

THESE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Spécialité:

PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

présentée par

Romaric V. P. MONTSOUKA

**PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES
D'ALLIAGES TERNAIRES ($\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$)Pt ;
MECANISMES ATOMISTIQUES
POUR L'INTERDIFFUSION DE DEUX PHASES L1_0**

Soutenue le **22 février 2008** devant la commission d'examen:

A. MEBAREK	Examineur
E. BEAUREPAIRE	Rapporteur interne
A. MARTY	Rapporteur externe
R. KOZUBSKI	Rapporteur externe
V. PIERRON-BOHNES	Directrice de thèse
C. GOYHENEX	Examinatrice



Remerciements

Je remercie madame **Véronique PIERRON-BOHNES** qui a dirigé cette thèse en m'accordant le maximum de temps possible à chaque fois que j'avais besoin d'elle pour discuter de l'avancée des travaux.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **Jean-Paul KAPPLER**, responsable du Groupe des matériaux Métalliques pour son aide dans l'exploitation des spectres d'absorption et de XMCD, monsieur **Henri DANAN** pour les mesures de couple magnétique et aussi Madame **Christine GOYHENEX** pour sa contribution sur la simulation par dynamique moléculaire et sa présence comme examinatrice dans le jury.

Je remercie particulièrement **Fabrice WILHELM** qui m'a reçu à L'ESRF pour les expériences de XMCD.

Mes remerciements vont conjointement à **Rafal. KOZUBSKI, Alain MARTY, Eric BEAUREPAIRE, Mébarek ALOUANI** pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger cette thèse.

Les travaux de cette thèse n'auraient pas pu aboutir sans la contribution des Ingénieurs tel qu'**Alain DERORY, Jacek ARABSKI, Corinne ULHAQ-BOUILLET, Guy SCHMERBER, Manuel ACOSTA, Daniel SPOR, Benoît HEINRICH**. Je leur suis très reconnaissant.

Un grand merci à **Kokou D. DORKENOO (Honorat), Rodolfo JALABERT** et à **Paul-Sand MOUSSOUNDA** pour leurs conseils avisés. Et surtout à **Denis YOUHOVOULOU NGABE** et à **Joseph-Marie MOUTOU** (tout deux enseignants à l'école normale supérieure de Brazzaville) qui, les premiers, ont pensé à ce que j'aille poursuivre mes études en France, notamment à Bordeaux, le jour même de ma soutenance de C.A.P.E.S.

Merci également aux actuels et anciens thésards avec lesquels nous avons partagé plus que des discussions sur la physique. **Julien VENUAT, Baadji NADJIB, M.F. HAROUN, Adrian IOVAN, Madjid ABES, Logane TATI-BISMATHS, Samir ABDELOUAHED, Rodrigue MAFOUANA, Loïc JOLY, Gabriel VASSEUR, Élise GAMBETTI-CESARE, Stéphane KLEIN, Peter E. FALLOON.....**

Je tiens enfin à remercier la famille **RAOUL-MINGA** pour m'avoir reçu dès mon arrivé en France alors qu'il ne me connaissait pas.

Table des matières

Liste des figures.....	7
Liste des tableaux.....	13
Introduction générale.....	15
CHAPITRE I : Diagrammes de phase Elaboration des échantillons.....	19
I-1. Diagrammes de phase et structure cristalline des alliages du système	
Fe-Ni-Pt.....	20
I-1-1. Le système Fe-Pt.....	20
I-1-2. Le système Ni-Pt	22
I-1-3. Paramètres de réseau dans les binaires.....	24
I-1-4. Le système ternaire $Fe_xNi_{1-x}Pt$	25
I-2. Préparation des échantillons massifs.....	26
I-3. Dispositif MBE (molecular beam epitaxy) et préparation des films minces.....	28
I-3-1. Préparation des films minces d'alliages binaires FePt et NiPt.....	28
I-3-2. Préparation des films minces d'alliages ternaires $Fe_xNi_{1-x}Pt$	31
Références du chapitre I.....	33
CHAPITRE II :Techniques de mesure et d'analyse Appareillages utilisés.....	35
II-1. Caractérisation structurale.....	36
II-1-1. Diffraction des rayons X. Etude structurale des phases $L1_0$	36
II-1-2. Réflectométrie des rayons X. Mesure des épaisseurs et des rugosités	48
II-1-3. Microscopie électronique en transmission	48
II-2. Mesure de la résistance en fonction de la température et du temps	49
II-3 Caractérisation magnétique.....	50
II-3-1 Rappels sur la constante d'anisotropie	50
II-3-2. Magnétomètre à gradient de champ alternatif	52
II-3-3. Magnétomètre à SQUID	54

II-3-4. Microscope à force magnétique	54
II-3-5. Mesures du couple magnétique	57
II-3-6. Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD)	59
Références du chapitre II.....	61
CHAPITRE III : Etudes des alliages massifs $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$	63
III-1. Caractérisation structurale	64
III-1-1. Résultats des mesures de rayons X	64
III-1-2. Variation du paramètre de maille avec la composition	64
III-2. Résistivité en fonction de la température.....	67
III-2-1. Alliages non magnétiques	69
III-2-2. Alliages magnétiques FeNiPt_2 et FeNi_3Pt_4	69
III-2-3. Température de transition magnétique par mesure de résistance	71
III-3. Energies d'activation et temps de relaxation des alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$	74
Références du chapitre III.....	76
CHAPITRE IV : Propriétés structurales des films minces d'alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$	77
IV-1. Diffraction des électrons de haute énergie en réflexion	78
IV-1-1. Principe	78
IV-1-2. Résultats expérimentaux	79
IV-2. Détermination des épaisseurs et de la rugosité des couches	81
IV-2-1. Principe de la réflectivité des rayons X	81
IV-2-2. Cas d'une surface simple : rugosité	82
IV-2-3. Cas d'une couche unique sur une surface : épaisseur, rugosités	82
IV-2-4. Cas du spectre d'un échantillon composé de plusieurs couches	83
IV-2-5. Etude de la rugosité et calcul des paramètres	84
IV-3. XRD et MET : Résultats et Analyses	86
IV-3-1. Qualité épitaxiale	87
IV-3-2. Calcul du paramètre d'ordre à longue distance	87
IV-3-3. Longueurs de cohérence	90
IV-3-4. Alliages binaires FePt et NiPt	93

IV-3-5. Bicouches NiPt/FePt/MgO(100) et interdiffusion	98
IV-4. Discussion en termes d'interdiffusion	109
IV-5. Discussion des résultats de structure.....	111
Références du chapitre IV.....	117
CHAPITRE V : Etude des mécanismes d'interdiffusion dans les alliages de types $L1_0$: Simulations numériques par dynamique moléculaire à $T = 0K$.....	119
V-1. Principe de la dynamique moléculaire à $T= 0 K$ (TB-QMD) dans CoPt	120
V-2. Différents mécanismes étudiés et résultats obtenus	122
V-3. Effets d'un recuit sur l'ordre à longue portée dans la phase $L1_0$	131
V-4. Energie de formation des défauts	132
V-5. Comparaison avec les résultats de la diffusion	132
Références du chapitre V.....	134
CHAPITRE VI : Propriétés Magnétiques des films minces d'alliages $Fe_xNi_{1-x}Pt$.....	135
VI-1. Etude des propriétés magnétiques par magnétométrie SQUID	136
VI-1-1. Cycles d'hystérésis	136
VI-1-2. Résultats et Analyse des mesures de Cycles d'hystérésis	138
VI-1-3. Détermination expérimentale de la constante d'anisotropie	138
VI-2. Etude par mesures de couples magnétiques	149
VI-2-1. Relation entre couple magnétique et énergie d'anisotropie.....	150
VI-2-2. Calcul des constantes K_1 et K_2	152
VI-3. Résultats de microscopie à force magnétique (MFM)	155
VI-3-1. Observation et évolution de la taille des domaines en fonction de l'épaisseur de la couche de FePt.....	155
VI-3-2. Observation et évolution de la taille des domaines en fonction de la composition dans le système $Fe_xNi_{1-x}Pt$	160
VI-4. Etude des propriétés magnétiques à l'échelle microscopique par mesure de d'absorption et de dichroïsme	162
VI-4-1. Calculs des moments magnétiques	163
VI-4-2. Cycles d'hystérésis (XMCD)	170

Références du chapitre VI.....	171
Conclusion générale.....	175

Liste des figures

Figure I-1 : Diagramme de phase de l'alliage FePt massif.....	21
Figure I-2 : Structures A1, L1 ₀ avec ses trois variants et la structure L1 ₂	22
Figure I-3 : Diagramme de phase de l'alliage NiPt massif.....	23
Figure I-4 : Paramètres de réseau a et c de la phase ordonnée L1 ₀ et a de la phase désordonnée A1 dans les alliages binaires NiPt et FePt	24
Figure I-5 : Evolution de la température de transition ordre-désordre des alliages Fe _x Ni _{1-x} Pt en fonction du pourcentage de Ni dans l'alliage.	25
Figure I-6 : Diagramme de phases ternaire des alliages massifs du système Fe-Ni-Pt recuits à 600°C.....	26
Figure I-7 Chambre d'évaporation de la MBE	29
Figure. II-1 Représentation d'une translation \mathbf{R}_j de la maille contenant l'origine O à la maille j	39
Figure II-2 : Illustration de la loi de Bragg	40
Figure II. 3 : (a) Angles en diffraction asymétrique $\omega/2\theta$ dans le montage expérimental du diffractomètre D500 et vues du dessus (b) et de côté (c) du porte-échantillon pour régler manuellement ψ et ϕ	45
Figure II-4 : Angles dans le réseau réciproque et contours d'exclusion du montage expérimental pour des alliages de type L1 ₀ de normale [001].	46
Figure II-5 : Schéma du montage de l'échantillon pour la mesure de $R = f(T, t)$	50
Figure II-6 : Schéma du magnétomètre AGFM [ABES_2004]	53
Figure II-7a : Schéma d'un microscope à force magnétique	56
Figure II-7b : Pointe magnétique MFM recouverte de CoCr vue de côté	56
Figure II-7c : Représentation schématique du principe de fonctionnement de la technique « lift-mode »	56
Figure II-8 : Vue générale de l'installation	58
Figure II-9 : Schéma de principe de l'expérience de torque	59
Figure III-1 : Spectres de diffraction des rayons x de l'alliage FeNiPt ₂	65

Figure III-2 : Paramètres de maille dans les alliages massifs $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$ (a) et rapport c/a dans les alliages ordonnés.	66
Figure III-3 : Résistance en fonction de la température de l'alliage NiPt à température croissante et décroissante.	70
Figure III-4 : Courbe de résistance en fonction de la température du FeNiPt_2	71
Figure III-5 : Température de transition magnétique en fonction du pourcentage d'atome de Ni dans les alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$	72
Figure III-6 : Température de transition magnétique des alliages $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}$ et $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Pt}$ obtenue par mesure de résistance électrique.	73
Figure III-7 : Résistance en fonction du temps à température constante dans FeNiPt_2 après un pas en température de l'ordre de 50 K.	74
Figure III-8 : Courbe d'Arrhenius du temps de relaxation de FeNiPt_2 en fonction de $(\text{K}_B\text{T})^{-1}$..	75
Figure IV-1 : Clichés schématiques de diffraction RHEED d'une surface monocristalline parfaitement lisse dans les conditions de diffraction idéales (a), d'une surface lisse monocristalline dans les conditions de diffraction réelles (b), d'une surface rugueuse monocristalline (c), d'une surface texturée ou polycristalline (d).	80
Figure IV-2 : Images RHEED.....	81
Figure IV-3 : Réflectométrie sur une surface de rugosité variable (en insert l'intensité est tracée en échelle linéaire) et sur une couche dense avec une rugosité en surface ou/et à l'interface.....	83
Figure IV-4a : Battements de réflectométrie sur une couche de BN 95 nm/ SiO_2 3.4 nm/Si.	83
Figure IV-4b : Courbe de réflectivité de l'échantillon F32	85
Figure IV-5 : Spectre de diffraction en spéculaire sur les échantillons F21b et FN33.	88
Figure IV-6 : (a,b) Schémas montrant l'origine de la dépendance en n des largeurs des « rocking-curves » (a) et des courbes en $\theta/2\theta$ (b). (c,d) Carrés des largeurs à mi-hauteur dans l'espace réciproque de l'échantillon FN12 en fonction du carré de l'ordre des pics.	92
Figure IV-7 : Spectres de diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ des échantillons de la première série de FePt (F12b, F13b et F11b) et de l'échantillon NiPt (N41b).	94
Figures IV-8 : Spectres de diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ des échantillons F22b (a) et F21 (b) déposés à 700K.(c) microscopie électronique en transmission de F22b.	96

Figure IV-8d : microscopie électronique en transmission de FN31B avec (001) horizontal.....	97
Figure IV-9 : Courbes de réflectivité de l'échantillon FN11 juste après dépôt (cercles vides) et après les deux recuits (carrés pleins) et l'ajustement des courbes (lignes continues).	99
Figure IV-10 : Spectre de diffraction des rayons X d'une bicouche FePt/NiPt (échantillon FN11) avant et après recuits.	100
Figure IV-11 : Spectres de rayons X montrant le pic en « rocking-curve » 002 (a) et le pic asymétrique 203 (b) de l'échantillon FN12 interdiffusé.	101
Figure IV-12 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon FN31 après dépôt et après chaque recuit.....	103
Figure IV-13 : Images obtenues par microscopie électronique en pertes d'énergie sur FN31B (gauche) et FN31C (droite) en sélectionnant un pic caractéristique de Ni ou de Fe	104
Figure IV-14 : Spectres de diffraction des rayons X des bicouches (a) MgO(001)\12,5 nm FePt\37,5 nmNiPt et (b) MgO(001)\37,5 nm FePt\12,5 nmNiPt avant et après recuits..	106
Figure IV-15 : Evolution du spectre de diffraction du pic 203 dans l'échantillon FN32.	108
Figure IV-16 : Spectres simulés de diffraction des rayons X dans NiPt 25 nm /FePt 25 nm avec le profil de concentration montré en insert : (a) après un recuit de 2h30 à 800K (b) après un recuit additionnel de 12h à 950K et (c) après un recuit additionnel de 12h avec.	110
Figure IV-17 : (a) Evolution des paramètres de maille a et c avec la composition en Ni. (b) Effet de la composition sur la tétragonalité de la maille.	113
Figure IV-18 : Variation des paramètres de réseau a et c de la phase $L1_0$ dans FePt et NiPt de toutes les échantillons préparés.	114
Figure IV-19 : Variation du rapport c/a de la phase $L1_0$ dans FePt et NiPt de toutes les échantillons préparés avec S et S^2	115
Figure V-1 : Mécanismes atomistiques de migration d'une lacune : (a) cycle à six sauts et (b) un saut en second voisin. Les atomes de cobalt sont représentés petits et clairs alors que ceux de platine sont gros et foncés.	123
Figure V-2 : (a) Variation de l'énergie totale pour le saut direct d'un atome second voisin de la lacune (en trait fin) et pour le cycle à 6 sauts (ligne épaisse). (b) Variation de l'énergie totale pour les 5 sauts de premiers voisins possibles à partir de l'étape G.	124
Figure V-3 : Variation de l'énergie pour une migration d'une double lacune par des sauts simultanés d'une paire d'atomes Co-Pt.....	126
Figure V-4 : Variation de l'énergie pour une migration d'une double lacune par des sauts de Pt puis de M.....	127

