'incidence θ_i=0, angle de diffusion θ =160°, coefficients de la courbe d'étalonnage, assimilé à une droite de coefficients a=2,339keV/Ch et b=18,778, et finalement la résolution du détecteur ΔE_d=20keV. Ce dernier paramètre doit être également ajusté car la résolution du détecteur se détériore quand le détecteur vieillit.
- Saisie des variables caractérisant la cible : nombre de couches, éléments par couche, type de substrat, ...
- Introduction des compositions des éléments : fer, cobalt et nickel. Vue la succession des numéros atomiques des éléments Fe, Co, et Ni (Z_{Fe}=26, Z_{Co}=27 et Z_{Ni}=28) et le rapprochement de leurs masses atomiques respectives, il serait difficile de résoudre le pic global enregistré pour évaluer directement et avec une bonne précision, les concentrations des éléments présents dans l'échantillon. Nous étions alors amener pour simuler les spectres RBS expérimentaux à utiliser les résultats de la quantification des éléments Fe, Co et Ni obtenus par EDX.

On procède ensuite à ajuster le spectre simulé sur le spectre expérimental en modifiant légèrement les paramètres expérimentaux. Si cette condition est vérifiée, on ajuste convenablement le spectre afin de tirer le nombre d'atomes par unité de surface. Ensuite par un simple calcul, on déduit les épaisseurs de nos échantillons. Les épaisseurs des échantillons sont comprises entre 175nm et 230nm.

IV.5 Propriétés structurales

IV.5.1 Diagramme ternaire des phases

Le diagramme ternaire des phases cristallines du composé $Fe_xCo_yNi_z$ en fonction des pourcentages x, y et z donnés à température ambiante, est représenté sur la figure IV.5 [2]. Nous constatons que ces alliages cristallisent dans le système cubique avec les deux types de phases cristallines FCC, BCC. Il faut souligner que les modifications constatées dans certaines propriétés physiques sont étroitement liées aux changements de phases cristallines.

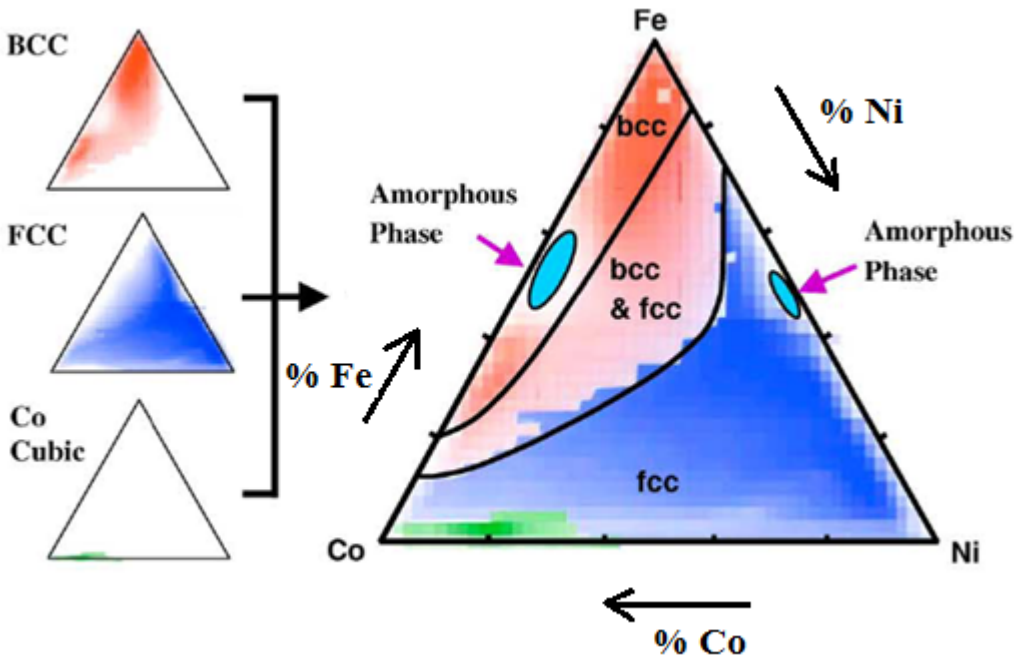

Fig. IV.5 – Diagramme de phases des alliages $Fe_xCo_yNi_z$ [2].

D'après le diagramme des phases, la distribution des deux phases en fonction de la composition est donnée comme suit :

- Pour des concentrations : x_{Fe}<10% et x_{Ni}>30%, le composé a une structure FCC, qui est la phase γ-FeCoNi.

- Pour des concentrations en : x_{Fe}>20% et x_{Ni}<17%, le composé a une structure BCC qui est la phase α-FeCoNi.

- Pour des concentrations : 10%<x_{Fe}<20% et 15%<y_{Ni}<30% le système présente la coexistence des deux phases cristallises (α ou γ)-FeCoNi.

- Deux régions amorphes ont été observées approximativement situées autour de : (i) la composition équiatomique FeNi avec peu de cobalt, (ii) la composition proche de $Fe_{60}Co_{40}$ avec peu de nickel.

L'analyse par la diffraction des rayons X du pic localisé autour 2θ=44° montre la distribution des deux phases comme le montre la figure suivante : Nous distinguons approximativement :

- une phase BCC dominante pour 44,50° <2θ< 45,50°,
- une phase FCC dominante pour 43,20° <2θ< 44,25°,
- une phase Co cubique dominante pour 46,00° <2θ< 46,50°.

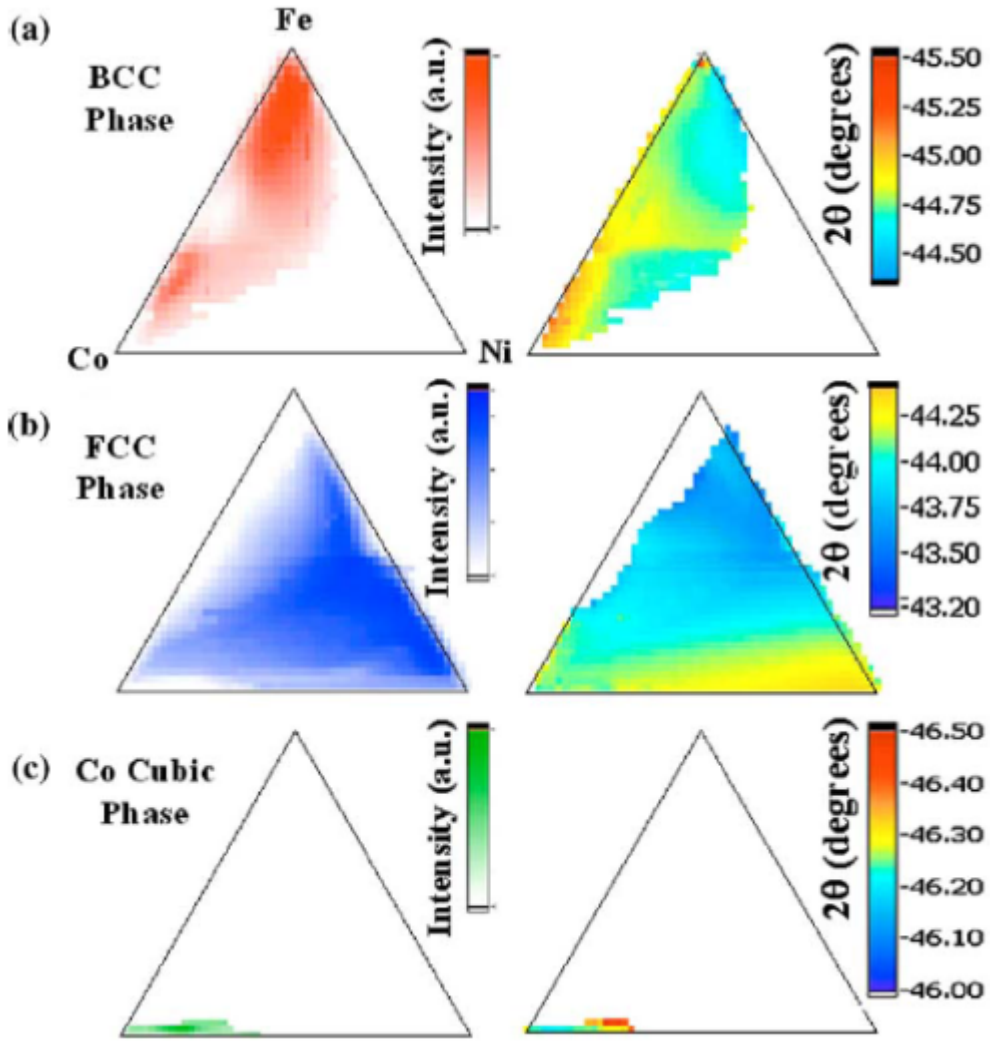

Fig. IV.6 – Distribution des phases FCC et BCC des alliages $Fe_xNi_yCo_z$ [2].

IV.5.2 Analyse structurale par diffraction classique des rayons X

IV.5.2.1 Les diffractogrammes des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100)

Les diffractogrammmes (DRX) des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque Brucker D8 Advance à anticathode en cuivre, fonctionnant selon la géométrie de Bragg-Brentano en mode θ-θ. Quand le tube des rayons X est alimenté par une tension U=40kV et un courant électronique I=40mA, il émet le doublet de spin : $K_{\alpha 1}$: (λ_1=1,540598 Å) et $K_{\alpha 2}$ (λ_2 = 1,544426 Å) ; quant à la raie K_β (λ_3=1,392250Å), elle est absorbée par un filtre en nickel. Le faisceau a une section rectangulaire délimitée à l'entrée et en sortie par deux fentes de même largeur : w=3,872mm. Les spectres DRX de nos échantillons ont été enregistrés pour un angle de diffusion 2θ variant de 20° à 90° avec un pas de 0,05° et une vitesse de balayage égale à 0,1s/pas. La figure IV.7 donne un exemple de spectre de diffraction classique des rayons X. Tous les spectres DRX des échantillons exhibent un seul pic de diffraction localisé au voisinage de 2θ=44,5° devançant le pic (400) relatif au substrat de silicium situé à 2θ=69°. Ce pic indexé (111), est attribué à la structure FCC de la solution solide $Fe_xNi_yCo_z$ [2].

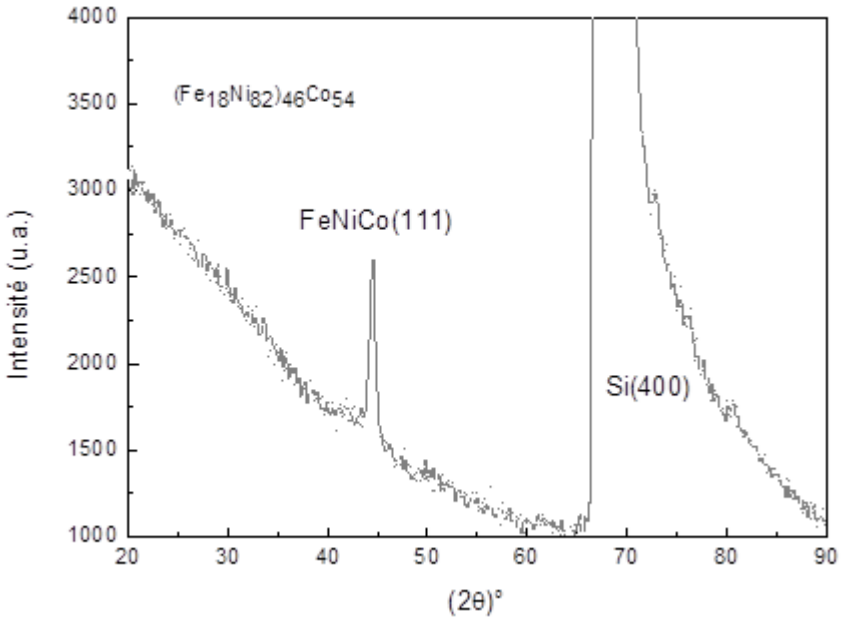

Fig. IV.7 – Exemple de spectre DRX.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons alors uniquement à l'évolution et au profil du pic (111) en fonction du pourcentage de cobalt afin d'étudier la structure et la microstructure de nos films. La figure IV.8 montre sur une échelle dilatée en angle 2θ, l'évolution du pic (111) quand le pourcentage z de cobalt augmente dans le composé $Fe_xNi_yCo_z$, comparé au pic de diffraction le plus proche, de la poudre étalon de l'hexaborure de lanthane (LaB_6). Nous constatons un élargissement et un déplacement du pic vers les grands angles quand le pourcentage z_{Co} augmente. Ce déplacement

est dû probablement aux microcontraintes introduites lors de l'évaporation et la formation de ces alliages, ou c'est un signe qui indique une transition de phases structurales FCC vers BCC qui pourrait avoir lieu autour de la composition $Fe_{20}Ni_{20}Co_{60}$ [2].

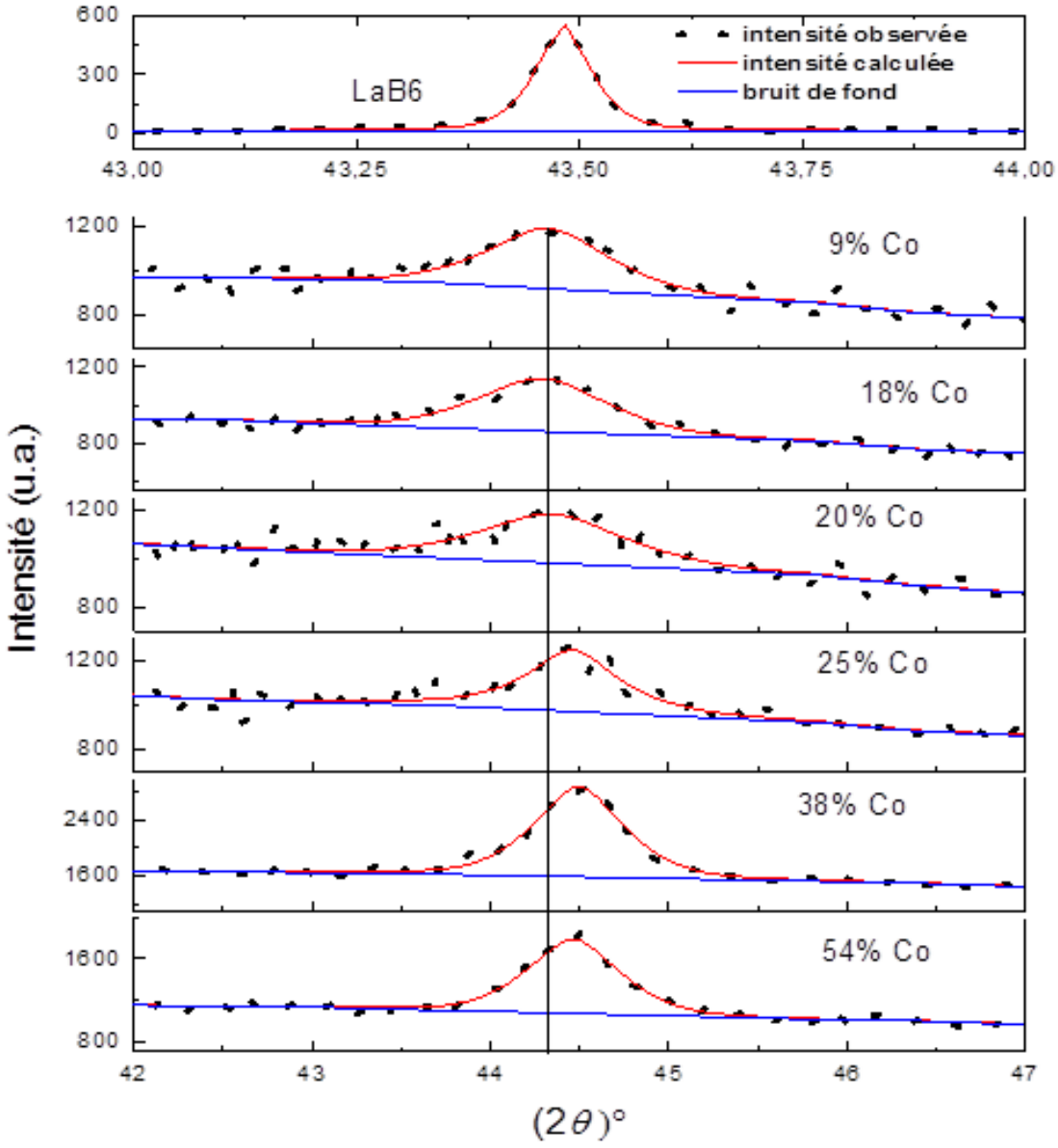

Fig. IV.8 – Evolution du pic 44,5° en comparaison avec la poudre de référence LaB_6.

IV.5.2.2 Le paramètre de maille

La structure cristalline des alliages $Fe_xNi_yCo_z$ /Si(100) étant de type FCC ; son paramètre de maille est donc $a = \sqrt{3}d_{111}$ où d_{111} est la distance interréticulaire des plans de Bragg (111) (§.I.4.4). La figure IV.9 reproduit l'évolution du paramètre de maille a en fonction du pourcentage

z du cobalt. La valeur de a décroit de 3,539 Å pour le film $(Fe_{17}Ni_{83})_{91}Co_9$ vers 3,524Å pour le film $(Fe_{17}Ni_{83})_{62}Co_{38}$ quand le pourcentage atomique du cobalt augmente. Une légère augmentation de a, a été observée aux extrémités de la courbe. Cette variation du paramètre de maille peut être expliquée par la substitution progressive des atomes Fe et Ni par l'atome Co dans l'alliage élaboré. En effet, sachant que les rayons atomiques des éléments considérés se classent comme suit : R_{Fe}(1,72Å)>R_{Co}(1,67Å) > R_{Ni}(1,62 Å), on déduit que :

(*i*) lorsque les atomes Fe et Co sont remplacés par l'atome Ni dans la structure cristalline FCC, une contraction du paramètre de maille doit être attendue,

(*ii*) lorsque les atomes Co et Ni sont substitués par Fe dans la structure cristalline FCC, une augmentation du paramètre de maille doit être attendue.

