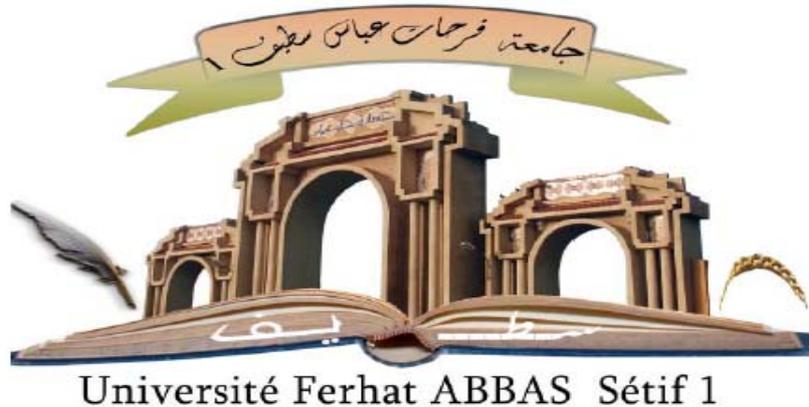


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat ABBAS Sétif 1



THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences
Département de Physique
Pour l'obtention du diplôme de
Doctorat en Physique
Option : Physique des solides
Par

Ahlam BENHAMOUD

THÈME

*Élaboration et investigations de propriétés physiques de
couches minces ferromagnétiques de $Fe_{100-x}Pd_x$*

Soutenue publiquement le 16/12/2020

Devant le jury:

Président: M. Kamel KASSALI Professeur, Université Ferhat ABBAS Sétif1

**Directeur
de thèse:** M. Ahmed KHARMOUCHE Professeur, Université Ferhat ABBAS Sétif1

Examineurs :

M. Djamel MAOUCHE Professeur, Université Ferhat ABBAS Sétif1

Mme. Wassila TEBIB Professeure, Université Chadli BENDJEDID El Tarf

M. Abdelkader DJELLOUL Professeur, Université Abbes LAGHROUR Khenchela

DÉDICACES

- ✓ À mes très chers parents.
- ✓ À mes frères Hichem, Sofiane et Mohamed Anes Eddine.
- ✓ À ma sœur Amina.
- ✓ À ma chère fille Salsabil Meriem.
- ✓ Spécialement un remerciement à mon papa Nassir et ma chère maman Guettaf Hadda
pour ses conseils et son douaa.
- ✓ À mon mari.
- ✓ À tous mes collègues et amies.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1.

*Mes premiers remerciements se dirigent tout naturellement vers mon Directeur de thèse, Professeur **Ahmed KHARMOUCHE**, pour m'avoir accueillie dans son équipe, pour tous ses conseils et ses compétences, et finalement pour m'avoir communiqué sa passion pour la recherche scientifique. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance. Je souhaite également le remercier pour tout ce qu'il a fait pour moi pendant ces années, ainsi que ses supers qualités humaines. Vraiment j'avais eu la chance de le rencontrer et je lui dis tout simplement merci mon professeur.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Kamel KASSALI**, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif1, pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je remercie aussi Monsieur **Djamel MAOUCHE**, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif1, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier Madame **Wassila TEBIB**, Professeure à l'Université Chadli Bendjedid El Tarf, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Un grand merci également à Monsieur **Abdelkader DJELLOUL**, Professeur à l'Université Abbes LAGHROUR Khenchela, pour avoir accepté de juger ce travail.*

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

*Mes remerciements s'adressent aussi au Professeur **N. AKDOGAN** et son équipe de l'Institut de Technologie de Gebze (Turquie), pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour les mesures de cycles d'hystérésis.*

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

J'adresse mes salutations les plus sincères à tous mes professeurs et collègues au sein de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	5
<i>Chapitre I : Magnétisme et l'état de l'art sur les couches minces de l'alliage FePd.....</i>	<i>14</i>
I.1.Introduction.....	15
I.2. Origine du magnétisme dans la matière.....	15
I.3. Classification des matériaux magnétiques.....	16
I.4. Magnétisme des métaux de transitions.....	20
I.5. Cycle d'hystérésis.....	21
I.6. Domaines magnétiques.....	24
I.7. Anisotropie magnétique.....	26
I.8. Etat de l'art de l'alliage FePd.....	29
I.9. Conclusion	36
Références bibliographiques.....	36
<i>Chapitre II : Techniques expérimentales.....</i>	<i>42</i>
II.1. Introduction.....	43
II.2. Techniques d'élaboration des couches minces	43
II.3. Appareillage utilisé	52
II.4. Techniques de caractérisations	55
II.5. Conclusion	65
Références bibliographiques.....	65
<i>Chapitre III : Propriétés structurales</i>	<i>68</i>
III.1. Introduction.....	69
III.2. Conditions d'élaboration des échantillons.....	69
III.3. Mesure des épaisseurs et détermination de la composition chimique	71
III.4. Analyse structurale des échantillons Fe_{100-x} Pd_x.....	74
III.5. Paramètres de maille	79

III.6. Taille des grains	80
III.7. Morphologie et topographie des couches minces	82
III.8. Conclusion.....	87
Références bibliographiques.....	88
<i>Chapitre IV : Propriétés magnétiques.....</i>	92
IV.1. Introduction	93
IV.2. Analyse magnétique des films de Fe_{100-x}Pd_x	93
IV.3. Courbes d'hystérésis	94
IV.4. Aimantation à saturation	97
IV.5. Champ coercitif	104
IV.6. Conclusion	112
Références bibliographiques	112
Conclusion générale.....	116

Introduction générale

Introduction générale

Depuis de longues années, l'étude des couches minces magnétiques à base de matériaux ferromagnétiques, de multicouches et autres nanostructures magnétiques attire de nombreux chercheurs. L'essor de cet axe de recherche s'explique à la fois par le progrès des techniques de dépôts et par les propriétés physiques inédites de ces structures artificielles intéressantes aussi bien du point de vue fondamental que du point de vue des applications industrielles (enregistrement magnétique, technologie des capteurs magnétiques,...). C'est pourquoi les couches minces ferromagnétiques jouent un rôle très important en nanoscience et nanotechnologie.

Dans ce domaine, divers matériaux sont à l'étude pour leurs propriétés prometteuses. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'alliage binaire magnétique Fer-Palladium (FePd). Les alliages FePd représentent un système très prometteur à étudier en raison de leurs propriétés fonctionnelles variées qui proviennent de différentes compositions chimiques ; celles-ci influent sur la structure cristallographique entraînant des modifications des propriétés magnétiques [1]. Des applications pratiques sont possibles en raison de la résistance élevée de l'alliage à la corrosion [2].

Les alliages FePd possèdent de nombreuses applications potentielles en technologie en raison de leurs différentes phases et des propriétés magnétiques issues de leur composition chimique [3-5]. Ces propriétés incluent les alliages à mémoire de forme magnétiques pour une composition d'environ 30 %at. Pd. Les alliages intermétalliques ayant une composition proche de l'équiatomique $Fe_{50}Pd_{50}$ présentent une forte anisotropie magnétocristalline uniaxiale et sont donc des candidats potentiels pour l'enregistrement magnétique à haute densité de stockage. Notons aussi les propriétés catalytiques du matériau FePd riche en palladium et qui présentent une très bonne cinétique d'absorption d'hydrogène [4-10].

Les alliages $Fe_{70}Pd_{30}$ contenant environ 30 %at. Pd, sont des alliages à mémoire de forme magnétique (en anglais, MSM, Magnetic Shape Memory) [11-12]. Les alliages MSM ont suscité un intérêt scientifique considérable depuis leur découverte en 1990

[12]. L'alliage FePd avait déjà été étudié dans les années 1960 en raison de ses propriétés Invar, c'est-à-dire d'avoir un très faible coefficient d'expansion thermique [13-14]. Plus tard, l'alliage Fe₅₀Pd₅₀ ordonné a suscité un grand intérêt pour les applications de stockage de données en raison de son anisotropie magnétocristalline uniaxiale élevée [13]. Les applications potentielles des alliages Fe₇₀Pd₃₀ sont les actionneurs et les capteurs, ainsi que les actionneurs à mémoire de forme magnétique qui sont plus rapides que les alliages à mémoire de forme conventionnels qui reposent sur les actionneurs thermiques [4,15].

Les alliages ferromagnétiques Fe₇₀Pd₃₀ sont également baptisés matériaux ferromagnétiques à mémoire de forme, en anglais Ferromagnetic Shape Memory (FSM), leurs applications potentielles dans les microactionneurs et les micropompes contrôlées par un champ magnétique externe étant très recherchées [16-18]. Dans ce sens, les alliages FSM, sont des alliages constituant une nouvelle classe de matériaux intelligents (en anglais, smart materials) [19-22]. Rappelons qu'un matériau intelligent est sensible, adaptatif et évolutif. Ce matériau est capable de modifier spontanément ses propriétés physiques, notamment, sa forme en fonction d'un stimulus extérieur tel que le champ magnétique [23].

Les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur potentiel de changement de forme induite magnétiquement (par un champ magnétique externe) [24-25]. Ces alliages subissent l'effet mémoire de forme. L'origine de cet effet mémoire de forme est la transformation thermoélastique et réversible de la structure cristalline cfc (face-centred cubic, en anglais)- fct (face-centred tetragonal, en anglais) [26-28]. La déformation induite par les alliages FSM dans le monocristal Fe₇₀Pd₃₀ est de 0.5% à la basse température de 256 K sous des champs cycliques de 1 T [21, 26,29]. Ainsi malgré leur petite contrainte de transformation monocristalline les matériaux Fe₇₀Pd₃₀ pouvaient conduire à une nouvelle classe d'actionneurs magnétiques robustes [30].

Les alliages FePd autour de la composition Fe₇₀Pd₃₀ se caractérisent par des propriétés mécaniques plus favorables et présentent un grand intérêt en raison de leur bonne

ductilité (peuvent être largement déformés sans fractures), et une meilleure résistance à la corrosion [19, 21, 24, 27, 30]. Plus précisément, ces alliages promettent une résistance encore meilleure à l'oxydation en raison de la teneur élevée en élément Pd [18, 31].

Bien que les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme à base de Fe-Pd soient des matériaux prometteurs pour différentes applications, en raison de meilleures propriétés mécaniques, jusqu'à présent des études des recherches limitées ont été menées sur des films minces FePd et leur comportement mécaniques reste largement inexploré [32]. L'alliage Fe₇₀Pd₃₀ reste un matériau à étudier non seulement parce qu'il présente des propriétés particulières très intéressantes citées plus haut, mais aussi à cause de sa biocompatibilité qui est un avantage significatif de ce matériau pour des applications biomédicales [21, 31, 33- 35]. L'alliage Fe₇₀Pd₃₀ possède une température de Curie de 573 K, une aimantation à saturation dans la phase fct assez importante estimée à 1400 *emu/cm³* et une constante d'anisotropie magnetocristalline K_u d'environ 1 MJ/m³ [22, 29]. Les connaissances de base sur les propriétés physiques, mécaniques et magnétiques des matériaux Fe-Pd (30 % at. Pd) sont à enrichir.

L'une des applications majeures des couches minces ferromagnétiques est l'enregistrement magnétique des informations. Aujourd'hui, les principaux supports de stockage d'information sont des matériaux magnétiques (disques durs). Le premier disque dur magnétique fut inventé par IBM en septembre 1956, RAMAC (Random Access Method of Accounting and Control). Malgré sa taille imposante, il ne pouvait stocker que 5 Mo de données à cause de sa faible densité de stockage (300 bits.cm⁻²). Le bit est la plus petite entité de stockage d'information. En effet, dans les disques durs actuels, l'information est codée dans des films minces magnétiques. Ces films comportent des domaines magnétiques dont l'aimantation est alignée dans une direction du plan de la couche et s'oriente soit dans un sens soit dans l'autre. L'augmentation des capacités de stockage passe par la réduction de la taille des bits d'information. Cependant, un phénomène est apparu: le superparamagnétisme qui est une relaxation de la direction d'aimantation due aux fluctuations thermiques. Pour pallier à cet effet, qui dans un disque dur se traduirait par la perte des données, il fallait

augmenter l'anisotropie magnétique des nano-objets, c'est-à-dire la hauteur de la barrière d'énergie à franchir pour retourner l'aimantation [36- 38].

Ces dernières années, un concept d'enregistrement magnétique perpendiculaire a été introduit afin de produire une nouvelle génération de dispositifs de stockage à haute densité. Les alliages intermétalliques au voisinage de la composition équiatomiques Fe₅₀Pd₅₀ ordonnés [39] qui ont suscité un intérêt considérable dans recherche en raison de leurs forte anisotropie magnétique perpendiculaire qui atteignant $1,8 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$ [3] et de coercivité élevée [40]. La phase ordonnée de type L1₀ est également ferromagnétique avec une température de Curie voisine de 470°C [14]. Cette phase possède une anisotropie magnétique uniaxiale: l'axe de facile aimantation est l'axe c de symétrie. Autrement dit, les films minces FePd ont été récemment considérés comme des matériaux prometteurs pour les dispositifs de stockages magnétiques à haute densité des informations [41], ainsi les supports magnétiques ou des aimants permanents [42,43].

Le but de ce travail de thèse est axé sur l'étude de l'influence de la composition chimique du Palladium sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des couches minces de Fe_{100-x}Pd_x déposées sur deux substrats de silicium avec deux orientations différentes, l'une orientée parallèlement au plan (100) et l'autre orienté parallèlement au plan (111), élaborées par la méthode d'évaporation sous vide à effet Joule.

Ce manuscrit de thèse s'articule en quatre chapitres en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale.

Le **premier chapitre** se divise lui-même en deux parties, la première partie présente des notions générales sur le magnétisme et les différentes classes des matériaux magnétiques (diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, ...etc). Nous décrivons également les différentes sources des anisotropies magnétiques (anisotropie magnetocristalline, de forme, de surface,...). La deuxième partie présente quelques propriétés physiques du fer massif et du palladium massif, et un état de l'art passant en

revue les principaux travaux antérieurs publiés sur les matériaux ferromagnétiques d'alliage fer-palladium.

Le **deuxième chapitre** décrit les différentes techniques d'élaboration des couches minces, et en particulier et de manière plus détaillée nous présenterons la technique de l'évaporation sous vide par effet Joule, utilisée pour élaborer nos échantillons, suivie par les techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail.

Le **chapitre troisième** est consacré aux différentes conditions de dépôt de nos couches minces d'alliage $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$, à la présentation des résultats expérimentaux et les interprétations, notamment les caractérisations structurales par la technique de diffraction des rayons X et les caractérisations morphologiques obtenues par le microscope à force atomique.

Les propriétés magnétiques font l'objet du **quatrième chapitre**. Dans ce chapitre, nous présenterons et discuterons les cycles d'hystérésis obtenus pour différentes compositions et différents types de substrats. Par la suite, nous étudierons les évolutions des propriétés magnétiques, précisément l'aimantation à saturation et le champ coercitif, en fonction de la composition de l'alliage. Une corrélation avec les propriétés structurales sera également présentée (taille des grains, rugosité surfacique).

Enfin, ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus à travers notre étude.

Références bibliographiques

[1] K. Žužek Rožman, D. Pečko, S. Šturm, U. Maver, P. Nadrah, M. Bele, S. Kobe, *Materials Chemistry and Physics* **133**(2012) 218–224.

[2] G. K. Strukova, G. V. Strukov, S. I. Bozhko, Yu. P. Kabanov, I. M. Shmytko, A. A. Mazilkin, N. A. Sobolev, E. R. Zhiteytsev, A. A. Sukhanov, V. K. Voronkova, L. R. Tagirov, *Journal of Nanoscience Nanotechnology*, Vol. **11** (2011) 8907–8911.

[3] X.L. Fie, S.L. Tang, R.L. Wang, H.L. Su, Y.W. Du, *Solid State Communications* **141**(2007) 25-28.

- [4] B. Jeon, S. Yoon, B. Yoo, *Electrochimica Acta* **56**(2010) 401–405.
- [5] N. Kostevšek , K. Žužek Rožmana, D. Pečkoa, B. Pihlarb, S. Kobe, *Electrochimica Acta* **125**(2014) 320–32.
- [6] V. Haehnel, S.Fähler, L.Schultz, H.Schlörb, *Electrochemistry Communications* **12**(2010) 1116–1119.
- [7] P. V. Jasen, E. A. Gonzalez, N. J. Castellani, A. Juan, *Phys. Rev. B* **71**(2005) 235422-235428.
- [8] M. Rezaei, M.Ghorbani, A.Dolati, *Electrochimica Acta* **56** (2010) 483-490.
- [9] R.Nazir, M. Mazhar, M J. Akhtar, M Raza. Shah, N.A Khan, M Nadeem, M. Siddique, M. Mehmood, N M Butt, *Nanotechnology* **19**(2008)185608.
- [10] V. Haehnel, S. Fähler, L. Schultz, H. Schlörb , *Electrochemistry Communications* **12**(2010) 1116-1119.
- [11] S. Kauffmann-Weiss, S. Hamann, M.E. Gruner, J. Buschbeck, A. Luding, L. Shultz, S.Fahler, *Rev. Advanced Engineering Materials* (2012) 1-24. DOI: 10.1002/adem.201200052
- [12] I. Kock, T. Edler, S. G. Mayr, *J. Appl. Phys.* **103**(2008) 046108.
- [13] A. Arabi-Hashemi, R. Witte, A. Lotnyk, R A. Brand, A. Setzer, P.Esquinazi, H. Hahn, R.S. Averback, S.G. Mayr, *New J.Phys.***17**(2015) 053029.
- [14]V. Gehanno, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.
- [15] M. Senthil Kumar, *Mater. Sci. Eng. B* **162**(2009) 59-63.
- [16] R. A. Stern, S. D. Willoughby, J. M. MacLaren, J. Cui, Q. Pan, and R. D. James, *J. Appl. Phys.* **93**(2003) 8644.
- [17] M. Sorescu, L.Diamandescu, A.Grabias, *Intermetallics* **14**(2006) 780–783.

- [18] J. Buschbeck, S. Hamann, A. Ludwig, B. Holzapfel, L. Schultz, and S. Fähler, J. Appl. Phys. **107**(2010) 113919.
- [19] A.J. Bischoff, A. Landgraf, S.G. Mayr, Scripta Materialia **111**(2016) 76–80.
- [20] T. Sakon, K. Sasaki, D. Numakura, M. Abe, H. Nojiri, Y. Adachi, T. Kanomata, Materials Transactions, Vol. **54**, No. 1 (2013) 9-13.
- [21] M. Zink, S. G. Mayr, Materials Science and Technology **30**(2014) 1579.
- [22] I. Kock, S. Hamann, H. Brunken, T. Edler, S.G. Mayr, A. Ludwig, Intermetallics **18**(2010) 877–88.
- [23] S. Chetouh, *Mémoire de magister de l'Université Mentouri-Constantine, 2010.*
- [24] D. Vokoun, C.T. Hu, Y.H. Lo, A. Lančok, O. Heczko, Materials Today: Proceedings 2S (2015) S845 – S848
- [25] H.Y. Yasuda, N. Komoto, M. Ueda, Unakoshi, Science and Technology of Advanced Materials **3**(2002) 165-169.
- [26] J. Cui and R. D. James, IEEE Transactions on Magnetics **37**(2001) 2675-2677 .
- [27] F. Wang, S. Doi, K. Hosoi, H. Yoshida, T. Kuzushima, M. Sasadaira, T. Watanabe, Electrochimica Acta **51** (2006) 4250-4254.
- [28] J. Tillier, *Thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble, 2010.*
- [29] K.H.J. Buschow, *Handbook of magnetic materials*, Volume 16. Elsevier Science BV, 2006.
- [30] J.H. Han, T. Han, Y. Sohn, D-Ik Kim, H.S. Kim, S. Jin, Scripta Materialia **167**(2019) 56-60.
- [31] M. Sofronie, B. Popescu, A.D. Crisan, A.R. Lupu, F. Tolea, M. Valeanu, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **485**(2019) 012026 .
- [32] Y. Sugimura, I. Cohen-Karni, P. McCluskey, and J.J. Vlassak, J. Mater. Res. **20** (2005).

- [33] A. Landgraf, A. Lotnyk, S.G. Mayr, *Scripta Materialia* **136**(2017) 97–100.
- [34] A. Landgraf, A. M Jakob, Y. Ma, S. G Mayr. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **14**(2013) 045003.
- [35] S. Inoue, T. Namazu, T. Fujimoto, K. Koterazawa, K. Inoue, *Materials Science Forum Vols 539-543*(2007) pp 3173-3178.
- [36] A. Polit, D. Makarov, C. Brombacher, M. Krupinski, M. Perzanowski, Y. Zabala, M. Albrecht, M. Marszałek, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **381**(2015) 316–321.
- [37] A. Bourezg, *Thèse de doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1*, 2018.
- [38] B.Li, W.Liu, X.G.Zhao, S.Ma, W.J.Gong, J.N. Feng, F.Wang, Z.D.Zhang, *Materials Letters* **100**(2013) 58-61.
- [39] A.R. Deshpande, H. Xu, J.M.K. Wiezorek, *Acta Materialia* **52**(2004) 2903–2911.
- [40] A. Matthew Steiner, B. Ryan Comes, A. Jerrold Floro, A. William Soffa, M. James Fitz-Gerald, S.Vincent Smentkowski, *J. Vac. Sci. Technol.A* **31**(2013) 050824.
- [41] Perzanowski, Y. Zabala, M. Krupinski, A. Zarzycki, A. Polit, M. Marszalek, *J. Appl. Phys.* **111**(2012) 074301.
- [42] V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, L. A. Solov'ev, G.N. Bondarenko, *JETP Letters* **91**(2010) 481–485.
- [43] N. I. Vlasova, N. N. Shchegoleva, A. G. Popov, G. S. Kandaurova, *The Physics of Metals and Metallography* **110**(2010) 449–463.

Chapitre I

*Magnétisme et Etat de l'art
sur les couches minces de
l'alliage FePd*

Chapitre I

Magnétisme et état de l'art sur les couches minces de l'alliage FePd

I.1. Introduction

I.2. Origine du magnétisme dans la matière

I.3. Classification des matériaux magnétiques

I.3.1. Diamagnétique

I.3.2. Paramagnétique

I.3.3. Ferromagnétique

I.3.4. Antiferromagnétique

I.3.5. Ferrimagnétique

I.4. Magnétisme des métaux de transitions

I.5. Cycle d'hystérésis

I.6. Domaines magnétiques et parois entre domaines

I.7. Anisotropie magnétique

I.7.1. Anisotropie magnétocristalline

I.7.2. Anisotropie de forme

I.7.3. Anisotropie de surface

I.7.4. Anisotropie magnétoélastique

I.8. Etat de l'art de l'alliage FePd

I.8.1. Diagramme de phase de l'alliage FePd

I.8.2. Travaux antérieurs sur les alliages de FePd

I.9. Conclusion

Références bibliographiques

I.1.Introduction

Le magnétisme est un phénomène connu depuis plus de deux millénaires. Pour l'histoire, on a observé que certaines roches (aimants permanents) attiraient le fer. Magnétisme provient, de *Magnesia*, une région d'Asie mineure où a été observé ce phénomène pour la première fois. Ces roches magnétiques sont des minerais à base de fer dénommés magnétite, de nos jours [1].

Dans ce chapitre nous rappellerons les notions essentielles du magnétisme et les principes fondamentaux nécessaires à la clarté du manuscrit. Nous parlerons de l'origine du magnétisme dans la matière et les différentes classes des matériaux magnétiques: diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique ...etc. Nous décrirons également certaines propriétés physiques fondamentales des éléments constituant l'alliage FePd et le diagramme de phase de FePd, ainsi que l'état de l'art où on passera en revue les principaux travaux antérieurs publiés sur les couches minces Fer-Palladium.

I.2. Origine du magnétisme dans la matière

Le magnétisme d'un matériau à l'échelle macroscopique est régit par le comportement des moments magnétiques des atomes à l'échelle microscopique. L'origine du moment magnétique est liée à l'interaction et au mouvement des électrons dans le matériau. On distingue deux contributions différentes: un moment magnétique intrinsèque de spin et un moment magnétique orbital, dû à la rotation de l'électron dans son orbite autour de noyau [2]. Cependant, le mouvement de cet électron se comporte comme une spire circulaire parcourue par un courant I [1] (figure I.1). A partir de ces interactions entre les moments magnétiques atomiques on peut déterminer le magnétisme de la matière [3].

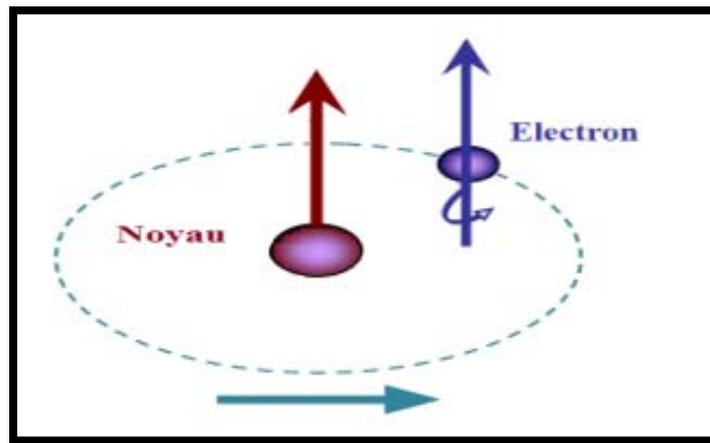


Figure I.1. *Mouvement de l'électron.*

I.3. Classification des matériaux magnétiques

La caractéristique essentielle des matériaux magnétiques est leur réponse à un champ magnétique qui leur est appliqué. Cette réponse est décrite par une grandeur sans unité qui est la susceptibilité magnétique χ . Elle est définie comme suit [4,5]:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (\text{I. 1})$$

Où H désigne le champ magnétique appliqué, et M l'aimantation du corps.

Les matériaux magnétiques sont classés en fonction de leur susceptibilité magnétique. Parmi ces matériaux on distingue [1-2]:

I.3.2.1. Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux qui ne comportent pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ magnétique, ils acquièrent une polarisation magnétique (apparition d'une faible aimantation) de sens opposé à la direction du champ appliqué. Autrement dit, le magnétisme est associé au mouvement orbital de l'électron soumis à un champ magnétique extérieur, c'est une propriété de toute la matière, souvent négligeable à cause de son très faible effet [1]. Un matériau diamagnétique est caractérisé par une

susceptibilité magnétique négative de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6}) [4,5]. Cette susceptibilité est pratiquement indépendante du champ et de la température [4].

Les principales substances diamagnétiques sont les suivantes [6] :

- Les gaz rares monoatomiques : He, Ne, Ar,...
- Les gaz polyatomiques, H_2 , N_2 , ...
- Les solides ioniques : NaCl.
- Le bismuth, le mercure et l'argent [5].

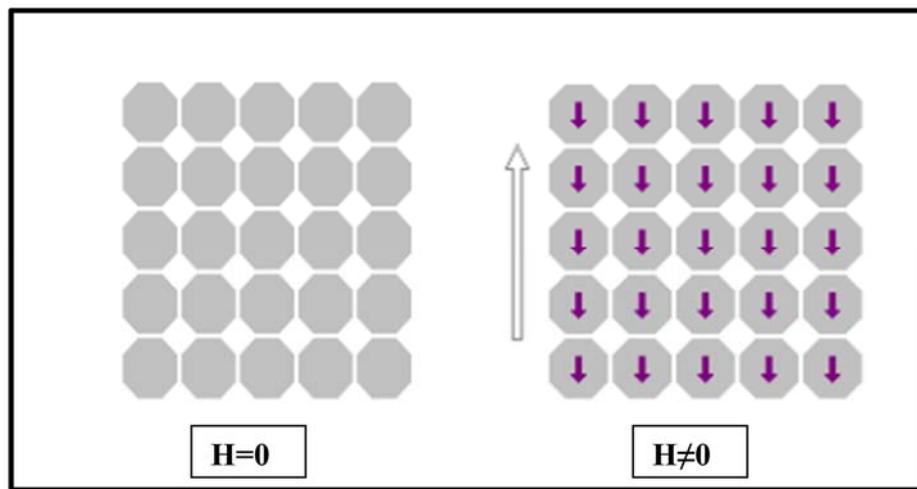


Figure I.2. Schéma illustratif du diamagnétisme.

I.3.2.2. Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique permanent. Ces moments n'interagissent pas entre eux, et sous l'effet de l'agitation thermique les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire donnant lieu à une aimantation résultante nulle (en l'absence de champ appliqué) [2,4]. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Aussi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive et faible ; elle est comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} à la température ambiante [5]. Cette susceptibilité dépend de la température selon la loi de Curie (l'inverse de la susceptibilité initiale χ varie proportionnellement à la température) [1].

Le paramagnétisme se rencontre dans [5,7] :

- les cristaux possédant un nombre impair d'électrons : Na, Al, Mg, W,...
- Les actinides : U...
- Les métaux alcalinoterreux (Ba, Ca,)

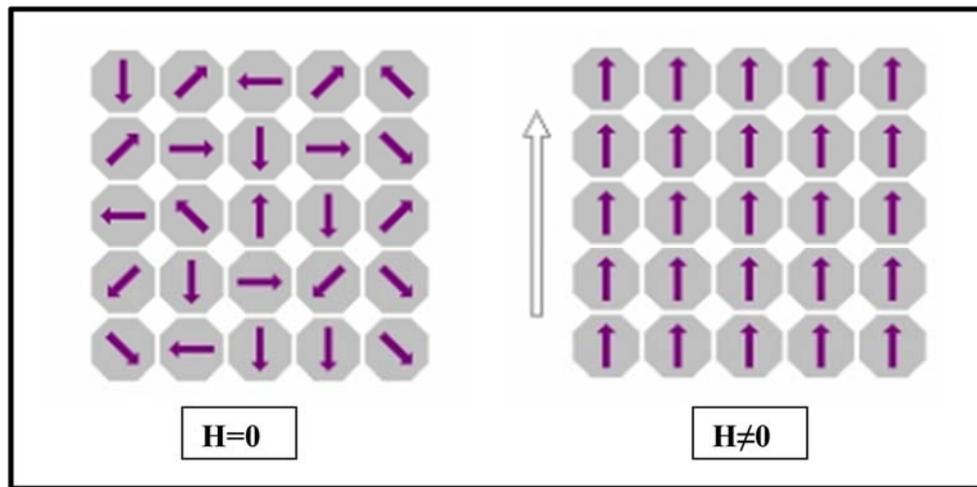


Figure I.3. Schéma illustratif du paramagnétisme.

I.3.2.3. Ferromagnétisme

Un corps ferromagnétique possède un moment magnétique spontané (même en absence de champ extérieur) [2]. Sous l'effet du champ magnétique, les matériaux ferromagnétiques s'aimantent fortement et peuvent garder une certaine aimantation même en champ nul [2]. Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange d'Heisenberg [4]. L'interaction d'échange agit à courte portée [2,8]: les métaux de transition (Fe, Co, Ni,...) dont la couche 3d est partiellement remplie et les terres rares (Gd, Tb, Dy,...) dont la couche 4f est partiellement remplie. Le fer, le nickel et le cobalt conservent leurs propriétés ferromagnétiques à température ambiante lorsqu'ils sont purs. Cependant, il est possible d'élaborer un grand nombre d'alliages ferromagnétiques à partir de ces matériaux.