Figure V-5 : Variation de l'énergie pour une migration d'une double lacune par des sauts alternés de Pt et de M.....	128
Figure V-6 : Mécanisme atomistique de migration d'une lacune vers un antisite (a) et d'un antisite en proche voisin (b). Les antisites sont indiqués par un point clignotant	128
Figure V-7 : Variation de l'énergie totale de la migration d'une lacune de Pt ou d'une lacune de Co à travers une paire d'antisites.	129
Figure V-8 : Variation d'énergie totale pour l'élimination d'un plus proche voisin (gauche) ou plus éloigné (droite) paire d'antisite à travers la migration d'une lacune de Pt ou d'une lacune de Co.	129
Figure V-9 : Variation de l'énergie totale durant les sauts des différents atomes possibles pour former un triple défaut.	130
Figure VI-1 : a) Cycle d'aimantation de l'échantillon F42 (alliage FePt) mesuré au SQUID avec un champ extérieur perpendiculaire à la surface. b) Cycles en champ extérieur perpendiculaire au plan (ligne fine noire) et parallèle au plan (carrés rouges) de l'échantillon F41 (alliage FePt) montrant que la direction d'aimantation facile est perpendiculaire au plan (ligne noire) et mettant en évidence l'écart des deux courbes (noire et rouge) dû à l'anisotropie magnétique.	139
Figure VI-2 : Cycles d'aimantation d'un film de NiPt (a) mesuré à 4K, (b) à 295K	141
Figure VI-3 : Cycles d'aimantation des échantillons suivants : (a) F21, (b) FN32A, (c) FN11A et (d) FN33A. Ces cycles ont été mesurés à 295 K après dépôt.	142
Figure VI-4 : Cycles d'aimantation des échantillons d'alliages ternaires, (a) FN32D (Fe_3NiPt_4), (b) FN31C (FeNiPt_2) et (c) FN33C (FeNi_3Pt_4). Ces cycles ont été mesurés à 295 K après tous les recuits.	145
Figure VI-5 : Evolution de l'aimantation à la saturation en fonction du pourcentage de Ni.....	146
Figure VI-6 : Aimantation des échantillons (a) FeNiPt_2 (FN12C) et (b) FeNi_3Pt_4 (FN33C) en fonction de la température.	147
Figure VI-7 : Configuration en domaines magnétiques dans le cas des fortes anisotropies dans le modèle de Kooy et Enz.	148
Figure VI-8 : Définition des différents angles : à gauche : angles dans le plan de rotation du champ magnétique. La direction de l'échantillon prise comme référence est dans ce plan ; à droite : coordonnées polaires pour un système de symétrie quadratique.	150
Figure VI-9 : Courbes de couple magnétique à 5 T et 295K mesuré avec le champ tournant dans le sens des aiguilles d'une montre et dans le sens contraire sur FePt (F31,a) , Fe_3NiPt_4 (FN32D,b), FeNiPt_2 (FN31C,c), FeNi_3Pt_4 (FN33 4h à 950K,d).....	152
Figure VI-10 : Courbes de couple réversible des alliages ternaires FN32D, FN31C et FN33C avec l'ajustement correspondant.....	154

Figure VI-11 : Gauche : Domaines magnétiques visualisés par MFM des échantillons (a) FN33B (14 nm de FePt), (b) FN11B (25 nm de FePt), (c) FN32B (38 nm de FePt) et (d) F21 (52,7 nm de FePt) avant interdiffusion (cas des bicouches). Droite : visualisation de la transformée de Fourier de chaque image.....156

Figure VI-12 : Taille des domaines magnétiques mesurée sur les images MFM en fonction de l'épaisseur (h) de la couche de FePt dans les alliages FN33B (14nm de FePt), FN11B (25nm de FePt), FN32B (38nm de FePt) , F33(47nm de FePt), F22b(51,9nm de FePt), F21(52,4nm de FePt) et F41(54,7nm de FePt).....158

Figure VI-13 : Logarithme de d/h en fonction de $\pi/(2.h)$, avec d la taille moyenne des domaines et h l'épaisseur de la couche de FePt.159

Figure VI-14 : Gauche : Domaines magnétiques visualisés par MFM des échantillons (a) FN33C (52 nm de FeNi₃Pt₄), (b) FN12C (51 nm de FeNiPt₂), (c) FN32D (50,3 nm de Fe₃NiPt₄) après interdiffusion (couches d'alliage ternaire finale). Droite : visualisation de la transformée de Fourier de chaque image.161

Figure VI-15 : Largeurs des domaines magnétiques dans les alliages ternaires en fonction du pourcentage de Ni dans l'alliage.162

Figure VI-16 : Section efficace d'absorption isotrope (XAS) mesurée en détection totale de fluorescence aux seuils $L_{2,3}$ du platine (trait plein) et aux seuils $L_{2,3}$ de l'or (pointillés) et signal de dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) aux seuils $L_{2,3}$ du platine mesurés à 6T et 5K.165

Figure VI-17 Section efficace d'absorption isotrope et dichroïsme mesurée en détection totale d'électron (TEY) aux seuils $L_{2,3}$ du fer, dans la direction normale (trait plein) et avec un angle $\gamma = 60^\circ$ (pointillés). Les mesures ont été faites à 5T et 295K. La flèche montre une contribution qui peut être attribué à un oxyde.167

Figure VI-18 Section efficace d'absorption isotrope et dichroïsme mesurée en détection totale d'électron (TEY) aux seuils $L_{2,3}$ du nickel, dans la direction normale (trait plein) et avec un angle $\gamma = 60^\circ$ (pointillés). Les mesures ont été faites à 5T et 295K. La flèche montre une contribution qui peut être attribué à un oxyde.168

Figure VI-19 : XAS de nanoparticules de FePt avant et après traitement thermique sous hydrogène [Dmitrieva_2007] et celui de Fe₂O₃169

Figure VI-20 : (a) XMCD en fonction du champ magnétique pour $\gamma = 0^\circ$, (b) cycle d'hystérésis mesuré au SQUID170

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Préparation des échantillons massifs	27
Tableau I-2 : Echantillons MPt déposés avec couche tampon. N pour NiPt, F pour FePt et b pour 10 nm de couche tampon de Pt.	31
Tableau I-3 : Echantillons MPt déposés sans couche tampon. N pour NiPt, F pour FePt.....	31
Tableau I-4 : Conditions de préparation des multicouches sur MgO(100) (sans couche tampon) ; T_G est la température de croissance.....	32
Tableau III : Tableau récapitulatif des températures de transition magnétique obtenues	73
Tableau IV-1 : Epaisseurs des échantillons mesurées (après recuits s'il y a lieu) en utilisant les minimas des courbes de diffraction des rayons X aux petits angles.....	86
Tableau IV-2 : Coefficients de Cromer-Mann (a_i, b_i et c_i), coefficient de dispersion (f') et coefficient d'absorption (f'') pour les atomes utilisés dans cette étude.	89
Tableau IV-3 : tableau récapitulatif des longueurs de cohérence et mosaïcité de certains alliages étudiés.	93
Tableau IV-4 . Préparation des films minces d'alliages binaires : paramètres de recuits et propriétés structurales des différents échantillons.	97
Tableau IV-5 . Préparation des films minces d'alliages ternaires FeNiPt ₂ : propriétés structurales des deux échantillons pour différentes conditions de recuit.	102
Tableau IV-6 Tableau récapitulatif des paramètres structuraux calculés en utilisant les spectres de diffraction des rayons X.	104
Tableau IV-7 . Préparation des films minces d'alliages ternaires FeNi ₃ Pt ₄ et Fe ₃ NiPt ₄ : propriétés structurales après différents recuits. Les échantillons ont été déposés à 800K.....	108
Tableau V : Paramètres des simulations par dynamique moléculaire trempée.....	121
Tableau VI-1 : Tableau regroupant les paramètres magnétiques calculés à partir des cycles d'aimantation des couches (dans les échantillons FN) ou des films de FePt. Les mesures sur les échantillons nommés avec un B ont été faites après le recuit de 2.5 heures à 800 K.	143
Tableau VI-2 : Tableau regroupant les paramètres magnétiques calculés à l'aide des cycles d'aimantations des films d'alliages ternaires.	147
Tableau VI-3 : Tableau regroupant les facteurs de qualité calculés dans les couches uniques où l'épaisseur (et donc l'aimantation à saturation) est bien connue.	149

Tableau VI-4 : Constantes obtenues par mesures de couple magnétique et au SQUID. La mesure sur l'échantillon FN33 a été faite après le recuit de 4h à 950K pour le couple et 8h à 950 K pour le SQUID.	153
Tableau VI-5 : Densité d'énergie de parois (σ_w), constante d'échange (A) et largeur de parois (δ) calculées.	160
Tableau VI-6 : Résultats des mesures de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils $L_{2,3}$ du platine	166
Tableau VI-7 : Résultats des mesures de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils $L_{2,3}$ du fer et du nickel.	169

Introduction générale

Le comportement superparamagnétique des plots magnétiques à l'échelle du nanomètre, c'est-à-dire les fluctuations thermiques de l'aimantation dues aux ordres de grandeur comparables des énergies magnétique et thermique, est aujourd'hui le phénomène limitant la densité de stockage des supports magnétiques. Une solution possible pour repousser cette limite superparamagnétique est d'utiliser un matériau magnétique avec une grande anisotropie magnétique K_A .

Les films minces d'alliages binaires ferromagnétiques FePt et CoPt avec une structure chimiquement ordonnée $L1_0$ (tétragonale centrées) ont été intensivement étudiés ces dernières années pour cette raison [Daalderop_1991; Cebollada_1994; Ersen_2003; Abes_2003]. Ces alliages extrêmement anisotropes (seuls les NdFeB sont plus anisotropes) sont de bons candidats pour l'enregistrement futur en media perpendiculaires du fait de leur forte anisotropie qui est un atout indéniable pour abaisser la taille critique superparamagnétique de plots magnétiques. Cette phase peut être décrite à partir d'un réseau cubique à faces centrées (cfc). Lorsque l'ordre chimique est complet, il y a une déformation de la maille avec un rapport de paramètre de maille c/a compris entre 0,93 et 0,98 du fait d'une alternance de plans purs de l'élément M (Fe ou Co) et de plans purs de Pt le long de l'une des trois directions $\langle 001 \rangle$ de la phase initiale cfc, qui devient l'axe tétragonal de la structure $L1_0$ ($c < a=b$). Chacune des trois directions possibles donne lieu à un variant de la structure tétragonale. Pour un variant donné, c'est-à-dire lorsque la modulation de concentration est suivant une direction donnée, l'aimantation est préférentiellement orientée suivant la direction correspondant à la modulation de concentration dans ce variant, soit suivant la direction z pour le variant z . Il est donc important de savoir préparer des alliages avec un seul variant. Pour cela l'échantillon est déposé sur un substrat monocristallin MgO(100) afin de favoriser la tétragonalisation suivant le variant z grâce aux contraintes appliquées par le substrat dans les premiers plans atomiques puisqu'il a un paramètre de réseau supérieur aux paramètres de réseau de l'alliage. Le dépôt est fait à haute température pour permettre la formation de l'alliage ordonné par ségrégation du platine grâce à la grande mobilité des atomes à la surface de l'échantillon [Ersen_2003].

La forte anisotropie de la structure $L1_0$ dans les alliages FePt et CoPt s'accompagne d'un fort champ coercitif prédit par Daalderop, Kelly, et Schuurmans [Daalderop_1991]. Des techniques de dépôt telles que l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et la pulvérisation cathodique [Farrow_1996] permettent d'avoir des alliages de FePt avec une énergie d'anisotropie magnétique pouvant atteindre 10^8 erg/cm^3 (c-à-d 10 MJ/m^3) [Cebollada_1994]. En tant que tels, ces alliages sont intéressants pour l'enregistrement perpendiculaire. Pourtant, leur intégration technologique reste

problématique. En effet, ces fortes anisotropies impliquent un champ coercitif élevé qui est difficile à vaincre par une tête d'écriture miniaturisée. L'intérêt de préparer des alliages ternaires est de pouvoir jouer sur les grandeurs intrinsèques comme la température de Curie et l'aimantation rémanente afin d'ouvrir la voie à de nouveaux procédés comme l'écriture par combinaison d'un échauffement laser et d'un champ magnétique perpendiculaire raisonnable, d'où la nécessité d'utiliser des alliages ternaires en ajoutant un élément tel que le Ni, ayant un faible moment magnétique et conservant la phase $L1_0$.

Pour mieux comprendre les propriétés des alliages ternaires à base de Fe, Ni et Pt, et optimiser les conditions de dépôt, une étude des alliages binaires FePt et NiPt est nécessaire en échantillons massifs et en films minces.

L'énergie d'anisotropie magnétique perpendiculaire intrinsèque (K_A) d'un film mince d'alliage quaternaire $(\text{Fe-Ni-Co})_{50}\text{Pt}_{50}$ a été discutée en fonction de la structure et de la composition par Kanazawa et Suzuki [Kanazawa_2002]. Ces auteurs ont estimé les valeurs de K_A extrapolées à $S = 1$ pour différentes concentrations de films minces d'alliages $(\text{Fe-Co})_{50}\text{Pt}_{50}$ et $(\text{Fe-Ni})_{50}\text{Pt}_{50}$. Ils ont trouvé dans les deux systèmes que l'énergie d'anisotropie décroît avec le nombre total d'électrons de valence. Plusieurs études structurales et magnétiques sur les alliages FePt, NiPt, et $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$ ont été réalisées [Dahmani_1985; Shimizu_1971; Stevens_1978]. La température de transition ordre-désordre est respectivement comprise entre 903 K (pour NiPt) et 1570 K (pour FePt) dans les alliages du système $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$. En outre, la température de Curie de ces alliages ternaires diminue avec l'augmentation de la composition en Ni [Shimizu_1971].

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à la préparation des échantillons. Il est suivi par un chapitre sur les techniques expérimentales utilisées et par un troisième chapitre sur les alliages massifs. Nous présentons ensuite dans le chapitre IV les résultats sur la caractérisation structurale des films minces et dans le chapitre V les simulations numériques. Un dernier chapitre VI regroupe les études magnétiques.

Références de l'introduction

- [Abes_2003] Abes M, Ersen O, Muller D, Acosta M, Ulhaq-Bouillet C, Dinia A, Pierron-Bohnes V
Mat Sci Eng C-Bio S 23 (1-2), 2003, 229-233
- [Cebollada_1994] A. Cebollada , D. Weller ,J. Sticht , G. R. Harp, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, R. Savoy, and J. C. Scott Phys. Rev. B **50**, 3419 (1994).
- [Daalderop_1991] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans . Phys.Rev. B **44**, R12054 (1991).
- [Dahmani_1985] C. E. Dahmani , M. C. Cadeville, J. M. Sanchez and J. L. Morán-López
Phys. Rev. Lett, 55 (1985) 1208
- [Ersen_2003] O. Ersen, V. Parasote, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, and C. Ulhaq-Bouillet,
J. Appl. Phys. 93, 2987 (2003)
- [Farrow_1996] R. F. C. Farrow, D. Weller, R. F. Marks, M. F. Toney, A. Cebollada, and G. R. Harp, J. Appl. Phys.79, 5967(1996)
- [Kanazawa_2002] H. Kanazawa and T. Suzuki, J. Appl. Phys. **91**, 7538 (2002)
- [Shimizu_1971] S. Shimizu and E. Hashimoto, J. Jpn. Inst. Met. **35**, 902 (1971).
- [Stevens_1978] G. T. Stevens, M. Hatherly, J. S. Bowles, J. Mat. Sc. **13**, 499 (1978).

CHAPITRE I :

Diagrammes de phase.

Elaboration des échantillons.

I-1. Diagrammes de phase et structure cristalline des alliages du système Fe-Ni-Pt

Les alliages intermétalliques (comme Fe-Pt, Ni-Pt et Fe-Ni-Pt) ont une organisation au niveau atomique (structure cristalline et répartition des différents atomes sur les sites de cette structure) qui dépend de la température. Il est donc nécessaire d'étudier les diagrammes de phase des alliages pour connaître les limites de température à respecter pendant la préparation des échantillons massifs ou des films minces.

I-1-1. Le système Fe-Pt

Le système Fe-Pt est d'un grand intérêt pour ses propriétés magnétiques. La forte anisotropie de la phase ordonnée du système équi-atomique FePt dans le cas des couches minces ou des multicouches a attiré l'attention de nombreuses équipes en raison des applications possibles pour l'enregistrement magnétique [Coffey_1995] ou pour la fabrication d'aimants permanents [Liu_1998]. Pour bien choisir les conditions de préparation des alliages massifs et les conditions de croissance des couches minces d'alliages, il faut prendre en compte le diagramme de phase (figure I-1) des alliages $Fe_{1-x}Pt_x$ massifs. On y note la présence de deux phases ordonnées : la phase tétragonale centrée $L1_0$, dont la composition est proche de $Fe_{50}Pt_{50}$ et la phase cubique $L1_2$ (notées γ_1 et γ_3 dans le système Fe-Pt) avec les deux compositions moyennes $Fe_{75}Pt_{25}$ et $Fe_{25}Pt_{75}$. Le domaine de composition où la phase $L1_0$ est stable est asymétrique autour de $x = 50\%$, ce domaine s'étend de 34 à 55% de platine. La température de transition ordre-désordre du FePt indiquée sur le diagramme de phase est de $1300^\circ C$.

