

DÉDICACES

✿ À mon Directeur de thèse Professeur Ahmed KHARMOUCHE, UFA-Sétif1

♥ À mes très chers parents « merci beaucoup pour votre grand soutien»

♥ À mon très cher mari Abdelaali BENMACHICHE, toujours présent

♥ À ma chère fille Loudjaine

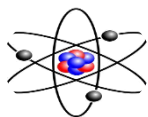
♥ Spécialement à ma chère maman Chougui Noura qui m'a toujours soutenue « Que Dieu la protège»

♥ Aussi un remerciement spécial à mon cher papa Khelifa pour son grand aide et son douaa

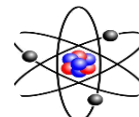
♥ À mes sœurs Ilhem, Khouloud, Dikra et la petite Khadidja Manar

♥ À ma belle famille

♥ À tous mes collègues et amies



REMERCIEMENTS



*Mes plus vifs remerciements vont spécialement à mon Directeur de Thèse, Professeur **Ahmed KHARMOUCHE** pour m'avoir accueilli dans son équipe, au sein du laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS) de l'Université Ferhat Abbas Sétif1.*

Je tiens à lui présenter toute ma profonde gratitude d'avoir dirigé ce travail de thèse et pour son aide et ses remarques, sans oublier sa patience et ses compétences, ainsi que ses super qualités humaines. Vraiment j'avais eu la chance de le rencontrer et je lui dis tout simplement merci mon professeur.

*Je remercie le Professeur **Djamel MAOUCHE** de l'Université Ferhat Abbas Sétif1 de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse de doctorat.*

*Mes remerciements vont aussi à Professeur **Athmane MEDDOUR** de l'université 08 Mai 1945 de Guelma, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie aussi le Professeur **Mohamed Yacine DEBILI** du laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides, Université BADJI-Mokhtar, Annaba, pour avoir accepté d'estimer ce travail.*

*Mes remerciements vont également à Docteur **Ammar MOSBAH** de l'Université Ferhat Abbas Sétif1, pour avoir accepté d'examiner cette thèse.*

*Je tiens à remercier le directeur de l'unité de recherches des matériaux émergents (URME) Professeur **Mohamed HAMIDOUCHE** et son équipe de l'Université Ferhat Abbas Sétif1, de m'avoir accueilli dans son Unité.*

*Je remercie aussi le directeur du Laboratoire de Chimie, Ingénierie des Matériaux et Nanostructures (LCIMN) de l'Université FERHAT Abbas Sétif1, le Professeur **Amor AZIZI** et son équipe.*

*Mes remerciements s'adressent aussi au Professeur **Numan AKDOGAN** et son équipe de l'Institut de Technologie de Gebze (Turquie), pour m'avoir accueilli dans son équipe du laboratoire.*

*Je remercie aussi monsieur **Burak OZAR** doctorant à l'institut de Gebze (Turquie), de m'avoir guidée durant mon séjour de stage.*

Mes vifs remerciements également à toute la famille de l'Université Ferhat Abbas Sétif1.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
I. État de l'art de CoFe en couches minces.....	4
I.1 État de l'art de l'alliage CoFe.	5
I.2 Formation d'une couche mince	14
Références bibliographiques	18
II. Généralités sur le magnétisme	25
II.1 Origine du magnétisme	27
II.2 Classification des matériaux magnétiques	28
II.3 Magnétisme des métaux de transitions et leurs alliages	32
II.4 La température de Curie.....	33
II.5 Cycles hystérésis.....	34
II.6 Paramètres influencés par un cycle d'hystérésis.....	35
II.7 Anisotropie magnétique.....	36
II.8 Types de matériaux magnétiques.....	39
Références bibliographiques.	42
III. Procédés d'élaboration et techniques de caractérisations des couches minces.....	44
III.1 Procédés d'élaborations des couches minces.....	46
III.2 Techniques de caractérisation des couches minces.....	58
Références bibliographiques.....	69
IV. Propriétés structurales.....	71
IV.1. Elaboration des échantillons de CoFe.....	73
IV.2. Détermination de la composition chimique et mesure des épaisseurs.....	75
IV.3. Analyse structurale des échantillons CoFe.....	75
IV.4. Paramètres de maille et microdéformation.....	80
IV.5. Taille des grains.....	85
IV.6. Etude morphologique et topographique des surfaces.....	88

Références bibliographiques	96
V. Propriétés magnétiques	100
V.1. Analyse magnétique des films CoFe.....	102
V.2. Cycles d’hystérésis.....	103
V.3. Aimantation à saturation « Ms ».....	103
V.4. Champ coercitif « Hc »	109
V.5. La squareness « S ».....	113
Références bibliographiques	115
CONCLUSION GÉNÉRALE	119

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

À l'échelle mondiale, ces dernières années, l'enregistrement magnétique et la capacité de stockage de l'information avec des tailles très réduites constituent un intérêt majeur dans l'un des domaines de la technologie moderne. L'étude des matériaux magnétiques à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire à l'infiniment petit, donne naissance à des propriétés magnétiques et structurales tout à fait différentes de celles à l'état massif, et conduit à une nouvelle technologie baptisée *nanotechnologie*. Ces nanomatériaux peuvent se présenter sous forme de couches minces, nanoparticules, alliages nanocristallins, poudres nanostructurées, ...

Le fer et le cobalt sont deux éléments chimiques, métaux de transition, classés comme matériaux ferromagnétiques. Ces deux éléments peuvent être mixés avec des petites quantités pour former un alliage CoFe; en déposant ce dernier sur des lames en matière conductrice ou non appelées «substrats», dans des conditions précises et avec différentes techniques d'élaboration, nous permet d'obtenir un alliage sous forme de couches minces, avec de bonnes propriétés magnétiques (forte aimantation à saturation et faible champ coercitif).

Le but de ce travail de thèse est axé sur l'étude de l'influence de la composition chimique du cobalt et de fer sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des couches minces de CoFe déposées sur le silicium orienté parallèlement au plan(111) et sur le verre, élaborées par évaporation sous vide à effet Joule.

Le manuscrit comprend cinq chapitres. Les deux premiers chapitres présentent des notions théoriques de base nécessaires au traitement des résultats expérimentaux.

- ❖ le premier chapitre se divise lui-même en deux parties, l'une présente l'état de l'art de l'alliage CoFe à l'état massif, suivi par des études antérieures réalisés par d'autres chercheurs, sur le composé à l'état de couches minces, l'autre partie illustre les différents mécanismes de formation et de croissance des couches minces.
- ❖ Le deuxième chapitre, présente un aperçu général des notions fondamentales sur le magnétisme, après un bref rappel historique sur la découverte du magnétisme. Ensuite, les différentes classes de matériaux magnétiques (le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le diamagnétisme et le paramagnétisme) seront décrites, ainsi

que les énergies d'anisotropie magnétique (magnétocristalline, de forme et de surface) et les propriétés ferromagnétiques (cycles d'hystérésis, température de Curie, ...).

- ❖ Le troisième chapitre comprend deux sections complémentaires, dans la première nous donnerons un court aperçu sur les différents processus d'élaboration physiques et chimiques des couches minces en détaillant la méthode utilisée pour élaborer nos échantillons qui est l'évaporation sous vide à effet Joule. D'un autre côté, nous allons introduire les techniques de caractérisations structurales et magnétiques utilisés dans cette étude.
- ❖ Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux des propriétés structurales et morphologiques obtenus dans le cadre de cette étude de thèse, après avoir précisé les différentes conditions d'élaboration des couches minces de CoFe déposées sur Si (111) et sur le verre, par l'évaporation sous vide à effet Joule. Nous y exposerons les principaux résultats obtenus par la diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse structurale, la spectroscopie à fluorescence par des rayons X (XRF) pour l'identification des éléments chimiques existants dans les films de CoFe, par le profilomètre mécanique pour les mesures des épaisseurs des films minces. Concernant la morphologie et la topographie des surfaces nous avons utilisé un microscope à force atomique (AFM).
- ❖ Le cinquième chapitre est consacré aux différents résultats magnétiques statiques des films minces $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$, d'épaisseur 150 nm, obtenus dans le cadre de cette étude de thèse. Les mesures des moments magnétiques des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Nous présenterons par la suite, l'influence de la teneur de cobalt Co sur les propriétés structurales (la taille des grains, la microdéformation, la rugosité,...) sur les propriétés magnétiques (aimantation à saturation, champ coercitif, squareness,...), établissant une corrélation entre le magnétisme et la structure cristalline dans les couches minces de CoFe.

Chapitre I

**Etat de l'art des couches minces
de CoFe**

Chapitre I : Etat de l'art des couches minces de CoFe

I. 1. Etat de l'art de l'alliage CoFe

I.1. 1. Diagramme de phases de CoFe

I. 1. 2. Les applications technologiques des alliages CoFe

I.1.3. Travaux antérieurs sur les alliages de CoFe

I. 2 Formation d'une couche mince

I.2.1. La nucléation

I.2.2. La coalescence

I.2.3. La croissance

I.2.3.1. Mode de Volmer-Weber (3D)

I.2.3.2. Mode de Frank-Van-Der Merve

I.2.3.3. Mode de Stranski-Krastanov

Conclusion

Références bibliographiques

Introduction

Ce premier chapitre se divise en deux parties, la première partie présentant les propriétés générales sur l'alliage CoFe à l'état massif, suivie par des travaux antérieurs sur ce matériau au cours des dernières années. La deuxième partie présente les mécanismes de formation des couches minces d'une façon générale, puisque l'objet de l'étude dans cette thèse s'articule sur ce composé sous forme de couches minces.

I.1. Etat de l'art de l'alliage CoFe

Le cobalt et le fer sont deux éléments chimiques qui appartiennent à la famille des métaux de transitions; ce sont des matériaux ferromagnétiques, connus et utilisés depuis l'antiquité. Le fer constitue 5.6 % en masse de la croûte terrestre. La couche électronique externe du fer est ([Ar] 3d⁶ 4s²). Ce dernier cristallise dans une structure cubique centrée (bcc), avec un paramètre de maille $a = 2.8662 \text{ \AA}$ (à 295 K). Son aimantation à saturation est environ 1707 G [1-2]. D'un autre côté, le cobalt cristallise dans une structure hexagonale compacte (hcp) avec les paramètres de maille suivants ($a = 2,51 \text{ \AA}$ et $c = 4,07 \text{ \AA}$). La couche électronique externe du cobalt Co est ([Ar] 3d⁷ 4s²). Son aimantation à saturation est 1400 emu/cm³ à la température ambiante et atteindra 1446 emu/cm³ à 0 K [3]. Plusieurs travaux ont été effectués dans le cadre de l'étude du fer et du cobalt massifs, ainsi que sous forme de couches minces [4-5].

Nous pouvons mixer ces deux éléments chimiques voisins pour former un alliage CoFe. L'alliage est caractérisé par des propriétés magnétiques remarquables qui sont une forte aimantation à saturation et un champ coercitif faible. La figure 1.1 représente la courbe très connue de Slater-Pauling, qui montre l'évolution du moment magnétique

des alliages en fonction du nombre d'électrons de valence par atome. La courbe montre que les alliages de CoFe ont un moment magnétique plus important que celui des alliages binaires à base de fer et à base du cobalt [6]. La courbe montre deux familles d'alliages binaires, les alliages binaires fortement ferromagnétiques avec une pente négative, comme c'est le cas pour le matériau CoFe, et la famille des alliages faiblement ferromagnétiques avec une pente positive (exemple le CoCr) [7].

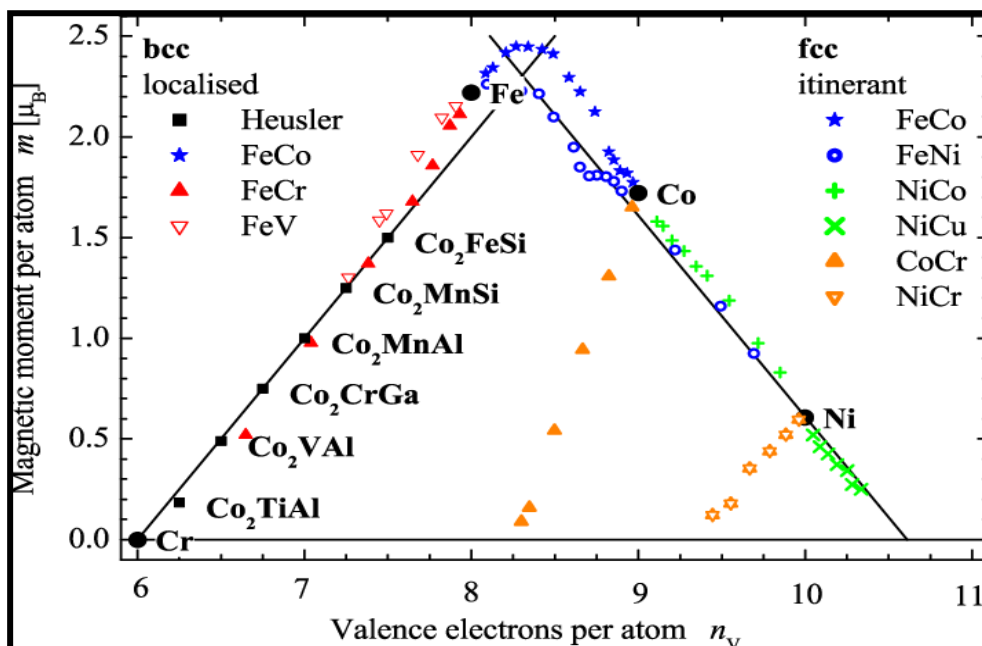


Figure 1.1. Courbe de Slater-Pauling

I.1.1. Diagramme de phases de CoFe

Le diagramme de phases de l'alliage CoFe représenté dans la figure 1.2. montre qu'à haute température ($>1000^\circ C$) le mélange CoFe présente une structure cubique à faces centrées (cfc), appelée phase γ . À des températures plus basses, et jusqu'à 78%

de cobalt, une phase cubique centrée cc (phase α) est observée. À des températures inférieures à 730°, et dans la plage 25 à 70% de la teneur de cobalt, une structure cubique centrée ordonnée (appelée aussi la structure CsCl) de type B2 (*phase α'*) est observée; dans ce cas chaque atome se place préférentiellement à côté d'un atome de nature différente (par exemple à la composition équiatomique, un atome de fer est placé au centre de la maille et les atomes du cobalt placés aux sommets) [8]. À des températures très élevées, la structure devient désordonnée de type A2 (phase δ), les atomes se plaçant indifféremment sur les différents sites de la maille.

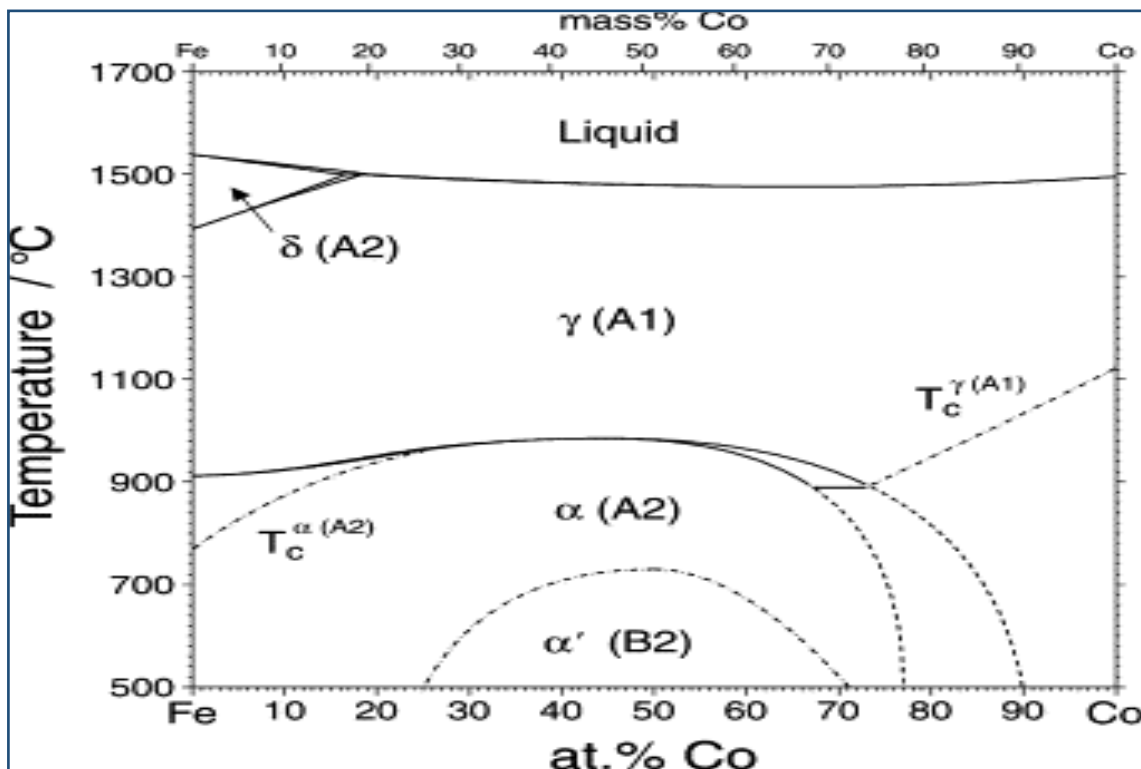


Figure I.2. Diagramme de phases du système CoFe à l'équilibre thermodynamique

I.1.2. Les applications technologiques des alliages CoFe

Les alliages CoFe sont des matériaux ferromagnétiques doux, connus et utilisés depuis des années. Ils sont utilisés dans les pièces polaires des électroaimants, dans les lentilles de focalisation de faisceau pour les microscopes électroniques et dans les moteurs, les générateurs et les transformateurs d'aéronefs, l'aimantation à saturation et la température de Curie étant élevées [10]. On les trouve également dans les supports de stockages magnétiques, les inductances magnétiques et les dispositifs à micro-ondes [11]. Aussi, ils sont largement utilisés dans les roulements électroniques et les générateurs de moteurs d'avion [12], ainsi que dans les têtes de lecture/écriture à enregistrement magnétique à très grande échelle. De plus, l'alliage CoFe a également été intégré dans des dispositifs micro-électromécaniques tels que les capteurs, les micro-actionneurs et les micromoteurs [13-14]. Une augmentation de la densité d'enregistrement des informations nécessite une compréhension fondamentale des interactions magnétostatiques dans les films minces de CoFe utilisés dans les différents dispositifs, tels que les dispositifs à vanne de spin et la spintronique [15-17].

I.1.4 Travaux antérieurs sur les films minces de CoFe

Plusieurs travaux de recherche sur les alliages à base de fer et de cobalt ont été effectués ces deux dernières décennies [18-19].

Les alliages CoFe occupent une place privilégiée dans la recherche, soit à l'état massif, nanoparticules ou sous forme de couches minces.

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser l'alliage CoFe, citons la pulvérisation magnétron par Giannopoulos et al. en 2015 [20], ainsi que par Zhong et al. en 2014 [21]. Citons aussi l'électrodéposition par Zarpellon et al. en 2007 [22] et par Derang Cao et al. en 2016 [11]. Dans ce paragraphe, nous allons présenter quelques travaux publiés sur cet alliage, de façon annuelle progressive, élaboré avec différentes méthodes et mettant l'accent sur l'effet d'une gamme de paramètres tels que l'effet des substrats, des épaisseurs, de la composition chimique...

En 2000, N.X.SUN et S.X. WANG ont élaboré des multicouches de CoFeN par pulvérisation cathodique. Les films montrent une texture cristalline avec une phase bcc, exhibant un pic de Bragg (110) situé à $2\theta = 45^\circ$, l'aimantation à saturation des couches étant aux alentours 24.5 kG, comparable à celle de CoFe à l'état massif, ce qui confirme que les films sont des matériaux ferromagnétiques doux [23].

En 2007, Zarpellon et ses collègues ont élaboré des couches minces de CoFe déposées sur Si(111) par électrodéposition avec de faibles proportions de cobalt, inférieures à 10%, et ont étudié leurs propriétés structurales, morphologiques et magnétiques. Les films montrent également une texture cristalline avec une phase bcc, exhibant un pic de Bragg (110) situé à $2\theta = 45^\circ$ [22].

En 2009, Furkan Bulut et collaborateurs ont étudié les propriétés structurales des couches minces de CoFe déposées sur le tungstène W(110), avec un microscope électronique à transmission de haute résolution (HRTEM). Le paramètre de maille de

Fe, correspondait très bien aux résultats théoriques. Une structure CsCl était observée pour l'alliage CoFe, par le HRTEM [24].

En 2010, Maeda et al. ont élaboré des couches minces de $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$, de haute qualité, déposés sur Si(111) par épitaxie par jet moléculaire, à basse température entre 60 et 300°C. Les épaisseurs des couches sont comprises entre 10 et 50 nm. Dans ces conditions de travail ces chercheurs ont enregistré une aimantation à saturation proche de 85% de celle de CoFe à l'état massif [25]. Dans la même année, Peng Doug Liang et al. ont fabriqué des couches de CoFe par pulvérisation cathodique. Ensuite, ils ont étudié leurs propriétés structurales et magnétiques. Ils ont reporté que les films de $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($0.3 < x < 0.4$) sont caractérisés par de larges anisotropies magnetocristalline et magnétostrictive [26].

En 2011, Ch. LIN et al. ont fabriqué des couches de Co et de CoFe déposés sur Si(100), par pulvérisation cathodique et ont étudié leurs propriétés structurales, morphologiques et magnétiques. Les mesures de L-MOKE montrent des cycles d'hystérésis carrés pour les films de CoFe, la squareness des films augmentant avec l'augmentation de la teneur de cobalt jusqu'à 0.9. Le champ coercitif dans les films est faible. Les films sont donc ferromagnétiquement doux [27].

En 2014, Bourzami et al. ont élaboré des films minces de CoFe, déposés sur Si(100) et sur le verre, par évaporation sous vide. Ils ont trouvé que tous les films présentent une texture cristalline, avec des pics hkl (110) et (211), la taille des grains et le paramètre de maille variant avec la composition chimique des éléments. La résistivité électrique

des films montre un comportement oscillatoire en fonction de la composition chimique des films. Tous les films présentent une anisotropie dans le plan sans direction préférentielle. L'aimantation à saturation et le champ coercitif varient avec la composition chimique [28]. Dans la même année, A.S. Kamzin et collaborateurs ont fabriqué des couches minces de CoFe par pulvérisation magnétron à haute fréquence. Ensuite, ils ont étudié l'influence des épaisseurs qui varient entre 55 et 550 nm et de quelques éléments non ferromagnétiques (Al, O et N) sur les propriétés magnétiques et structurales des films minces de l'alliage CoFe. Ils ont trouvé que tous les films présentent un seul pic (110) situé à $2\theta = 45^\circ$ pour $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{70}$, CoFeAlO et même pour CoFeAlON, et que l'intensité de ce pic augmente avec l'augmentation de l'épaisseur [15].

En 2015, Giannopoulos et al. ont élaboré des couches minces de CoFe dopé en carbone par épitaxie par jet moléculaire et ils ont étudié leurs propriétés structurales et magnétiques. À des fortes proportions, supérieures à 20%, il n'y a aucun effet du carbone. À des faibles proportions, et pour des épaisseurs des films supérieures à 10 nm, une petite fraction de carbone occupe des sites le long de l'axe z, ce qui provoque une contrainte de 1%. Une anisotropie magnétique est observée dans les films très minces [20].

En 2016, Derang Cao et collaborateurs ont élaboré des couches minces de CoFe par électrodéposition et ils ont étudié leurs propriétés magnétiques en fonction de l'épaisseur. Les valeurs des épaisseurs varient entre 82 et 1756 nm. Une anisotropie

magnétique dans le plan, estimée par la technique de résonance ferromagnétique, a été observée. L'anisotropie magnétique et l'aimantation à saturation varient avec l'épaisseur [11]. Dans la même année, Mei Liu et collaborateur ont fabriqué, par pulvérisation magnétron et la méthode sol-gel, des films minces nano composites de FeCo/SiO₂ avec une sous couche de Al/Si(100). Ils ont trouvé que tous les échantillons montrent deux pics de diffraction (110) et (200), situés successivement à $2\theta = 45^\circ$ et à $2\theta = 65^\circ$, avec une orientation préférentielle de texture (200). Cette dernière devient plus intense quand l'épaisseur de l'Aluminium est de l'ordre de 3 nm, épaisseur où la taille des grains atteint sa valeur minimale. Tous les films présentent une grande aimantation à saturation et un faible champ coercitif, ce qui est le cas idéal des propriétés magnétiques dans les matériaux ferromagnétique doux [16].

En 2017, Akhilesh Kr. Singh et Jen-Hwa Hsu ont élaboré des films minces de CoFe déposés sur l'oxyde de silicium, par pulvérisation cathodique. Ensuite, ils ont appliqué aux films minces obtenus un recuit à différentes températures ($T_A = 200^\circ\text{C}$, 250°C , 300°C , 350°C , 400°C et 450°C), pour voir l'effet de ce dernier sur les propriétés structurales et magnétiques des couches minces de CoFe. Ils ont trouvé que l'injection des sous-couches de Ta aux films CoFe peut supprimer l'anisotropie magnétocristalline de CoFe, ce qui augmente la coercivité dans le plan des films. La taille des grains dépend fortement de la température et de la sous couche de Ta [29].

En 2018, Alan M. P. Sakita et al. ont fabriqué des matériaux de CoFe par électrodéposition. Ils ont trouvé que tous les films présentent trois pics de Bragg situés exactement à $44,95^\circ$, $65,5^\circ$ et $82,9^\circ$ avec une phase cubique α -CoFe [30]. Dans la

même année, Hanlu Zhang et ses collaborateurs ont étudié l'influence du champ magnétique élevé appliqué sur des films minces de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$, à l'ambient. Les résultats montrent que l'aimantation à saturation des films minces de CoFe sous un champ magnétique extérieur de 7T, atteint une valeur égale à 2,43 T, très proche de la valeur théorique 2,45 T [31]. Yahui Zhang et Douglas G. Ivey ont élaboré aussi des couches minces de CoFe par électrodéposition dans la même année et étudié leurs propriétés magnétiques. Pour cela, ils ont trouvé que les valeurs expérimentales de l'aimantation à saturation dans les films oscillent entre 1,91 et 2,04 T [32]. Thanakrit Chotibhawaris et collaborateurs ont étudié l'influence de la température sur les propriétés microstructurales et magnétiques des films de l'alliage CoFe en fonction de la composition chimique, dans la même année 2018. Les résultats montrent que le recuit thermique a un effet très important sur la coercivité, probablement en raison de l'influence de la rugosité de surface et de l'anisotropie uniaxiale des films. Par contre, l'aimantation à saturation est peu sensible au traitement thermique et est contrôlée essentiellement par la composition chimique des constituants [33].

En 2019, Maeda et al. ont utilisé une cellule de Knudsen pour co-évaporer le cobalt et le fer par épitaxie par jet moléculaire (LT-MBE) à une température de 60°C. Ils ont estimé la valeur de l'aimantation à saturation des couches minces de $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40}$ à 1600 emu/cm³, comparable aux résultats théoriques [34]. En 2019 également, A. Melloul et A. Kharmouche ont fabriqué des couches minces de CoFe déposées sur Si(111) et sur le verre par évaporation sous vide à effet Joule. Les conditions de travail

et les résultats expérimentaux obtenus seront discutés en détail dans les chapitres IV et V [35].

I. 2. Formation d'une couche mince

Les premières recherches sur l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique, autrement dit sous forme de couches minces, ont été débutées la première fois dans les laboratoires Cavendish en Angleterre vers les années 1920 [36]. Un nombre suffisant d'atomes ou de molécules se condensent sur un substrat pour former une couche mince dont l'épaisseur est fortement réduite, de l'ordre du micron ou du nanomètre. En d'autres termes, c'est un revêtement du substrat qui va engendrer des modifications sur les propriétés de ce dernier. Les différentes propriétés physiques ou chimiques d'une couche mince changent selon la méthode et les conditions d'élaboration de celle-ci. Le mécanisme de la formation d'une couche mince se fait en trois étapes : la nucléation, la coalescence et la croissance.

I.2.1 La nucléation

La nucléation est un phénomène thermodynamique entre le substrat et les adsorbats selon l'énergie cinétique des atomes à déposer venant de la source. Une partie des atomes va diffuser sur la surface de substrat pour former des adatoms qui vont interagir entre eux pour former des germes. La deuxième partie des atomes ayant une énergie cinétique suffisante va s'éjecter du substrat (ré-évaporation). Une illustration est présentée sur la figure I.3. Les germes formés à la surface du substrat vont continuer à croître pour former des îlots ou amas [37].

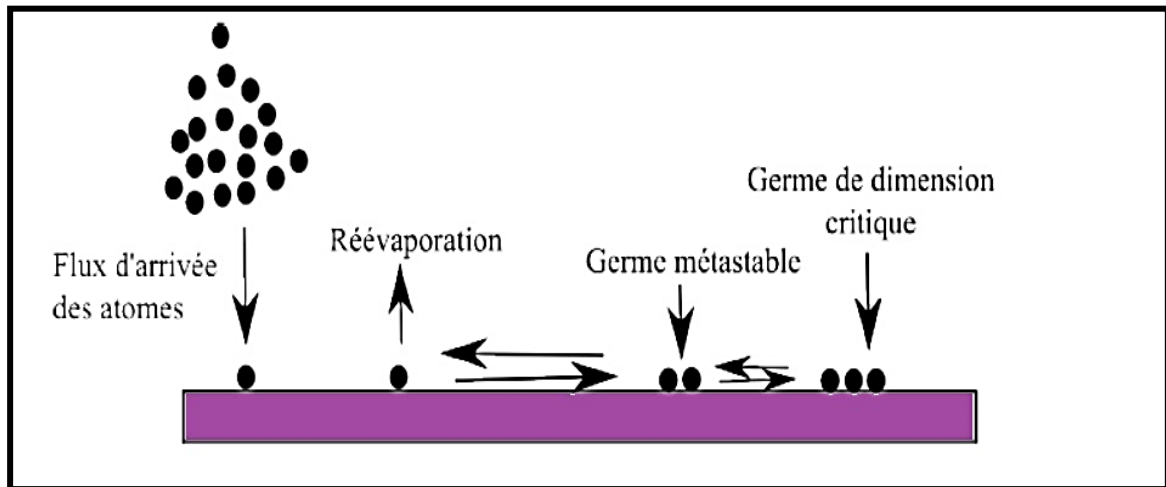


Figure I.3. Mécanisme de nucléation des couches minces

I.2.2. La coalescence

Juste après la nucléation vient l'étape de la coalescence qui représente la possibilité de réunir les germes formés à la surface du substrat par le phénomène de la nucléation en tenant compte d'un minimum d'énergie superficielle, dont illustration sur la figure I.4.