(*iii*) lorsque les atomes Fe et Ni sont substitués par l'atome Co dans la structure cristalline FCC, une diminution doit être attendue si l'atome Co remplace plus d'atomes de Fe que de Ni, ou une augmentation du paramètre de maille doit être observée si l'atome de Co remplace plus d'atomes de Ni que de Fe.

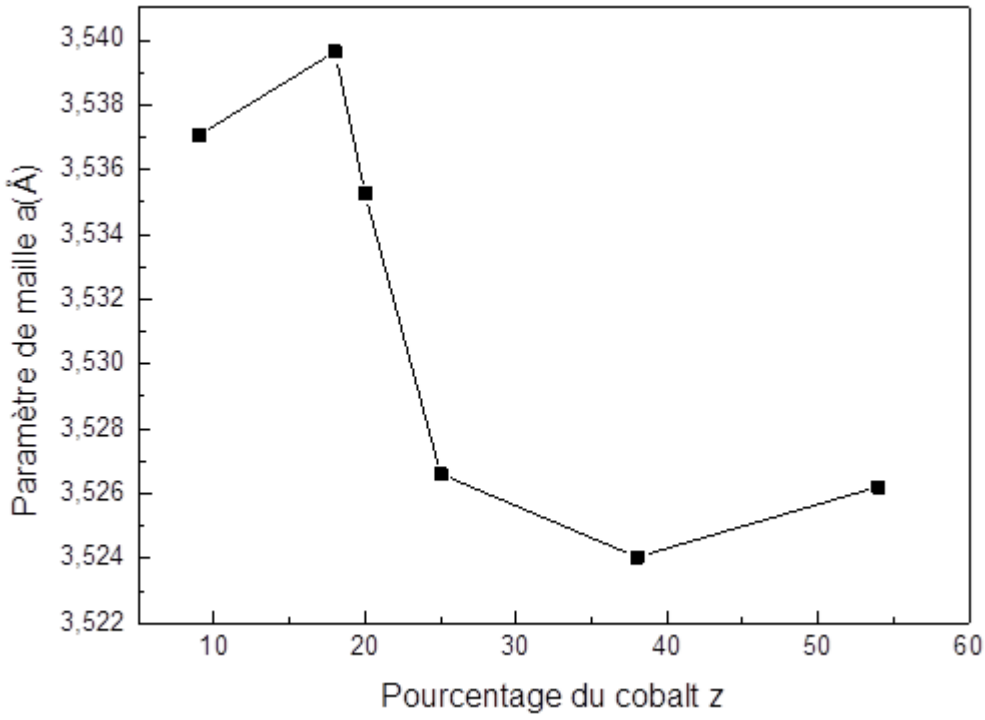

Fig. IV.9 – Evolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage atomique du cobalt.

IV.5.3 Analyse microstructurale

L'analyse de la microstructure des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) a été réalisée par l'ajustement du profile du pic de diffraction (111) sis autour de 44,5° à l'aide du programme « HighScore ». En général, un profil de raie de diffraction observé $h(x)$ est le produit de convolution entre le profil de raie intrinsèque à l'échantillon $f(x)$ et le profil $I(x)$ décrivant la contribution instrumentale du

diffractomètre utilisé. On peut alors écrire [12, 14] :

$$h(x) = f(x) \otimes I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-u)I(u)du \tag{IV.4}$$

Les effets instrumentaux concernent la source des rayons X, la position et la taille de l'échantillon à analyser, les largeurs des fentes,... Pour mettre en évidence la contribution instrumentale dont le profil est fonction de l'angle de diffraction, on utilise des poudres étalons standard qui donnent assez de pics de diffraction, bien répartis pour couvrir la gamme angulaire explorée. Pour ce faire, on utilise une poudre LaB_6 composée de grosses cristallites pour minimiser l'effet de taille et exempte de microcontraintes. Dans ce cas, le profil $f(x)$ décrivant la contribution de l'échantillon tend vers un pic de Dirac et l'élargissement des raies enregistrées se restreint uniquement à la contribution instrumentale. On démontre que si les profils $f(x)$, $h(x)$ et $I(x)$, sont gaussiens, les largeurs intégrales respectives β_{fG}, β_{hG} et β_{iG} sont reliées par :

$$\beta_{fG}^2 = \beta_{hG}^2 - \beta_{iG}^2 \tag{IV.5}$$

Si les profils sont lorentziens, cette relation devient :

$$\beta_{fL} = \beta_{hL} - \beta_{iL} \tag{IV.6}$$

D'un autre coté les largeurs instrumentales à mi-hauteurs H_{iG} et H_{iL} s'expriment en fonction de l'angle de diffraction θ par [14] :

$$\begin{cases} H_{iG}^2 = Utg(\theta)^2 + Vtg(\theta) + W \\ \\ H_{iL} = Xtg(\theta) + Y/cos(\theta) \end{cases} \tag{IV.7}$$

U, V, W, X et Y sont des paramètres caractérisant le diffractomètre. Les largeurs intégrale et à mi-hauteur sont reliées par :

$$\begin{cases} \beta_G = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} H_G \\ \\ B_L = \frac{\pi}{2} H_L \end{cases} \tag{IV.8}$$

La microstructure du matériau est étudiée en exploitant le profil intrinsèque $f(x)$ de l'échantillon. Ce profil, à lui seul, est représenté par le produit de convolution des profils associés à la taille des grains diffractants, aux défauts de distorsion et de fautes d'empilement. D'après l'approche de Voigt, le profile intrinsèque $f(2\theta)$ est le produit de convolution d'un profil gaussien $G(2\theta)$ décrivant un élargissement inhomogène gaussien représentant l'effet des microdéformations et, d'un profil homogène lorentzien $L(2\theta)$ représentant l'effet de taille. En posant x=2θ, le profil de Voigt se lit :

$$V(x) = f(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du \tag{IV.9}$$

Pour une exploitation pratique, le profil de Voigt est approché par un profil pseudo-Voigt $pV(x)$, égal à la combinaison linéaire des deux profils lorentzien et gaussien, soit :

$$pV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x)\ ; \quad 0 < \eta < 1 \tag{IV.10}$$

Où η est le facteur de Lorentz, un paramètre de mixage des deux contributions au profil global vrai de la raie de diffraction. Avec cette écriture, ce profil sera caractérisé par le paramètre η et la largeur globale à mi-hauteur H au lieu de (H_G et H_L). En prenant les mêmes largeurs à mi-hauteurs pour les trois profils $L(x)$, $G(x)$ et $pV(x)$ on établit que la largeur intégrale β_{pV} du profil pseudo-Voigt $pV(x)$, s'exprime en fonction des paramètres H et η comme suit :

$$\beta_{pV} = \frac{\pi H/2}{\eta + (1-\eta)\sqrt{\pi \ln 2}} \tag{IV.11}$$

Quant aux relations liant les deux couples de paramètres (H, η) et (H_G, H_L), elles sont données dans l'approximation de Thompson-Cox-Hastings (TCH) en modifiant la fonction pseudo-Voigt, soit [13] :

$$\begin{cases} H^5 = H_G^5 + 2,692692H_G^4H_L + 2,428434H_G^3H_L^2 + 4,471630H_G^2H_L^3 + 0,07842H_GH_L^4 + H_L^5 \\ \\ \eta = 1,366030\frac{H_L}{H} - 0,477190\left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0,11116\left(\frac{H_L}{H}\right)^3 \end{cases} \tag{IV.12}$$

Où inversement :

$$\begin{cases} \frac{H_L}{H} = 0,72928\eta + 0,19289\eta^2 + 0,07783\eta^3 \\ \\ \frac{H_G}{H} = (1 - 0,74417\eta - 0,24781\eta^2 - 0,00810\eta^3)^{1/2} \end{cases} \tag{IV.13}$$

En pratique, le paramètre η est pris comme ayant une dépendance sensiblement linéaire en fonction de l'angle de diffraction θ [12]. Il s'ensuit que pour des faibles angles de diffraction, le profil $pV(x)$ est gaussien et tend à devenir lorentzien pour des angles de diffraction plus importants. La taille des grains $<D_{hkl}>$ comptée perpendiculairement aux plans de Bragg (hkl) et le taux efficace (rms) de microdéformations $<\varepsilon_{hkl}>$ se déduisent des largeurs intégrales calculées β_{fG}, β_{fL} en utilisant les relations (IV.5) et (IV.6) et en appliquant les formules suivantes [15, 16] :

$$\begin{cases} \langle D_{hkl} \rangle = \frac{\kappa\lambda}{\beta_{fL} cos\theta} \\ \\ \langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \beta_{fG}\, ctg\theta \end{cases} \tag{IV.14}$$

L'évolution de η, la taille des grains, D(nm) et le taux de microdéformations, r.m.s $<\varepsilon^2>^{1/2}$ (%), sont présentées sur la figure IV.10.

- Les valeurs de η variant entre 0,32 et 0,48.
- La taille moyenne des cristallites calculée avec la relation de Scherrer à partir de l'élargissement attribué à l'effet de taille conduit à des valeurs allant de 17,5 nm à 37,4nm.
- Les valeurs efficaces de $<\varepsilon^2>^{1/2}$ (%) déduites sont comprises entre 0,41% et 0,68%.

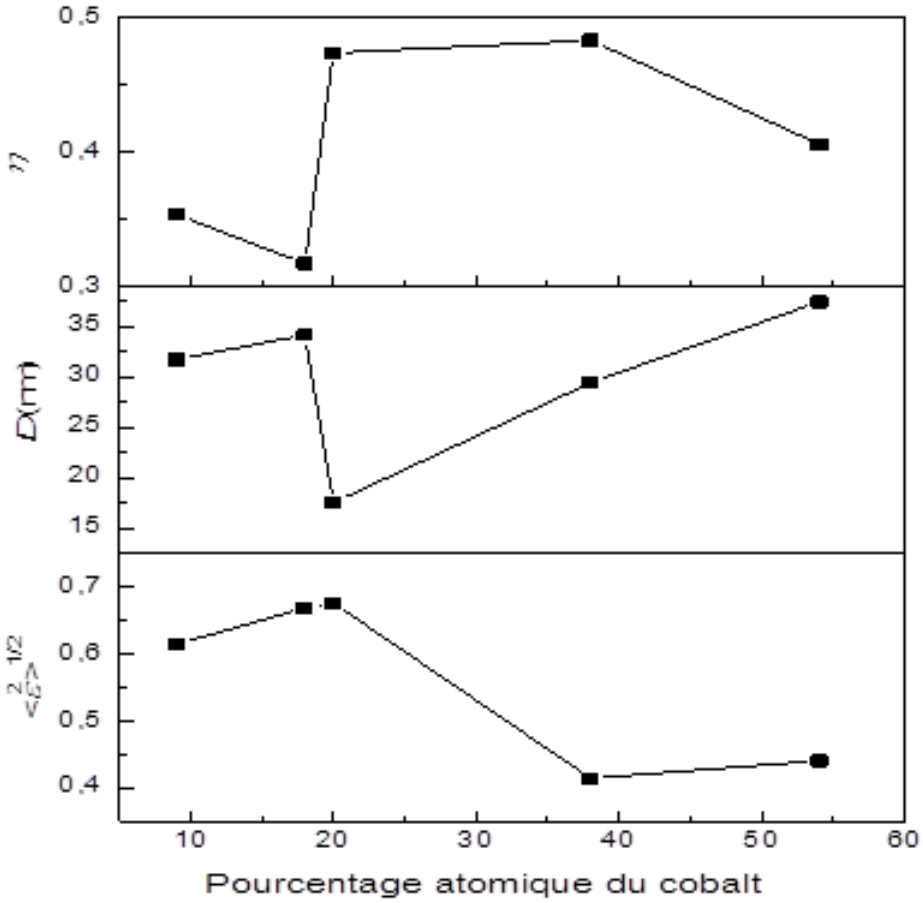

Fig. IV.10 – Evolution du facteur de forme η, taille des grains D et du taux de microdéformations $<\varepsilon^2>^{1/2}$ en fonction du pourcentage z de cobalt.

IV.6 Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

La rugosité et la morphologie de surface des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) ont été examinées au moyen de la microscopie à force atomique (AFM) en mode contact. Des exemples d'images donnant la topographie des surfaces sont représentés sur la figure IV.11. Le tableau (Tab. IV.2) donne les valeurs moyennes efficaces (rms) de la rugosité σ_{rms} de nos échantillons. Les valeurs efficaces σ_{rms} sont comprises entre 7Å pour le film $(Fe_{18}Ni_{82})_{46}Co_{54}$ et 24Å pour le film $(Fe_{17}Ni_{83})_{91}Co_9$. La plupart des films sont lisses, le plus rugueux étant le film $(Fe_{18}Ni_{82})_{46}Co_{54}$.

$(Fe_{x'}Ni_{y'})_{100-z}$ Co_z	σ_{rms}(Å)
$(Fe_{17}Ni_{83})_{91}Co_9$	24
$(Fe_{17}Ni_{83})_{82}Co_{18}$	17
$(Fe_{17}Ni_{83})_{80}Co_{20}$	17
$(Fe_{17}Ni_{83})_{62}Co_{38}$	21
$(Fe_{18}Ni_{82})_{46}Co_{54}$	7

Tab. IV.2 – Les valeurs efficaces de la rugosité en surface des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100).

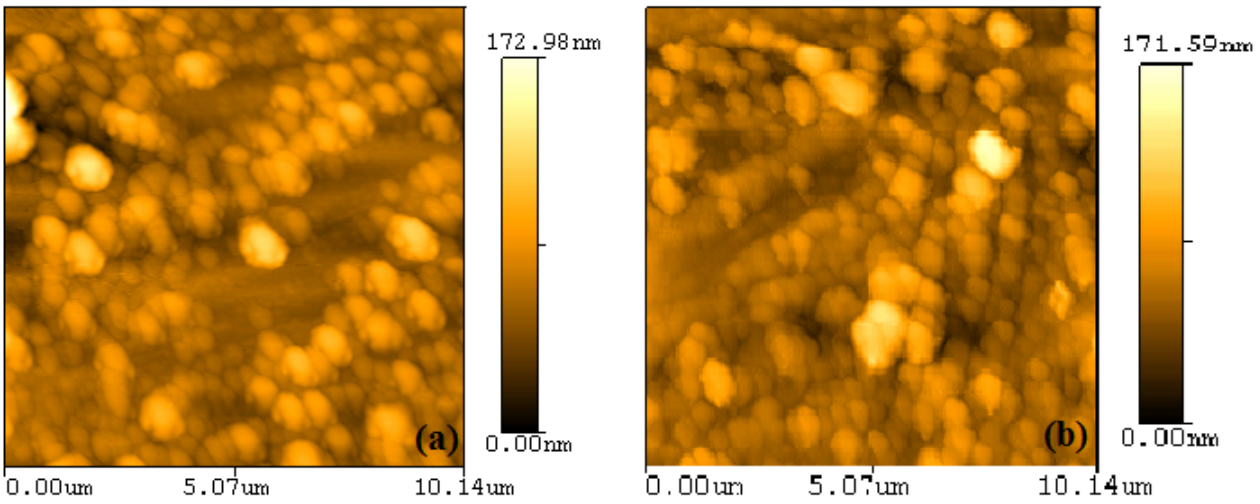

Fig. IV.11 – Images AFM des surfaces des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$ (résolution 10,14μmx10,14μm), **(a)** : $(Fe_{17}Ni_{83})_{82}Co_{18}$, **(b)** : $(Fe_{17}Ni_{83})_{62}Co_{38}$.

IV.7 Conclusion

La quantification des éléments présents dans les couches minces $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) a été effectuée par l'analyse EDX. Les concentrations atomiques du fer et du nickel sont dans un rapport moyen x/y=0,22 proche de la composition du permalloy. Par contre le pourcentage z de cobalt varie dans la fourchette 9%<z_{Co} <54%. Les épaisseurs des couches minces ont été déduites en simulant les spectres RBS avec l'utilisation des concentrations déduites de l'analyse EDX. En effet, les pics du fer, cobalt et nickel sont assez serrés pour être résolus convenablement à cause de leurs numéros atomiques successifs. Les épaisseurs déduites varient entre 175nm et 230nm. L'analyse par DRX montre que les couches $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) cristallisent dans le système FCC avec une texture (111). L'évolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage atomique z du cobalt dépend de la substitution des atomes de fer ou de nickel par des atomes de cobalt. L'analyse microstructurale montre que les tailles des grains sont comprises 17,5 nm et 37,4nm. Le taux des microdéformations varie entre 0,41% et 0,68%. Enfin, l'analyse par AFM donne des valeurs efficaces de la rugosité des surfaces (σ_{rms}) comprises entre 7Å pour le film $(Fe_{18}Ni_{82})_{46}Co_{54}$ et 24Å pour le film $(Fe_{17}Ni_{83})_{91}Co_9$. La plus grande rugosité a été observée sur le film $(Fe_{18}Ni_{82})_{46}Co_{54}$.

Bibliographie

[1] B. Gehrmann, J. Mag. Mag. Mater. **290–291** (2005) 1419.