Dans la structure désordonnée ($A1$), l'alliage est cubique à faces centrées (cf) alors que la phase ordonnée, γ_2 ou $L1_0$, est une structure tétragonale centrée, qu'on peut représenter par continuité avec la structure désordonnée comme un tétragonal à faces centrées. L'axe Oz est un axe quadratique. Dans un alliage parfaitement ordonné, les plans (001) sont successivement purs en fer et purs en platine. Trois axes quadratiques sont possibles selon les trois directions $\langle 100 \rangle$ du cf désordonné de départ ; il existe donc trois variants possibles de cette structure (figure I-2).

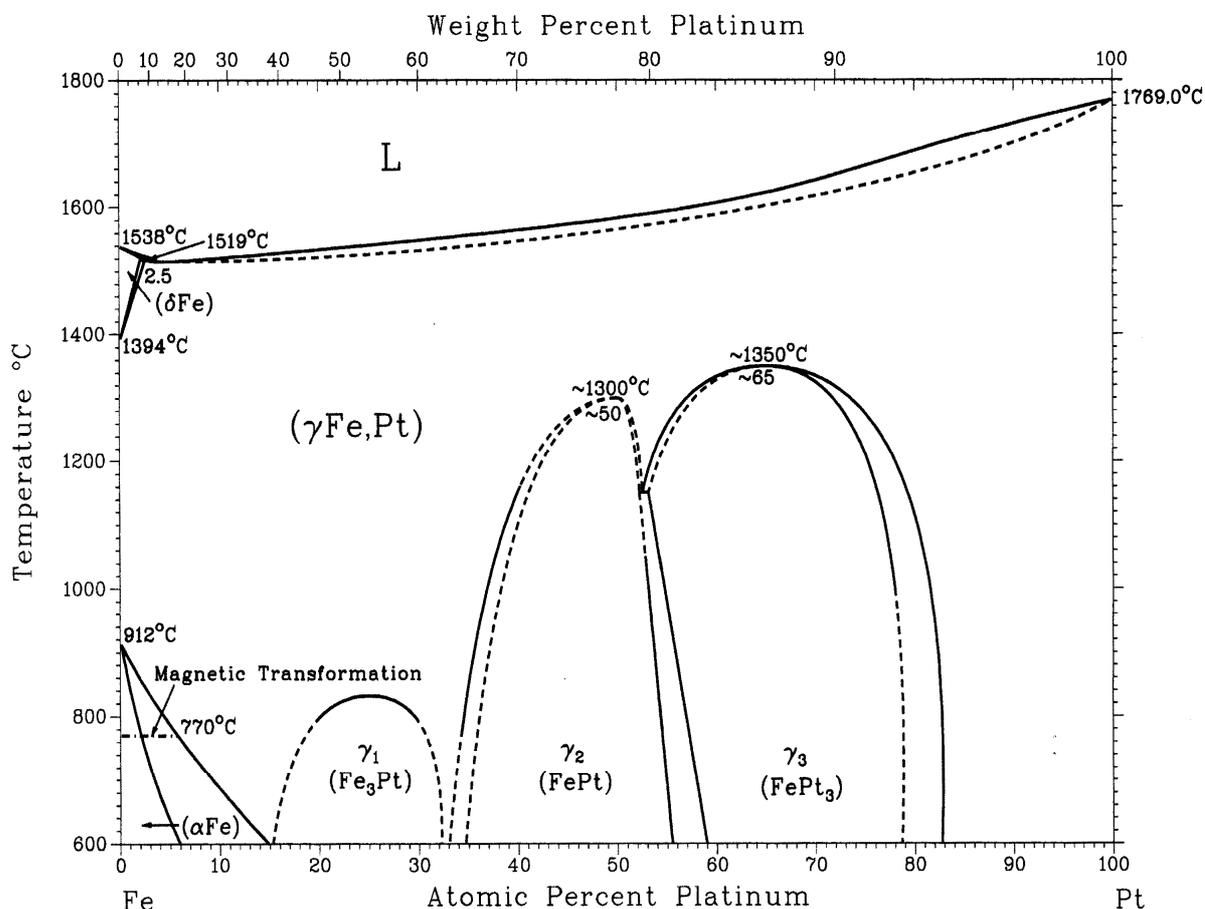


Figure I-1 : Diagramme de phase de l'alliage FePt massif. [Massalsky_1996; Bruck_2001]

La phase ordonnée $L1_0$ présente une forte anisotropie magnétique le long de l'axe quadratique c . On peut définir un paramètre d'ordre à longue distance S relatif à chacun des variants de la phase ordonnée $L1_0$. Pour un variant donné, on note n_{Fe} (respectivement n_{Pt}) le taux d'occupation des atomes de fer sur des sites du sous-réseau du fer (respectivement du sous-réseau de platine). S s'écrit : $S = |n_{Fe} - n_{Pt}|$. Ce paramètre varie entre 0 pour un alliage totalement désordonné et 1 pour un alliage parfaitement ordonné selon le variant considéré. Plus de détails sur la notion de paramètre d'ordre seront donnés dans le chapitre II.

Pour les phases γ_1 et γ_3 , c'est-à-dire les phases $L1_2$, il n'existe qu'un seul variant.

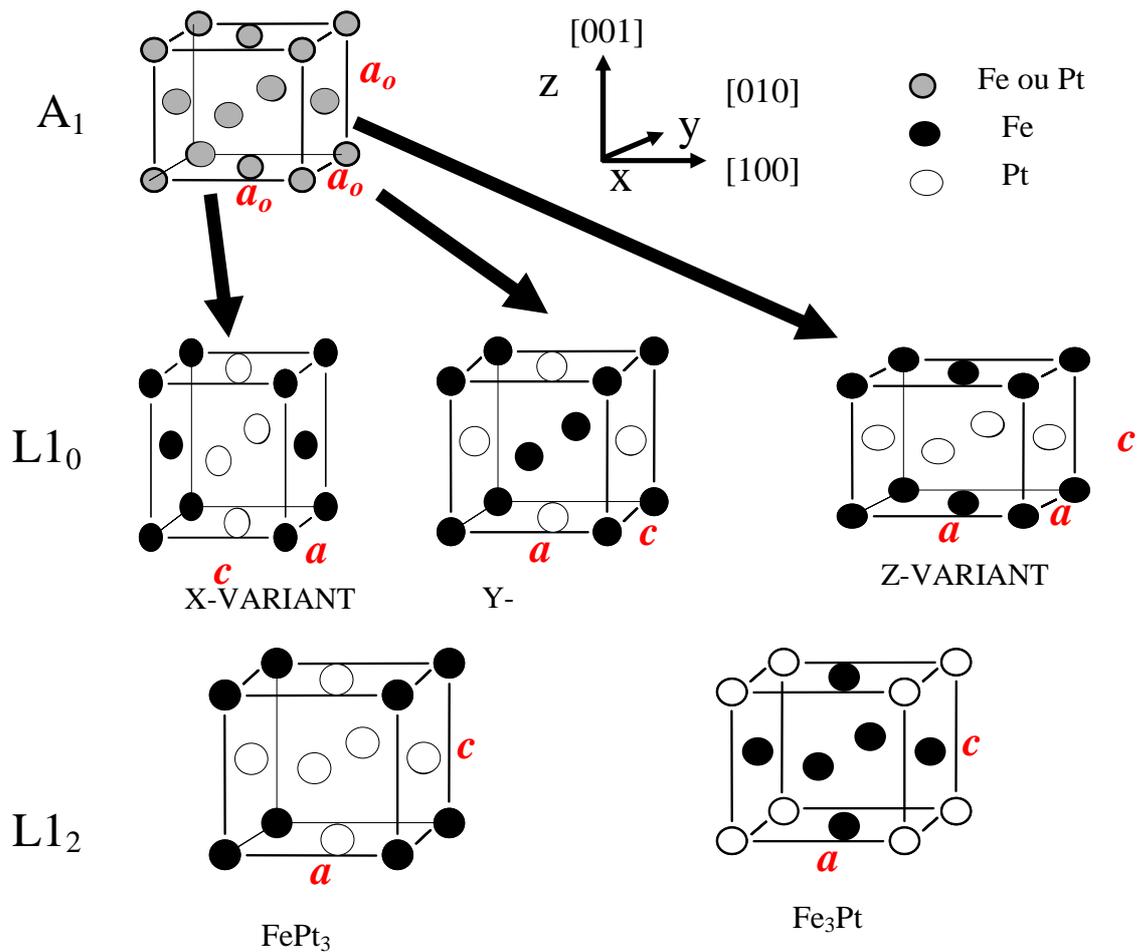


Figure I-2 : Structures A1, L1₀ avec ses trois variants et la structure L1₂ : a_0 est le paramètre de maille de la structure désordonnée (A1), a et c sont les paramètres de maille de la structure ordonnée (L1₀)

I-1-2. Le système Ni-Pt

Contrairement au système Fe-Pt, le système Ni-Pt ne présente pas d'intérêt pour ses propriétés magnétiques, puisque le moment du nickel est plus faible et résiste moins bien à l'ajout de platine. Sur le plan structural, le système Ni-Pt présente les mêmes phases que le système Fe-Pt, c'est-à-dire les phases ordonnées L1₀ et L1₂ et la phase désordonnée A1 (cubique à faces centrées) montrées sur la figure I-2.

Dahmani et al ont étudié expérimentalement et théoriquement le diagramme de phase du système Ni-Pt [Dahmani_1985_a]. Lors de cette étude, les températures de transition magnétique des phases ordonnées et désordonnées ont aussi été déterminées. Le diagramme de phase de NiPt obtenu est relativement simple, les résultats qu'ils ont obtenus sont montrés dans la figure I-3. On constate

qu'à haute température, la solution solide paramagnétique de structure cubique à faces centrées A1 est stable sur toute la gamme de concentration. A température intermédiaire, ces solutions solides désordonnées se transforment en phase paramagnétique ordonnée par une transition de premier ordre : Ni₃Pt et NiPt₃ sont L₁₂ et NiPt est L₁₀ [Hansen_1958 ; Dahmani_1985]. La phase ordonnée NiPt₃ (L₁₂) a été obtenue pour une composition allant de 60 à 80% de platine. Finalement, à basse température et pour une composition en platine inférieure à 60%, la phase A1 et la phase ordonnée Ni₃Pt présentent un ordre ferromagnétique. Le diagramme de phase obtenu a une allure symétrique. Pour une composition d'environ 50% en platine, la température de transition ordre-désordre est d'environ 900K.

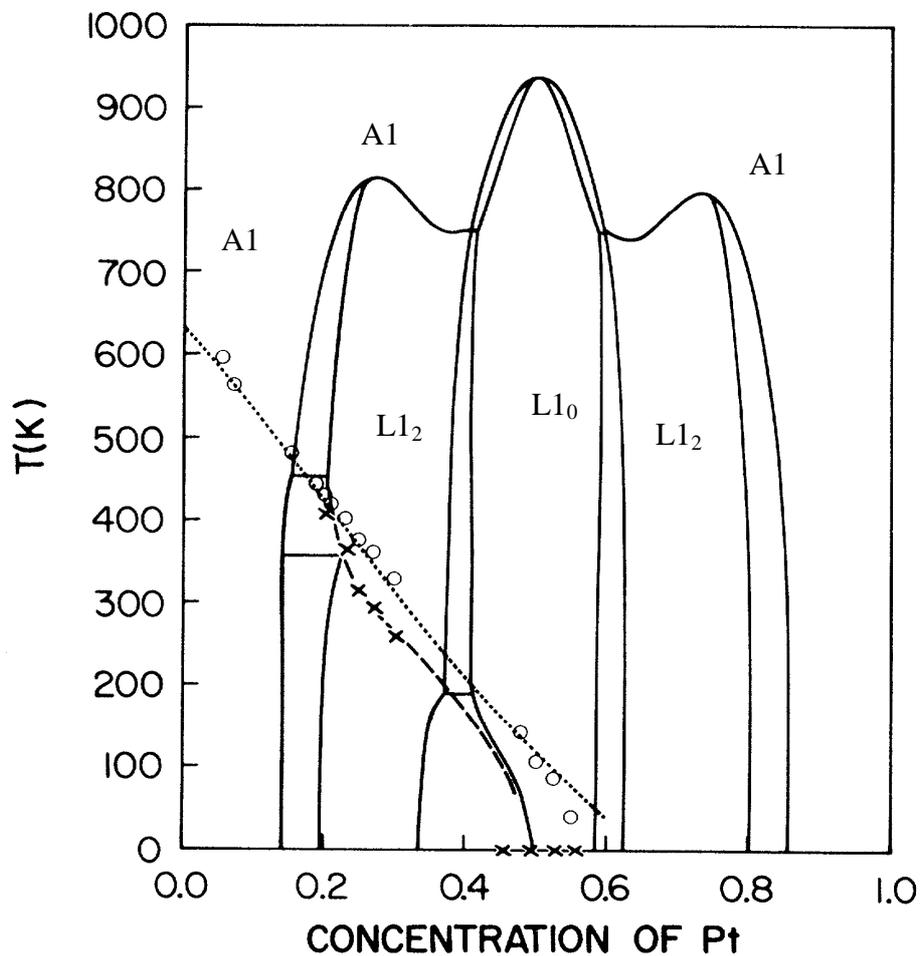


Figure I-3 : Diagramme de phase de l'alliage NiPt massif [Dahmani_1985]. Les résultats expérimentaux des mesures de température de transition magnétique correspondent aux cercles pour les alliages désordonnés et aux croix pour les alliages ordonnés.

I-1-3. Paramètres de réseau dans les binaires

Les paramètres de réseau des phases ordonnées et désordonnées des alliages binaires sont portés sur la figure I-4.

Pour le système NiPt les deux sources sont en accord. Les paramètres sont donc assez bien connus. Pour le système FePt, les valeurs sont suspectes. On sait qu'il est très difficile de tremper la phase désordonnée de FePt puisque la température de la transition ordre-désordre est très élevée (1300 K) ; il paraît improbable que les données de 1964 soient totalement fiables. Les paramètres a de la phase ordonnée publiés en 1985 et en 97 sont très proches de l'interpolation aux mêmes concentrations du paramètre de la phase désordonnée publié en 1964, ce qui confirme que la mesure de 1964 correspond probablement à une phase ordonnée partiellement au moins. Le paramètre de la phase désordonnée récent est très bas et incompatible avec les valeurs de la phase ordonnée (si on suppose que le volume atomique est conservé on attend les points portés sur la figure en triangles pleins rouges). Les données dans FePt désordonnée sont donc toutes assez sujettes à caution. La différence entre les paramètres a et c est plus importante dans NiPt que dans FePt. Cependant, cette comparaison n'a pas grand sens car nous ne connaissons pas les degrés d'ordre qui correspondent aux valeurs portées sur la figure, ces auteurs n'ayant pas déterminé

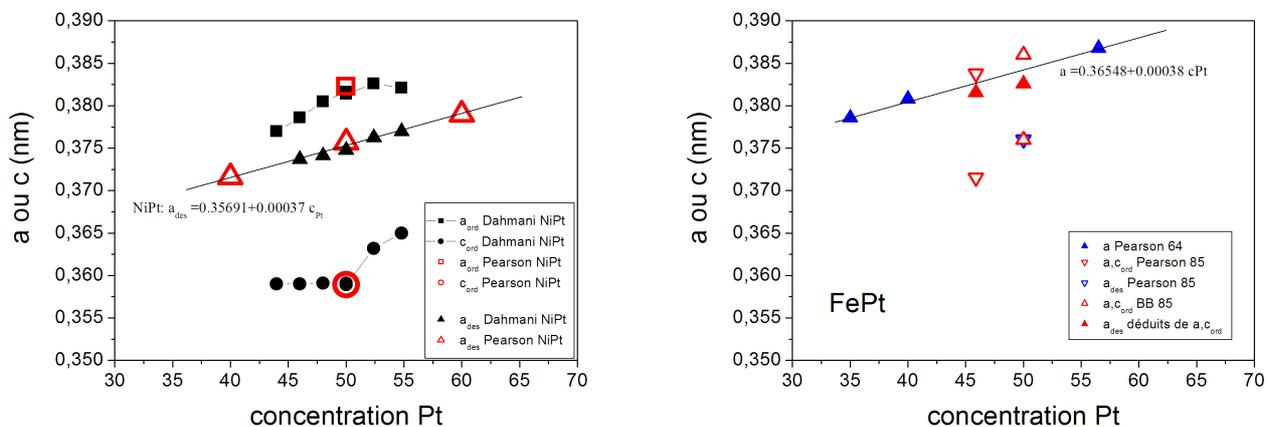


Figure I-4 : Paramètres de réseau a et c de la phase ordonnée $L1_0$ et a de la phase désordonnée $A1$ dans les alliages binaires NiPt et FePt d'après la thèse de Dahmani [Dahmani_1985_b] et les compilations des paramètres de réseau des alliages binaires [Pearson_1964 ; Villars_ et Brandes_1997].

le paramètre d'ordre, du moins dans ces alliages. En effet, la tétragonalisation de la phase $L1_0$ dépend de la perfection de la répartition des atomes sur les deux sous-réseaux riches en Pt et en M (métal 3d). Dans la phase désordonnée cfc , le paramètre de réseau varie linéairement avec la

concentration de Pt. La tétragonalisation correspond à une variation de composition atomique de 20% pour le paramètre a et de 40% pour le paramètre c. Nous attendons donc des déplacements de pics de diffraction essentiellement dus aux variations d'ordre et moindres pour une variation de composition.