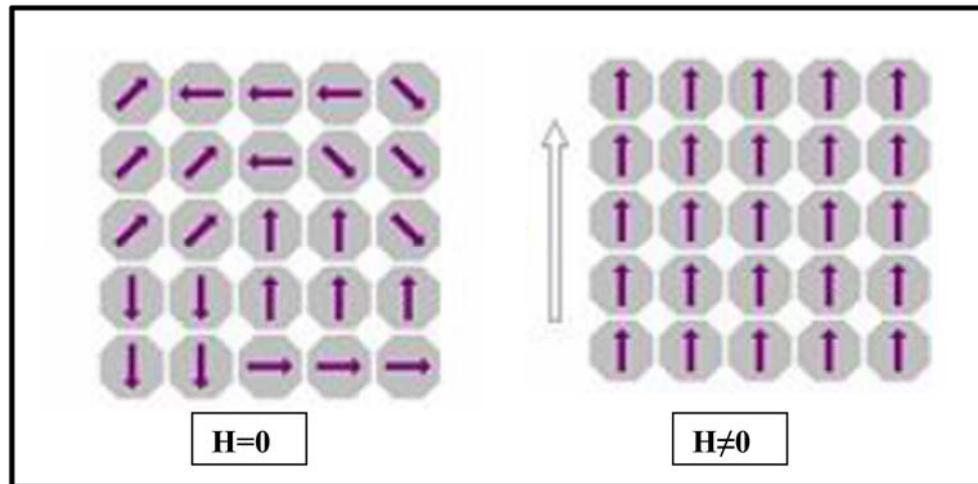


Figure I.4. Schéma explicatif du ferromagnétisme.

1.3.2.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués de moments magnétiques couplés antiparallèlement. Cette structure conduit à la division de la substance en sous réseaux possédant des moments magnétiques qui s'annulent. La résultante à l'échelle macroscopique est donc nulle. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques [5].

1.3.2.5. Ferrimagnétisme

Dans un corps ferrimagnétique, les moments magnétiques sont alignés antiparallèlement, mais les modules des moments ne sont pas égaux de sorte qu'il en résulte une aimantation spontanée non nulle, plus faible que celle observée dans le cas des matériaux ferromagnétiques. Les matériaux ferrimagnétiques possèdent en général une température de Curie plus basse que celle des matériaux ferromagnétiques [2]. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexaferrites comme le $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques [5].

II.4. Magnétisme des métaux de transitions

Les éléments de transition représentent une grande partie de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d (figure 1.5). Le bloc d est situé entre les groupes 2 et 13 de la classification périodique et comporte 3 lignes de 10 éléments (3d, 4d, 5d) dont la première se situe à la quatrième ligne de la classification [9]. L'une des propriétés des métaux de transition est que l'orbitale "d" soit incomplète, la plupart des métaux de transition et leurs alliages appartiennent à la famille des matériaux ferromagnétiques.

Comme nous l'avons rapporté au paragraphe précédent, les corps ferromagnétiques possèdent une aimantation même en absence de champ appliqué. Pour interpréter ce comportement, Weiss, en 1907, postula l'existence d'une interaction favorisant l'alignement des moments magnétiques des différents atomes, nommé plus tard champ moléculaire. La véritable origine de ce champ a été donnée par W. Heisenberg en 1928, qui a montré que l'interaction responsable de cet ordre magnétique est l'interaction entre les spins des électrons et appelée aussi l'interaction d'échange, dans lequel le Hamiltonien d'interaction s'écrit [8] :

$$H = -J \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{I.2})$$

où la sommation est effectuée sur les premiers voisins, J désigne l'intégrale d'échange. Le signe de cette intégrale d'échange définit l'orientation des spins \vec{S}_i et \vec{S}_j . Lorsque J est positif, l'ordre est ferromagnétique, sinon il est antiferromagnétique. \vec{S}_i et \vec{S}_j sont les moments de spins des sites atomiques voisins i et j .

Le ferromagnétisme des métaux de transition (comme le fer) qui se caractérise par l'orbite « d » incomplète est interprété par le magnétisme itinérant. Ce dernier est expliqué par la théorie des bandes. Rappelons que 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 M est proportionnelle au magnéton de

Bohr μ_B et à la différence de population d'électrons Δn de chaque spin (up et down) [7]:

L'aimantation est donnée par la relation suivant :

$$M = \mu_B \cdot \Delta n \quad (\text{I.3})$$

Avec Δn la différence de population des spins électroniques.

$$\Delta n = (n \uparrow - n \downarrow) = (n_{up} - n_{down}) \quad (\text{I.4})$$

s Elements										p Elements											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
H																	He				
Li	Be	d Elements : transition														B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Rb	Sr	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Cs	Ba	f Elements																Fr	Ra	Ac	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						
44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,39												
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30												
88,906	91,224	92,906	95,94	98,906	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41												
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48												
138,91	178,49	180,95	183,84	186,21	190,23	192,22	195,08	196,97	200,59												
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80												

Figure 1.5. Classification périodique des éléments. Les orbitales d des éléments de transition.

I.5. Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau ferromagnétique à un champ magnétique extérieur [7]. Il est le cœur du comportement ferromagnétique.

Il représente aussi la variation d'aimantation du matériau en fonction du champ extérieur appliqué ($M(H)$). Par l'application d'un champ magnétique dans une direction, l'aimantation augmente progressivement jusqu'à atteindre la saturation,

l'aimantation reste maximale même si l'on augmente le champ magnétique (dans ce cas tous les moments magnétiques sont alignés suivant le champ), cette aimantation s'appelle aimantation à saturation. Si on diminue 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. Pour que l'aimantation du matériau devienne nulle, il faut appliquer un champ dans le sens inverse, ce champ correspond au champ coercitif [1].

A partir du cycle d'hystérésis on peut définir les grandeurs caractéristiques d'un matériau ferromagnétique :

- L'aimantation à saturation M_s : correspond à l'aimantation où tous les moments magnétiques sont alignés.
- L'aimantation rémanente M_r : c'est la quantité naturelle exprimant le fait qu'un corps ferromagnétique peut être spontanément aimanté même en l'absence de champ extérieur.
- Le champ de saturation H_s : c'est le champ nécessaire pour saturer l'échantillon.
- Le champ coercitif H_c : est défini comme étant le champ qu'il faut appliquer pour réduire l'aimantation de la rémanence à zéro [3,6]. D'autre part c'est le champ qui doit être appliqué pour inverser le sens de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique [7]. Les matériaux de faible coercivité sont dits doux, ceux de forte coercivité sont qualifiés de durs.
- L'aire : la surface d'un cycle d'hystérésis nous donne une moyenne sur la mesure de la quantité d'énergie dissipée par chaleur pour renverser l'aimantation d'un matériau ferromagnétique [1, 6-7]. Autrement dit, l'aire du cycle d'hystérésis représente l'énergie dépensée, par unité de volume du matériau, pour réorienter les moments magnétiques des domaines et déplacer les parois de Bloch, au cours d'un cycle complet de variation de champ magnétique extérieur [5].

Les différents paramètres d'un corps ferromagnétique, que nous avons détaillés ci-dessus, sont sensibles à plusieurs facteurs, ces facteurs sont: la rugosité de surface qui peut perturber le processus de retournement d'aimantation, la forme et la taille des grains qui peuvent modifier l'anisotropie magnétique de surface; ils peuvent aussi influencer le champ coercitif; les contraintes aussi peuvent modifier l'anisotropie magnétoélastique. Aussi, la composition chimique, la texture et l'épaisseur influent aussi sur les propriétés ferromagnétiques (H_c , M_s ,...). Ces propriétés sont directement liées aux conditions de préparation et d'élaboration du matériau ferromagnétique [3,7].

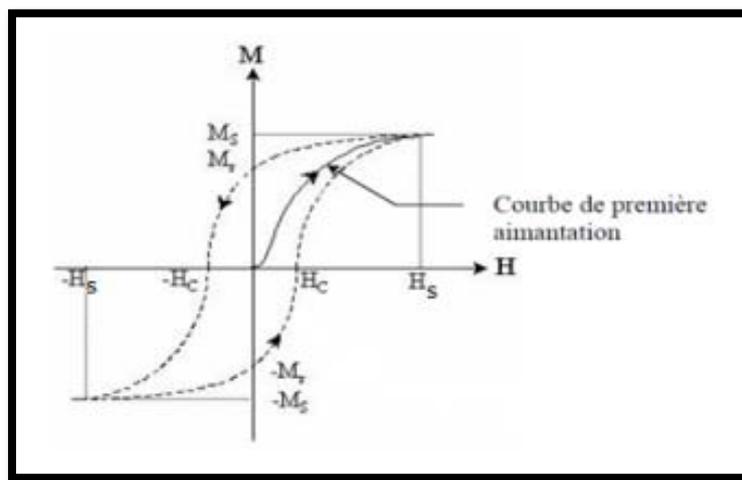


Figure I.6. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

Selon la forme du cycle d'hystérésis et la valeur de champ coercitif, les matériaux magnétiques peuvent être classés en deux groupes : matériaux magnétiques doux et matériaux magnétiques durs [5, 10].

- Les matériaux magnétiques doux s'aimantent et se désaimantent facilement et présentent un champ coercitif inférieur à 1000A/m [3, 5]. Ils sont caractérisés par un faible champ coercitif (un cycle d'hystérésis étroit); possèdent une très haute perméabilité, une aimantation à saturation M_s élevée, et de faibles pertes par hystérésis (faible surface du cycle d'hystérésis) [5]. Les matériaux magnétiques doux sont utilisés dans les noyaux (ou circuits magnétiques) des transformateurs, des moteurs et des générateurs, dans les inductances de précision des circuits électroniques, les écrans magnétiques, têtes de lecture

...etc. Parmi les matériaux magnétiques doux les plus utilisés, nous citons: le fer pur, les alliages Fe-Ni (Permalloy), les alliages Fe- Si, les alliages Fe-Al,... etc [5].

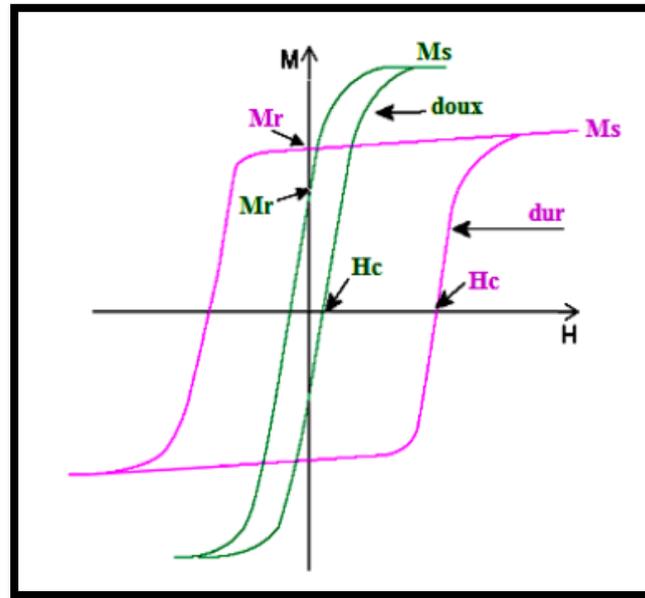


Figure I.7. Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques doux et durs.

- Les matériaux magnétiques durs s'aimantent et se désaimantent difficilement [3, 5]: ils nécessitent un très fort champ magnétique extérieur pour arriver jusqu'à saturation. Ces matériaux ont un cycle d'hystérésis large et présentent un champ coercitif supérieur à 10000A/m [5, 7]. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont : une aimantation rémanente notable, une forte énergie d'anisotropie magnéto-cristalline et de magnétostriction et une température de Curie élevée [5]. Ces matériaux sont utilisés dans la fabrication des aimants permanents [7]. Parmi les matériaux magnétiques durs les plus utilisés, citons : les alliages CoPt, les ferrites dures, Samarium-Cobalt, etc. [5]

I.6. Domaines magnétiques et parois entre domaines

Les matériaux ferromagnétiques possèdent une aimantation spontanée au-dessous de T_c [8]. Rappelons que la température de Curie T_c est une température critique caractérisant les matériaux ferromagnétiques. Au-delà de cette température, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir alignés les moments

magnétiques entre eux [7]. Autrement dit la distribution des moments magnétiques atomiques devient aléatoire, et donc le matériau ferromagnétique se comporte alors comme un matériau paramagnétique [3]. La température de Curie du fer massif est de 1043 K [2,7].

Pourtant, ces matériaux se présentent généralement dans un état désaimanté (en absence de champ appliqué), d'aimantation globale nulle. Pierre Weiss, en 1907, a introduit la notion de domaines magnétiques pour expliquer cette incompatibilité apparente entre l'existence d'un arrangement ordonné des moments magnétiques et une aimantation nulle [2,5]. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système.

Il a supposé que ces matériaux se subdivisaient en volumes élémentaires appelés domaines de Weiss. Chaque domaine possède une aimantation spontanée, mais d'un domaine à l'autre, l'aimantation n'a pas la même direction, de sorte qu'au niveau macroscopique, l'aimantation est nulle en l'absence de champ magnétique.

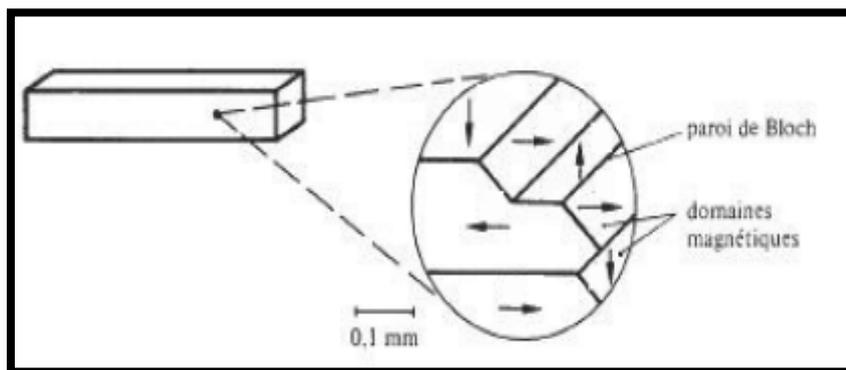


Figure I.8. Division d'un corps ferromagnétique en domaines magnétiques.

L'interface, ou la région entre deux domaines adjacents, est appelée paroi de domaine à l'intérieur de laquelle l'aimantation locale est saturée. Il existe deux types de parois, paroi de Néel et paroi de Bloch. Pour les couches très minces, où l'épaisseur de la couche est très petite devant l'épaisseur de la paroi, les parois de Néel sont plus favorisées. Ce type de paroi est caractérisé par des pôles de spin apparaissant dans le corps ferromagnétique. L'aimantation tourne alors perpendiculairement au plan de la paroi. Dans le cas contraire, c'est-à-dire pour des couches épaisses, les parois de Bloch sont préférées. Ici l'aimantation tourne parallèlement au plan de la paroi [3,7].

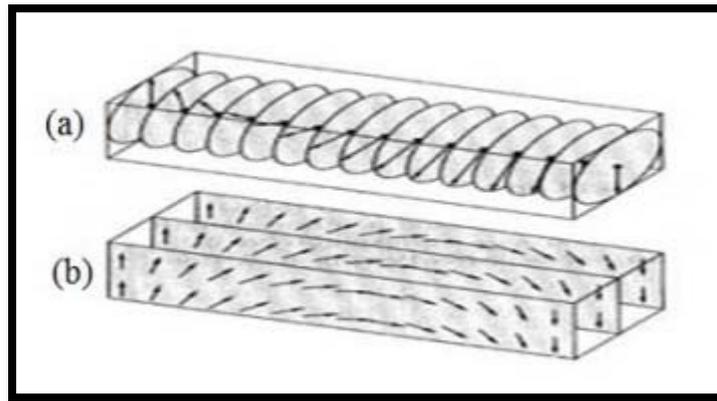


Figure I.9. *Parois de domaines: (a) Paroi de Bloch, (b) Paroi de Néel.*

I.7. Anisotropie magnétique

En dessous de la température de Curie, l'aimantation d'un matériau ferromagnétique préfère s'orienter spontanément suivant des directions privilégiées appelées directions de facile aimantation. Elles correspondent aux orientations qui permettent de minimiser l'énergie interne, qui appelle énergie d'anisotropie magnétique E_A . Cette énergie d'anisotropie est égale au travail à fournir pour tourner l'aimantation M d'un angle θ par rapport à la direction facile. Cette anisotropie peut avoir différentes sources, anisotropie magnétocristalline, anisotropie de forme, anisotropie de surface, ... [1, 2].

I.7.1. Anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline est liée à la structure cristallographique du matériau: il existe des directions cristallographiques dans lesquelles il sera plus facile d'aimanter le matériau, appelées directions de facile aimantation [7]. Autrement dit, l'anisotropie magnétocristalline représente l'orientation préférentielle de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques [5]. Les autres orientations (directions) sont appelées directions de difficile aimantation. L'anisotropie magnétocristalline a une origine d'interaction spin-orbite. L'anisotropie magnétocristalline traduit alors l'existence d'une énergie interne qui provient du couplage entre le réseau cristallin et les moments magnétiques dépendant de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallins. Cette énergie est dite énergie d'anisotropie magnétocristalline E_A .

On distingue deux types d'anisotropie magnétocristalline: les anisotropies magnétocristalline cubique et uniaxe.

Le fer (Fe) possède une structure cubique, les directions d'aimantation facile sont les arêtes du cube. Cette structure présente une direction [100] qui est une direction d'aimantation facile et la direction [111] qui est une direction difficile [2].

L'expression de l'énergie (par unité de volume) d'anisotropie du fer dans une direction arbitraire de cosinus directeurs α_1 , α_2 et α_3 rapportés aux arêtes du cube est donnée par:

$$E_a = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (I.5)$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie cubique.

Pour le fer, de structure cubique centrée, à température ambiante [2] : $K_1 = 4.2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, $K_2 = 1.5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

1.7.2. Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme traduit l'influence de la forme d'un matériau ferromagnétique sur la direction de son aimantation [5]. Lorsqu'un corps ferromagnétique est aimanté, des pôles magnétiques sont créés sur la surface ; ces pôles vont engendrer un champ démagnétisant proportionnel et antiparallèle à l'aimantation (équation (I.6)). Cette anisotropie de forme prend son origine dans les interactions dipolaires entre les moments magnétiques. Cette interaction est négligeable à courte distance comparée à l'interaction d'échange, mais devient prépondérante à longue distance.

$$H_d = -NM \quad (I.6)$$

N est le facteur démagnétisant et dépend de la forme de l'échantillon. Pour des couches minces, $N=4\pi$ dans la direction normale au plan du film. Par conséquent

$$H_d = -4\pi M \quad (I.7)$$

L'énergie d'anisotropie de forme est donnée par:

$$E_{an}^{forme} = -\frac{1}{2} H_d M \quad (I.8)$$

1.7.3. Anisotropie de surface

L'origine de l'anisotropie de surface est liée au comportement des atomes en surface. Cette anisotropie n'est importante que dans les couches ultraminces où le nombre d'atomes en surface constitue une partie importante du nombre total d'atomes. Autrement dit, 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 a été introduite par Néel [2].

L'énergie d'anisotropie de surface peut s'écrire

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

Où K_s est la constante d'anisotropie de surface, t représente l'épaisseur de la couche mince et θ l'angle entre l'aimantation et la normale à la surface.

1.7.4. Anisotropie magnétoélastique

Lorsqu'un matériau est soumis à l'action d'un champ magnétique, l'interaction de celui-ci avec les moments magnétiques provoque une déformation du matériau. Il s'agira d'une déformation élastique en réponse à une contrainte. Les dimensions d'un matériau magnétique macroscopique changent en fonction de la direction de l'aimantation. Ce phénomène est appelé magnétostriction et a été découvert par le physicien anglais James Prescott Joule en 1842 [11]. La déformation du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte extérieure induit une modification des propriétés magnétiques. Dans le cas de films minces, il existe souvent une différence entre le paramètre de maille du film et celui du substrat, ce qui peut induire des contraintes élastiques à l'interface. Celles-ci dépendent non seulement de la différence de paramètre de maille mais aussi de l'épaisseur de la couche déposée.

L'anisotropie magnétoélastique associée à cet effet s'exprime par :

$$E_{me} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \theta \quad (\text{I.10})$$

σ la contrainte, λ_s la constante de magnétostriction à saturation qui peut être soit positive ou négative [1].

I.8. Etat de l'art de l'alliage FePd

L'alliage $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ est un alliage binaire composé de deux éléments des métaux de transition constituant le bloc (d) du tableau périodique: un élément ferromagnétique, le fer ($Z=26$) (3d), et un élément paramagnétique, le palladium ($Z=46$) (4d).

Le fer pur est un élément de la première série des métaux de transitions avec une configuration électronique de $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ [9]. Il cristallise dans une structure cubique. Il existe trois phases pour le fer, selon la température: la phase α (cubique centrée) en dessous de 912°C , la phase γ (cubique à faces centrées) entre 912 et 1394°C et la phase δ entre 1394 et 1538°C [12]. Dans ce travail, le Fer α qui nous intéresse, sa structure est cubique centrée et son paramètre de maille est 2.866 \AA à la température ambiante. Sa température de fusion est de 1538°C .

Le palladium pur possède une structure cristalline cubique à faces centrée de paramètre de maille $a = b = c = 3.90 \text{ \AA}$ [13,14]. Sa température de fusion est de 1554°C . La couche électronique externe du palladium est $[\text{Kr}] 4d^{10}$ [9].

I.8.1. Diagramme de phases de FePd

Le diagramme de phase du système fer-palladium $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ à l'état massif est présenté sur la figure I.11 [15]. Il fait apparaître une solution solide chimiquement désordonnée et de structure cubique à faces centrées (cfc) (figure I.12 (a)), dite γ , dans toute la gamme de composition à haute température. Cette phase consiste en une répartition aléatoire des atomes de deux espèces d'atomes (les atomes de fer et de palladium) sur les sites d'un réseau cfc. En conséquence, la symétrie est statistiquement cubique et les 3 axes de symétrie sont équivalents [23]. Son paramètre de maille est $a=b=c=3.80 \text{ \AA}$ [16]. On note dans la figure I.11 la présence de deux phases chimiquement ordonnées

dans la zone riche en palladium : la phase $L1_0$ (notée γ_1) dont la composition est proche de $Fe_{50}Pd_{50}$ et la phase $L1_2$ (notée γ_2), de composition moyenne $Fe_{25}Pd_{75}$. Dans la phase chimiquement ordonnées, de type $L1_0$, les deux espèces d'atomes (les atomes de fer et les atomes de palladium) s'organisent en plans alternés, ce qui brise la symétrie cubique au profit d'une structure tétragonale (figure I.12 (b)). Son paramètre de mailles de l'alliage $Fe_{50}Pd_{50}$ de structure $L1_0$ sont $a = b = 3.85 \text{ \AA}$ et $c = 3.72 \text{ \AA}$ [16]. La phase chimiquement ordonnée $L1_2$ possède une symétrie cubique c'est à dire que les trois axes cristallographiques sont équivalents. La phase $L1_2$ est de structure cubique à faces centrées (cfc) (figure I.12 (c)), ou les atomes de Pd sont au centre des faces du cube et les atomes de Fe aux sommets du cube. Son paramètre de maille est $a = b = c = 3.84 \text{ \AA}$.

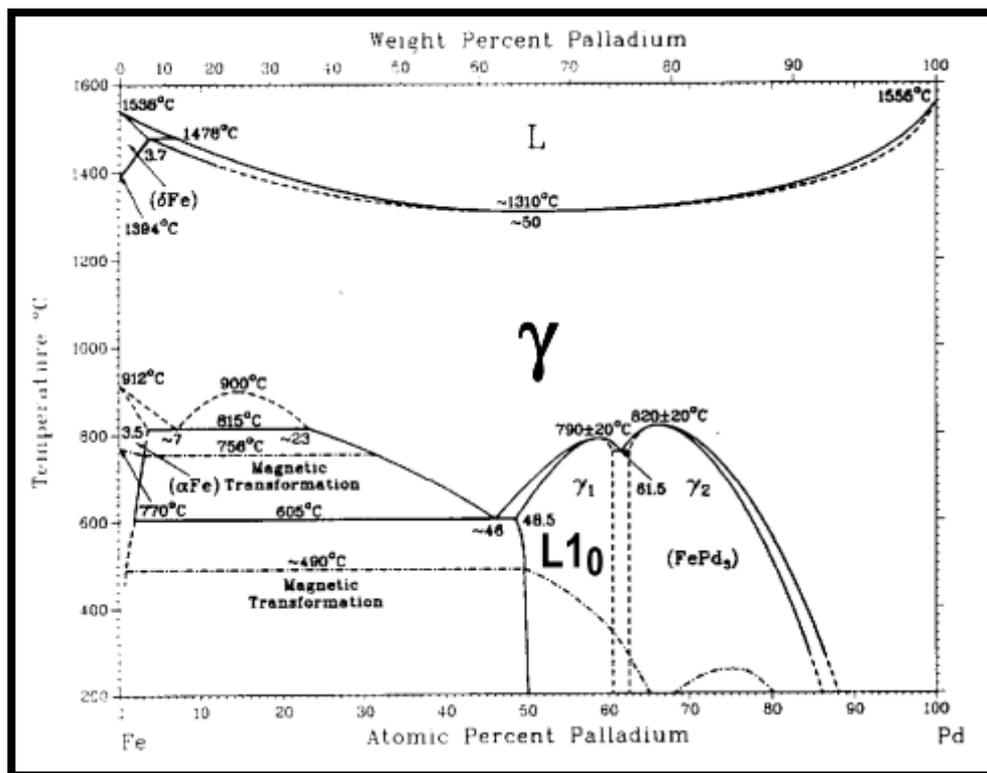


Figure I.11. Diagramme de phase du système FePd.

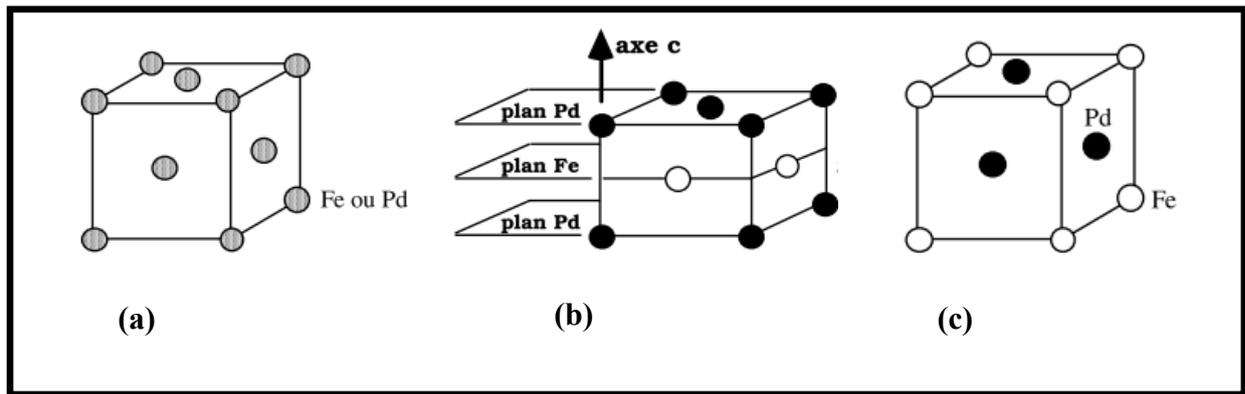


Figure I.12. Schéma des différentes structures cristallines dans le système FePd ; les atomes de fer (notés Fe) et palladium (notés Pd) sont représentés respectivement en blanc et noir. (a) la phase désordonnée γ , (b) la phase ordonnée de type $L1_0$ et (c) la phase ordonnée de type $L1_2$.

I.8.2. Travaux antérieurs sur les alliages de FePd

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser l'alliage FePd en couches minces et sur différents substrats, tels que l'évaporation par effet Joule par A. Laggoun et al. en 2014 [17], l'évaporation par bombardement électronique par Kock et collaborateurs en 2008 [18], le dépôt par ablation laser par M. Sorescu et al. en 2006 [19] et Steiner et al. en 2013 [20] et les techniques de pulvérisation par J. G. Ha et al. en 2007 [21], Cialone et al. en 2017[22], Zhang Yanli et collaborateurs également en 2017[23], l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) par A. Kovács et al. en 2008 [24], ainsi que par la technique d'électrodéposition par M. Rezaei et al. en 2010 [25] et par C. Konczak et al. en 2016 [26].

L'effet de la teneur en Pd sur les propriétés magnétiques et structurales des films FePd a été mis en évidence par Z. Wang et al. en 2001 [27] qui ont élaboré des couches minces Fe-30%Pd d'épaisseurs entre 0.9 et 4.4 μm , sur des substrats de Si/SiO₂, par pulvérisation magnétron RF. Ils montrent que les films minces Fe-32.62 %at. Pd possèdent des grains ultrafins à une structure désordonnée à température ambiante. Après le traitement thermique qui a été effectué à 1173 K pendant 180 s dans un four à vide ensuite refroidis par un flux de gaz Ar, les films minces cristallisent dans une structure (γ Fe, Pd) cfc avec une orientation de la texture (111) et (100). Dans les échantillons Fe-29.97%.at Pd, les films minces cristallisent dans une structure cubique

centrée à température ambiante. Après le traitement thermique, la structure (γ Fe, Pd) cfc est formée. La rectangularité S des cycles d'hystérésis est améliorée, en particulier dans le film mince orienté Fe-32.62 %at. Pd après un traitement thermique et la température de Curie augmente également avec l'augmentation de la teneur en Pd.

S. Doi et al. en 2003 [28] ont déposé des couches minces de FePd sur les substrats de cuivre par électrodéposition. Ils ont trouvé que la composition des films sont comprises entre 7,8 % at. Pd et 77,1 %at. Pd. Les structures cristallographiques sont cubiques centrées pour le fer (α -Fe), lorsque la teneur en Pd est inférieure à 14,3 %at. Pd, une mixture α -Fe solution solide et (γ -Fe, Pd) solution solide avec une structure cubique à faces centrées, lorsque la teneur en Pd est comprise entre 28,5 et 61,6 %at. Pd, et la solution solide (γ -Fe, Pd) lorsque la teneur en Pd entre 69,5 et 77,1 %at. Pd. Le paramètre de maille pour (γ -Fe, Pd) avec une structure cubique à faces centrées augmente avec l'augmentation de la concentration de Pd. Ils rapportent aussi une évolution des morphologies de surface des films déposés Fe-Pd à différents teneurs en Pd. Tous les films sont lisses. Cependant, les films déposés à faibles teneurs en Pd sont relativement rugueux. Dans la même année, S. Inoue et al. [29] ont déposé des couches minces d'alliage Pd-Fe de teneurs comprises entre 28,1 et 31,2 % Pd et d'épaisseurs variables 300 nm, 2 μ m et 4 μ m, sur des substrats de quartz fondu, par pulvérisation magnétron. Ils montrent que la teneur en Pd influe sur la stabilité des phases présentes et la morphologie des films, les films contenant entre 28,1 et 30,2 %Pd présentent une structure cubique centrée avec l'orientation préférée (110), alors que les films contenant une quantité de palladium plus élevée entre 30,7 et 31,2 %Pd exhibent une structure cubique à faces centrées avec une orientation préférée (111). Les observations de microstructure effectuées par SEM et AFM ont montré que les films contiennent des grains très fins et que leurs grains devenaient légèrement plus petits avec l'augmentation de Pd. La surface des films devient plus lisse avec l'augmentation de la teneur en Pd. Ils montrent aussi que la structure cristalline des films Fe-Pd contenant 29 %at de Pd devient une structure tétragonale à faces centrées (tfc) après un recuit à 900°C pendant 60 minutes, suivi d'une trempe dans de l'eau glacée. La phase finale dans les films Fe-Pd recuits se transforme en une phase

cubique à faces centrées (cfc) lorsqu'elle est chauffée à 90°C à partir de la température ambiante. Cette transformation tfc-cfc est thermoélastique.

En 2004, D. Vokoun et al. [30] ont élaboré des films minces d'alliage Fe-30%Pd d'épaisseurs 100 à 200 nm, sur des substrats de silicium Si(100) et des substrats de verre par pulvérisation magnétron DC. Les mesures de DRX montrent que les films Fe-30%Pd ont une structure désordonnée cubique à faces centrées. La teneur en Pd varie entre 27 et 30%, les mesures magnétiques montrent que les films possèdent un champ coercitif relativement élevé, entre 160 et 477 Oe.