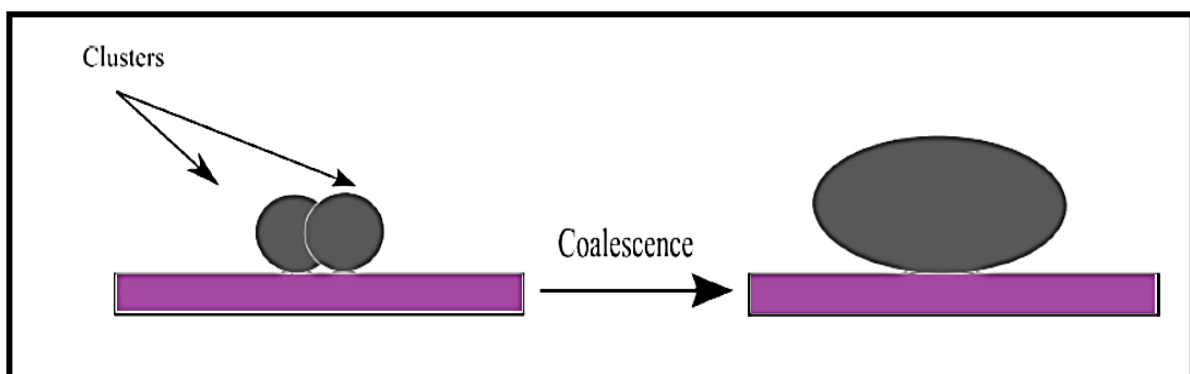


Figure I.4. Mécanisme de coalescence des couches minces

I.2.3. La croissance

La croissance représente le grossissement cristallin des germes par addition de nombreux atomes de métal sur le substrat. Il existe trois modes fondamentaux pour former une couche mince selon le type de liaison dominant dans la croissance. Ce sont le mode de croissance d'îlots (3D) appelé aussi mode de Volmer-Weber, le mode de croissance couche par couche (2D) appelé mode de Frank-Van-Der Merwe et le mode mixte, 2D et 3D simultanément, appelé mode de Stranski-Krastanov. Ces trois modes de croissance sont décrits sur la figure I.5.

I.2.3.1. Mode de Volmer-Weber (3D)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'énergie de liaison métal-substrat est faible devant l'énergie de liaison métal-métal. Les germes obtenus par la nucleation vont continuer à croître pour former une couche mince contenant des îlots en 3D.

I.2.3.2. Mode de Frank-Van-Der Merwe (2D)

Dans ce mode de croissance, l'énergie de liaison métal-substrat est plus forte devant l'énergie de liaison métal-métal. La croissance est bidimensionnelle et se fait couche par couche (2D).

I.2.3.3. Mode de Stranski-Krastanov

Ce mode de croissance représente la combinaison entre les deux premiers modes, 2D et 3D. Le dépôt commence d'abord par la formation de quelques monocouches complètes en 2D, suivi par la croissance en mode 3D.

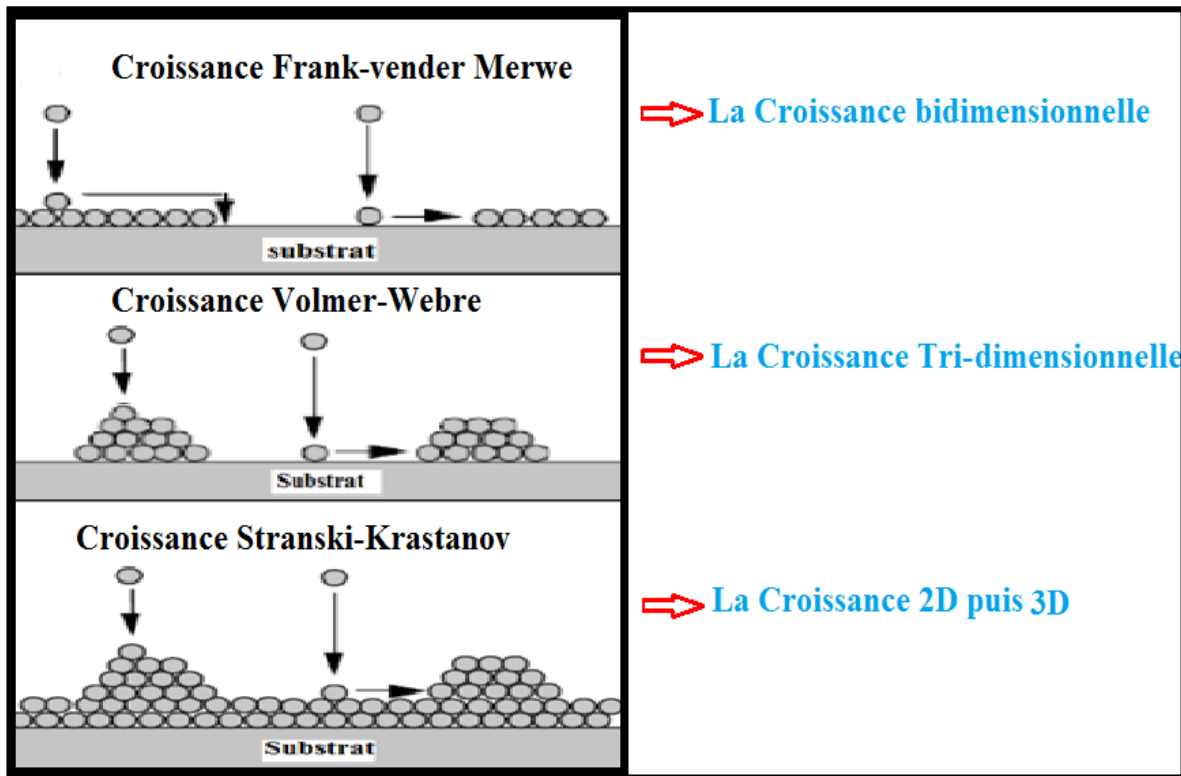


Figure I.5. Les trois modes de croissance de couches minces

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé quelques propriétés magnétiques de l'alliage CoFe mettant en exergue la forte aimantation à saturation et le faible champ coercitif. Ensuite, nous avons passé en revue le champ d'application de ce composé dans le domaine technologique. Aussi, nous avons résumé les résultats de plusieurs études antérieures sur cet alliage. Finalement, nous avons introduit les différents mécanismes de formation des couches minces, à savoir le mode de Volmer-Weber, celui de Frank-Van-Der Merwe et enfin celui de Stranski-Krastanov.

Références bibliographiques

- [1] W. Pepperhoff, M. Acet, *Constitution and Magnetism of Iron and its Alloys*, Springer, 2001.
- [2] I. Bensehil, *Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2016.
- [3] M. Tinouche, *Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2015.
- [4] I. Bensehil, A. Kharmouche, A. Bourzami, *Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Fe Thin Films*, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **30**(2017)795-799.
- [5] M. Tinouche, A. Kharmouche, B. Aktaş, F. Yildiz, *Magnetic and Structural Properties of Co Thin Films Evaporated on GaAs Substrate*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **28**, 921-925 (2015)
- [5] Rajat K. Roy, Ashis K. Panda and Amitava Mitra, *Alloy Development through Rapid Solidification for Soft Magnetic Application*, New chapter, Intech Open <http://dx.doi.org/0.5772/60772>
- [6] Etienne du Tremolet de Lacheisserie, *Magnétisme : Fondaments*, EDP Sciences, 2000. T
- [7] I. Djouada, *Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2012.
- [8] A. Guittoum, *Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2008.
- [9] R. S. Sundar and S. C. Deevi, *Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing and properties*, International Materials Reviews **50**, 157-192, (2005)

- [10] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, IEEE press, 2009.
- [11] Derang Cao, Xiaohong Cheng, Hongmei Feng, Chendong Jin, Zengtai Zhu, Lining Pan, Zhenkun Wang, Jianbo Wang, Qingfang Liu, *Investigation on the structure and dynamic magnetic properties of FeCo films with different thicknesses by vector network analyzer and electron spin resonance spectroscopy*, Journal of Alloys and Compounds **688**, 917-922. (2016)
- [12] Hua-Qiang Wu. Pin-Shi Yuan. Hong-Yan Xu. Dong-Mei Xu. Bao-You Geng. Xian-Wen Wei, *Controllable synthesis and magnetic properties of Fe-Co alloy nanoparticles attached on carbon nanotubes*, Journal of Material Science **41**, 6889–6894, (2006)
- [13] B.Q. Geng, Y.Q. Ma, M.Wang, Z.L. Ding, W.H. Song, B.C. Zhao, *Magnetic/Magnetostrictive Properties Together with Resistivity and Corrosion Behaviors of CoFe₂ and Its Composite with CoFe₂N*, Journal of Materials Science & Technology **33**, 744-750, (2017).
- [14] N.M. Nik Rozlin, A.M. Alfantazi, Journal of Applied Electrochemistry **43** 721–734, (2013).
- [15] A.S. Kamzin, Fulin Wei, V. R. Ganeev, A. A. Valiullin, L. D. Zaripova, and L.R. Tagirov, *Influence of the Film Thickness and Additional Elements (Al, O, and N) on the Properties of FeCo Film Structures*, Physics of the Solid State **56**, 948–954, (2014)

- [16] Mei Liu, Lijia Shi, Ming Lu, Shichong Xu, Li Wang, Haibo Li, *Enhanced (200) Orientation in FeCo/SiO₂ Nanocomposite Films by Sol-Gel Spin-Coating on Al Under layer*, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **29**, 835–838, (2016)
- [17] N. V. S. S. Seshagiri, Rao.V.Satya, Narayana Murthy, The Indian Institute of Metals IIM, DOI [10.1007/s12666-017-1050-9](https://doi.org/10.1007/s12666-017-1050-9), (2017)
- [18] Kharmouche. A, Djouada. I, *Structural studies of evaporated Co_xCr_{1-x}/Si (1 0 0) and Co_xCr_{1-x}/glass thin films*, Applied Surface Science **254**, 5732–5735 (2008).
- [19] 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*, Physica B. **441**, 47–53, (2014).
- [20] G. Giannopoulos, L. Reichel, A. Markou, W. Wallisch, M. Stöger-Pollach, I.Panagiotopoulos, V. Psycharis, S. Fähler, J. Fidler, D. Niarchos, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **393**, 479-483, (2015)
- [21] Y. Zhang, D.G. Ivey, *Electrodeposition of nanocrystalline CoFe soft magnetic thin films from citrate-stabilized baths*, Materials Chemistry and Physics **204**, 171–178 (2018)
- [223] J. Zarpellon, H.F. Jurca, N. Mattoso, J.J. Klein , W.H. Schreiner , J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, D.H. Mosca, Journal of Colloid and Interface Science **316**, 510–516, (2007)

- [23] N. X. Sun and S. X. Wang. *Soft High Saturation Magnetization ($Fe_{0.7}Co_{0.3})_{1-x}N_x$ Thin Films for Inductive Write Head*, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS **36**, 2506-2508, SEPTEMBER 2000.
- [24] Furkan Bulut, Wolfgang Rosellen, Mathias Getzlaff, *Structural properties of size-selected FeCo nanoparticles deposited on W (110)*, Applied Physics A**97**. 185–189, (2009)
- [25] Y. Maeda, K. Hamaya, S. Yamada, Y. Ando, K. Yamane, M. Miyao, High-quality epitaxial CoFe/Si(111) Heterostructures fabricated by low-Temperature molecular beam epitaxy, Applied Physics Letters**97**, 192501 (2010).
- [26] Peng Dong Liang, Wang Xuan, Wang Wei, Yue GuangHui, Chen Yuan Zhi, Hihara Takehiko & Sumiyama Kenji, *High-frequency magnetic characteristics of Fe-Co-based nanocrystalline alloy films*, Science China Technological Sciences **53**.1501–1506, (June 2010)
- [27] C.H. Lin , W.H. Chen , J.S. Tsay , I.T. Hong , C.H. Chiu , H.S. Huang, *Structures and magnetic properties of Co and CoFe films prepared by magnetron sputtering*, Thin Solid Films**519**, 8379–8383, (2011).
- [28] A. Bourzami, N. Guebli, A. Guittoum, N. Guechi, and O. Lenoble, *Study of Structural, Electrical, Magnetic and Magneto-optic Properties of Coevaporated Fe_xCo_{1-x} Thin Films*, SENSOR LETTERS **12**, 1–5, (2014).
- [29] Akhilesh Kr. Singh, Jen-Hwa Hsu, *Effect of heat treatment on interface driven magnetic properties of CoFe*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **432**, 96 -101, (2018)

- [30] Alan M.P. Sakita, Rodrigo Della Noce, Elisa Vallés, Assis V. Benedetti. *Pulse electrodeposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction*, Applied Surface Science **434**, 1153–1160, (2018)
- [31] Hanlu Zhang, Xianwu Tang, Renhuai Wei, Shunjin Zhu, Jie Yang, Wenhai Song, Jianming Dai, Xuebin Zhu, Yuping Sun, *Microstructure refinement and magnetization improvement in CoFe thin films by high magnetic field annealing*, Journal of Alloys and Compounds **729**, 730 -734, (2017)
- [32] Yahui Zhang and Douglas G. Ivey, *Electrodeposition of nanocrystalline CoFe soft Magnetic thin films from citrate-stabilized baths*, Materials Chemistry and Physics **204**, 171-178, (15 January 2018).
- [33] Thanakrit Chotibhawarisa, Tachai Luangvaranuntb, Pongsakorn Jantaratanapeuc, Yuttanant Boonyongmaneeratd, *Effects of thermal annealing on microstructure and magnetic properties of electrodeposited Co-Fe alloys*, Intermetallics **93**, 323-328, (2018)
- [34] Y. Maeda, S. Yamada, T. Murakami, K. Yamane, K. Hamaya, M. Miayo, *High-quality ferromagnetic CoFe/Si contacts for Spin-transistor application*, ENCON 2010-IEEE Region 10 Conference. pp. 1872-1874.
- [35] A. Melloul and A. Kharmouche, *Synthesis and magnetic properties of Co_xFe_{100-x} thin films thermally evaporated onto Si (111) substrate*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **30**, 13144-13150, (2019).

[36] Milton Ohring, *The materials science of thin films*, Academic press, 1992.

[37] Aimé RICHARDT et Isabelle RICHARDT, *Les évaporations sous vide*, Edition
IN FINE, France, 2000.

Chapitre II

Généralités sur le magnétisme

Chapitre II : Généralités sur le magnétisme

Introduction

II. 1. Origine du magnétisme

II. 2. Classification des matériaux magnétiques

II.2.1. Le diamagnétisme

II.2.2. Le paramagnétisme

II. 2.3. Le ferromagnétisme

II. 2.4. L'antiferromagnétisme

II.2.5. Le ferrimagnétisme

II. 3. Magnétisme des métaux de transition et leurs alliages

II. 4. La température de Curie

II. 5. Cycles d'hystérésis

II. 6. Paramètres extraits du cycle hystérésis

II. 7. Anisotropie magnétique

II. 7. 1. Anisotropie magnéto-cristalline

II.7. 2. Anisotropie de forme

II. 7. 3. Anisotropie de surface

II.8. Type de matériaux magnétiques

Conclusion

Références bibliographiques

Introduction

Il y a très longtemps, dans la civilisation Grecque, les gens ont observé que certains corps attiraient le fer : ce sont des aimants permanents [1]. La boussole, première application du magnétisme, découverte par les arabes et les chinois, est expliquée par Gilbert au 16^{ème} siècle avec la découverte du champ magnétique terrestre [2]. Par la suite, Oersted a découvert la relation importante entre le courant électrique et le champ magnétique en 1820. Au 20^{ème} siècle, le phénomène du magnétisme a été étudié théoriquement par plusieurs chercheurs (Gauss, Maxwell, Faraday...) [3]. Le magnétisme touche plusieurs branches dans notre vie courante, allant de l'étude du magnétisme des roches (paléomagnétisme), passant par l'étude du magnétisme médical dont la première utilisation en Chine, l'étude des nouveaux matériaux désordonnés (fines particules, quasi-cristaux,...) et ordonnés comme les monocristaux, allant aux matériaux de très basse dimensionnalité tels que les couches minces [4]. Le magnétisme est une branche de la physique qui étudie les propriétés magnétiques de la matière, soit à l'état massif, soit à l'infiniment petit dans les couches minces. Les alliages des couches minces magnétiques présentent une très grande importance dans la technologie moderne comme le stockage de l'information. Dans cette section, nous allons présenter quelques notions théoriques sur le magnétisme, dont nous aurons besoin dans le dernier chapitre de ce travail, à savoir les différentes classes de matériaux magnétiques, les différentes énergies d'anisotropie magnétique ainsi que les cycles d'hystérésis, la température de Curie...

II.1. Origine du magnétisme

Le moment magnétique orbital μ_l et le moment magnétique de spin μ_s sont les deux contributions d'où résulte le moment magnétique élémentaire d'un atome μ_m . Le moment magnétique orbital est associé au mouvement rotationnel de l'électron sur son orbite autour du noyau [5-6] ; le mouvement de cet électron se comporte comme une spire circulaire parcourue par un courant I [2] (figure II.1).

$$\mu_{atome} = \mu_l + \mu_s \quad (1)$$

Le magnétisme dans la matière condensée résulte donc d'une interaction de couplage spin-orbite $E_{S,L}$ pour donner un moment magnétique μ_m par un alignement des moments orbitaux parallèlement aux moments de spin. Le magnéton de Bohr μ_B , représente l'ordre de grandeur du moment magnétique atomique μ_{at} [7] :

$$\mu_B = \frac{e h}{4\pi m} \quad (2)$$

où e représente la charge de l'électron ($1,6 \times 10^{-19} C$)

h est la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} J.s$)

m est la masse de l'électron ($9,11 \times 10^{-31} kg$)

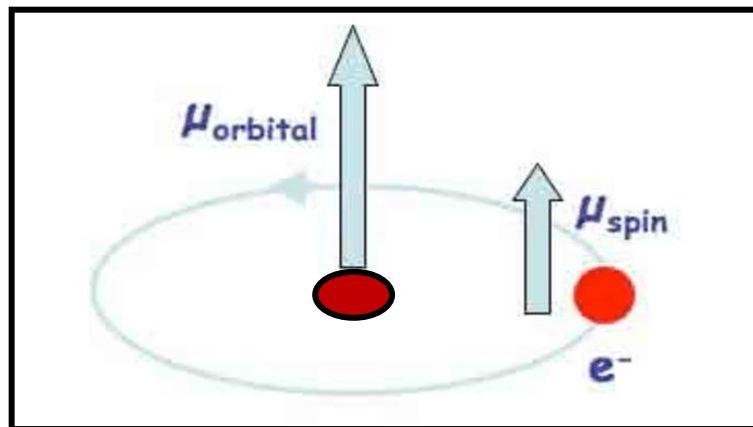


Figure II. 1 Mouvement de l'électron autour du noyau

II.2. Classification des matériaux magnétiques

Les électrons dans la matière font un mouvement naturel autour du noyau. Soit à l'état massif ou bien à l'infiniment petit, la matière présente des propriétés magnétiques, selon la nature diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique. Ces quatre classes de matériaux sont précisées entre les années 1859 et 1906, par l'expérimentateur Pierre Curie [4].

II.2.1. Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété de toute la matière, souvent négligeable à cause de son très faible effet. Lorsque nous appliquons un champ magnétique extérieur H , ce dernier va induire un mouvement supplémentaire des électrons dans la matière, un courant électrique va être induit et produire un moment magnétique qui s'oppose au champ magnétique appliqué H (figure II.2). Par ailleurs, les substances diamagnétiques sont caractérisées par une petite susceptibilité négative indépendante de la température [8]. Parmi les substances diamagnétiques nous citons :

- ✓ Les gaz rares monoatomiques : He, Ne, Ar, ...
- ✓ Les gaz polyatomiques : H_2 , N_2 , ...
- ✓ Les solides ioniques : NaCl [5, 9].

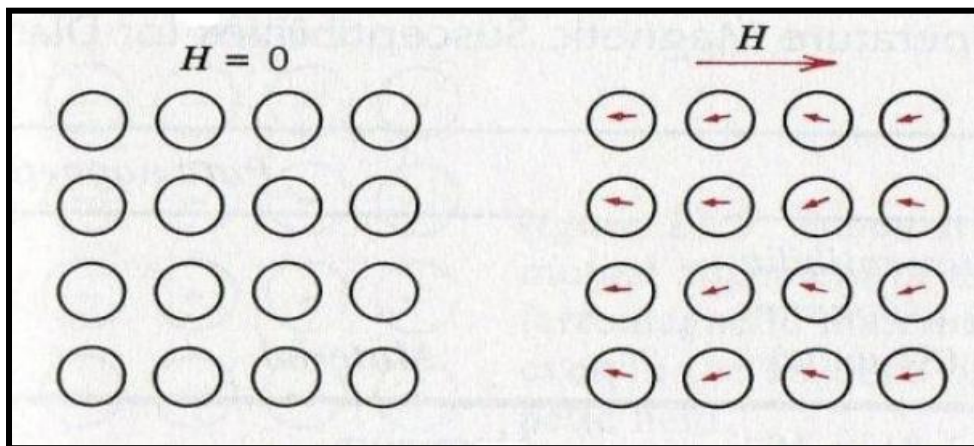


Figure II.2. Schéma illustratif du diamagnétisme

II.2.2. Le paramagnétisme

La théorie statistique classique du paramagnétisme était établie par Paul Langevin entre 1872 et 1946 [4]. Les atomes libres des substances paramagnétiques possèdent des moments magnétiques permanents, orientés librement dans n'importe quelle direction. Ces moments magnétiques n'interagissent pratiquement pas entre eux. Les corps paramagnétiques sont caractérisés par une aimantation nulle $M = 0$, qui représente le moment magnétique par unité de volume, en absence de champ magnétique appliqué H [10]. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur appliqué H , les moments vont s'aligner suivant ce dernier et nous aurons donc une aimantation non nulle $M \neq 0$ et une susceptibilité positive qui dépend de la température selon la loi de Curie (l'inverse de la susceptibilité initiale χ varie proportionnellement à la température) (Figures II.3 et II.4) [2].

Exemples de substances paramagnétiques :

- Les cristaux possédant un nombre impair d'électrons
- Les actinides
- Les métaux alcalinoterreux (Ba, Ca,)
- L'aluminium Al, le tungstène W, le magnésium Mg et le sodium Na.

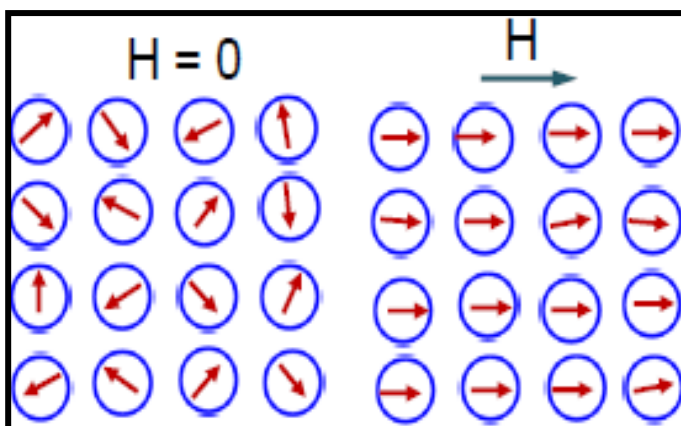


Figure II.3. Schéma illustratif du paramagnétisme

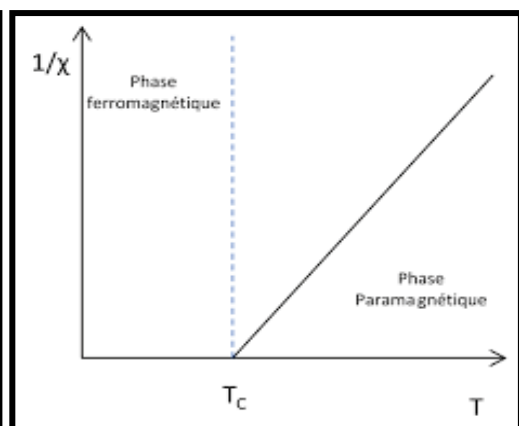


Figure II.4. Variation thermique de $1/\chi$

II.2.3. Le ferromagnétisme

Une substance est dite ferromagnétique lorsque les moments magnétiques des atomes voisins sont parallèles (figure II.6). Des interactions d'échange sont à l'origine de l'alignement des moments magnétiques (champs moléculaires, postulat de Pierre Weiss en 1907 [5]). Les corps ferromagnétiques sont caractérisés par une aimantation spontanée M , qui atteint sa valeur maximale M_0 à une température nulle. Cette aimantation spontanée existe toujours même en absence de champ magnétique appliqué $H=0$. Les substances ferromagnétiques sont caractérisées aussi par une température caractéristique, dite température de Curie T_c ; à cette température la susceptibilité magnétique devient infinie (figure II.5). L'aimantation spontanée M existe au-dessous de cette température. Sous l'action d'un champ magnétique appliqué H , un matériau ferromagnétique acquiert généralement une forte aimantation. Nous pouvons citer comme exemple de matériaux ferromagnétiques, les métaux de transition : le fer, le cobalt, le nickel et leurs alliages.

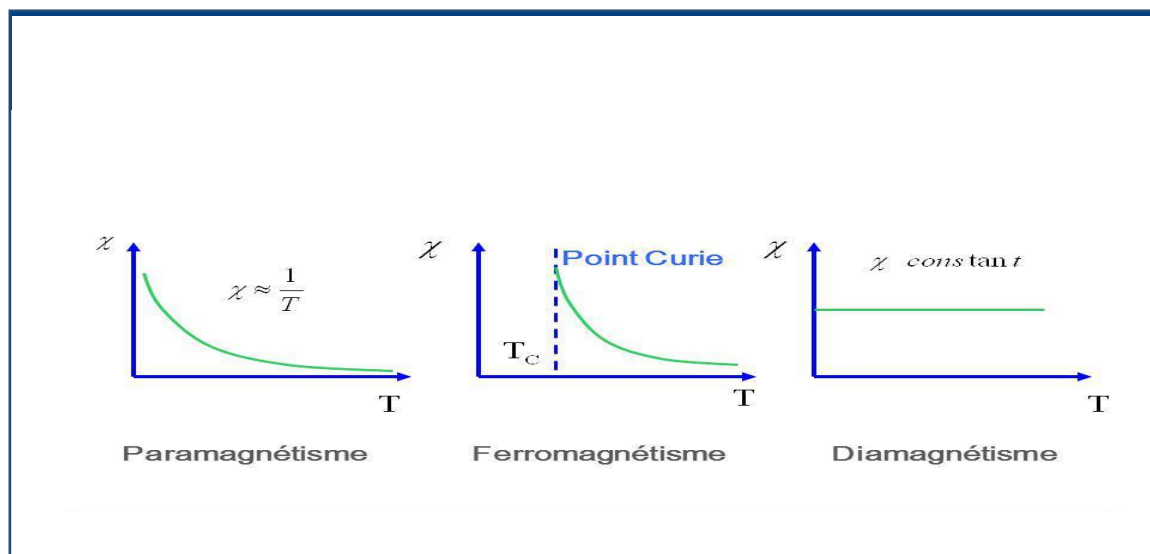


Figure II.5. Variation thermique de la susceptibilité χ

II. 2.4. L'antiferromagnétisme

La théorie de l'antiferromagnétisme a été proposée la première fois par Louis Néel, en 1936, lui qui a obtenu le prix Nobel en Physique en 1970[4]. Le monoxyde de manganèse MnO était le premier matériau antiferromagnétique découvert par Bizette et Tsai en 1937[4]. Une substance est dite antiferromagnétique quand les moments magnétiques voisins sont arrangés de façon antiparallèle, l'interaction d'échange est négative, les modules de ses moments magnétiques sont égaux, et l'aimantation totale sera donc nulle (Figure II.6).

II.2.5. Le ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques sont similaires aux matériaux antiferromagnétiques dans l'arrangement antiparallèle des moments magnétiques voisins, avec des atomes différents tout simplement (figure II.6). Il existe une aimantation spontanée non nulle, au-dessous de la température de Curie T_c .