[2] Young K. Yoo, Qizhen Xue, Yong S. Chu, Shifa Xu, Ude Hangen, Hyung-Chul Lee, Wolfgang Stein, Xiao-Dong Xiang, Intermetallics **14**(2006) 241.

[3] E. Jartych, J. Mag. Mag. Mater. **323** (2011) 209.

[4] S.K. Vajpai, B.V. Mahesh, R.K. Dube, J. Alloys Compd. **476** (2009) 311.

[5] Y.M. Kim, D. Choi, S.R. Kim, K.H. Kim, J. Kim, S.H. Han, H.J. Kim, J. Mag. Mag. Mater. **226-230** (2001) 1507.

[6] Tetsuya Osaka, Electrochimica Acta **45** (2000) 3311.

[7] Hua-Qiang Wu, Dong-Mei Xu, Qiang Wang, Qian-Yi Wang, Gui-Qin Su, Xian-Wen Wei, J. Alloys Compd. **463** (2008) 78.

[8] Michel Dupeux, "Aide-mémoire science des matériaux", ISBN 978-2-10-053982-6, Dunod, Paris (2008).

[9] J.Ruste, Technique de l'ingénieur, P 885v**2**.

[10] J.Ruste, Technique de l'ingénieur, P 886 v**2**.

[11] H.Paqueton, J.Ruste, Technique de l'ingénieur, P 865v2.

[12] R. A. Young, "The Rietveld method"**,** Oxford university press (1993).

[13] Thompson, Cox and Hastings**,** J. Appl. Cryst. **20**(1987) 79.

[14] D. Louër, J. Phys. IV France 103 (2003).

[15] I. Djerdj, J. Alloys Compd. **413** (2006) 159.

[16] I.Djerdj, A.M. Tonejc, A.Tonejc, N.Radic´, Vacuum **80** (2005) 151.

Chapitre V

Propriétés magnétiques et électriques des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100)

V.1 Introduction

Les alliages binaires Fe_xNi et Fe_xCo sont des matériaux magnétiquement doux largement utilisés dans la conception de capteurs, micropositionneurs ou dans la technique de stockage des données. Ils constituent également des matériaux de base pour élaborer des alliages ternaires ou quaternaires dans le but d'améliorer les propriétés magnétiques ou électriques et mieux satisfaire les besoins de la technologie [1,2]. On cite par exemple, le supermalloy (Ni(79%), Fe(16%), Mo(5%)), caractérisé par une très forte perméabilité magnétique relative (10^6), une coercivité presque nulle, une aimantation un peu inférieure à celle de l'alliage sans Mo, une résistivité très élevée en comparaison par rapport aux alliages binaires Fe_xNi [2]. En particulier, l'évolution de l'aimantation des alliages ternaires $Fe_xNi_yCo_z$ (perminvar) en fonction de la composition des éléments constituants a été publiée pour la première fois par Bozorth en 1951 [3]. Ces composés intermétalliques intéressent aujourd'hui beaucoup de groupes de recherches pour les fins suivantes : (*i*) augmenter l'aimantation à saturation et la température de curie, (*ii*) perméabilité magnétique élevée, (*iii*) minimiser les pertes d'hystérésis, (*iv*) résistivités électriques supérieures à 25 $\mu\Omega$.cm [4–10]. L'investigation des propriétés de ces alliages est généralement faite, à notre connaissance, sur des matériaux en poudres nanostructurées préparées par mécanosynthèse ou sous forme de couches minces élaborées par électrodéposition. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de l'ajout de cobalt sur le permalloy (Fe_xNi, x voisin de 20%) sur l'aimantation à saturation, la coercivité et la résistivité électrique, en élaborant des couches minces par évaporation sous vide.

V.2 Propriétés magnétiques

V.2.1 Le cycle d'hystérésis

Un échantillon ferromagnétique ayant un volume suffisant se subdivise spontanément en domaines magnétiques pour minimiser son énergie magnétique. Un domaine magnétique est une région du matériau ayant une dimension intermédiaire où tous les moments magnétiques atomiques sont alignés spontanément à saturation par interaction d'échange. Les domaines magnétiques sont séparés par des parois de domaine, des zones où l'aimantation change graduellement d'une direction dans un domaine vers celle du domaine voisin. Une paroi de domaine peut être rigide ou flexible avec diverses formes.

Quand un échantillon ferromagnétique est soumis à un champ magnétique cyclique, l'aimantation M (ou l'induction B) traine avec un certain retard derrière les variations du champ magnétisant H. Le matériau garde en mémoire tous les états d'aimantation antérieurs. Le point figuratif de coordonnées (H, M) décrit une courbe M-H fermée appelée cycle d'hystérésis justifiant le retard de l'effet (aimantation) sur la cause (champ). Lors de l'évolution du champ appliqué H, les variations de l'aimantation M sont gérées par deux processus : la rotation cohérente des moments magnétiques qui se produit surtout à champ fort et le déplacement des parois de domaines.

Le cycle d'hystérésis d'un échantillon pur monodomaine peut être simulé en minimisant son énergie magnétique totale libre par rapport à l'angle d'application du champ et moyennant certaines conditions aux limites [11]. L'énergie totale renferme au moins la somme de l'énergie magnétique Zeeman, l'énergie d'anisotropie de forme (ou dipolaire), l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, l'énergie d'anisotropie magnétoélastique, l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie de surface.

L'application d'un champ magnétique à un matériau ferromagnétique subdivisé en plusieurs domaines, engendre une nouvelle configuration de domaines et fait passer le système dans un autre état d'énergie plus faible car son énergie s'est accrue du terme de l'énergie Zeeman. En effet, certains domaines dont les moments pointent dans la direction du champ prennent de l'expansion au détriment des domaines dont les moments sont orientés loin de la direction du champ. Cette reconfiguration des domaines résulte d'un déplacement (ou disparition) des parois de domaines qui subit une pression engendrée par le champ appliqué. Le déplacement des parois, qui peut être réversible ou irréversible selon la structure et la pureté du matériau et l'intensité du champ, s'effectue par saut donnant une discontinuité aux variations de l'aimantation en fonction du champ magnétisant.

Le cycle d'hystérésis peut avoir des formes diverses qui dépendent de toutes les énergies et anisotropies magnétiques mises en jeu, des imperfections qui freinent le déplacement des parois de domaine et du champ magnétisant. Il donne une analyse qualitative de l'anisotropie magnétique pour déterminer les directions de facile aimantation. Le cycle d'hystérésis majeur, enregistré len-

tement sous un champ saturant, fournit en plus de l'aimantation à saturation M_s, l'aimantation rémanente M_r qui subsiste en champ nul et le champ coercitif H=H_c, nécessaire pour l'annuler pour un matériau initialement saturé. Les valeurs du champ coercitif H_c, permettent de distinguer deux grandes classes de matériaux magnétiques [11] : les matériaux magnétiques doux et les matériaux magnétiques durs. La première classe est caractérisée par un champ H_c inférieur à 10Oe. La deuxième classe est caractérisée par H_c supérieur à 625Oe. L'enregistrement du cycle d'hystérésis d'un échantillon dans différentes directions du champ appliqué, peut aboutir à la détermination de la constante d'anisotropie par la méthode des aires. Enfin, l'aire délimitée par la boucle d'hystérésis est égale à la quantité de chaleur libérée dans le matériau, un effet très nuisible dans les circuits magnétiques.

L'aimantation $\boldsymbol{M}$ des couches minces de perminvar $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) est déterminée en divisant le moment magnétique $\boldsymbol{m}$ de chaque échantillon par le volume magnétique, sensiblement égal au volume géométrique du film. Les paramètres M_s, M_r et H_c ont été relevés après avoir défalqué la contribution diamagnétique du substrat de silicium. Le moment magnétique m est cyclé en fonction d'un champ magnétique saturant (-1kOe<H<1kOe) appliqué dans le plan de l'échantillon (Fig. V.1), à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de marque LakeShore de l'IJL de l'université de Nancy.

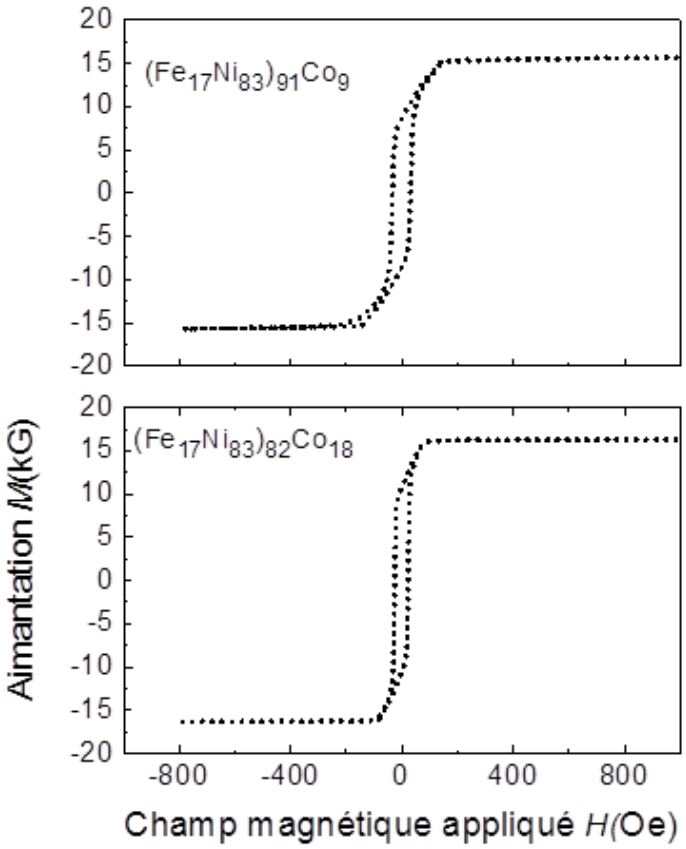

Fig. V.1 – Exemples de cycle d'hystérésis.

Le moment enregistré ne représente que sa composante m_H suivant la direction du champ appliqué $\boldsymbol{H}$. En effet, sa composante perpendiculaire $m_\perp$ enregistrée ne compte que quelques millièmes de m_H ceci permet d'assimiler m à m_H. La forme presque rectangulaire des courbes déduites pour l'aimantation justifie que les couches minces étudiées ont une anisotropie planaire sans aucune orientation préférentielle. Dans ce qui suit, nous étudierons l'évolution de l'aimantation à saturation et la coercivité en fonction du pourcentage de cobalt ajouté au permalloy.

V.2.2 Aimantation à saturation des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100)

Le diagramme donnant l'évolution de l'aimantation à saturation de ces alliages est montré sur la figure V.2. On constate que les alliages ayant des pourcentages en nickel inférieurs à 20%, présentent des aimantations à saturation (ou induction à saturation) élevées. A titre d'exemple, l'alliage binaire $Co_{35}Fe_{65}$ (0% de nickel) a une aimantation à saturation qui culmine à 2,4T avec un champ coercitif inférieur à 10Oe. Par contre, les alliages ayant un pourcentage en nickel supérieur à 20% ont des aimantations à saturation inférieures à 18kG. En particulier, le permalloy a une aimantation avoisinant 10kG et un champ coercitif H_c≈0,5Oe. Pour les métaux purs Fe, Co ou Ni présentant un magnétisme itinérant, l'aimantation M_s est égale à la différence des populations respectives $N_{d\uparrow}$ et $N_{d\downarrow}$ des sous-bandes $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$, soit :

$$M_s = (N_{d\uparrow} - N_{d\downarrow})\,\mu_B \tag{V.1}$$

où μ_B est le magnéton de Bohr.

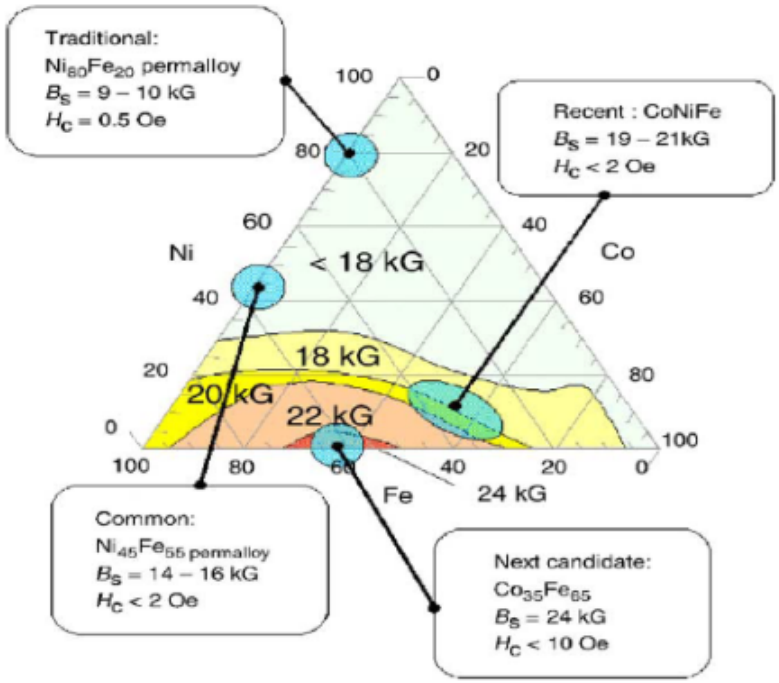

Fig. V.2 – Diagramme ternaire des alliages $Fe_xNi_yCo_z$ donnant la relation entre la composition et l'induction à saturation B_s [5].

Dans le cas d'un alliage, les propriétés magnétiques dépendent de l'ordre atomique et des structures cristallines observés à une température et à une pression données. Si plusieurs phases cristallines distinctes coexistent avec diverses aimantations à saturation respectives, l'aimantation à saturation globale du matériau est calculée comme la moyenne barycentrique des aimantations individuelles. Les aimantations à saturation mesurée $M_s{}^{mes}$ et calculées M_{s1} et M_{s2} des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) sont représentées sur la figure V.3, en fonction du pourcentage z de cobalt. $M_s{}^{mes}$ est déduite pour chaque échantillon de son cycle d'hystérésis, par contre M_{s1} et M_{s2} ont été évaluées respectivement comme la combinaison linéaire des trois aimantations à saturation des trois éléments Fe, Co, Ni ou bien comme la combinaison linéaire des aimantations à saturation du cobalt et celle du permalloy, pondérées par les pourcentages respectifs, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} M_{s1} &= \left[xM_{sFe} + yM_{sNi} + zM_{sCo}\right]/100 \\ M_{s2} &= \left[zM_{sCo} + (100 - z)\, M_{sPy}\right]/100 \end{aligned} \tag{V.2}$$

où M_{sCo}=18,19KG, M_{sFe}=21,58KG, M_{sNi}= 6,2KG et M_{sPy}=9,5KG sont respectivement les aimantations à saturation du fer (BCC), du cobalt (HCP), du nickel (FCC) et du permalloy(FCC) élaborés dans les mêmes conditions en couches minces [12].

Les aimantations à saturation calculées M_{s1} et M_{s2} présentent certes une amélioration (10kG < Ms < 14kG) en fonction du pourcentage de cobalt, mais elles restent faibles devant les valeurs respectives observées, dont le rapport est égal à 1,5 environ. En effet, les diffractogrammes enregistrés (§.IV.5.2.1) montrent que l'alliage présente une seule phase cristalline (FCC) où les trois atomes Fe, Co et Ni se placent de façon aléatoire en antisite. Pour cet alliage en solution solide, l'aimantation serait difficile à évaluer, même pour une seule phase cristalline, car l'ordre atomique n'est pas respecté.

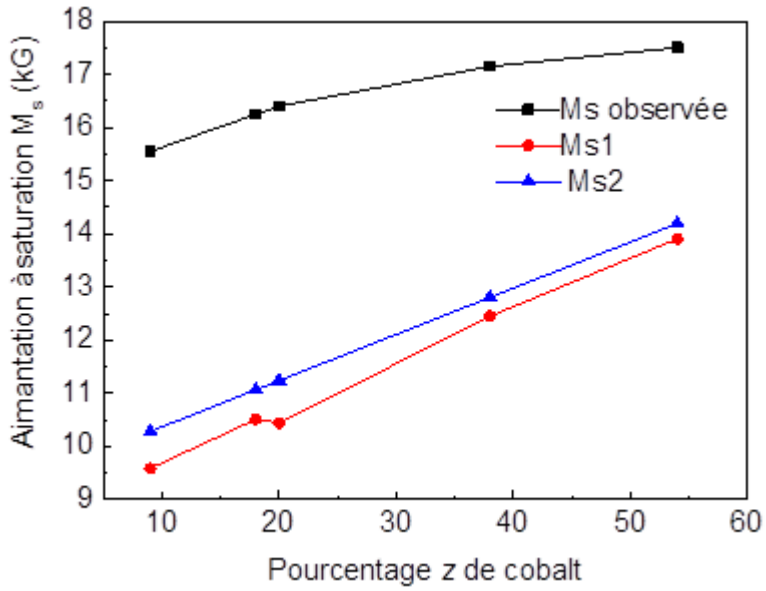

Fig. V.3 – Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du pourcentage de cobalt.