Des films minces de l'alliage FePd sont réalisés par S.C. Hernandez et collaborateurs en 2008 [31] par électrodéposition sous différentes conditions expérimentales. Ils montrent que l'aimantation à saturation augmente avec l'augmentation de la teneur de Fe. Elle augmente de 0.1T pour Fe₁₉Pd₇₁ à 0.76T pour Fe₈₂Pd₁₈. Dans le but d'améliorer la cristallinité, ils ont étudié aussi l'effet de différentes températures de recuit (entre 400 et 600°C) sur les films minces Fe₄₈Pd₅₂. L'étude structurale montre qu'avant le recuit les films sont amorphes (aucun pic de diffraction), et qu'après un recuit de 400°C pendant 2 heures, il se forme un pic FePd (111) de la phase L1₀. D'autres pics se forment après un recuit de 500°C, Fe(110) cfc, Pd(200) cfc, FePd(202) L1₀. Après 600°C les pics Fe(110) cfc, et Pd(200)cfc disparaissent et apparaît le pic FePd(002) L1₀. La taille des grains pour la phase FePd (111) L1₀ augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Les différents paramètres magnétiques dépendent des différentes températures de recuit. Dans la même année, X.N. Sun et al. [32] ont élaboré des couches minces d'alliage Fe_xPd_{1-x} par épitaxie à jet moléculaire sur des substrats GaAs(001) ; ils montrent que le moment magnétique de l'alliage augmente avec l'augmentation de la teneur en Fe.

En 2009, M. Senthil Kumar a déposé des films minces de Fe_{100-x}Pd_x d'épaisseur 150 nm sur des substrats de verre à température ambiante, par pulvérisation magnétron DC, sous un vide 5×10⁻⁵ mbar [33]. Les mesures DRX montrent que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la teneur de Pd (13 nm pour Fe₇₆Pd₂₄ et 9 nm pour Fe₆₅Pd₃₅) ; les images AFM confirment que la *rms* diminue de 4 nm à 2.6 nm avec

l'augmentation de la teneur en Pd. Les mesures magnétiques effectuées dans le plan des films à température ambiante, montrent que les films $\text{Fe}_{76}\text{Pd}_{24}$, $\text{Fe}_{74}\text{Pd}_{26}$ et $\text{Fe}_{65}\text{Pd}_{35}$ possèdent une aimantation à saturation de 1300 emu/cm^3 et le film $\text{Fe}_{71}\text{Pd}_{29}$ une aimantation à saturation de 950 emu/cm^3 ; ce dernier film possède les valeurs les plus faibles de M_s et de H_c (égale à 7 Oe, dû à l'effet de la taille des grains). Pour cette composition de 29 % at. de Pd on observe l'effet à mémoire de forme. La même année, C.F. Wang et al. [34] ont synthétisé un film d'alliage $\text{Fe}_x\text{Pd}_{1-x}$, d'épaisseurs 50 nm, x variant de 0,30 à 0,78, sur $\text{SrTiO}_3(001)$ et $\text{MgO}(001)$ par épitaxie par jets moléculaires à 500°C . Ils rapportent l'existence d'un état d'ordre FePd $L1_0$ pour des films dont la teneur en Fe est inférieure à 0,55. Ils ont également mesuré une augmentation linéaire de l'aimantation de saturation de 560 à 1250 emu/cm^3 en fonction de x .

En 2011, G.K. Strukova et collaborateurs [35] ont élaboré par électrodéposition, des films minces d'alliage $\text{Fe}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x= 0.14, 0.24, 0.52$) d'épaisseurs typiquement 20-100 nm ; sur des substrats de cuivre. Les mesures magnétiques montrent que les films sont ferromagnétiques à température ambiante et que l'aimantation à saturation des augmente avec l'augmentation de concentration de Fe.

En 2012, A. Itabashi et al. [36] ont préparé des films minces de FePd sur les substrats de MgO par pulvérisation cathodique magnétron RF. Par chauffage des substrats à 600°C durant 1 heure, la phase désordonnée A1 s'est transformée en phase ordonnée $L1_0$.

En 2014, P. Tiberto et al. ont fabriqué des films minces de $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ sur des substrats en Si recouverts d'une couche d'oxyde natif par pulvérisation. Ils ont montré que la phase A1 désordonnée est transformée progressivement en phase $L1_0$ tétragonale hautement ordonnée par recuit au four à différentes températures, ce qui rend la coercivité magnétique et l'anisotropie magnétocristalline plus importantes [37]. Dans la même année, Y. C. Chang et al. ont élaboré des films minces $L1_0$ Fe-Pd (001) épitaxiaux (40-62 % at. Fe) d'une épaisseur de 20 nm sur des substrats de $\text{MgO}(100)$ ($T_s=300-550^\circ\text{C}$), par pulvérisation magnétron RF [38]. La pression de base de la

chambre de pulvérisation était inférieure à 7×10^{-8} Torr. La pression de travail dans une plage de 5 à 30 mTorr. Ils ont montré qu'il y avait une seule phase $L1_0$ formée pour des films épitaxiaux de FePd avec une large gamme de la composition 40–62 % at. Fe. L'anisotropie perpendiculaire pour le film $Fe_{54}Pd_{46}$ augmente avec l'augmentation de la température du substrat. Un grand champ d'anisotropie magnetocristalline d'intensité 20 kOe a été obtenu pour les films FePd avec une teneur de 54 % at. de Fe.

En 2015, S. H. Liu et al. ont synthétisé des films de FePd (Pd = 36–62 at. %) polycristallins d'une épaisseur de 30 nm, par pulvérisation magnétron sur un substrat de verre Corning 1737 ($T_s = 400\text{--}800^\circ\text{C}$) [39]. La pression dans la chambre de pulvérisation était meilleure que 2×10^{-7} Torr et la pression de travail dans l'atmosphère d'Argon variait de 5 à 35 mTorr. La mesure DRX montre l'existence de la phase ordonnée $L1_0$ pour les films de $Fe_{49}Pd_{51}$ déposés à 600°C . La coercivité des films de $Fe_{49}Pd_{51}$ augmente à mesure que la température du substrat augmente. A haute température, 800°C , la phase A1 désordonnée apparaît. Une coercivité élevée de 4,1 kOe et une aimantation à saturation de 814 emu/cm^3 sont obtenues pour les films de FePd avec une concentration en Pd de 51% at. Avec une augmentation supplémentaire de la teneur en Pd jusqu'à 62 % at. la structure cristalline passe de la phase $L1_0$ à la phase $L1_2$, avec une coercivité de 0,1 kOe et une aimantation à saturation de 782 emu/cm^3 .

En 2017, T. Liu et al. ont préparé des films polycristallins de Fe_xPd_{1-x} ($x = 37\text{--}64\%$ at.) d'épaisseur 47 nm, par pulvérisation magnétron DC [40]. Ils rapportent des valeurs de coercivité jusqu'à 3,5 kOe à température ambiante et 4,3 kOe à 120 K pour les films dont la concentration en Fe est de 51 %at.

En 2018, Y.-J. Chiu et al. ont déposé des couches minces d'alliage FePd d'épaisseur 200 nm, sur des substrats de verre Corning 1737 par pulvérisation magnétron, la pression de basse étant de 2×10^{-7} Torr, et la pression de travail 10 mTorr [41]. Les couches minces ont subi un recuit thermique de 400 et 750°C pendant 10 minutes. Les mesures DRX montrent que la structure cristallographique change avec l'augmentation de la température de recuit et l'orientation préférentielle (111). La

taille des grains et la rugosité surfacique augmentent avec les températures de recuit de 400 et 750°C. Dans la même année Duc-Chau Nguyen et al. ont utilisé la pulvérisation magnétron pour préparer des films FePd déposés sur des substrats MgO(001) [42]. Ils rapportent une coercivité perpendiculaire de 1,5 kOe dans leurs films recuits, une augmentation progressive de la taille des grains et de la rugosité de surface.

En 2020, A. Benhamoud et A. Kharmouche [43] ont fabriqué des couches minces de Fe_{100-x}Pd_x déposées sur Si(100) et sur Si(111) par évaporation sous vide à effet Joule. Les conditions de travail et les résultats expérimentaux obtenus seront discutés en détail dans les chapitre III et IV.

I.9. Conclusion

Ce chapitre a été consacré globalement aux notions générales du magnétisme. Dans la première partie, nous avons rappelé l'origine du magnétisme. 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 FePd. La deuxième partie présente quelques propriétés physiques du fer massif et de palladium massif, et un état de l'art passe en revue les principaux travaux antérieurs publiés sur les matériaux ferromagnétiques d'alliage fer-palladium.

Références bibliographiques

[1] Allan H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Robert E. Krieger Publishing Company, Inc. Huntington, New York, 1980.

-
- [2] Sushin Chikazumi, and Stanley H. Charap, *Physics of Magnetism*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1978.
- [3] A. Bourezg, *Propriétés physiques de couches minces de $Co_{100-x}Pd_x$ élaborées sous vide par évaporation thermique*, Thèse de doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1, 2018.
- [4] M. Cyrot et J. P. Yonnet, « *Magnétisme I-Fondements* », édition EDP Sciences (2000) 40-110.
- [5] Etienne du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme, Fondements*, EDP Sciences, 1999.
- [6] M. Tinouche, *Études de propriétés structurales et magnétiques de couches minces ferromagnétiques*, Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1, 2015.
- [7] I. Bensehil, *Structure et magnétisme de couches minces*, Thèse de doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif1, 2016.
- [8] P. Bruno, *Anisotropie magnétique et hystérésis du cobalt à l'échelle du plan atomique: théorie et expérience*, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université Paris-Sud, 1989.
- [9] R. & C. OUAHES, *Chimie Physique*, Ellipses, 1995
- [10] I. Djouada, *Etude de propriétés structurales et magnétiques des couches minces ferromagnétiques à base de métaux de transition*, Thèse de doctorat de l'Université Ferhat Abbas de Sétif1, 2012.
- [11] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, IEEE press, 2009
- [12] M Ferry, *Alloys: Iron*, Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 2005, Pages 46-53.
- [13] K.Tobari, M. Ohtake, K. Nagano, M. Futamoto, *Thin Solid Films* **519** (2011) 8384–8387.

-
- [14] W.L. Trousdale, G. Longworth, and T. A. Kitchens, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 922.
- [15] E.A. Brandes and G.B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, 7th Ed., Butterworth-Heinemann (1997), p 12.
- [16] W.B. Pearson, "A Handbook of lattice Spacings and structures of Metals and alloys", Pergamon, Oxford, 1964, p. 531
- [17] A. Laggoun, A. Guittoum, S. Bahamida, M. Boudissa, A. Fnidiki, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **68** (2014) 20301.
- [18] I. Kock, T. Edler, S. G. Mayr, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 046108.
- [19] M. Sorescu, L.Diamandescu, A.Grabias, *Intermetallics* **14** (2006) 780–783.
- [20] A. Matthew Steiner, B. Ryan Comes, A. Jerrold Floro, A. William Soffa, M. James Fitz-Gerald, S.Vincent Smentkowski, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **31** (2013) 050824.
- [21] J. G. Ha, I. S. Chung, J. G. Kang, H. W. An, J. H. Koh, S. M. Koo, Y. H. Cho, S. Y. Park, M. H. Jung , and J. G. Kim, *Phys.Stat.Sol. A* **204** (2007) 4045–4048.
- [22] M. Cialone, F. Celegato, M. Coisson, G. Barrera, G. Fiore, R. Shvab, U. Klement, P. Rizzi, P. Tiberto , *Sci. Rep.* **7** (2017) 16691.
- [23]] Z.Yanli, C. Gang, X. Xiaozong, P. Kuang, L. Lin, D. Yusong, Z. Xin, M. Lei, G. Zhengfei, *Rare Metal Materials and Engineering* **46** (2017) 1788-1791.
- [24] A. Kovács, F. Tancziko, S. Stankov, Y. Hirotsu, L. Bottyań, *Scripta Materialia* **58** (2008) 635–638.
- [25] M. Rezaei, M.Ghorbani, A.Dolati, *Electrochimica Acta* **56** (2010) 483-490.
- [26] C. Konczak, V. Haehnel, L. Schultz, H. Schlorb, *Materials Chemistry and Physics* **xxx** (2016) 1-6.

-
- [27] Z.Wang, T. Iijima, G. He, T. Takahashi, K. Oikawa, Y. Furuya, Proc. SPIE 4234 (2001).
- [28] S. Doi, F. Wang, K. Hosoiri and T. Watanabe, Materials Transactions **44**(2003) 649-652.
- [29] S. Inoue, K. Inoue, S. Fujita, K. Koterazawa, Materials Transactions **44**(2003) 298-304.
- [30] D. Vokoun, J.C.Shih, T.S.Chin, C.T. Hu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **281** (2004) 105-109.
- [31] S.C. Hernández, B.Y.Yoo, E. Stefanescu, S. Khizroev, N.V. Myung. Electrochimica Acta **53** (2008) 5621-5627.
- [32] X.N. Sun, X.Y.Xu, Z.B. Tang, G.S.Dong, X.F.Jin, Physics Letters A **372**(2008) 1687–1690.
- [33] M. Senthil Kumar, Mat. Sci. Eng. B **162**(2009) 59-63.
- [34] C.F. Wang, K.M. Kuo, C.Y. Li, G. Chern, Solid State Commun. **149**(2009) 1523-1526.
- [35] G. K. Strukova, G. V. Strukov, S. I. Bozhko, Yu. P. Kabanov, I. M. Shmytko, A. A. Mazilkin, N. A. Sobolev, E. R. Zhiteytshev, A. À. Sukhanov, V. K. Voronkova, L. R. Tagiro, J. Nanosci. Nanotechnol. **11**(2011) 8907– 8911.
- [36] A. Itabashi, M. Ohtake, S. Ouchi, F. Kirino, M. Futamoto, IEEE Transactions on Magnetism **48**(2012) 3203-3206.
- [37] P. Tiberto, G. Barrera, F. Celegato, M. Coisson, E.S. Olivetti, F. Vinai, J Alloy. Compd. **615** (2014) S236–S241.
- [38] H.W. Chang, F.T. Yuan, W.C. Chen, D.H. Wei, M.C. Lin, C.R. Wang, C.W. Shih, W.C. Chang, J Alloy. Compd. **622**(2015) 1013–1017.

- [39] S. H. Liu, C. C. Chen, S. N. Hsiao, S. K. Chen, Y. C. Chang, S. H. Su, K. F. Chiu, *Appl. Phys. A* **119** (2015)623-627.
- [40] T. Liu, L. Ma, S.Q. Zhao, D.D. Ma, L. Li, G.Cheng, G.H.Rao, *J Mater Sci: Mater Electron.* **28**(2017) 3616 –3620.
- [41] Y.-J. Chiu, C.-Y. Shen, H.-W. Chang, S.-R.Jian, *Results in Physics* **9** (2018)17-22.
- [42] Duc-Chau Nguyen, Chia-Chin Chu, Chih-Hao Lee, Wei-Chiao Lai, Chia-Seng Chang, *J. Appl. Phys.* **123** (2018) 073901.
- [43] A. Benhamoud, A. Kharmouche, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **33** (2020)1521–1526.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1. Introduction

II.2. Techniques d'élaboration des couches minces

II.2.1. Evaporation sous vide

II.2.1.1. Evaporation par effet joule

II.2.1.2. Evaporation par bombardement d'électrons

II.2.1.3. Evaporation par induction

II.2.1.4. Evaporation par arc électrique

II.2.2. Pulvérisation cathodique

II.2.2.1. Pulvérisation à courant direct DC

II.2.2.2. Pulvérisation radiofréquence RF

II.2.2.3. Pulvérisation magnétron

II.2.3. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

II.2.4. Ablation laser (PLD)

II.2.5. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

II.2.6. La méthode Sol-Gel

II.2.7. Electrodeposition

II.2.8. Spray pyrolyse

II.3. Appareillage utilisé : *Description de l'évaporateur*

II.4. Techniques de caractérisations

II.4.1. Diffraction des rayons X

II.4.2. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

II.4.3. Microscope à Force Atomique (AFM)

II.4.4. Les spectromètres à dispersion en énergie (EDS)

II.4.5. Profilomètre mécanique

II.5. Conclusion

Références bibliographiques

II.1. Introduction

Une couche mince d'un matériau est formée par le dépôt d'un matériau sur un autre matériau qui est appelé substrat, et dont l'une des dimensions, en l'occurrence l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle se mesure fréquemment en nanomètres.

Les couches minces possèdent des propriétés différentes de celles du matériau massif, puisque son environnement se trouve changé du fait qu'elle n'est représentée qu'à deux dimensions. La couche mince est formée à partir d'entités matérielles constituantes (atomes, molécules, ions). Les éléments essentiels pour fabriquer une couche mince se résument en une source (le matériau à déposer est mis dans un creuset, plaque métallique), un substrat (c'est la pièce à revêtir après le phénomène de condensation) et un milieu (c'est l'espace compris entre la source et le substrat, en d'autres termes, le siège du phénomène de transfert de la matière). Ce milieu peut être passif (sous vide ou basse pression, ultravide) ou bien actif (plasma, gaz réactif). Les couches minces jouent un rôle très important en technologie.

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, optiques ou magnétiques selon le besoin de l'étude.

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

II.2. Techniques d'élaboration des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape très importante, car les propriétés physiques du matériau résultant dépendent de la technique du dépôt. Il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application recherchée et de contrôler minutieusement les conditions d'élaboration. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration des couches minces à partir de la

phase vapeur. Ces méthodes sont représentées sur la figure II.1. Les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition ou PVD, en anglais) dénommés méthodes physiques PVD, et les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD, en anglais) dénommés méthodes chimiques CVD. Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont en plus utilisées industriellement à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). Cependant, le choix de l'une ou l'autre méthode dépend de la nature du matériau à déposer. Actuellement, il existe de nombreuses variantes des techniques de dépôts qui ont été développées afin de répondre aux exigences de pureté, de vitesse de croissance, de structure cristallographie, de morphologie et d'autres caractéristiques du film [1].

Les techniques de dépôts Physiques en Phase Vapeur (PVD) permettent la production de vapeur par des phénomènes purement physiques (évaporation, pulvérisation) et confèrent généralement une grande pureté aux couches car réalisés sous vide poussé (évaporation sous vide) ainsi qu'une bonne homogénéité des revêtements (pulvérisation cathodique).

En général, les méthodes physiques sont réalisées par une source d'atomes à déposer qui est très localisée. Dans ce qui suit, nous donnerons un aperçu sur les principes des méthodes physiques et chimiques utilisées: la pulvérisation cathodique, l'épitaxie par jet moléculaire MBE, l'ablation laser PLD, la méthode sol-gel, l'électrodéposition et spray pyrolyse. L'évaporation sous vide par effet Joule, utilisée dans le cadre de cette thèse, sera particulièrement décrite.

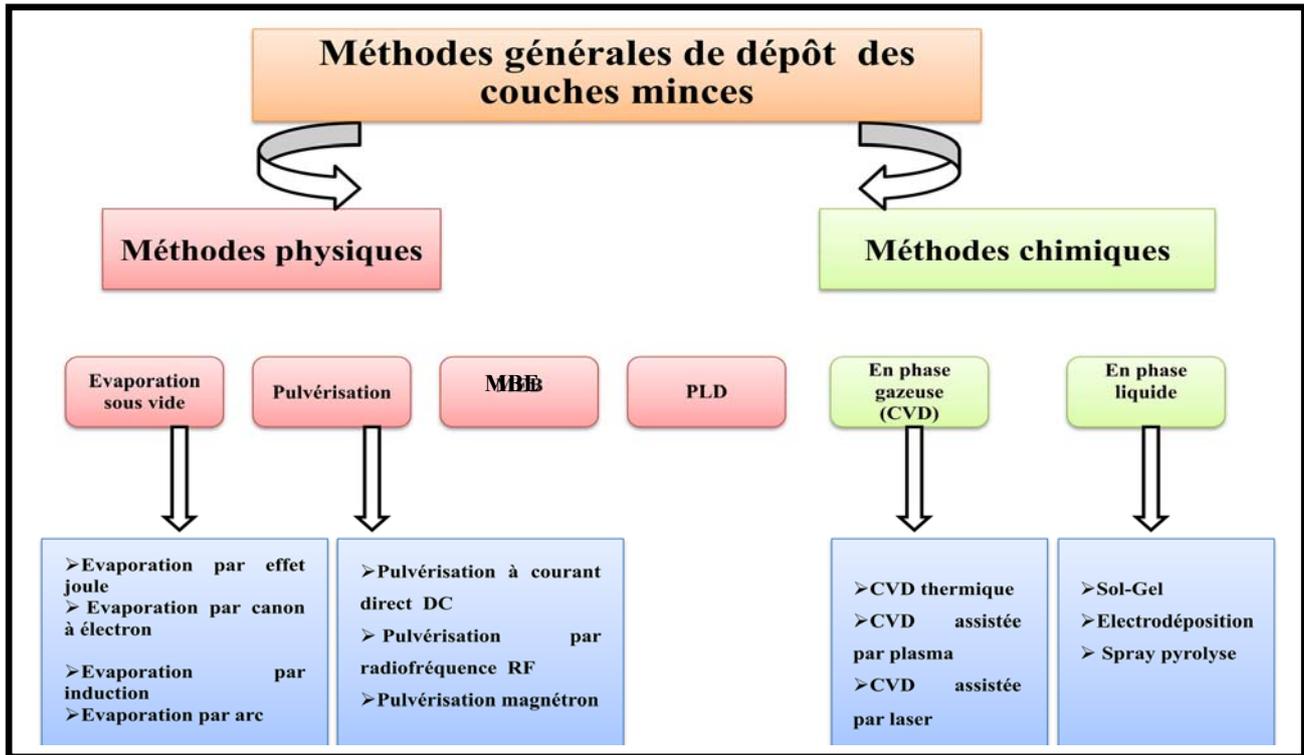


Figure II.1. Les méthodes de dépôt standards des couches minces.

II.2.1. Évaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt des couches minces classée parmi les méthodes classiques de fabrication des couches minces. Elle consiste à produire des vapeurs de divers matériaux, puis de transporter ces vapeurs et les déposer sur un ou plusieurs substrats. Cependant, le processus de dépôt des couches minces s'effectue sous un bon vide, généralement entre 10^{-5} à 10^{-7} Torr, ce qui permet aux atomes évaporés de ne subir pratiquement pas de collisions entre eux et se déplacent en lignes droites entre la source d'évaporation et les substrats où ils vont se condenser.

Les différents processus de dépôt des couches minces par évaporation sont résumés par les étapes suivantes:

- Le passage d'une phase condensée, solide ou liquide, vers un état gazeux.

-
- Le transfert des atomes (ou molécules) évaporés de la source vers le substrat, dans une zone à faible pression gazeuse, dont la direction d'évaporation dépend de la qualité de la source utilisée, et aussi de l'adhérence des atomes sur le substrat.
 - Condensation de la vapeur sur le substrat.
 - Croissance de la couche sur le substrat.

La procédure de chauffage du matériau à évaporer (c'est-à-dire la source d'évaporation) peut être réalisée de plusieurs façons.

II.2.1.1.Évaporation par effet Joule (chauffage résistif)

L'effet Joule est défini comme étant un effet de production de chaleur. Le principe consiste à transformer l'énergie électrique en énergie thermique. La technique d'évaporation thermique consiste à chauffer le matériau par un courant électrique très intense, afin de l'évaporer et l'amener à se condenser sur le substrat plus froid. Le matériau à déposer est placé dans une nacelle ou un creuset en métal réfractaire, tungstène (W), tantale (Ta), ou molybdène (Mo), qui se trouve dans une chambre sous vide 10^{-6} à 10^{-7} torr. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat [1].

II.2.1.2.Évaporation par bombardement électronique

Le principe de cette technique consiste à chauffer un filament, généralement en tungstène (W) ou tantale (Ta), les électrons sont créés par l'effet thermoélectrique et leurs trajectoires sont focalisées grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique (haute tension négative pour l'accélération des électrons) et d'un champ magnétique vers la cible à évaporer. Ainsi l'énergie cinétique des électrons est convertie en énergie thermique pour évaporer le matériau. Cette technique est très utilisée pour les dépôts des métaux de transition et spécialement métaux réfractaires parce qu'elle permet d'utiliser une grande puissance de chauffage avec une très haute efficacité de contrôle et donc un bon contrôle de la vitesse d'évaporation [1,2].

II.2.1.3. Evaporation par induction

L'évaporation par induction consiste à placer le matériau à évaporer dans un creuset diélectrique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif de haute fréquence, ce qui induit un courant électrique dans le matériau qui sera alors chauffé.

II.2.1.4. Evaporation par arc

L'évaporation par arc est réalisée par une décharge électrique entre le creuset (cathode) et une anode.

II.2.2. Pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation a été découvert en 1852 par Grove [3]. La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions d'argon (Ar^+). Ces particules éjectées iront ensuite se condenser sur le substrat. Un bâti de pulvérisation cathodique comporte une enceinte sous vide (10^{-6} à 10^{-4} Pa) [4]. Dans cette technique, on applique un champ électrique par un générateur à haute tension entre l'anode reliée à la masse et placée dans la pièce à métalliser et la cathode (métal à pulvériser). Ce champ provoque un déplacement des électrons, lesquels, pendant leurs accélérations, ionisent par chocs les atomes d'un gaz inerte, ce qui provoque la création d'un plasma d'électrons et d'ions positifs qui sont alors accélérés par le champ électrique et vont bombarder la cathode en lui arrachant des atomes pour former un courant de particules. Les atomes pulvérisés auront alors acquis une énergie qui leur est transmise par les ions positifs pendant le processus de choc. Cette énergie leur permet de quitter le réseau atomique pour se projeter dans la cloche et se déposer enfin sur le substrat. Cette technique est la plus utilisée dans l'industrie microélectronique, notamment pour le dépôt de couches métalliques [5].

Il existe différents types de système de pulvérisation cathodique suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante), diode à courant continu DC, radio fréquence et à magnétron...

II.2.2.1. Pulvérisation à courant direct DC

La pulvérisation DC (en anglais, Direct Current) est la plus simple et la plus ancienne technique de pulvérisation et elle consiste en l'application d'une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KV. Généralement, cette technique est utilisée pour les dépôts des couches minces conductrices. Au court du dépôt, la cible est chargée positivement sous l'impact des ions positifs, si cette cible est isolante, la charge positive qui y apparaît ne peut s'écouler. Par conséquent, le plasma s'éteint et le dépôt ne peut plus se produire, ce qui explique la limitation de l'utilisation de la pulvérisation DC aux dépôts des conducteurs. D'autre part, cette technique est peu utilisée car la vitesse de dépôt est faible.

II.2.2.2. Pulvérisation radio fréquence RF

Le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation DC peut être évité, avec l'application d'une tension alternative aux bornes des électrodes, le plasma contenant alors autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent. La tension alternative appliquée entre la cible (l'anode) et la cathode, possède une fréquence élevée, généralement de 13.56 MHz [3].

II.2.2.3. Pulvérisation magnétron

Quand on place derrière la cible des aimants permanents, on obtient devant celle-ci une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique. Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. Les électrons sont donc retenus au voisinage de la cible ce qui augmente leur probabilité d'interaction avec les atomes de la phase gazeuse ce qui favorise l'ionisation. L'augmentation de la concentration ionique se concrétise par une augmentation de la vitesse de pulvérisation donc de dépôt [5]. De plus, il est possible de maintenir la décharge à plus faible pression, ce qui permet d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. Cette diminution de la pression de dépôt entraîne une large augmentation du

libre parcours moyen des ions. Par conséquent, leur énergie s'en trouve considérablement accrue et il en résulte en une augmentation du rendement de pulvérisation ainsi que l'énergie cinétique des espèces déposées. La vitesse de dépôt est améliorée et le contrôle des propriétés structurales des films est meilleur [6].

II.2.3. Epitaxie par jet moléculaire

L'Épitaxie à jet moléculaire (MBE, Molecular Beam Epitaxy, en anglais) est le procédé de dépôt de façon ordonnée d'atomes d'un matériau dans une enceinte où la croissance des flux atomiques ou moléculaires s'effectue sous ultra vide (la pression est de l'ordre 10^{-11} Torr) [7]. Cela implique que le flux d'atomes évaporés est directionnel: les atomes se déplacent en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. Les éléments à déposer contenus dans des creusets sont chauffés par effet Joule, par des rayonnements (cellule Knudsen), ou bien par bombardement électronique (canons à électrons). Ils s'évaporent et vont se déposer sur la surface du substrat. La vitesse de croissance est fixée par la température de la source et la géométrie source-échantillon [6]. Cette vitesse de croissance est faible de l'ordre du micron par heure, soit environ une monocouche par seconde pour les matériaux III-V [7]. Cette technique a été largement utilisée dans la croissance de cristaux semi-conducteurs III-V. Elle permet, avec une grande précision, le contrôle in-situ de l'épaisseur, la composition et la morphologie de la couche.

II.2.4. Ablation laser (PLD)

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD, en anglais) est une technique de dépôt des couches minces nécessite l'utilisation d'un faisceau laser impulsionnel (typiquement $\sim 10^8$ W.cm⁻²) [8]. Ce faisceau est concentré sur une cible installée dans une enceinte où règne un ultravide. Les impulsions lasers provoquent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Par conséquent, le panache de matière ainsi projetée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat installé en face pour former un revêtement. Les avantages de la PLD sont multiples. C'est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une variété de composés très purs allant des supraconducteurs à haute température aux matériaux magnétiques durs. La pureté

des dépôts dépend de la pureté de la cible utilisée. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante qui permet le revêtement sur tout type de substrats allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères. L'évaporation par faisceau laser nécessite que la longueur d'onde du laser doive être compatible avec la bande d'absorption du matériau qu'on désire évaporer, et aussi que la source laser soit mise à l'extérieur de la chambre à vide le faisceau étant transmis à travers une fenêtre transparente (hublot).

II.2.5. Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)

Le dépôt en phase vapeur *CVD* (Chemical Vapor Deposition, en anglais) est une méthode de dépôt des couches minces, dans laquelle les constitués sont de phase gazeuse et réagissent pour former un solide (couche mince) déposé sur la surface du substrat. Cette technique consiste à mettre en réaction chimique un composé volatil du matériau à déposer, avec un autre gaz, pour produire un solide non volatil qui se dépose sur un substrat [9].

Il existe plusieurs types de procédés CVD, la CVD thermique (ou classique), la CVD assistée par plasma (PECVD) et la CVD assistée par laser (LCVD). Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé. Les inconvénients de cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la possible diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé [10-11].

II.2.6. La méthode sol-gel

Le procédé *sol-gel* (correspondant à l'abréviation solution-gélification) a été expérimenté en 1845 par le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen qui, par l'hydrolyse d'un ester d'acide silicique, a pu synthétiser un verre. Il a ainsi déclenché une réaction qui allait être définie une trentaine d'années plus tard sous le terme de polymérisation [12-13]. L'idée de base du procédé sol-gel est simple: un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Le sol est une solution colloïdale d'entités moléculaires plus ou moins grosses. Ces réactions de polymérisation entraînent la

formation d'espèces condensées et conduisent à des particules de silice colloïdales qui forment des « sols » puis des « gels ». Ce procédé repose sur une réaction d'hydrolyse et de condensation de composés inorganiques tels que des alkoxydes. La condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système. L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés.

Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité, mais aussi de contrôler précisément la morphologie des objets synthétisés. Nombreux sont les paramètres qui gouvernent les réactions chimiques du procédé sol-gel. Ces paramètres sont liés à la structure de l'alkoxyde métallique utilisé mais aussi aux conditions expérimentales de la synthèse (catalyseur, le pH, la stœchiométrie, la nature du solvant, la température et la pression. Il existe deux méthodes pour fabriquer des couches minces dans le procédé sol-gel, le dip-coating (trempage-retrait), c'est-à-dire par trempage du substrat dans la solution et le spin-coating (enduction-centrifuge), c'est-à-dire élaboration du film par rotation du substrat [14].