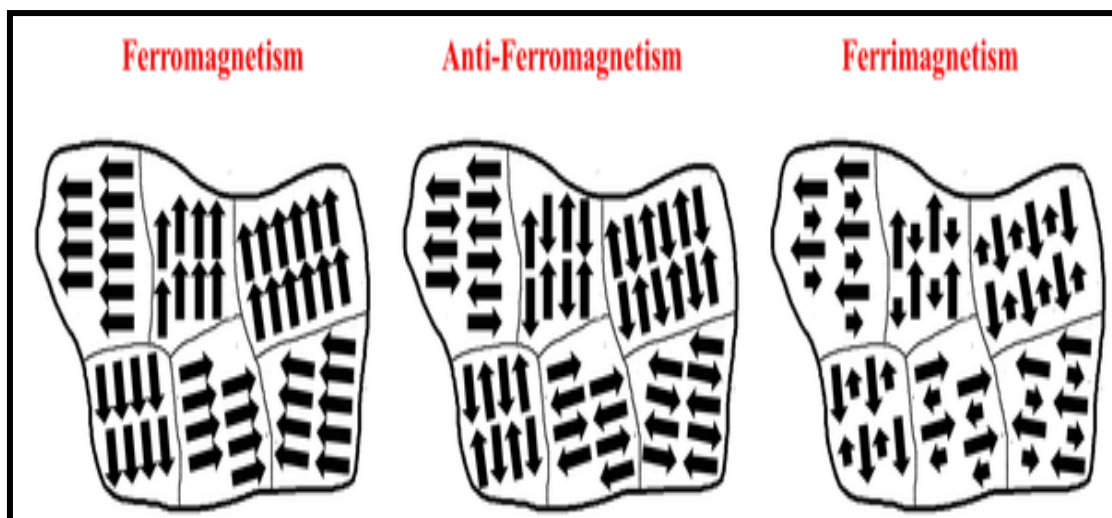


Figure II.6. Arrangement des moments magnétiques dans les substances ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques

II. 3. Magnétisme des métaux de transition et leurs alliages

Les métaux de transition et leurs alliages appartiennent à la famille des matériaux ferromagnétiques. Ils occupent la série 3d dans le tableau périodique (figure II.7). Ils possèdent une couche électronique externe incomplète, la couche 3d des métaux de transition [6]. Les interactions d'échange sont très importantes et directes et assurent l'alignement des moments magnétiques, d'où l'Hamiltonien s'écrit par la relation (3) [11]. Ces interactions d'échange (champ moléculaire), introduites par Weiss en 1907 et mis en évidence par W. Heisenberg en 1928. Le ferromagnétisme des trois premiers métaux de transition (Co, Fe et Ni) est interprété par le magnétisme itinérant, ce dernier est expliqué par la théorie des bandes.

$$H = -J \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3)$$

J indique l'intégrale d'échange. Le signe de cette intégrale définit l'orientation des spins \vec{S}_i et \vec{S}_j . Lorsque J est positif, l'ordre est ferromagnétique, comme c'est le cas pour le fer et le cobalt, sinon il est antiferromagnétique. \vec{S}_i et \vec{S}_j , sont les moments de spins des sites atomiques voisins i et j .

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'une substance ferromagnétique a un moment magnétique résultant non nul même en l'absence d'un champ magnétique H appliqué, c'est à dire une aimantation spontanée M . cette aimantation est donnée par la relation (4).

$$M = \mu_B \Delta N \quad (4)$$

μ_B représente le magnéton de Bohr et ΔN est la différence de population des spins électroniques.

$$\Delta N = (N_{up} - N_{down}) \quad (5)$$

Les valeurs du moment magnétique des trois premiers métaux de transition sont $2.2 \mu_B$ pour le fer, $1.72 \mu_B$ pour le cobalt et $0.61 \mu_B$ pour le nickel [12].

Les masses atomiques entre parenthèses sont celles de l'isotope le plus stable ou le plus commun.

Tableau Périodique Copyright du design et interface © 1997 Michael Dayah | Ptable.com Dernière mise à jour 16 juin 2017

1	2																	2
1	H																	He
	Hydrogène																	Hélium
	1,008																	4,0026
3	4																	10
Li	Be																	Ne
Lithium	Béryllium																	Néon
6,94	9,0122																	20,180
11	12																	18
Na	Mg																	Ar
Sodium	Magnésium																	Argon
22,990	24,305																	39,948
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Potassium	Calcium	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton	
39,098	40,078	44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,38	69,723	72,630	74,922	78,971	79,904	83,798	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon	
85,468	87,62	88,906	91,224	92,906	95,95	(98)	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41	114,82	118,71	121,76	127,60	126,90	131,29	
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Césium	Baryum		Hafnium	Tantale	Tungstène	Rhénium	Osmium	Iridium	Platine	Or	Mercur	Thallium	Plomb	Bismuth	Polonium	Astate	Radon	
132,91	137,33		178,49	180,95	183,84	186,21	190,23	192,22	195,08	196,97	200,59	204,38	207,2	208,98	(209)	(210)	(222)	
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
Francium	Radium		Rutherfordium	Dubnium	Seaborgium	Bohrium	Hassium	Méhvérium	Darmstadtium	Roentgenium	Copernicium	Nihonium	Flerovium	Moscovium	Livermorium	Tennessee	Oganesson	
(223)	(226)		(267)	(268)	(269)	(270)	(277)	(278)	(281)	(282)	(285)	(286)	(289)	(290)	(293)	(294)	(294)	

Figure II.7 Métaux de transition dans le tableau périodique

II. 4. La température de Curie

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les substances ferromagnétiques existent toujours au-dessous d'une certaine température caractéristique connue par la température de Curie T_c . Au-dessus de cette température, les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques, c'est-à-dire que les interactions d'échange ne sont pas suffisantes pour favoriser l'alignement des

moments magnétiques. Autrement dit, la température de Curie est un paramètre magnétique très important qui caractérise les corps ferromagnétiques [13]. Cette température est une limite entre les natures des substances ferromagnétiques [6]. Chaque substance ferromagnétique est caractérisée par une température de Curie propre à elle, nous citons à titre d'exemples les températures de Curie des trois premiers métaux de transition, 1044 K, 1388 K, 1360 K et 627 K, respectivement pour Fe (bcc), Co (fcc), Co (hcp) et le Ni (fcc) [14], ainsi que les températures de Curie de quelques terres rares, 292 K pour le gadolinium Gd et 222 K pour le terbium Tb.

II.5. Cycles d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis ou courbe d'aimantation représente la variation du moment magnétique du matériau en fonction du champ extérieur appliqué. L'aimantation à saturation M_s est atteinte à un champ appliqué H_s . Lors de la variation du champ magnétique appliqué dans un intervalle $[-H, +H]$, la variation de l'aimantation devient irréversible, c'est-à-dire que si nous diminuons le champ appliqué, l'aimantation ne suit pas le même chemin et conserve une certaine valeur lorsque le champ devient nul, c'est l'aimantation rémanente M_r [15]. Pour annuler l'aimantation du matériau, il faut appliquer un champ dans le sens inverse, celui-ci est dit champ coercitif H_c (figure II.8) [4]. Le cycle d'hystérésis qui représente la courbe d'aimantation $M(H)$, est alors une caractéristique très importante dans les corps ferromagnétiques. À partir des cycles d'hystérésis, nous pouvons tirer plusieurs paramètres qui caractérisent les substances ferromagnétiques, à savoir l'aimantation à saturation M_s , l'aimantation rémanente M_r , le champ coercitif H_c et le champ de

saturation H_s . Aussi, selon la forme du cycle d'hystérésis, étroit ou carré, nous pouvons déduire deux types de matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferromagnétiques *doux* et les matériaux ferromagnétiques *durs*.

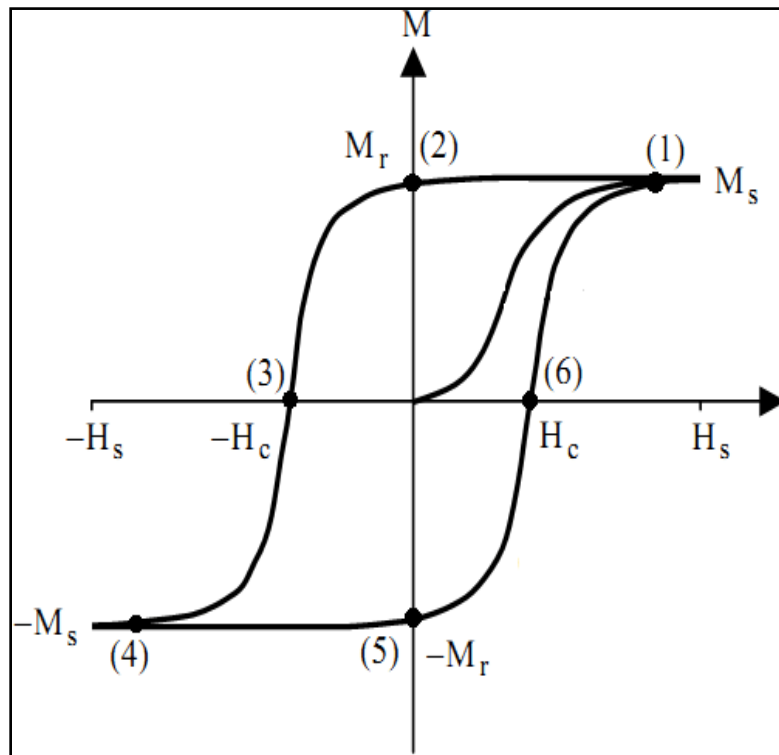


Figure II.8. Cycle d'hystérésis

II.6. Paramètres extraits du cycle d'hystérésis

- L'aimantation à saturation M_s : elle représente la valeur maximale de l'aimantation du matériau obtenue à un champ magnétique. Elle demeure constante.
- L'aimantation rémanente M_r : c'est l'aimantation qui subsiste même en champ nul.

- La squareness S : la squareness représente le rapport de l'aimantation rémanente à l'aimantation à saturation ($S = M_r/M_s$).
- Le champ coercitif H_c : c'est le champ nécessaire pour annuler l'aimantation, en d'autres termes c'est le champ responsable de l'inversement de l'aimantation. À l'aide de ce champ nous pouvons dire aussi si le matériau ferromagnétique est doux ou dur.
- Le champ à saturation H_s : il représente le champ nécessaire pour saturer le matériau.
- La surface : l'aire d'un cycle d'hystérésis nous donne une moyenne sur la mesure de la quantité d'énergie dissipée par la chaleur pour renverser l'aimantation d'un matériau ferromagnétique [5,9].

Les paramètres cités ci-dessus sont sensibles à plusieurs facteurs, comme la forme et la taille des grains qui peuvent modifier l'anisotropie de surface et ils peuvent aussi influencer le champ coercitif. La rugosité des surfaces aussi peut perturber le processus du renversement de l'aimantation. La composition chimique, la texture et l'épaisseur influent aussi sur les propriétés ferromagnétiques (H_c , M_s , S ,...). Ces propriétés sont directement liées aux conditions de préparation et d'élaboration du matériau ferromagnétique.

II.7. Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique des matériaux est un facteur fondamental qui affecte la forme des cycles hystérésis, et qui suggère une idée sur la nature du matériau magnétique, doux ou dur [1]. Elle représente un champ magnétique interne qui pousse

l'aimantation M à s'orienter vers une direction facile appelée axe de facile aimantation qui dépend d'une énergie minimale d'anisotropie E_A . L'anisotropie magnétique est donc caractérisée par une énergie interne qui dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques [16]. Cette anisotropie peut avoir différentes sources, anisotropie magnétocristalline, anisotropie de forme, de surface, d'échange,...

II.7.1. Anisotropie magnéto-cristalline

L'anisotropie magnéto-cristalline est due à l'arrangement des atomes (structure cristalline), hexagonal, cubique... Dans l'arrangement hexagonal existe une seule direction facile. L'anisotropie magnéto-cristalline dans ce cas est appelée uniaxe. Citons l'exemple du cobalt qui présente un seul axe facile. Par contre dans le cas cubique, citons le fer, l'axe de facile aimantation peut avoir trois orientations selon l'axe (100), (110) ou selon l'axe (111),... L'anisotropie magnéto-cristalline a une origine d'interaction spin-orbite [16]. L'anisotropie magnéto-cristalline traduit alors l'existence d'une énergie interne qui provient du couplage entre le réseau et les moments magnétiques dépendant de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallins. Cette énergie libre est dite énergie d'anisotropie magnéto-cristalline E_a . Elle est nécessaire pour faire tourner le moment magnétique de la direction E_A vers une autre direction avec un angle θ . Cette énergie peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (6)$$

K_1 et K_2 représentent les constantes d'anisotropie et θ est l'angle compris entre l'axe d'anisotropie et l'aimantation M .

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des constantes d'anisotropie pour le fer (cc) le cobalt (hc) et le nickel (cfc), à la température ambiante [11].

Constantes d'anisotropie magnétocristalline	Fe (cc)	Co (hc)	Ni (cfc)
K_1 (erg/cm ³)	4.81 10 ⁵	4.12 10 ⁶	-5.48 10 ⁴
K_2 (erg/cm ³)	1.2 10 ³	1.43 10 ⁶	2.47 10 ⁴

Tableau II.1. Constantes d'anisotropie magnétocristalline pour Fe, Co et Ni

II.7. 2. Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme est due à la forme géométrique du matériau. On la traduit alors en termes de champ démagnétisant \vec{H}_D , qui dépend de la géométrie du matériau et s'oppose à son aimantation \vec{M} , cf. Eq(7). Cette anisotropie de forme prend son origine dans les interactions dipolaires entre les moments magnétiques. Elle domine à grande distance. L'énergie d'anisotropie de forme E_D tend à orienter l'aimantation préférentiellement suivant la plus grande dimension de l'échantillon [6].

$$\vec{H}_D = - \bar{N} \cdot \vec{M} \quad (7)$$

\bar{N} est le tenseur démagnétisant, il dépend de la forme de l'échantillon (pour une sphère le tenseur démagnétisant est diagonal et $N_{xx} = N_{yy} = N_{zz} = 1/3$, dans le cas d'une couche mince, si (Oz) représente la direction perpendiculaire à la couche, $N_{xx} = N_{yy} = 0$ et $N_{zz} = 1$).

$$E_D = - \frac{1}{2} \vec{H}_D \cdot \vec{M} \quad (8)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ est introduit pour ne pas compter les interactions entre dipôles deux fois.

II.7.3. Anisotropie de surface

L'anisotropie de surface est spécifique aux couches magnétiques ultra minces et aux super réseaux magnétiques. C'est une anisotropie due aux atomes de surfaces de la couche. Elle oriente l'aimantation dans la direction perpendiculaire à la surface de la couche. On parlera alors d'une brisure de symétrie à la surface de la couche par rapport au volume. Cette anisotropie est décrite par Néel [6]. L'énergie d'anisotropie de surface E_s est donnée par l'expression (9).

$$E_s = \frac{2k_s}{t} \sin^2 \theta \quad (9)$$

Où k_s représente la constante d'anisotropie, t est l'épaisseur de la couche mince et θ représente l'angle entre le vecteur d'aimantation \vec{M} et l'axe de facile aimantation.

II.8. Types de matériaux magnétiques

Dans ce paragraphe nous allons passer en revue les principales applications des matériaux magnétiques. Selon la propriété de s'aimanter ou de se désaimanter, selon la valeur de la coercivité et selon la forme des cycles hystérésis, les matériaux magnétiques peuvent être classés en trois groupes : les matériaux magnétiques doux, les matériaux magnétiques durs et les matériaux supports pour l'enregistrement magnétique. Les matériaux magnétiques doux sont connus et discutés depuis plus de 60 ans. Bozorth, en 1952, a publié un article concernant ce type de matériaux. Les matériaux magnétiques doux sont faciles à s'aimanter et à se désaimanter [1]. Ils présentent des cycles hystérésis très étroits et rapidement saturés [4]. Leur champ

coercitif est suffisamment faible, inférieur à 1000 A/m [8], et ils sont caractérisés par une grande perméabilité [5]. Par contre, les matériaux magnétiques durs sont difficiles à s'aimanter et à se désaimanter [1]. Ils présentent des cycles hystérésis larges et difficiles à saturer [4]. Les valeurs du champ coercitif sont très fortes, supérieures à $10\ 000 \text{ A/m}$, et ils sont caractérisés par une faible perméabilité. D'autre part, les matériaux supports pour l'enregistrement magnétiques occupent une position intermédiaire dans toutes les caractéristiques. Les valeurs du champ coercitif oscillent entre 1000 et 10000 A/m , les cycles hystérésis ne sont ni étroits pour ne pas endommager l'information, ni larges pour résister à des champs magnétiques parasites [5]. La figure II.9 montre la forme des cycles hystérésis pour les matériaux magnétiques doux et durs cités ci-dessus.

Citons quelques exemples de matériaux doux : le fer et ses alliages, fer-silicium, fer-cobalt et fer-nickel, les ferrites (NiFe_2O_4) et certains aciers de fer et de nickel,...

Citons quelques exemples de matériaux magnétiques durs : les alliages Co-Pt, les ferrites hexagonales, AlNiCo , NdFeB ,...

Citons aussi, le Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoNiCr et le CrO_2 , couramment utilisés comme des supports magnétiques pour les enregistrements audio et vidéo, et la technologie de traitement des données informatiques.

Le champ d'application des matériaux magnétiques doux et durs est vaste, les matériaux durs étant utilisés dans les circuits magnétiques comme sources de champ magnétique [15] et dans la fabrication des aimants permanents [5]. Ces derniers

existent aujourd'hui dans notre vie quotidienne, dans les maisons, les automobiles,.... D'un autre côté, les matériaux doux sont utilisés dans le domaine électrotechnique (noyaux des transformateurs, des moteurs et des générateurs) et dans les équipements électroniques... [1].

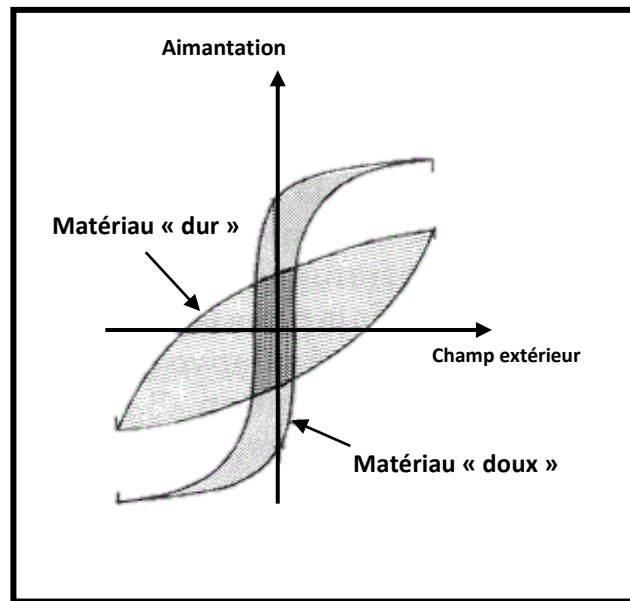


Figure II.9. Cycles hystérésis pour les matériaux magnétiques doux et durs

Conclusion

Ce chapitre a été consacré globalement aux notions générales du magnétisme et particulièrement au magnétisme des métaux de transitions. Dans un premier temps, nous avons rappelé l'origine du magnétisme et les premières utilisations des phénomènes magnétiques. Ensuite, nous avons passé en revue les différentes classes de matériaux, diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques. Après quoi, nous avons abordé le magnétisme des métaux de

transition, et nous avons présenté les cycles hystérésis et les différents paramètres qui peuvent en être extraits. Nous avons également discuté des différentes anisotropies existant dans les matériaux magnétiques, et enfin nous avons parlé des matériaux magnétiques doux et durs et de leurs applications. Toutes ces notions générales sur le magnétisme vont être fondamentales afin de comprendre et d'interpréter les résultats expérimentaux concernant nos échantillons ferromagnétiques de CoFe.

Références bibliographiques

- [1] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, IEEE press, 2009.
- [2] A. Layadi, *introduction au magnétisme*, OPU, Alger, 2004.
- [3] K. H. J. Buschow, F. R. De Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic materials*, New York, 2004.
- [4] Etienne du Tremolet et de Lacheisserie, *Magnétisme : Fondaments*, EDP Sciences, 2000.
- [5] I. Bensehil, *Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2016.
- [6] J. Degauque, JOURNAL DE PHYSIQUE IV, Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, **Volume 2**, décembre 1992.
- [7] Jean-Pierre Nozières, *Techniques de l'Ingénieur*, **E 1730**, 1-9, (1998).
- [8] A. P. Guimaraes, *Magnetism and magnetic resonance in solids*, John Wiley & Sons, INC, 1998.
- [9] M. Tinouche, *Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2015.
- [10] I. Djouada, *Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2012.

- [11] P. Bruno, *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Sud*, 1989.
- [12] Ibro Tabakovic, Venkatram Venkatasamy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **452**, 306–314, (2018)
- [13] E.P. Wohlfarth, *Handbook of Magnetic Materials*, Edited by North-Holland Publishing Company, 1980.
- [14] Peter Mohn, *Magnetism in the solid state: An introduction*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Printed in Germany, 2006.
- [15] B. V. Neamtu, *Thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble*, 2010.
- [16] Robert M. White, *Quantum theory of magnetism*, Third Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.

Chapitre III

**Procédés d'élaborations et techniques
de caractérisations des couches minces
de CoFe**

Chapitre III: Procédés d'élaborations et techniques de caractérisations des couches minces de CoFe

III.1. Les procédés d'élaborations des couches minces

III.1.1. Les procédés chimiques d'élaborations des couches minces

III.1.1.1. Le CVD

III.1.1.2. Le sol-gel

III.1.1.3. Le spray pyrolyse

III.1.1.4. L'électrodéposition

III.1.2. Les procédés physiques d'élaborations des couches minces

III.1.2.1. La pulvérisation cathodique

III.1.2.2. L'ablation laser

III.1.2.3. L'épitaxie par jet moléculaire

III.1.2.4. L'évaporation sous vide

III.1.2.4.1. Evaporation par bombardement électronique

III.1.2.4.2. Evaporation par induction

III.1.2.4.3. Evaporation par faisceau laser

III.1.2.4.4. Evaporation par effet Joule

III.2. Les techniques de caractérisations des couches minces

III.2.1. La spectroscopie de fluorescence (XRF)

III.2.2. La diffraction des rayons X (DRX)

III.2.3. Le profilomètre mécanique

III.2.4. La microscopie à force atomique (AFM)

III.2.5. Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Conclusion

Références bibliographiques

Introduction

L'élaboration des couches minces est une partie très importante dans l'industrie et dans la recherche moderne. Pour cela, il existe de nombreux procédés d'élaboration qui peuvent être regroupés en deux catégories. Malgré la grande diversité des procédés d'élaboration des couches minces, ces derniers ont un point commun qui est le transfert et l'accumulation des particules vers le substrat pour former un film mince. Après l'étape de l'élaboration des couches minces vient l'étape de caractérisation de ces couches minces en utilisant plusieurs techniques de caractérisations structurales, morphologiques ou magnétiques selon le besoin de l'étude.

Dans ce troisième chapitre nous allons décrire les différents processus d'élaborations physiques et chimiques des couches minces, en détaillant la méthode utilisée pour élaborer nos échantillons qui est l'évaporation sous vide. Ensuite nous allons présenter les techniques de caractérisations structurales, morphologiques et magnétiques utilisées dans cette étude.

III.1. Les procédés d'élaboration des couches minces

La figure *III.1* montre les différents processus d'élaborations par groupe. Chaque processus est spécifié par son milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide), la nature des particules de revêtement (atomes, molécules ou ions), la méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation ou réaction sur une des électrodes) et par la nature de la réaction sur la surface du substrat (condensation, réaction chimique ou implantation) [1-2].

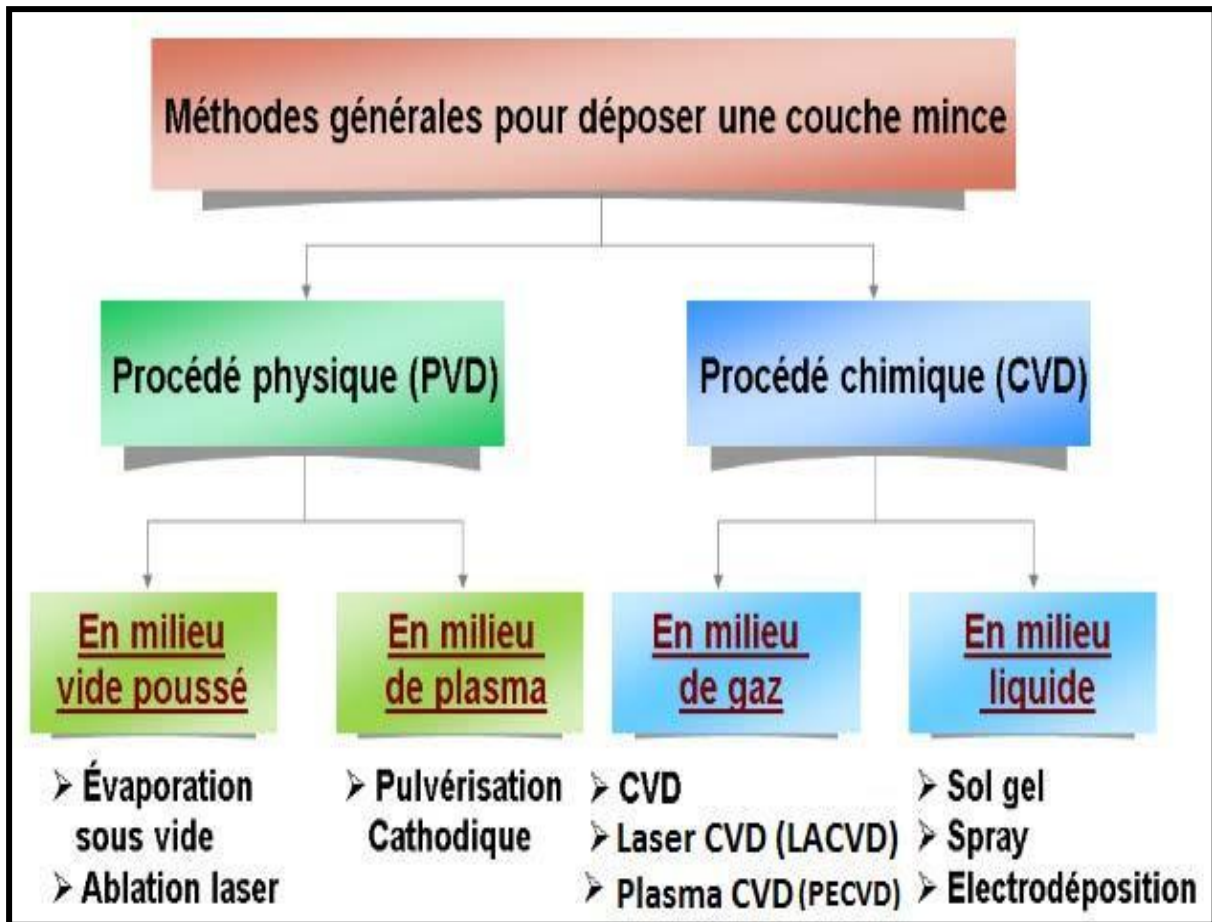


Figure III.1. Procédés d'élaborations des couches minces

III.1.1. Les procédés chimiques d'élaborations des couches minces

Les dépôts chimiques sont des procédés qui ne nécessitent pas de vide, ils ne sont pas coûteux et donnent des films minces de bonne qualité. Parmi les procédés chimiques les plus connus citons : les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), dont le matériau à déposer est de type gazeux, et les dépôts chimiques en phase liquide (Sol-Gel, Spray pyrolyse et Electrodéposition). L'ordre des épaisseurs des films minces élaborés en utilisant des méthodes chimiques va du micromètre jusqu'au centimètre [3].

III.1.1.1. Le procédé CVD

Le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode chimique dont les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former une couche mince solide de matériau conducteur, semi-conducteur ou magnétique, déposée sur un substrat chauffé à une haute température (1000°C) soit par effet Joule, induction, radiation thermique ou faisceau laser; ensuite les gaz effluents toxiques vont s'évacuer grâce à un groupe de pompage vers la sortie du réacteur. Le procédé CVD permet le dépôt de métaux, oxydes, nitrures et siliciures, avec une grande pureté et dans un temps court, mais il nécessite un équipement assez lourd et onéreux [4].

III.1. 1.2. Le procédé Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel est utilisé depuis longtemps dans la fabrication des verres. Le premier brevet Sol-Gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke [5]. Le principe repose sur la transformation d'une solution stable (Sol) en une structure tridimensionnelle appelée (Gel) par une réaction hydrolytique de polymérisation [6]. Le Gel obtenu va se transformer lui-même en matière sèche dense par évaporation sous la pression atmosphérique. Les dépôts Sol-Gel peuvent être réalisés soit par le *dip-coating* qui consiste à immerger le substrat dans le Sol et à le retirer avec une vitesse constante (quelques cm/min) sous un tirage lent, soit par le *spin-coating* qui consiste à étaler le Sol sur un substrat tournant avec une vitesse élevée (plusieurs milliers de tour par minute) par centrifugation. L'épaisseur de dépôt Sol-Gel est en fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.

III.1.1.3 Le procédé spray pyrolyse

Le procédé spray pyrolyse est une méthode chimique permettant la possibilité de préparer des films minces et épais de n'importe quelle composition. Aussi elle est utilisée pour le dépôt de films denses, poreux et pour la production de poudres. Le procédé n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité, il est simple et relativement rentable. Le principe consiste en la pulvérisation d'une solution ionique (chlorures ou nitrates + eau ou alcool) qui contient les éléments du matériau à déposer sur un substrat chauffé qui permet l'activation d'une réaction chimique en surface. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes. L'impact de ces dernières sur le substrat conduit à la formation d'un film [7-8].

III. 1.1 .4. L'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique qui implique un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électrique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Les ions de matériau à déposer, dilués dans une solution, vont se déplacer par un champ électrique pour recouvrir un substrat placé sur une cathode. Le processus utilise un courant électrique pour réduire les cations d'un matériau désiré à partir d'une solution et de recouvrir un objet conducteur ou semi-conducteur d'une mince couche de ce matériau. Les métaux les plus fréquemment utilisés pour l'électrodéposition sont l'étain, le cadmium, le chrome, le cuivre, l'argent, le plomb, le nickel, l'or et le zinc. C'est une méthode simple et non coûteuse, de faible consommation énergétique [9-10].

III.1.2. Les procédés physiques d'élaborations des couches minces

Les procédés physiques qui sont les dépôts en phase vapeur- Physical Vapor Deposition (PVD) en anglais- ouvrent un champ illimité dans la recherche scientifique moderne qui touche le domaine de la nanotechnologie et la nanoscience. Les dépôts PVD nécessitent un vide poussé pour que les particules atteignent le substrat sans réagir avec d'autres éléments. Il existe plusieurs procédés physiques d'élaboration de couches minces. Un aperçu de quelques types de procédés les plus utilisés dans la recherche scientifique sera donné et nous nous concentrerons sur la méthode d'évaporation sous vide.