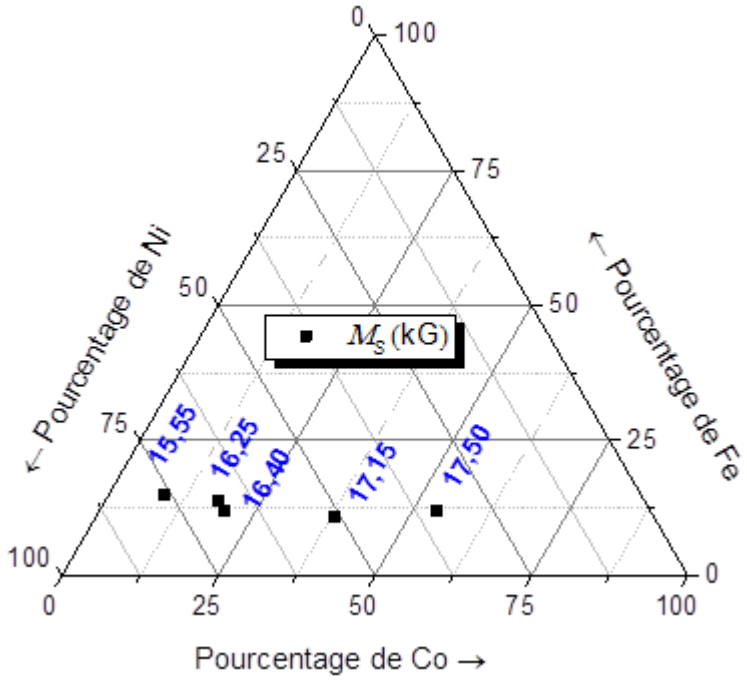

Fig. V.4 – Diagramme donnant l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la composition des couches minces $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100).

Nous attribuons l'augmentation de $M_s{}^{mes}$ au moins aux facteurs suivants :

- Les trois éléments Fe, Co et Ni se succèdent dans la classification périodique de Mendeleïev. Ils ont donc des structures électroniques similaires et des électronégativités très proches de sorte qu'il ne peut y avoir de transfert de charge entre les constituants de l'alliage. Dans l'approximation du modèle de bandes rigides introduit par Mott en 1935 [13], l'ajout du cobalt en faible quantité ne modifie pas la structure de bande du permalloy qui un ferromagnétique fort ; il ne fait que déplacer le niveau de Fermi. En prenant le permalloy comme une seule entité avec un nombre moyen d'électrons de valence égal à 9,8, l'ajout du cobalt ne fait que diminuer le nombre $N_{d\downarrow}$ des spins minoritaires (down). Ou encore, en supposant la sous bande $d_\uparrow$ est complètement remplie, le moment magnétique moyen par atome est donc : $\mu = (10 - N_{d\downarrow}) \cdot \mu_B$ où μ_B est le magnéton de Bohr. Quand le pourcentage de cobalt augmente, $N_{d\downarrow}$ décroit de 9.8 à 9, ce qui justifie l'accroissement de μ (et donc de l'aimantation à saturation M_s) sur la courbe de Slater-Pauling (Fig. II.4).

- Le nouveau réarrangement atomique engendre de nouvelles orbitales qui pourraient favoriser un alignement des moments magnétiques à travers l'échange.

- Il a été observé par diffraction des neutrons polarisés que l'ajout du cobalt au fer jusqu'à un pourcentage ($x \leq 50$) fait augmenter le moment magnétique du fer à une valeur supérieure à $2.6\mu_B$ alors que le moment magnétique du cobalt reste sensiblement constant [14].

D'un autre côté, les effets de surface qui se traduisent par la contribution à l'aimantation de l'échantillon, des oxydes magnétiques générés aux niveaux des deux interfaces [15], ne sont

pas significatifs car l'analyse des spectres RBS montre ces couches d'oxydes ont des épaisseurs inférieures au seuil de sensibilité de la technique RBS, soit 2nm. L'aimantation résulte donc d'un effet de volume. L'amélioration de l'aimantation à saturation avec l'augmentation du pourcentage de cobalt à été observée par plusieurs auteurs sur les alliages ternaires $Fe_xCo_yNi_z$ à l'état massif ou préparés en couches minces par électrodéposition (Fig. V.4). Nous constatons qu'il a une nette amélioration par rapport à la valeur obtenue pour le permalloy pur préparé en couches minces dans les mêmes conditions. Les valeurs des aimantations obtenues sont du même ordre de grandeur que celles publiées par Bozorth pour des perminvar massifs en respectant l'évolution avec le pourcentage de cobalt. L'aimantation à saturation M_S atteint 15,55kG pour z=9% à 17,50kG pour z=54% de cobalt. Ces résultats sont en bon accord avec ceux publiés par E.V. Khomenko et *al* pour des films de perminvar élaborés par électrodéposition [16].

V.2.3 Champ coercitif

D'après le paragraphe §.V.2.1, la valeur de la coercivité dépend des processus d'aimantation, c'est-à-dire de toutes les constantes d'anisotropie et de la mobilité des parois de domaine. Une faible coercivité sera donc attendue pour des matériaux homogènes au moins exempts d'impureté ou défaut. Les films de perminvar élaborés sont polycristallins de sorte que le champ coercitif est influencé par beaucoup d'aspects spécifiques, en particulier, les anisotropies de surface et d'interfaces. Vue les épaisseurs importantes de nos couches minces, H_c est indépendant de l'épaisseur et du champ magnétisant [17, 18]. Il s'ensuit que la contribution de l'anisotropie d'interface est négligeable devant l'anisotropie de volume. L'effet de surface ne se manifeste qu'à travers la rugosité des interfaces. Le champ coercitif augmente avec la rugosité à cause de l'apparition des densités de charges magnétiques qui rendent le facteur démagnétisant non nul suivant les grandes dimensions (planaires) du film [19]. Le deuxième facteur important influençant la coercivité est l'anisotropie magnétoélastique à cause des microcontraintes imposées par le substrat sur la couche mince durant la croissance, soit en déformant les mailles, soit en modifiant leur symétrie. Le champ coercitif est sensiblement proportionnel au coefficient de magnétostriction λ_s et la valeur de la microcontraintes [20]. Les effets importants de volume concernent l'ancrage des parois de domaine sur les joints de grain et autres défauts et l'effet de taille. Dans le modèle de l'anisotropie aléatoire, l'effet de la taille des grains, est traduit par une variation de H_c en D^6 pour des grains nanométriques pour devenir ensuite inversement proportionnel à D, pour des grains ayant des dimensions supérieures au dixième de micron [21]. La frontière entre ces deux intervalles de variation de D, est déterminée par la longueur d'échange ferromagnétique : $L_{ec} = \sqrt{A/K}$ où A est la constante d'échange et K est la constante d'anisotropie moyenne.

La figure V.5, reproduit les variations du champ coercitif H_c des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) en fonction du pourcentage z de cobalt. Les variations du champ coercitif en fonction du pourcentage z du cobalt suivent en partie (z= 18, 20 et 38%) l'évolution de la taille des grains. Cependant,

pour tous les points expérimentaux relevés, le graphe de $\ln H_c$ en fonction de D ne donne pas une droite ! Les alliages de compositions z=9% et 54% montrent un désaccord. Nous pensons que ceci est attribué à l'effet de la rugosité [20](Tab. IV.2), appuyé par l'effet des contraintes internes introduites pendant l'élaboration des films, comme l'indique l'évolution du taux de microdéformations (Fig. IV.10). La plus petite valeur du champ coercitif est égale à 3,4Oe, obtenue pour z=20%. La plus grande valeur de H_c est égale à 29,75Oe correspondant à z=9%. Nous pouvons déduire que les couches minces élaborées en ajoutant du cobalt au permalloy gardent une faible coercivité et par conséquent, ils sont magnétiquement doux.

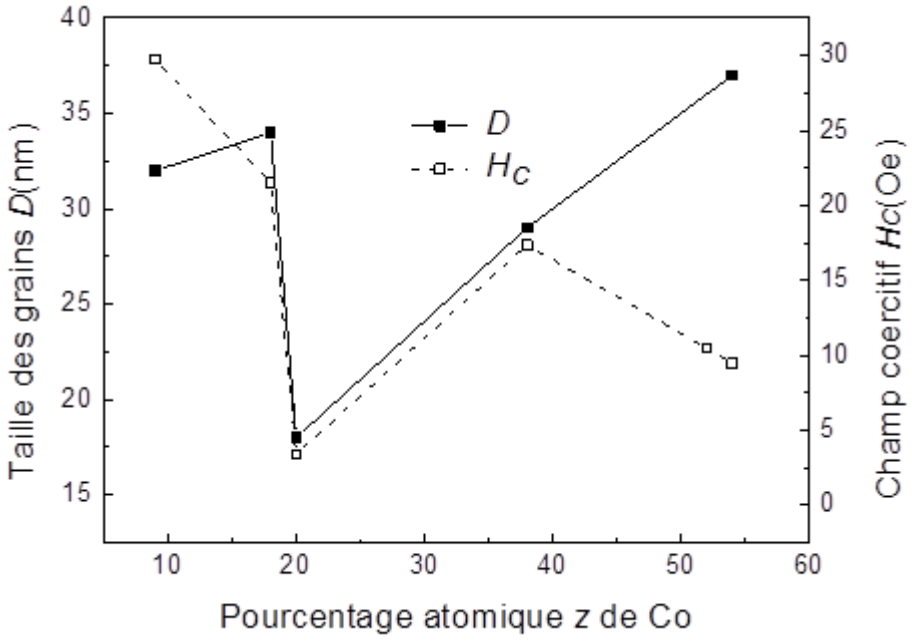

Fig. V.5 – Evolution du champ coercitif H_c et la taille des grains D en fonction du pourcentage z de cobalt.

V.3 La résistivité électrique

La résistivité électrique d'une couche mince métallique résulte de la diffusion des électrons de conduction par ses interfaces et des diffusions en volume, qui freinent le mouvement des électrons. Dans notre cas, les films élaborés ont une épaisseur nettement supérieure au libre parcours moyen des électrons et d'après la théorie de Fuchs-Sondheimer, la contribution de la diffusion par les interfaces est parfaitement négligeable [22]. Concernant les diffusions en volume, selon la théorie électronique, plusieurs facteurs sont à l'origine de l'augmentation de la résistivité des métaux. La résistivité croit avec la température, les concentrations des impuretés additionnées et toutes les irrégularités et défauts dans le matériau (lacunes, joints de grain, dislocation,...). Un matériau plus ordonné est moins résistant au courant électrique [23].

A ces effets, s'ajoutent la diffusion dépendant en spin de l'électron pour les métaux magnétiquement

ordonnés usuels (Fe, Co et Ni) et leurs alliages. Cette propriété est la conséquence de la dissymétrie des sous bandes $d_\uparrow$ et $d_\downarrow$ pour les deux directions respectives de spin up (ou $\uparrow$, majoritaire) et down (ou $\downarrow$, minoritaire) par rapport à la direction de l'aimantation. Cette dissymétrie entraine au niveau de Fermi, des densités d'états inégales entre les deux types de spins. Dans un modèle simple de Mott-Slatter en négligeant l'hybridation s-d, le niveau de Fermi peut intercepter les deux sous-bandes "d" (cas du Fe) donnant lieu à un magnétisme faible, ou bien une sous-bande "d" est complètement remplie, c'est-à-dire située sous le niveau de Fermi (cas du Co et Ni) donnant lieu à un magnétisme fort. Dans le modèle de Mott [13], la résistivité provient en grande partie de la diffusion des électrons "s" de conduction vers les états "d". La probabilité de transition par unité de temps entre ces états est proportionnelle à la densité d'état d'arrivée $n_d(E_F)$ au niveau de Fermi E_F et du potentiel perturbateur engendré V, soit :

$$W_{sd} = \frac{4\pi^2}{h} |V_{mn}|^2 n_d(E_F) \tag{V.3}$$

Dans le cas des impuretés, la diffusion des électrons ne résulte pas uniquement de la différence entre les densités des états "d", mais aussi de la polarisation de l'impureté. En effet, il a été constaté, que la diffusion par les atomes de fer inclus dans une matrice de Ni, est dix fois plus grande pour les spins down que pour les spins up [24]. L'évolution de la résistivité des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) en fonction du pourcentage z de cobalt, est représentée sur la figure V.6 Les résistivités de ces alliages ont été évaluées par la méthode des quatre pointes. Des couches minces de compositions proches de celle du permalloy préparées dans les mêmes conditions ont des résistivités variant entre 31 et 34 $\mu\Omega$cm (Chap. III). Les échantillons de perminvar élaborés ont des résistivités relativement plus grandes variant entre 33 et 42 $\mu\Omega$cm.

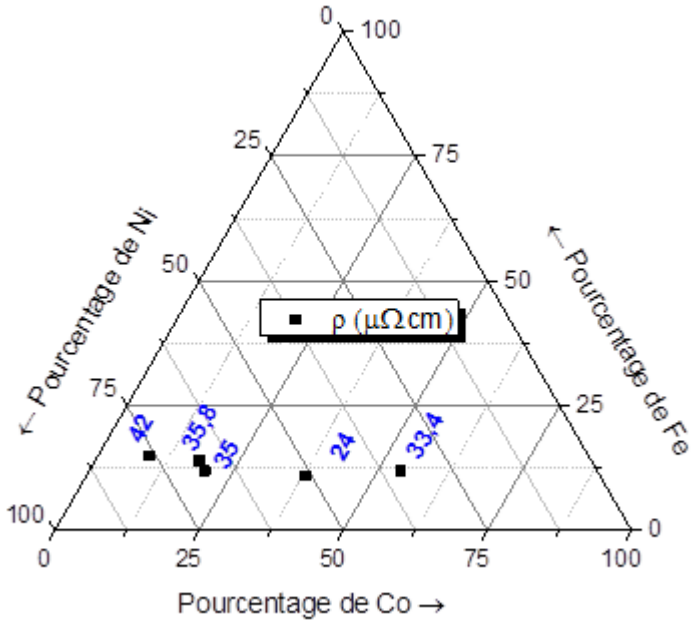

Fig. V.6 – Evolution de la résistivité des films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100).

V.4 Conclusion

Les films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) déposés par évaporation sous vide sont magnétiquement doux. Les coercivités déduites sont du même ordre de grandeur que celles publiées par d'autres auteurs pour des films de perminvar élaborés par électrodéposition. La plus petite coercivité (H_c=3,5Oe) a été obtenue pour le composé $Fe_{13,5}Ni_{66,5}Co_{20}$. L'ajout du cobalt au permalloy permet d'augmenter son aimantation à saturation en sauvegardant relativement une faible coercivité. Les films de perminvar $Fe_xNi_yCo_z$ ont des résistivités variant entre 33 et 42 $\mu\Omega$cm.

Bibliographie

[1] G. Couderchon, Technique de l'ingénieur, M 350.

[2] G. Couderchon, Technique de l'ingénieur, D 2 130.

[3] R.M. Bozorth, Ferromagnetism, vol. V, **D**. Van Nostrand Company, New York (1951) 160.

[4] Young K. Yoo, Qizhen Xue, Yong S. Chu, Shifa Xu, Ude Hangen, Hyung-Chul Lee, Wolfgang Stein, Xiao-Dong Xiang, Intermetallics **14** (2006) 241.

[5] Tetsuya Osaka, Toru Asahi, Jun Kawaji, Tokihiko Yokoshima, Electrochimica Acta **50** (2005) 4576.

[6] E. Jartych, J. Mag. Mag. Mater. **323** (2011) 209.

[7] Y.M. Kim, D. Choi, S.R. Kim, K.H. Kim, J. Kim, S.H. Han, H.J. Kim, J. Mag. Mag. Mater. **226-230** (2001) 1507.

[8] S.K. Vajpai, B.V. Mahesh, R.K. Dube, J. Alloys Compd . **476** (2009) 311.

[9] Tetsuya Osaka, Electrochimica Acta **45** (2000) 3311.

[10] Hua-Qiang Wu, Dong-Mei Xu, Qiang Wang, Qian-Yi Wang, Gui-Qin Su, Xian-Wen Wei, J. Alloys Compd . **463** (2008) 78.

[11] G. Bertotti, "Hysteresis in magnetism – For physicist, Materials scientists, and Engineers", Editeur, Academic Press (1998).

[12] L. Bornstein, H. P. J. Wijn, vol.**19**, by Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (1986).

[13] N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. London, **47**(1935) 571.

[14] P. Mohn, Magnetism in the Solid State, Springer-Verlag, Berlin (2006) p. 43.

[15] K. Ounadjela, H. Lefakis, V. Speriosu, C. Hwang, P. Alexopoulos, Journal de Physique Colloques, 1988, 49 (C8), pp.C8-1709-C8-1710.

[16] E.V. Khomenko, E.E. Shalyguina, N.G. Chechenin, J. Mag. Mag. Mater. **316** (2007) 451.

[17] Y.M. Kim, D. Choi, K.H. Kim, J. Kim, S.H. Han, H.J. Kim, J. Mag. Mag. Mater. **254–255** (2003) 419.

[18] N.G. Chechenin, E.H. du Marchie van Voorthuysen, J.Th.M. De Hosson, D.O. Boerma, J. Mag. Mag. Mater. **290–291** (2005) 1539.

[19] Y.P. Zhao, R.M. Gamache, G.-C. Wang, T.-M. Lu, G. Palasantzas, J.Th.M. De Hosson, J. Appl. Phys. **89** (2) (2001) 1325.

[20] Qi Zeng, Ian Baker, Virginia McCreary, Zhicheng Yan, J. Mag. Mag. Mater. **318** (2007) 28.

[21] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **26** (5) (1990) 1397.

[22] E.H. Sondheimer, Adv. Phys. **1** (1952)1.

[23] J.C. Delomel, technique de l'ingénieur, K 710v**2**.

[24] I.A. Campbell, A. Fert, Transport properties of ferromagnets, in : E.P. Wohlfarth (Ed.), Ferromagnetic Materials, vol.**3**, North Holland Publishing Company (1987).