II.2.7. Electrodeposition

L'*électrodeposition* est un processus d'oxydo-réduction qui permet, par le passage d'un courant électrique, le dépôt d'un métal sur une surface à partir d'une solution qui contient les ions du métal. L'électrode sur laquelle se produit la réduction, et donc le dépôt métallique, est appelée électrode de travail (cathode). Le transfert électrique est assuré par une oxydation sur la contre électrode (anode). Une électrode de référence peut être ajoutée au montage dans le but de contrôler le potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Cette méthode de croissance de métaux par électrodépôt, découverte par Faraday en 1833, est une technique utilisée aujourd'hui dans de nombreux procédés de revêtement de surface. Ses applications s'étendent de la déposition d'une couche de protection contre la corrosion sur de grandes surfaces, à la déposition de couches minces pour l'industrie de la microélectronique.

Cette technique qui ne nécessite pas un vide poussé est très peu coûteuse, et la

croissance a lieu à des températures proches de la température ambiante.

II.2.8. Spray pyrolyse

Le dépôt par la technique *spray pyrolyse* est une technique simple et peu coûteuse. Elle se base sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement solubles dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat favorise l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, d'autant plus qu'elle ne nécessite aucun groupe de pompage [15-16].

II.3. Appareillage utilisé: description de l'évaporateur

Dans ce travail nous avons élaboré, sous vide, des couches minces FePd par la méthode d'évaporation par effet Joule. L'évaporateur à vide est constitué de trois parties: la chambre de travail, le groupe de pompage et le système d'alimentation.

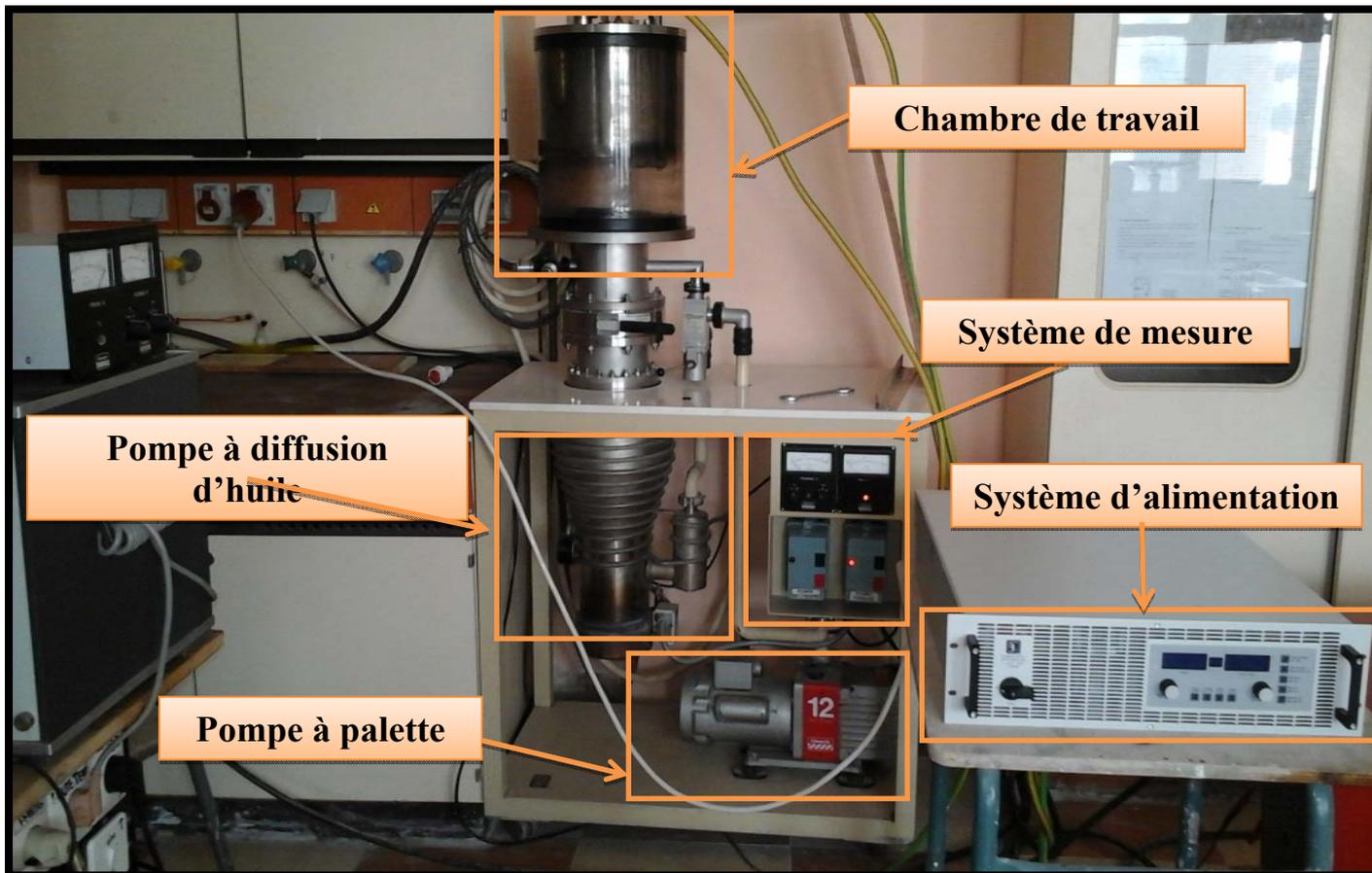


Figure II.2.Évaporateur à effet Joule du laboratoire LESIMS.

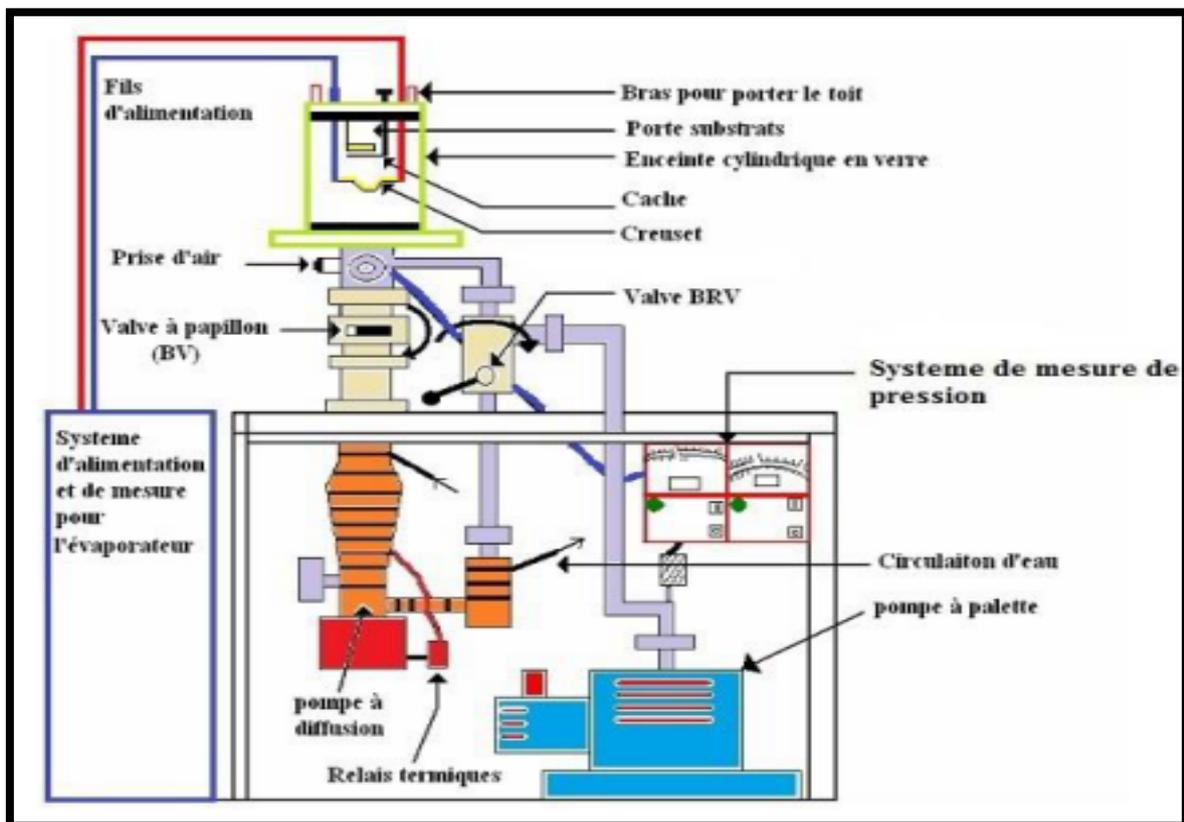


Figure II. 3.Schéma descriptif de l'évaporateur.

La chambre de travail (voir figure II.4) de notre évaporateur est un cylindre ou cloche démontable, en verre, et qui repose sur une platine munie d'un joint de caoutchouc circulaire et graissé (par de la graisse à vide), ayant un diamètre égal à 37 cm et une hauteur égale à 50 cm. Dans cette chambre on trouve le creuset, l'élément qui porte le matériau à évaporer. Il faut noter aussi que le matériau du creuset ne doit pas avoir une température de fusion plus basse que celle du matériau à évaporer, il doit aussi avoir une bonne conductivité électrique. Le creuset utilisé dans notre évaporation est à base de tungstène (W) avec un point de fusion égale 3380°C [1]. Les matériaux à recouvrir (Si(100) et Si(111)) sont placés sur un plateau métallique, appelé le porte-substrat. Ce porte-substrat est en acier, démontable, fixé sur le toit. Une autre tôle métallique placée au-dessous du porte-substrat, nommé cache, est fixée au bras mobile qui permet sa manipulation de l'extérieur. Le cache est utilisé pour masquer le substrat au cours du dégazage.

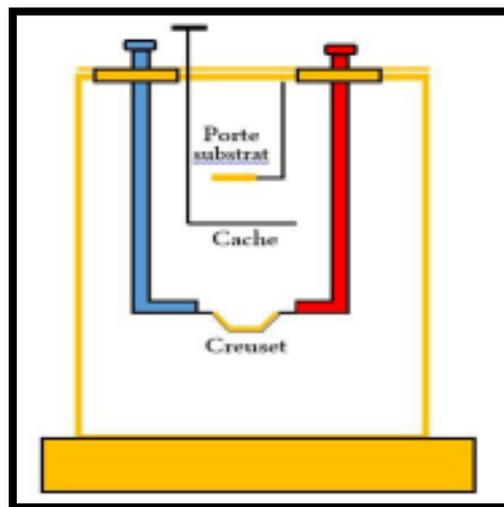


Figure II.4. Schéma descriptif de la chambre de travail.

L'évaporation du matériau nécessite un vide poussé. Ce vide est assuré par un système de pompage qui comporte deux pompes, montées en série, pour pomper l'air de la cloche vers l'extérieur. L'une assure un vide primaire entre 10^{-2} et 10^{-3} mbar, et l'autre un vide secondaire entre 10^{-4} et 10^{-7} mbar. Dans notre évaporateur, la pompe primaire est une pompe à palettes, qui est une pompe rotative constituée d'un rotor et un stator muni de plusieurs lames (palettes). Lorsque le rotor tourne, il aspire de l'air à partir de l'orifice d'entrée de la pompe, ce volume d'air aspiré sera évacué vers l'atmosphère

par l'orifice de sortie. Le vide secondaire est assuré par une pompe à diffusion d'huile, où une huile est chauffée en bas de la pompe ce qui entraîne son évaporation. Cette huile se condense sur les parois refroidies par l'eau, les molécules de gaz piégées et portées par l'huile sont pompées vers l'extérieur par la pompe primaire (figure II.5).

Les vides primaire et secondaire sont respectivement contrôlés par une jauge Pirani et une jauge Penning (voir figure II.2 et figure II.3). De plus, notre évaporateur est muni d'une Vanne BRV (Backing Roughing Valve) qui met en communication la pompe primaire tantôt avec l'enceinte et tantôt avec la pompe à diffusion d'huile, et d'une vanne papillon (Butterfly Valve) qui permet d'isoler la pompe à diffusion de l'enceinte, lors de l'amorçage du vide ou lors de l'entrée de l'air et enfin d'une vanne d'air qui permet la mise de l'enceinte à la pression atmosphérique.

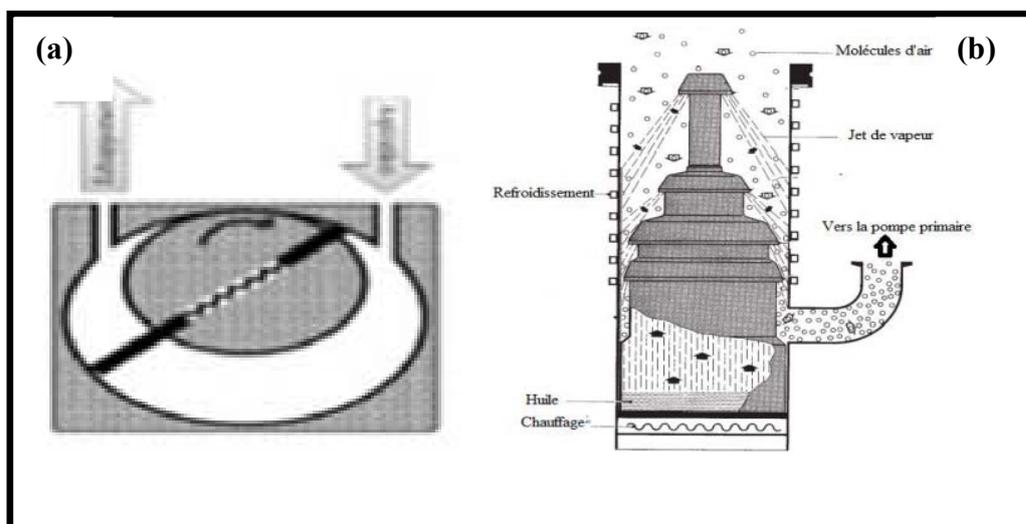


Figure II.5. Principe de la pompe à palettes(a) et pompe à diffusion d'huile(b).

Le système d'alimentation dans notre évaporateur assure le chauffage du creuset par effet Joule, les connexions électriques se faisant en raccordant leurs extrémités à des serre-files massifs en cuivre.

II.4. Techniques de caractérisations

Il existe de nombreuses techniques permettant de faire une caractérisation structurale et magnétique des couches minces. Parmi ces méthodes, nous allons faire une brève description de celles que nous avons utilisées.

II.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode puissante de caractérisation qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux. Elle permet notamment de connaître la qualité cristalline des matériaux et de remonter à d'autres informations telles que la nature des phases constitutives des matériaux, le paramètre de maille, l'orientation préférentielle, la taille des cristallites,...

Les matériaux cristallins sont composés d'atomes arrangés périodiquement dans toutes les directions de l'espace. Ils forment ainsi un réseau caractérisé par des familles de plans cristallographiques, identifiés par les indices de Miller (hkl). Les distances interplanaires (d) sont équivalentes pour chaque plan de la même famille [2].

Le principe de cette méthode d'analyse consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ , sous un angle d'incidence θ : ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives) : ils forment ainsi un faisceau diffracté (voir la figure II.6).

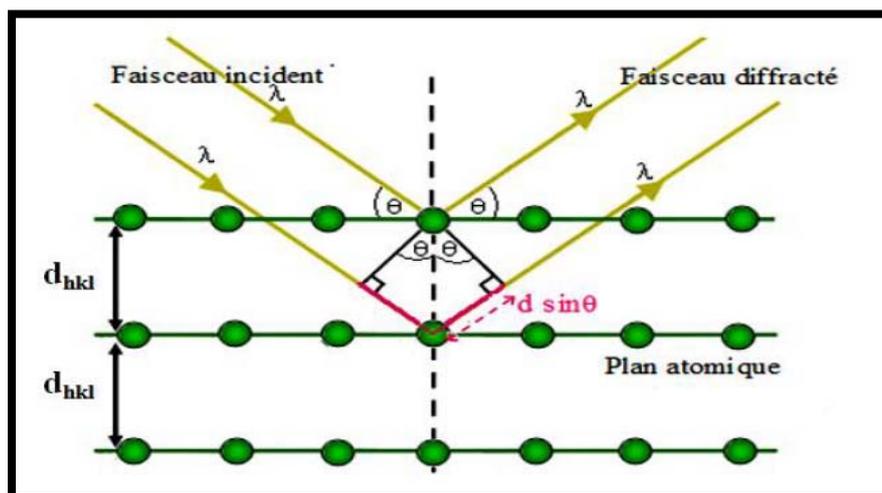


Figure II.6. Principe de diffraction des rayons X.

Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme [17-

$$18] : \quad n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (II.1)$$

Où n représente l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance inter réticulaire des plans (hkl) d'un réseau cristallin et θ l'angle de diffraction.

En pratique, l'enregistrement à réaliser est alors la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffusion 2θ . Cette courbe (ou diffractogramme) est formée de pics correspondant aux plans (hkl).

La figure II.7 représente le diffractomètre de l'Université des frères MENTOURI de Constantine que nous avons utilisé pour caractériser nos échantillons. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le chapitre III.



Figure III.7. *Diffractomètre de l'Université des frères MENTOURI de Constantine.*

II.4.2. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Le schéma de principe du magnétomètre est illustré sur la figure II.8. L'échantillon est placé au bout d'une tige en verre (la tige porte-échantillon) et positionné au centre d'un bobinage produisant un champ magnétique H. On varie progressivement le

champ magnétique appliqué H, ce qui permet d'aimanter l'échantillon. Ensuite, on fait vibrer l'échantillon aimanté verticalement (axe z) à une fréquence f et avec une amplitude constante, ceci produit un flux magnétique variable dont l'intensité est proportionnelle au moment magnétique μ de l'échantillon. Cette variation de flux est détectée à l'aide d'une bobine de capture associée à une détection synchrone à la fréquence des vibrations. Le signal en sortie de la détection synchrone est enregistré et permet de déterminer la valeur de l'aimantation du matériau [19].

La variation de flux magnétique induit une tension dans les bobines donnée par la relation:

$$e = -\frac{d\phi_z}{dt} = -\mu \frac{d\left(\frac{B}{I}\right)}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} \quad (II.2)$$

Le rapport $\frac{B}{I}$ ne dépend que de la bobine de détection, qui produirait un champ magnétique B si elle était parcourue par un courant I.

Cette technique est assez facile à mettre en œuvre et permet d'effectuer des mesures rapides et une caractérisation avancée des propriétés magnétiques d'un matériau, et particulièrement la mesure de cycle d'hystérésis.

La sensibilité des VSM est souvent comprise entre 10^{-8} et 10^{-10} A.m². Le facteur limitant la sensibilité est principalement le bruit transmis du système vibrant aux bobines de mesure.

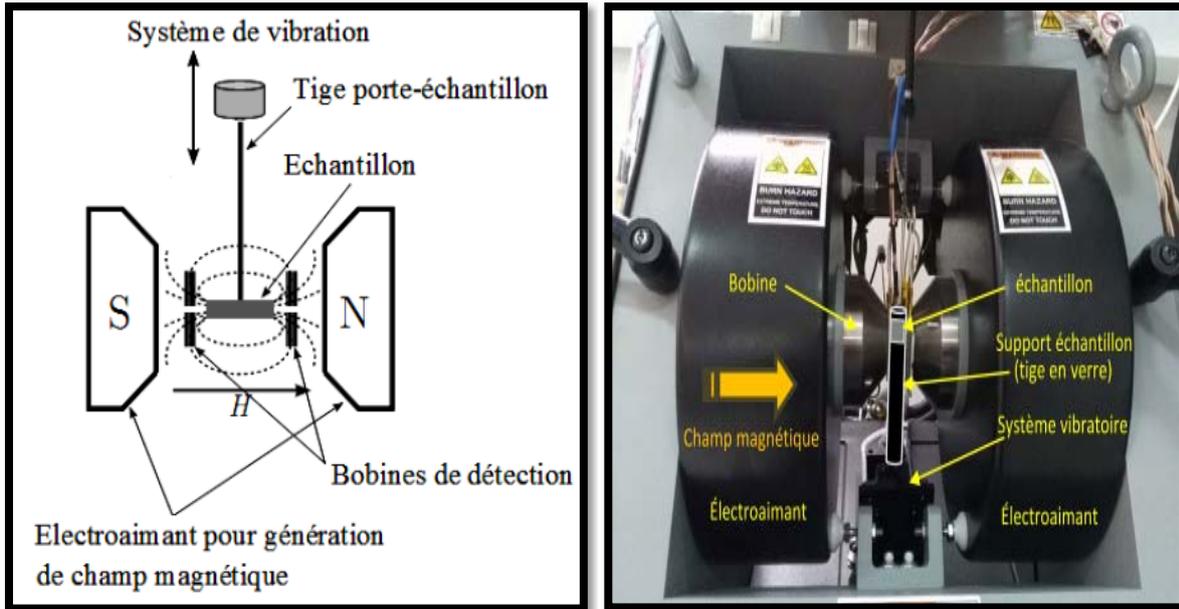


Figure II.8. Schéma de principe d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

La figure II.9 représente le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de l'unité de recherches matériaux émergents (URME), Université Ferhat ABBAS Sétif1, que nous avons utilisé pour caractériser nos échantillons. Les conditions expérimentales seront détaillées dans le chapitre IV.

Deux configurations de mesure sont possibles dans un VSM comme il est illustré à la figure II.10, selon l'application du champ magnétique extérieur:

- Mesure avec un champ magnétique parallèle au substrat, utilisé dans le cas où l'axe de facile aimantation se situe dans le plan. La configuration correspondante est longitudinale (voir la figure II.10 (a)).
- Mesure avec un champ magnétique perpendiculaire au substrat, utilisée lorsque l'aimantation est perpendiculaire au substrat ou dans un plan perpendiculaire à celui-ci. La configuration correspondante est perpendiculaire (voir la figure II.10 (b)).



Figure II.9. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de l'unité de recherches matériaux émergents (URME), Université Ferhat ABBAS Sétif1.

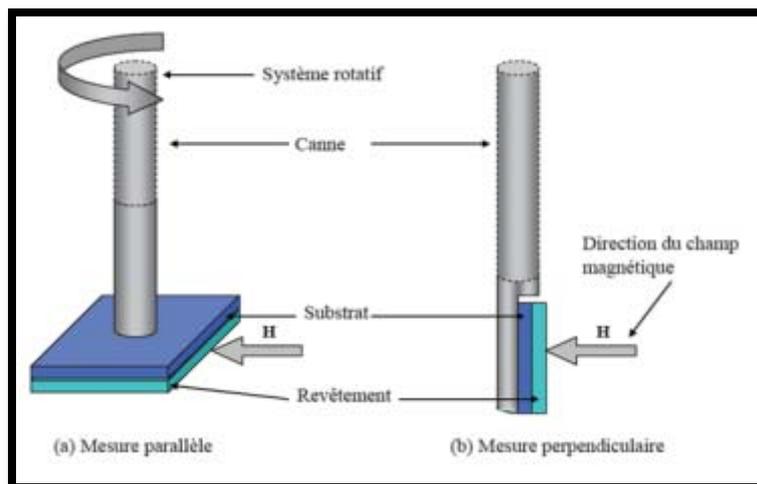


Figure II.10. Configurations de mesures magnétiques dans le VSM.

II.4.3. Microscope à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou sonde locale). Mise au point en 1986 par les chercheurs d'IBM Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber, ce type de microscopie consiste à mesurer les forces d'interaction (force de répulsion, force de Van Der Waals, force électrostatique, force magnétique,...) entre une sonde de taille nanométrique et une surface d'échantillon. Généralement, la sonde utilisée est une pointe pyramidale très fine ou une sphère, fixée à l'extrémité d'un levier (cantilever) de constante de raideur [20]. Une céramique piézoélectrique permet de contrôler le déplacement de la surface dans les trois directions de l'espace (x, y, z). La déflexion du cantilever est enregistrée par un photodétecteur. Un faisceau laser est focalisé sur le cantilever et les variations de position du faisceau réfléchi sont détectées par un photodétecteur à quatre quadrants.

Lorsque le faisceau réfléchi est dévié, l'intensité du signal reçue par chacun des quadrants du détecteur change. Pour de faibles déflexions, il existe une relation linéaire entre le déplacement du cantilever et la différence entre les intensités reçues par les différents quadrants. L'intensité lumineuse, convertie en signal électrique et la tension appliquée à la piézoélectrique sont enregistrées par une carte d'acquisition et transmises via un ordinateur à un logiciel de traitement des données. La conversion des signaux électriques (en volts) en déplacements (nm) est réalisée directement par le logiciel. Les déplacements de la céramique piézoélectrique sont contrôlés à l'échelle du dixième de nanomètre, elles permettent aussi d'obtenir une image topographique de la surface de l'échantillon en deux ou trois dimensions.

Parmi les modes de mesure, il existe:

- le mode contact : en mode contact, les principales forces entre la pointe et la surface sont des forces répulsives, à très courte portée et c'est dans ce mode qu'est obtenue la résolution atomique. Deux modes d'imagerie sont possibles: le mode hauteur (la force soit la déflexion du cantilever est maintenue constante par une boucle d'asservissement agissant sur la hauteur du matériau piézoélectrique, on

enregistre les déplacements en z) et le mode force (la hauteur est constante et l'on enregistre la déflexion du cantilever). Le mode contact est le mode permettant d'obtenir la meilleure résolution topographique, mais il peut endommager la pointe et l'échantillon.

- le mode non contact ou tapping : le cantilever oscille à la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'image hauteur représente la topographie de la surface (l'amplitude des oscillations est maintenue constante en agissant sur la hauteur du matériau piézoélectrique), et l'image amplitude représente la variation de la racine carrée de l'amplitude.

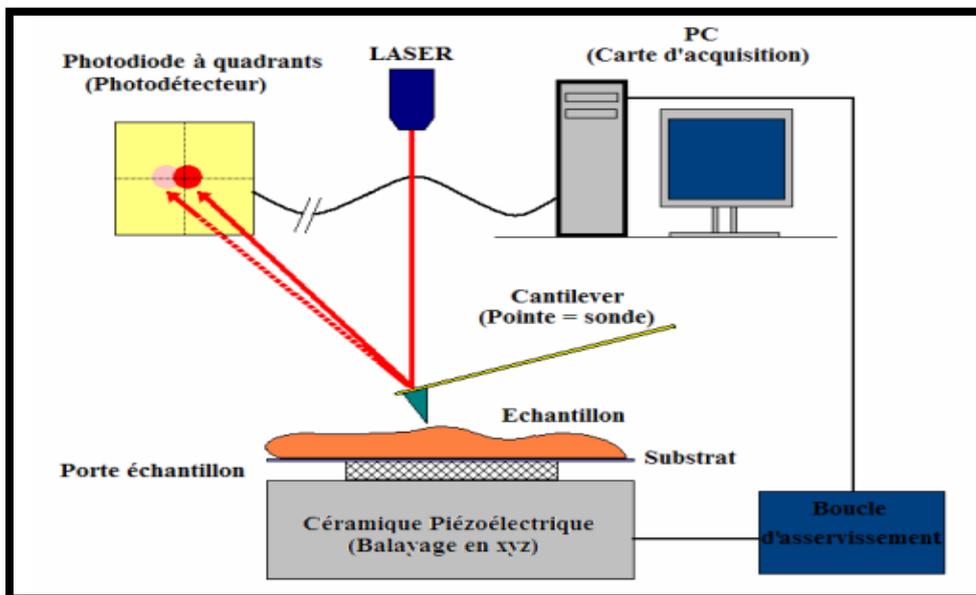


Figure II.11. Principe de fonctionnement du microscope à force atomique.

II.4.4. Spectromètres à dispersion en énergie (EDS)

Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, ce dernier est dans un état excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie correspondante sous forme de rayons X. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de raies, dont les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. Le parcours moyen d'un rayon X dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire sur la nature des atomes présents. Les rayons X sont collectés avec un détecteur, la détection se faisant soit en fonction

de la longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy ou WDX, Wavelength Dispersive X-Ray analysis) soit en fonction de l'énergie (EDS Energy Dispersive Spectrometry ou EDX, Energy Dispersive X-Ray analysis) des rayons X. La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse. Les détecteurs de type EDS sont des semi-conducteurs (silicium dopé au lithium en surface). Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique [21-22]. Ce détecteur est suivi d'une chaîne d'acquisition composée d'un amplificateur, d'un analyseur multicanaux et d'un microordinateur pour enregistrer les données. L'identification des pics sert à déterminer les éléments présents dans l'échantillon. Elle s'effectue avec un logiciel équipé d'une banque de données contenant les spectres caractéristiques X de tous les éléments du tableau périodique. La quantification des éléments présents dans l'échantillon est déterminée en évaluant les aires des raies X respectives émises, après avoir étalonné dans les mêmes conditions, le dispositif avec des matériaux purs.

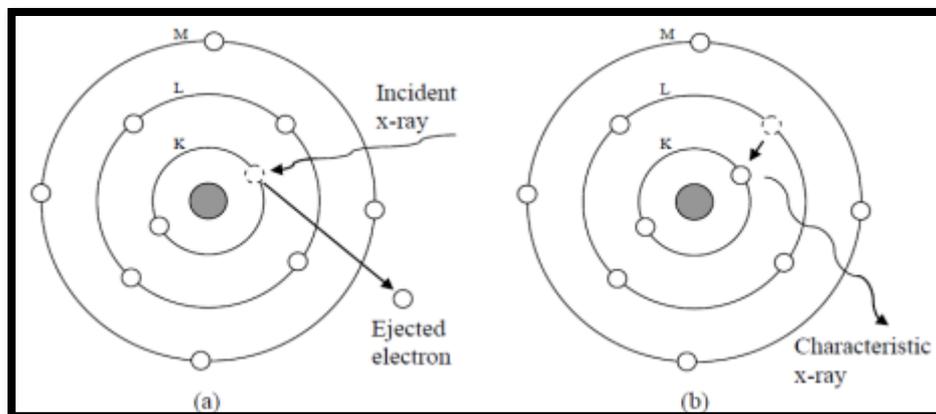


Figure II.12. *Excitation et désexcitation d'un atome : (a) Excitation au niveau K, (b) Désexcitation radiative.*

II.4.5. Profilomètre mécanique

Le profilomètre mécanique est un appareil qui permet de mesurer l'épaisseur d'une couche mince, et aussi la rugosité d'une surface. Son principe est de mesurer la variation de hauteur d'une pointe en diamant (stylet) qui se déplace horizontalement sur la surface de l'échantillon (figure II.13). L'enregistrement du profil de l'échantillon est assuré par une caméra fixée sur le dispositif de pointage. Un

ordinateur relié au dispositif et équipé d'un logiciel permet l'affichage des résultats sous forme d'un profilogramme (figure II.14).

En pratique, les mesures des épaisseurs des couches ont été possibles grâce à la création d'une marche lors du dépôt. Les substrats sont fixés sur le porte-substrat au moyen de vis munis de rondelles. Les rondelles recouvrant les substrats jouent le rôle de masque, il est alors possible après dépôt de mesurer l'épaisseur par différence d'altitude entre le substrat vierge et le dépôt.