I-1-4. Le système ternaire $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$

Très peu d'études ont été réalisées concernant le système ternaire Fe-Ni-Pt. Une équipe japonaise a étudié la température de transition ordre-désordre et la température de transition magnétique de ce système avec différentes compositions de Fe et Ni et 50% de Pt [Shimizu_1971]. Pour la totalité des solutions solides, la structure désordonnée cubique à faces centrées (A1) se transforme à basse température en structure tétragonale centrée de type $L1_0$, les températures de transition ordre-désordre obtenues sont présentées dans la figure I-5. On observe une décroissance monotone de la température de transition en allant de 1250°C pour le FePt jusqu'à 650°C pour le NiPt.

G. T. Stevens et al [Stevens_1978] ont établi les limites approximatives des phases ordonnées dans le système Fe-Ni-Pt à 600°C ; ils

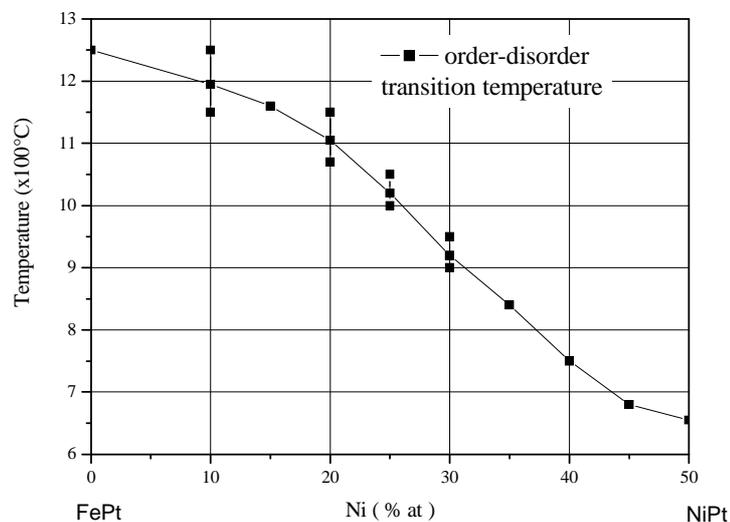


Figure I-5 : Evolution de la température de transition ordre-désordre des alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$ en fonction du pourcentage de Ni dans l'alliage. Quand il y a 3 points, cela indique la fluctuation des résultats et non un domaine biphasé dont ces auteurs ne font pas mention [Shimizu_1971].

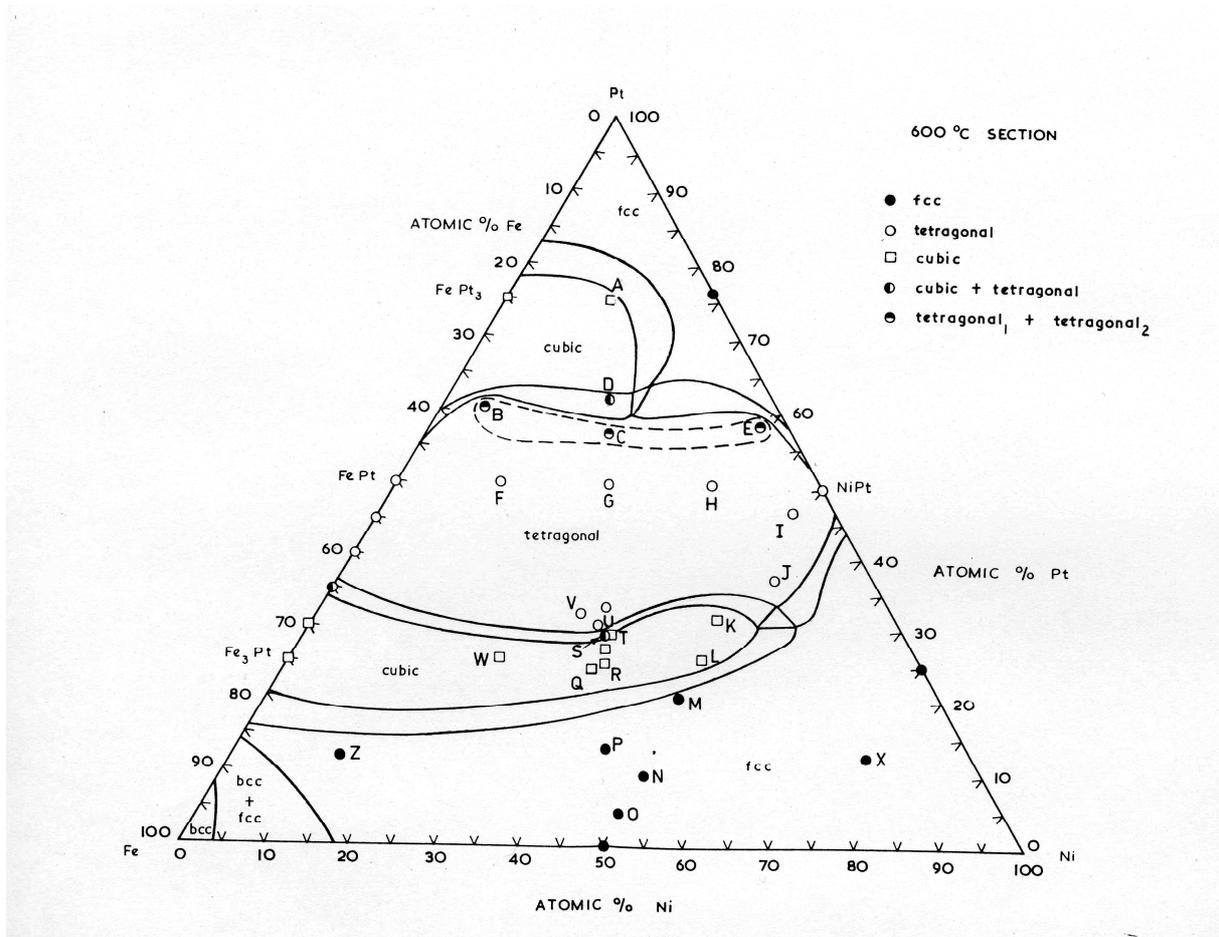


Figure I-6 : Diagramme de phases ternaire des alliages massifs du système Fe-Ni-Pt recuits à 600°C [Berry_2007]

ont étudié les mélanges entre FePt et NiPt et entre Fe₃Pt et Ni₃Pt. Un diagramme de phase à l'équilibre à 600°C est présenté sur la figure I-6, montrant la coexistence des phases cubique et tétragonale ou des deux phases ordonnées lorsque les alliages sont plus riches ou plus pauvres en Pt que MPt (M = Ni ou Fe). A la stoechiométrie MPt les deux phases ordonnées L1₀ se mélangent en restant dans cette phase.

I-2. Préparation des échantillons massifs

La préparation des alliages massifs se fait par fusion dans un four à arc à des températures avoisinant 2000°C, à partir des métaux Fe, Ni et Pt purs. Une deuxième fusion est effectuée en retournant l'échantillon afin d'assurer d'une bonne homogénéité. Les échantillons ont été par la

suite rapidement trempés sur une plaque de cuivre refroidie par de l'eau froide afin de geler l'état désordonné des hautes températures. L'efficacité de la trempe dépend bien sûr de la cinétique de diffusion, mais aussi de la température de transition ordre-désordre. Dans le cas du NiPt, cette température est relativement basse (environ 850K) d'après Hansen [Hansen_1958], et par conséquent l'état désordonné est conservé sans difficulté. Ceci doit être moins évident pour les alliages FePt dont la température de transition ordre-désordre est nettement plus élevée (environ 1500K), à moins que la cinétique dans cette phase soit nettement plus lente.

Les alliages ordonnés ont été obtenus suivant la méthode habituelle qui suppose implicitement que les lacunes jouent un rôle important dans les mécanismes de germination et de croissance d'une phase ordonnée à partir d'une solution solide trempée. Cette méthode consiste à effectuer un recuit de mise en ordre dans le domaine d'existence de la phase ordonnée à la température la plus élevée possible, pour bénéficier d'une cinétique rapide, mais pas trop voisine de la température de transition ordre-désordre pour éviter les effets bien connus du ralentissement critique. Le choix de cette température n'était pas toujours évident compte-tenu des incertitudes sur les diagrammes de phase sur les températures mesurées. Pour la durée des recuits, des études sur le NiPt ont été effectuées par Dahmani [Dahmani_1985_b]. Les détails concernant la préparation des alliages désordonnés, les températures et temps des recuits effectués pour obtenir les alliages ordonnés sont présentés dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Préparation des échantillons massifs

Alliages	Masse du Pt utilisée (g)	Masse de Ni Utilisée (g)	Masse de Fe utilisée (g)	Masse totale avant fusion (g)	Masse totale après fusion (g)	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (h)
FePt	0,9090	-	0,2602	1,1692	1,1692	1000	24
Fe _{0.75} Ni _{0.25} Pt	0,91	0,0684	0,1954	1,1738	1,1706	1000	24
Fe _{0.5} Ni _{0.5} Pt	0,9090	0,1367	0,1302	1,1758	1,1716	900	336
Fe _{0.25} Ni _{0.75} Pt	0,9093	0,2052	0,0651	1,1796	1,1796	750	504
NiPt	0,9090	0,2735	-	1,1825	1,1825	600	960

I-3. Préparation des films minces

I-3-1. Préparation des films minces d'alliages binaires FePt et NiPt

Les échantillons ont été préparés par épitaxie par jets moléculaires (MBE : molecular beam epitaxy). La méthode consiste à déposer sur un substrat des atomes d'une cible métallique dans une enceinte (figure I-7) à très basse pression résiduelle (autour de 10^{-11} torr). Les systèmes de pompage utilisés pour atteindre une telle pression sont une pompe ionique, un sublimateur de titane et un panneau cryogénique refroidi à l'azote liquide. Deux canons à évaporation par bombardement électronique font face à quatre creusets chacun, ce qui permet l'utilisation de huit matériaux différents avec éventuellement la co-évaporation de deux matériaux (un par chaque canon). L'épaisseur du film mince déposé est mesurée à l'aide d'une balance à quartz piézoélectrique. Un porte-échantillon circulaire, en molybdène, permet l'installation d'un nombre variable de substrats. Les substrats y sont attachés par des pattes en tungstène avant d'être introduits dans le sas. A l'intérieur de la chambre d'évaporation, le porte-échantillon est fixé sous un four qui permet de chauffer les substrats à la température souhaitée. La mesure de la température au voisinage des substrats est effectuée par deux thermocouples (le premier placé dans la masse du four et le deuxième derrière le porte-échantillon). L'ensemble est suspendu à une canne, dont la rotation pendant le dépôt assure une bonne homogénéité de l'épaisseur du film déposé et de la concentration pour les co-dépôts.

La chambre d'évaporation est également équipée d'un système de caractérisation RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) qui permet de suivre en temps réel la croissance in situ. Un faisceau d'électrons de haute énergie est focalisé en incidence rasante sur la surface de l'échantillon où il est réfléchi ou diffracté vers un écran fluorescent. Le signal mesuré provient essentiellement des premières couches atomiques et fournit des informations sur la structure et la qualité cristalline de la surface, ainsi que sur le paramètre de maille dans le plan de croissance. Les diagrammes de diffraction obtenus sont enregistrés à l'aide d'un appareil photographique.

Après introduction dans la chambre à vide, les substrats ont été chauffés à 900°C pendant plus de 12 heures pour faire désorber les contaminants de surface avant de commencer le dépôt.

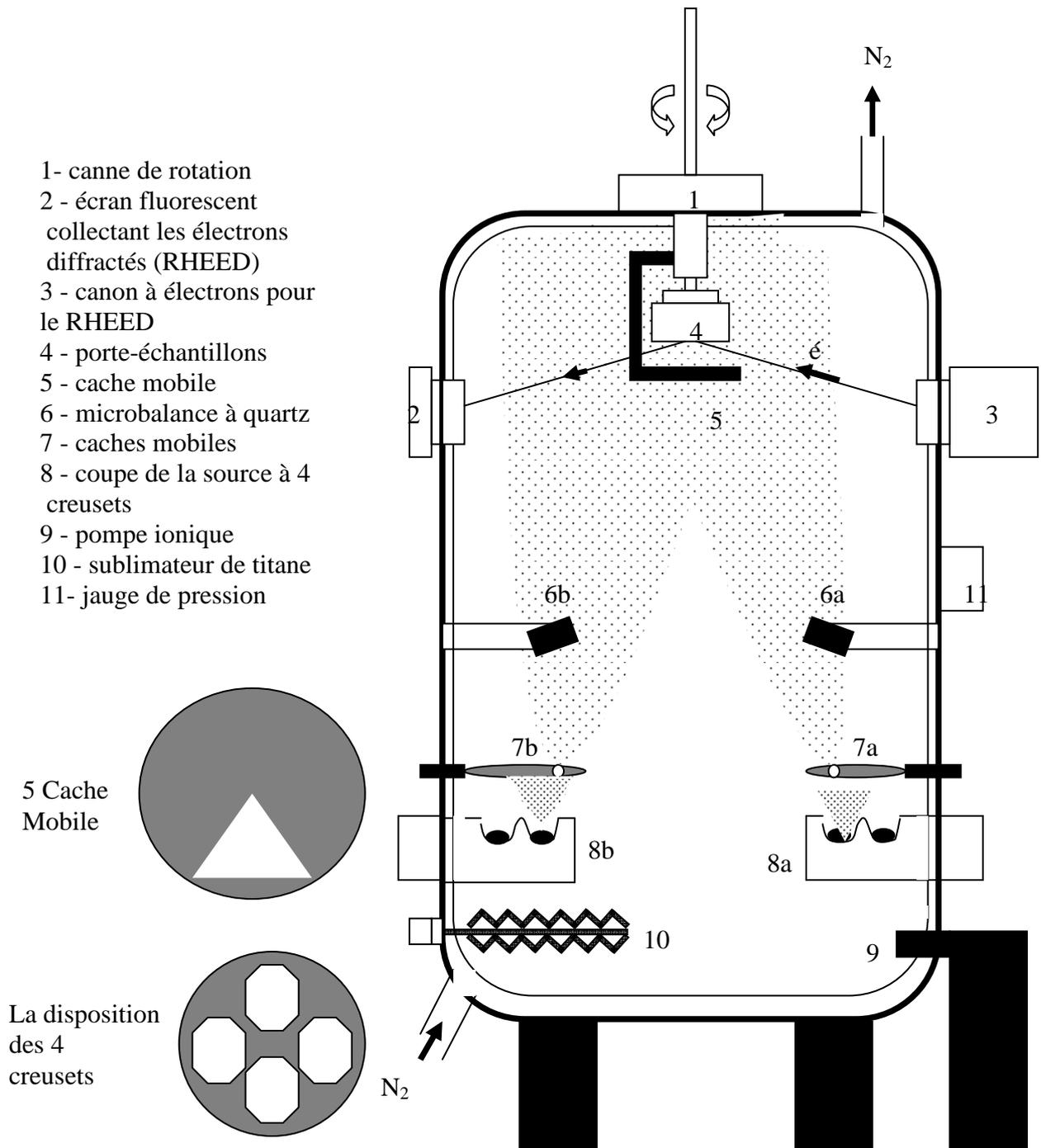


Figure I-7 Chambre d'évaporation de la MBE

Des séries d'alliages binaires de FePt et de NiPt ont été déposées avec ou sans couche tampon d'environ 10 nm de Pt. Nous avons choisi le platine pour la couche tampon, car il présente deux intérêts majeurs : son paramètre de maille (0.3924 nm) est intermédiaire entre celui du MgO (0.4211 nm) et celui des alliages FePt (0.3861 nm) ou NiPt (0.3823 nm) et il n'est pas magnétique, ce qui est un critère important pour caractériser facilement le magnétisme de l'alliage déposé. Pt et MgO sont tous deux de structure cubique à faces centrées avec un désaccord de maille, $(a_{\text{MgO}} - a_{\text{Pt}})/a_{\text{MgO}}$, de 6.84%. Les croissances selon les directions [111] et [001] produisent toutes deux des interfaces de basse énergie [McIntyre_95] mais des calculs théoriques ont montré que la croissance épitaxiale selon la direction [001] est plus favorable que la croissance selon la direction [111]. On observe cependant souvent l'existence de grains de direction de croissance [111] dans des proportions variables selon les conditions de dépôt.