Annexe A

Propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés AIn_2P_2(A=Ca, Sr, Ba)

A.1 Introduction

Les phases-Zintl constituent une classe de composés intermétalliques constitués d'éléments électropositifs (métaux alcalins et alcalino-terreux), en combinaison avec les éléments des groupes 13 et 15 [1]. Au cours des dernières années, le domaine de phases Zintl a été étendu pour inclure les métaux des terres rares, qui ont conduit à la découverte de nombreuses nouvelles structures complexes [2]. Avec la grande expansion des phases Zintl depuis la première présentation du concept Zintl par E. Zintl en 1939 [3], un grand nombre de composés Zintl ont été récemment synthétisés et ces diverses structures offrent des propriétés physiques remarquables et intéressantes, tels que la semi-conductivité, la supraconductivité, la magnétorésistance colossale, l'ordre magnétique et la thermoélectricité [4–10]. Dans une étude expérimentale récente, Rauscher et ses collègues [11] ont synthétisé les nouveaux composés intermétalliques AIn_2P_2 de type phase-Zintl et ont analysé leurs structures cristallines. D'après la référence [11], il n'y a pas eu encore d'études théoriques ou expérimentalesqui ont été mené concernant des propriétés élastiques, électroniques et optiques de ces matériaux nouvellement synthétisés. Les deux composés MIn_2P_2 (M=Ca, Sr) sont de même structure que le composé $EuIn_2P_2$; ils cristallisent dans le système hexagonal d'espace de groupe $P6_3/mmc$ (N°. 194). Les atomes Ca et Sr des terres alcalines sont localisés dans des sites de symétrie -3m ; les atomes In et P sont positionnés dans des sites de symétrie 3m. Le composé $BaIn_2P_2$ se cristallise dans une nouvelle structure monoclinique d'espace de groupe $P2_1/m$ (N°. 11) ; chaque atome est localisé dans un site cristallographique de symétrie de type miroir plan. Les calculs sont effectués dans le présent travail en fonction de la pression hydrostatique. Les résultats relatifs aux propriétés suscitées que nous présenterons sur les composés AIn_2P_2 (A=Ca, Sr, ou Ba) pourraient être utiles pour les besoins de la technologie.

La connaissance des constantes élastiques des matériaux cristallins est essentielle pour comprendre

leurs propriétés physiques fondamentales. En particulier, ces constantes fournissent des informations sur la stabilité et la rigidité du matériau contre les contraintes extérieures appliquées [12]. La connaissance de la dépendance de la pression des constantes élastiques et les paramètres de maille est importante pour de nombreuses technologies modernes [12,13]. Par exemple, les couches semi-conductrices sont fréquemment soumises à des contraintes car elles sont souvent intégrées sur différents supports électroniques [14,15]. Une détermination expérimentale précise des constantes élastiques et les paramètres de maille sous l'influence des effets de pression est souvent assez difficile, et ici, des simulations théoriques basées sur les théories ab initio peut jouer un rôle important dans l'établissement de ces données manquantes. Ainsi, le premier objectif principal du présent travail est d'étudier l'évolution des propriétés structurales et élastiques en fonction de la pression. La structure électronique et les propriétés optiques d'un matériau sont les premières données requises pour toutes les applications éventuelles de la matière dans la technologie optoélectronique. Ainsi, la prédiction des propriétés électroniques et optiques de ces phases Zintl nouvellement synthétisés constitue le deuxième objectif de ce travail.

A.2 Méthode de calcul

Tous les calculs ont été effectués en utilisant une méthode ab initio pseudopotentiel des ondes planes (PP-PW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité électronique (DFT) en utilisant le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [16]. Les effets d'échange-corrélation ont été traités en utilisant l'approximation du gradient généralisé, GGA [17]. Dans tous les calculs des énergies électroniques, un pseudo-potentiel Vanderbilt de type ultrasoft [18] a été utilisé pour traiter le potentiel subi par les électrons de valence. Les orbitales électroniques suivants Ca($3s^2 3p^6 4s^2$), Sr($4s^2 4p^6 5s^2$), Ba($5s^2 5p^6 6s^2$), In($4d^{10} 5s^2 5p^1$) et P($3s^2 3p^3$) ont été explicitement traitées comme des états électroniques de valence. Les fonctions d'ondes des électrons de valence ont été élargies dans un ensemble de base d'ondes planes tronquées à une énergie maximale, appelée l'énergie de coupure, dans le cas des composés MIn_2P_2 (M=Ca, Sr) l'énergie de coupure a été fixée à 380eV et 350eV pour $BaIn_2P_2$. L'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ) a été réalisé sur 7x7x2 et 2x5x2 K-points pour les deux matériaux MIn_2P_2 et $BaIn_2P_2$, respectivement [19]. Cet ensemble de paramètres assure la convergence de l'énergie totale de $5x10^{-6}$eV/atome. Les paramètres structurels ont été optimisés en utilisant la technique de minimisation Broydene-Fletchere-Goldfarbe-Shanno (BFGS) [20] qui fournit un moyen rapide pour déduire la structure d'énergie minimale. Les constantes élastiques ont été déterminées en appliquant un ensemble de déformations homogènes données avec des valeurs finies et calculer les contraintes résultant par rapport à l'optimisation des paramètres atomiques internes [21]. Les constantes élastiques ont été déterminées à partir d'un ajustement linéaire de la contrainte calculée en fonction de la microdéformation (Loi de Hooke). Pour les calculs des constantes élastiques, les atomes peuvent

relaxer vers leurs positions d'équilibre quand le changement d'énergie de chaque atome, après deux itérations successives, est inférieur à 1x10^{-6} eV/atome ; la force exercée sur chaque atome est inférieure à 2meV/Å^{-1}, la contrainte sur chaque atome est inférieure à 0,02GPa et le déplacement est inférieur à 1x10^{-6} Å.

Les propriétés optiques d'un matériau sont habituellement décrits par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$, qui caractérise la réponse linéaire d'un matériau à un rayonnement électromagnétique et par conséquent régit le comportement de propagation d'un rayonnement dans un milieu [22]. La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ représente l'absorption dans le cristal, qui peut être calculée à partir des éléments de la matrice dynamique entre les fonctions des ondes des états occupés et inoccupés [23,24]. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique, détermine la façon dont l'énergie électromagnétique est dispersée quand l'onde se propage dans le milieu. Elle est alors évaluée à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par l'intermédiaire des relations de dispersion de Kramers-Kronig. La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres paramètres optiques, tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie. Pour le calcul des propriétés optiques, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisée en utilisant 29x29x6 et 5x12x4 k-points pour les deux matériaux MIn_2P_2 et $BaIn_2P_2$, respectivement [19].

A.3 Propriétés des composés MIn_2P_2(M=Ca, Sr)

A.3.1 Propriétés structurales

Les composés ternaires MIn_2P_2(M=Ca, Sr), cristallisent dans le système hexagonale, d'espace de groupe $P6_3$ /mmc (N° 194) [11]. La structure cristalline de la maille élémentaire de ces composés est représentée sur la figure A.1. Les atomes sont placés aux positions atomiques de sites Wyckoff : M : 2a (0, 0, 1/2), In : 4f (2/3, 1/3, Z_{In}) et P : 4f (1/3 , 2/3, Z_P), où Z_{in} et Z_P sont les coordonnées internes des atomes In et P, respectivement. Les paramètres structurels optimisés à la pression zéro, y compris les constantes d'équilibre a_0 et c_0 du réseau cristallin et les paramètres internes sont résumés dans le tableau A.1 en comparaison avec les données expérimentales disponibles. Nous constatons que nos résultats sont en très bon accord avec les données expérimentales existantes. Les écarts des valeurs des paramètres calculés (a_0, c_0, Z_{In0} et Z_{P0}) à celles mesurées sont respectivement inférieurs à 0,40%, 0,35%, 0,46% et 0,43% (respect. 0,38%, 0,23%, 0,52% et 0,12%) pour $CaIn_2P_2$(respect. $SrIn_2P_2$). Quand la pression appliquée augmente de 0 à 25GPa, le rapport c/c_0 diminue plus rapidement que a/a_0, ce qui indique que les deux matériaux considérés sont beaucoup plus compressible le long de l'axe c que le long de l'axe a. Cela signifie que les matériaux sont plus rigides pour les contraintes le long de l'axe a que le long de l'axe c.

Le volume de la maille élémentaire, calculé à des valeurs fixes de pression hydrostatique appliquée dans l'intervalle 0-30 GPa a été ajustés par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [25], ce qui permet d'évaluer le module de compression B et sa dérivéeB', sont aussi reportés dans le tableau A.1.

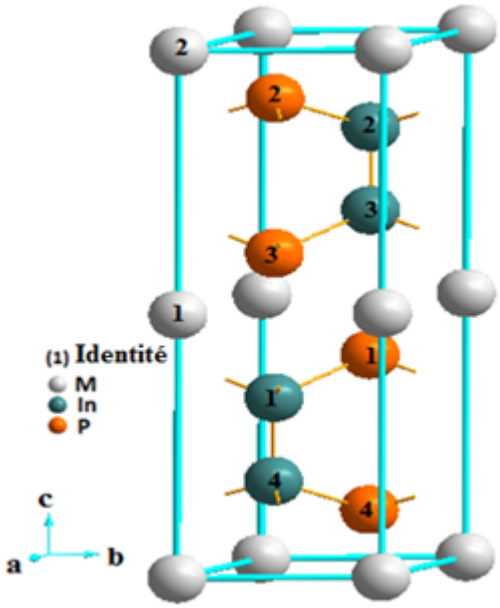

Fig. A.1 – Structure cristalline des composés MIn_2P_2(M=Ca ou Sr).

	a_0	c_0	$(c/a)_0$	V_0	Z_{In0}	Z_{P0}	B_0	B'
Nos calculs : $CaIn_2P_2$	4,0382	17,3471	4,2957	244,98	0,3304	0,3986	58,44	4,27
Exp. ref. [11]	4,0220	17,4080	4,3282	243,87	0,3290	0,3970	-	-
Nos calculs : $SrIn_2P_2$	4,1099	17,7709	4,3239	259,96	0,3284	0,3924	55,80	4,34
Exp. ref. [11]	4,0945	17,8120	4,3502	258,61	0,3280	0,3910	-	-

Tab. A.1 – Paramètres structurels optimisés à 0GPa, B module de compression et B' sa dérivée des composés MIn_2P_2(M=Ca ou Sr).

A.3.2 Structure électronique et liaisons chimiques

Les structures de bandes calculées aux points de haute symétrie pour les composés MIn_2P_2(M=Ca, Sr) sont présentées sur la figure A.2. Pour le composé $CaIn_2P_2$, nos calculs par la fonctionnelle GGA-WC, en utilisant les paramètres optimisés du réseau à la pression zéro, ont abouti à un gap indirect égal à 0,38 eV entre le maximum de bandes de valence au point Γ et le minimum de bandes de conduction au point M. Pour le composé $SrIn_2P_2$, nos calculs ont abouti à un gap direct Γ-Γ égal 0,27eV. La pression hydrostatique affecte de manière significative la valeur et la nature des bandes interdites des deux composés étudiés, comme illustré sur la figure A.3. A pression égale 15,87GPa, le bas de bandes de conduction de $CaIn_2P_2$ se déplace avec l'augmentation de la

pression du point M (à pression nulle) au point K dans la zone de Brillouin, tandis que le haut de bandes de valence reste au point Γ. À environ 3,60 GPa, le gap pour $SrIn_2P_2$ change d'un gap direct Γ-Γ à un gap indirect Γ-M.

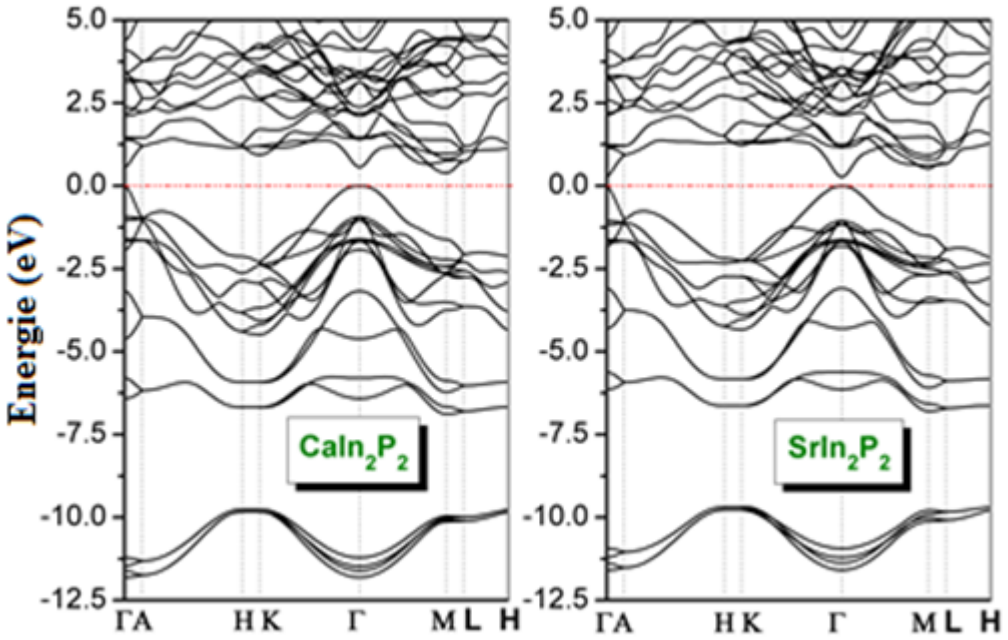

Fig. A.2 – Structure de bandes des composés MIn_2P_2(M=Ca ou Sr).

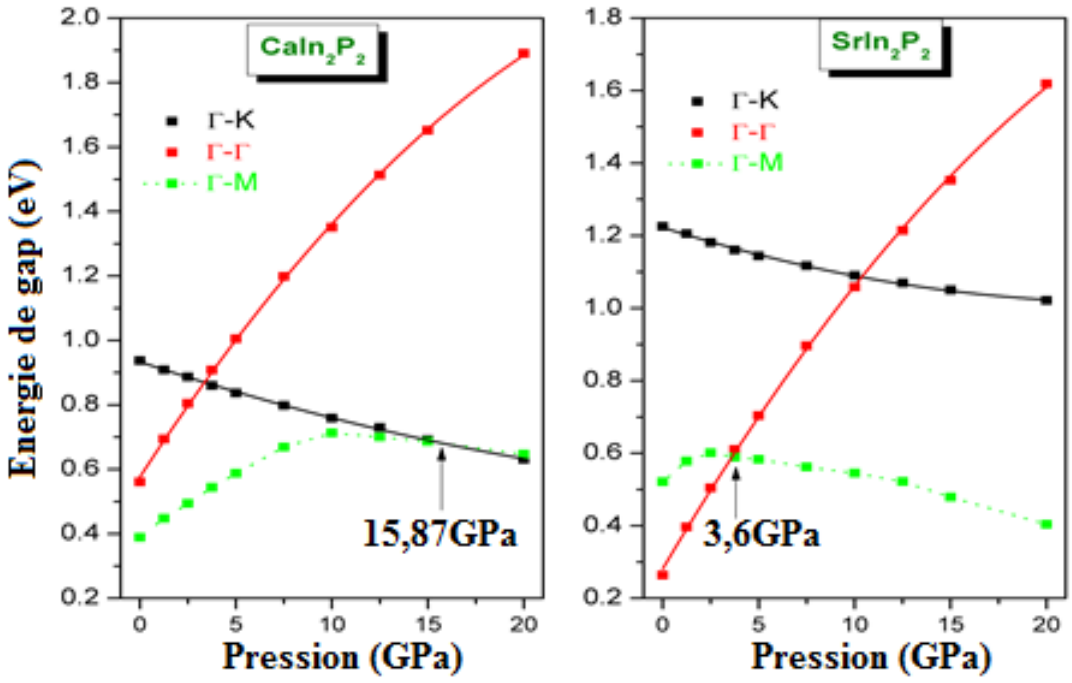

Fig. A.3 – Effet de la pression sur la nature des gaps.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) sont représentées sur la figure A.4.

Les bandes de valence des deux matériaux étudiées peuvent être divisées en cinq groupes nommés V1, V2, V3, V4, V5, et qui sont séparées par des espaces ; V3, V4 et V5 ne sont pas représentés sur la figure A.4. La structure la plus basse V5 située à environ -41eV (-35eV) est due aux états Ca-4s (Sr-5s). Une autre structure V4, centrée à environ -22eV (-17eV) se compose des états Ca-4p (Sr-5p). Les états In-4d forment la structure V4 à environ une énergie égale à -14eV dans les deux composés. La structure V2 étendu d'environ -11,5 à -9 eV est principalement composée des états occupés P-3s avec de petites contributions des états In-5s+5p+4d. La structure supérieure des bandes de valence, d'environ -6,8 eV (-6,6 eV), montre plusieurs pics, formée à partir des états occupés P-3p et In-5s+5p. Un regard attentif sur les états avec la plus grande contribution dans la partie supérieure de V1, à proximité du niveau de Fermi, montre qu'ils sont principalement composés des orbitales hybridées P-3p et In-5p, alors que les états P-3p et In-5s forment la partie inférieure de V1. Cela signifie que la liaison In-P est la plus importante pour la configuration de la partie supérieure de la bande de valence. Le bas de la bande de conduction C1 provient principalement de l'hybridation entre les états inoccupés P-3p, In-5s +5p et Ca-3d (Sr-4d).