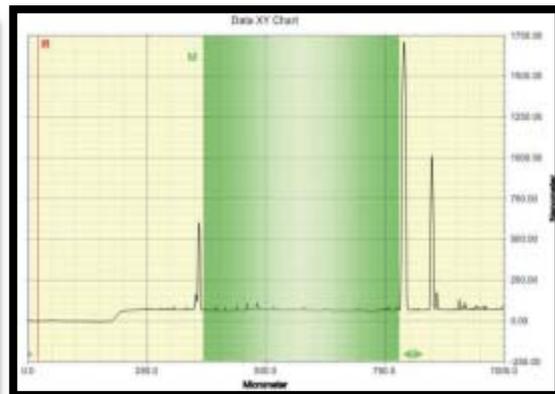
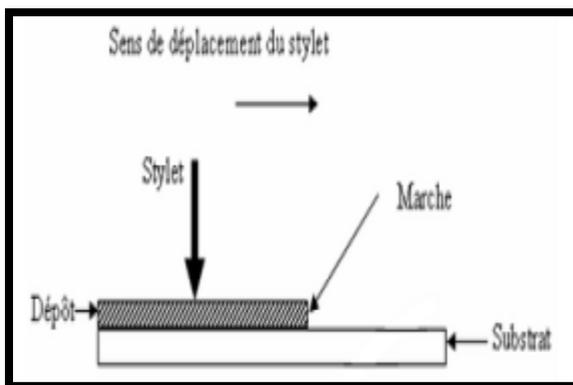


Figure II.13. Principe du profilomètre.

Figure III.14. Exemple d'un profilogramme



Figure III.15. Profilomètre mécanique de l'unité URME, Université Ferhat ABBAS Sétif1.

II.5. 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, étant donné que c'est la méthode que nous avons utilisée pour élaborer nos échantillons. Ensuite, nous avons discuté du principe de fonctionnement de quelques techniques de caractérisations utilisées dans notre étude, à savoir la DRX pour l'analyse structurale, le VSM pour l'étude magnétique et la microscopie AFM pour l'étude morphologique des surfaces, l'analyse EDX dans le but de déterminer la composition chimique des échantillons et le profilomètre mécanique pour les mesures des épaisseurs.

Références bibliographiques

- [1] A. Richardt et I. Richardt, « Les Évaporations sous Vide », Éditions In Fine, Paris (2000).
- [2] A. Marty, S. Andrieu, *Croissance et structure des couches minces*, Journal de physique IV Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, **6** (1996).
- [3] Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego (1992).
- [4] B. Dieny, dans Magnétisme, II-Matériaux et applications, Couches minces et multicouches magnétiques. Presses Universitaires de Grenoble, 1999. 41, 50, 52.
- [5] J. L. Vossen et W. Kern, *Thin Film Processes II*, Academic Press, 2012.
- [6] N. A. Sánchez, C. Rincón, G. Zambrano, H. Galindo and P. Prieto, Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* **373** (2000), p 247-250.
- [7] S. Dhellemmes, *Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille*, 2006
- [8] David L. Pappas, Katherine L. Saenger, John Bruley, William Krakow, Jerome J. Cuomo, Tier Gu and Robert W. Collins, *J. Appl. Phys.* **71** (11), 1 June 1992.

-
- [9] A. Richardt et A.-M. Durand. « Les interactions ions énergétiques-solides », PARIS : INFINE, 1997,383 pages, ISBN 2-84046-047-5.
- [10] C. Meunier, E. Tomasella, S. Vives and S. Mikhailov, X-Ray reflectometry study of diamond-like carbon films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Diamond Relat.Mater.***10** (2001) 1491-1496.
- [11] S. Kumar, C.M.S. Rauthman, P.N. Dixit, K.M.K. Srivatsa, M.Y. Khan and R. Bhattacharyya, Versatile microwave PECVD technique for deposition of DLC and other ordered carbon nanostructures, *Vacuum* **63** (2001) 433-439.
- [12] Ebelmen, M., Chimie sur une production artificielle de silice diaphane, *Compt. Rendus Acad. Sci.*, 21, 502-505, 1845.
- [13] Ebelmen, M., sur les éthers siliciques, *Compt. Rendus Acad. Sci.*, **19**, 398-400, 1844.
- [14] Plinio Innocenzi, *The Sol to Gel Transition*, Springer, 2016.
- [15] M. S. Tomar and F. J. Garcia, *Prog. Crystal Growth Charact.***4**(1981) 221 - 248.
- [16] C.E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui and M. Benhaliliba, *Science et Technologie A-N°23*, (2005) 11-16.
- [17] P.Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, Université Bordeaux I, 2012.
- [18] M.E. Fragala and G. Malandrino, Characterization of ZnO and ZnO:Al films deposited by MOCVD on oriented and amorphous substrates, *Microelectronics Journal* **40**(2), (2009) p. 381-384
- [19] M. Escorne, P. Leroux-Hugon, *revue de physique appliquée* tome 8 (1973)289.
- [20] Gerd BINNIG, C.F. QUATE, Christoph GERBER, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56(1986) 930-933.
- [21] EBERHART J.P.: Analyse structurale et chimique des matériaux. Dunod 1989
- [22] Thermo Fisher Scientific Inc. 2008, ENERGY-DISPERSIVE X-RAY ICROANALYSIS, An Introduction.

Chapitre III

Propriétés structurales

Chapitre III

Propriétés structurales

III.1. Introduction

III.2. Conditions d'élaboration des échantillons

III.3. Mesure des épaisseurs et détermination de la composition chimique

III.3.1. Spectres EDX des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si$

III.4. Analyse structurale des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x$

III.4.1. Spectre DRX des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$

III.4.1. Spectre DRX des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$

III.5. Paramètres de maille

III.6. Taille des grains

III.7. Étude morphologique et topographique des surfaces

III.7.1. La morphologie des surfaces $Fe_{100-x}Pd_x$

III.7.2. La topographie des surfaces $Fe_{100-x}Pd_x$

III.8. Conclusion

Références bibliographiques

III.1. Introduction

L'étude structurale et morphologique des couches minces est une étape essentielle, d'une part pour comprendre le processus de la formation d'une couche mince déposée sur un substrat, et d'autre part pour connaître l'influence de ce dernier ainsi que l'impact sur les propriétés magnétiques, notamment. Donc, il est nécessaire de faire cette étude avant d'étudier les propriétés magnétiques. Les différents paramètres qu'il faut rechercher dans cette étude sont essentiellement les phases cristallines, le paramètre de maille, la taille des grains, 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 $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ déposées sur un substrat de Si pour les deux orientations de silicium (100) et (111), par l'évaporateur à effet Joule décrit dans le chapitre précédent. La structure cristalline dépendant étroitement de la composition atomique et des conditions de préparation des échantillons, l'influence de la composition atomique sur la taille des grains, le paramètre de maille, et la rugosité est discutée.

III.2. Conditions d'élaboration des échantillons

Le choix et la précision des conditions expérimentales (la composition, la température, la pression, le substrat,) sont des étapes essentielles dans l'élaboration des couches minces, puisque ces conditions influent sur les résultats obtenus par différents techniques d'analyses comme il été souligné dans le deuxième chapitre.

Deux séries de couches minces de l'alliage $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ 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.

Le processus de nettoyage joue un rôle préalable sur la morphologie de surface et la précision des résultats obtenus et sont une partie intégrale de l'élaboration des couches minces, donc avant l'évaporation, il fallait nettoyer l'enceinte d'évaporation et tout ce qu'elle contient (la cloche, le porte substrat, le cache, le socle qui porte la cloche,...) par l'eau, frottés par du papier verre puis par nettoyage chimique à l'éthanol et rinçage à l'eau distillée, pour éviter tout risque de contamination. Cependant, les substrats utilisés ne nécessitaient pas un nettoyage avant l'utilisation puisque ils sont fournis nettoyés et prêts à l'emploi. Dans cette étude, nous avons utilisé deux types de substrats de Si :

- Si(100): un substrat de Silicium orienté parallèlement au plan (100).
- Si(111): un substrat de Silicium orienté parallèlement au plan (111).

Les deux substrats ont une épaisseur de 500 μm .

Avant la réalisation du vide, le porte-substrat, le creuset et le matériau à évaporer ainsi que le cache sont placés dans l'enceinte. Le matériau à évaporer est un mélange de poudres élémentaires de fer et de palladium, pures à 99,99%. Les poudres mélangées sont déposées dans un creuset de tungstène enrobé d'alumine, à une distance de 8 cm environ du porte-substrat, positionné perpendiculairement au support de substrats où sont fixées les substrats de Si(100) et Si(111). Entre le porte-substrat et le creuset se trouve le cache mobile. Une fois le système mis en place, le groupe de pompage est mis en service pendant des heures. Lorsque la pression de base atteint 10^{-7} mbar, on envoie un courant électrique à travers le creuset pour dégazer la poudre. On répète l'opération plusieurs fois jusqu'à ce que la pression se stabilise. On fait augmenter le courant graduellement jusqu'à ce que l'évaporation s'amorce le creuset commençant à rougir (le courant électrique correspondant est 150A). On augmente le courant jusqu'à 250 A, courant qui assure d'une part l'évaporation de Fe et de Pd, et d'autre part une vitesse de dépôt égale à 1 Å par seconde, c'est-à-dire, 6 nm par minute. On ouvre alors le cache pour obtenir la condensation des atomes de l'alliage FePd sur les substrats, la pression de travail augmentant jusqu'à 2.10^{-6} mbar. On laisse le matériau s'évaporer

pendant les durées désirées. 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.

La technique d'évaporation thermique sous vide nous a permis de produire des alliages de fer et de palladium à l'état de film mince avec diverses teneurs en Pd, sur des substrats en Si monocristallin, à la température ambiante.

III.3. Mesure des épaisseurs et déterminations de la composition chimique.

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.

Ce profilomètre fonctionne à température ambiante avec une vitesse de 0,10 mm/s et à une distance de 1 mm. 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.

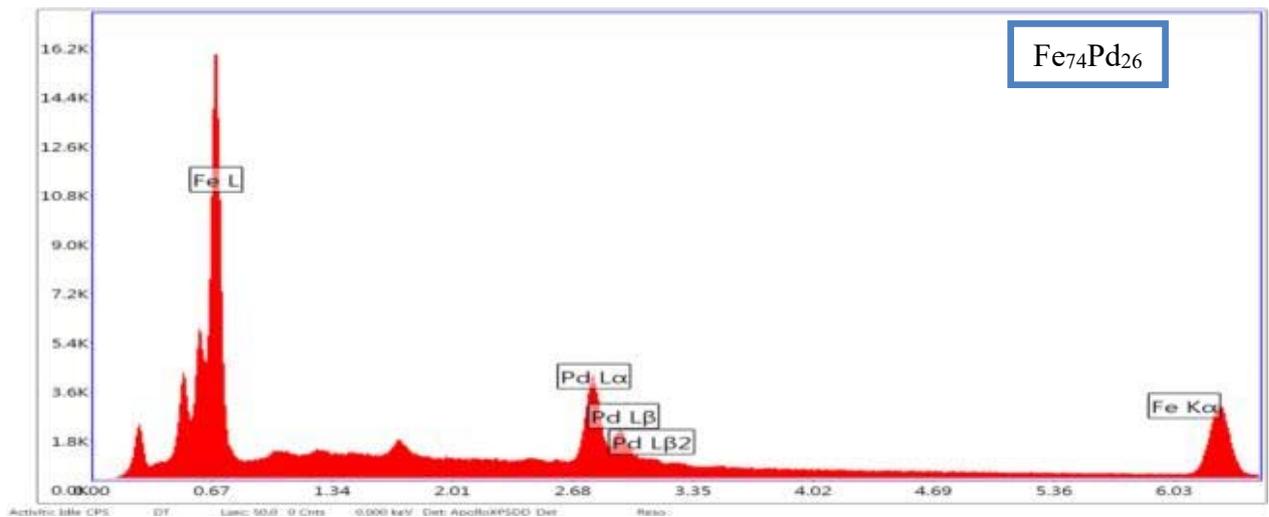
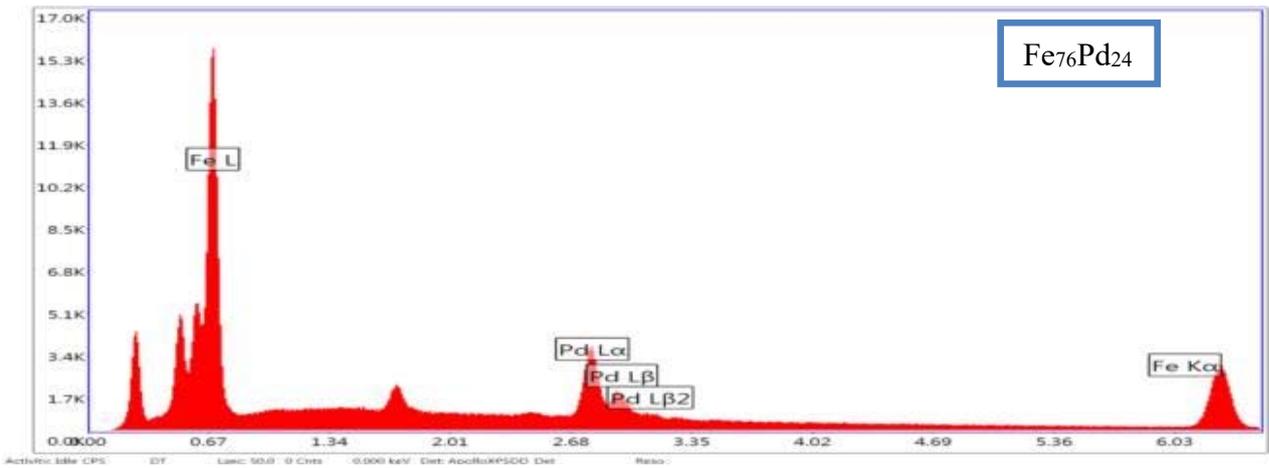
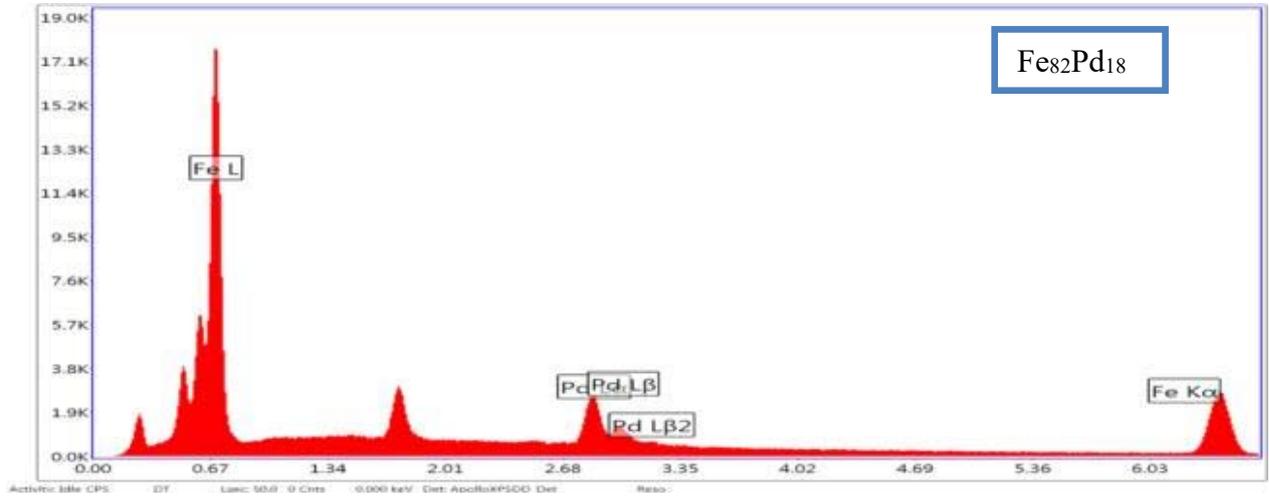
Les éléments chimiques présents dans chaque échantillon ont été déterminés à l'aide d'un microscope électronique à balayage SEM équipé d'un analyseur à dispersion d'énergie des rayons X (EDAX), de marque XL séries PHILIPS XL 30S FEG au laboratoire du Scanning Electron Microscopes à l'Institut de Technologie de Gebze en Turquie, décrit dans le chapitre II.

III.3.1. Spectre EDX des échantillons FePd/Si

Le spectre des raies X obtenu est un histogramme du nombre d'impulsions (nombre de photons reçus) en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X détectés). L'analyse de ce spectre permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents et avec quelles proportions.

Les spectres EDX obtenus sont représentés sur la figure III.1 enregistrés en tension d'accélération égale à 10 kV; afin de réduire le pic du silicium devant les raies des éléments recherchés. On distingue, sur ces spectres, les raies K et L de chaque élément

qui compose le matériau. Dans notre cas les éléments apparus sont le fer et le palladium avec différentes compositions.



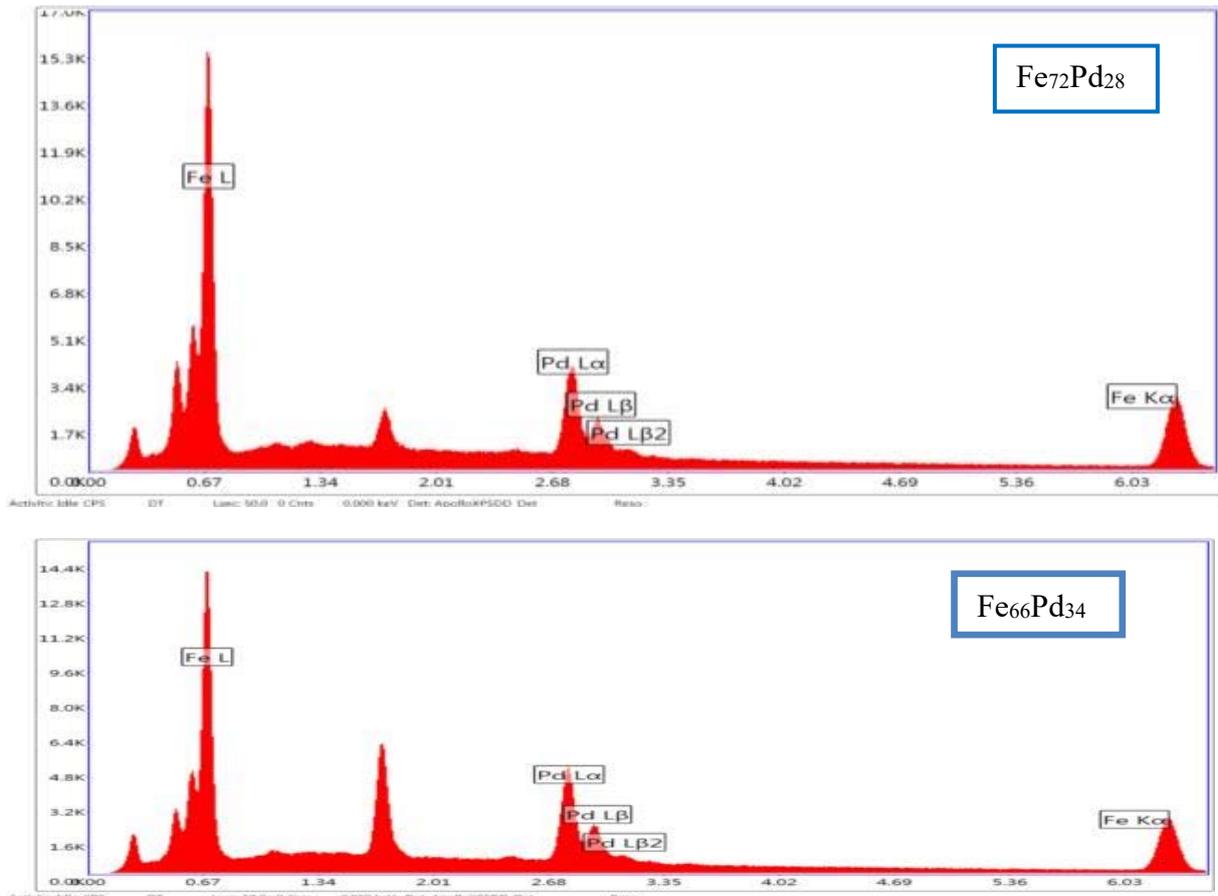


Figure III.1. Spectres EDX pour les films $Fe_{100-x}Pd_x/Si$.

Les valeurs de la composition chimique obtenue sont représentées dans le tableau III.1.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
Pd (%at.)	18	24	26	28	34
Fe (%at.)	82	76	74	72	66

Tableau III.1. Composition atomique des films $FePd/Si(100)$ et $FePd/Si(111)$.

D'après le tableau III.1, nos couches sont riches en Fe, la teneur en Pd variant de 18 à 34%.at et la teneur en Fe variant de 66 à 82%.at. La proportion de palladium dans l'alliage FePd joue un rôle très important dans les principales propriétés magnétiques de ce matériau, propriétés fonctionnelles très intéressantes selon leur composition chimique [1].

III.4. Analyse structurale des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x$

Les analyses de nos échantillons par la diffraction des rayons X ont été effectuées à l'Université des frères MENTOURI de Constantine pour les séries élaborées sur Silicium. La qualité du diffractogramme dépend, en plus du réglage du diffractomètre, du choix des paramètres opératoires d'acquisition tels que la gamme de balayage en 2θ , le pas de balayage $\Delta(2\theta)$ et le temps de comptage par pas.

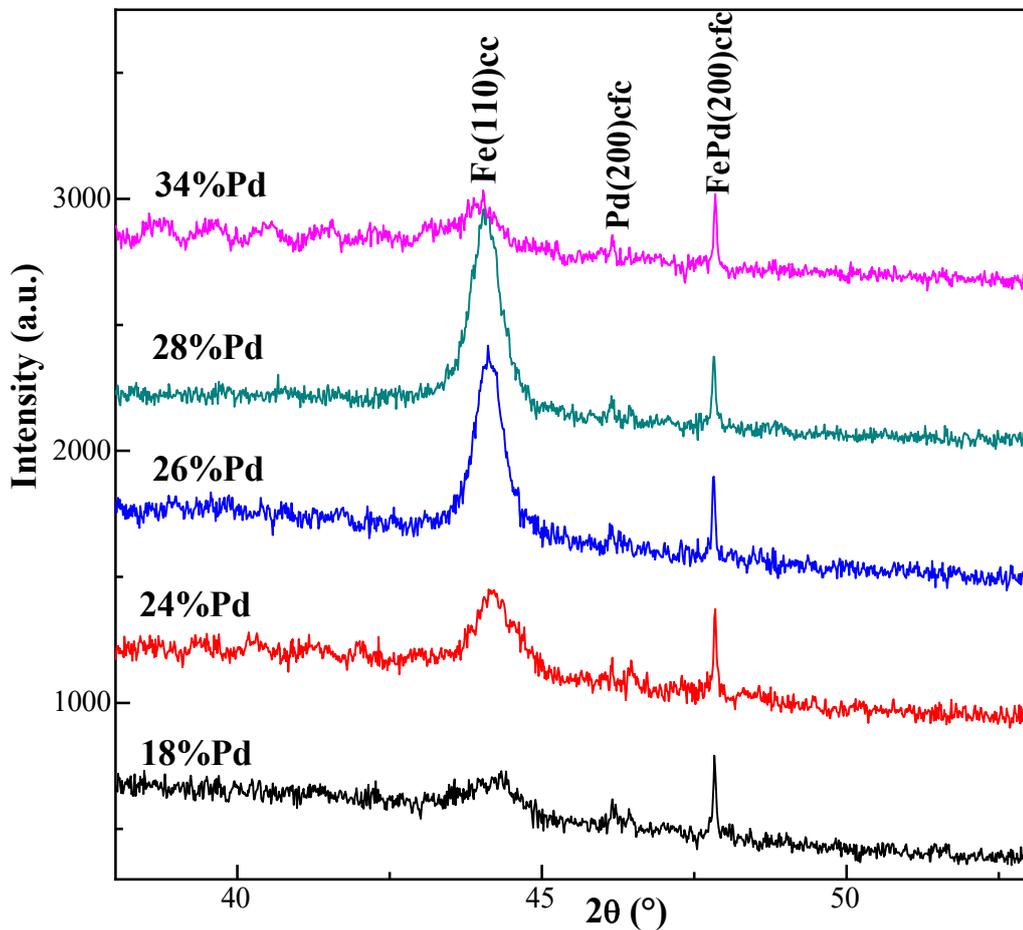
Pour les deux séries de $Fe_{100-x}Pd_x$, la mesure de diffraction a été réalisée grâce à un diffractomètre X'Pert-PRO PANalytical, opérant dans le mode θ - 2θ selon la géométrie de Bragg-Brentano, c'est-à-dire que l'échantillon tourne d'un angle θ et le détecteur tourne d'un angle 2θ , en utilisant le rayonnement $Cu K\alpha$ avec une longueur d'onde $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$. Le diffractomètre fonctionnant à température ambiante avec une tension d'accélération de 45 kV et un courant de 40 mA. Les spectres de diffraction des rayons X sont enregistrés dans la plage d'angle 2θ allant de 30 à 90° , avec un pas de $0,002^\circ$ et une durée de $0,1$ secondes par pas. Cependant, dans la série $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$, le diffractogramme a été enregistré avec un pas de 0.013° et un temps de $13,77$ secondes par pas.

Les diagrammes de diffraction ont été analysés avec le logiciel X'Pert High Score et par comparaison aux données des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Cela permet l'identification des phases cristallines et les pics de diffraction. Les films de $Fe_{100-x}Pd_x$ étudiés sont polycristallins et ont une structure cubique à faces centrées.

III.4.1. Spectre DRX des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$

Les spectres de diffraction des rayons x pour la série des films minces de l'alliage $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur $Si(100)$, illustrés dans la figure III.2 et enregistrés dans la gamme réduite d'angle 2θ allant de 35 à 55° , montrent l'existence de deux pics de diffractions des éléments purs $Fe(110)$ et $Pd(200)$, situés à $44,10^\circ$ et $46,15^\circ$ avec une structure cubique centrée[2-4] et une structure cubique à faces centrées[5-7], respectivement. Le spectre exhibe également un autre pic de Bragg identifié comme

appartenant au FePd avec les indices de Miller (200), situé à $2\theta = 47,83^\circ$ et cristallisant dans la structure cubique à faces centrée, et cela pour tous les films minces étudiés, quelle que soit la teneur en palladium. D'autres chercheurs ont confirmé expérimentalement l'apparition cette phase avec la même composition de l'alliage. En effet, Y. Ma et al. [8], D. Vakoum et al. [9] et C.Clavero et al. [10] ont rapporté l'existence de ce pic FePd(200) approximativement à $47,82^\circ$, dans leurs films minces élaborés par le procédé de l'épitanie par jet moléculaire.



Il faut noter que, l'alliage autour de la composition $Fe_{70}Pd_{30}$ avec une structure cfc est une phase stable à haute température [11] ; autrement dit, cette phase est une phase métastable à température ambiante [12-13]. Dans cette composition de l'alliage FePd, il ya un phénomène intéressant associé à la transformation de la phase cubique à la

phase tétragonale. Cette transformation de phase est la base de l'effet de mémoire de forme magnétique [14]. L'Effet Mémoire de Forme (EMF) est étroitement lié à une transformation structurale réversible du réseau cristallin [15-16].

Il faut noter que l'alliage Fe₇₀Pd₃₀ présente une transformation d'une phase cubique à faces centrées (cfc) à une phase tétragonale à faces centrées tfc (fct, face-centered tetragonal, en anglais) [8,17]. Cette transformation de phase est une transformation réversible et thermoélastique entre une phase haute symétrie (cfc) et une phase symétriquement inférieure. Lors du refroidissement, la phase à haute température cfc subit une transformation sans diffusion dans laquelle les atomes se déplacent en coopération réduisant la symétrie et formant la phase à basse température [18].

La condition préalable à l'apparition de l'effet mémoire de forme magnétique dans l'alliage FePd est la phase fct métastable pouvant être obtenue par le refroidissement de la solution solide de structure cfc à haute température suivi par l'application d'un champ magnétique externe [19]. La formation de la phase fct est difficile à obtenir, car l'état fondamental obtenu expérimentalement dans Fe₇₀Pd₃₀ est la phase tbc (bct, body-centered tetragonal, en anglais), qui est une transformation irréversible [18,20]. La phase tbc doit être évitée par un réglage approprié de la composition et des vitesses de refroidissement suffisamment élevées [19].

Les structures cristallines et la température de transformation cfc-tfc liées à EMF, sont très sensibles à la composition de l'alliage. La transformation cfc-tbc non thermoélastique dans les alliages FePd contient une proportion de Pd inférieure à 29%.at., la transformation cfc-tfc dans l'alliage FePd désordonné est observée dans une gamme de composition étroite entre 29 et 32%.at en dessous de la température ambiante afin d'éviter la formation indésirable *tbc* comme mentionné précédemment [18,21]. Aussi, les températures de transformation de phase de l'alliage FePd de 30%.at Pd, peuvent être augmentées, en réduisant la concentration en Pd. Cependant, la réduction de la teneur en Pd entraîne également la formation de la phase *tbc* non thermoélastique qui dégrade les propriétés de mémoire de forme de l'alliage [22].

III.4.2. Spectre DRX des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$

La figure III.3 illustre les spectres de diffraction des rayons X, enregistrés pour la série de couches minces de $Fe_{100-x}Pd_x$ déposées sur le substrat Si (111). Les spectres montrent qu'il n'y a aucun pic de Bragg relatif à l'alliage FePd déposé sur les substrats de Si(111). Cependant, on y observe deux pics de diffraction situés aux angles $2\theta = 44,15^\circ$ et $2\theta = 81,03^\circ$ correspondants à Fe(110) et Fe(211) avec une structure cubique centrée, selon la fiche JCPDS [5], en plus du pic correspondant à la réflexion par le plan réticulaire (222) du substrat utilisé.

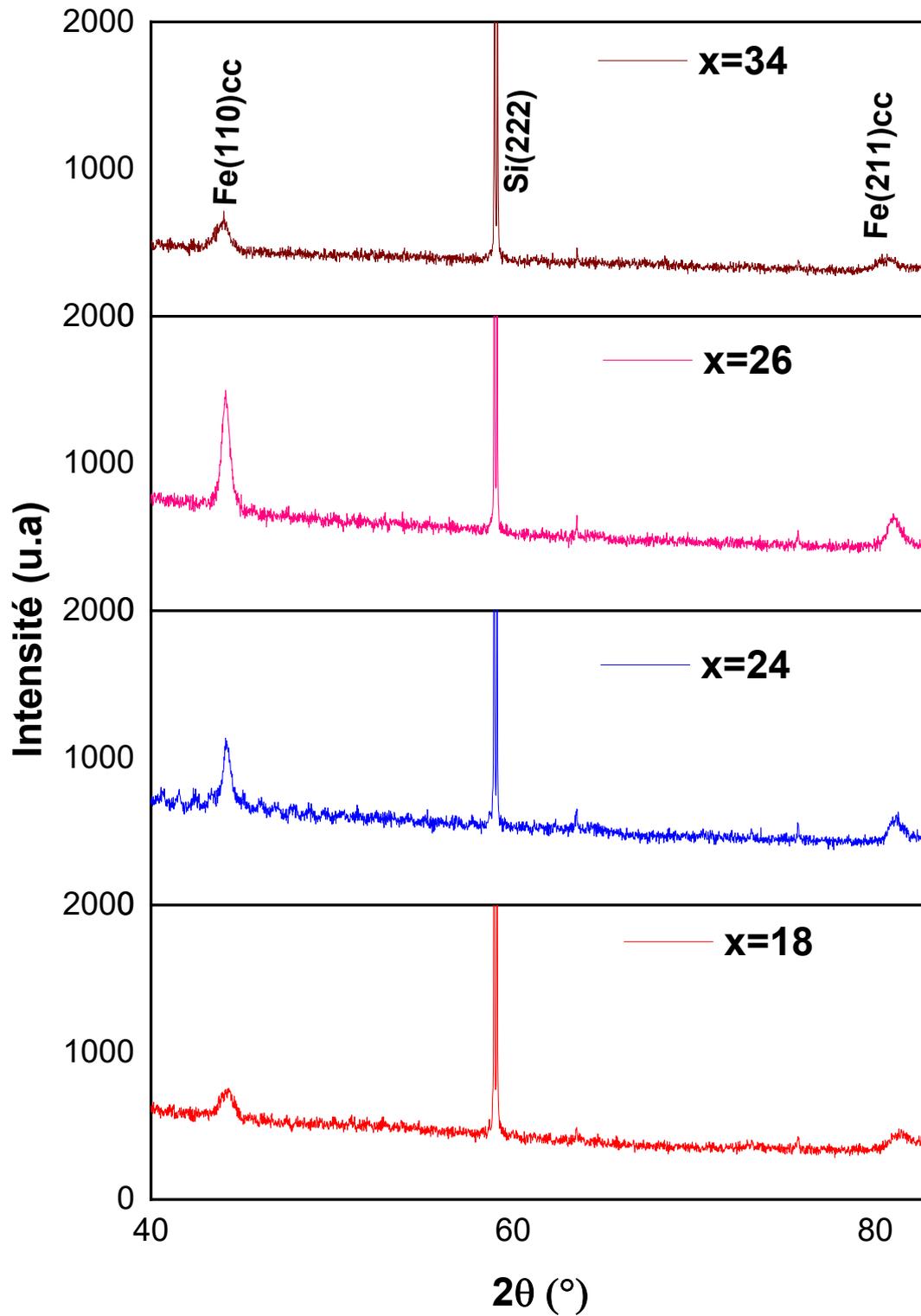


Figure III.3. Spectres DRX pour les films FePd/Si(111)

III.5. Paramètres de maille

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

Le paramètre de maille a , exprimé en Angstrom (\AA), de nos échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$ cristallisant dans la structure cubique, est calculé à partir de la relation suivante [23]:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III.1})$$

Les valeurs du paramètre de maille a des couches minces de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$, déposées sur Si(100), sont représentées dans le tableau III.2, en fonction de la teneur en palladium x .