En se référant aux études menées antérieurement dans notre équipe, les épaisseurs nominales de Pt déposées sont de 10 nm pour toutes les séries pour lesquelles une couche tampon a été déposée. D'autres études ont montré que pour 15 nm de couche tampon de Pt la croissance se fait préférentiellement suivant la direction [100] alors que pour 20 nm, la direction préférentielle est [111]. Nous avons choisi de déposer de plus faibles épaisseurs, en privilégiant le dégazage.

Les couches tampon de 10 nm de platine ont été déposées simultanément pour chaque série de dépôt. Pour déposer les échantillons les uns après les autres, un cache amovible, solidaire du porte-échantillon est mis en place afin de déposer successivement les différentes couches d'alliages. La vitesse de dépôt des couches d'alliages est typiquement de $0,5 \text{ nm.s}^{-1}$. Toutes les séries d'échantillons ont été faites avec une composition atomique de 50% de Pt, c'est-à-dire des flux de 0.11 nm.s^{-1} de Pt et 0.08 nm.s^{-1} de Ni pour le NiPt et 0.09 nm.s^{-1} de Pt et 0.07 nm.s^{-1} de Fe pour le dépôt de FePt, en faisant varier la température de croissance par pas de 50K d'un échantillon à l'autre entre 450K et 800K pour le NiPt et entre 500K et 900K pour le FePt. Ces dépôts ont été faits à température décroissante, afin de minimiser les effets de recuit des couches déjà déposées.

Etant donné que nous voulons déposer des bicouches FePt/NiPt qui seront recuites ex-situ, nous avons déposé des échantillons sans couche tampon afin d'étudier les conditions nécessaires pour l'obtention des alliages binaires ordonnés sur MgO(100) bien que les désaccords de maille $(a_{\text{MgO}} - a_{\text{FePt}})/a_{\text{MgO}}$ et $(a_{\text{MgO}} - a_{\text{NiPt}})/a_{\text{MgO}}$ soient respectivement de 8,31% et de 9,21%. Les caractéristiques de l'élaboration des échantillons sont résumées dans les tableaux ci-dessous par série de dépôt. La lettre b dans le nom de l'échantillon signifie que l'alliage a été déposé sur 10 nm de couche tampon de platine. Des recuits in-situ ont été effectués pour certains. Les temps de recuit donnés dans les tableaux représentent le cumul des temps pour chaque température.

Tableau I-2 : Echantillons MPt déposés avec couche tampon.

N pour NiPt, F pour FePt et b pour 10 nm de couche tampon de Pt.

Nom de l'échantillon	T _s (K)
N21b	650
N13b	700
N12b	750
N41b	800
F11b	900
F12b	850
F13b	800
F22b	700

Tableau I-3 : Echantillons MPt déposés sans couche tampon.

N pour NiPt, F pour FePt. T_A est la température de recuit et t_A le temps de recuit

Nom de l'échantillon	alliage	T _s (K)	T _A (K)	t _A (h)
N31	NiPt	700	700	24
F21	FePt	700	700	24
F33	FePt	750	750	12
F32	FePt	800	750	12
F31	FePt	850	750	12
F41	FePt	900	-	-
F51	FePt	900	-	-

I-3-2. Préparation des films minces d'alliages ternaires Fe_xNi_{1-x}Pt

Etant donné que notre bâti d'évaporation ne contient que deux canons à électrons, nous ne pouvons pas déposer simultanément les trois métaux (Fe, Ni, et Pt) ; nous avons par conséquent choisi de déposer des bicouches de NiPt/FePt sur du MgO(100) pour obtenir des alliages ternaires après recuits ex-situ. Un premier recuit à environ 800K suivi de plusieurs autres recuits entre 850K et

1000K ont été effectués. Les différentes bicouches sont présentées dans le tableau I-4 ci-dessous, avec les températures de dépôt et la concentration en Ni.

Tableau I-4 : Conditions de préparation des multicouches sur MgO(100) (sans couche tampon) ; T_G est la température de croissance.

Nom de l'échantillon	Architecture	T_G	%Ni
FN11	NiPt 25 nm	700K	25
	FePt 25 nm		
	MgO(001)		
FN12	NiPt 25 nm	700K	25
	FePt 25 nm		
	MgO(001)		
FN31	NiPt 12.5 nm	800K	25
	FePt 12.5 nm		
	NiPt 12.5 nm		
	FePt 12.5 nm		
	MgO(001)		
FN32	NiPt 12.5 nm	800K	12,5
	FePt 37.5 nm		
	MgO(001)		
FN33	NiPt 37.5 nm	800K	37,5
	FePt 12.5 nm		
	MgO(001)		

Références du chapitre I

- [**Berry_2007**] D. C. Berry and K. Barmak J. Appl. Phys. 102, 024912 (2007).
- [**Brandes_1997**] E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed. (Butterworths-Einemann, Oxford, 1997).
- [**Bruck_2001**] E. Bruck, Q.F. Xiao, P.D. Thanga, M.J. Toonen, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, Physica B 300 (2001) 215–229
- [**Coffey_1995**] Coffey, K.R., M.A. Parker, and J.K. Howard, High anisotropy L1₀ thin films for longitudinal recording. IEEE Trans. Magn., 31 (1995) 2737
- [**Dahmani_1985_a**] C. E. Dahmani , M. C. Cadeville, J. M. Sanchez and J. L. Morán-López Phys. Rev. Lett, 55 (1985) 1208
- [**Dahmani_1985_b**] C.E. Dahmani, thèse Strasbourg 1985 Louis Pasteur University, Strasbourg, France (1985).
- [**Hansen_1958**] M. Hansen, Constitution of Binary alloys, 2^e ed. New-York, Mac-Graw Hill (1958).
- [**Liu_1998**] Liu, J.P., C.P. Luo, Y. Liu and D.J. Sellmyer, High energy products in rapidly annealed nanoscale Fe/Pt multilayers. Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 483
- [**Massalsky_1996**] T. Massalsky (Eds.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, OH, (1996).
- [**McIntyre_1995**] P.C. McIntyre, C.J. Maggiore et M. Natasi, J. Appl. Phys. **77** 6201 (1995)
- [**Pearson_1964**] Pearson W.B., Handbook of lattice spacings and structures of metals (Pergamon Press, ed. G.V. Raynor, revised edition 1964),
- [**Shimizu_1971**] S. Shimizu and E. Hashimoto, J. Jpn. Inst. Met. **35**, 902 (1971).
- [**Stevens_1978**] G. T. Stevens, M. Hatherly, J. S. Bowles, J. Mat. Sc. **13**, 499 (1978).
- [**Villars_1985**] P. Villars and L.D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Vol. 3, American Society for Metals (1985).

CHAPITRE II

Techniques de mesure et d'analyse.

Appareillages utilisés

II-1. Caractérisation structurale

II-1-1. Diffraction des rayons X aux grands angles. Etude structurale des phases L1₀

Pour déterminer avec une grande sensibilité les paramètres cristallins, l'orientation des cristaux, le degré d'ordre dans les matériaux ainsi que l'épaisseur de l'échantillon, nous utilisons la diffraction des rayons X, technique d'étude macroscopique et non destructive.

Nous avons effectué des spectres aux grands angles et aux petits angles. L'analyse des spectres aux grands angles donne des informations sur la qualité cristalline des couches, la longueur de cohérence dans le plan et dans la direction de croissance, le degré d'ordre et les variants présents. L'étude aux petits angles permet d'obtenir les épaisseurs des couches et la rugosité des surfaces et interfaces lorsque la planéité des échantillons et le contraste sont suffisants.

Dans les deux premières parties, nous allons exposer brièvement les principaux éléments de la théorie cinématique de la diffraction des rayons X (valable aux grands angles), la démarche expérimentale et les procédures de réglage utilisées. Nous parlerons aussi brièvement de la théorie dynamique (nécessaire aux petits angles).

a- Diffraction des rayons X aux grands angles. Théorie cinématique

La longueur d'onde des rayons X est comparable aux distances interréticulaires dans un cristal, ce qui rend ce rayonnement approprié pour étudier les caractéristiques cristallographiques des échantillons. L'arrangement périodique des atomes au sein des cristaux génère des interférences entre les ondes diffusées par les différents plans atomiques, ce qui donne lieu à une diffusion intense dans certaines directions. Il est donc nécessaire d'utiliser une description de l'interaction du rayonnement X avec la matière en prenant en compte la structure atomique. C'est le cas de la théorie cinématique. Cette théorie suppose que la diffusion est élastique et que l'amplitude de l'onde diffusée est négligeable devant l'amplitude de l'onde incidente. Nous allons d'abord présenter la théorie de la diffraction établie par Laue et Bragg et ensuite nous donnerons plus de détails en tenant compte des corrections et des défauts présents dans nos échantillons pour un calcul du paramètre d'ordre chimique dans les alliages binaires et ternaires.

- Intensité théorique

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques, c'est-à-dire une variation périodique des champs électrique et magnétique dans le temps et dans l'espace. C'est donc une fonction du temps t et de la position dans l'espace \mathbf{r} (les vecteurs sont notés avec des lettres en gras). On les décrit généralement avec la fonction d'onde $\phi(t, \mathbf{r})$ du champ électrique. Pour l'onde incidente, on peut écrire :

$$\phi(t, \mathbf{r}) = \mathbf{A}_0 \exp[i(\omega t + \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}) + \rho]$$

où

- \mathbf{A}_0 est l'amplitude du champ électrique (c'est un vecteur dont la direction correspond à la polarisation de l'onde électromagnétique),

- ω est la pulsation en rad.s^{-1} ,

- \mathbf{K}_0 est le vecteur d'onde de l'onde incidente,

- ρ est la phase à l'origine des temps et de l'espace (elle s'exprime en radian).

L'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière se fait selon plusieurs processus, mais dans la diffraction des rayons X, c'est essentiellement la diffusion de Rayleigh qui est une diffusion cohérente et élastique (en conservant la même longueur d'onde). La diffusion de Rayleigh se fait dans toutes les directions. L'onde diffusée par un atome j peut s'écrire :

$$\Phi'(t, \mathbf{r}) = \mathbf{A} f_j \exp[i(\omega t + \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} + \rho_j)]$$

où \mathbf{A} dépend de l'angle entre l'onde incidente et l'onde diffusée, f_j dépend de la nature chimique de l'atome (le facteur de diffusion atomique) et ρ_j dépend de la position de l'atome par rapport à la source de rayons X. \mathbf{K} est le vecteur d'onde de l'onde diffusée, qui a la même norme que \mathbf{K}_0 ; si l'on a un détecteur ponctuel, on ne s'intéresse qu'à l'onde entrant dans le détecteur, la direction de \mathbf{K} est donc l'axe échantillon-détecteur.

Pour un point de référence O , de phase ρ_O :

$$\rho_j = \rho_O + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j$$

Le vecteur de diffusion $\mathbf{Q} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0$, \mathbf{r}_j est le vecteur position de l'atome j par rapport à l'origine O . En fixant $\rho_O = 0$, l'intensité diffractée dans une direction \mathbf{K} par un cristallite, est la somme des ondes diffusées par tous les atomes du cristallite.

Considérons les atomes présents dans une seule maille cristalline. La somme des ondes diffractées par les atomes de cette maille vaut :

$$\phi' = A F(\mathbf{Q}) \exp[i(\omega t + \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})]$$

avec

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j \cdot \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j)$$

$F(\mathbf{Q})$ est caractéristique de la structure cristallographique et est appelé le **facteur de structure**.

La fonction de l'onde totale diffractée par le cristal est la somme des fonctions d'onde ϕ' pour chaque maille. La position de la maille j est donnée par le vecteur $\mathbf{R}_j = m \cdot \mathbf{a}_1 + n \cdot \mathbf{a}_2 + p \cdot \mathbf{a}_3$ où m , n et p sont des entiers et $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ sont les vecteurs de base de la maille. Pour une maille situé à l'origine O et de fonction d'onde ϕ'_O , la fonction d'onde diffractée par la maille située à une position \mathbf{R}_j (figure II-1) est :

$$\phi'_j = \phi'_O \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j)$$

L'intensité diffractée totale est donc : $\Psi = \sum_j \phi'_j$, soit :

$$\Psi = A' \exp[i(\omega t + \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})] F(\mathbf{Q}) L(\mathbf{Q}) \text{ avec } L(\mathbf{Q}) = \sum_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j)$$

Pour avoir le maximum de $L(\mathbf{Q})$, il faut que les rayons diffusés par les différentes mailles soient en phase, donc que leur déphasage soit le même à 2π radians près. La condition de diffraction de Laue pour avoir un maximum d'intensité est que \mathbf{Q} doit être une combinaison linéaire entière des vecteurs de la base conjuguée $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ définis par :

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1(a_2 \times a_3)} ; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_2(a_3 \times a_1)} \quad \text{et} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_3(a_1 \times a_2)}$$

avec $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$, et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ et $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$. Dans le cas où l'on prend $\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 = 1/\lambda$, il n'y a pas de facteur 2π dans la définition des vecteurs $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ et \mathbf{b}_3 on a donc $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i = 1$.

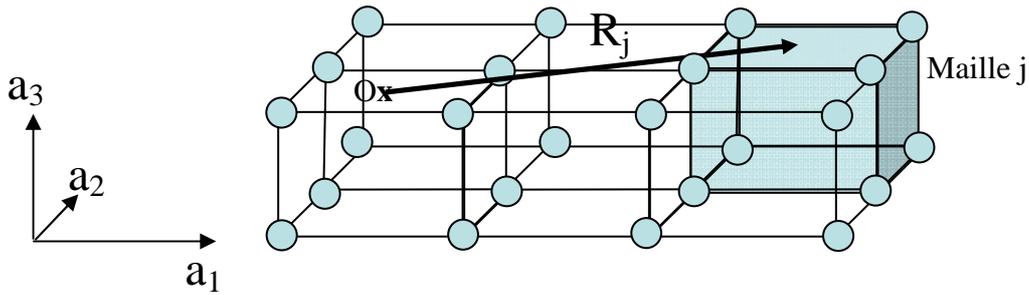


Figure. II-1 Représentation d'une translation \mathbf{R}_j de la maille contenant l'origine O à la maille j.