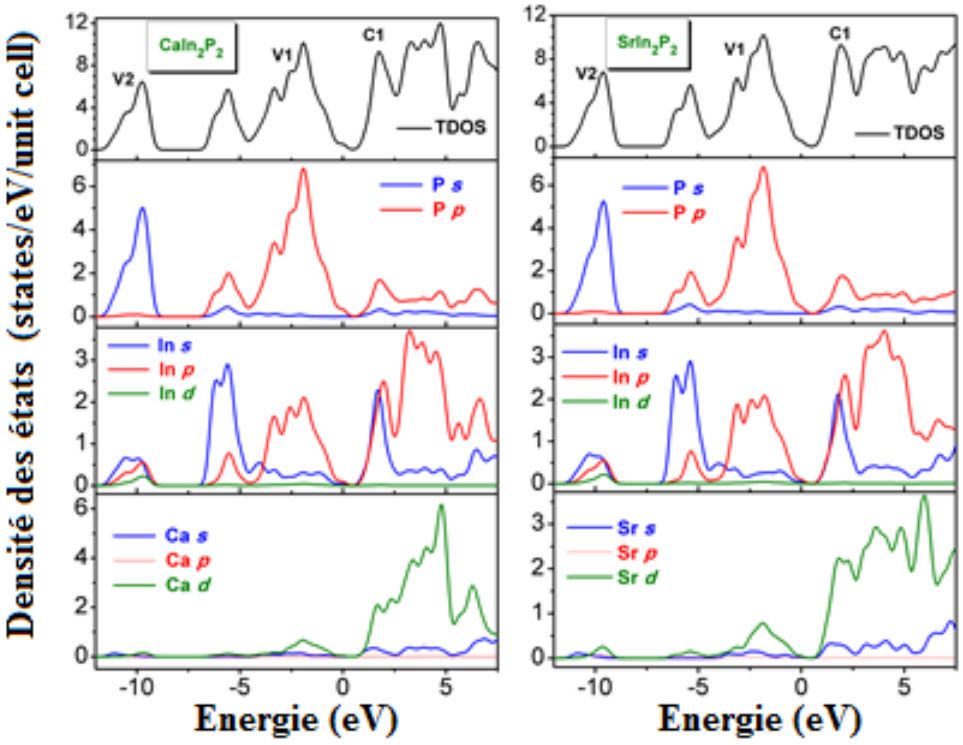

Fig. A.4 – Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS).

La liaison chimique peut être obtenue en considérant les distributions de densité de charge. La figure A.5 montre les cartes de la densité de charge 2D dans le plan (110). Il s'ensuit que la déformation évidente de distribution de charge des atomes In et P indique l'existence d'une liaison bidirectionnelle entre les atomes In et les atomes In et P. La distribution de charges autour des atomes (Ca, Sr) révèle une liaison ionique entre les atomes (Ca, Sr) et les atomes P avec un peu de

caractère covalent. L'hybridation des états In-5p et P-3p, qui est clairement visible dans le spectre (DOS) représenté sur la figure A.4, est responsable de la liaison covalente In-P.

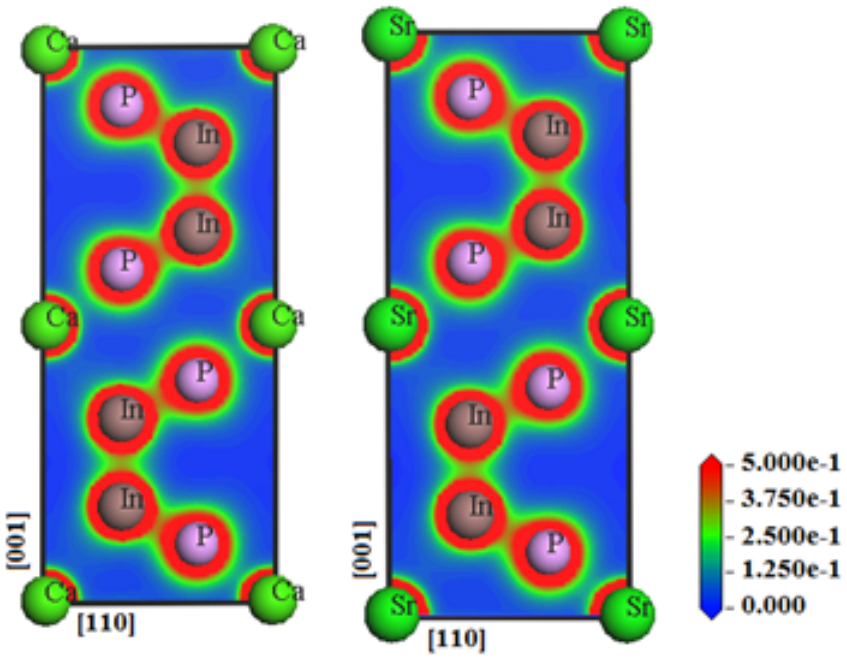

Fig. A.5 – Cartes de la densité de charges 2D dans le plan (110).

A.3.3 Constantes élastiques des composés MIn_2P_2

Les propriétés élastiques d'un cristal hexagonal sont décrites par cinq constantes élastiques indépendantes : C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12} et C_{13}. Nos constantes élastiques calculées pour les matériaux MIn_2P_2 à pression zéro et pour les structures cristallines optimisées sont rassemblés dans le tableau A.2. A notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques disponibles dans la littérature pour en faire une comparaison. D'après le tableau A.2, on peut voir que C_{11}, C_{33}, C_{12} et C_{13} de $CaIn_2P_2$ sont légèrement plus grand que ceux de $SrIn_2P_2$, alors qu'ils ont pratiquement la même valeur de C_{44}. C_{11} est légèrement plus grand que C_{33} et C_{12}, légèrement inférieure à C_{13}, de sorte que ces matériaux auraient une faible anisotropie d'un point de vue élastique. Sachant que C_{11} et C_{33} reflètent la rigidité uni-axiale contre les contraintes le long des directions $a([100])$ et $c([001])$, ce qui montre que ces matériaux sont plus rigides pour les contraintes long de l'axe a que le long de l'axe c. En outre, C_{44} est inférieure à C_{11} et C_{33} à la fois, ce qui reflète la faible résistance aux déformations de cisaillement par rapport aux déformations de compression.

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
$CaIn_2P_2$	112,62	30,26	31,55	106,64	32,81	41,18
$SrIn_2P2$	106,79	29,41	31,00	103,41	32,60	38,69

Tab. A.2 – Constantes élastiques des composés MIn_2P_2(M=Ca ou Sr) à 0GPa.

Les constantes élastiques calculées pour MIn_2P_2 satisfont à 0 GPaaux critères de stabilité mécanique d'une structure hexagonale [26], ce qui indique que ces composés sont stables. Le rapport empirique du module de compression au module de cisaillement B/G de Pugh [27] est largement utilisé pour fournir des informations sur la nature fragile (ductile) des matériaux. Les rapports B/G des deux composés étudiés sont plus petits que 1,75 indiquant une nature fragile pour ces matériaux et par conséquent ils ne seront pas résistants aux chocs thermiques ; leurs propriétés mécaniques diminuent rapidement quand la température augmente.

A.3.4 Propriétés optiques

Les variations des parties imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ dans la gamme d'énergie entre 0 et 15 eV sont données sur la figure A.6, pour les deux types de polarisations rectilignes de lumière incidente selon les directions [100] et [001]. Les comportements de $\varepsilon_2(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$ sont assez similaires pour les deux matériaux étudiés avec quelques différences dans les détails, ce qui est attribué au fait que les structures de bandes de ces matériaux sont similaires avec des différences mineures. On constate que les deux parties dissipative $\varepsilon_2(\omega)$ et dispersive $\varepsilon_1(\omega)$ affichent de faibles valeurs suivant la polarisation [001]. Indiquant une anisotropie notable entre les deux directions [100] et [001]. Le seuil d'absorption est légèrement décalé vers une énergie plus faible pour la polarisation [001].

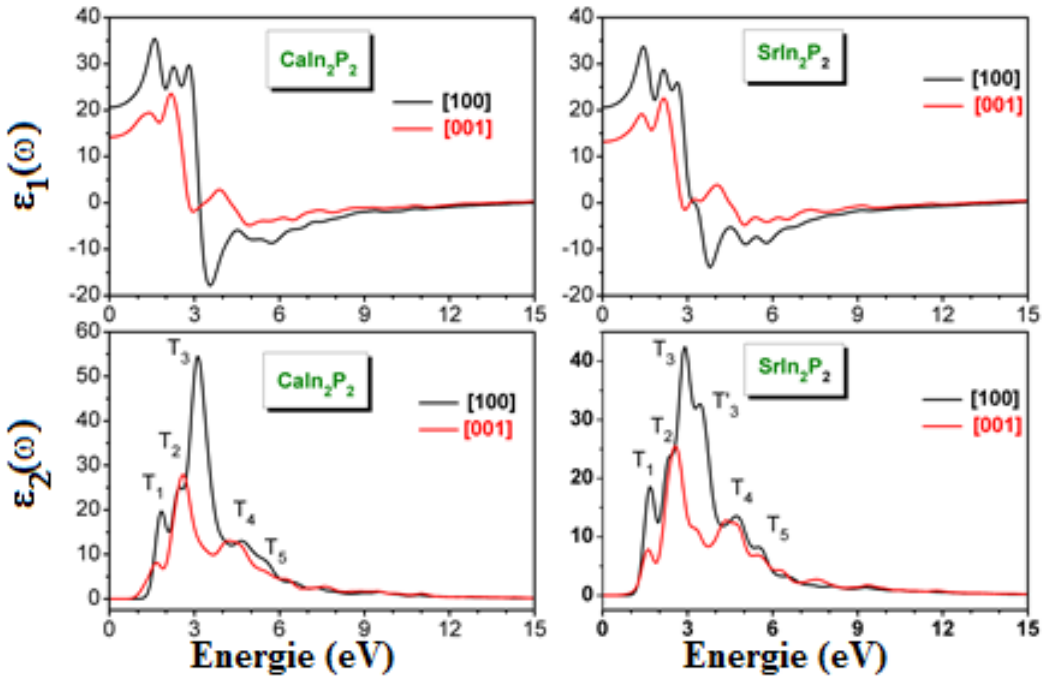

Fig. A.6 – Les parties imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

De la figure A.6, nous pouvons voir qu'il y a trois pics intenses d'absorption T_1, T_2 et T_3 pour $CaIn_2P_2$ (respect. quatre pics T_1, T_2, T_3 et T'_3 pour $SrIn_2P_2$) centrés environ à 1,83 ; 2,45

et 3,12eV (respect. 1,67 ; 2,37 ; 2,89 et 3,43eV) pour la polarisation [100]. Ces pics sont dus aux transitions électroniques des états (V1) de la bande de valence vers les des états (C1) de la bande de conduction. A partir des états (PDOS) illustrés sur la figure A.4, on peut déterminer les pics T_1, T_2, T_3 et T'_3, ils sont dus aux transitions des états occupés P-3p et In-5p de valence aux états inoccupés P-3p, In-(5s et 5p) de conduction. Les valeurs de $\varepsilon_1(\omega)$ de $CaIn_2P_2$ (respect. $SrIn_2P_2$) calculées à la limite de fréquence nulle sont 20,62 et 14.20 (respect. 20,61 et 13,20) pour une lumière incidente polarisée suivant les directions [100] et [001].

Les spectres d'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ déduits pour les deux matériaux étudiés dans la gamme d'énergie [0, 15 eV] pour les deux polarisations suivant [100] et [001] sont présentés sur la figure A.7.

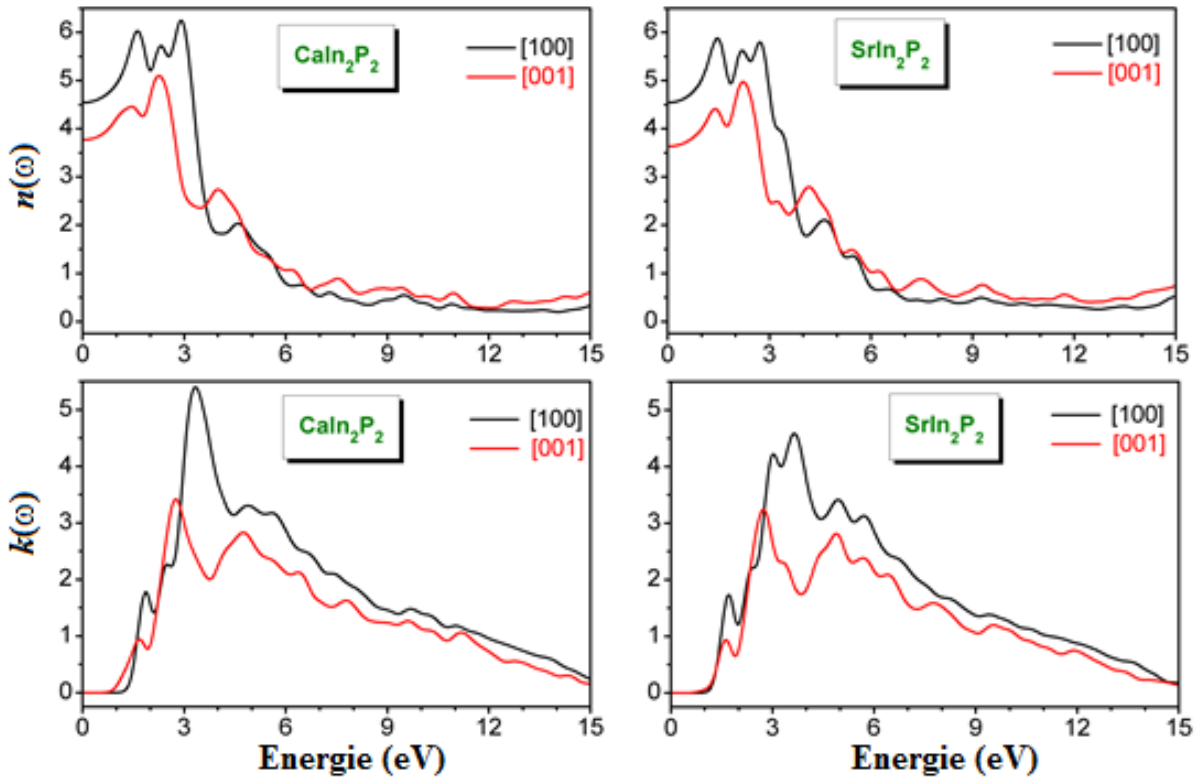

Fig. A.7 – Les spectres d'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$.

Il est clair à partir de la figure A.7, que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction présentent une anisotropie notable. Lorsque l'énergie des photons incidents augmente, l'indice de réfraction affiche un maximum large avec trois maximadans la gamme d'énergie [1,2 ; 3,0eV] dans la région de la transparence pour le rayonnement incident polarisé le long de la direction [100]. Ensuite il chute brusquement à son valeur minimale.

De la figure A.8, nous constatons que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ augmente rapidement lorsque l'énergie des photons est supérieure à la limite d'absorption, qui est la caractéristique typique des semi-conducteurs et des isolants. Ces deux matériaux présentent une absorption no-

table dans le domaine visible et dans l'ultraviolet lointain donc ils ne sont pas des matériaux transparents.

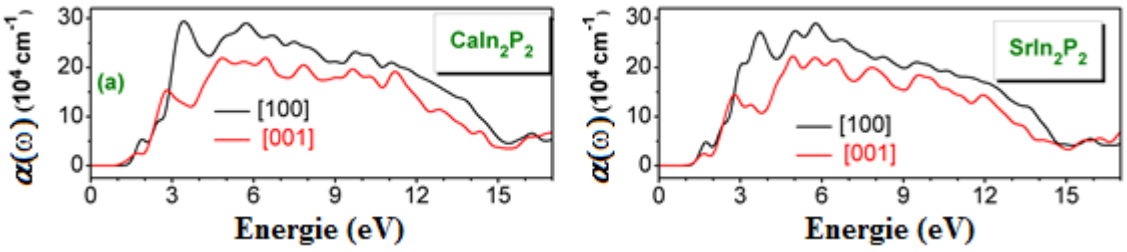

Fig. A.8 – Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés MIn_2P_2(M=Ca ou Sr).

A.4 Propriétés du composé $BaIn_2P_2$

A.4.1 Les propriétés structurales

Le composé $BaIn_2P_2$ de type Zintl-phase, nouvellement synthétisé a une structure monoclinique, d'espace de groupe P21/m (N° 14). La structure cristalline de $BaIn_2P_2$ est représentée sur la figure A.9 (les vues le long des directions [100] et [010] sont également représentées). Dans cette structure, il y a deux positions atomiques inéquivalentes pour le baryum : Ba1, Ba2, quatre positions inéquivalentes pour l'indium : In1, In2, In3, In4 et quatre positions atomiques inéquivalentes pour le phosphore : P1, P2, P3 et P4, correspondant aux positions Wyckoff 2e (x ; 0,25 ; z). Ainsi, la maille élémentaire est caractérisée par vingt-quatre paramètres structuraux, non fixés par symétrie : trois constantes de réseau cristallin (a, b et c), l'angle β et vingt coordonnées internes (x et z). Les paramètres structurels d'équilibre y compris les constantes de réseau (a_0, b_0, c_0), l'angle β_0, le volume V_0, et les vingt coordonnées internes (x_0, z_0) ont été calculés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux A.3 et A.4 en comparaison avec les mesures disponibles [11]. Comme on peut le voir d'après ces tableaux que les constantes théoriques et expérimentales sont en très bon accord. L'écart relatif des valeurs calculées à celles mesurées Err(%) est très faible. Cela justifie la fiabilité des calculs et donne une certitude d'aborder les calculs des propriétés élastiques, électroniques et optiques du composé $BaIn_2P_2$.

Les constantes (a, b, c) et le volume de maille élémentaire (V) diminuent avec une pression hydrostatique augmentant de 0 à 20GPa, par contre l'angle β augmente. Ce comportement peut être bien approximé par un polynôme du troisième degré ; l'axe a est le plus compressible et l'axe b est le moins compressible sous l'action de pression.