III.1.2. 1 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique a été découverte par Sir William Robert Grove en 1852 [11]. Elle a énormément évolué et elle été utilisée en 1964 pour préparer des alliages sous des basses pressions [6]. La technique présente plusieurs avantages par rapport à ses concurrentes, citons la réalisation des dépôts sous atmosphère contrôlée, elle ne nécessite pas de températures élevées.

Le principe de cette méthode repose sur le bombardement d'une cible (cathode) qui contient le matériau à déposer sur un substrat (anode) à l'aide d'un gaz neutre (Argon) avec la présence d'une décharge électrique « un plasma ». Les ions issus du plasma provoquent l'éjection des atomes de la cathode qui vont se déposer sur l'anode sous forme d'un film mince. Le procédé est réalisé dans une enceinte, avec une pression de gaz contrôlée, ainsi que la puissance de l'alimentation qui va réagir sur la vitesse du

dépôt. Pour contourner plusieurs problèmes, il existe trois grands types de pulvérisation cathodique :

- La pulvérisation cathodique en courant continu (DC en anglais) : cette méthode nécessite un courant électrique continu appliqué sur la cathode, dont elle permet de déposer seulement les matériaux conducteurs (métaux) et avoir des vitesses de dépôt élevées.
- La pulvérisation cathodique radiofréquence (rf): cette méthode nécessite un courant alternatif de haute fréquence (13.56 MHz) qui crée une différence de potentielle entre les électrodes. Elle permet de déposer des isolants et des conducteurs à de faibles vitesses de dépôt.
- La pulvérisation magnétron : elle permet l'association des deux autres procédés, l'efficacité de l'ionisation sera augmentée par la présence d'aimants.

III.1.2 .2. L'ablation laser

L'ablation laser - Pulsed Lazer Deposition (PLD) en anglais- est un procédé simple, mise en œuvre en 1965 et proposé la première fois par l'équipe de Bell Cor [12]. Elle consiste à envoyer un faisceau laser pulsé sur une cible massive rotative qui constitue le matériau que l'on veut évaporer sous un vide poussé, les particules éjectées de la cible sous forme de vapeur et microgoutelletes, vont se condenser perpendiculairement sur un substrat chauffé placé en face.

La méthode présente un certain nombre d'avantages, elle permet le dépôt à la température ambiante, la simplicité de mise en œuvre et la possibilité de revêtement de tous types de substrats [12]. D'un autre côté, elle présente des inconvénients non négligeables comme la possibilité de la formation de gouttelettes fréquentes de dimension typique (1 μ m) sur la surface de dépôt et les épaisseurs des films ne sont pas uniformes.

III.1.2.3. L'épitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jet moléculaire - Molecular Beam Epitaxy (MBE), en anglais- est un procédé qui permet de réaliser des dépôts monocristallins sous un vide très poussé, aux alentours de 10^{-10} Torr (ultravide), ce qui permet tous les contrôles et les caractérisations in-situ [15]. Le principe consiste à évaporer le matériau à l'aide d'une cellule de Knudsen ou par bombardement électronique, avec une température contrôlée et une vitesse très lente pour donner le temps aux atomes déposés sur le substrat à diffuser sur les sites cristallographiques. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur substrat A), c'est-à-dire le substrat est de la même nature que le matériau déposé, et des hétéro-épitaxies (matériau B sur substrat A) à de faibles températures. Parmi les inconvénients de la méthode EJM citons le temps de dépôt : c'est une méthode très lente, elle concerne un seul substrat, elle est très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée [16-17].

III.1.2.4. L'évaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Le procédé permet de former une phase vapeur du matériau à déposer en chauffant ce dernier soit par effet Joule, soit par couplage d'un générateur de haute fréquence, par canon à bombardement électronique, par faisceau laser ou par arc électrique [17]. Ensuite, cette phase vapeur du matériau va être déposée sur le substrat par condensation, pour former une couche mince. Le processus nécessite un vide poussé de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-7} Torr, pour éviter les risques de contamination et pour faciliter le déplacement linéaire des atomes évaporés entre la source d'évaporation et le substrat [12,17]. Selon le mode de chauffage utilisé, nous distinguons plusieurs types d'évaporation sous vide :

i) *Evaporation par bombardement électronique* : le principe repose sur le bombardement du matériau de source à l'aide d'un faisceau d'électrons placé sur un creuset en cuivre, ce qui entraîne la fusion du matériau, suivi par son évaporation. Le creuset est relié à un système de refroidissement d'eau.

ii) *Evaporation par induction*: le principe consiste à chauffer le matériau à évaporer qui est placé dans un creuset diélectrique, par un courant électrique induit à l'aide d'un système d'alimentation de haute fréquence. Ce dernier contient une bobine qui enrobe le creuset alimenté en courant électrique.

iii) *Evaporation par faisceau laser*: cette méthode d'évaporation consiste à chauffer le matériau de source en utilisant une source laser de grande intensité.

4i) *Evaporation par effet Joule* : ce procédé d'évaporation consiste à chauffer le matériau de source qui est mis en place sur un filament ou bien dans un creuset en métal réfractaire (W, Mo, Nb ou Ta), à l'aide d'un courant électrique intense. L'évaporation par effet Joule permet la production de couches minces de faibles épaisseurs.

Dans ce travail de thèse nous avons utilisé ce dernier type d'évaporation pour élaborer des couches minces de $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ déposées sur le verre et sur Si(111). Pour cela, dans le paragraphe suivant, nous allons donner une description détaillée de l'évaporateur utilisé dans notre étude.

L'évaporateur sous vide utilisé dans cette étude est un évaporateur à effet Joule, illustré sur la figure III.2. Il est installé au niveau de notre laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS), de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1. Cet évaporateur se compose d'une chambre de travail qui est une cloche en verre dont l'étanchéité est consolidée par deux joints en caoutchouc graissés (figure III.3). Cette cloche contient, de haut en bas, un plateau en acier où nous fixons les substrats à l'aide de vis ; ce plateau est nommé porte-substrat (figure III.4). Au-dessous de ce dernier, on trouve le cache qui protège à son tour les substrats lors du dégazage avec la possibilité de contrôler sa mobilité de l'extérieur à l'aide d'un bras mobile. Ensuite, perpendiculairement à une distance de 10 cm du porte substrat, il y a un creuset en tungstène (figure III.5) qui contient le matériau à évaporer, relié à un système d'alimentation électrique. Ce dernier est composé par deux serre-fils en cuivre

connectés à un système électrique délivrant un courant électrique de 300 A, qui chauffent le creuset et le matériau à évaporer. Le procédé nécessite un vide poussé dans la cloche avec une pression de base de 10^{-7} mbar, qui va descendre jusqu'à 10^{-6} mbar lors de l'évaporation. Ce vide est créé à l'aide d'un groupe de pompage composé de deux pompes, une pompe primaire (pompe à palettes), qui assure un vide aux alentours de 10^{-3} mbar dans la cloche et dans la pompe secondaire pour préparer l'environnement à un vide secondaire; cette pression est mesurée par une jauge Pirani. Le vide secondaire va être créé par une pompe secondaire (pompe à diffusion d'huile), qui assure à son tour un vide secondaire allant jusqu'à 10^{-7} mbar dans la chambre de travail, vide mesuré par une jauge Penning. Dans la pompe secondaire l'huile est chauffée jusqu'à ébullition, ensuite les particules d'huile vont monter et piéger les particules étrangères (impuretés), et à l'aide d'un système de refroidissement d'eau en forme de serpent, ces particules vont se condenser et redescendre avec les particules d'huile vers la pompe secondaire et seront évacuées à travers la pompe primaire dans l'air. L'évaporateur est pourvu aussi d'un système de commande, qui comprend trois types de vanne, une vanne BRV (Backing Roughing Valve), une vanne papillon (Butterfly Valve) et une micro-vanne (pour la prise d'air ou remise à l'atmosphère). La vanne BRV assure la communication entre la pompe primaire et la cloche d'une part, et entre la pompe primaire et la pompe secondaire d'autre part. La vanne papillon permet l'isolation entre la cloche et la pompe secondaire et finalement la micro-vanne casse le vide dans la chambre de travail. Pour obtenir des résultats fiables concernant la qualité des couches minces obtenues, il faut prendre en considération quelques

précautions. Pour assurer l'évaporation des particules, le matériau à évaporer doit être suffisamment étalé sur la surface du creuset. La température de fusion du matériau à évaporer ne doit pas dépasser celle du creuset.

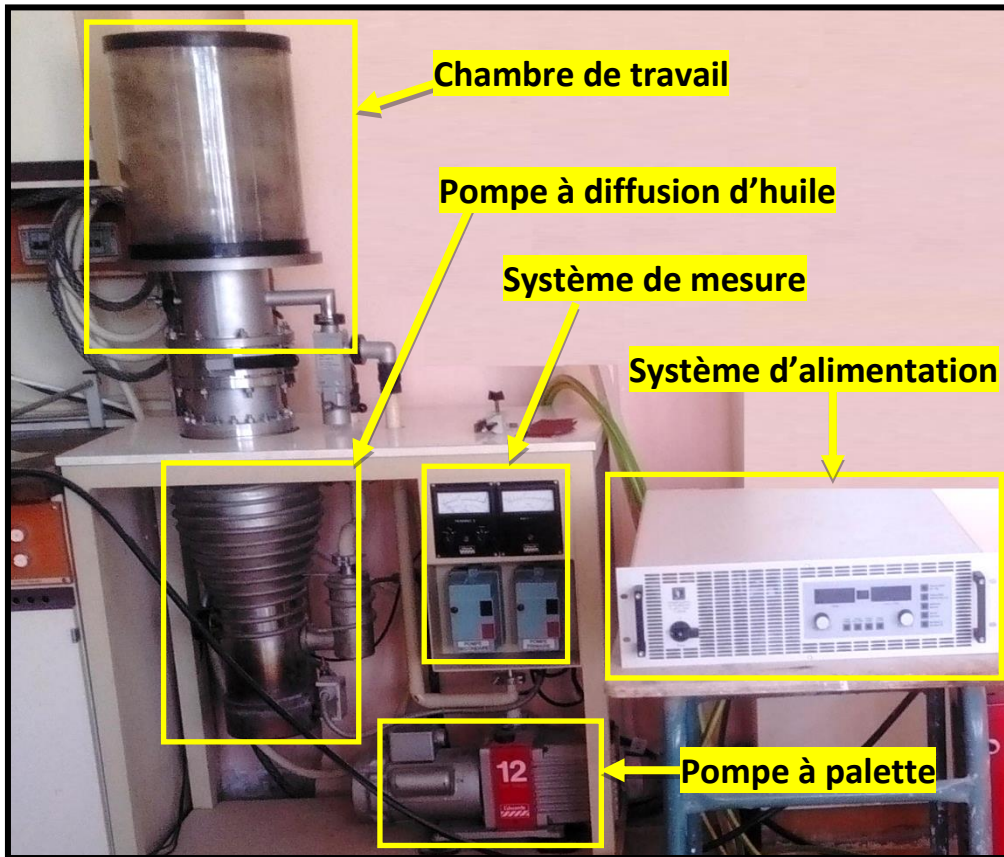


Figure III.2. Évaporateur à effet Joule du laboratoire LESIMS

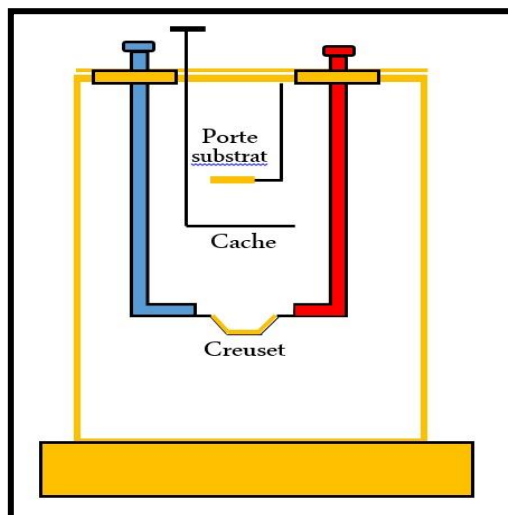


Figure III.3. Schéma descriptif de la chambre de travail



Figure III.4. Le porte-substrat

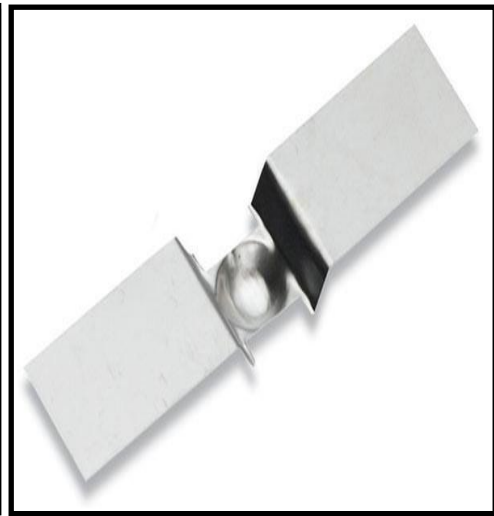


Figure III.5. Le creuset

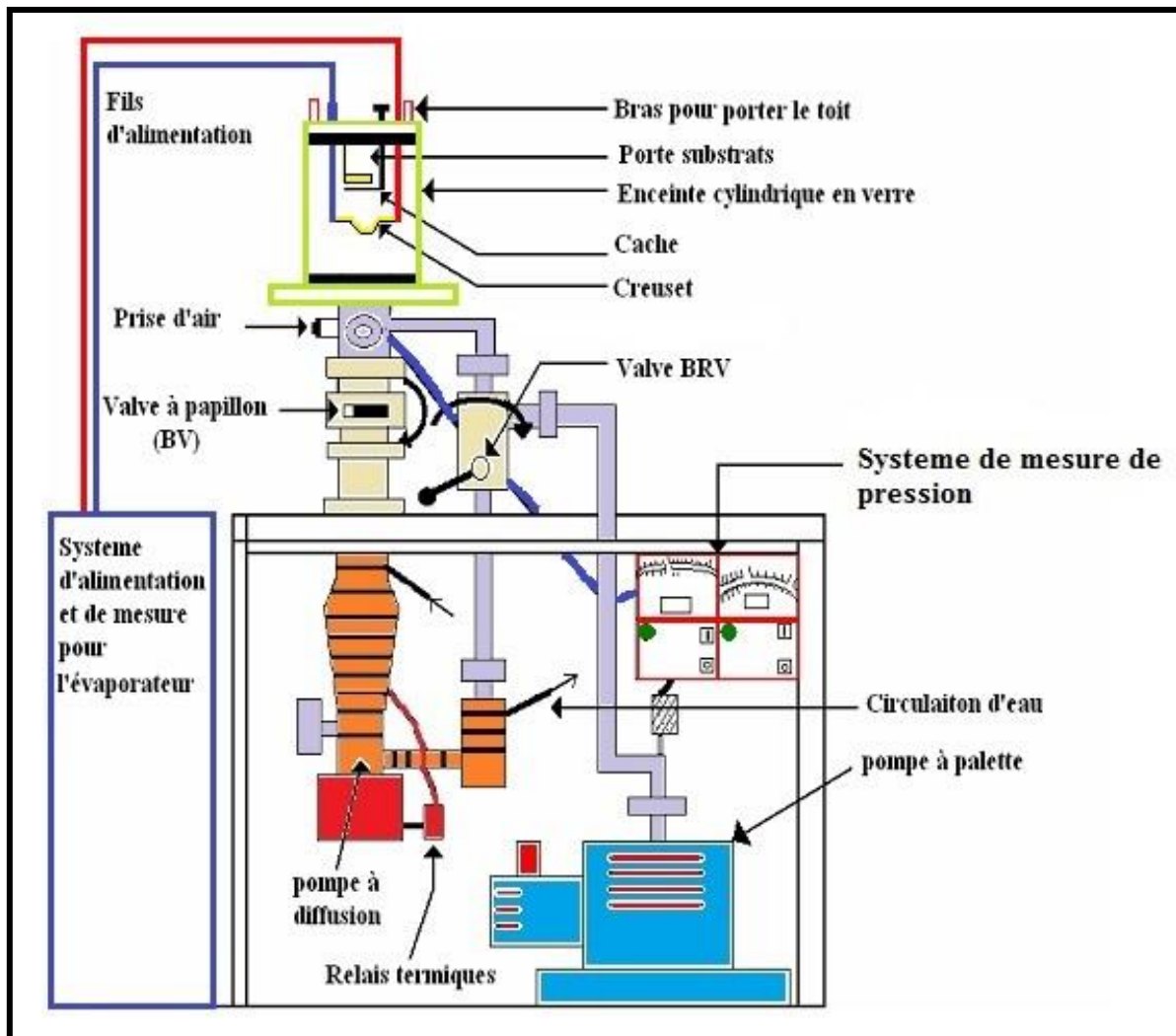


Figure III.6. Schéma descriptif de l'évaporateur

III. 2. Les techniques de caractérisation des couches minces

La caractérisation structurale, morphologique et magnétique des couches minces, nécessite de nombreuses techniques d'analyse. Pour cela, nous allons donner, dans ce qui suit, une brève description des techniques utilisées dans ce travail de thèse.

III.2.1. La spectroscopie de fluorescence (XRF)

La nature et la composition des éléments chimiques présents dans chaque échantillon, ont été déterminés par un spectromètre de fluorescence des rayons X (XRF), de marque ZSX Primus IV Rigaku sous une pression de 2,9 Pa et une température de 36,50°C. Il fonctionne à un courant électrique fixé à 100 mA et à une tension de 50 kV, en utilisant un gaz P-10 (10% de méthane 90% d'argon). L'énergie de fluorescence utilisée dans cet appareil est 6,4 keV Fe-K α et 6,9 keV Co-k α . L'analyse a été effectuée au niveau du laboratoire d'analyse physique et chimique de l'unité de recherches des matériaux émergents (URME) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1.

La spectroscopie de fluorescence -X-Ray Fluorescence (XRF) en anglais- est une technique d'analyse chimique non destructive qui sert à déterminer la proportion de la composition chimique des matériaux. Le principe consiste à bombarder les films minces par un faisceau de rayons X de faible longueur d'onde et d'une haute énergie, ce qui provoque l'éjection d'un ou plusieurs électrons (ionisation du matériau) ce qui rend les atomes dans un état excité et instable, la désexcitation d'atomes doit être

assurée par une transition électronique, qui libère l'énergie par émission de rayons x secondaires (figure III.7).

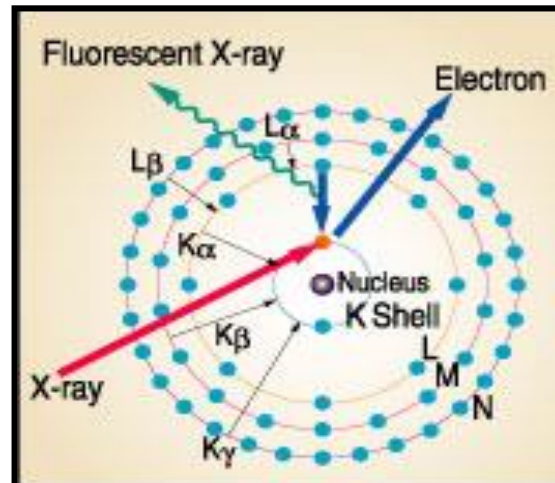


Figure III.7. Principe de la spectroscopie XRF

III.2.2. La diffraction des rayons X (DRX)

Pour la série CoFe/Si(111), la structure cristalline de nos échantillons a été réalisée grâce à un diffractomètre Philips X-Pert Pro, opérant dans le mode θ - 2θ selon la géométrie de Bragg-Brentano, c'est-à-dire que l'échantillon tourne d'un angle θ et le détecteur tourne d'un angle 2θ . Le diffractomètre fonctionne à la température ambiante et à 30 mA et 45 kV, en utilisant un rayonnement de Cu $K\alpha$ avec une longueur d'onde $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$. L'enregistrement a été réalisé avec un pas de 0.02° et une durée de 7 secondes par pas. Les analyses ont été effectuées à l'Université Abderrahmane MIRA de Bejaïa. Pour la série CoFe/verre, la structure cristalline a été déterminée à l'aide d'un diffractomètre Philips X-Pert Pro, travaillant en mode θ - 2θ , à 40 mA et 45 kV, avec une longueur d'onde $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$. Le diffractogramme des échantillons était

enregistré avec un pas de 0.013° et un temps de 24 secondes par pas. Les analyses ont été effectuées à l'Université des frères MENTOURI de Constantine.

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive permettant la caractérisation structurale des couches minces par l'identification des phases cristallines. Plusieurs paramètres structuraux (paramètre de maille, taille des grains, l'orientation préférentielle,...) peuvent en être extraits [17-18].

La DRX consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons x de longueur d'onde λ , focalisé sur le matériau cristallin à analyser avec un angle d'incidence θ . Il y aura une réflexion des rayons x émis par les atomes du réseau cristallin, selon la loi de Bragg (figure III.8), c'est-à-dire les rayons X vont réfléchir comme dans un miroir par les atomes dans chaque plan. Les rayons réfléchis par des plans successifs doivent interférer de manière constructive. Ces interférences vont donner une naissance à un diagramme de diffraction des rayons x ou diffractogramme, qui représente l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ . La figure III.9 illustre le diffractomètre utilisé dans cette étude.

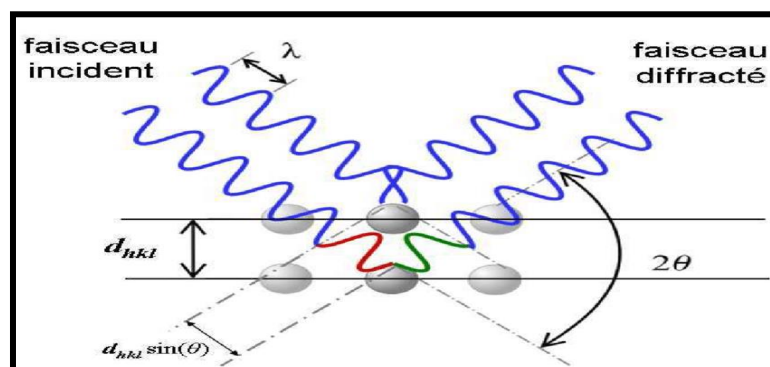


Figure III.8. Principe de la DRX

La Loi de Bragg est donnée par la relation suivante : $2.d_{hkl} \sin \theta = n . \lambda$ (1)

où d_{hkl} représente la distance interréticulaire entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin,

θ est l'angle entre le faisceau de rayon X incident et la normale au plan (hkl), n est l'ordre de la réflexion et λ , la longueur d'onde de la radiation utilisée.



Figure III.9. Diffractomètre de l'Université Abderrahmane MIRA de Bejaïa

III.2.3. Le profilomètre mécanique

Le profilomètre mécanique est un appareil simple et facile à mettre en œuvre, permettant de mesurer les épaisseurs, la rugosité et le stress induit dans les couches

minces. L'appareil utilisé pour la caractérisation de nos échantillons, de marque KLA Tencore D-500, est illustré dans la figure III.10. Il fonctionne à l'ambient avec une vitesse de 0.10 mm/s et à une distance de 1mm. Le profilomètre est installé au niveau du laboratoire des surfaces, à l'unité de recherches des matériaux émergents (URME) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1. La valeur typique des épaisseurs de nos échantillons est égale à 150 nm. Le principe est basé sur un balayage horizontal de la surface d'un film mince fixé sur une table ronde en tenant compte de l'existence d'une différence de marche entre le dépôt et le substrat, en d'autres termes un puits (figure III.11). Ce dernier est obtenu lors de l'élaboration de la couche mince, puisque les substrats vont être fixés à l'aide de vis rondes sur le porte-substrat, ce qui cache une partie du substrat et donc il n'y aura pas de dépôt sur cette zone (création d'une marche) dans le cas de l'évaporation ; par contre, dans d'autres procédés d'élaboration l'expérimentateur est tenu de créer une marche avant de commencer l'élaboration (masquer une petite zone par du kapton par exemple). Le balayage se fait à l'aide d'une pointe diamantée, ensuite le résultat va être affiché comme un profilogramme (figure III.12).

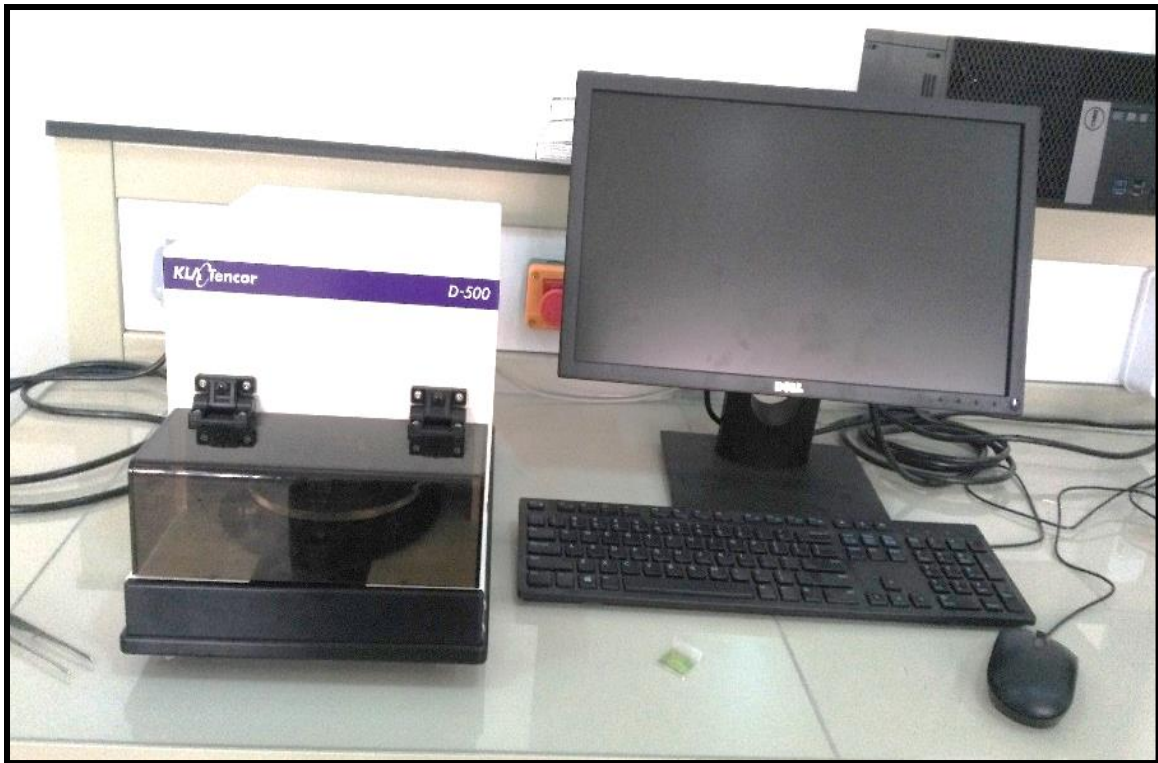


Figure III.10. Profilomètre mécanique de l'unité URME, Université Ferhat ABBAS Sétif1

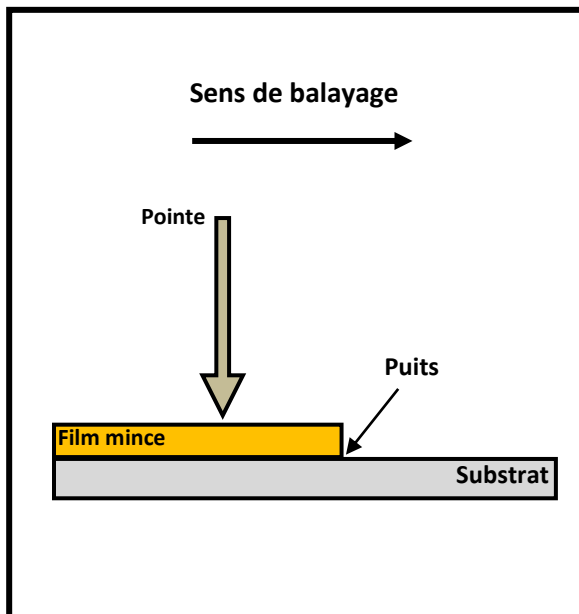


Figure III.11. Principe du profilomètre

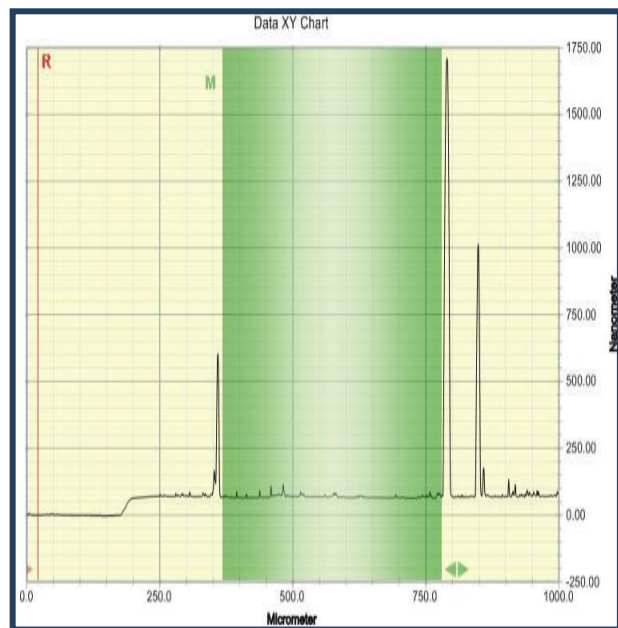


Figure III.12. Exemple d'un profilogramme

III.2.4. La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique -Atomic Force Microscopy (AFM) en anglais- est une technique très utilisée dans la caractérisation des surfaces de couches minces. Elle permet l'observation surfacique de tous types de matériaux, que ce soit les métaux, les polymères, les céramiques, les matériaux biologiques et les cristaux liquides,..., avec une précision idéale, elle permet aussi la réalisation des images topographiques sur des matériaux isolants. L'avantage le plus important de la technique est la possibilité de faire la caractérisation soit à l'air en atmosphère contrôlée, soit en milieu liquide. Les premières utilisations de la microscopie AFM, avaient débuté en 1986 par les travaux de Binnig, Quate et Gerber [19].