La condition de Laue s'écrit $\mathbf{Q} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3$ avec h , k et l des entiers appelés indices de Miller. On peut ainsi indiquer les vecteurs de diffraction donnant un maximum d'intensité par ces indices et écrire \mathbf{Q}_{hkl} . On a donc un pic de diffraction si le détecteur se trouve dans une direction $\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 + \mathbf{Q}_{hkl}$. Le facteur de structure $F(\mathbf{Q}_{hkl})$ est noté F_{hkl} .

$L(\mathbf{Q})$ dépend de la forme du cristal et de ses dimensions, il porte donc le nom de «facteur de forme» et est responsable de la forme des raies lié à la taille des cristallites. Si le cristal a des dimensions infinies, ce sont des pics de Dirac placés aux nœuds du réseau réciproque. Si le cristal a des dimensions finies, on a une petite sphère autour du nœud ; tant que l'extrémité de \mathbf{Q} est dans cette sphère, l'intensité de diffraction est non nulle.

- Loi de Bragg

Tous les atomes qui ont le même déphasage sont sur un plan atomique perpendiculaire à \mathbf{Q}_{hkl} . Ces plans sont caractérisés par leur orientation, la densité d'atomes dans chacun d'eux et le nombre de plans équivalents. Leur distance interplanaire est $d_{hkl} = [(h^2+k^2)/a^2+l^2/c^2]^{-1/2}$. Pour désigner une telle famille de plan, les indices h , k et l du vecteur \mathbf{Q}_{hkl} sont utilisés.

Les vecteurs d'onde initial et final ont comme norme : $\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 = 2\pi/\lambda$. La norme de \mathbf{Q} est donc $4\pi \sin\theta/\lambda$ (figure II-2). Le déphasage est donc $4\pi d \sin\theta/\lambda$. Il y a diffraction lorsque $n\lambda = 2d \sin\theta$, avec n entier ; c'est la loi de Bragg. [Warren_1969].

- Intensité intégrale

L'intensité intégrale I_{hkl} , c'est-à-dire la surface d'un pic de diffraction, correspond à l'énergie diffractée par les plans (hkl) , proportionnelle au carré de la norme de la fonction d'onde ψ . Nous devons appliquer plusieurs corrections à l'intensité intégrée I_{mes} [Parasote_1998] :

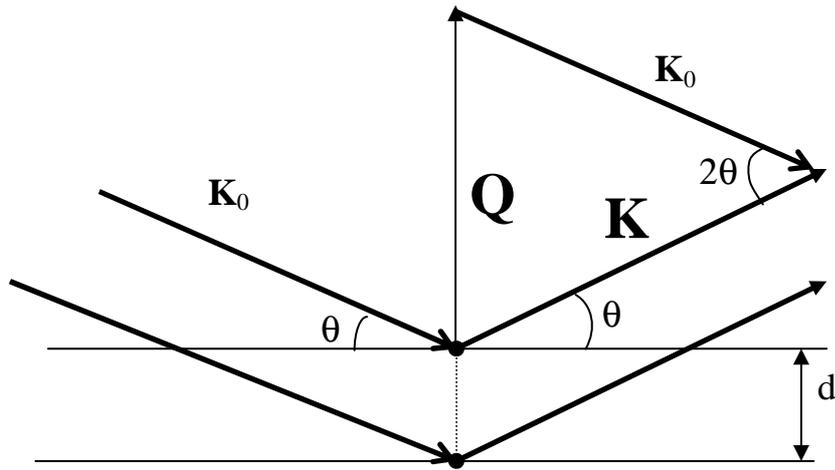


Figure II-2 : Illustration de la loi de Bragg

* **le facteur de Lorentz**, facteur multiplicatif qui exprime les largeurs du pic dans l'espace réciproque (où devrait être faite l'intégration) à partir de celles en angles : $L = \frac{1}{\sin 2\theta}$

* **le facteur de polarisation**, afin de tenir compte de la polarisation des faisceaux. A dépend de la direction de la polarisation du faisceau par rapport à la normale au plan diffractant : si on appelle $I_{//_0}$ et I_{\perp_0} les intensités des composantes du faisceau incident polarisées parallèlement et perpendiculairement au plan diffractant, une réflexion change la polarisation du faisceau de telle sorte que $\frac{I_{//_0}}{I_{\perp_0}}$ est multiplié par $\cos^2 2\theta$. Si on prend en compte les réflexions sur le monochromateur

– angle α_0 – et sur l'échantillon – angle θ – on obtient le facteur correctif :

$$P = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{I_{//_0}}{I_{\perp_0}} \cos^2 2\alpha_0 \cos^2 2\theta \right)$$
 avec $\frac{I_{//_0}}{I_{\perp_0}} = 1$ pour un faisceau non polarisé (à la sortie d'un tube classique),

* **la correction d'absorption**, due à la variation du nombre d'atomes dans le faisceau lorsque ω , l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon, change est : $A = \frac{1}{\sin \omega}$ (pour les scans les plus couramment utilisés, $\omega = \theta$, scans $\theta/2\theta$)

* **la correction de Debye-Waller** : $\beta = e^{-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2}$, dû à l'agitation thermique des atomes, où 2B est une constante appelée le facteur de Debye.

L , P et A dépendent de θ , mais comme les trois fonctions sont toujours associées, on note leur produit comme une seule fonction $LP(2\theta)$.

$$LP(2\theta) = (4L.P.A) = \left[\frac{(1 + \cos^2 2\alpha_0 \cos^2 2\theta)}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right]$$

Les valeurs de LP sont tabulées pour un monochromateur (α_0) donné. L'intensité intégrale vaut :

$$I_{hkl} = I_0 |F_{hkl}|^2 LP(\theta) \exp[-2B \sin^2 \theta / \lambda^2],$$

où I_0 est l'intensité de référence, qui dépend de l'intensité incidente, de la quantité de produit (volume diffractant) et du rendement des détecteurs. Si un pic est séparé en plusieurs pics, il faut additionner les intensités des pics. Lorsque les indices de Miller (hkl) des plans dont les pics sont au même endroit sont semblables, on parle de «multiplicité» des pics. Par exemple, pour les cristaux de structure cubique, les pics des plans (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$) et ($00\bar{1}$) sont superposés, on dit que le pic (100) a une multiplicité de 6, ces 6 plans forment une même famille notée {100}.

L'intensité intégrée d'une raie de diffraction I_{mes} doit être calculée en intégrant l'intensité diffractée dans trois dimensions de l'espace réciproque qui forment un trièdre orthonormé. Les scans $\theta/2\theta$ et «rocking-curve» (rotation de l'échantillon devant le détecteur placé au maximum du pic de diffraction) forment des trajectoires perpendiculaires dans le réseau réciproque. Dans la direction perpendiculaire, les fentes d'entrée et de sortie sont suffisamment larges pour que l'intégration soit faite par le montage expérimental. L'intensité intégrée d'une raie de diffraction I_{mes} peut donc s'exprimer comme le produit de l'aire du pic en géométrie $\theta/2\theta$ par sa largeur à mi-hauteur en «rocking-curve». On pourra ainsi comparer l'intensité des différents pics caractéristiques d'un même échantillon et calculer des grandeurs comme le paramètre d'ordre ou la proportion de grains dont la direction de croissance est selon une direction donnée :

$$I_{mes} = A_{\theta/2\theta} \cdot \Delta\theta_{rc}$$

où $A_{\theta/2\theta}$ est la surface du pic en géométrie $\theta/2\theta$ et $\Delta\theta_{rc}$ la largeur de la rocking curve.

b- Notion d'ordre à longue distance

Pour quantifier l'ordre dans ces alliages, on considère un alliage binaire A_xB_{1-x} avec deux sous réseaux α et β . Dans le cas d'un ordre parfait et d'une composition stoechiométrique, les atomes A occupent le sous-réseau α et les atomes B le sous réseau β . Soient C_α et C_β respectivement la probabilité de trouver un atome A sur un site α et la probabilité de trouver un atome B sur le site β , x_A et x_B respectivement la fraction d'atome A et la fraction d'atome B tel que $x_A + x_B = 1$, y_α et y_β respectivement la fraction de site α et de site β tel que $y_\alpha + y_\beta = 1$. Le paramètre d'ordre à longue distance est S tel que :

$$S = (C_\alpha - x_A) / y_\beta$$

Le paramètre S est nul dans le cas d'un désordre complet, c'est-à-dire si les atomes sont disposés de manière complètement aléatoire, et est égal à 1 dans le cas d'un ordre parfait. Ce dernier n'est possible que si la composition est stoechiométrique, pour une composition non-stoechiométrique, le paramètre d'ordre est toujours inférieur à 1.

Pics de surstructure et pics fondamentaux

En se basant sur la description de la phase $L1_0$ sous la forme d'une succession de plans purs le long de la direction [001] (ces deux types de plans sont les deux sous réseaux), les contributions au facteur de structure des plans α et β s'écrivent respectivement :

$$F_\alpha = \sum_{\alpha} [C_\alpha f_A + (1 - C_\alpha) f_B] \exp(2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\alpha)$$

$$F_\beta = \sum_{\beta} [C_\beta f_B + (1 - C_\beta) f_A] \exp(2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\beta)$$

et $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} = hx + ky + lz$, avec $\mathbf{r} = (xyz)_\alpha$ la position de l'atome sur le site α (ou le site β) et $\mathbf{Q} = (hkl)$ le vecteur de diffusion où est faite la mesure.

Le facteur de structure peut être écrit comme étant la somme des deux termes :

$$F = F_\alpha + F_\beta.$$

Pour une structure de type $L1_0$, les atomes du motif de base du sous réseau β sont $\{000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$ alors que pour α ce sont $\{\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$. Le peigne à 3D dû à la périodicité du réseau cubique sous-jacent est donc multiplié par un terme de forme F' où la somme est faite sur ces atomes du motif de base :

$$F' = [C_\alpha f_A + (1 - C_\alpha) f_B] (\exp(2\pi i (h+l)/2) + \exp(2\pi i (k+l)/2)) \\ + [C_\beta f_B + (1 - C_\beta) f_A] (1 + \exp(2\pi i (k+h)/2))$$

Si $h+k$ et $k+l$ sont des nombres pairs (h, k et l de même parité), les pics correspondants sont des pics fondamentaux. Si $h+k$ est un nombre pair et $k+l$ est un nombre impair (l de parité différente de h et k), les pics correspondant sont des pics de surstructure. Si $h+k$ est un nombre impair (h et k de parité différente), le pic est éteint.

Les pics 111, 200, 002, 220, 311, 222 et 400... sont par conséquent des pics fondamentaux alors que les pics 001, 110, 201... sont des pics de surstructure du variant z de la phase $L1_0$ et 100, 102... sont éteints.

Dans la structure $L1_0$, le facteur de structure des pics fondamentaux (F_F) est la somme des facteurs de structure des deux plans successifs, tandis que le facteur de structure des pics de surstructure (F_S) traduit le contraste entre ces plans. On obtient :

$$F_S = 2S(f_B - f_A). \\ F_F = 4[x_B f_B + (1 - x_B) f_A]$$

c- Appareillage utilisé

Nous avons effectué les expériences de diffraction de rayons X à température ambiante sur deux diffractomètres différents, réflectomètre Siemens D500 et réflectomètre Philips Xpert. Tous les détails techniques de ces montages expérimentaux ont déjà été présentés ailleurs [Michel_1995 ; Parasote_1998 et Ersen_2001]. Je me limiterai donc aux aspects non encore décrits.

**** Le diffractomètre D500 Siemens***

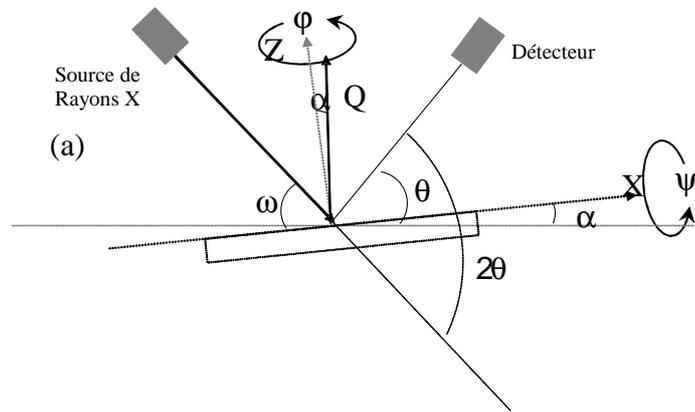
La totalité des expériences de diffraction des rayons X aux grands angles ont été réalisées sur le diffractomètre Siemens D500. Un schéma de principe du montage expérimental est donné dans la figure II- 3.

La source utilisée pour le D500 est une anticathode de Co à distance focale longue, équipée d'un monochromateur à un cristal de quartz qui présente l'avantage de délivrer un flux important et un faisceau parallèle et monochromatique de longueur d'onde $\lambda=1.789 \text{ \AA}$ (CoK $_{\alpha}$). Le goniomètre porte-échantillon possède trois degrés de liberté en rotation (φ , ψ , ω). Le mouvement " ω " (rocking curve) est dans le plan de diffraction vertical déterminé par la source et le détecteur. Ce mouvement, actionné par un moteur pas à pas commandé par un système informatique, permet l'obtention des spectres de diffraction. L'axe de rotation du mouvement φ est dans le plan de diffraction, confondu avec la normale à la surface de l'échantillon. Cette rotation permet de rechercher une direction particulière de la surface en géométrie asymétrique. Le mouvement ψ , dont l'axe de rotation horizontal est contenu dans la surface de l'échantillon et le plan de diffusion, permet de corriger les défauts de parallélisme entre la surface étudiée et le porte-échantillon. Le logiciel de pilotage du goniomètre ne permettant pas de faire varier ces deux derniers angles, nous avons été contraints de le faire manuellement avec un porte-échantillon adapté (figure II-3b et c).

Le détecteur est un compteur proportionnel dont la position est déterminée par l'angle 2θ qui le sépare du faisceau incident. Le choix de la largeur de la fente devant le détecteur est un compromis entre la résolution expérimentale et la statistique sur l'intensité mesurée.

d- Description des géométries utilisées

Toutes les géométries présentées et les procédures de réglage utilisées par la suite ont été explicitées et détaillées dans les thèses effectuées au laboratoire [Michel_1995], la figure II-3a montre la configuration de diffraction en géométrie asymétrique avec un faisceau incident formant un angle ω avec la surface de l'échantillon et 2θ avec le faisceau diffusé (détecteur).



(b)

(c)

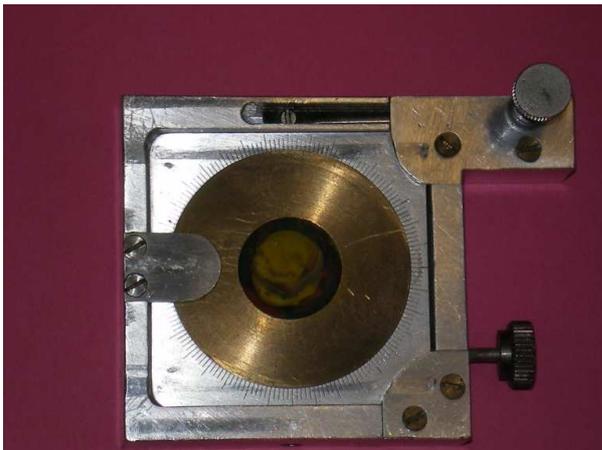


Figure II. 3: (a) Angles en diffraction asymétrique $\omega/2\theta$ dans le montage expérimental du diffractomètre D500 et vues du dessus (b) et de côté (c) du porte-échantillon pour régler manuellement ψ et ϕ . L'échantillon prend place sur la pate à modeler au centre du cercle, le bouton du bas permet de faire tourner l'échantillon dans son plan (ϕ) et celui du haut de le basculer autour d'un axe qui est vertical sur la figure b (ψ).