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
x (%at.)	18	24	26	28	34
a (\AA)	3,7990	3,8000	3,8006	3,8010	3,8020

Tableau III.2. Paramètres de maille des films de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$

Les valeurs de a varient de 3,799 à 3,802 \AA , légèrement inférieures à la valeur du paramètre de maille du matériau massif égale à 3,803 \AA [24-25] : nos couches minces sont soumises à une contrainte de compression.

La figure III.4 illustre l'évolution du paramètre de maille a en fonction de la teneur en palladium x , pour les échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$. Les valeurs du paramètre de maille croissent d'une manière quasi monotone avec x . Cette évolution peut être expliquée par la valeur du paramètre de maille des deux éléments contenant l'alliage, le palladium et le fer. La valeur du paramètre de maille de Fe étant 2,8662 \AA [4] pour $x=0$, c'est-à-dire à 100% de fer (Fe pur) et celle de Pd étant 3,90 \AA , pour $x=100\%$ (Pd pur) [14]. La courbe $a(x)$ suit parfaitement la loi de Vegard.

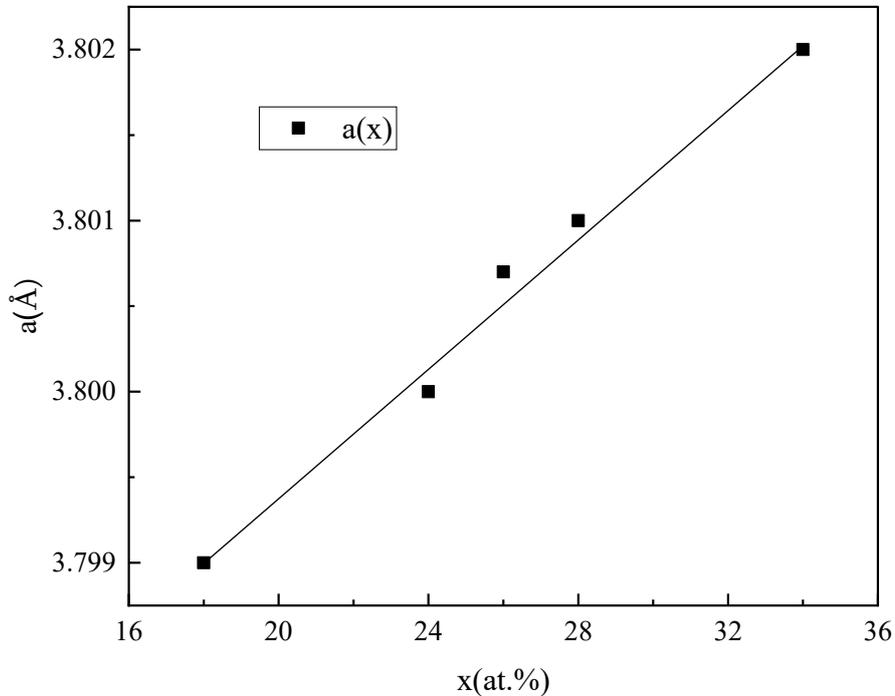


Figure III.4. Evolution du paramètre de maille en fonction de la teneur de palladium x pour les films $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$

Cette évolution a été également observée par S. Doi et al. [26], K. Sumiyami et al. [27], S.L. Zhang et al. [28] et E. Burzo et al. [29-30].

III.6. Taille des cristallites

La taille des cristallites est l'une des propriétés structurales qui joue un rôle très important dans les propriétés électriques, les propriétés magnétiques, ... des matériaux en général et des couches minces en particulier. Autrement dit, la taille des cristallites 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 .

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg et en utilisant la formule de Scherrer [31], en première approximation, donnée ci-après :

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

L : La taille des cristallites

λ : La longueur d'onde du rayonnement utilisé

$\Delta\theta$: La largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale, exprimée en radians.

θ : Position du pic de diffraction.

Les valeurs de la taille des cristallites obtenues pour la série des films minces de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$ sont présentées dans le tableau III.3. Les valeurs de L sont comprises entre 85 et 100 nm.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
x (%at.)	18	24	26	28	34
L (nm)	94	98	100	89	85

Tableau III.3. Taille des cristallites des films $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$ selon l'orientation (200)

La figure III.5 montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la teneur en Pd des couches minces de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ déposées sur des substrats de Si(100). On observe une augmentation de la taille des cristallites jusqu'à 100 nm suivie par une diminution jusqu'à 85nm. Aucune corrélation claire de la dépendance de L en fonction de x . K. Sumiyama et al. [27] et Shenthil et al. [32], ont rapporté une diminution monotone de la taille des cristallites en fonction de la teneur en Pd.

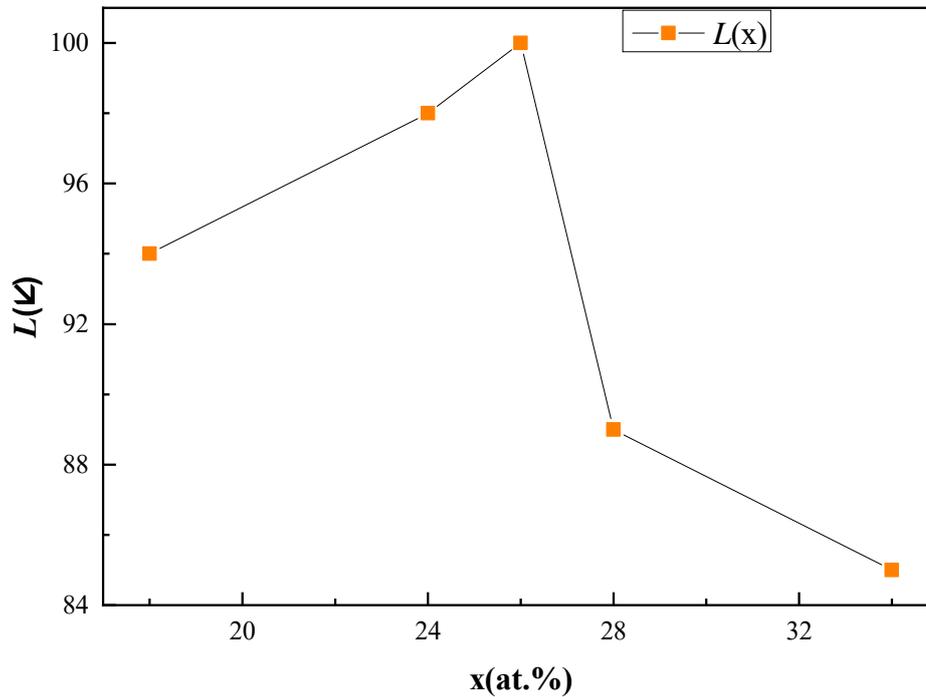


Figure IV.5. Evolution de la taille des grains en fonction de la teneur de palladium x pour les films $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$

III.4. Morphologie et topographie des couches minces

L'état de surface est un paramètre très important qui joue un rôle non négligeable dans l'étude des propriétés des couches minces, en particulier les couches minces magnétiques. C'est pourquoi il est nécessaire de faire une étude morphologique et topographique des surfaces des couches minces.

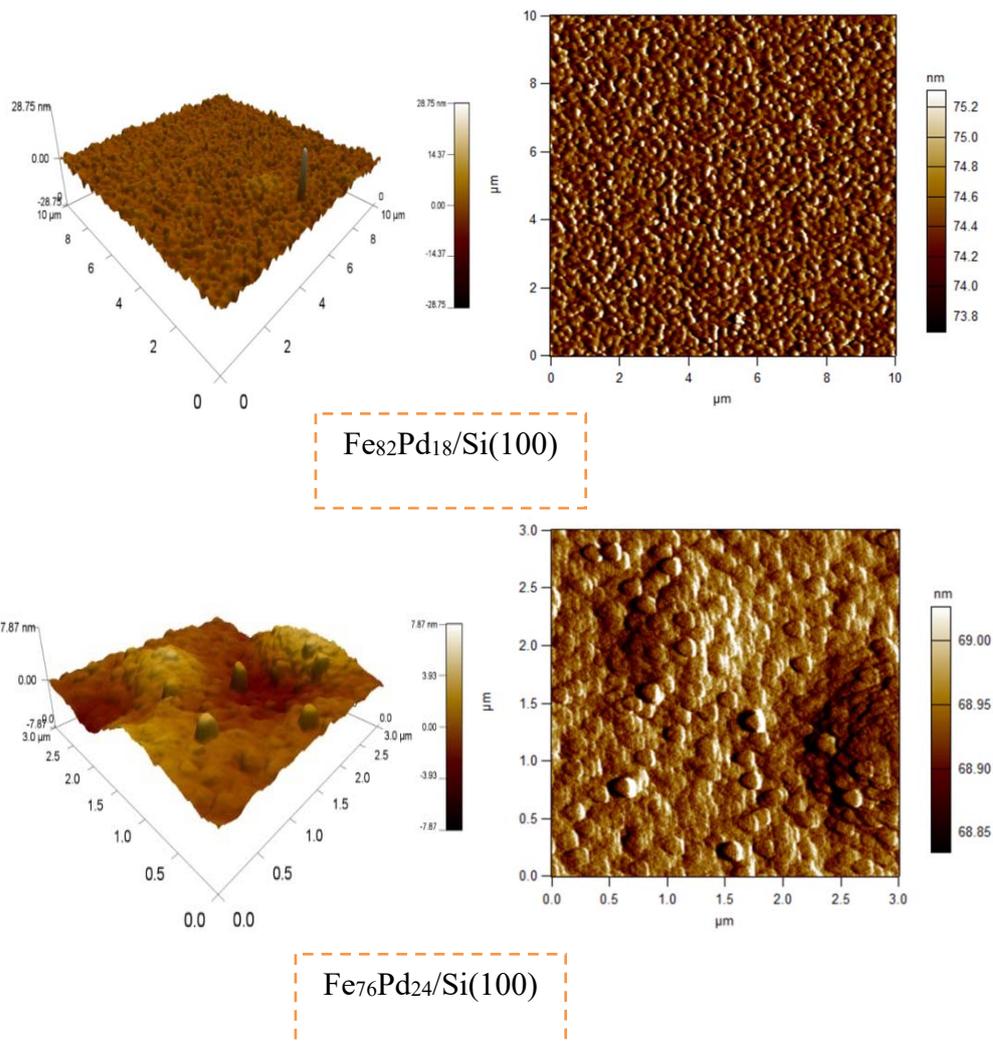
L'étude de la morphologie est liée aux aspects qualitatifs de la surface (la forme géométrique des grains et leur répartition sur la surface des films) tandis que l'étude topographique correspond à la quantification des aspects morphologiques (dimension et densité des grains, rugosité des surfaces,...).

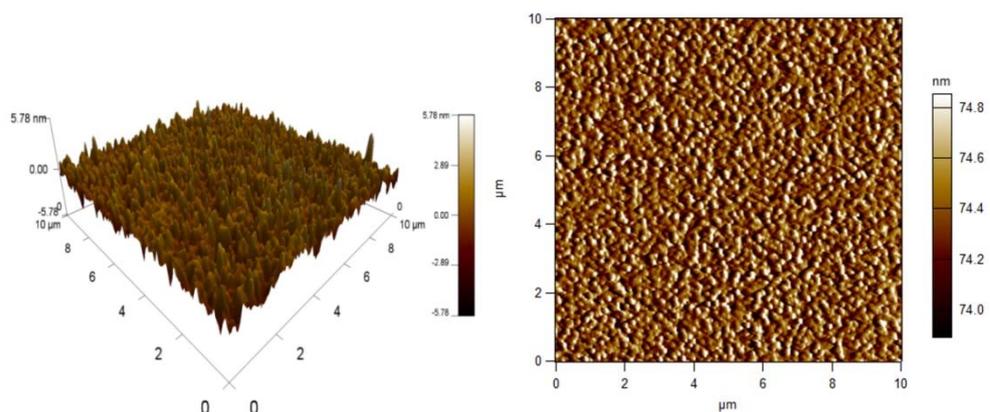
Dans le cadre de notre thèse, la morphologie et la topographie des surfaces des couches minces $Fe_{100-x}Pd_x$ déposées sur Si(100) et sur Si(111), ont été observées à l'aide d'un microscope à force atomique de marque MFP-3D, utilisé en mode non contact (AC-MODE), à la température ambiante et avec une 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.

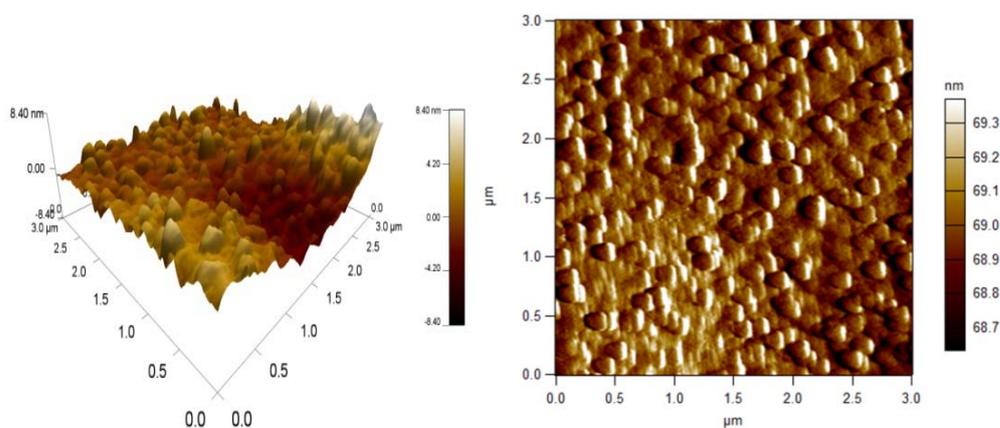
III.4.1. Morphologie des surfaces des films $Fe_{100-x}Pd_x$

La figure III.6 présente les images AFM en 3D et 2D sur une zone (surface de balayage) de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ (pour $x=18, 26\%$. at) et de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ (pour 24, 28, 34%. at) des couches minces de $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$. On observe que tous les films ont des surfaces lisses, la surface de la couche contenant 24% de Pd n'est pas homogène alors que les surfaces des couches contenant 18, 26 et 34 % at de Pd sont plus denses et plus homogènes avec une structure granulaire.

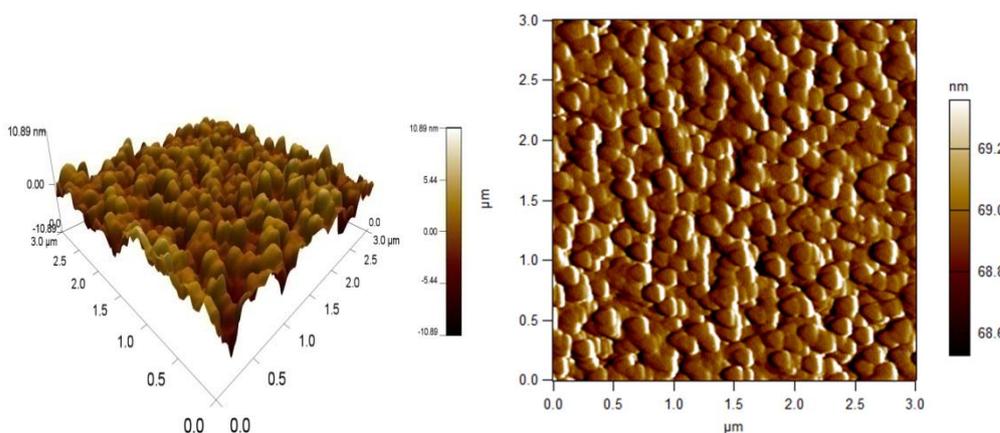




$\text{Fe}_{74}\text{Pd}_{26}/\text{Si}(100)$



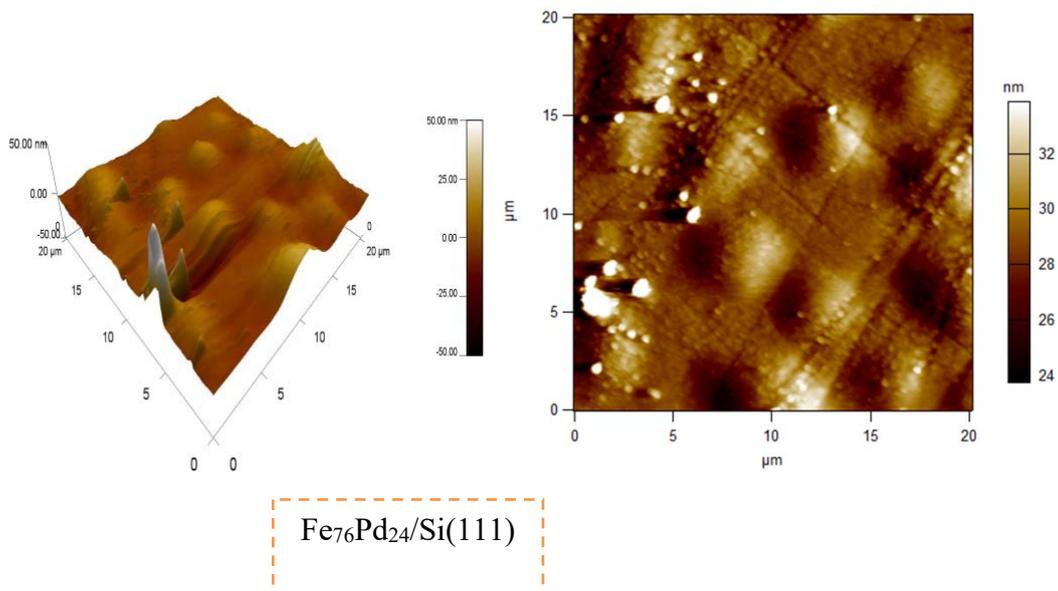
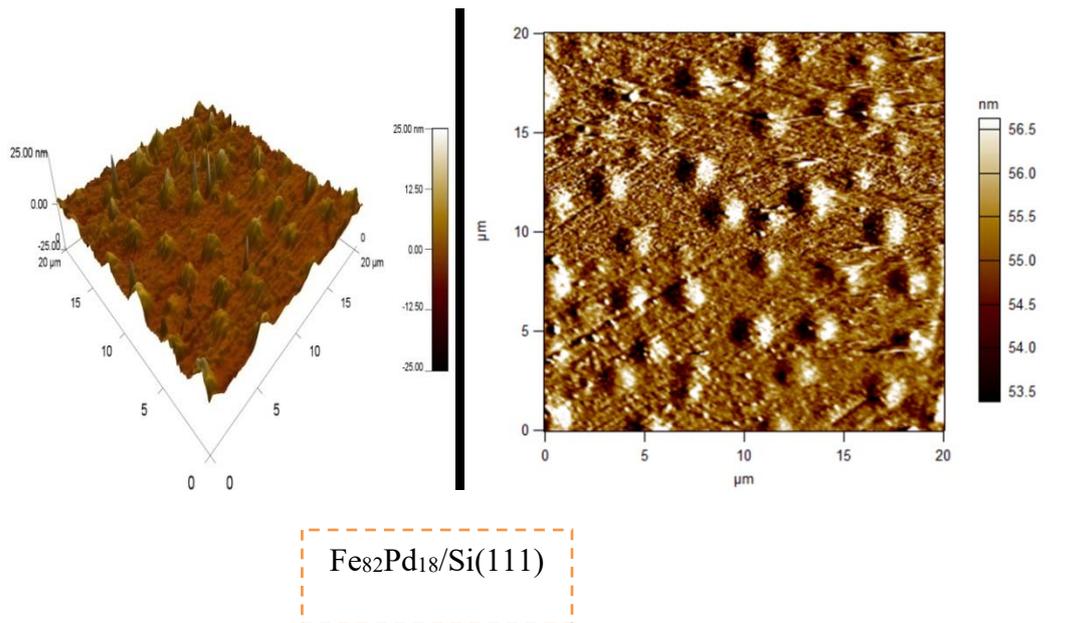
$\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}/\text{Si}(100)$

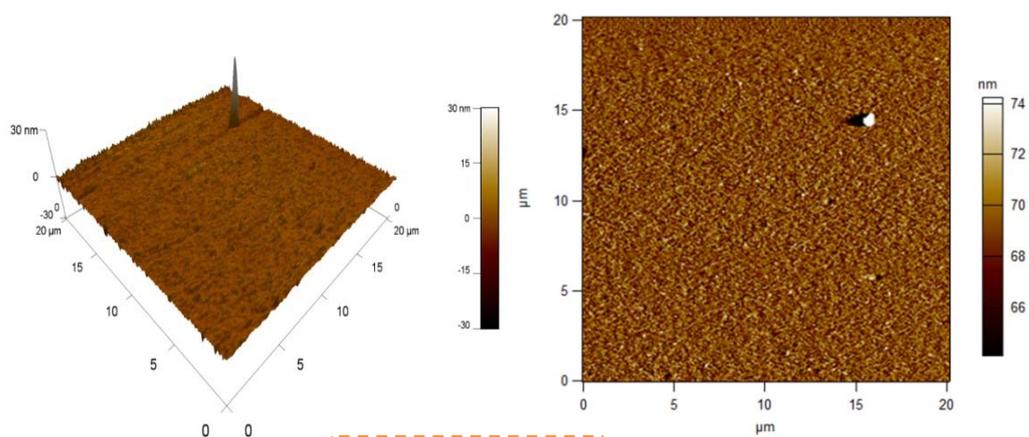


$\text{Fe}_{66}\text{Pd}_{34}/\text{Si}(100)$

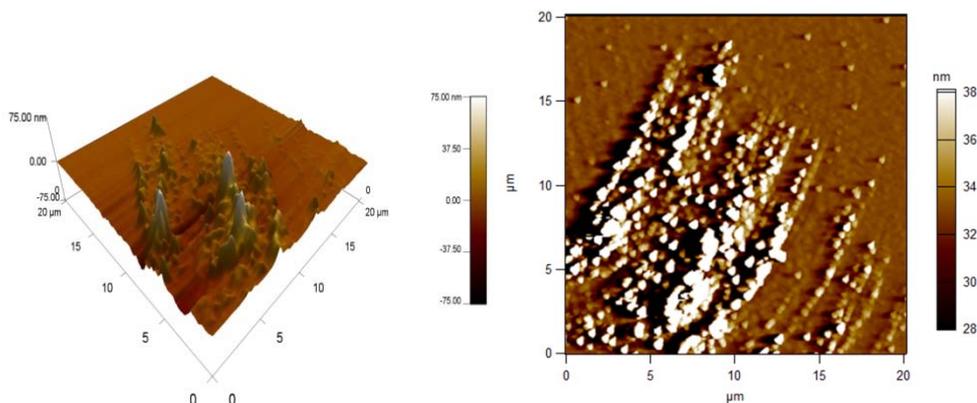
Figure III.6. Images AFM en 3D et 2D des couches minces de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$.

La figure III.7 présente des images AFM en 2D et 3D sur une zone de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ des couches minces de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$ de différentes compositions déposées sur des substrats de $\text{Si}(111)$. Les échantillons montrent des surfaces moyennement rugueuses, les surfaces des couches $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$ sous forme d'îlots, sauf pour la surface de la couche contenant 26% de Pd qui est lisse et homogène.

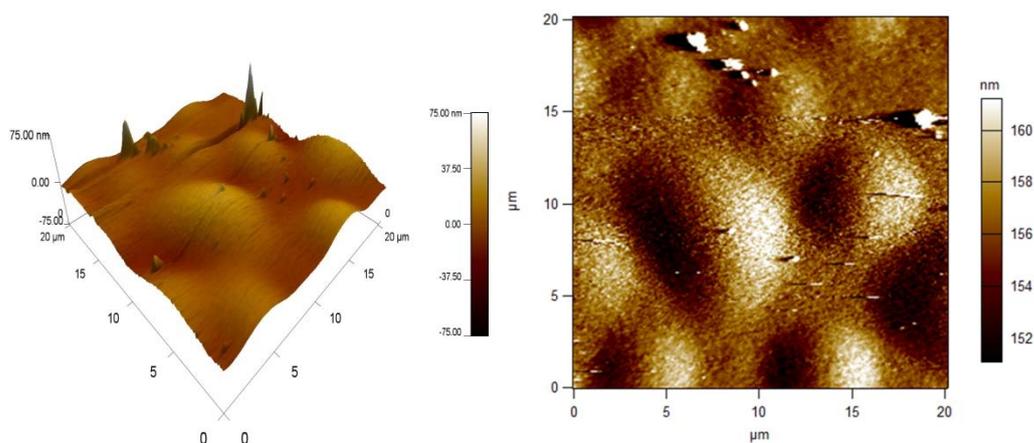




$Fe_{74}Pd_{26}/Si(111)$



$Fe_{72}Pd_{28}/Si(111)$



$Fe_{66}Pd_{34}/Si(111)$

Figure III.7. Images AFM en 3D et 2D des couches minces de $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$

III.4.2. Topographie des surfaces des films $Fe_{100-x}Pd_x$

En général, la rugosité de surface est inévitable dans la plupart des solides et joue un rôle très important dans la physique des couches minces. La rugosité « rms » (root mean square, en anglais) modifie les caractéristiques ferromagnétiques des couches minces. Il est par conséquent nécessaire de connaître la rugosité moyenne quadratique pour contrôler la qualité des surfaces des couches minces de l'alliage $Fe_{100-x}Pd_x$.

Les mesures de la rugosité des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$ et $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$ en fonction de la teneur de x, sont représentées respectivement dans le tableau III.4 et le tableau III.5.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
x (% at.)	18	24	26	28	34
rms (nm)	1.4	1.2	0.8	1.8	1.9

Tableau III.4 Rugosité de surface des films $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
x (% at.)	18	24	26	28	34
rms (nm)	2.4	6.1	1.4	7.7	8.1

Tableau III.5 Rugosité de surface des films $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$

D'après le tableau III.4, les valeurs de la rugosité des échantillons déposées sur Si(100) sont confinées entre de 0,8 nm à 1,9 nm, la couche la plus rugueuse correspondant à la couche mince contenant la plus grande teneur en Pd, mais aucune relation de causalité n'est à en déduire clairement concernant la dépendance de rms en fonction de x. Cependant, la rugosité de surface aura un effet important sur la variation du champ coercitif étudié au chapitre IV. La même évolution est observée pour les films déposées sur Si(111).

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les conditions expérimentales utilisées durant l'élaboration des films minces $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les substrats de Si(100) et

Si(111). L'analyseur de dispersion des énergies EDX montre que nos échantillons sont riches en fer et la composition chimique est comprise entre 18 et 34% at de palladium. L'analyse structurale par diffraction des rayons X, montre que les échantillons FePd/Si(100) sont polycristallins avec une structure cubique à faces centrées. Les films sont sous contrainte compressive et le paramètre de maille dépend de la composition chimique de Pd. La série déposée sur Si (111) ne montre aucun pic de Bragg relatif à l'alliage FePd. La taille des cristallites a été mesurée comprise entre 85 nm à 100 nm. Les images AFM montrent des surfaces lisses pour les couches FePd/Si(100), la rugosité des surfaces varient entre 0,8 et 1,9 nm et des surfaces assez rugueuses pour FePd/Si(111), la rugosité des surfaces variant entre 1,4 à 8,1 nm.

Références bibliographiques

- [1] S.Yamamotoa, S. Takao, S. Muraishi, C.Xu, Minoru Taya, *Materials Chemistry and Physics* **234** (2019) 237–244.
- [2] JCPDS, Natl. Bur. Stand. (U.S.).Monogr.25, **13, 35**, (1976) Reference code: 01–087-0722. Owen, E.A., Williams, G.I., *J. Sci. Instrum.*, 31, 49 (1954)
- [3] K. Liu, D.Shen, J. Zhang, X.Wu,Binghui .Li, Bingsheng Li, Y.Lu, X.Fan, *Solid State Communications* **140** (2006) 33–37.
- [4] I. Bensehil, A. Kharmouche, A.Bourzami, *J Supercond Nov Mag*, **30** (2016) 795-799.
- [5] JCPDS, Swanson, Tatge., I, 21, (1953). Reference code: 00–0050681.
- [6] S.C.Hernández, B.Y.Yoo, E.Stefanescu, S.Khizroev, N.V.Myung. *Electrochimica Acta* **53** (2008) 5621-5627.
- [7] K. J. Bryden, J.Y. Ying, *NanoStructured Materials*, Vol. **9**,pp. (1997) 485-488.
- [8] Y. Ma, M. Zink, and S. G. Mayr, *Appl. Phys. Lett* **96** (2010) 213703.
- [9] D. Vokoun, J.C.Shih, T.S.Chin, C.T.Hu , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **281** (2004) 105-109.