Les calculs des volumes de la maille élémentaire et d'énergie totale d'un solide à différentes pressions P donnent un moyen pratique pour estimer le module de compression B et sa dérivée B$\prime$ en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan [25].

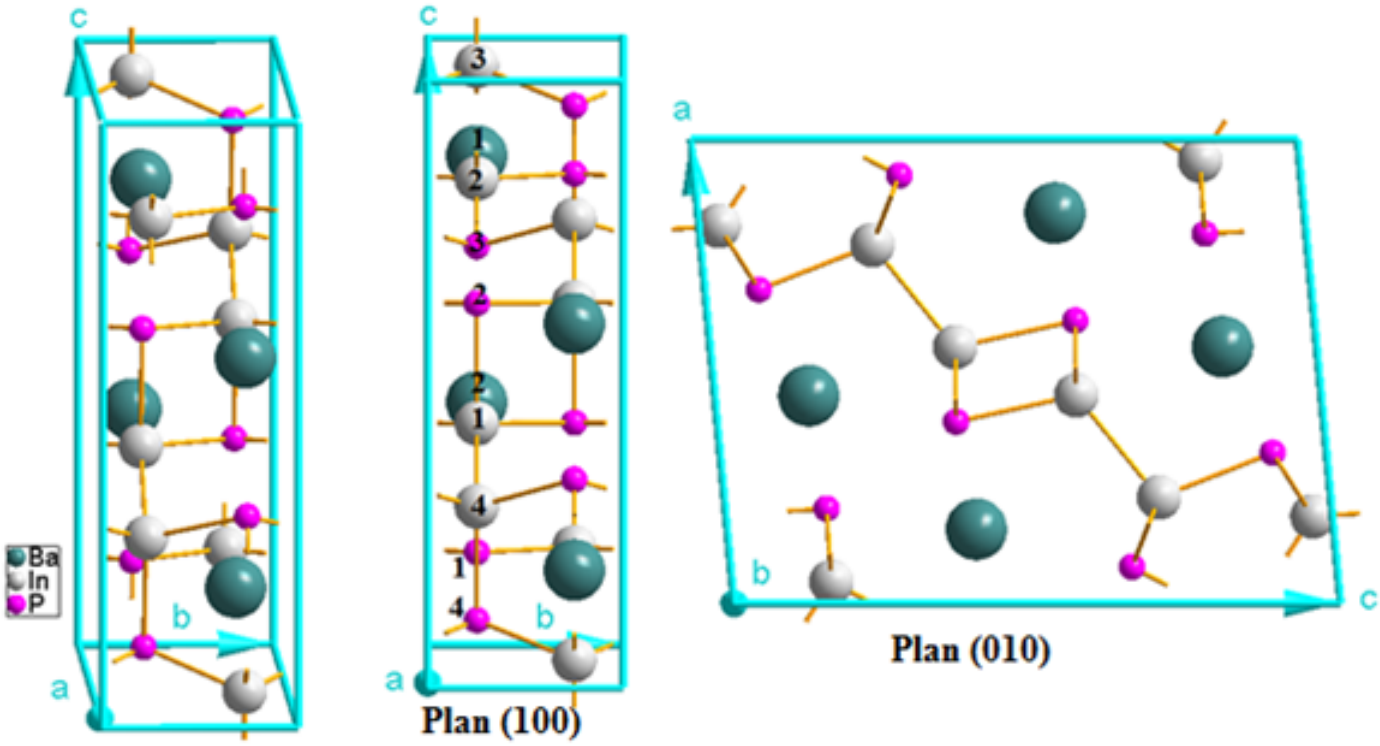

Fig. A.9 – Structure cristalline et leurs projections dans les plans (100) et (010).

	a	***b***	***c***	β	***V***
Calcul	9,9386	4,1970	12,9692	95,788	538,21
Exp. [11]	9,9652	4,1789	12,9834	95,326	538,34
Err (%)	0,27	0,43	0,11	0,48	0,02

Tab. A.3 – Paramètres du réseau cristallin optimisés à 0GPa.

Atome	x (Calcul)	x (Exp. [11])	Err(%)	y	z (Calcul)	z (Exp. [11])	Err(%)
Ba1	0,551784	0,55267	0,16	0,25	0,84345	0,84462	0,14
Ba2	0,159491	0,15873	0,48	-0,75	0,410763	0,41054	0,05
In1	0,449166	0,44833	0,19	-0,25	0,596092	0,59588	0,04
In2	0,952504	0,954	0,16	0,25	0,834531	0,83627	0,21
In3	0,811346	0,81312	0,22	-0,25	1,032607	1,03287	0,03
In4	0,227536	0,22825	0,31	-0,25	0,716892	0,71717	0,04
P1	0,793373	0,7963	0,37	-0,25	0,831109	0,8329	0,22
P2	0,611334	0,609	0,38	0,25	0,607251	0,6055	0,29
P3	0,076573	0,0781	1,96	-0,75	0,660114	0,6624	0,35
P4	0,326992	0,3241	0,89	-0,25	0,9119	0,9114	0,05

Tab. A.4 – Paramètres des coordonnées internes (x, z) optimisés à 0GPa.

A.4.2 Constantes élastiques du composé $BaIn_2P_2$

Un système monoclinique a 13 constantes élastiques indépendantes, les constantes C_{11}, C_{22} et C_{33} reflètent les rigidités uniaxiales le long des axes cristallographiques *a*, *b* et *c* respectivement. Le calcul des constantes élastiques montre que la structure cristalline de $BaIn_2P_2$ devrait être plus facilement compressible le long de l'axe *a* que le long des axes b et c. Ce résultat est en accord avec les conclusions tirées de l'analyse de la dépendance de la pression des axes cristallographiques *a*, *b* et *c*. Les coefficients C_{44}, reflétant la rigidité aux déformations de cisaillement du plan (110) le long de l'axe *b*, C_{55}, caractérisant la rigidité aux cisaillements du plan (011) le long de l'axe *c* et C_{66}, donnant la rigidité de cisaillement du plan (101) le long de l'axe *a*, sont plus petits que les rigidités uniaxiales C_{11}, C_{22} et C_{33}. Ceci indique que le composé $BaIn_2P_2$ est plus rigide à la déformation de compression que de cisaillement. Les constantes élastiques calculées pour $BaIn_2P_2$ à 0 GPa, vérifient les critères de stabilité mécanique d'une structure monoclinique [28], ce qui indique que le composé $BaIn_2P_2$ est stable du point de vue mécanique. La nature fragile-ductile du matériau $BaIn_2P_2$ a été obtenue en calculant le rapport B/G de Pugh [27]. B/G=1,52<1,75, mentionnant la nature fragile de ce matériau.

C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{15}	C_{23}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
73,2	100,1	90,3	20,4	22,4	47,8	37,4	22,1	-10,9	14,1	-5,9	-11,4	-1,6

Tab. A.5 – Constantes élastiques des composés $BaIn_2P_2$.

A.4.3 Structure électronique et liaisons chimiques

La structure de bandes révèle que le composé $BaIn_2P_2$ est un semi-conducteur ayant un gap direct D-D étroit égal à 0,28eV. La structure de bandes et les diagrammes DOS calculées sont représentés sur la figure A.10. Le spectre total DOS du composé $BaIn_2P_2$ présente six régions bien définies au-dessous du niveau de Fermi E_F marquée par les régions V1, V2, V3, V4, V5 et V6. La structure profonde V1 centrée environ à -27,6eV est due aux états Ba-6s. La structure V2, culmine environ à -14,3eV est composée en majorité des états In-4d. Les états Ba-5p composent la région V3. Le groupe de bandes de valence V4 centré environ à -10eV contient principalement les états P-3s et une légère contribution des états In-5s+5p et les états Ba-6s. Le groupe de bandes de valence V5 centré environ à-5eV est un mixage des états P 3p et In-5s+5p. Ces régions sont suivies par la sous-bande de valence V6 étendue de -3,75 eV jusqu'au niveau de Fermi, est formée par l'hybridation des états P-3p, In-5s+5p et Ba-5d. Le groupe de bandes de conduction marqué C1, contient un mélange des états vides P-3p, In-5s+5p et Ba-5d.
Sous l'influence de la pression hydrostatique, la largeur de bande D-D directe se transforme en un gap indirect B-D à 4,08 GPa, ensuite se transforme vers B-Γ à 10,56 GPa.

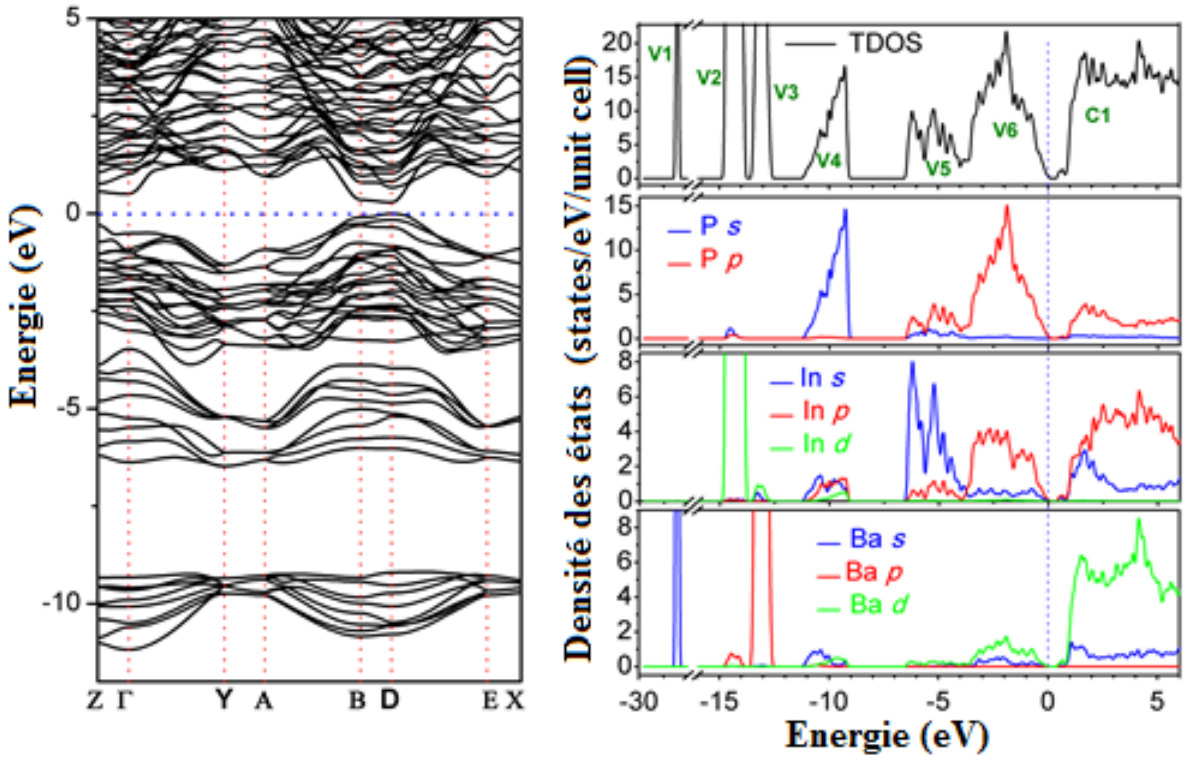

Fig. A.10 – Structure de bandes, les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS).

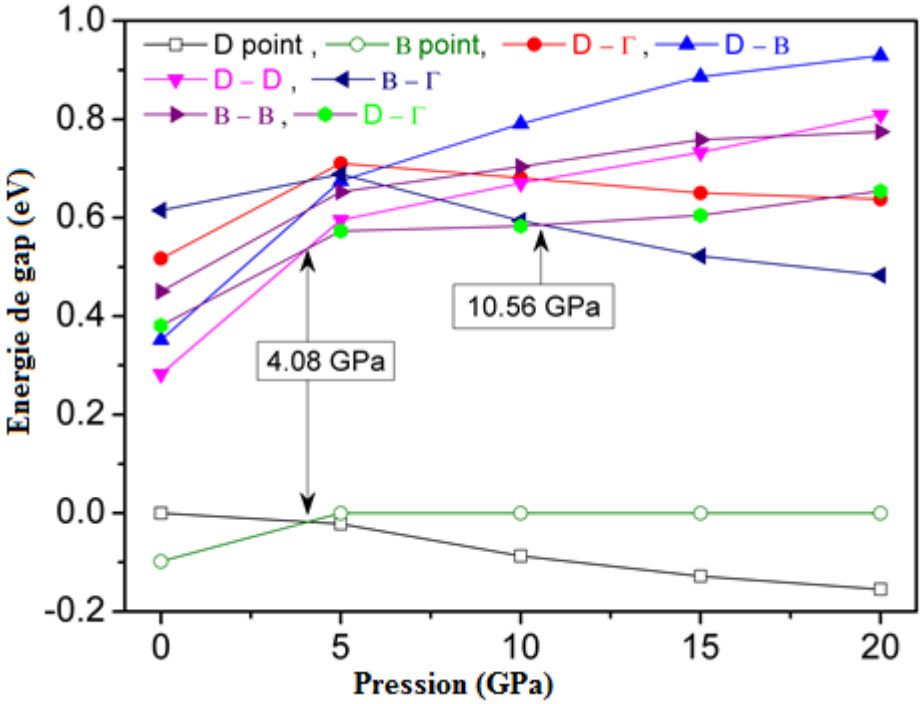

Fig. A.11 – Effet de la pression sur la nature du gap.

Pour illustrer les liaisons chimiques entre les atomes composant le matériau $BaIn_2P_2$, les distributions de densité de charge ont été calculées. La figure A.12 donne les distributions de densité dans le plan (040). L'aspect intéressant de cette figure est la présence des liaisons bidirectionnelles (In-In et In-P) entre les atomes In et les atomes In et P. La liaison entre P et In est principalement covalente avec un peu de caractère ionique. Il y a seulement une faible liaison directionnelle entre les atomes Ba et P. La charge autour du site de Ba est partiellement déplacée vers l'atome P ce qui est cohérent avec la plus grande électronégativité de P par rapport à Ba. La répartition de charge sphérique autour des atomes Ba suggère évidemment une liaison ionique entre les atomes Ba et P avec un caractère peu covalent.

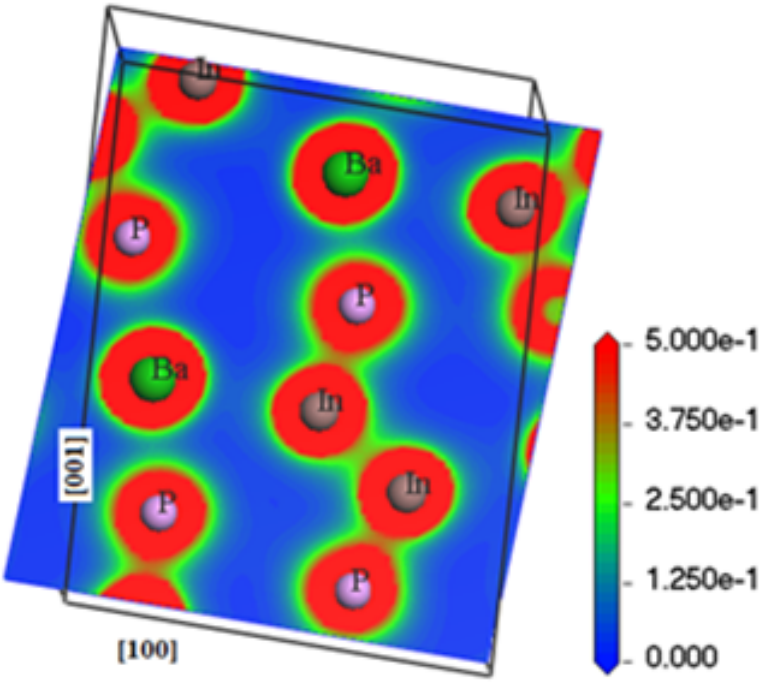

Fig. A.12 – Distribution de la densité de charges 2D dans le plan (040).

A.4.4 Propriétés optiques

La figure A.13 donne les variations de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, en fonction de l'énergie pour trois polarisations [100], [100] et [100] de la lumière incidente. On peut noter que les deux parties présentent certaines anisotropies et sont plus petits le long de la polarisation [100]. Etant donné que $\varepsilon_2(\omega)$ est proportionnelle au spectre d'absorption du cristal et à l'aide des diagrammes DOS (Fig. A.10), il est possible d'assigner les pics d'absorption situés entre 0,28 et 5 eV à des transitions électroniques entre le groupe de bandes de valence occupées V6 (P3p, In5p et Ba5d) au groupe de bandes conduction vides C1 (P-3p, In-5s5P et Ba5d).