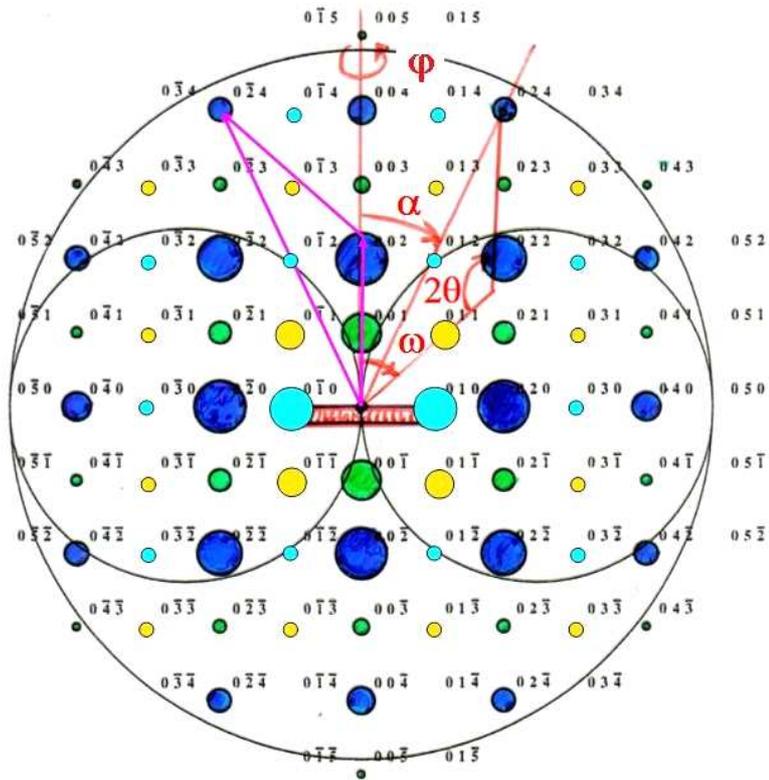


Figure II-4 : Angles dans le réseau réciproque et contours d'exclusion du montage expérimental pour des alliages de type $L1_0$ de normale $[001]$. L'intérieur des petits cercles ne sont pas accessibles. Les points en bleu-roi sont les pics fondamentaux. Les points bleus clairs, verts et jaunes correspondent aux pics de surstructure des variants x , y et z respectivement. Les indices des pics correspondent au variant z . Le rectangle rouge représente l'échantillon.

Dans le reste de cette thèse, nous adopterons les notations suivantes : les indices hkl correspondront toujours aux indices du MgO sous-jacent : l'indice l correspondant à la normale à l'échantillon. Ceci veut dire que pour le variant z , l est de parité différente de h et k , mais que pour le variant x , ce sera h et pour le variant y , ce sera k . Nous mettrons un indice pour indiquer le variant lorsque cela peut prêter à confusion. Par exemple, en faisant un spectre $\theta/2\theta$, on sonde la normale à l'échantillon, ce qui correspond aux pics $00l$ pour le variant z , $h00$ pour le variant x et $0k0$ pour le variant y . Le pic 002_z (du variant z) apparaîtra à $2\pi/c$ alors que le pic 200_x du variant x et le pic 020_y du variant Y apparaissent tout près dans le réseau réciproque à $2\pi/a$. Lorsque nous ne donnerons pas de précision, la position du pic correspondra aux indices pour le variant z .

Les pics 111 , 200 , 002 , 220 , 311 , 222 et $400\dots$ sont par conséquent des pics fondamentaux alors que les pics 001 , 110 , $201\dots$ sont des pics de surstructure du variant z de la phase $L1_0$, les pics $100 = 001_x$, $011 = 110_x$, $102 = 201_x \dots$ sont des pics de surstructure du variant x de la phase $L1_0$ et les pics $010 = 001_y$, $101 = 110_y$, $012 = 201_y \dots$ sont des pics de surstructure du variant y de la phase $L1_0$.

L'angle entre la normale à l'échantillon et le vecteur de diffusion α est égal à $\theta - \omega$. Les pics 001, 002, 003 et 004 sont recherchés dans la géométrie symétrique $\theta/2\theta$ ($\omega = \theta$, $\alpha = 0$), c'est-à-dire avec le vecteur de diffraction suivant la normale à l'échantillon. Les spectres obtenus constituent l'analyse de base des échantillons, car ils donnent accès à la longueur de cohérence le long de l'axe de croissance (l'épaisseur pour laquelle les positions atomiques sont corrélées et où la diffraction s'effectue de manière cohérente) et informent sur le paramètre de réseau moyen suivant l'axe de croissance et sur le paramètre d'ordre du variant z de la phase $L1_0$.

Deux paramètres limitent le nombre de pics de diffraction accessibles: d'une part, la longueur d'onde des rayons X donne la limite supérieure de $\|Q\|$, d'autre part, le diffractomètre étant utilisé en réflexion (l'échantillon est trop épais pour permettre une étude en transmission), les angles d'incidence ω et d'émergence ε (angle entre le faisceau diffusé et l'échantillon) doivent être compris entre 0 et π . En prenant les valeurs limites de ε et de ω , on trouve les équations de deux cercles (figure II-4). Les vecteurs \vec{Q} à l'intérieur de ces deux cercles ne sont accessibles qu'en transmission. Dans la géométrie appelée "rocking-curve", on repère la position angulaire d'un pic de diffraction sur le balayage $\theta/2\theta$, puis on place le détecteur à la position angulaire correspondante. L'échantillon pivote en ω autour de la position moyenne (maximum du pic obtenu). On obtient ainsi des renseignements sur la longueur de cohérence latérale et la mosaïcité.

Les pics 203 et 023 qui donnent accès au paramètre de maille dans le plan de l'échantillon sont ensuite recherchés dans une géométrie asymétrique. Cette géométrie est utilisée pour étudier la structure cristalline des échantillons dans les couches et évaluer les contraintes. Le vecteur de diffraction présente une composante non nulle dans le plan de croissance et la "rocking curve" n'est plus centrée sur la normale à l'échantillon. La direction cristallographique recherchée est amenée dans le plan de diffraction grâce à la rotation ϕ autour de la normale à l'échantillon. Le paramètre a est déduit de la position de ces pics en $\theta/2\theta$ et de la relation : $d_{203} = (4/a^2 + 9/c^2)^{-1/2}$.

Dans cette même position, les pics $102 = 201_x$ et $012 = 201_y$ sont recherchés en rocking curve car leur présence renseigne sur la présence des variants x et y de la phase $L1_0$. L'intensité théorique des deux pics étant semblables d'après les tables PDF et le pic 203 ayant une intensité maximale de l'ordre de 50 coups alors qu'un pic de plus de 2 coups est visible, on en déduit que si on ne détecte pas les pics 102 et 012, cela signifie que les variants x et y représentent moins de 4% du volume de l'échantillon environ.

II-1-2. Réflectométrie des rayons X. Mesure des épaisseurs et des rugosités

Il existe plusieurs formes d'imperfections dans les couches métalliques. Les imperfections macroscopiques correspondent essentiellement aux variations d'épaisseur des couches et aux défauts localisés à l'interface entre deux couches et n'interviennent qu'aux petits angles. La théorie cinématique n'est plus valable dans ce cas. En revanche, il y a deux approches théoriques de la réflectivité, l'approche dynamique et l'approche optique [Daillant_1999]. L'approche dynamique intègre les interférences entre les faisceaux diffractés [Sinha_1988]

Dans l'approche optique, les couches sont considérées comme des milieux homogènes, de densité électronique constante. Ce type d'approche convient pour expliquer les franges d'interférence (franges de Kiessig), qui permettent de déterminer l'épaisseur de chaque couche et d'estimer la rugosité de la surface et des interfaces. Les mesures de diffraction aux petits angles ont été effectuées sur le réflectomètre Philips. La source de rayons X utilise l'émission K_{α} du Cu ($\lambda=1.54\text{\AA}$).

Les réglages et la géométrie expérimentale sont équivalents à ceux utilisés pour les grands angles. Cependant, le réglage du diffractomètre est plus délicat à réaliser et le positionnement de l'échantillon dans le plan de diffraction plus critique. De plus, il est nécessaire de vérifier que l'échantillon est suffisamment plan : les «rocking-curves» ne doivent pas être plus larges que la divergence du faisceau incident en 2θ .

Un programme de simulation développé par H. Fischer [Fischer_1997] a été utilisé afin d'évaluer l'épaisseur et la rugosité des couches. La précision est d'autant plus grande que le contraste entre les densités électroniques de couches voisines est important.

II-1-3. Microscopie électronique en transmission

Le principe de la microscopie électronique en transmission repose sur la formation d'un contraste de phase entre les électrons de haute énergie qui interagissent avec des potentiels atomiques différents. La microscopie électronique est complémentaire de la diffraction des rayons X, car elle constitue une étude très localisée des couches (à une échelle allant de quelques micromètres à quelques dizaines d'angströms en haute résolution), dans le réseau direct et aussi dans le réseau réciproque, mettant l'accent sur les défauts ponctuels. Elle permet de visualiser les couches en vue de dessus (vue plane) ou en vue de côté (vue transverse) et de déterminer la distribution des

orientations des grains cristallins et les phases présentes, les relations d'épitaxie et les contraintes, l'épaisseur et l'uniformité des couches déposées, la qualité de l'interface, les défauts cristallins.

La préparation des lames minces et l'observation au microscope ont été réalisées par C. Ulhaq-Bouillet. Le microscope Topcon et la préparation des lames sont décrits dans la thèse d'A. Michel [Michel_1995].

II-2. Mesure de la résistance en fonction de la température et du temps

La résistivité est fonction de la température parce que le remplissage des états de phonons augmente considérablement avec la température, mais aussi car c'est une grandeur physique sensible à l'état d'ordre chimique et au magnétisme dans les matériaux. Nous avons fait des mesures de résistance en fonction de la température et du temps des alliages ternaires $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$ pour accéder à différentes informations comme par exemple la température de transition magnétique, inaccessible par SQUID pour des températures supérieures à 400 K. Ces mesures nous ont aussi permis d'étudier la relaxation de l'ordre atomique dans ces alliages et d'en déterminer l'énergie d'activation.

Le dispositif de mesure est composé d'un four (pouvant aller jusqu'à 1250°C) muni d'un tube en acier réfractaire relié à un groupe de pompage primaire et secondaire ; le vide se maintient à quelques 10^{-7} mm-Hg.

L'échantillon est placé au bout d'une canne de mesure entre deux pièces de stéatite qui jouent le rôle de volant thermique et d'isolant électrique. Un thermocouple est en contact thermique avec la stéatite et permet la mesure de la température de l'échantillon. Ce dernier est traversé par un courant stabilisé et relié à un amplificateur de tension. Un programme nous permet de mesurer en temps réel la résistance, la température et le temps. Au début, une mesure est faite toutes les cinq secondes et le temps entre deux augmente avec le nombre de points d'acquisition, au bout de 24h, la différence de temps entre deux mesures est d'environ 40 secondes.

La mesure de la résistance se fait par une méthode à quatre points classiques comme représenté sur la figure II-5. L'échantillon ($100\mu\text{m} \times 1\text{mm} \times 1-2\text{cm}$) est muni de prises de potentiel terminées par des pattes de même alliage soudées par point afin d'éviter la pollution de la partie active de l'échantillon par diffusion. La tension aux bornes de l'échantillon est comparée à celle aux bornes d'une résistance étalon (0.1, 0.01 ou 0.001 Ohm) placée dans une enceinte isolée thermiquement.

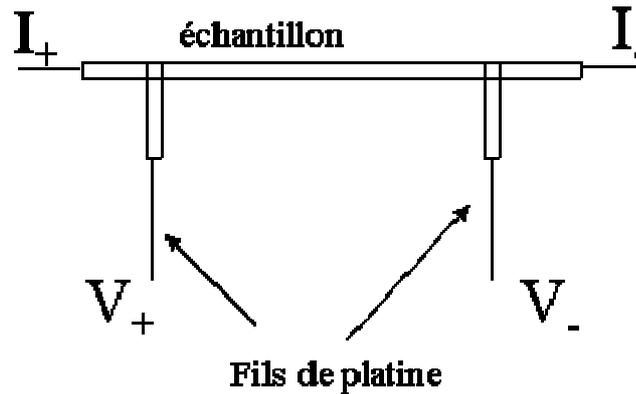


Figure II-5 : Schéma du montage de l'échantillon pour la mesure de $R = f(T, t)$

II-3. Caractérisation magnétique

II-3-1. Rappels sur la constante d'anisotropie

Dans un matériau magnétique, la direction de l'aimantation est déterminée par l'énergie d'anisotropie magnétique qui traduit la différence de l'énergie libre lorsque l'on change la direction de l'aimantation d'une direction facile (la direction énergétiquement la plus favorable) à une direction difficile (la direction énergétiquement la moins favorable). L'énergie d'anisotropie magnétique E_{MAE} est un paramètre fondamental à déterminer puisqu'elle gouverne, entre autres, l'ensemble des processus de renversement de l'aimantation dans un matériau. L'origine de l'anisotropie magnétique ne peut pas être expliquée par l'interaction d'échange (interaction des moments magnétiques proches voisins par recouvrement des orbitales électroniques) car cette dernière est invariante lorsque l'on change la direction des moments de spin globalement. Il y a donc d'autres interactions qui couplent les moments de spin au réseau : les interactions dipolaires entre moments de spin contribuent à l'anisotropie magnétique puisqu'elles dépendent de l'orientation respective des moments de spin [van Vleck_1937]. Toutefois les calculs montrent que cette contribution (qui est nulle dans un système de symétrie cubique) est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que les valeurs expérimentales de l'énergie d'anisotropie magnétique mesurées dans les matériaux ferromagnétiques [van Vleck_1937]. Les interactions dipolaires, même si elles ne couplent que peu ou pas les moments de spin au réseau cristallin, agissent toutefois à longue portée et sont responsables de l'énergie d'anisotropie de forme ou magnétostatique. Cette énergie,

proportionnelle au carré de l'aimantation, traduit l'interaction entre l'aimantation \mathbf{M} et le champ démagnétisant (le champ créé par la distribution de charges magnétiques fictives en volume $\rho = -4\pi\nabla \cdot \mathbf{M}$ et en surface $\sigma = 4\pi \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}$, où \mathbf{n} représente la normale à la surface). Dans le cas d'un volume uniformément aimanté $\rho = 0$, et le champ démagnétisant se réduit donc à un champ créé par des charges magnétiques fictives superficielles. Par analogie avec les charges électrostatiques, on trouve, pour un film mince uniformément aimanté, que l'énergie d'anisotropie de forme est simplement $-2\pi\mathbf{M}^2$ (cgs) par unité de volume.

On voit donc que l'amplitude de l'énergie d'anisotropie de forme dépend directement de la forme de l'échantillon mais en aucun cas des symétries propres à la structure cristalline.

Il est montré dans la littérature [Bozorth_1936 ; Bozorth_1937] que l'énergie libre par unité de volume dans un crystal cubique dépend de trois termes qui sont fonction des cosinus directeur α_1 , α_2 et α_3 selon :

$$E = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$

L'énergie d'anisotropie s'écrit au premier ordre:

$$E_{MAE} = K_U \sin^2 \theta$$

où θ est l'angle entre la direction de facile aimantation et la direction de l'aimantation et K_U la constante d'anisotropie magnétocristalline de volume.

Dans une étude expérimentale de l'anisotropie, la quantité mesurée est donc généralement une constante volumique effective K_V^{eff} , donnée par

$$K_V^{eff} = K_U - 2\pi M_S^2$$

dont le signe détermine le type d'aimantation préférentielle à l'équilibre :

- Si $K_V^{eff} > 0$: $\theta = 0$ à l'équilibre $\Rightarrow \mathbf{M} // \text{Oz}$: l'aimantation est perpendiculaire au plan de la couche.

- Si $K_V^{eff} < 0$: $\theta = \pi/2$ à l'équilibre $\Rightarrow \mathbf{M} \perp \text{Oz}$: l'aimantation est dans le plan de la couche.