Dans le cadre de notre thèse, la morphologie et la topographie des surfaces des couches minces $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ déposées sur Si(111) et sur le verre, ont été observées à l'aide d'un microscope à force atomique classique de marque MFP-3D, qui travaille en mode non contact (AC-MODE), à la température ambiante et avec une vitesse de balayage surfacique de 01 Hz. Le microscope est installé au niveau du Laboratoire de Chimie, Ingénierie des Matériaux et Nanostructures (LCIMN) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1.

La microscopie AFM consiste à détecter des forces interatomiques (forces de répulsion ioniques, forces de Van der Waals, forces de friction, forces électrostatiques, forces magnétiques...) s'exerçant entre une pointe idéalement atomique et les atomes de la surface de l'échantillon à analyser. La pointe est très fine (≈ 10 nm de rayon et $10 \mu\text{m}$

de hauteur), fabriquée en silicium (Si_3N_4) [18], elle est fixée à l'extrémité d'un bras de micro levier nommé cantilever ; ce dernier est flexible, de constante de raideur K fixe. Grâce à un système de piézoélectriques PZT (Plomb-Zirconium-Titane), la pointe peut faire un balayage en XY allant de quelques nanomètres jusqu'à $140 \mu\text{m}$, et en Z (perpendiculaire à la surface) jusqu'à $3.7 \mu\text{m}$. Les forces interatomiques s'exerçant entre la pointe et l'échantillon peuvent modifier la déflexion du cantilever suivant le relief de balayage. La position de la pointe est mesurée par l'intermédiaire d'un faisceau laser focalisé au-dessus de la face supérieure du cantilever. Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs composés de 2 ou 4 quadrants qui enregistrent le signal lumineux ; ce dernier va se convertir en image par traitement sur ordinateur (figure III.13).

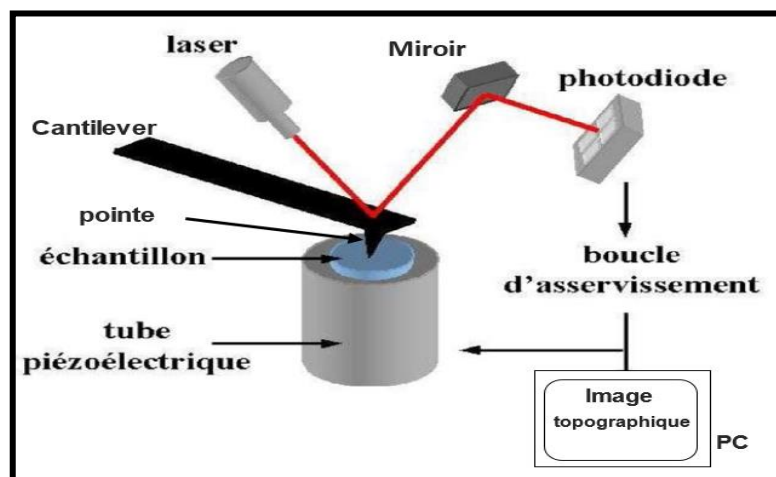


Figure III. 13. Dispositif expérimental de la microscopie AFM

III.2.5. Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

La magnétométrie à échantillon vibrant -Vibrating Sample Magnetometry (VSM) en anglais- est une technique de caractérisation des propriétés magnétiques des couches minces permettant la mesure directe de l'aimantation de l'échantillon en

fonction du champ magnétique appliqué. L'analyse magnétique dans cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire de Couches Minces et Magnétisme (LCMM) à l'unité de recherches des matériaux émergents (URME) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1, à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant Microsense EZ7, à la température ambiante, en appliquant un champ magnétique extérieur, parallèle et perpendiculaire à l'échantillon, avec un pas de 50 Oe pendant 15 minutes pour chaque échantillon (figure III. 14).



Figure III.14. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de l'unité de recherches de matériaux émergents (URME), Université Ferhat ABBAS Sétif1

Le principe de l'appareil permet de mesurer le flux F induit lorsqu'un échantillon magnétique mis en place verticalement au centre d'un bobinage (selon l'axe Z) à une fréquence f et à une amplitude constante, en faisant vibrer cet échantillon lors de la mesure (figure III.15). La mesure consiste à détecter une tension induite e proportionnelle au moment magnétique du matériau, donnée par la relation suivante :

$$e = \frac{dF}{dt} \quad (2)$$

Le flux magnétique F est donné par le théorème suivant : $F = \frac{B}{I} \mu$ (3)

Où B représente le champ magnétique produit par un courant électrique I qui circule dans les bobines, μ est le moment magnétique de l'échantillon.

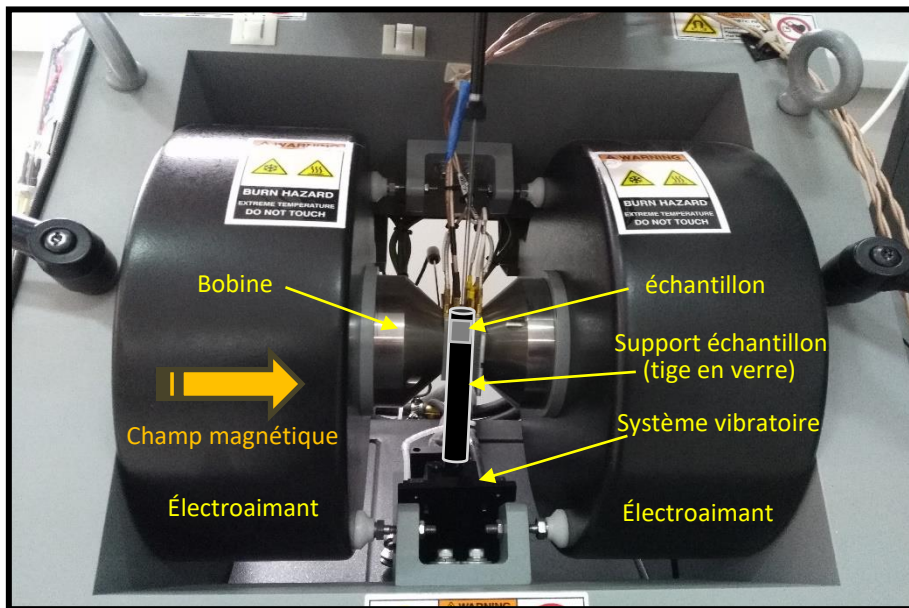


Figure III. 15. Principe de fonctionnement d'un VSM

Nous distinguons deux types de configuration de mesure dans le magnétomètre à échantillon vibrant (Figure III.16), selon l'application du champ magnétique extérieur.

Ce dernier peut être appliqué dans le plan de film selon une configuration longitudinale, et perpendiculairement au plan du film selon une configuration perpendiculaire ou polaire [20].

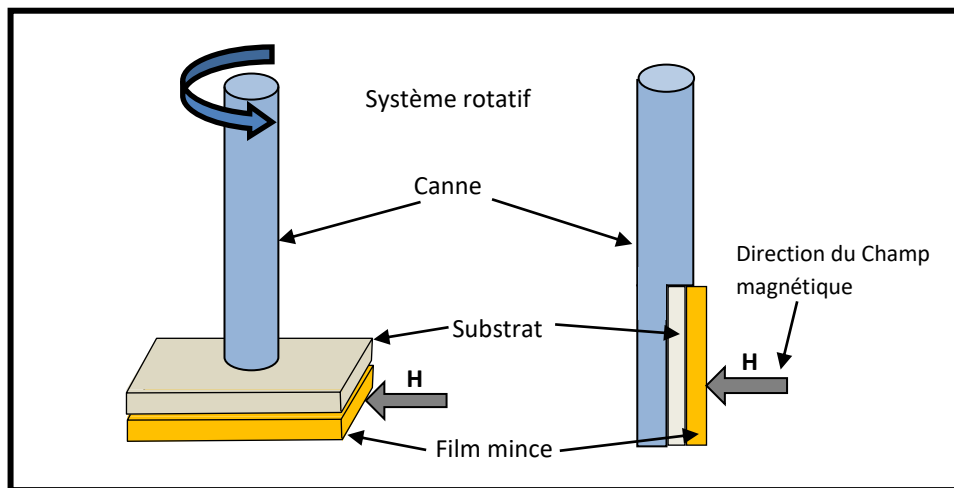


Figure III. 16. Les types de configurations de mesure par un VSM

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les différents procédés d'élaboration des couches minces, les dépôts chimiques et physiques, en détaillant le dépôt d'évaporation sous vide à effet Joule, puisque c'est la méthode que nous avons utilisée pour élaborer nos échantillons. Ensuite, nous avons discuté du principe de fonctionnement de quelques techniques de caractérisation utilisées dans notre étude comme la spectroscopie XRF dans le but de déterminer la composition chimique des échantillons, le profilomètre mécanique pour les mesures des épaisseurs, la DRX pour l'analyse structurale, la microscopie AFM pour l'étude morphologique des surfaces et le VSM pour l'étude magnétique.

Références bibliographiques

- [1] L. Bahadur, M. Hamdani, J. F. Koenig and P. Chartier, *Solar Energy Materials* **14**, 107-120, 1986.
- [2] Chris Eberspacher, A.L. Fahrenbruch and R.H.Bube, *Thin Solid Films* **136**, 1-10, 1986.
- [3] M. Tinouche, *Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2015.
- [4] J. C. Anderson, *The use of thin films in physical investigations*, Academic Press London and New York (1966).
- [5] J. Livage, *Les procédés sol-gel*, revue du verre **6**, N° 5, Octobre (2000).
- [6] Brinker, C.J, and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, CA (1990).
- [6] Laloucine Bouhouche, *Thèse de doctorat de l'Université de Nancy*, 1988.
- [7] Sammar Souria, *Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux*, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2011.
- [8] Y. Natsume and H. Sakata, *Materials Chemistry & Physics* **170**, (2002). 78.
- [9] D-M. Mattox, *Handbook Of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, U.S.A (1998).
- [10] R-F. Bunshah, *Handbook Of Deposition Technologies For Films And Coatings*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A (1994).

- [11] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 1992.
- [12] D. Dijkamp, Y.H. Min Lee, W. L. Mc, *Applied Physics Letters* **51**, 619(1987).
- [13] Chellouche Salim, *Mémoire de magister*, Instrumentation, Université Ferhat ABBAS Sétif1, 2012.
- [14] Aimé RICHARD et Isabelle RICHARD, *Les Evaporations Sous Vide*, Edition IN FINE.
- [15] M. Hemmous, *Mémoire de magister*, Université Ferhat ABBAS Sétif1, 2007.
- [16] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin film materials technology sputtering of compound materials*, William Andrew, Inc, 2004.
- [17] Kasturi L. CHOPRA, *Thin Film Phenomena*, M.G.H.Company, New York, 1975
- [18] Marie-Cécile Giocondi, Pierre Emmanuel Milhiet, Eric Lesniewska et Christian Legrimellec, *Microscopie à force atomique : De l'imagerie cellulaire à la manipulation moléculaire* **19**, 92-99(2003).
- [19] Gerd BINNIG, C.F. QUATE, Christoph GERBER, *AFM*, *Physical Review Letters* **56**, 930-933(1986).
- [20] Ahlem Bourezg, *Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2018.

Chapitre IV



Propriétés structurales

Chapitre IV : Propriétés structurales

Introduction

IV.1. Elaboration des échantillons de CoFe

IV.2. Détermination de la composition chimique et mesure des épaisseurs

IV.3. Analyse structurale des échantillons CoFe

IV.3.1. Spectres DRX des échantillons CoFe/Si(111)

IV.3.2. Spectres DRX des échantillons CoFe/Verre

IV.4. Paramètres de maille et microdéformation

IV.5. Taille des grains

IV.6. Etude morphologique et topographique des surfaces

IV.6.1. La morphologie des surfaces Co_xFe_{100-x}

IV.6.2. La topographie des surfaces Co_xFe_{100-x}

Conclusion

Références bibliographiques

Introduction

Pour mieux comprendre les processus de la formation d'une couche mince déposée sur un substrat et voir l'influence de ce dernier, il est nécessaire de faire une étude structurale et morphologique approfondie et préalable de ces couches minces avant d'étudier les propriétés magnétiques. Cette étude comprend une gamme de paramètres (la texture cristalline, le paramètre de maille, la taille des grains, la microdéformation, la rugosité des surfaces,...).

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats structuraux et morphologiques obtenus dans le cadre de cette thèse. Partant de l'élaboration des couches minces de CoFe déposées sur un substrat en Silicium orienté (111) et sur un substrat en verre, Corning glass, par l'évaporateur à effet Joule décrit dans le chapitre précédent, en donnant les différentes conditions d'élaboration. Arrivant aux caractérisations structurales à l'aide de quelques techniques que nous avons discutées dans le chapitre III notamment la DRX, la microscopie AFM, la spectroscopie XRF et le profilomètre mécanique.

IV.1. Elaboration des échantillons de CoFe

Deux séries de couches minces de l'alliage $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$, ont été élaborées par évaporation sous vide (évaporateur à effet Joule, décrit en détail dans le chapitre précédent). Ce dernier est installé au niveau de notre laboratoire de recherches **Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS)** du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université Ferhat ABBAS Sétif 1.

La première étape à faire avant de commencer l'évaporation, c'est le nettoyage et le dégraissage de la chambre de travail incluant tous ses éléments (la cloche, le porte substrat, le cache, le socle qui porte la cloche,...) à l'aide de l'eau, du papier verre, le nettoyage chimique par l'acétone et le rinçage à l'eau distillée, pour éviter tout risque de contamination. Par contre, les substrats utilisés sont sous forme de lames d'épaisseur de 500 μm , avec une surface aplatie ne nécessitant pas un nettoyage avant l'utilisation, ils sont fournis nettoyés et prêts à l'emploi.

L'alliage CoFe, qui représente le matériau de source à évaporer, était préparé à partir d'un mélange de poudres élémentaires du cobalt et de fer, pures à 99,99%. La quantité de la poudre mixte a été mesurée à l'aide d'une microbalance $m_{\text{CoFe}} = 3,52 \text{ g}$ ($m_{\text{Fe}} = 1,76 \text{ g}$ et $m_{\text{Co}} = 1,76 \text{ g}$). Nous avons préparé deux séries de couches minces de CoFe, l'une déposée sur le verre et l'autre sur Si(111), dans les mêmes conditions de travail. Nous avons déposé une petite quantité de mélange dans un creuset en tungstène (W) enrobé d'alumine, placé perpendiculairement à une distance de 10 cm par rapport au porte-substrat, là où les substrats sont fixés à l'aide de vis. Le porte-substrat est isolé par le cache, avant le commencement de l'évaporation. Dès que le système est mis en place à l'intérieur de la cloche, l'amorçage du groupe de pompage se met en route, la pompe primaire mise en service pendant une heure environ jusqu'à l'obtention d'un vide primaire de 10^{-3} mbar. Par la suite un vide secondaire de 10^{-7} mbar (pression de base) sera atteint à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile après quelques heures de pompage dans la chambre de travail. Ensuite, nous envoyons un courant électrique de 300 A, à travers le creuset et jusqu'à l'incandescence, pour assurer la température d'évaporation. L'évaporation commence à une pression meilleure que 10^{-6} mbar

(pression de travail), pendant une durée de quatre minutes. À la fin de l'évaporation, on ferme le cache, on diminue le courant peu à peu jusqu'à l'annuler complètement et on isole l'enceinte.

IV. 2. Détermination de la composition chimique et mesure des épaisseurs

Les éléments chimiques présents dans chaque échantillon, ont été déterminés par un spectromètre de fluorescence des rayons x (XRF), de marque ZSX Primus IV Rigaku décrit dans le chapitre III. Les résultats de la composition chimique obtenus sont représentés dans le tableau *IV.1*.

Echantillons	01	02	03	04	05
Co (%. at)	38	45	47	60	65
Fe (%. at)	62	55	53	40	35

Tableau IV.1. Proportions atomiques dans les films CoFe/Si(111) et CoFe/verre

Les mesures des épaisseurs des films minces ont été effectuées à l'aide d'un profilomètre mécanique KLA Tencore D-500. La valeur typique des épaisseurs de nos échantillons est sensiblement égale à 150 nm.

IV.3. Analyse structurale des échantillons de CoFe

La structure cristalline de nos échantillons a été déterminée avec un diffractomètre de rayons x de marque Philips X-Pert Pro décrit précédemment dans le chapitre III. L'identification des phases cristallines et l'orientation des pics, ont été

évaluées à l'aide du logiciel X'Pert High Score et à l'aide de fiches ICDD (International Centre for Diffraction Data).

IV.3.1. Spectres DRX des échantillons de CoFe/Si(111)

Les spectres de diffraction des rayons x pour la série des films minces de l'alliage CoFe déposés sur Si(111), illustrés dans la figure *IV.1*, montrent deux pics de Bragg de CoFe(110) et (211), situés respectivement à $2\theta = 45^\circ$ et à $2\theta = 83^\circ$, pour tous les échantillons.

Le premier pic (110) situé à 45° est le pic le plus intense, ce qui suggère l'orientation préférentielle $\langle 110 \rangle$ avec une structure cubique centrée. Il est constaté que l'intensité du pic de Bragg le plus intense augmente avec la teneur de cobalt. Cette augmentation peut être liée à la croissance de la taille des grains dans ces couches minces.

Cette structure a été observée par d'autres chercheurs. Sakita et collaborateurs, en 2018, ont enregistré dans leurs films minces élaborés par le procédé d'électrodéposition, des pics de Bragg (110) et (211), situés exactement à 44.95° et à 82.9° [1]. La même année, Andreev et collaborateurs [2] et Wan et al. [3], ont observé aussi la même structure. En 2014, Bourzami et al. [4], ont trouvé la même phase dans leurs échantillons CoFe/Si(100) et CoFe/verre, élaborés par évaporation sous vide. En 2016, Lieu et al. [5] et Cai et al. [6], ont enregistré aussi la même structure, dans leurs échantillons CoFe élaborés par la technique Sol-Gel.

Néanmoins, l'orientation préférentielle des films CoFe/Si(111) est devenue $\langle 211 \rangle$ au lieu de $\langle 110 \rangle$, exceptionnellement pour l'échantillon $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{53}$. Ce changement d'orientation peut être expliqué par la taille très réduite des grains de ce film. Cette nouvelle orientation préférentielle, a été observée par Cao et collaborateurs, en 2016

[7], dans leurs films de CoFe, élaborés par électrodéposition et par Bulut et al. en 2009 [8].

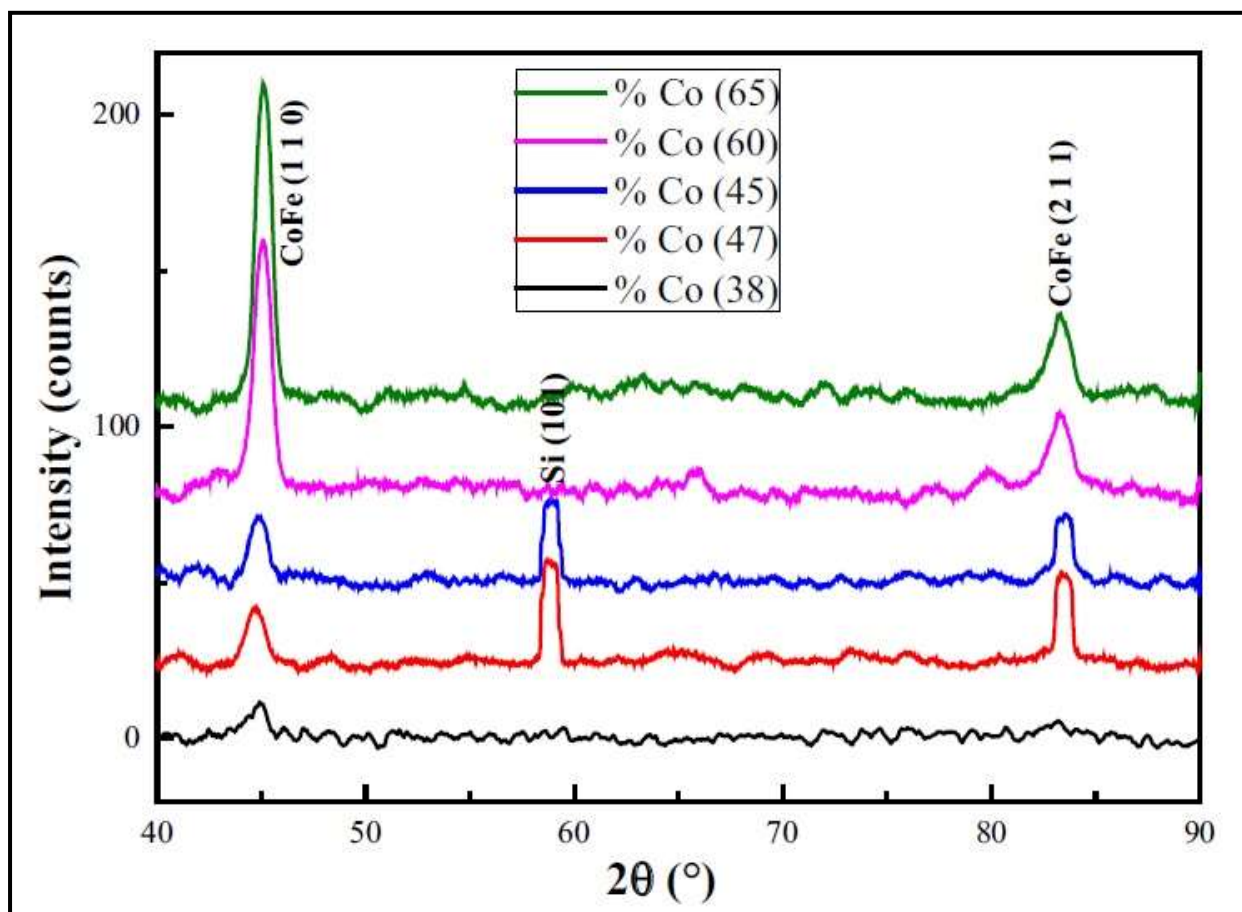


Figure IV.1. Spectre de diffraction des films minces CoFe/Si(111)

IV.3.2 Spectres DRX des échantillons de CoFe/verre

La figure IV.2 illustre les spectres de diffraction des rayons X, enregistrés pour la série de couches minces de CoFe déposées sur le verre. Les spectres montrent trois pics de Bragg, situés à 2θ égale à 45° , 65° et 83° , pour la majorité des films, correspondant aux indices de Miller (110), (200) et (211), respectivement, selon les fiches ICDD [9-10]. L'orientation préférentielle est $\langle 110 \rangle$, avec une structure cristalline cubique centrée, pour tous les spectres des échantillons CoFe/verre.

Ces trois pics de Bragg, ont été observés par L. Bessais et ses collègues en 2016 [11]. Alan M.P. Sakita et ses collègues en 2017, ont observé les trois pics de Bragg localisés à 2θ égale 44.95° , 65.5° et 82.9° [12] ainsi que Hanlu Zhang et al. en 2017 [13]. Premkumar Murugaiyan et ses collaborateurs en 2018, ont observé les trois pics situés à 2θ égale 45° , 65° et 83° [14]. Zhenxi Shang et ses collègues en 2018, ont observé ces pics localisés à 2θ égale 44.84° , 65.26° et 82.58° , ce qui indique une structure cubique centrée [15]. Mehboob Hassan et al. en 2018, ont observé ces trois pics de Bragg situés à 2θ égale 44.85° , 65.45° et 83.01° [16], ainsi que Thanakrit Chotibhawaris et al. en 2018 [17].

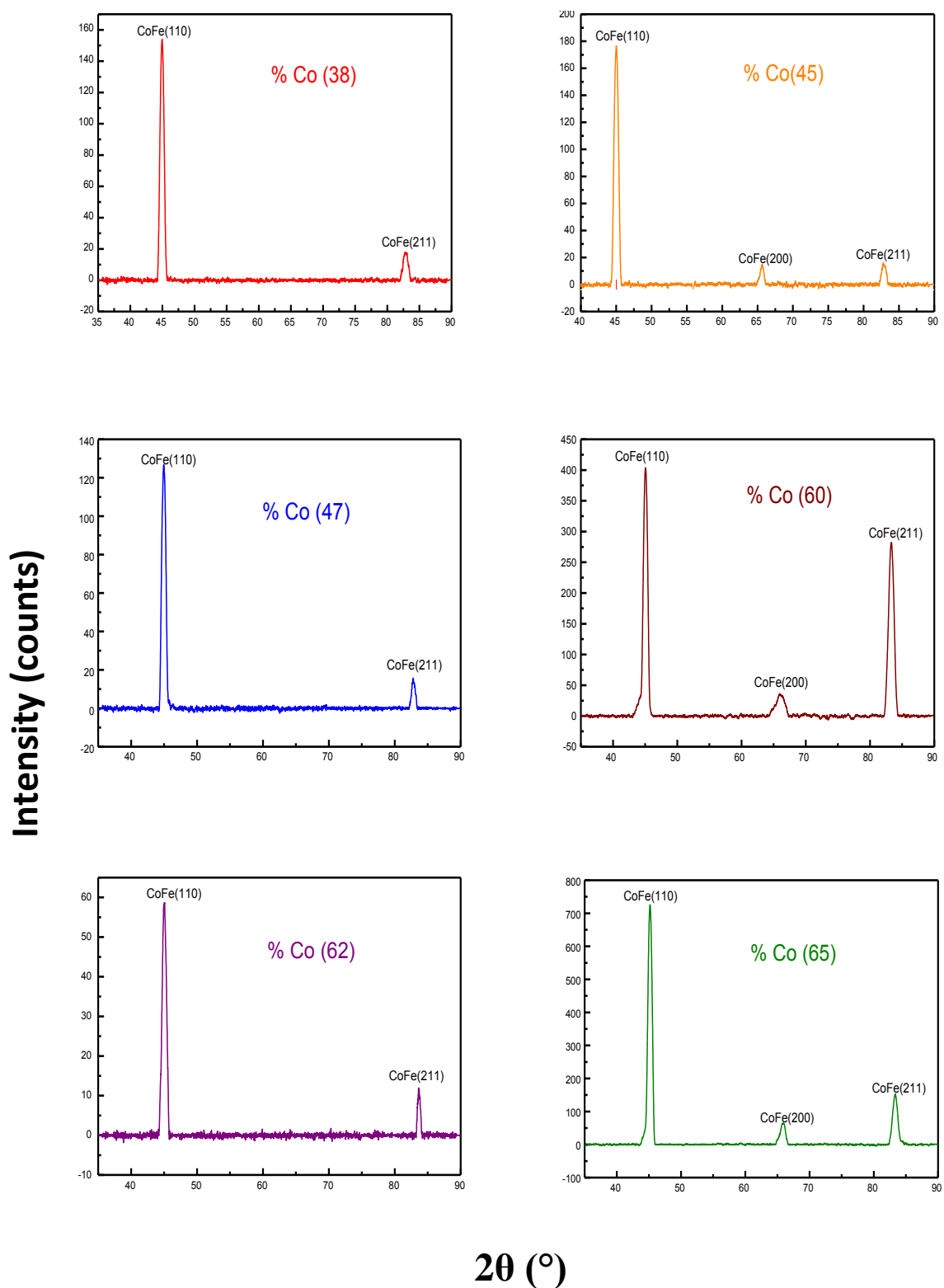


Figure IV.2. Spectres de diffraction des films minces de CoFe/verre

IV. 4. Paramètres de maille et microdéformation ϵ

Le paramètre de maille a , exprimé en Angstrom (\AA), a été estimé à partir des mesures de la diffraction des rayons X. Il est calculé en utilisant la formule de Bragg (relation 1), qui relie l'angle θ , la distance inter-réticulaire d_{hkl} et la longueur d'onde des rayons X ; h , k et l représentent les indices de Miller. La longueur d'onde λ utilisée ici est égale à 1.54060 \AA .

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n.\lambda \quad (1)$$

Pour une structure cubique :

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

Les valeurs du paramètre de maille a des couches minces de CoFe, déposées sur Si (111), sont représentées dans le tableau IV.2, en fonction de la teneur de cobalt x . Pour celles des films déposés sur le verre, elles sont représentées dans le tableau IV.3. Ces valeurs ont été calculées en utilisant la réflexion du pic (110), pour les deux séries des échantillons.

Echantillons	01	02	03	04	05
x (% at.)	38	45	47	60	65
a (\AA)	2.8592	2.8546	2.8429	2.8425	2.8406
ϵ (%)	0.140	-0.021	-0.081	-0.445	-0.532

Tableau IV.2. Paramètres de maille et microdéformation des films de CoFe/Si(111)

La figure IV.3 illustre l'évolution du paramètre de maille a en fonction de la teneur du cobalt x , pour les échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}$ (111). Les valeurs du paramètre de maille décroissent linéairement avec x . Cette évolution peut être expliquée par la valeur du paramètre de maille des deux éléments contenant l'alliage, le cobalt et le fer. La valeur du paramètre de maille de Fe étant 2.886\AA pour $x=0$, c'est-à-dire à 100% de fer (Fe pur) [18] et de 2.513\AA , pour $x=100$ (Cobalt pur) [19].

La figure IV.4 montre l'évolution du paramètre de maille a en fonction de la teneur de cobalt x , pour les films de $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$. Là aussi, il est clair de constater que les valeurs du paramètre de maille a décroissent avec x . Cette évolution a été également observée par R. S Sunder et S. C Deevi en 2005 [20] et par Bourzami et al. en 2014 [4].