-
- [10] C. Clavero, J.M. García-Martín, J.L.Costa Krämer, G.Armelles, A. Cebollada, Y.Huttel, R. A. Lukaszew , A.J.Kellock , Phys. Rev B **73** (2006) 174405.
- [11] Y. Sugimura, I. Cohen-Karni, P. McCluskey, and J.J. Vlassak, J. Mater. Res., **20** (2005) 2279-2285.
- [12] S. Hamann, M.E. Gruner, S. Irsen, J. Buschbeck, C. Bechtold, I. Kock, S.G. Mayr, A. Savan, S. Thienhaus, E. Quandt, S. Fa"ehler , P. Entel , A. Ludwig, Acta Materialia **58** (2010) 5949–5961.
- [13] A. Arabi-Hashemi, R. Witte, A. Lotnyk, R. A. Brand, A. Setzer, P. Esquinazi, H. Hahn, R. S. Averback, S. G. Mayr, New J. Phys. **17** (2015) 053029.
- [14] K. Žužek Rožman, D. Pečko, S. Šturm, U. Maver, P. Nadrah, M. Bele, S. Kobe, Materials Chemistry and Physics **133** (2012) 218– 224.
- [15] Guénin G., *Alliages à mémoire de forme*, Techniques de l'Ingénieur M530(1996)
- [16] J. Tillier, *Thèse de Doctorat de l'Université Grenoble*, 2010.
- [17] Z. Wang, T. Iijima, G. He, K. Oikawa, L. Wulff, N. Sanada, Y. Furuya, Materials Transactions, JIM, **41** (2000) 1139-1141.
- [18] M. Sofronie, B. Popescu¹, A.D. Crisan, A.R. Lupu, F. Tolea, M. Valeanu, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **485** (2019) 012026.
- [19] M. Zink, S. G. Mayr, Materials Science and Technology **30** (2014) 1579.
- [20] R. A. Stern, S. D. Willoughby, J. M. MacLaren, J. Cui, Q. Pan, and R. D. James, J. Appl. Phys., **93** (2003) 8644.
- [21] Z. Wang, T. Iijima, G. He, T. Takahashi, K. Oikawa, Y. Furuya, Proc. SPIE **4234**, (2001).
- [22] D. Vokoun, C.T. Hu, Y.H. Lo, A. Lančok, O. Heczko, Materials Today: Proceedings 2S (2015) S845 – S848

-
- [23] A. Melloul and A. Kharmouche, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30** (2019) 13144-13150.
- [24] G. Longworth, *Phys. Rev.* **172** (1968) 572-576.
- [25] V. Gehanno, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.
- [26] S. Doi, F. Wang, K. Hosoiri and T. Watanabe, *Materials Transactions*, **44** (2003) 649-652.
- [27] K. Sumiyama, H. Fujimori, N. Kataoka, J.Y. Kim, S.L. Zhang, *Japanese Journal of Applied Physics* **29** (1990) 1261-1265.
- [28] S.L. Zhang, K. Sumiyama, Y. Nakamura, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **73** (1988) 58-64 .
- [29] E. Burzo, P. Vlaic, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **12** (2010) 1869 – 1878.
- [30] E. Burzo, P. Vlaic, D. Eniu , *Journal of Physics: Conference Series* **303** (2011) 012021.
- [31] A. Kharmouche, I. Djouada, *Applied Surface Science* **254** (2008) 5732–5735.
- [32] M. Senthil Kumar, *Mat. Sci. Eng. B* **162** (2009) 59-63.

Chapitre IV

Propriétés magnétiques

Chapitre IV

Propriétés magnétiques

IV.1. Introduction

IV.2. Analyse magnétique des films de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$

IV.3. Courbes d'hystérésis

IV.4. Aimantation à saturation

IV.4.1. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en Pd

IV.4.2. Evolution de la squareness en fonction de la teneur en Pd

IV.5. Champ coercitif

IV.5.1. Effet de la composition chimique

IV.5.2. Effet de la taille des grains

IV.5.3. Effet de la rugosité surfacique

IV.6. Conclusion

Références bibliographiques

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des mesures des propriétés magnétiques statiques des films minces $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ d'épaisseur 150 nm déposés sur des substrats de Si(100) et Si(111) préparés par évaporation sous vide, par effet Joule. Une première partie décrit les courbes d'aimantation qui sont obtenues à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) dont le principe a été décrit dans le chapitre II. La deuxième partie étudie l'influence de la teneur de palladium et les propriétés structurales (taille des grains, rugosité,...) sur les propriétés magnétiques obtenues (aimantation à saturation, champ coercitif,...).

Notons que, dans ce chapitre, toutes les grandeurs magnétiques sont exprimées en unités cgs, car ce système d'unités permet la simplification des relations mathématiques. Cela permet également une certaine cohérence avec la littérature, puisque la plupart des magnéticiens expriment le plus souvent leurs résultats dans ce système.

IV.2. Analyse magnétique des films de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$

Les mesures magnétiques dans cette étude de thèse ont été réalisées 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 et une durée de 15 minutes pour chaque échantillon.

Les courbes d'aimantation des films minces $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ ont été enregistrées selon deux configurations, la configuration parallèle et la configuration perpendiculaire. Pour la configuration perpendiculaire, situation où le champ magnétique externe H est appliqué perpendiculairement au plan du film, l'aimantation de saturation n'est obtenue qu'après l'application d'une très grande intensité du champ magnétique, ce qui suppose que cette direction constitue un axe d'aimantation difficile. Les mesures en configuration longitudinale n'ont, par contre, pas nécessité de grands champs pour

sauter l'échantillon, ce qui suggère que l'axe facile de l'aimantation se trouve dans le plan du film. Afin d'étudier l'anisotropie dans le plan, la courbe d'aimantation a été enregistrée une nouvelle fois, après avoir fait tourner le film perpendiculairement dans son plan, et les mêmes cycles d'hystérésis ont été enregistrés, ce qui témoigne de l'absence d'anisotropie magnétique dans le plan.

IV.3. Courbes d'hystérésis

Dans nos mesures pour obtenir les cycles d'hystérésis des échantillons, on fait varier continuellement le champ magnétique externe H entre deux valeurs extrêmes, -2 kOe et +2 kOe, ces valeurs permettant d'atteindre l'aimantation à saturation du matériau. A l'annulation progressive du champ magnétique extérieur, le matériau reste dans un état métastable d'aimantation rémanente, ensuite à mesure que le champ magnétique extérieur appliqué dans la direction opposée augmente, l'aimantation parvient petit à petit à l'état de saturation inverse. Pour une valeur particulière du champ appliqué, appelé champ coercitif H_c , l'aimantation s'annule. Plusieurs paramètres, tels que le champ coercitif H_c , le moment magnétique m , et par suite l'aimantation à saturation M_s , et l'aimantation rémanente M_r , sont extraits des courbes d'hystérésis.

La figure IV.1 illustre des spécimens de courbes d'aimantation de l'alliage $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ déposé sur le substrat monocristallin Si(100), en fonction du champ magnétique extérieur appliqué parallèlement au plan des couches.

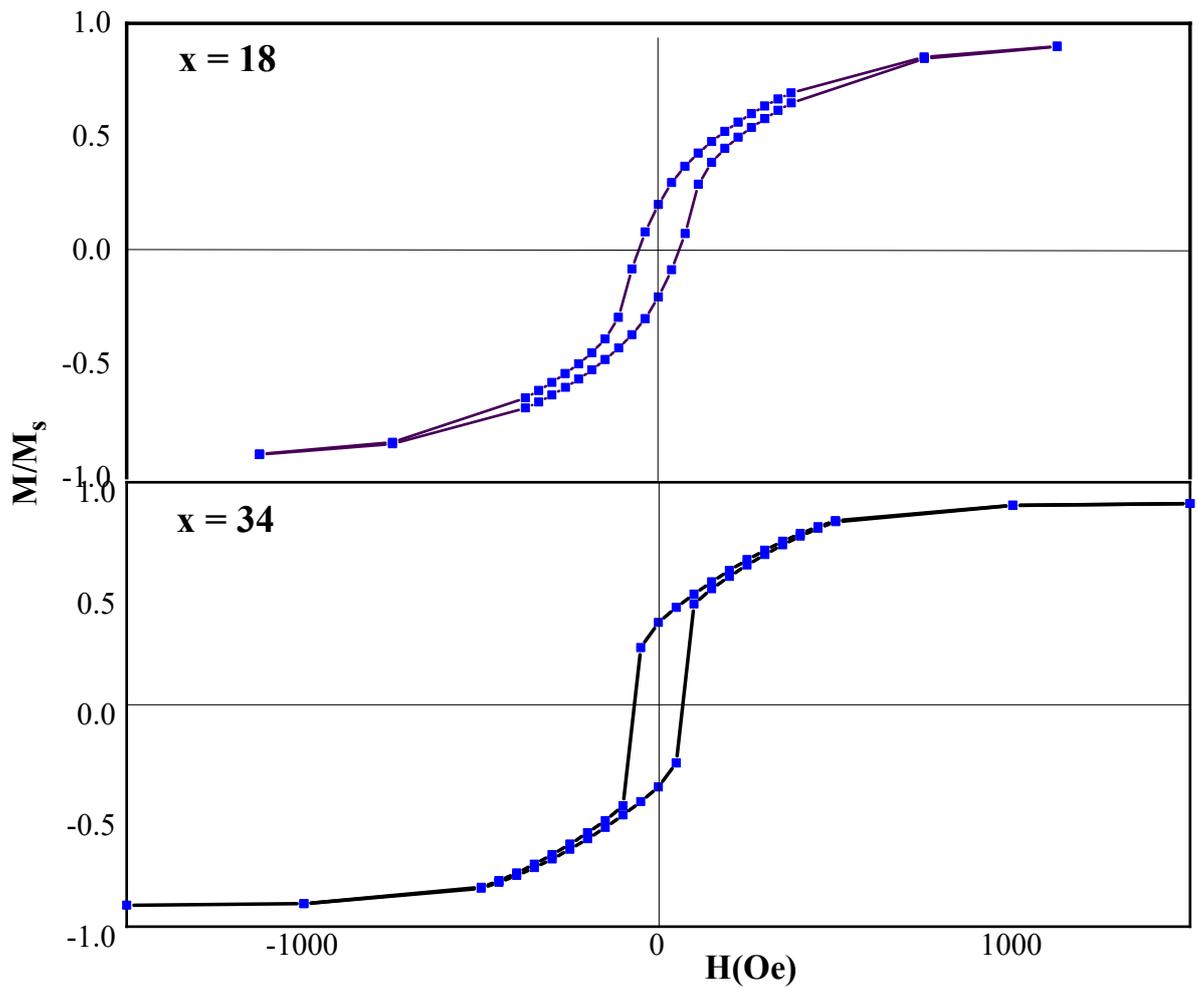


Figure IV.1. Cycles d'hystérésis des couches minces $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$

La figure IV.2 présente des spécimens de courbes d'aimantations expérimentales des films $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur le substrat monocristallin Si(111).

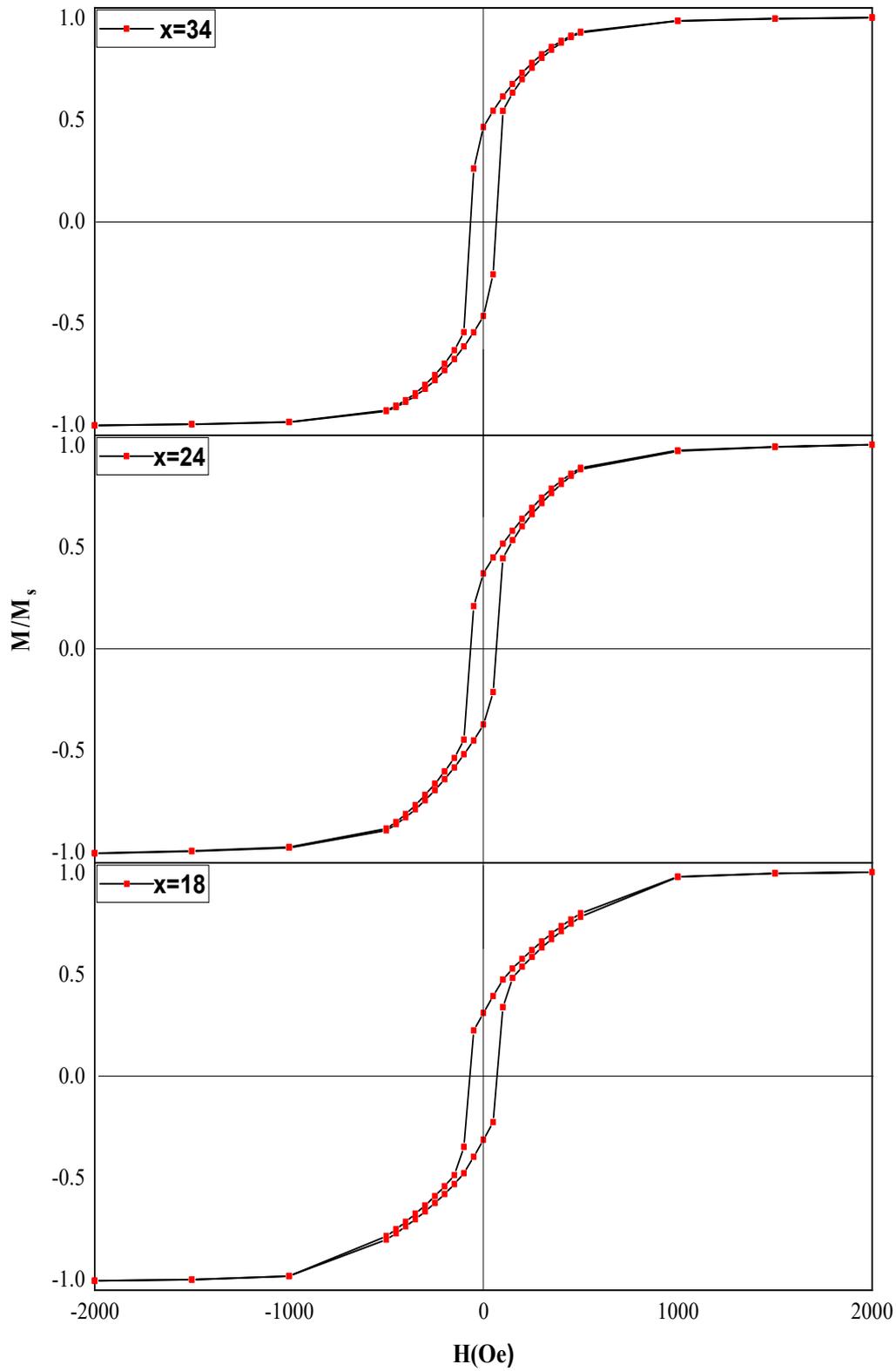


Figure IV.2. Cycles d'hystérésis des couches minces $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$.

IV.4. Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation M_s est définie comme étant le moment magnétique par unité de volume. Elle est une grandeur magnétique essentielle, caractéristique du matériau étudié. Dans les cas des alliages magnétiques, cette grandeur dépend également de la composition de l'alliage. Cette dépendance est d'autant plus importante lorsqu'il s'agit d'un alliage composé d'un élément magnétique et d'un autre élément non magnétique tel que l'alliage $Fe_{100-x}Pd_x$.

Le fer pur dans l'état massif possède une aimantation de saturation égale à 1707 emu/cm^3 à température ambiante ($T=290\text{K}$) [1]. Le palladium pur est un matériau non magnétique, son aimantation étant $M_s = 0$.

Les mesures magnétiques effectuées à l'aide d'un VSM exhibent des cycles d'hystérésis qui représentent les variations du moment magnétique en fonction du champ magnétique appliqué H . Pour obtenir les valeurs de l'aimantation des films nous avons divisé ce moment par le volume de l'échantillon, le volume étant le produit de l'épaisseur de la couche magnétique par la surface du film. L'épaisseur de la couche mince (150 nm) a été mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique tandis que les surfaces des films, elles ont été mesurées par le logiciel Auto CAD.

Rappelons que le processus de retournement d'aimantation, lié aux mouvements des parois du matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique extérieur croissant, est le fondement même de l'hystérésis magnétique. Le modèle le plus simple de renversement de l'aimantation est le modèle de rotation cohérente ou uniforme. Il a été proposé en 1948 par E.C. Stoner et E.P. Wohlfarth [2]. Dans ce modèle, l'aimantation varie de manière uniforme et progressive en tous les points de l'échantillon.

En effet, le matériau ferromagnétique possède un moment magnétique spontané même en absence de champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, ce matériau s'aimante fortement et peut garder une certaine aimantation même lorsque le

champ extérieur appliqué devient nul. Conformément à la figure III ci-dessous, on peut déterminer les directions des moments magnétiques dans chaque partie du cycle :

- Lorsque le champ magnétique H augmente à partir de zéro, les parois de domaine se déplacent, entraînant une augmentation de l'aimantation de l'échantillon. Cette augmentation se fait graduellement jusqu'à une valeur maximale. Ce trajet correspondant à la courbe de première aimantation. L'aimantation reste alors constante et maximale même si on augmente davantage le champ magnétique H ; dans ce cas tous les moments magnétiques sont alignés et orientés suivant la direction du champ magnétique appliqué et on est alors en présence d'un seul domaine magnétique occupé entièrement par l'échantillon. L'aimantation correspondante est l'aimantation à saturation M_s .
- Lorsqu'on diminue le champ magnétique appliqué, l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin qu'à la montée du champ: le matériau garde une certaine aimantation rémanente M_r , lorsque le champ s'annule complètement. L'aimantation rémanente est due au fait que le déplacement des domaines magnétiques ne suit pas un comportement réversible.
- Pour revenir à l'état initial, où l'aimantation globale est nulle, il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique dans la direction inverse au premier champ: dans ce cas l'aimantation suit la direction initiale du champ. La valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule correspond au champ coercitif H_c . Si le champ est augmenté au-delà de H_c , l'aimantation change de sens c'est-à-dire qu'elle s'oriente suivant la nouvelle direction de H .
- La saturation est atteinte de nouveau dans la direction du champ négatif: dans ce cas tous les moments magnétiques s'orientent dans la direction du champ. Pour obtenir un cycle fermé, on doit remonter vers les champs positifs.

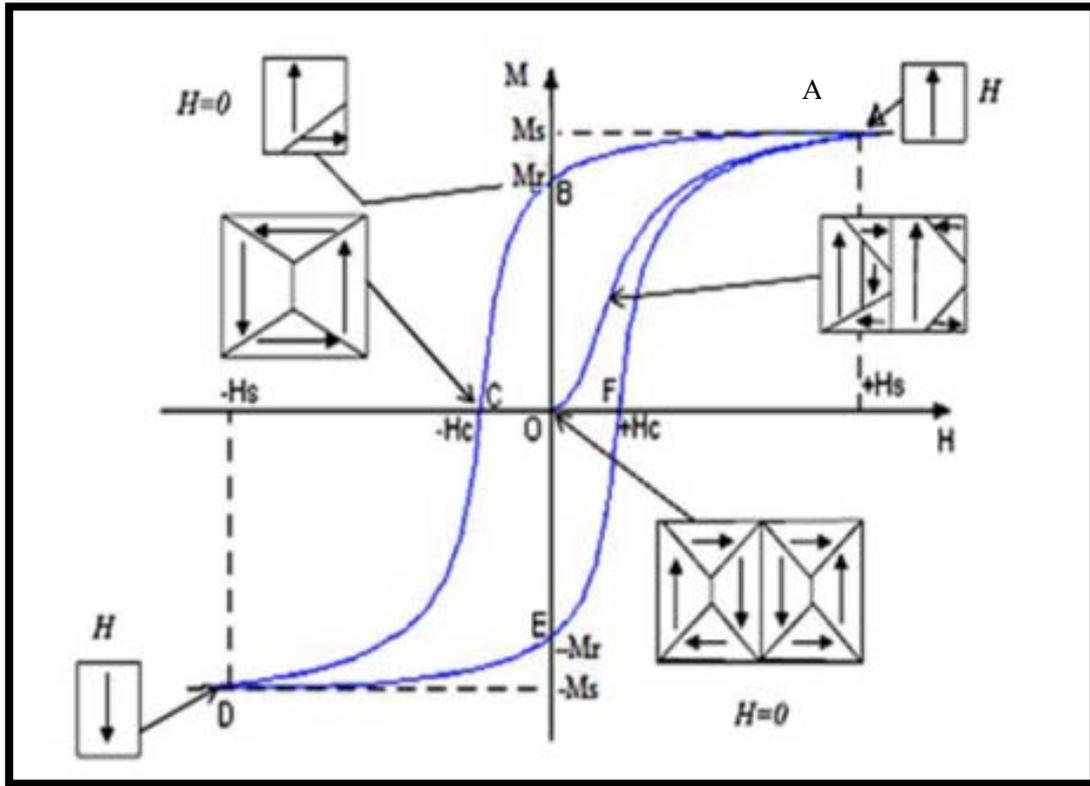


Figure IV.3. Courbe de première aimantation (OA) d'un matériau ferromagnétique et cycle d'hystérésis (ABCDEF) lorsque le champ extérieur varie alternativement de $-H_s$ à $+H_s$.

Les résultats de l'aimantation à saturation M_s , exprimée en emu/cm^3 , obtenus pour les échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$ et $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$, sont représentés dans les tableaux IV.1 et IV.2, respectivement.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
x (%.at)	18	24	26	28	34
M_s (emu/cm^3)	1356	1260	1230	1214	1130

Tableau IV.1. Valeurs de l'aimantation à saturation des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
x (%.at)	18	24	26	28	34
M_s (emu/cm^3)	1350	1321	1292	1284	1133

Tableau IV.2. Valeurs de l'aimantation à saturation des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$.

Les couches minces de l'alliage $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ déposées sur Si(100) présentent des valeurs de M_s comprises entre 1130 et 1356 emu/cm^3 , pour les échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$, les valeurs de M_s varient entre 1133 et 1350 emu/cm^3 .

Il est à noter que les aimantations à saturation obtenues pour les deux séries sont évidemment inférieures à l'aimantation à saturation du fer pur massif qui est de l'ordre 1707 emu/cm^3 .

IV.4.1. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en Pd

Sur la figure IV.4, nous montrons l'évolution de l'aimantation à saturation des couches minces de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$ en fonction de la teneur en palladium. Il y est clairement observé que l'aimantation à saturation diminue avec l'augmentation de la teneur de Pd: M_s diminue de 1356 à 1130 emu/cm^3 lorsque la teneur en palladium augmente de 18 à 34%.

L'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en palladium x pour les échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$ est montrée sur la figure IV.5. Là également, on observe que l'aimantation à saturation diminue avec l'augmentation de la teneur de Pd : M_s diminue de 1350 à 1133 emu/cm^3 lorsque la teneur en palladium augmente de 18 à 34%.

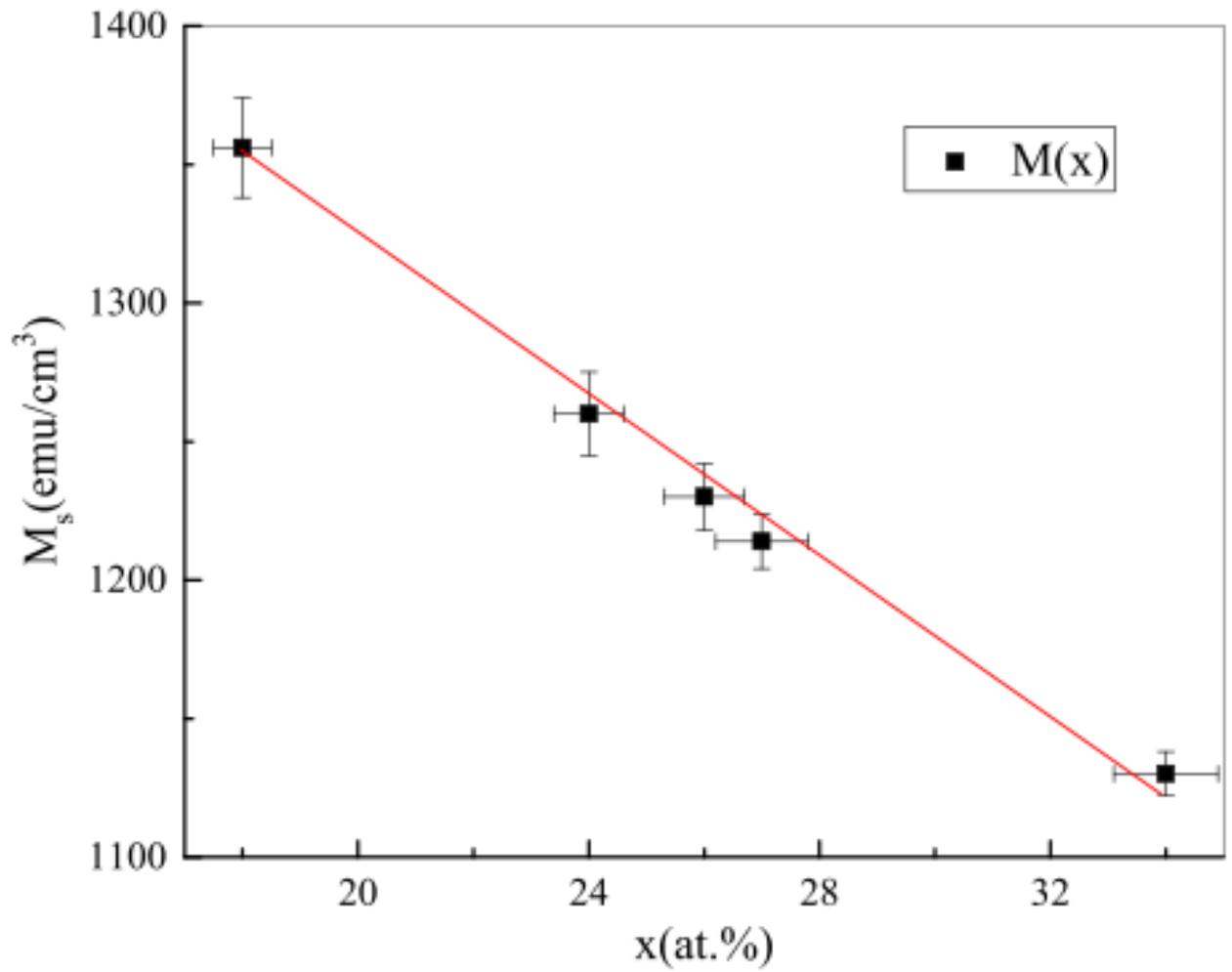


Figure IV.4. Évolution de l'aimantation à saturation M_s en fonction de la teneur en palladium x pour les échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$.

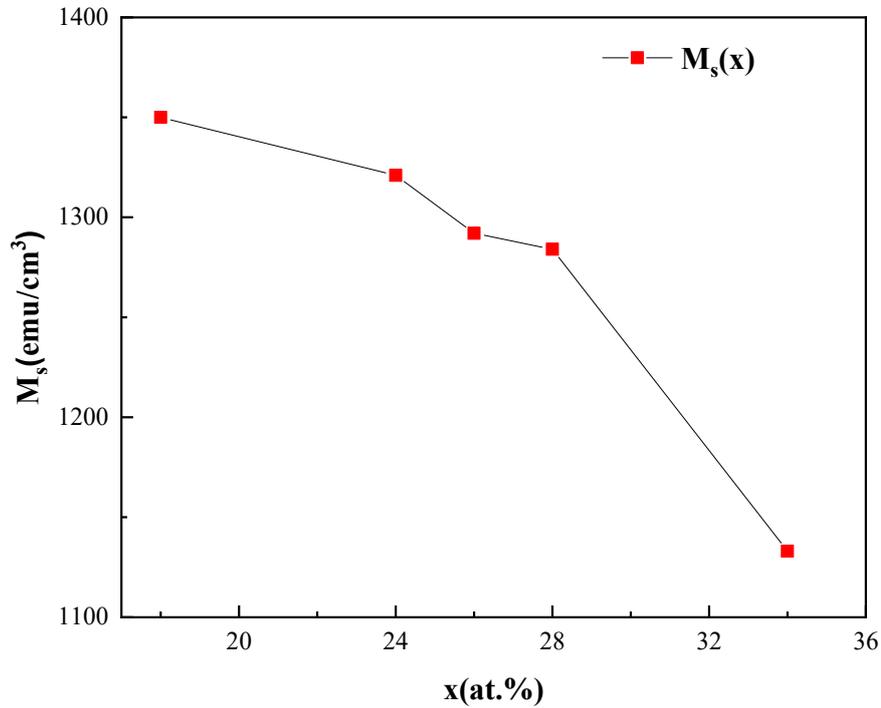


Figure IV.5. Évolution de l'aimantation à saturation M_s en fonction de la teneur de palladium x pour les échantillons $Fe_{100-x}Pd_x / Si(111)$.

Les deux courbes montrent une décroissance nette de l'aimantation spontanée en fonction de la teneur en Pd. Cette diminution est expliquée par le magnétisme des métaux de transition (chapitre I). Rappelons que le magnétisme des métaux de transition, et en particulier du fer, est interprété dans le contexte de la théorie des bandes. La magnétisation résulte de populations inégales par volume unitaire n_{\uparrow} de la sous-bande d_{\uparrow} et n_{\downarrow} de la sous-bande d_{\downarrow} [3], c'est-à-dire

$$M = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B \quad (\text{IV.1})$$

Où μ_B est le magnéton de Bohr.

Le moment magnétique total de l'alliage $Fe_{100-x}Pd_x$ est donné par :

$$m = ((100-x)n_1 + xn_2)\mu_B \quad (\text{IV.2})$$

Où $n_1 = 2,22$ est le nombre de magnétons de Bohr pour Fe [4] et $n_2 = 0,35$ le nombre de magnétons de Bohr pour Pd [5].

$$\text{Cela conduit à} \quad m = [100n_1 + (n_2 - n_1)x]\mu_B \quad (\text{IV.3})$$

$$= (222 - 1,87x)\mu_B \quad (\text{IV.4})$$

Il s'agit de l'équation d'une ligne droite de pente négative, constituant un fit linéaire de la courbe expérimentale trouvée dans le cas étudié ici. Le même résultat a été rapporté dans la littérature, M. Senthil Kumar [6] et G. K. Strukova et al. [7] qui ont rapporté la même évolution de l'aimantation à saturation dans les couches minces de FePd produites par les techniques de pulvérisation magnétron DC et d'électrodéposition, respectivement.

Les mesures magnétiques effectuées dans le plan à température ambiante par M. Senthil Kumar [6] montrent que les films $\text{Fe}_{76}\text{Pd}_{24}$, $\text{Fe}_{74}\text{Pd}_{26}$, $\text{Fe}_{71}\text{Pd}_{29}$ et $\text{Fe}_{65}\text{Pd}_{35}$ possèdent une aimantation à saturation comprise entre 1346 emu/cm^3 et 1000 emu/cm^3 , valeurs comparables aux valeurs de M_s obtenues pour nos échantillons; la plus basse valeur de M_s est relative à l'échantillon $\text{Fe}_{71}\text{Pd}_{29}$, qui correspond à la composition des films à effet de mémoire de forme.

Wada et al. [8] ont obtenu une valeur de M_s égale à 1250 emu/cm^3 à température ambiante pour les échantillons massifs $\text{Fe}_{69,5}\text{Pd}_{30,5}$. Des valeurs similaires ont été obtenues par Z. wang et al. sur les couches minces de $\text{Fe}_{73,4}\text{Pd}_{26,6}$ [9].

Il n'y a aucun effet notable du substrat sur l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur de palladium.

IV.4.2. Evolution de la squareness en fonction de la teneur en Pd

La squareness représente le rapport de l'aimantation rémanente M_r à l'aimantation à saturation M_s , l'aimantation rémanente étant définie comme l'aimantation à champ nul. La squareness est donc un paramètre sans dimension.

Les tableaux IV.3 et IV.4 montrent les valeurs de la squareness des couches minces de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$ et $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$ avec différentes teneurs en Pd; les mesures ont été effectuées par application d'un champ magnétique extérieur parallèle au plan de la couche magnétique. Il en ressort que les valeurs de squareness sont comprises entre une valeur minimale 0.22 pour la couche $\text{Fe}_{82}\text{Pd}_{18}/\text{Si}(100)$ et une valeur maximale égale 0.41 pour l'échantillon $\text{Fe}_{76}\text{Pd}_{24}/\text{Si}(100)$, et varient entre une valeur minimale 0.35 pour l'échantillon $\text{Fe}_{74}\text{Pd}_{26}/\text{Si}(111)$ et une valeur maximale égale 0.45 pour $\text{Fe}_{66}\text{Pd}_{34}/\text{Si}(111)$.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
x (%.at)	18	24	26	28	34
Squareness	0.22	0.41	0.34	0.35	0.24

Tableau IV.3. Valeurs de la squareness des échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
x (%.at)	18	24	26	28	34
Squareness	0.36	0.37	0.35	0.37	0.45

Tableau IV.4. Valeurs de la squareness des échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$.

Aucune corrélation entre la squareness et la teneur en palladium n'est observée.

IV.5. Champ coercitif

Le champ coercitif H_c est un paramètre magnétique très important dans l'étude des couches minces ferromagnétiques. Il est défini comme le champ magnétique nécessaire pour annuler l'aimantation. Il représente aussi le champ minimal qu'il faut appliquer pour changer le sens d'aimantation. Le champ coercitif est fortement influencé par les propriétés microstructurales de la couche telles que la taille et la forme des grains, la composition chimique, la rugosité de surface, l'épaisseur de la couche,...etc. et dépend aussi des mécanismes d'aimantation et des mouvements des parois de domaines [10]. Ces propriétés sont directement liées aux conditions de préparation. Dans ce qui suit, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus

dans notre étude de l'effet de la teneur de Pd, taille des grains et la rugosité surfacique sur le champ coercitif.