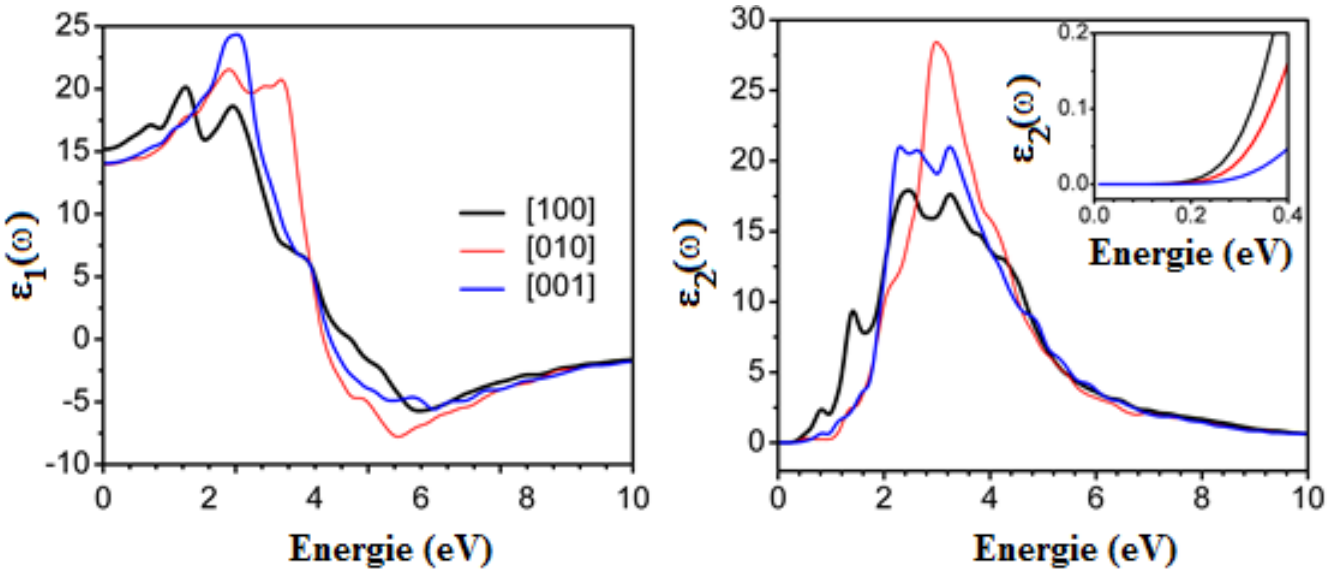

Fig. A.13 – Spectres de $\varepsilon_2(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$.

L'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculés dans la gamme d'énergie 0 à 30 eV pour les trois polarisations [100], [010] et [001] sont représentés sur la figure A.14. Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ sont égales à 3,90 ; 3,72 et 3,75 respectivement pour les trois directions de polarisation [100], [010] et [001]. Lorsque l'énergie des photons incidents augmente, l'indice de réfraction affiche un maximum large avec trois maxima dans la partie visible du spectre pour le rayonnement incident polarisé le long de la direction [010]. Puis il décroit brusquement à sa valeur minimale.

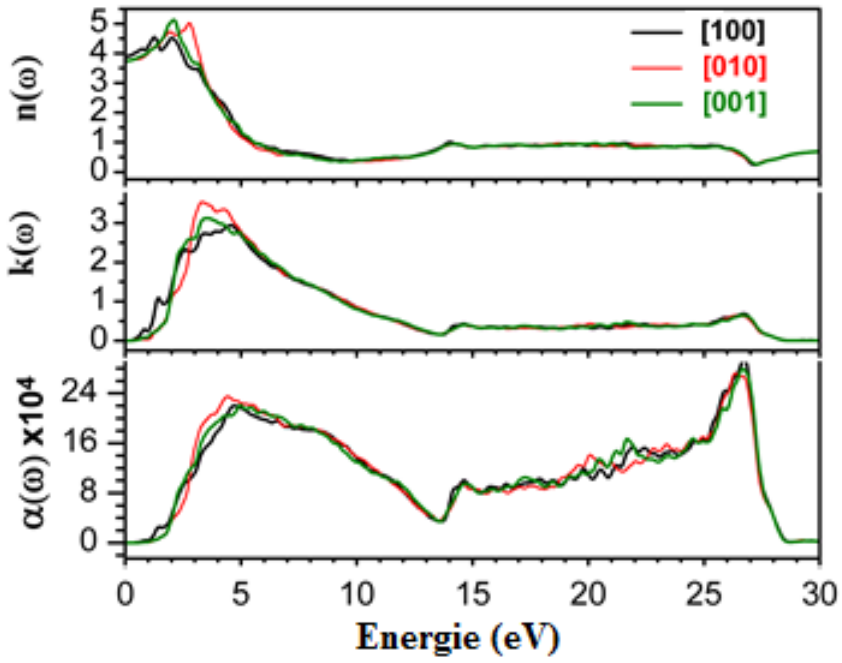

Fig. A.14 – Spectres de $n(\omega)$, $k(\omega)$ et $\alpha(\omega)$.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ augmente rapidement lorsque l'énergie du photon est supérieure à la limite d'absorption (0,28eV) qui est la caractéristique typique des semi-conducteurs et des isolants. Le matériau considéré présente une absorption sensible dans le visible et dans l'ultraviolet lointain donc le composé BaIn2P2 n'est pas un cristal transparent. La bande d'absorption située entre 0,28 et 13eV est induite par des transitions électroniques à partir des bandes de valence marquées V4, V5 et V6 (Fig. A.10) vers la bande de conduction numérotée C1.

A.5 Conclusion

Nous avons effectué une étude théorique détaillée des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composées AIn_2P_2(A=Ca, Sr et Ba) de type Zintl-phases en fonction de la pression hydrostatique. L'étude a été faite au moyen des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les paramètres et les coordonnées internes des atomes de la maille, optimisés sont en bon accord avec les mesures expérimentales existantes dans la littérature.

Les constantes élastiques calculées pour AIn_2P_2 satisfaisant les critères de stabilité mécanique à 0GPa, indiquent que les composés AIn_2P_2 sont stables d'un point de vue mécanique. La nature fragile-ductile des matériaux AIn_2P_2 a été obtenue en calculons le rapport B/G de Pugh. Les rapports B/G des composés étudiés sont inférieurs à 1,75 infligeant un caractère fragile à ces matériaux.

Les propriétés électroniques ont été effectuées en élaborant des calculs de structure de bandes ; soit la densité d'états et la distribution des charges électroniques. Ces propriétés révèlent que les composés AIn_2P_2(A=Ca, Sr et Ba) sont des semi-conducteurs à gaps étroits.

Les constantes macroscopiques optiques présentent des anisotropies notables. Les composés étudiés présentent une absorption dans le visible et l'ultraviolet lointain, montrant que les composés AIn_2P_2 ne sont pas des matériaux transparents.

Bibliographie

[1] S.M. Kauzlarich, Chemistry, "Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions", VHS Publishers New York(1996).

[2] N. Singh, U. Schwingenschlögl, Chem. Phys. Lett. **508** (2011) 29.

[3] E. Zintl, Angew. Chem. **52** (1939) 1.

[4] J. Wang, S.-Q.Xia, X.-T.Tao, J. Solid State Chem. **198** (2013) 6.

[5] B. Saparov, H. He, X. Zhang, R. Greene, S. Bobev, Dalton Trans **39** (2010) 1063.

[6] V. Ponnambalam, S. Lindsey, W. Xie, D. Thompson, F. Drymiotis, T.M. Tritt, J.Phys. D : Appl. Phys. **44** (2011) 155406.

[7] H.F. Wang, K.F. Cai, H. Li, L. Wang, C.W. Zhou, J. Alloys Compd. **477** (2009) 519.

[8] N. Singh, U. Schwingenschlögl, Chem. Phys. Lett. **508** (2011) 29.

[9] H. Hidaka, Y. Ikeda, I. Kawasaki, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, Physica B **404**(2009) 3005.

[10] N. Singh, U. Schwingenschlögl, Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 151906.

[11] J.F. Rauscher, C.L. Condron, T. Beault, S.M. Kauzlarich, N. Jensen, P. Klavins, S.MaQuilon, Z. Fisk, M.M. Olmstead, ActaCrystallogr. C **65** (2009) 69.

[12] G.V. Sin'ko, Phys. Rev. B **77** (2008) 104118.

[13] Z. Zhijiao, W. Feng, Z. Zhou, W. Jianjun, A. Xinyou, L. Guo, R. Weiyi, Phys. B **406** (2011) 737.

[14] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, Comput. Mater.Sci. **45** (2009) 474.

[15] H. Gleize, F. Demangeot, J. Frandon, M.A. Renucci, F. Widmann, B. Daudin, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 703.

[16] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, Z. Kristallogr. **220** (2005) 567.

[17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **10** (2008) 136406.

[18] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892.

[19] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B **13** (1976) 5188.

[20] T.H. Fischer, J. Almlof, J. Phys. Chem. **96** (1992) 9768.

[21] V. Milman, M.C. Warren, J. Phys. Condens. Matter **13** (2001) 241.

[22] M. Xu, S. Wang, G. Yin, J. Li, Y. Zheng, L. Chen, Appl. Phys. Lett. **89** (2006)151908.

[23] Y. Shen, Z. Zhou, J. Appl. Phys. **103** (2008) 074113.

[24] M. Dadsetani, A. Pourghazi, Phys. Rev. B **73** (2006) 195102.

[25] F. Birch, Phys. Rev. **71** (1947) 809.

[26] B. Kong, X.-R. Chen, L.-C. Cai, G.-F. Ji, Compt. Mat. Sci. **50** (2010) 105.

[27] S.F. Pugh, Philos. Mag. **45** (1954) 823.

[28] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, J. Meng, et al., Phys. Rev. B **76** (2007) 054115.

Conclusion générale

Cette thèse de doctorat consiste en une étude expérimentale de certaines propriétés physiques des couches minces d'alliage binaires Fe_xNi et ternaires $Fe_xNi_yCo_z$ déposées sur Si(100). Nous avons élaboré par co-évaporation sous vide deux séries de couches minces Fe_xNi_{100-x} et $Fe_xNi_yCo_z$ déposées sur du silicium monocristallin Si(100) en faisant varier les proportions des éléments purs.

- a/ les couches Fe_xNi/Si(100) : la simulation des spectres RBS montre qu'il n'a pas eu d'interdiffusion au niveau de l'interface film/substrat selon le seuil de sensibilité de la technique. Les épaisseurs déduites sont comprises entre 110nm et 150nm. L'analyse par la diffraction classique des rayons X à grands angles (DRX), a montré que les couches Fe_xNi sont polycristallins ; ils sont constitués de grains avec des directions préférentielles FCC(111) pour les alliages riches en nickel (x<20) et BCC(110) pour les alliages riches en fer (x> 80). Les valeurs obtenues pour la taille des grains varient typiquement autour de deux moyennes : 12nm pour la phase (FCC) et 15nm pour la phase (BCC). De plus, autour de la composition équiatomique, la taille D des grains décroit de façon monotone au-dessous de 100Å tandis que le taux ε des microcontraintes variant inversement à D, augmente jusqu'à 1,26%. Les cycles d'hystérésis enregistrés indiquent que ces composés sont magnétiquement doux et la plus faible valeur du champ coercitif déduite est égale à 0,67Oe correspondant à x=15%. L'évolution de l'aimantation à saturation s'écarte de la courbe Slater-Pauling près de la composition équiatomique. Ce comportement de l'aimantation à saturation de l'alliage Fe_xNi est relié à la déviation du paramètre de maille de son comportement linéaire, lorsque la teneur en Fe augmente. La résistivité des films déduite de la mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes, montre un accroissement presque linéaire en fonction du pourcentage de fer, sur les deux flancs de la courbe, c'est-à-dire en ajoutant du fer au nickel ou inversement en ajoutant du nickel au fer. Ces accroissements sont dus en grande partie à la création des états vacants par l'impureté dans la bande d de la matrice hôte. La contribution de la diffusion des électrons par les interfaces est négligeable car, toutes les épaisseurs des films sont largement supérieures au libre parcours moyen. Pour des pourcentages intermédiaires, la résistivité électrique atteint la valeur 45$\mu\Omega$.cm autour de la composition équiatomique.

- b/ les couches $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) : Les propriétés de ces films ont été investiguées en faisant varier le pourcentage de cobalt tout en gardant une composition du fer et nickel proche de celle du permalloy. L'analyse des films par la rétrodiffusion Rutherford (RBS) montre que selon la sensibilité de la technique, il n'a pas eu d'interdiffusion, au niveau de l'interface film/substrat et les épaisseurs déduites sont comprises entre 175nm et 230nm.Tous les spectres DRX des échantillons exhibent un seul pic de diffraction localisé au voisinage de l'angle de déviation 2θ=44,5°. Ce pic est attribué à la structure FCC de la solution solide $Fe_xNi_yCo_z$ de direction préférentielle (111). La valeur du paramètre de maille a décroit de 3,539 Å pour le film $(Fe_{17}Ni_{83})_{82}Co_{18}$ vers 3,524Å pour le film $(Fe_{17}Ni_{83})_{62}Co_{38}$ quand le pourcentage atomique du cobalt augmente. Une nouvelle approche de la théorie LPA a donné les résultats suivants : (i) les valeurs du paramètre de mixage η de la fonction pseudo-Voigt varie entre 0,32 et 0,48 ; (ii) la taille moyenne des cristallites déduite de la formule de Scherrer a abouti à des valeurs variant entre 17,5 nm à 37,4nm ; (iii) les valeurs efficaces du taux de microdéformations $< \varepsilon^2 >^{1/2}(\%)$ déduites sont comprises entre 0,41% et 0,68%. De la forme carré des cycles d'hystérésis on déduit que les films $Fe_xNi_yCo_z$/Si(100) ont une anisotropie planaire sans aucune direction préférentielle. Les faibles valeurs obtenues pour la coercivité justifient que ces alliages sont magnétiquement doux. La plus petite valeur du champ coercitif est égale à 3,4Oe, obtenue pour z=20% alors que la plus grande valeur est égale à 29,75Oe correspondant à z=9%. Les valeurs des aimantations à saturations obtenues sont comparables à celles publiées par Bozorth pour des perminvar massifs. L'aimantation à saturation M_S augmente de 15,55KG pour z=9% à 17,50KG pour z=54% de cobalt. Les résistivités de ces alliages ont été évaluées par la méthode des quatre pointes. Les effets de résistivité se manifestent sensiblement en volume. Les valeurs obtenues sont comprises entre 33 et 42$\mu\Omega$cm. De ces résultats, nous déduisons que l'ajout du cobalt au permalloy pour des films préparés par évaporation sous vide permet d'augmenter son aimantation à saturation tout en sauvegardant des faibles valeurs pour sa coercivité.

- c/ En annexe : Un calcul fondé sur la théorie de la DFT avec l'approximation GGA nous a permis d'étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés AIn_2P_2(A=Ca, Sr ou Ba) en fonction de la pression hydrostatique a mené aux résultats suivants : (i) les constantes de réseau et les coordonnées internes, sont en bon accord avec les mesures expérimentales existantes ; (ii) les propriétés élastiques des composés AIn_2P_2(A=Ca, Sr ou Ba) ont été examinés par le calcul des constantes élastiques indépendantes C_{ij}, nous avons déduit que ces composés sont fragiles ; (iii) l'analyse des propriétés électroniques prédit que ces matériaux sont des semi-conducteurs avec un gap étroit ; (iv) Concernant les propriétés optiques, nous avons trouvé une anisotropie notable pour les constantes optiques.

-d/ En perspective : nous allons continuer à explorer les propriétés physiques des alliages $Fe_xNi_yCo_z$ en tenant compte que les propriétés physiques dépendent de la microstructure de l'échantillon qui est étroitement à la méthode d'élaboration et aux différents traitements physiques. De ce fait, l'utilisation d'autres techniques d'élaboration ou de caractérisation plus adaptées donnera certainement plus d'informations sur la microstructure et des résultats plus intéressants. Nous comptons également faire une confrontation théorie-expérience en calculant par simulation les propriétés magnétiques des alliages $Fe_xNi_yCo_z$.

Publications dans des revues internationales

[1] N. Guechi, A. Bourzami, A. Guittoum ,A. Kharmouche, S. Colis, N. Meni "*Structural, magnetic and electrical properties of Fe_xNi_{100-x}/Si(100) films*" PhysicaB **441**(2014)47.

[2] A. Bourzami, N. Guebli, A. Guittoum, N. Guechi, and O. Lenoble "*Study of Structural, Electrical, Magnetic and Magnetooptic Properties of Coevaporated Fe_xCo_{1-x} Thin Films*" Sensor Lett., Vol.**12**(2014)1.

[3] N. Guechi, A. Bouhemadou, A. Guechi, M. Reffas, L. Louail, A. Bourzami, M. Chegaar, S. Bin-Omran "*First-principles prediction of the structural, elastic, electronic and optical properties of the Zintl phases MIn_2P_2 (M = Ca, Sr)*" J. Alloys Compd.,**577**(2013) 587.

[4] N. Guechi, A. Bouhemadou, R. Khenata, S. Bin-Omran, M. Chegaar, Y. Al-Douri, A. Bourzami "*Structural, elastic, electronic and optical properties of the newly synthesized monoclinic Zintl phase $BaIn_2P_2$*" Solid State Sciences **29**(2014) 12.

[5] A. Bouhemadou, O. Boudrifa, N. Guechi, R. Khenata, Y. Al-Douri, S. Ugur, B. Ghebouli, S. Bin-Omran "*Structural, elastic, electronic, chemical bonding and optical properties of Cu-based oxides ACuO (A = Li, Na, K and Rb) : An ab initio study*" Computational Materials Science **81**(2014) 561.

[6] A. Djied, H. Khachai, T. Seddik, R. Khenata, A. Bouhemadou, N. Guechi, G. Murtaza, S. Bin-Omran, Z.A. Alahmed, M. Ameri "*Structural phase transition, mechanical and optoelectronic properties of the tetragonal NaZnP : Ab-initio study*" Computational Materials Science **84**(2014)396.

[7] T.Seddik, R.Khenat, A.Bouhemadou, N.Guechi, A.Sayede, D.Varshney, Y.Al-Douri, A.H.Reshak, S.Bin-Omran "*External temperature and pressure effects on thermodynamic properties and mechanical stability of yttrium chalcogenides YX (X=S, Se and Te)*" PhysicaB **428**(2013)78.