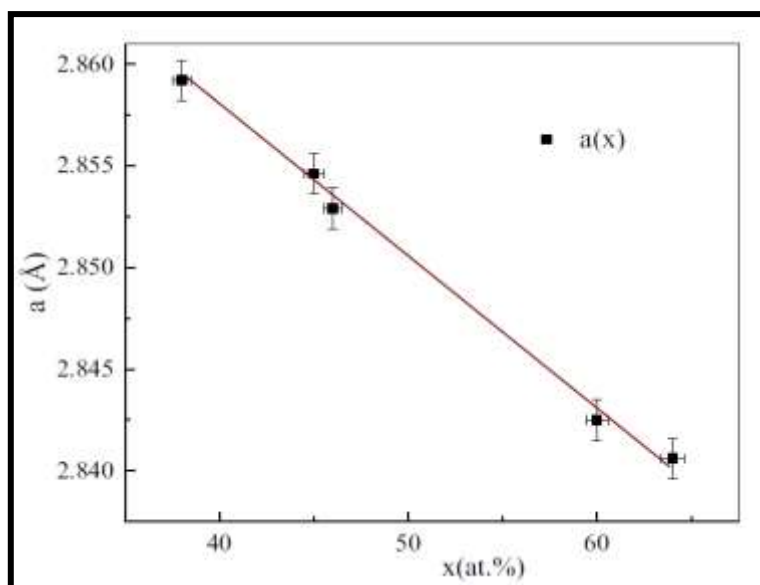


Figure IV.3. Evolution du paramètre de maille en fonction de la teneur de cobalt x pour les films $\text{CoFe}/\text{Si}(111)$

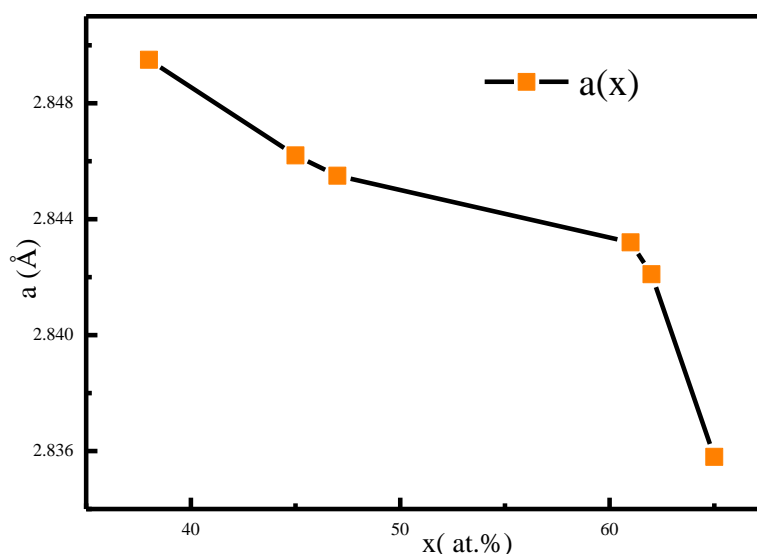


Figure IV.4. Evolution du paramètre de maille en fonction de la teneur de cobalt x pour les films CoFe/verre

Les valeurs du paramètre de maille a de l'alliage CoFe à l'état massif, comme rapporté par plusieurs auteurs, sont comprises entre 2.8552 Å et 2.8570 Å [21-22]. Comparées à ces valeurs du paramètre de maille à l'état massif, nos valeurs sont légèrement inférieures, sauf pour les films $\text{Co}_{38}\text{Fe}_{62}$ déposés sur Si (111).

Plusieurs chercheurs ont mesuré le paramètre de maille a pour l'alliage CoFe. Hanlu Zhang et collaborateurs en 2018 ont trouvé que $a = 2.8400$ Å pour $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ [13], Zhenxi Shang et collaborateurs en 2018, $a = 2.8580$ Å [15] et L. Bessais et collaborateurs, $a = 2.8539$ Å pour $\text{Co}_{55}\text{Fe}_{45}$ [11].

La différence entre la valeur mesurée du paramètre de maille a_m et la valeur théorique a de celui-ci, représente la microdéformation, ou contrainte ε , exercée sur les films. Cela se traduit par un déplacement des pics dans les spectres de diffraction des rayons

x. La microdéformation existant dans nos échantillons a été calculée à l'aide de la relation 3 :

$$\varepsilon = \frac{a_m - a}{a} \quad (3)$$

Les résultats des microdéformations calculées dans les couches de l'alliage CoFe/Si(111), sont représentés dans le tableau ci-dessus (tableau IV.2), les valeurs de ε , variant de 0.021 jusqu'à 0.532 %, pour les échantillons avec x allant de 45 jusqu'à 65%. Puisque les valeurs de ε sont négatives, nous pouvons déduire que nos couches minces présentent une contrainte compressive, à l'exception de l'échantillon Co₃₈Fe₆₂, qui présente une valeur positive de ε , conduisant à une dilatation. Par ailleurs, les valeurs de la microdéformation trouvées pour la série des films minces CoFe/verre, représentées dans le tableau IV.3, sont toutes négatives, indiquant une compression des films déposés sur verre.

Ces résultats sont confirmés par A. S. Kamzin et al. en 2013 [23] et par N. X. Sun et al. en 2000 [24].

La figure IV.5 et la figure IV.6, illustrent respectivement l'évolution de la microdéformation ε en fonction de la teneur du cobalt x de l'alliage CoFe/Si(111) et CoFe/verre. On observe que les microdéformations ont les mêmes évolutions avec x, analogues à celles de l'évolution du paramètre de maille avec x.

Echantillons	01	02	03	04	05	06
x (%at.)	38	45	47	60	62	65
a (Å)	2.8495	2.8462	2.8455	2.8432	2.8421	2.8358
ϵ (%)	- 0.2	- 0.32	- 0.34	- 0.42	- 0.45	- 0.68

Tableau IV.3. Paramètre de maille et microdéformation ϵ des films CoFe/verre

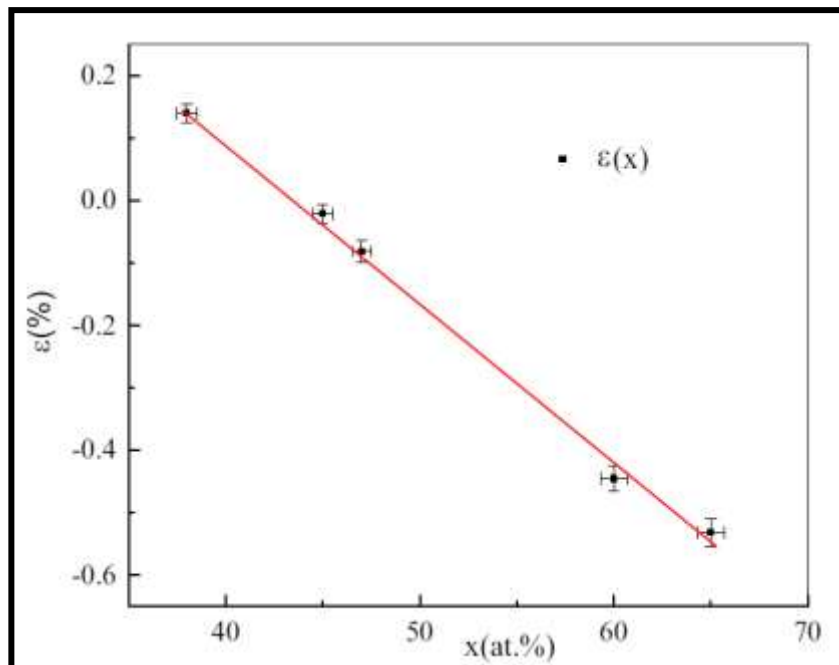


Figure IV.5. Evolution de la microdéformation en fonction de la teneur de cobalt x pour les films CoFe/Si(111)

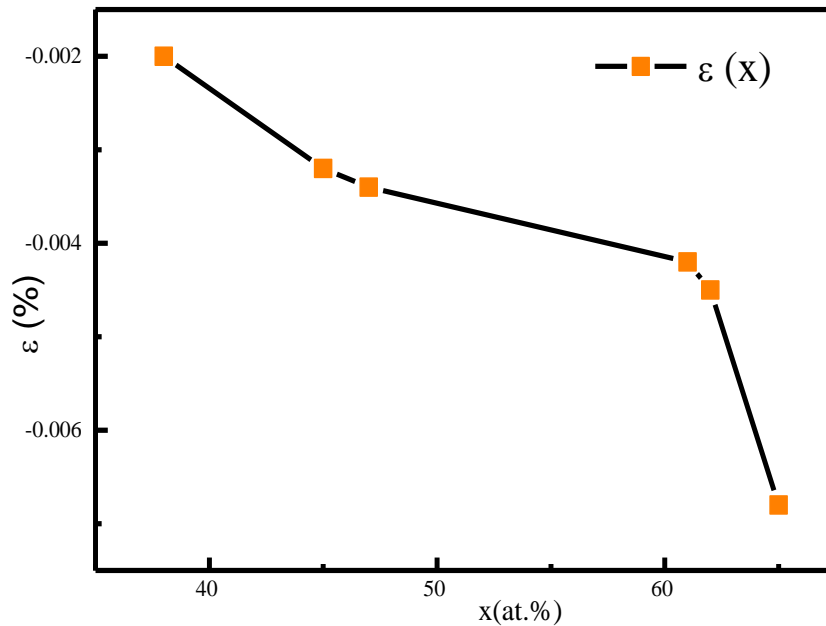


Figure IV.6. Evolution de la microdéformation en fonction de la teneur du cobalt x pour les films CoFe/verre

IV.5. Taille des grains

La taille des grains joue un rôle prépondérant dans l'étude des couches minces, en raison de la dépendance très importante qui relie celle-ci au champ coercitif H_c .

La taille des cristallites des films minces a été calculée en utilisant la formule de Scherrer (relation 4), en tenant compte de la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg le plus intense (110) ou Full Width at Half Maximum (FWHM), en anglais.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

- D : la taille des grains.
- k : facteur sans dimension proche de 1.

- λ représente la longueur d'onde du rayonnement utilisé égale à 1.54060 Å dans ce travail.
- β représente la largeur angulaire à mi-hauteur du pic, exprimée en radians.
- θ est l'angle de diffraction.

Les résultats de mesures de la taille des grains pour la série des films minces de CoFe/Si(111) sont représentés dans le tableau IV.4. Les valeurs de D sont confinées entre 6.3 et 9.1 nm. La figure IV.7 illustre l'évolution de la taille des grains D en fonction de la teneur en cobalt x. On y observe que la taille des grains croit en fonction de la proportion du cobalt.

Echantillons	01	02	03	04	05	06
x (%at.)	38	45	47	60	62	65
D (nm) pour CoFe/Si(111)	6.3	7.5	8.0	8.7	--	9.1
D (nm) pour CoFe/verre	10.1	10.6	10.8	11.2	11.3	11.3

Tableau IV.4 Taille des grains des films CoFe selon l'orientation préférentielle (110)

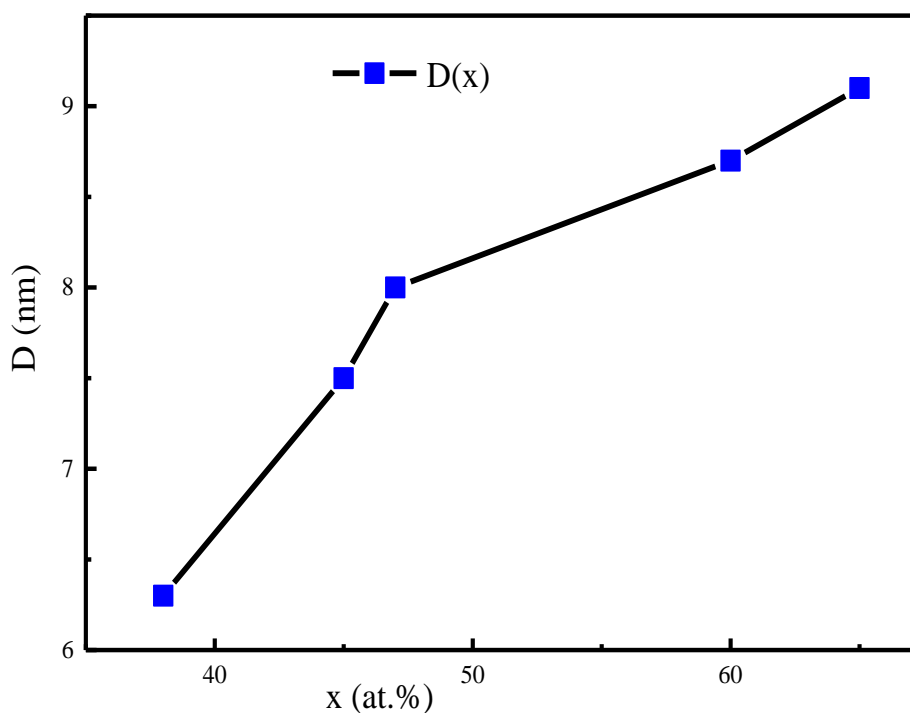


Figure IV.7. Evolution de la taille des grains en fonction de la teneur de cobalt x pour les films CoFe/Si(111)

Pour la série des films minces de CoFe déposés sur le verre, les résultats des mesures sont représentés dans le tableau IV.4. Les valeurs de la taille des grains varient dans une gamme réduite, de 10.1 nm pour la couche $\text{Co}_{38}\text{Fe}_{62}$, jusqu'à 11.3 nm, pour les couches $\text{Co}_{65}\text{Fe}_{35}$ et $\text{Co}_{62}\text{Fe}_{38}$. L'évolution de la taille des grains D en fonction de la teneur de cobalt x des films minces CoFe/verre, est illustrée sur la figure IV.8. On y observe de même que la taille des grains croît en fonction de la proportion du cobalt.

Il n'y a aucun effet remarquable du substrat sur l'évolution de la taille des grains en fonction de la teneur de cobalt x.

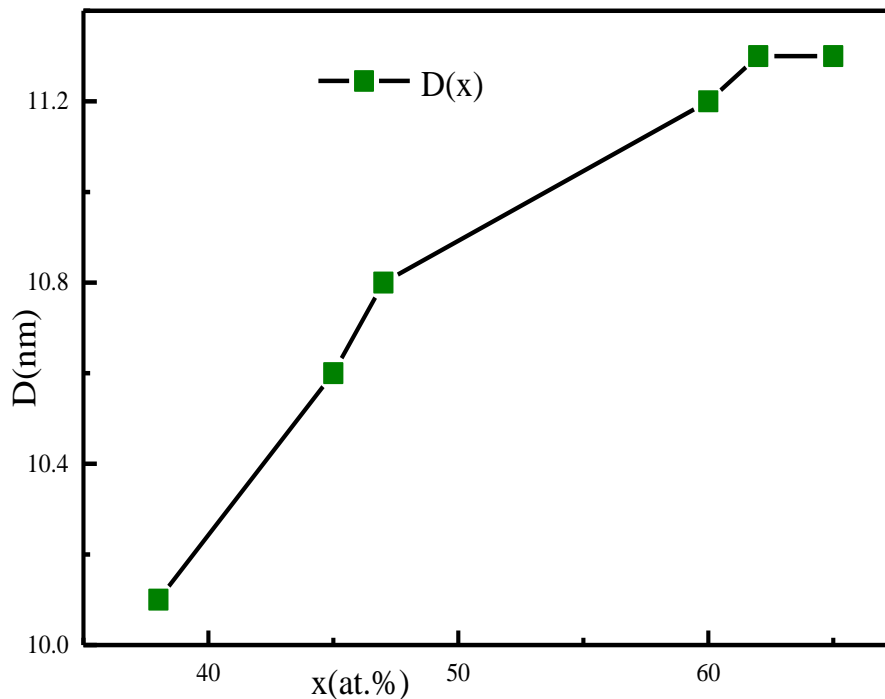


Figure IV.8. Evolution de la taille des grains en fonction de la teneur de cobalt x pour les films CoFe/verre

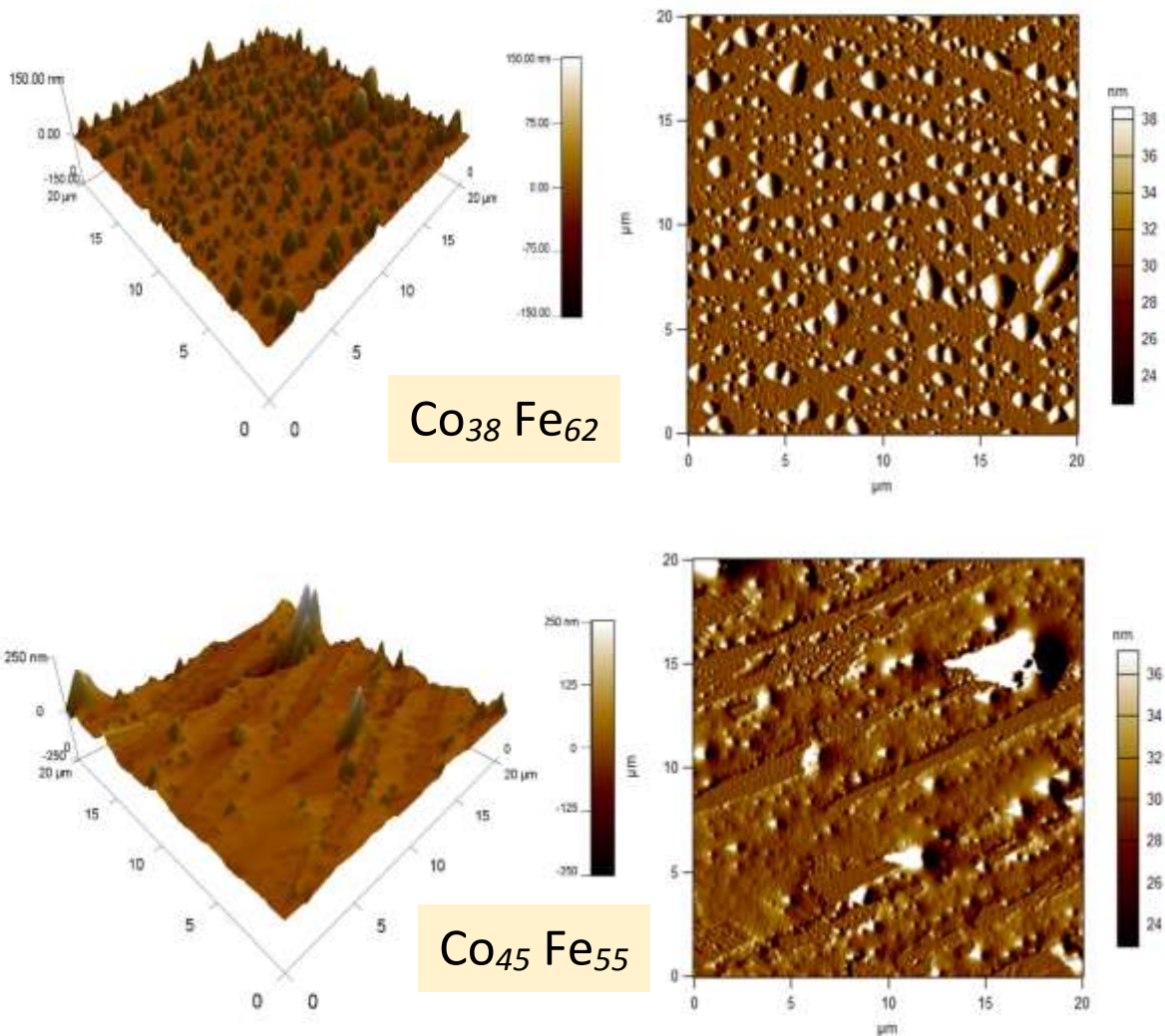
IV.6. Etude morphologique et topographique des couches minces de CoFe

L'étude morphologique et topographique des surfaces jouent un rôle non négligeable dans les propriétés des couches minces. L'étude de la morphologie surfacique concerne, qualitativement, la forme géométrique des grains (sphérique, îlots,...) et leur répartition sur la surface des films. D'un autre côté, l'étude de la topographie s'intéresse, quantitativement, à la rugosité des surfaces.

La morphologie et la topographie des surfaces des couches minces $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ déposées sur Si(111) et sur le verre, ont été observées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) classique de marque MFP-3D décrit dans le chapitre précédent.

IV.6. 1 La morphologie des surfaces des films de $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$

Les images surfaciques des échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$ en 2D et en 3D, avec une surface de balayage de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, sont illustrées sur la figure IV.9 et celles des échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$, avec une surface de balayage de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ sont représentées sur la figure IV.10. Certains échantillons montrent des surfaces lisses et d'autres montrent des surfaces moyennement rugueuses. Les surfaces des couches minces de $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ montrent la forme de collines (pics) et de vallées (creux).



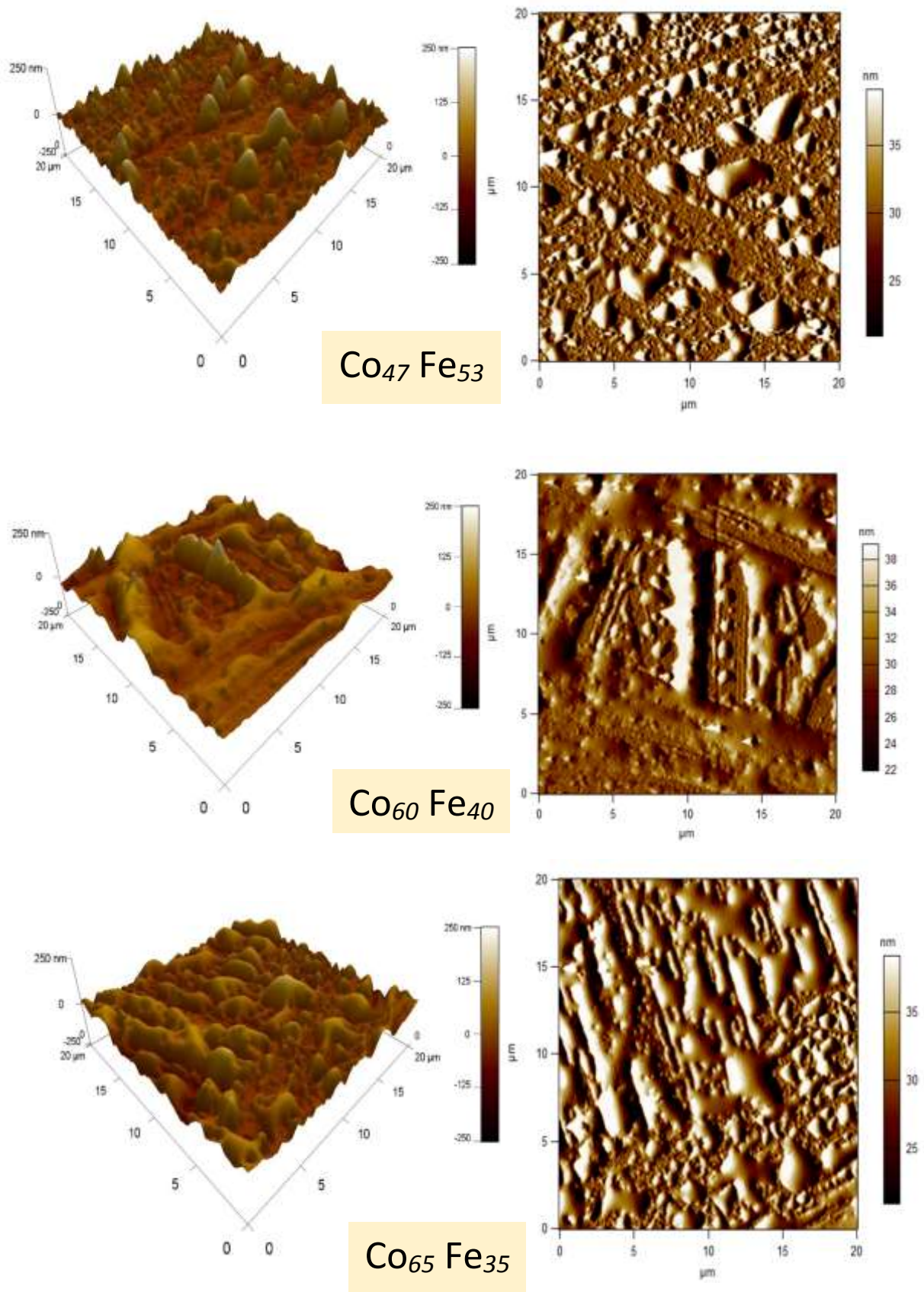
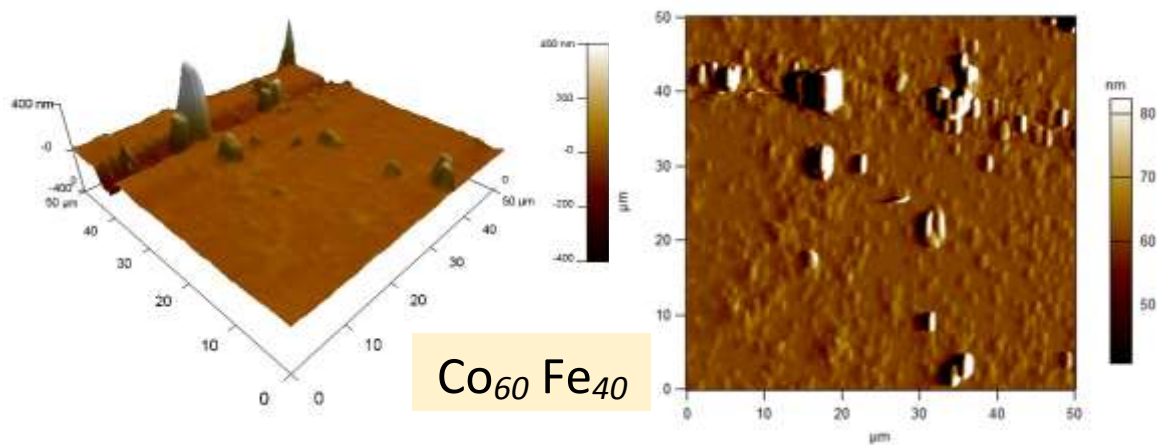
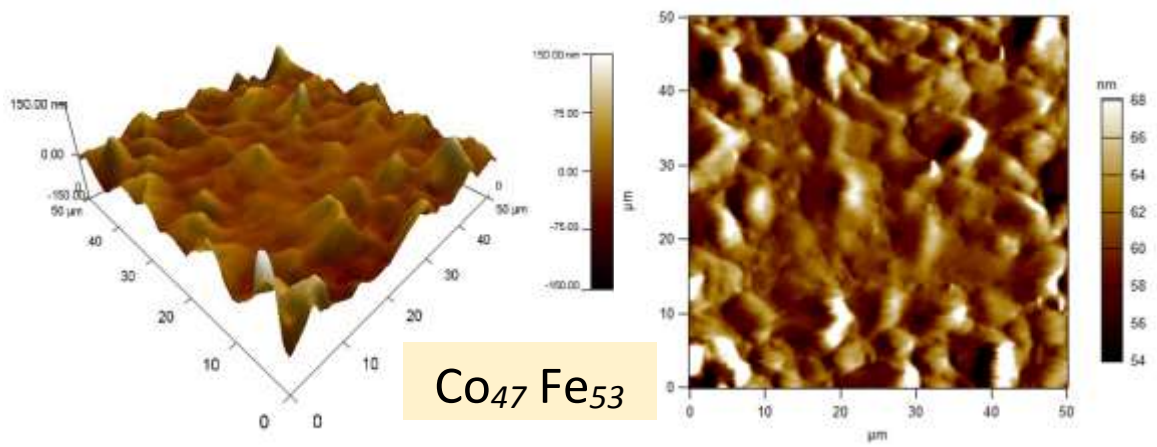
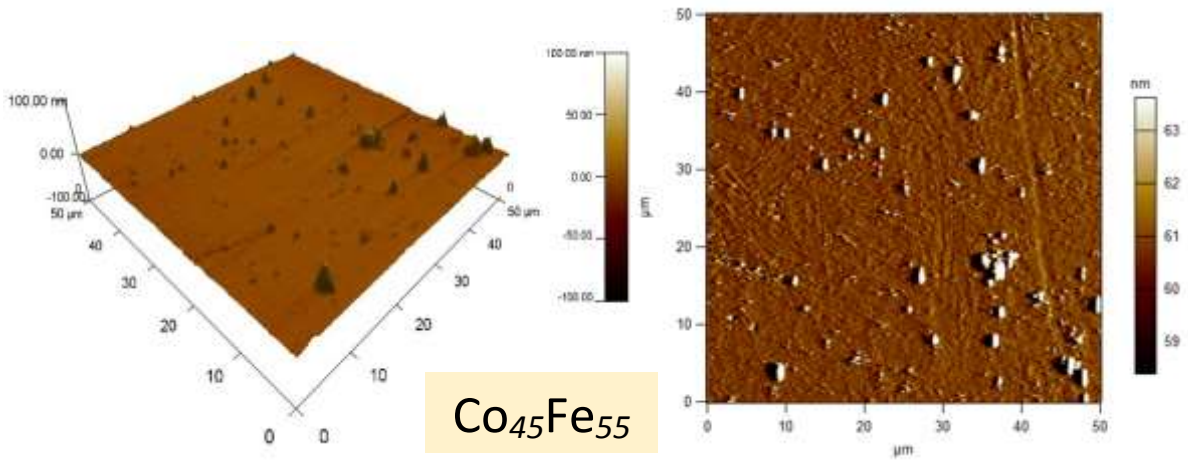
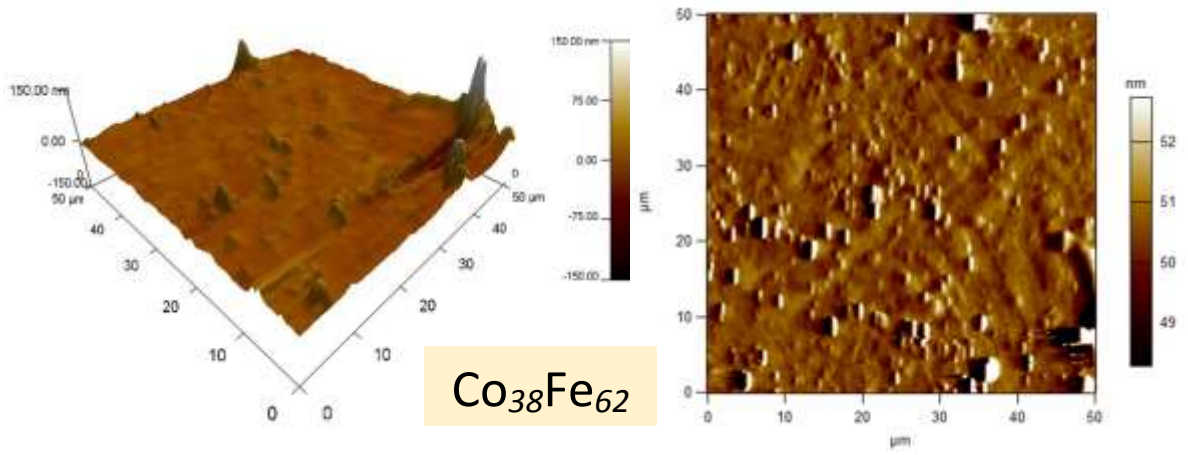