IV.6.1. Effet de la composition chimique

Les propriétés structurales (taille des grains, phase, texture..) et magnétiques (température de Curie, aimantation à saturation, champ coercitif...) d'un alliage dépendent étroitement de la composition des constituants du film.

Le tableau IV.3 donne les valeurs du champ coercitif extraites des cycles d'hystérésis des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$ en fonction de la teneur en Pd. Ces valeurs sont confinées entre 68 et 86 Oe. On observe que la plus petite valeur du champ coercitif (correspond à la couche $Fe_{74}Pd_{26}$ et la plus grande valeur de H_c correspond à l'échantillon $Fe_{66}Pd_{34}$ c'est-à-dire la couche qui contient la plus grande quantité de palladium.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
x (%.at)	18	24	26	28	34
H_c (Oe)	76	71	68	82	86

Tableau IV.3. Valeurs du champ coercitif des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$.

Le tableau IV.4 donne les valeurs du champ coercitif extraites des cycles d'hystérésis des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$ en fonction de la teneur en Pd. Ces valeurs sont confinées entre 64 et 70 Oe. On observe que la plus petite valeur du champ coercitif correspond à la couche $Fe_{73}Pd_{28}$ et la plus grande valeur de H_c correspond à l'échantillon $Fe_{82}Pd_{18}$ c'est-à-dire la couche qui contient la plus petite quantité de palladium.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
x (%.at)	18	24	26	28	34
H_c (Oe)	70	66	68	64	67

Tableau IV.4. Valeurs du champ coercitif des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(111)$.

M. Senthil Kumar [6] montre que les films minces FePd présentent une valeur de H_c variant entre 7 et 25 Oe pour une teneur en Pd entre 24 et 35%.at. Il est intéressant de

noter d'après M. Senthil Kumar, que le film mince $\text{Fe}_{71}\text{Pd}_{29}$ présente à une faible valeur de coercivité par rapport aux autres films. L'auteur suppose que la coercivité observée dans ces films est due à l'effet de la taille des grains. D'autre part, il suppose que la faible valeur de H_c pour le film mince $\text{Fe}_{71}\text{Pd}_{29}$ est liée à la plus faible valeur de l'aimantation à saturation mesurée pour cet échantillon. Le film $\text{Fe}_{71}\text{Pd}_{29}$ montre une faible valeur de M_s et une faible valeur du champ coercitif et c'est cette composition qui à l'effet à mémoire de forme observé par plusieurs chercheurs.

En 2000, Z. Wang et al. [9], et en 2005, Y. Sugimura et collaborateurs [11], utilisant la technique de pulvérisation cathodique pour élaborer les films de FePd sur des substrats de verre et de Si(100) respectivement, rapportent que l'effet à mémoire de forme est observé pour une composition de 26,6 % at de Pd et dans une gamme étroite 28-28.3 % at de Pd, avec un champ coercitif faible par rapport aux autres compositions. A ces compositions, les matériaux subissent une transformation de phase structurale fcc-fct, telles que déjà indiquées dans le chapitre III.

Les champs coercitifs H_c mesurés dans notre étude pour les couches $\text{Fe}_{74}\text{Pd}_{26}$ et $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ à température ambiante sont légèrement plus grands ceux rapportés par Wada et al. [8] pour les échantillons massifs $\text{Fe}_{69.5}\text{Pd}_{30.5}$ et les films minces $\text{Fe}_{71}\text{Pd}_{29}$ par Senthil Kumar[6], et nettement plus petits que ceux mesurés par Z. Wang et al. sur les couches minces de $\text{Fe}_{73.4}\text{Pd}_{26.6}$ [9]. Quoiqu'il en soit, nous supposons que le champ coercitif de nos films minces est étroitement relié à un effet de la taille des grains, celle-ci jouant un rôle prédominant dans les films minces ayant des grains de taille nanométrique.

Bien que les propriétés physiques et magnétiques des matériaux massifs $\text{FePd}_{30\% \text{ at}}$ aient été largement étudiées, la préparation des films minces et l'investigation de leurs propriétés n'ont pas été rapportées suffisamment en détail jusqu'à présent [12].

La figure IV.6 montre l'évolution du champ coercitif H_c en fonction de la teneur de Pd des échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$. On observe que le champ coercitif diminue jusqu'à

une valeur de 68 Oe pour la couche $\text{Fe}_{74}\text{Pd}_{26}/\text{Si}(100)$, puis il augmente avec l'augmentation de la teneur de Pd pour le film $\text{Fe}_{66}\text{Pd}_{34}/\text{Si}(100)$.

L'augmentation du champ coercitif peut être liée au nombre de joints de grains qui a augmenté du fait de la diminution de la taille des cristallites. Ces joints de grains à la surface des couches peuvent accrocher les parois de domaine, le champ nécessaire pour les décrocher n'en sera que plus important d'où l'augmentation du champ coercitif. La diminution du champ coercitif jusqu'à une valeur minimale pour l'échantillon $\text{Fe}_{74}\text{Pd}_{26}$ peut être due à l'augmentation de la taille des cristallites jusqu'à une valeur maximale ($L = 100$ nm) pour cet échantillon.

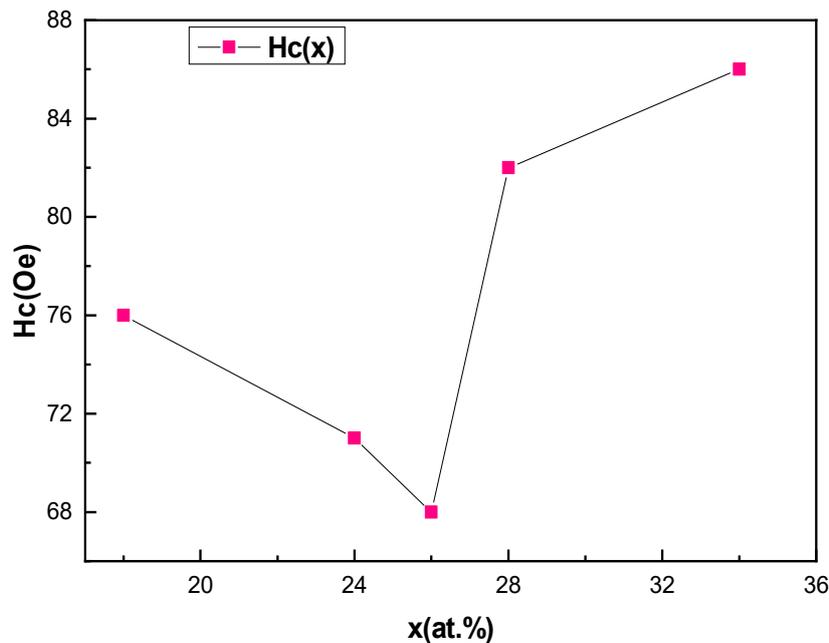


Figure IV.6. Évolution du champ coercitif en fonction de la teneur de Pd pour les échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$.

Il y a un certain effet du substrat sur l'évolution du champ coercitif en fonction de la teneur de palladium x. Pour le substrat $\text{Si}(100)$, l'effet à mémoire de forme correspond à la composition 26%.at, par contre pour le substrat $\text{Si}(111)$, l'effet à mémoire de forme correspondant la composition 28%.at.

IV.6.2. Effet de la taille des grains

Les propriétés microstructurales des couches minces influent sur les différents paramètres magnétiques, parmi ces propriétés, la taille des grains calculée à l'aide des spectres de diffraction et qui joue un rôle très important pour le champ coercitif [13-14]. Dans le paragraphe suivant nous discuterons l'évolution de H_c en fonction de la taille des grains des couches minces $Fe_{100-x}Pd_x$ déposées sur un substrat monocristallin Si(100).

Le tableau IV.5 donne les valeurs du champ coercitif H_c en fonction de la taille des grains L , pour les films minces $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur un substrat monocristallin Si(100).

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
$L(nm)$	94	98	100	89	85
$H_c(Oe)$	76	71	68	82	86

Tableau IV.5. Champ coercitif H_c en fonction de la taille des grains L pour les couches $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$

On observe que la valeur minimale de la taille des cristallites ($L = 85$ nm) correspond à la plus grande valeur de H_c (86 Oe) et la valeur maximale de $L = 100$ nm correspond à la plus petite valeur du champ coercitif H_c (68 Oe). Il est bien connu que l'évolution des champs coercitifs est souvent liée aux propriétés structurales des couches minces et en particulier à la taille des grains.

La figure IV.7 montre clairement que le champ coercitif H_c est inversement proportionnel à la taille des cristallites L , et par conséquent, nous pouvons supposer que la coercivité est associée aux joints de grains: une petite taille de grain fournira plus de joints de grains et, par conséquent, plus de centres d'épinglage, ce qui rend par conséquent la coercivité plus élevée. Cette augmentation de la coercivité avec la diminution de la taille des grains a été déjà observée par d'autres auteurs Q.Zeng et al. [15], G.Herzer et al. [16-17], M. Mebarki et al. [18] et par A.R. Deshpande et al. [19].

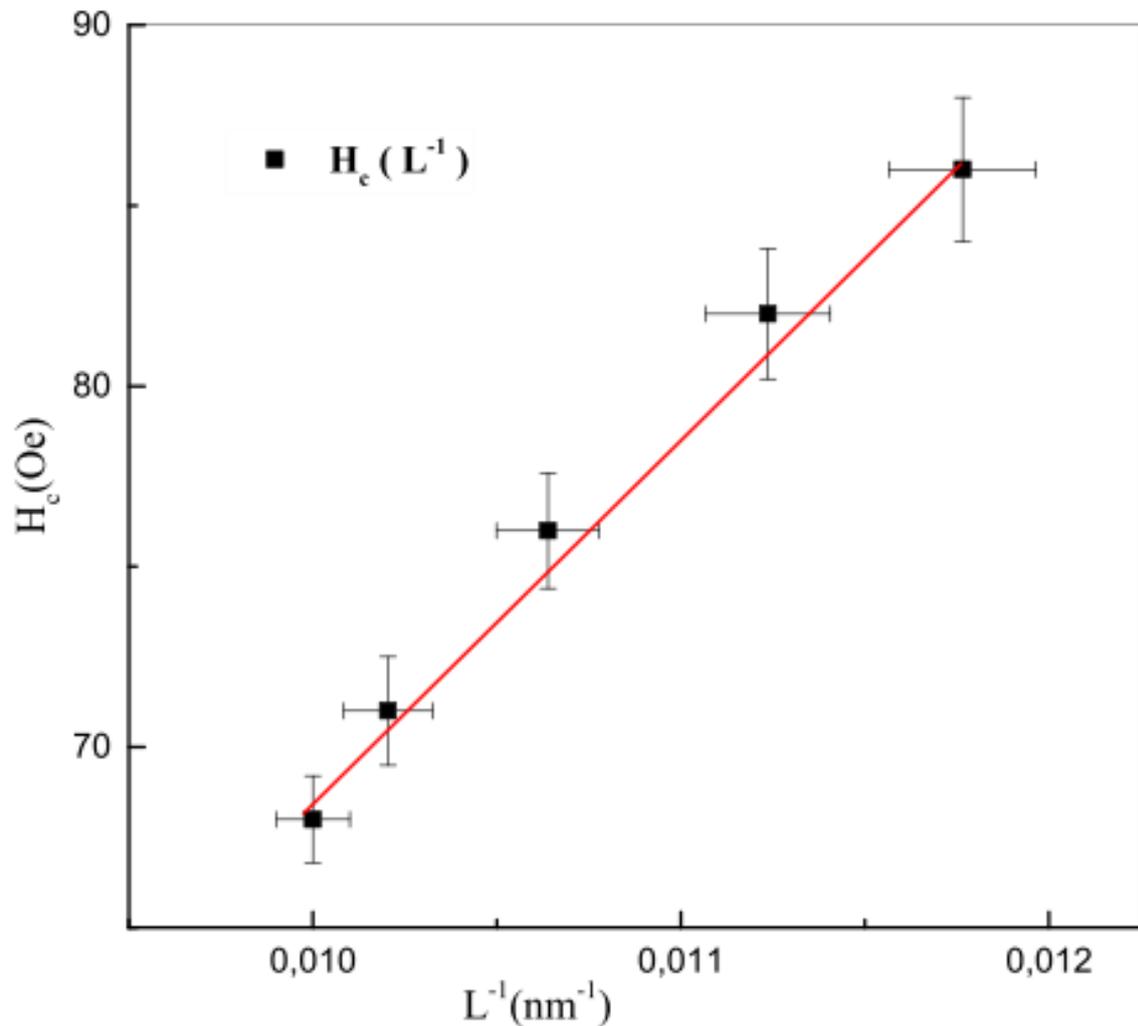


Figure IV.7. Évolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour les films $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$.

IV.6.3. Effet de la rugosité surfacique

Nous avons déjà indiqué dans le chapitre III que les propriétés magnétiques des couches minces sont fortement corrélées à la rugosité des surfaces. La rugosité des surfaces Celle-ci est un paramètre topographique qui a un effet très important dans l'étude de ces propriétés. L'influence de la rugosité surfacique sur les parois de domaine magnétique est similaire à celle d'inhomogénéités qui vont freiner le processus de retournement d'aimantation.

Les valeurs de la rugosité en relation avec celles du champ coercitif des échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$ et $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$ sont rassemblées dans les tableaux IV.6 et IV.7.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
rms(nm)	1.4	1.2	0.8	1.8	1.9
H_c(Oe)	76	71	68	82	86

Tableau IV.6. Valeurs de H_c en fonction de la rms pour les couches $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5
rms(nm)	2.4	6.1	1.4	7.7	8.1
H_c(Oe)	70	66	68	64	67

Tableau IV.7. Valeurs de H_c en fonction de la rms pour les échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$.

On observe que pour les couches $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$ la plus grande valeur du champ coercitif ($H_c = 86$ Oe) correspond à la couche la plus rugueuse ($rms = 1.9$ nm) alors que la plus petite valeur du champ coercitif (68 Oe) correspond à la couche moins rugueuse ($rms = 0.8$ nm).

Pour les couches $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$ la valeur du champ coercitif (68 Oe) correspond à la couche la moins rugueuse ($rms = 1.4$ nm) alors que la couche la plus rugueuse ($rms = 8.1$ nm) correspond à la valeur du champ coercitif (67 Oe).

Pour expliquer la corrélation entre la topographie de surface et les caractéristiques ferromagnétiques, et en particulier la coercivité, nous tracerons l'évolution de la coercivité H_c en fonction de la rugosité de surface rms . La figure IV.8 montre l'évolution de H_c en fonction de la rugosité moyenne quadratique. Une linéarité quasi parfaite est perceptible dans cette courbe: les valeurs les plus élevées de H_c sont liées aux valeurs les plus élevées de rms , et les plus petites valeurs de H_c sont liées aux plus petites valeurs de rms . Ainsi, cette tendance permet de conclure que la coercivité est influencée par la rugosité de surface: la rugosité de surface provoque une augmentation de la coercivité due à la rotation des parois des domaines magnétiques. Ce phénomène n'est pas évident pour les films évaporés sur Si(111).

La rugosité surfacique est une conséquence de la présence des défauts, comme les joints des grains qui apparaissent avec la morphologie granulaire, à la surface des films, ce qui engendre une augmentation du champ coercitif, celui-ci dépendant du mouvement des parois, due à la rotation des domaines magnétique pour les parois de Néel [20-21].

L'influence de la rugosité des surfaces sur le champ coercitif est étudiée par plusieurs chercheurs, à l'instar de Zhao et al. qui rapporte que la coercivité des films magnétiques minces augmente avec la rugosité de surface pour la même épaisseur fixe des films [10], ce qui est cohérent avec de nombreux résultats expérimentaux rapportés par Malyutin et al. [20], Jiang et al [22], M. Li et al. [23-24], et A. Bourezg [25].

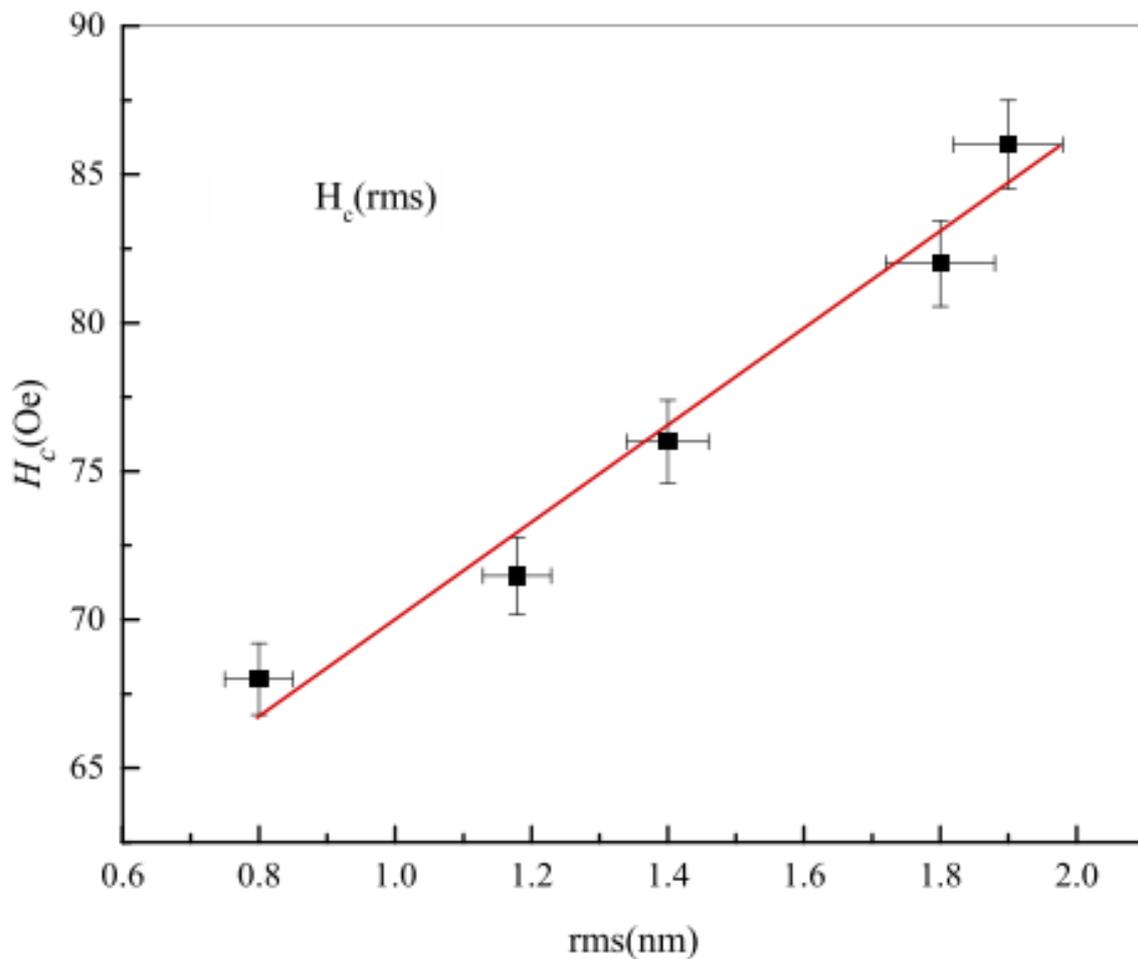


Figure IV.8. Évolution du champ coercitif en fonction de la rugosité de surface des échantillons $Fe_{100-x}Pd_x/Si(100)$.

IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents résultats expérimentaux des propriétés magnétiques, obtenus grâce à un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), dans une configuration parallèle. A partir de ces cycles d'hystérésis des couches minces de $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$ et $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$, nous avons extrait différents paramètres magnétiques importants qui caractérisent l'échantillon, à savoir: l'aimantation à saturation M_s , l'aimantation rémanente M_r et le champ coercitif H_c . L'axe de facile d'aimantation a été trouvé gisant dans le plan des films, avec une absence totale d'anisotrope planaire. Nous avons montré que l'aimantation à saturation diminue avec l'augmentation de la teneur en palladium pour les deux types de substrats. Le champ coercitif diminue jusqu'à une valeur de 68 Oe pour la couche $\text{Fe}_{74}\text{Pd}_{26}/\text{Si}(100)$, puis il augmente avec l'augmentation de la teneur de Pd. L'effet à mémoire de forme est observé pour une composition de 26%.at de Pd et dans une gamme étroite 28%.at de Pd pour les deux substrats Si(100) et Si(111), avec un champ coercitif faible par rapport aux autres compositions. La taille des grains et la rugosité des surfaces influent sur le champ coercitif.

Références bibliographiques

- [1] J. CRANGLE AND G. M. GOODMAN, The magnetization of pure iron and nickel, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **321**(1971) 477-491
- [2] E. C. STONER, F.R.S. and E. P. WOHLFARTH, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, Philos. Trans. R. Soc. A **240** (1948)599–642.
- [3] MOTT N. F., The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals, Proc. Phys. Soc. A **62**(1949) 416
- [4] A. Melloul and A. Kharmouche, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **30** (2019) 13144-13150.
- [5] M. Birsan, B. Fultz, and L. Anthony, Physical review **55** (1997) 11 502.
- [6] M. Senthil Kumar, Mater. Sci. Eng. B **162** (2009) 59-63

-
- [7] G. K. Strukova, G. V. Strukov, S. I. Bozhko, Yu. P. Kabanov, I. M. Shmytko, A. A. Mazilkin, N. A. Sobolev, E. R. Zhiteytshev, A. À. Sukhanov, V. K. Voronkova, L. R. Tagirov, *Journal of Nanoscience Nanotechnology* **11** (2011) 8907–8911.
- [8] T. Wada, Y. Liang, H. Kato, T. Tagawa, M. Taya, T. Mori, *Mater.Sci.Eng.A* **361** (2003) 75-82
- [9] Z. Wang, T. Iijima, G. He, K. Oikawa, L. Wulff, N. Sanada, Y. Furuya, *Materials Transactions, JIM* **41** (2000) 1139-1141.
- [10] Y.-P. Zhao, R.M. Gamache, G.-C. Wang, T.-M. Lu, G. Palasabtzas, J.Th M. De Hosson, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 1325.
- [11] Y. Sugimura, I. Cohen-Karni, P. McCluskey, and J.J. Vlassak, *J. Mater. Res.* **20** (2005).
- [12] Z,Wang, T. Iijima, G. He, T. Takahashi, K. Oikawa, Y. Furuya, *Proc. SPIE* **4234** (2001).
- [13] K.H.G Buschow, *Handbook of magnetic materials, Volume 10*, Elsevier Science BV,1997.
- [14]] K. Buschow, F. De Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic, 2004.
- [15] Q. Zeng, I. Baker, Y.McCreary, Z.Yan, *Journal of Magnetic and Materials* **318** (2007) 28-38.
- [16] G. Herzer, *IEEE Transactions on Magnetics*, **26** (1990) 1397-1401
- [17] G. Herzer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **157/158** (1996) 133-136
- [18] M. Mebarki, A. Layadi, L. Kerkache, N. Tiercelin, V.Preobrazhensky, and P. Pernod, *Journal of Applied Physics* **120** (2015) 97–104

- [19] A.R. Deshpande, H. Xu, J.M.K. Wiezorek, *Acta Materialia* **52** (2004) 2903–2911.
- [20] V. I. Malyutin, V. E. Osukhovskii, Yu. D. Vorobiev, A. G. Shishkov, and V. V. Yudin, *Physics Status Solidi A* **65** (1981) 45-52.
- [21] O.D-Pinzaru, M. Ghemes, H. Chiriac, N. Lupu, M. Grigoras, S. Riemer, I. Tabakovic, *Journal of alloys and Compounds* **718** (2017) 319-325.
- [22] Q. Jiang, H.-N. Yang, G.-C. Wang, *Surf. Sci.* **373** (1997) 181.
- [23] M. Li, G.-C. Wang, H.-G. Min, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 5313.
- [24] M. Li, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, H.-G. Min, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 6287.
- [25] A. Bourezg, A. Kharmouche, *Vacuum* **155** (2018) 612–618.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail de thèse est l'élaboration par évaporation thermique sous vide poussé et l'étude de l'effet de la teneur en Pd sur les propriétés structurales et magnétiques des couches minces d'alliage FePd d'épaisseur typique égale à 150nm, déposées sur des substrats monocristallins de Si(100) et de Si(111). La chambre d'évaporation est installée au niveau du Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (L.E.S.I.M.S) de l'Université Ferhat Abbas Sétif1. L'identification des éléments chimiques constituant l'alliage, ont été déterminées par l'analyseur à dispersion des énergies EDX. Les concentrations atomiques de Pd sont comprises entre 18 et 34%.

L'étude structurale, qui a été réalisée par la diffraction des rayons X, montre que les échantillons FePd/Si(100) sont polycristallins, le FePd exhibant un pic de diffraction (200) et cristallisant dans une structure cubique à faces centrées. Les films sont sous contrainte compressive. Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la teneur en Pd. Les valeurs de la taille des cristallites varient entre 85 et 100 nm. Par contre, les échantillons déposés sur Si(111) sont amorphes. L'étude morphologique et topographique des surfaces analysées par AFM, montre des images lisses et des surfaces moyennement rugueuses. Les valeurs de la rugosité surfacique varient entre 0,8 à 1,9 nm pour les couches FePd/Si(100) et entre 1,4 à 8,1nm pour les couches de FePd/Si(111).

L'étude des cycles d'hystérésis obtenues par la magnéto-métrie à échantillon vibrant (VSM) montre que les films sont ferromagnétiques, l'axe de facile aimantation étant dans le plan des films, avec une absence totale d'anisotrope planaire. L'aimantation à saturation diminue avec l'augmentation de la teneur en palladium et ses valeurs sont comprises entre 1130 et 1356 emu/cm^3 pour les échantillons FePd/Si(100) et varient entre 1133 et 1350 emu/cm^3 pour les échantillons FePd/Si(111). Le champ coercitif diminue jusqu'à une valeur de 68 Oe pour la couche Fe₇₄Pd₂₆/ Si(100), puis il augmente avec l'augmentation de la teneur en Pd. L'effet à mémoire de forme est observé pour une composition de 26%.at de Pd et dans une gamme étroite 28%.at de

Conclusion générale

Pd pour les deux substrats Si(100) et Si(111), avec un champ coercitif faible par rapport aux autres compositions. La taille des cristallites et la rugosité des surfaces influent sur le champ coercitif.

Il serait très intéressant d'élaborer d'autres films avec une gamme beaucoup plus étendue de la teneur en Pd, notamment autour de la composition de correspondant à l'effet mémoire de forme, ainsi qu'aux valeurs extrêmes de x .

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques des couches minces $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ d'épaisseur 150 nm évaporées sous vide sur deux substrats de silicium monocristallin Si(100) et Si(111). Les compositions chimiques des éléments ont été identifiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage SEM équipé d'un analyseur EDX. Les valeurs de la concentration atomique de Pd sont confinées entre 18 et 34%. L'étude structurale par DRX montre que les films $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$ sont polycristallins et ont une structure cubique à faces centrées (c.f.c) et les films $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$ sont amorphes. Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la teneur en Pd. La taille des grains des échantillons déposés sur Si(100) est confinée entre 85 et 100 nm. Par ailleurs, la microscopie AFM révèle des images topographiques de surfaces lisses et rugueuses; les valeurs de rugosité sont confinées entre 0.8 et 1.9 nm pour les films déposées sur Si(100) et varient entre 1.4 et 8.1nm pour les films déposés sur Si(111). L'étude magnétique a été réalisée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Les courbes d'aimantation montrent que les films sont ferromagnétiques, l'axe de facile aimantation est dans le plan des films, avec une absence totale d'anisotrope planaire. Les valeurs de l'aimantation à saturation varient entre 1130 et 1356 e.m.u./cm³ pour les échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(100)$, et entre 1133 et 1350 e.m.u./cm³ pour $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x/\text{Si}(111)$ et diminuent avec l'augmentation de la teneur en Pd.

Mot clés: FePd ; couches minces ; XRD ; AFM; aimantation à saturation ; champ coercitif.

ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة الخصائص البلورية والمغناطيسية لطبقات رقيقة من $Fe_{100-x}Pd_x$ بسبك 150nm ، المثبتة على مساند السليسيوم أحادية البلورة (100) Si و (111) Si . تمت هذه الرقائق بواسطة طريقة التبخير في الفراغ بفعل جول. تم التعرف على التركيبات الكيميائية للعناصر باستخدام مجهر إلكتروني مسح SEM مزود بمحلل (EDX) وتقتصر قيم التركيز الذري Pd بين 18 و 34٪. أظهرت الدراسة الهيكلية التي بتقنية أجرينها XRD أن

الرقائق- (100) $Fe_{100-x}Pd_x$ / Si أحادية البلورة ولها بنيتها (c.f.c) و الرقائق (111) $Fe_{100-x}Pd_x$ / Si غير متبلورة، يزداد معامل الشبكية مع زيادة محتوى Pd. يقتصر حجم الحبوب لعينات (100) $Fe_{100-x}Pd_x$ / Si بين 85 و 100 نانومتر. علاوة على ذلك ، يكشف الفحص المجهرى AFM عن صور طبوغرافية لسطح أملس وخشن ، وتقتصر قيم الخشونة بين 0.8 و 1.9 nm للرقائق الموضوعة على (100) Si و بين 1.4 و 8.1 nm للرقائق الموضوعة على (111) Si . أجريت الدراسة المغناطيسية باستخدام جهاز قياس الخواص المغناطيسية (VSM). تُظهر منحنيات التمشيط أن طبيعة العينات ذات مغناطيسية حديدية ، سهلة في مستوى الرقائق ، مع عدم وجود تماثل متباين تمامًا. تختلف قيم مغنطة التشبع ما بين 1130 و 1356 emu/cm^3 للعينات (100) $Fe_{100-x}Pd_x$ / Si وبين 1133 و 1350 emu/cm^3 لـ (111) $Fe_{100-x}Pd_x$ / Si وتتناقص مع الزيادة محتوى Pd .

كلمات مفتاحية: FePd ؛ طبقات رقيقة ؛ XRD ؛ AFM ؛ مغنطة التشبع ؛ الحقل القسري.

Abstract

In this work, we studied the structural and magnetic properties of evaporated $Fe_{100-x}Pd_x$ thin films, with 150 nm in thickness, under vacuum on two monocrystalline silicon substrates Si (100) and Si (111). The chemical compositions of the elements have been identified using an SEM scanning electron microscope equipped with an EDX analyzer. The Pd atomic concentration values are confined between 18 and 34%. The structural study by XRD showed that the $Fe_{100-x}Pd_x$ / Si (100) films are monocrystalline and have a face-centered cubic structure (fcc) and the $Fe_{100-x}Pd_x$ / Si (111) films are amorphous. The lattice parameter increases with increasing Pd content. The grain size of the samples deposited on Si (100) is confined between 85 and 100 nm. Furthermore, AFM microscopy reveals topographic images of smooth and rough surface, the roughness values are confined between 0.8 and 1.9 nm for the films deposited on Si(100) and varied between 1.4 and 8.1nm for the films deposited on Si(111). The magnetic study was carried out using a vibrating sample magnetometer (VSM). The magnetization curves show that the films are ferromagnetic. The axis of easy magnetization is in the plane of the films, with a total absence of the planar anisotropy. The values of the saturation magnetization vary between 1130 and 1356 emu / cm^3 for the samples $Fe_{100-x}Pd_x$ / Si (100), and between 1133 and 1350 emu / cm^3 for $Fe_{100-x}Pd_x$ / Si (111) and decreases with the increase Pd content.

Keywords: FePd; thin films; XRD; AFM; saturation magnetization; coercive field.