Figure IV.9. Images AFM 2D et 3D des couches minces CoFe/Si(111)



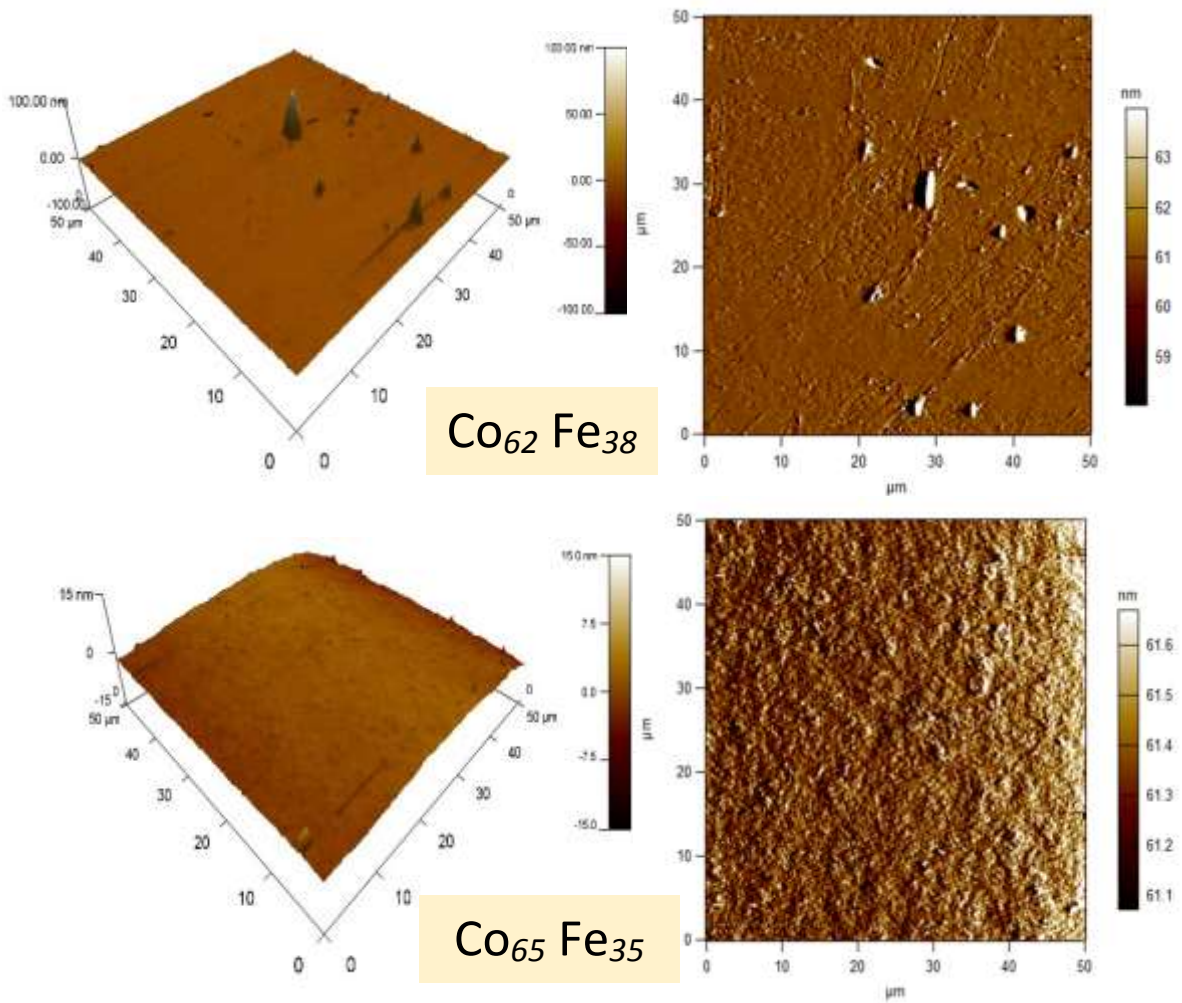


Figure IV. 10 Images AFM 2D et 3D des couches minces CoFe/verre

IV.6.2. La topographie des surfaces des films Co_xFe_{100-x}

Pour contrôler la qualité des surfaces des couches minces de l'alliage Co_xFe_{100-x} déposées sur Si(111) et sur le verre, il est nécessaire de connaître la rugosité moyenne quadratique de ces couches, rough mean square (rms) en anglais. Les mesures de la rugosité des échantillons $Co_xFe_{100-x}/Si(111)$ et $Co_x Fe_{100-x}/verre$, sont représentées dans le tableau IV.5.

Echantillons	01	02	03	04	05	06
x (at. %)	38	45	47	60	62	65
rms (Å) pour CoFe/Si(111)	12.5	30.6	31.8	33	--	33
rms (Å) pour CoFe/verre	1.13	2.81	3.04	12.91	21.00	48.50

Tableau IV.5. Rugosité des surfaces dans les échantillons CoFe/Si(111) et CoFe/verre

La figure IV.11 montre l'évolution de la rugosité en fonction de la teneur de cobalt x, pour la série des films CoFe/Si(111). Les valeurs de la rugosité croissent avec x, allant de 12.5 Å pour x = 38 jusqu'à 30.6 Å pour x =45, ensuite elles se stabilisent après x=47. La rugosité des surfaces dans les films minces est sensible à la vitesse de croissance des dépôts et à la composition chimique. Pour une composition chimique donnée, un allongement du temps de dépôt entraîne une augmentation de la rugosité des surfaces. Dans notre étude, le temps de dépôt étant fixé pour une couche donnée, la rugosité de surface augmente rapidement jusqu'à 30 Å pour x = 45, ensuite sa croissance devient plus lente après x = 47, allant de 31.8 jusqu'à 33 Å, tendant vers la stabilisation.

Un autre facteur entre en jeu, concernant le changement d'orientation préférentielle de <110> à <211> de l'échantillon Co₄₇Fe₅₃; ce facteur joue probablement un rôle dans cette évolution de la rugosité. Le mode de croissance Stranski-Krastanov dans les couches minces magnétiques, influe également sur la valeur de la rms.

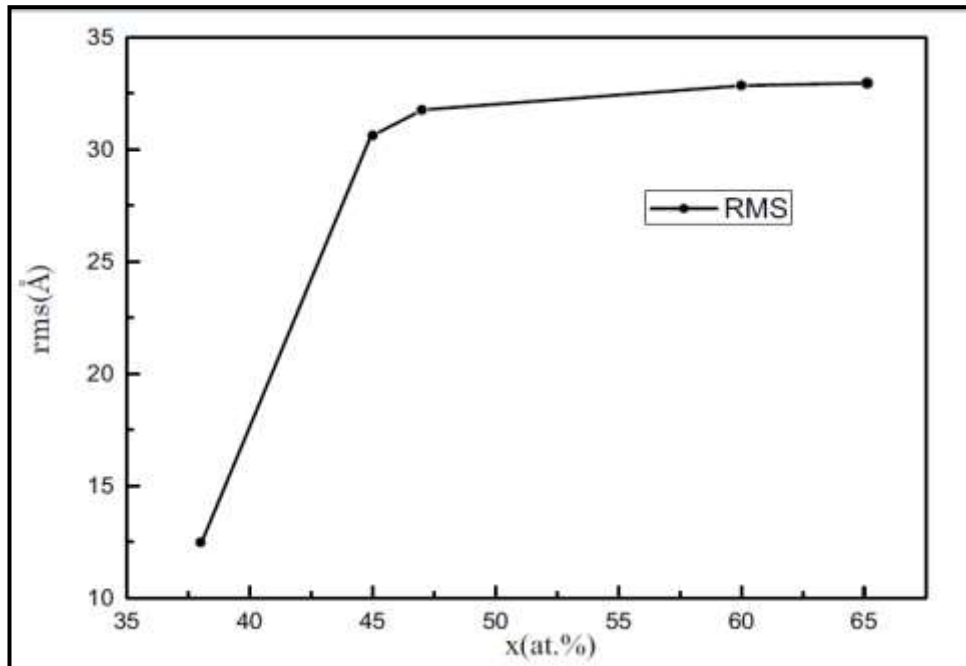


Figure IV.11. Evolution de la rugosité rms en fonction de la teneur de cobalt x pour les films CoFe/Si(111)

La figure IV.12 illustre l'évolution de la rugosité rms en fonction de la teneur du cobalt x pour la série des films minces CoFe/verre. Les valeurs de la rugosité augmentent avec x, allant de 1.13 Å pour x = 38 jusqu'à 48.50 Å pour x = 65.

On note que les valeurs de la rugosité dans les films déposés sur le verre augmentent aussi en fonction de la teneur de cobalt x. Pour les films déposés sur Si(111), les valeurs de la rugosité augmentent brusquement de 12.5 jusqu'à 31.8 Å pour x allant de 38 jusqu'à 47, ensuite elles se stabilisent à 33 Å pour x = 60 et x = 65. Par contre, pour les films déposés sur le verre, la rugosité augmente progressivement de 1.13 jusqu'à 48.50 Å.

Ainsi donc la composition chimique et la nature du substrat ont une influence certaine sur la rugosité des surfaces.

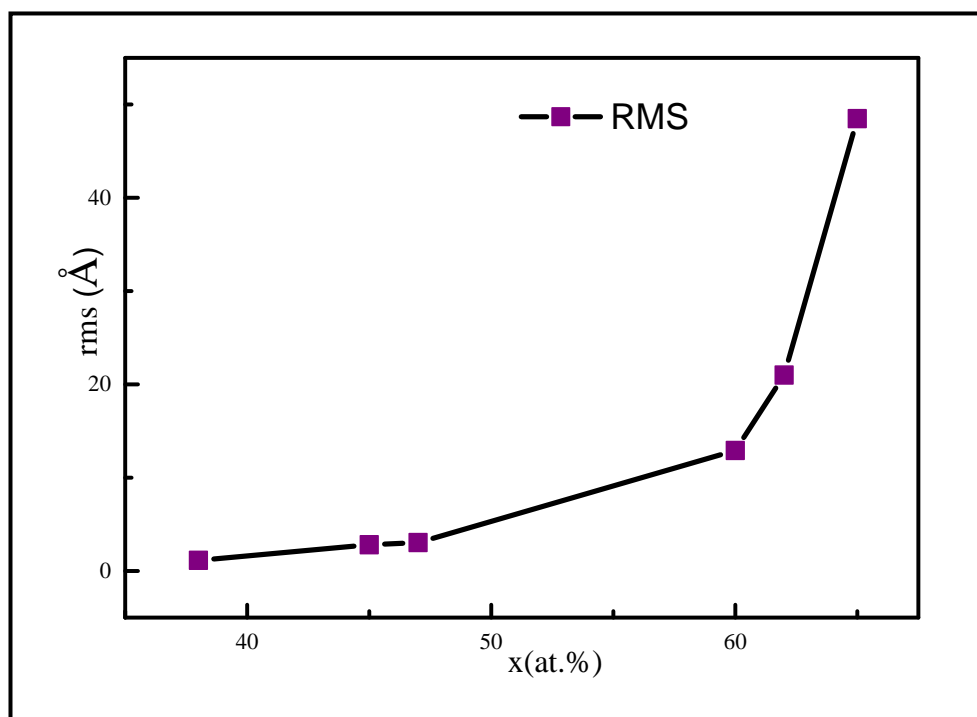


Figure IV.12. Evolution de la rugosité rms en fonction de la teneur de cobalt x pour les films CoFe/verre

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents résultats structuraux et morphologiques des couches minces $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$, déposées sur Si(111) et sur verre, élaborés par évaporation sous vide par effet Joule dans des conditions précises. L'analyse structurale menée par la diffraction des rayons x, montre deux pics de Bragg CoFe(110) et CoFe(211) situés à $2\theta = 45^\circ$ et à $2\theta = 83^\circ$, pour tous les échantillons CoFe/Si(111). Les spectres DRX exhibent trois pics de Bragg pour la majorité des échantillons, déposés sur le verre, situés à 2θ égale 45° , 65° et à 83° , correspondants aux indices de Miller (110), (200) et (211), respectivement. L'orientation préférentielle est $\langle 110 \rangle$ avec une phase cubique centrée. Les films sont sous contrainte compressive

et le paramètre de maille dépend fortement de la composition chimique. Les valeurs de la taille des grains varient entre 6.3 et 9.1 nm pour les films déposés sur Si(111) et entre 10.1 et 11.3 nm pour les films déposés sur le verre. Les images AFM montrent des surfaces lisses et des surfaces rugueuses, la rugosité des surfaces augmentant avec la composition chimique.

Références bibliographiques

- [1] A.M.P. Sakita, R. Della Noce, E. Vallés, A.V. Benedetti, *Pulse electrodeposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction*, Applied Surface Science **434**, 1153–1160 (2018).
- [2] A.S. Andreev, D.V. Krasnikov, V.I. Zaikovskii, S.V. Cherepanova, M.A. Kazakova, O.B. Lapina, V.L. Kuznetsov, J.-B.D.E. de Lacaillerie, *Internal field ^{59}Co NMR study of cobalt-iron nanoparticles during the activation of CoFe_2/CaO catalyst for carbon nanotube synthesis*, Journal of Catalysis **358**, 62–70 (2018).
- [3] G. Wan, Y. Luo, L. Wu, G. Wang, *The fabrication and high efficiency electromagnetic wave absorption performance of CoFe/C core-shell structured nanocomposites*, Nanoscale Research Letters **13**, 68 (2018).
- [4] A. Bourzami, N. Guebli, A. Guittoum, N. Guechi, O. Lenoble, *Study of structural, electrical, magnetic and magneto-optic properties of coevaporated $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ thin films*, Sensors Letters **12**, 1–5 (2014).

- [5] M. Liu, L. Shi, M. Lu, S. Xu, L. Wang, H. Li, *Enhanced (200)orientation in FeCo/SiO₂ nanocomposite films by sol-gel spin coating on Al underlayer*, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **29**, 835–838 (2016).
- [6] P. Cai, Y. Hong, S. Ci, Z. Wen, *In situ integration of CoFe alloy nanoparticles with nitrogen-doped carbon nanotubes as advanced bifunctional cathode catalysts for Zn–air batteries*, Nanoscale **8**, 20048–20055 (2016).
- [7] D. Cao, X. Cheng, H. Feng, C. Jin, Z. Zhu, L. Pan, Z. Wang, J. Wang, Q. Liu, *Investigation on the structure and dynamic magnetic properties of FeCo films with different thicknesses by vector network analyzer and electron spin resonance spectroscopy*, Journal of Alloys and Compounds **688**, 917–922 (2016).
- [8] F. Bulut, W. Rosellen, M. Getzlaff, *Structural properties of size selected FeCo nanoparticles deposited on W(110)*, Applied Physics A **97**, 185–189 (2009).
- [9] Baylis, P. University of Calgary, Alberta, Canada. ICDD Grant-in-Aid (1990). Ellis, W, Greiner, E. Trans.Am. Soc. Met. **29**, 415, (1941). Chambrelain, J, Mcleod, C. Trail, R. Lachance, G. Can, J. Earth Sci, **2**, 188, (1966) Baylis, P. Can Mineral. **28**, 751, (1990) ASTM2
- [10] Baker, I., Thayer School of Engineering, Dartmouth College, NH, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1997) ASTM1
- [11] L. Bessais, K. Zehani, R. Bez, J. Moscovici, H. Lassri, E. K. Hlil and N. Mliki, *High magnetic moment CoFe nanoparticles*, TMS 2014: 143rd Annual Meeting & Exhibition, 15-22.

- [12] Alan M.P. Sakita, Rodrigo Della Noce, Elisa Vallés, Assis V. Benedettia, *Pulse electrodeposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction*. Applied Surface Science, **434**, 1153-1160, (2018).
- [13] Hanlu Zhang, Xianwu Tang, Renhuai Wei, Shunjin Zhu, Jie Yang, Wenhai Song, Jianming Dai, Xuebin Zhu, Yuping Sun, *Microstructure refinement and magnetization improvement in CoFe thin films by high magnetic field annealing*, Journal of Alloys and Compounds, **729**, 730 -734, (2017).
- [14] Premkumar Murugaiyan, Anand Abhinav, Rahul Verma, Ashis K. Panda, Amitava Mitra, Sandip Baysakh, Rajat K. Roy, *Influence of Al addition on structural, crystallization and soft magnetic properties of DC Joule annealed FeCo based nanocrystalline alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **448**, 66 -74, (2018)
- [15] Zhenxi Shang, Zilong Chen, Zhenbao Zhang, Jing Yu, Shaozao Tan, Francesco Ciucci, Zongping Shao, Hao Lei, Dengjie Chen, *CoFe nanoalloy particles encapsulated in nitrogen-doped carbon layers as bifunctional oxygen catalyst derived from a Prussian blue analogue*, Journal of Alloys and Compounds **740**, 743-753, (2018).
- [16] Mehboob Hassan, Yue Jiang, Xiangjie Bo, Ming Zhou, *Sensitive nonenzymatic detection of hydrogen peroxide at nitrogen-doped graphene supported-CoFe nanoparticles*, Talanta **188**, 339-348, (2018).

- [17] Thanakrit Chotibhawarisa, Tachai Luangvaranuntb, Pongsakorn Jantaratanac, Yuttanant Boonyongmaneeratd, *Effects of thermal annealing on microstructure and magnetic properties of electrodeposited Co-Fe alloys*, *Intermetallics***93**, 323-328, (2018).
- [18] I. Bensehil, A. Kharmouche, A. Bourzami, *Synthesis, structural and magnetic properties of Fe thin films*, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **30**, 795–799 (2017).
- [19] A. Kharmouche, I. Djouada, *Structural studies of evaporated $Co_xCr_{1-x}/Si(100)$ and $Co_xCr_{1-x}/glass$ thin films*, *Applied Surface Science***254**, 5732–5735 (2008).
- [20] R. S. Sundar and S. C. Deevi, *Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties*, *International Materials Reviews***50**, 157-192, (2005).
- [21] I. Baker, Thayer School of Engineering, Dartmouth College, NH, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1997). Reference code: 00-049-1567
- [22] P. Baylis, University of Calgary, Alberta, Canada, ICDD Grant-in-Aid (1990).
File : 00-044-1433
- [23] A.S. Kamzin, F. Wei, V.R. Ganeev, A.A. Valiullin, L.D.Zaripova, L.R. Tagirov, *Influence of the film thickness and additional elements (Al, O, and N) on the properties of FeCo film structures*, *Physics of Solid State***56**, 948–954 (2014).
- [24] N. X. Sun and S. X. Wang, *Soft High Saturation Magnetization $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{1-x}N_x$ Thin Films for Inductive Write Head*, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS* **36**, 2506-2508, SEPTEMBER 2000.

Chapitre V

Propriétés magnétiques

Chapitre V: Propriétés magnétiques

Introduction

V.1. Analyse magnétique des films CoFe

V. 2. Cycles d'hystérésis

V.3. Aimantation à saturation M_s

V.4. Champ coercitif H_c

V.4.1. Effet de la composition chimique

V.4.2. Effet de la rugosité

V.4.3. Effet de la taille des grains D

V.5. La squareness S

Conclusion

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents résultats magnétiques statiques des films minces $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$, d'épaisseur 150 nm, obtenus dans le cadre de cette thèse. Les courbes d'aimantation ont été enregistrées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) Microsense EZ7, dont le principe a été décrit dans le chapitre III. Dans ce qui suit, nous allons étudier l'influence de la teneur de cobalt et des propriétés structurales (taille des grains, le stress, la rugosité,...) sur les propriétés magnétiques obtenues (aimantation à saturation, champ coercitif, squareness,...).

V.1. Analyse magnétique des films de CoFe

Les courbes d'aimantation ont été enregistrées selon deux configurations: la configuration parallèle et la configuration perpendiculaire. La configuration perpendiculaire n'est pas souhaitée dans notre cas, car elle présente un axe perpendiculaire de difficile aimantation (hard axis, en anglais), c'est-à-dire que l'aimantation n'atteint pas la saturation en dépit de l'application d'un champ magnétique extérieur énorme (jusqu'à 18000 Oe). Après élimination de la composante diamagnétique du substrat, qui aurait certainement perturbé les mesures, nous avons choisi dans cette mesure la configuration longitudinale, c'est-à-dire que nous avons appliqué un champ magnétique extérieur parallèle au plan de la couche, pour un enregistrement donné. Ensuite nous avons tourné l'échantillon d'un angle $\theta=90^\circ$ dans le plan. Pour cela nous avons obtenu les mêmes courbes d'aimantation, ce qui confirme l'absence d'anisotropie magnétique dans le plan des couches de CoFe.

V.2. Cycles d'hystérésis

La figure V.1 illustre les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur appliqué parallèlement au plan des couches de l'alliage $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ déposé sur Si(111). Les cycles d'hystérésis de tous les échantillons ont une forme carrée, ce qui confirme la nature ferromagnétique des couches minces de CoFe.

La figure V.2 montre les cycles d'hystérésis des échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$, déposés sur des substrats en verre. Pour ces films déposés sur verre, tous les échantillons présentent des cycles hystérésis de forme carrée, également.

Les boucles hystérésis traduisent la réponse magnétique des échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ déposés sur Si (111) et sur le verre soumis au champ magnétique extérieur, précisément le moment magnétique de l'échantillon. A partir de ces boucles d'hystérésis, nous pouvons tirer plusieurs paramètres magnétiques, comme l'aimantation à saturation, le champ coercitif, l'aimantation rémanente, la squareness,...

V.3. Aimantation à saturation M_s

L'aimantation à saturation M_s est par définition le moment magnétique de l'échantillon- exprimé en *e.m.u.*, electromagnetic unity, en anglais- par unité de volume, exprimé en centimètre cube (cm^3). En augmentant l'intensité du champ magnétique extérieur le moment magnétique du matériau augmente, jusqu'à une valeur maximale atteinte par le champ magnétique dit champ de saturation H_s . Au-delà de cette valeur de H_s , le moment magnétique demeure constant, malgré l'augmentation du champ magnétique: c'est la saturation.

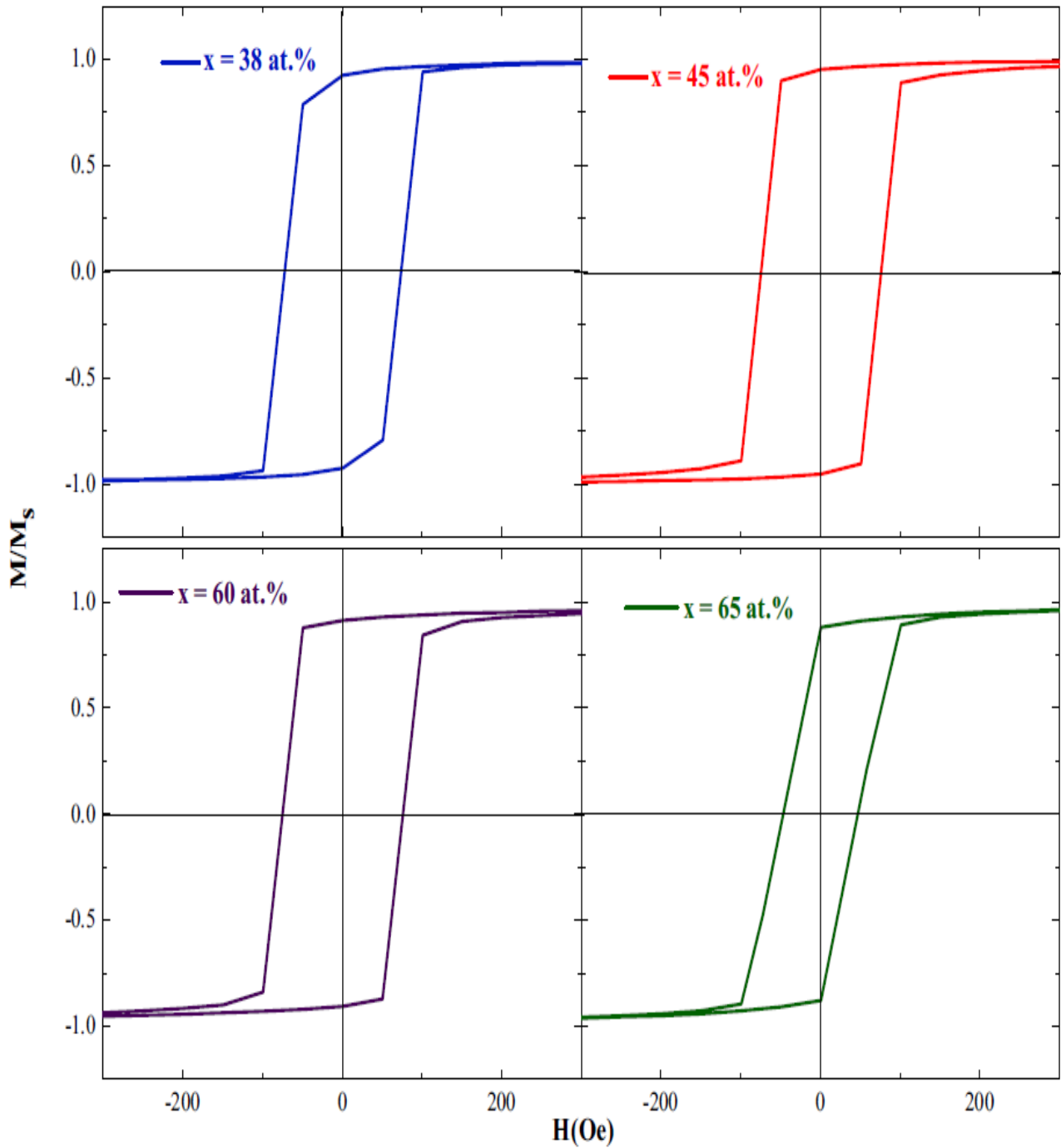


Figure V. 1 Cycles d'hystérésis des échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$

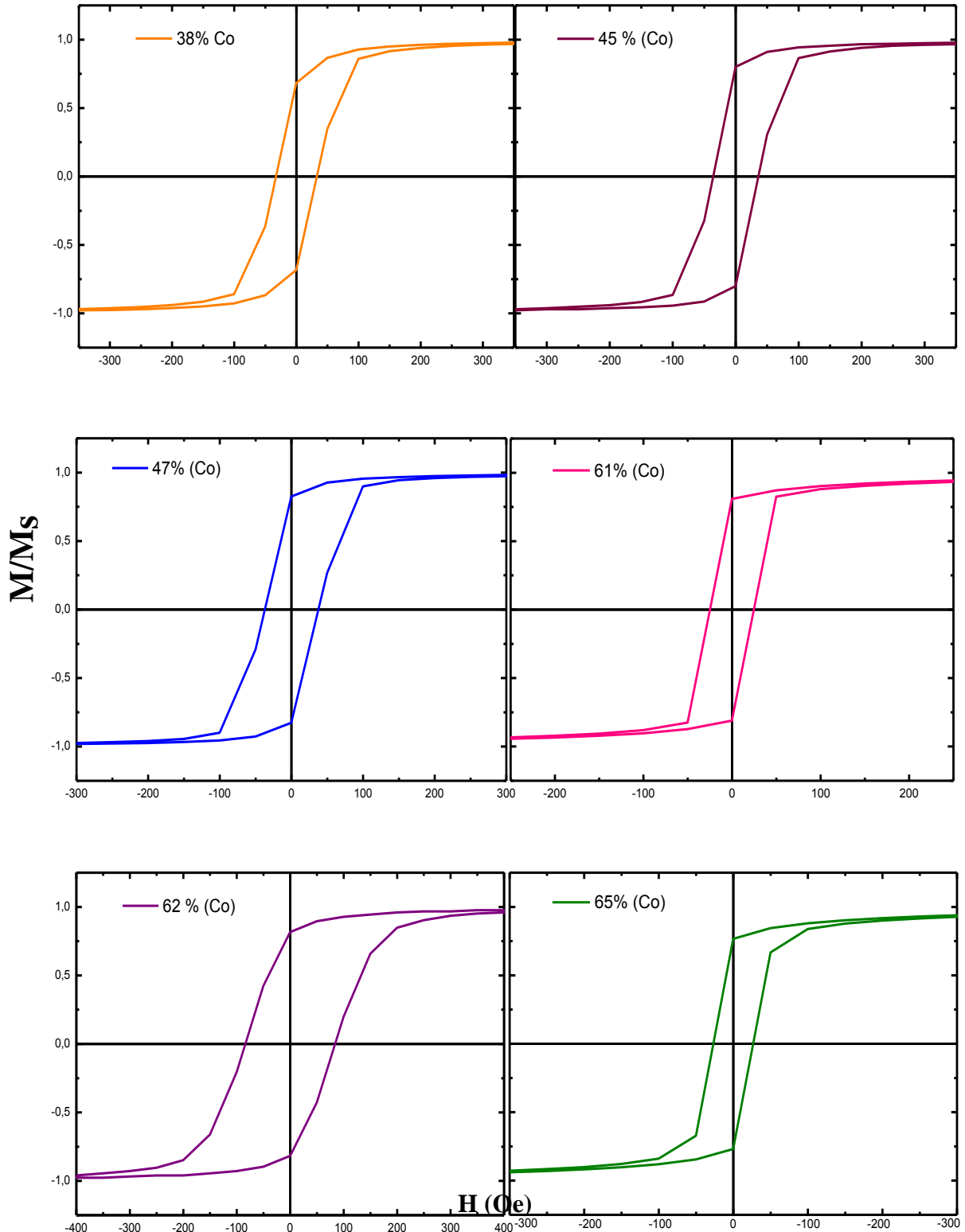


Figure V. 2 Cycles d'hystérésis des échantillons $Co_xFe_{100-x}/verre$

On ne peut pas extraire les différentes caractéristiques magnétiques directement à partir des cycles d'hystérésis obtenus par les mesures du magnétomètre, car les cycles présentent les courbes du moment magnétique en fonction du champ magnétique appliqué H . Il faut d'abord, calculer l'aimantation à saturation M_s , en divisant la valeur du moment magnétique « μ » par le volume de l'échantillon V , ce dernier étant le produit de l'épaisseur de la couche mince (150 nm), mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique, par la surface de celle-ci. Les surfaces des couches minces, ont été mesurées par le logiciel Auto CAD.

Les résultats de l'aimantation à saturation M_s exprimée en (e.m.u/cm³) obtenus pour les échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}$ (111) et $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$, sont représentés dans le tableau V.1 et le tableau V.2, respectivement.

Echantillons	01	02	03	04	05
x (%.at)	38	45	47	60	65
M_s (e.m.u/cm ³)	1730	1680	1630	1520	1480

Tableau V.1. Valeurs de l'aimantation à saturation des échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$

Echantillons	01	02	03	04	05	06
x (%.at)	38	45	47	60	62	65
M_s (e.m.u/cm ³)	1685	1628	1596	1565	1543	1535

Tableau V.2. Valeurs de l'aimantation à saturation des échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$

La figure V.3 représente l'évolution de l'aimantation à saturation M_s en fonction de la teneur de cobalt x , pour les échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$. Les valeurs de

l'aimantation spontanée décroissent de 1730 emu/cm³, pour x égal à 38, jusqu'à 1480 emu/cm³, pour x égal à 65. Cette évolution est en adéquation avec l'aimantation à saturation et les moments magnétiques des principaux éléments de l'alliage, le cobalt et le fer. Rappelons que l'aimantation à saturation du fer atteint 1735 emu/cm³ et celle du cobalt est environ 1422 emu/cm³, le magnéton de Bohr par atome étant 2.22 et 1.71 pour le fer et le cobalt, respectivement [1-2].

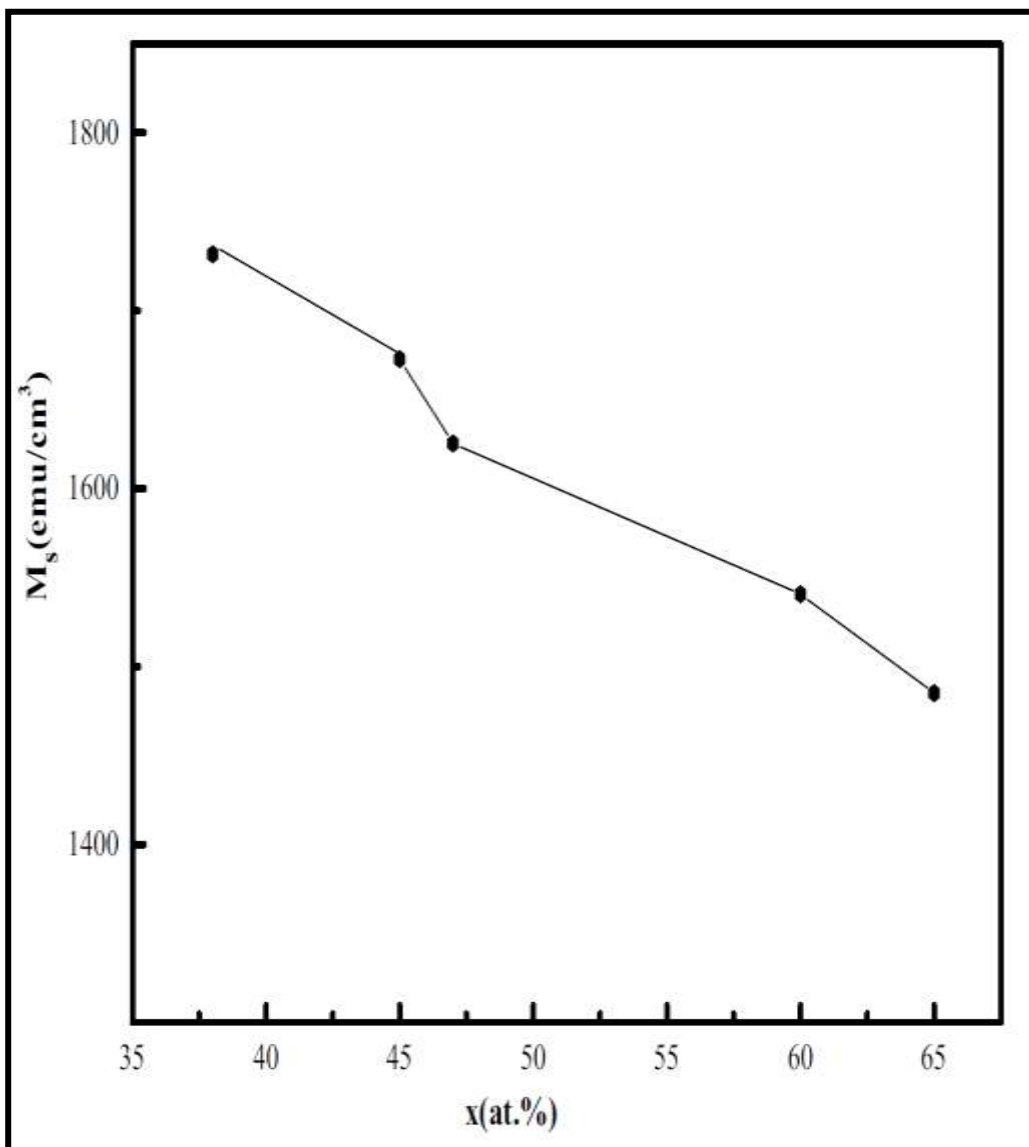


Figure V.3. Évolution de l'aimantation à saturation M_s en fonction de la teneur de cobalt x pour les échantillons $Co_xFe_{100-x}Si(111)$

Pour les échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$, la valeur maximale de l'aimantation à saturation est 1685 emu/cm^3 pour l'échantillon $\text{Co}_{38}\text{Fe}_{62}$ et l'aimantation à saturation atteint sa valeur minimale à 1535 emu/cm^3 , pour l'échantillon $\text{Co}_{65}\text{Fe}_{35}$. Cette évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur de cobalt x , est montrée sur la figure V.4.

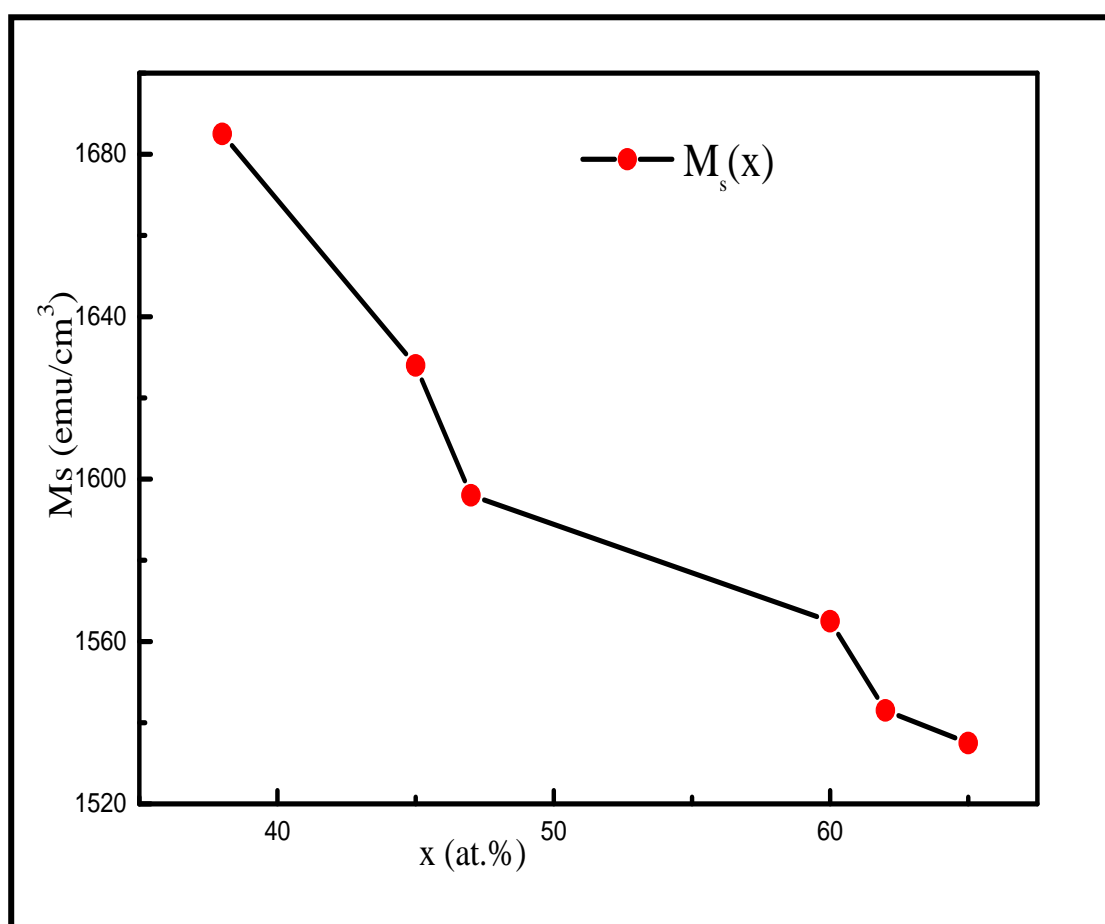


Figure V.4. Évolution de l'aimantation à saturation M_s en fonction de la teneur de cobalt x pour les échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$

Les deux courbes montrent une décroissance nette de l'aimantation spontanée en fonction de la teneur en Co. Notons quelques valeurs expérimentales de l'aimantation à saturation M_s rapportée par quelques travaux consacrés aux films CoFe. Yahui

Zhang et Douglas G. Ivey, ont trouvé que les valeurs de l'aimantation à saturation des films de CoFe sont confinées entre 1.91 et 2.04 T, en 2018 [3]. Dans la même année, Hanlu Zhang et al. ont trouvé une valeur de $M_s = 2.43$ T pour la composition $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ [4]. L'aimantation à saturation M_s pour les concentrations 50-70% du fer dans l'alliage CoFe est supérieure à 2.4T, par Seagate en 2018 [2]. La plus grande valeur de M_s est 2.45 T, mesurée pour l'alliage $\text{Co}_{35}\text{Fe}_{65}$ [5].

Ainsi donc l'aimantation à saturation M_s , propriété magnétique intrinsèque, dépend fortement de la composition chimique des films minces. Cette propriété est également rapportée par Daheum Kim et al. en 2003 [6].

V.4. Champ coercitif H_c

Le champ coercitif H_c est un paramètre magnétique intrinsèque très important dans l'étude des couches minces ferromagnétiques. Il est extrait de la courbe d'aimantation. Il représente la valeur de l'intensité du champ magnétique appliqué nécessaire pour renverser l'aimantation dans les couches minces (changer le sens de l'aimantation). Plusieurs paramètres structuraux et morphologiques peuvent influencer fortement le champ coercitif, notamment la taille et la forme des grains, les joints de grains, la composition chimique, l'épaisseur de la couche, la rugosité,...

Néel a proposé un modèle de l'effet de la surface et du volume sur le champ coercitif, en tenant compte de l'influence de la constante d'anisotropie et de la constante magnétocristalline.

La constante magnétocristalline est proportionnelle à la magnétostriction de saturation λ_s et à la contrainte σ , donnée par la relation (1) [7] :

$$K_{mc} = (3/2) \lambda_s \sigma \quad (1)$$

Le champ coercitif H_c est directement proportionnel à la constante d'énergie d'anisotropie magnétique effective K_{eff} . Dans ce paragraphe, nous allons montrer l'effet de la teneur de cobalt x , de la taille des grains et de la rugosité des couches minces de CoFe déposées sur rSi(111) et sur le verre.

V.4.1. Effet de la composition chimique

Les valeurs du champ coercitif H_c des deux séries $Co_xFe_{100-x}/Si(111)$ et $Co_xFe_{100-x}/verre$, en fonction de la teneur de cobalt x , sont représentées dans le tableau V.3.

x(%at)	38	45	47	60	62	65
$H_{c1}(Oe)$	73	75	58	76	--	46
$H_{c2}(Oe)$	33	36	38	25	84	27

Tableau V.3. Valeurs du champ coercitif H_{c1} des échantillons $Co_xFe_{100-x}/Si(111)$ et H_{c2} des échantillons $Co_xFe_{100-x}/verre$.

Notons qu'il n'y a aucune corrélation claire entre le champ coercitif et la teneur en cobalt, quelle que soit la nature du substrat.

V.4.2. Effet de la rugosité

La rugosité des surfaces, introduite dans le chapitre précédent, est un paramètre topographique qui a un effet très important dans l'étude des propriétés magnétiques des couches minces. L'influence de la rugosité sur les parois magnétiques est similaire

à celles d'inhomogénéités qui vont freiner le processus de retournement de l'aimantation [8].

Les tableaux V.4 et V.5 montrent l'évolution du champ coercitif H_c en fonction de la rugosité rms dans les films minces de CoFe déposés sur Si(111) et sur le verre.

H_c (Oe)	73	75	58	76	46
rms (Å)	12	31	32	33	33

Tableau V.4. Valeurs de H_c en fonction de la rms pour les échantillons $Co_xFe_{100-x}/Si(111)$

H_c (Oe)	33	36	38	25	84	27
rms (Å)	1	3	3	13	21	48

Tableau V.5. Valeurs de H_c en fonction de la rms pour les échantillons $Co_xFe_{100-x}/verre$

Quand la rugosité augmente de 12 jusqu'à 31 Å, le champ coercitif augmente de 73 jusqu'à 75 Oe, ensuite jusqu'à 76 Oe, pour les films $Co_xFe_{100-x}/Si(111)$. Pour les films $Co_xFe_{100-x}/verre$, la valeur maximale du champ coercitif 84 Oe correspond à la couche la plus rugueuse avec une valeur de rms égale à 21 Å et la valeur minimale du champ coercitif 33 Oe correspond à la couche la moins rugueuse avec une valeur de rms égale à 1 Å.

Par conséquent, on peut déduire que la rugosité des surfaces, qui est une conséquence de la présence des défauts, provoque une augmentation du champ coercitif, due à la rotation des domaines magnétiques pour les parois de Néel [9-10].

D'autres chercheurs ont étudié l'influence de la rugosité des surfaces sur le champ coercitif. Citons le travail de Zhao et al. en 2001: ils ont noté que pour une certaine épaisseur fixée, si la surface est plus rugueuse, le champ coercitif augmente [9]. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les valeurs expérimentales de Malyutin et *al.* [10] et Li et *al.* [11].

V.4.3.Effet de la taille des grains D

Le champ coercitif est un paramètre magnétique intrinsèque, fortement sensible à la taille des grains calculée à l'aide des spectres de diffraction. Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence de la taille des grains sur le champ coercitif.

Les évolutions du champ coercitif en fonction de la taille des grains D , pour les films minces $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$, sont illustrées dans les tableaux V.6 et V.7, respectivement. On y observe que, pour les films $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$, la taille des grains D augmente de 6.3 jusqu'à 8.0 nm, ensuite jusqu'à 9.1 nm et le champ coercitif décroît de 73 jusqu'à 58 Oe, ensuite jusqu'à 46 Oe. Pour les films $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$, la taille des grains augmente de 10.1 jusqu'à 10.8 nm, ensuite jusqu'à 11.3 nm et le champ coercitif augmente aussi avec la taille des grains de 33 Oe avec la couche $\text{Co}_{38}\text{Fe}_{62}$ jusqu'à 38 Oe, ensuite jusqu'à 84 Oe avec la couche $\text{Co}_{62}\text{Fe}_{38}$, ce qui représente la valeur maximale du champ coercitif H_c . Cette évolution du champ

coercitif est probablement due au nombre relativement élevé de joints de grain contenus dans la couche. Effectivement, une couche ayant de grandes tailles de grains contient peu de joint de grains et, par conséquent, le champ coercitif est faible. Par contre, une couche nantie de tailles de grains de petites dimensions, renferme beaucoup de joint de grains, ce qui induit une augmentation du champ coercitif. Ainsi, l'évolution du champ coercitif dans les couches minces ferromagnétiques, peut être associée au mouvement des parois magnétiques à travers les joints de grains.

D (nm)	6.3	7.5	8.0	8.7	9.1
Hc (Oe)	73	75	58	76	46

Tableau V.6. Champ coercitif H_c en fonction de la taille des grains D pour les couches $Co_xFe_{100-x}/Si(111)$

D (nm)	10.1	10.6	10.8	11.2	11.3	11.3
Hc (Oe)	33	36	38	25	84	27

Tableau V.7. Champ coercitif H_c en fonction de la taille des grains D pour les couches $Co_xFe_{100-x}/\text{verre}$

V.5. La squareness S

La squareness S est un paramètre magnétique sans dimension. Elle représente le rapport de l'aimantation rémanente M_r à l'aimantation à saturation M_s , où l'aimantation rémanente est la valeur de l'aimantation à champ nul. La valeur de paramètre renseigne sur l'efficacité du stockage magnétique. Les valeurs de la squareness sont confinées entre 0 et 1. Si la valeur de S est proche de 1, c'est-à-dire les

valeurs de l'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente sont proches, les cycles d'hystérésis prennent la forme carrée, c'est pour cela que ce rapport M_r/M_s est appelé « rectangularité ». Cette valeur de squareness permet de minimiser le bruit dans les media de stockage de haute densité.

Le tableau V.8 présente les valeurs de la squareness, obtenues pour les couches minces de $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$, en fonction de la teneur de cobalt x . On y remarque que toutes les valeurs sont proches de 1, ce qui confirme non seulement la nature ferromagnétique des films CoFe , mais aussi l'anisotropie planaire. La valeur maximale de la squareness est égale à 0,95 avec l'échantillon $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{55}$, tandis que la valeur minimale de S est 0,85 avec l'échantillon $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{53}$.

Les valeurs de la "rectangularité" pour les films $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$, sont représentées dans le tableau V.9. Elles sont comprises entre 0,70 et 0,85.

x (%.at)	38	45	47	60	65
Squareness	0,92	0,95	0,85	0,92	0,88

Tableau V.8. Valeurs de la squareness pour les couches $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$

x (%.at)	38	45	47	60	62	65
Squareness	0,70	0,82	0,84	0,85	0,85	0,81

Tableau V.9. Valeurs de la squareness pour les couches $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$

L'évolution de la squareness en fonction de la composition chimique dans les couches minces CoFe déposées sur Si(111) et sur le verre est fondamentale dans la classification du comportement magnétique des couches minces.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents résultats expérimentaux des propriétés magnétiques, obtenus à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), mesures réalisées dans la configuration parallèle. Les cycles d'hystérésis des couches minces $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$, nous ont permis d'extraire plusieurs paramètres magnétiques essentiels dans cette étude. L'aimantation à saturation dépend fortement de la teneur en cobalt x ; elle décroît linéairement avec l'augmentation de x . L'axe de facile aimantation est dans le plan de la couche, avec un comportement magnétique isotrope. La taille des grains et la rugosité des surfaces influent sur le champ coercitif. Les valeurs du rapport de l'aimantation rémanente à l'aimantation à saturation, sont proches de 1, pour tous les échantillons, ce qui explique la forme carrée des cycles d'hystérésis et confirme la nature ferromagnétique de films minces de l'alliage CoFe.

Références bibliographiques

- [1] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*. D.VAN NOSTRAND COMPANY, INC (1951)
- [2] Ibro Tabakovic, Venkatram Venkatasamy. *Preparation of metastable CoFeNi alloys with ultra-high magnetic saturation ($B_s = 2.4\text{--}2.59\text{ T}$) by reverse pulse*

- electrodeposition*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **452**, 306–314, (2018).
- [3] Yahui Zhang, Douglas G. Ivey, *Electrodeposition of nanocrystalline CoFe soft magnetic thin films from citrate-stabilized baths*, Materials Chemistry and Physics **204** (2018) 171e178
- [4] Hanlu Zhang, Xianwu Tang, Renhuai Wei, Shunjin Zhu, Jie Yang, Wenhai Song, Jianming Dai, Xuebin Zhu, Yuping Sun, *Microstructure refinement and magnetization improvement in CoFe thin films by high magnetic field annealing*, Journal of Alloys and Compounds **729**, 730 -734, (2017).
- [5] G. Scheunert, O. Heinonen, R. Hardeman, A. Lapicki, M. Gubbins, R.M. Bowman, Applied Physical Review **3**, 492, (2016).
- [6] Daheum Kim, D.-Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo, N.V. Myung, *Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths*, Electrochimica Acta **48**, 819-830, (2003).
- [7] L. Néel, *Magnetic surface anisotropy and superlattice formation by orientation*, Journal de Physique du Radium **15**, 225–239 (1954)
- [8] I. BENSEHIL, *Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2016.
- [9] Y.-P. Zhao, R.M. Gamache, G.-C. Wang, T.-M. Lu, G. Palasabtzas, JThM De Hosson, *Effect of surface roughness on magnetic domain wall thickness, domain size, and coercivity*, Journal of Applied Physic **89**, 1325 (2001).

- [10] V. I. Malyutin, V. E. Osukhovskii, Yu. D. Vorobiev, A. G. Shishkov, and V. V. Yudin, *Structure and Magnetic Properties of Etched NiFeCo Films*, *Physics Status Solidi A* **65**, 45 (1981).
- [11] M. Li, G.-C. Wang and H.-G. Min, *Effect of surface roughness on magnetic properties of Co films on plasma-etched Si(100) substrates*, Wang and H.-G. Min, *ibid.* **83**, 6287 (1998).
- [12] P. Bruno, G. Bayureuther, P. Beauvillain, C. Chappert, G. Luger, D. Renard, J. P. Renard, J. Seiden, *Hysteresis properties of ultrathin ferromagnetic films*, *Journal of Applied Physics* **6**, 5759 (1998).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail de thèse réside sur l'étude de l'influence de la teneur en cobalt x dans les films minces de l'alliage $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$, d'épaisseur typiquement égale à 150 nm, sur quelques paramètres structuraux et magnétiques bien déterminés. L'élaboration des films a été réalisée sous vide à l'aide d'un évaporateur à effet Joule installé au niveau du Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS), de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1.

L'identification des éléments chimiques composant l'alliage a été effectuée à l'aide de la technique XRF (X-ray Fluorescence), au sein du laboratoire d'analyse physique et chimique à l'unité de recherches des matériaux émergents (URME), de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1. Les concentrations atomiques du cobalt sont comprises entre 38 et 65%.

L'étude structurale de la série $\text{CoFe/Si}(111)$ par un diffractomètre de rayons X (DRX) à l'université Abderrahmane Mira de Béjaïa et celle de la série CoFe/verre par le DRX à l'université des Frères Mentouri à Constantine, montre que tous les films minces sont polycristallins, avec une orientation préférentielle $\langle 110 \rangle$ et une phase cristalline cubique centrée. Les spectres de diffraction DRX présentent deux pics de Bragg (110) et (211) situés à $2\theta = 45^\circ$ et à $2\theta = 83^\circ$, pour tous les échantillons $\text{CoFe/Si}(111)$, et trois pics de Bragg pour la majorité des échantillons déposés sur le verre, situés à 2θ égale 45° , 65° et à 83° , correspondant aux indices de Miller (110), (200) et (211), respectivement. Tous les films sont sous contrainte compressive. Le paramètre de maille a et la microdéformation ε décroissent rapidement avec la teneur en cobalt x .

Les valeurs de la taille des grains varient entre 6.3 et 9.1 nm pour les films déposés sur Si(111), et entre 10.1 et 11.3 nm pour les films déposés sur le verre.

L'étude morphologique et topographique des surfaces analysées par la microscopie à force atomique (AFM), au sein du Laboratoire de Chimie, Ingénierie des Matériaux et Nanostructures (LCIMN) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1, montre des images surfaciques lisses et rugueuses. La rugosité des surfaces augmente avec la teneur en cobalt x . Les valeurs de la rugosité sont comprises entre 12 et 33 Å pour les films de $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}(111)$, et entre 1 et 48 Å pour ceux de $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$.

Les résultats expérimentaux des propriétés magnétiques, obtenus à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), avec une configuration parallèle au plan, obtenus au niveau du Laboratoire de Couches Minces et Magnétisme (LCMM) à l'unité de recherches des matériaux émergents (URME) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1, montrent des cycles hystérésis carrés. L'aimantation à saturation décroît linéairement avec l'augmentation de la teneur en cobalt x . L'axe de facile aimantation est dans le plan de la couche, ce qui représente un comportement magnétique isotrope. L'influence de la composition chimique, de la taille des grains et de la rugosité sur le champ coercitif H_c sont aussi étudiées. Finalement, les valeurs de la squareness sont toutes proches de 1, ce qui confirme la nature ferromagnétique des films $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés magnétiques et structurales des couches minces $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$, déposées par évaporation thermique sous vide, sur Si(111) et sur le verre. La composition chimique des éléments a été identifiée par la technique de la spectroscopie de fluorescence des rayons x (XRF). Les valeurs de la concentration atomique du cobalt x sont confinées entre 38 et 65. Les analyses structurales montrent une orientation préférentielle $\langle 110 \rangle$ avec une phase bcc, pour tous les échantillons. Le paramètre de maille et la microdéformation décroît rapidement avec la composition chimique x . La morphologie et la topographie des surfaces réalisées par AFM montrent des images surfaciques lisses et rugueuses. La rugosité des surfaces augmente avec la composition chimique x . L'analyse magnétique a été réalisée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). L'aimantation à saturation M_s décroît linéairement avec la composition chimique x . L'évolution du champ coercitif avec la composition chimique, la rugosité des surfaces et la taille des grains, ont été étudiés, pour les deux séries. Les valeurs de M_s varient entre 1480 et 1730 e.m.u/cm³ pour les échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{Si}$ (111) et entre 1535 et 1685 e.m.u/cm³ pour les échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}/\text{verre}$. L'axe de facile aimantation est dans le plan des films. Les courbes d'aimantation présentent des cycles hystérésis carrées, ce qui confirme l'absence d'anisotropie dans le plan.

Mots-clés : CoFe; couches minces; DRX; aimantation à saturation; champ coercitif.

ملخص

قمننا في هذا العمل بدراسة الخصائص البلورية والمغناطيسية الخاصة بطبقات رقيقة من الحديد والكوبالت CoFe المثبتة فوق نوعين من المساند، الزجاج والسليسيوم Si الموجه (111)، بحيث أنه تم صناعة هذه الرقائق بواسطة طريقة التبخير في الفراغ بفعل جول. تم تحديد قيم التركيب الكيميائي للعناصر عن طريق تقنية الأشعة السينية الفلورية XRF، هذه القيم محصورة في المجال 38 و 65 % من نسبة الكوبالت Co، كما سمحت تقنية انعراج الأشعة السينية XRD بدراسة الخصائص البلورية للرقائق، جميع الرقائق تحمل بنية bcc مع اتجاه مفضل <110>، وأن معامل الشبكة a و الضغط ϵ يتناقصان خطياً و بطريقة سريعة مع زيادة نسبة الكوبالت Co. تمت دراسة بنية و تضاريس السطوح بواسطة مجهر القوة الذرية AFM الذي أوضح صور سطوح ملساء و خشنة و أن خشونة السطح تتناسب طردياً مع نسبة الكوبالت Co، كما أثبتت الدراسة المغناطيسية التي تمت بواسطة جهاز قياس الخواص المغناطيسية VSM أن قيم مغنطة التشبع محصورة ما بين 1480 و 1730 emu/cm³ بالنسبة لرقائق الحديد و الكوبالت المثبتة على السليسيوم CoFe/Si(111) و ما بين 1535 و 1685 emu/cm³ بالنسبة للرقائق المثبتة على الزجاج CoFe/verre، كما أن هذه القيم تتناقص مع زيادة نسبة الكوبالت Co، تمت دراسة تأثير التركيب الكيميائي و أبعاد البلورات و كذلك خشونة السطح على الحقل القسري H_c و التي أثبتت في الأخير أن العينات ذات طبيعة مغناطيسية حديدية.

كلمات مفتاحية: الحديد والكوبالت؛ طبقات رقيقة؛ تقنية انعراج الأشعة السينية؛ مغنطة التشبع؛ الحقل القسري.

Abstract

In this work, we have studied the magnetic and structural properties of Co_xFe_{100-x} thin films thermally evaporated onto glass and Si (111) substrates. The atomic compositions evaluated from X-Ray Fluorescence (XRF) analysis, are found to range from 38 to 65at. %. The structural properties have been performed by X-Ray diffractometry technique (XRD). X-Ray diffraction spectra present (110) and (211) Bragg peaks for all the samples deposited onto Si (111). For samples deposited onto glass substrate, the X-ray patterns present three Bragg peaks situated at 2θ equal to 45° , 65° and 83° , corresponding to (110), (200) and (211) Miller indices respectively. The preferential orientation for all samples is <110> with a bcc-phase. The lattice parameter and the stress ϵ decrease rapidly with the atomic composition. The root mean square roughness (rms) increases with x. The magnetic properties have been analysed by means of a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) apparatus. The saturation magnetization (M_s) decreases linearly with x. The coercive field H_c , rms and grain size evolutions are studied versus cobalt content x, for the two series and they have been found to present the same behaviour. The M_s values vary between 1480 and 1730 emu/cm³ for $Co_xFe_{100-x}/Si(111)$ and between 1535 and 1685 emu/cm³ for $Co_xFe_{100-x}/glass$. The easy magnetic axis has been found to lie in the plane of the film. The magnetization curves present rectangular hysteresis loops inferring no in-plane anisotropy. The Co_xFe_{100-x} thin films are ferromagnetic and no clear substrate effect is noticeable.

Keywords: CoFe; thin films; XRD; saturation magnetization; coercive field.