En présence d'un champ magnétique extérieur \vec{H}_0 , la direction d'équilibre de l'aimantation est celle qui minimise l'énergie totale :

$$E = E_{MAE} - \vec{M} \cdot \vec{H}_0 = E_{MAE} - MH_0 \cos(\vec{M}, \vec{H}_0)$$

Afin d'estimer la valeur de K_v^{eff} , nous calculons tout d'abord le travail nécessaire pour aimanter la couche mince à partir de l'état désaimanté ($M = 0$) jusqu'à la saturation ($M = M_S$), et ceci dans les deux géométries (avec le champ magnétique appliqué dans le plan de la couche mince et perpendiculairement à celui-ci). Ainsi pour augmenter l'aimantation de \vec{M} à $\vec{M} + d\vec{M}$ sous l'action d'un champ magnétique \vec{H} , le travail par unité de volume est $dW = \vec{H} \cdot d\vec{M}$. Le travail total correspond à l'aire entre l'axe des ordonnées et la courbe d'aimantation selon \vec{H} .

Dans le cas des alliages magnétiques anisotropes, l'énergie d'anisotropie effective est donnée par l'aire compris entre les courbes d'aimantation obtenues en champ parallèle et perpendiculaire.

Pour avoir accès aux grandeurs magnétiques, plusieurs techniques de mesure ont été utilisées. Le Magnétomètre à gradient de force alternatif (AGFM) et le magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) nous ont permis d'avoir accès au champ coercitif, à l'aimantation à la rémanence, à l'aimantation à la saturation et de déterminer l'énergie d'anisotropie uniaxiale. Pour l'observation des domaines magnétiques, des images de microscopie à force magnétique ont été faites. Des mesures de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils $L_{2,3}$ du Pt, réalisées à L'ESRF (Grenoble) et aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Ni, réalisées à SLS (Suisse), ont permis de calculer les moments magnétiques orbitaux et de spin. Enfin, la mesure de couple magnétique permet une mesure des différentes composantes de l'anisotropie magnétique.

II-3-2. Magnétomètre à gradient de champ alternatif

Le Magnétomètre à Gradient de Champ Alternatif (AGFM) est un dispositif (figure II-6) permettant des mesures magnétiques sur des échantillons sous forme de couches minces. Son principe repose sur la détection de l'amplitude d'oscillation d'un échantillon fixé sur une sonde en quartz qui vibre dans un petit gradient de champ alternatif.

L'appareil présente une bonne sensibilité qui permet de mesurer des échantillons avec une aimantation totale pouvant descendre jusqu'à 10^{-6} emu.

Du fait de sa haute fréquence de résonance (typiquement quelques centaines de Hz) le temps d'acquisition est réduit à quelques minutes.

Les mesures peuvent être faites avec un champ parallèle ou perpendiculaire au plan des couches à une température $T = 300\text{ K}$ et avec un champ maximal de 1.3 T .

Son inconvénient est d'être très sensible aux variations thermiques et de n'accepter que des échantillons de faible masse totale et de taille approximative de $3 \times 3\text{ mm}^2$.

L'échantillon est supporté par une tige reliée à une sonde piézo-électrique et soumis d'une part à un champ magnétique continu et d'autre part à un petit gradient de champ alternatif (produit par des bobines situées de part et d'autre de l'échantillon) à la fréquence de résonance (80 à 600 Hz) de l'ensemble échantillon-tige-sonde en champ extérieur nul. L'échantillon est ainsi soumis à une force alternative proportionnelle à son propre moment magnétique dont la valeur dépend du champ continu appliqué. La variation de cette force se traduit par une modification de l'amplitude de vibration de l'échantillon que le transducteur piézo-électrique et son électronique transforment en variation de tension électrique. Le gradient de champ est suffisamment petit pour ne pas affecter de manière significative le moment de l'échantillon.

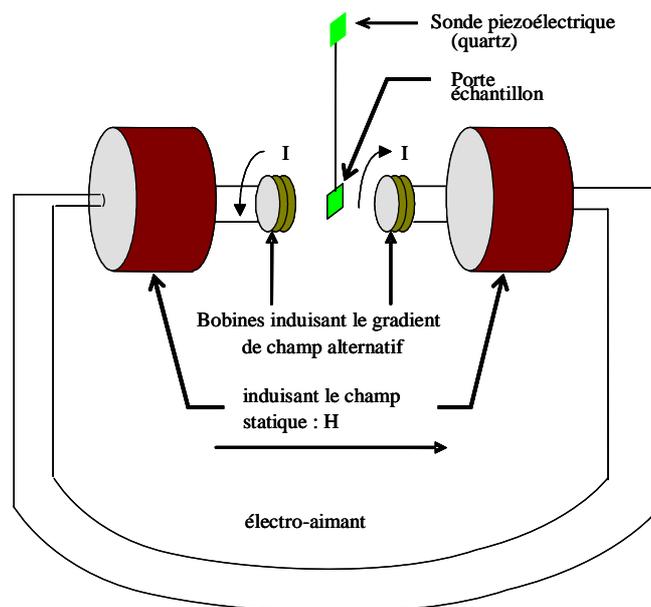


Figure II-6: Schéma du magnétomètre AGFM [ABES_2004]

En fait, il a été essentiellement utilisé pour désaimanter les échantillons avant les images MFM, car il permet de faire des cycles de champ extérieur décroissants en amplitude rapidement.

II-3-3. Magnétomètre à SQUID

Le magnétomètre à SQUID conçu par la société Quantum Design a été utilisé pour des mesures de cycles d'hystérésis avec un champ maximal de 5T et à des températures allant de 2K à 400K, ce qui nous a permis de faire des mesures de température de transition ferromagnétique-paramagnétique pour certaines compositions et de calculer l'anisotropie magnétique des couches minces magnétiques de FePt et (Fe, Ni) Pt.

Le principe général du magnétomètre à SQUID est de transformer en signal électrique la variation de flux induite par le déplacement de l'échantillon le long de l'axe d'une bobine. Le moment magnétique de l'échantillon, directement proportionnel à l'amplitude crête-à-crête de la variation de flux, est ensuite déduit de la mesure. La supraconductivité est la clé de voûte de ces appareils qui permettent de produire des champs magnétiques intenses et stables et de détecter de faibles moments magnétiques (de l'ordre de 1/1000 de quantum de flux).

Le dispositif et la procédure de mesure ont été clairement exposés dans la thèse de Véronique Parasote [Parasote_1998].

Les couches minces d'alliage que nous avons élaborées ont été déposées sur un substrat de MgO. Ce substrat est diamagnétique (susceptibilité de l'ordre de 10^{-5}), cependant le rapport des épaisseurs entre le substrat ($0.5 \text{ mm} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$) et la couche ($50 \text{ nm} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$) rend nécessaire de tenir compte de sa présence lors de l'exploitation des données. Pour les deux types de mesure, l'aimantation de la couche est déduite de la mesure de l'aimantation globale par soustraction de la contribution du substrat déduite dans des configurations où l'aimantation de la couche est saturée. A température ambiante le signal dû au MgO est bien linéaire. Ce n'est pas le cas à basse température du fait sans doute d'impuretés magnétiques présentes dans les substrats.

II-3-4. Microscope à force magnétique

Le microscope à force magnétique est un microscope qui appartient à la famille des microscopies en champ proche, dont le modèle est le microscope à effet tunnel (STM), le premier microscope en champ proche historiquement. Inventé en 1982 par G. Binnig et al [Binnig_1982], le STM a permis le développement de la physique des surfaces, en donnant des informations à l'échelle atomique dans l'espace réel. Une pointe métallique est approchée suffisamment près d'une surface conductrice (à moins d'un nanomètre) pour collecter un courant tunnel.

En 1986, Binnig et al ont réalisé le premier microscope à force atomique [Binnig_1986] où c'est la modification de la vibration de la pointe quand elle subit une force de la part des atomes de surface

qui est détectée. La microscopie à force magnétique (MFM) est une extension de la microscopie à force atomique (AFM) à la mesure des forces magnétiques exercées sur une pointe magnétique. Elle a été inventée en 1987 [Martin_1987].

a. Principe

Le principe de ce microscope est de mesurer un signal sensible à l'interaction entre une pointe et la surface d'un échantillon. La pointe est montée sur un support élastique servant de levier (figure II-7a), ayant une constante de raideur très faible (0.1-10 N/m). Lorsque la pointe est proche de la surface, la force qui agit sur elle produit une modification de la position du levier et on peut mesurer soit sa déflexion, soit la variation de sa fréquence de résonance, soit la phase de sa vibration. On distingue deux types d'approche : la microscopie de « contact », qui consiste à mettre en contact la pointe et l'échantillon et la microscopie dite de « non-contact » ou « tapping », dans laquelle la pointe frôle la surface sans la toucher. Un faisceau laser défléchi par le levier portant la pointe mesure sa position (et donc son amplitude de vibration). Un tube piézoélectrique segmenté assure le balayage en x et en y de l'échantillon et permet de piloter sa hauteur z. Les images sont usuellement acquises en 2 passages (mode lift) au même endroit de l'échantillon mais à des hauteurs de vol différentes (20-200 nm), ce qui permet de séparer les informations topographiques et magnétiques grâce à la différence de décroissance entre la force de Van der Waals et la force magnétique (figure II-7c).

Lors du premier passage, la pointe se déplace au voisinage immédiat de la surface ; elle est essentiellement soumise aux forces de Van der Waals (forces variant en $1/r^7$). Une boucle de contre-réaction pilote les mouvements verticaux du tube piézo-électrique supportant la pointe afin de conserver l'amplitude de vibration du levier constante. Le premier passage définit ainsi la topographie de la surface. Lors du deuxième passage, les mouvements verticaux du piézo-électrique enregistrés précédemment sont restitués le long de la même ligne de balayage, avec une hauteur de vol augmentée de 50 nm dans notre cas, de telle sorte que la pointe soit essentiellement soumise aux forces magnétiques (forces variant comme $1/r^4$).

Le signal détecté est relié à la fréquence de résonance du levier (entre 10 et 100 kHz), ou au déphasage entre l'excitation et la vibration forcée de la pointe qui dépend du gradient du champ de force.

Pour que la pointe soit sensible au gradient de force magnétique, elle est réalisée soit à partir d'un fil ferromagnétique [Rugar_90], soit à partir d'une pointe AFM, recouverte d'un matériau magnétique [Boef_90]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé des pointes AFM recouvertes d'un alliage magnétique CoCr (figure II-6b). L'apparition d'un gradient de force qui

agit sur la pointe a pour effet de modifier la fréquence ou la phase de l'oscillation du levier. Ce changement de la fréquence de résonance entraîne aussi une variation de l'amplitude de vibration du levier. Lors du balayage de la surface, la mesure de cette variation d'amplitude nous permet ainsi d'obtenir une cartographie du gradient de la force agissant sur la pointe et donc de la topographie de l'échantillon.

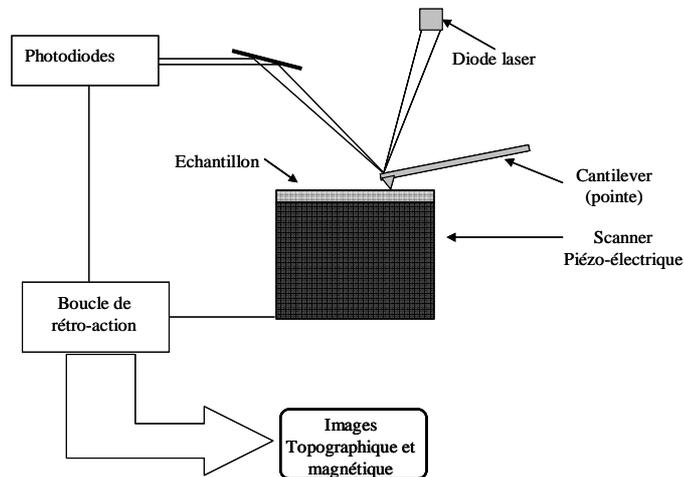


Figure II-7a: Schéma d'un microscope à force magnétique

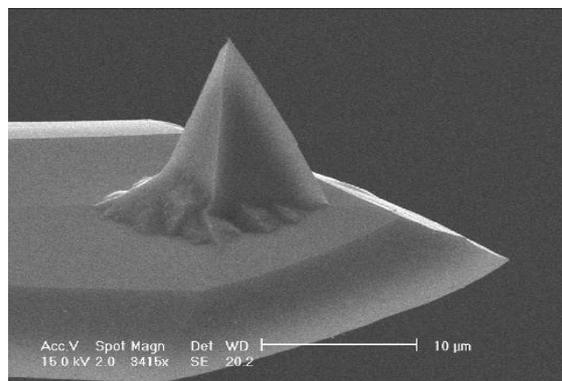


Figure II-7b: Pointe magnétique MFM recouverte de CoCr vue de côté [Thiaville_2003]

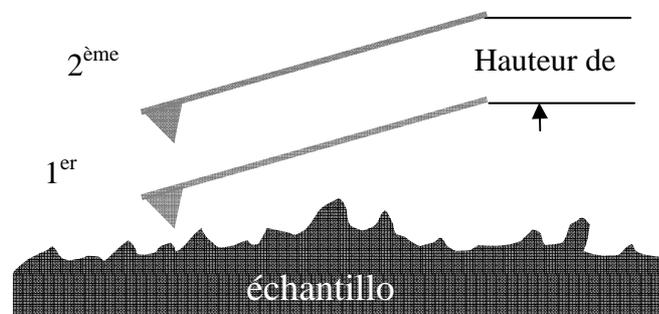


Figure II-7c: Représentation schématique du principe de fonctionnement de la technique « lift-mode »

II-3-5. Mesures du couple magnétique

La magnétométrie par mesure du couple est la technique la plus directe pour mesurer l'énergie d'anisotropie magnétique et déterminer la direction des axes d'aimantation facile et difficile d'un matériau magnétique.

L'échantillon étudié est librement suspendu à un mince fil de torsion de métal, de constante de raideur connue et placé dans un champ magnétique tournant horizontal. Dans un champ magnétique fort, l'aimantation de l'échantillon a tendance à s'aligner avec le champ et l'échantillon a tendance à tourner afin de rapprocher une direction facile de l'aimantation de la direction d'aimantation. À l'équilibre, le couple dû à l'anisotropie magnétique à déterminer est égal en amplitude et opposé en signe au couple exercé par le fil de torsion sur l'échantillon. Ce dernier est proportionnel à l'angle de rotation de la suspension, qui est lu directement par une technique optique. Les courbes de couple, ainsi enregistrées lorsque le champ magnétique externe tourne continûment, sont reliées à la dérivée de l'énergie d'anisotropie en fonction de l'angle.

La détermination précise des constantes d'anisotropie exige que le champ magnétique appliqué soit suffisamment grand pour aimanter l'échantillon à saturation et enlever toutes les parois de domaines. Les champs produits par un électro-aimant sont adéquats pour des mesures de couple sur la plupart des matériaux. Si l'échantillon a une anisotropie magnétique élevée et nécessite par conséquent un grand champ magnétique pour atteindre la saturation, une bobine supraconductrice doit être employée. Notre installation est équipée d'une bobine supraconductrice (champ maximal de 5T). Cet instrument a une sensibilité ultime de 10^{-3} dyne.cm (10^{-10} N.m) et peuvent mesurer des couples jusqu'à 1000 dyne.cm. La température de l'échantillon peut être variée de 5 à 300 K. Les mesures ont été faites à plusieurs champs différents et à la température ambiante.

La technique utilisée est décrite en détails dans la thèse d'Yves Henry préparée dans notre laboratoire [Henry_1995]. La modification essentielle par rapport à l'instrument utilisé par Y. Henry est que l'électroaimant classique a été remplacé par une bobine supraconductrice qui permet d'obtenir des champs magnétiques de 5 T. Cela implique que le cryostat (qui contient la bobine et l'hélium liquide) soit mis en rotation autour de l'échantillon (Figure II-8).

L'échantillon est pour l'instant placé dans un tube de quartz qui le protège des courants d'air et de la condensation. Dans un futur proche, un cryostat permettra de descendre sa température jusqu'à 10K. Puis, un four permettra de l'augmenter jusqu'à près de 800°C. La sensibilité de l'expérience permet de mesurer des couches magnétiques de FePt de 9 mm^2 épaisses de 50 nm. L'échantillon peut être placé verticalement (la rotation fait passer le champ magnétique de la perpendiculaire au

plan de l'échantillon à une direction dans son plan) ou horizontalement (le champ magnétique reste dans le plan, mais tourne dans celui-ci).

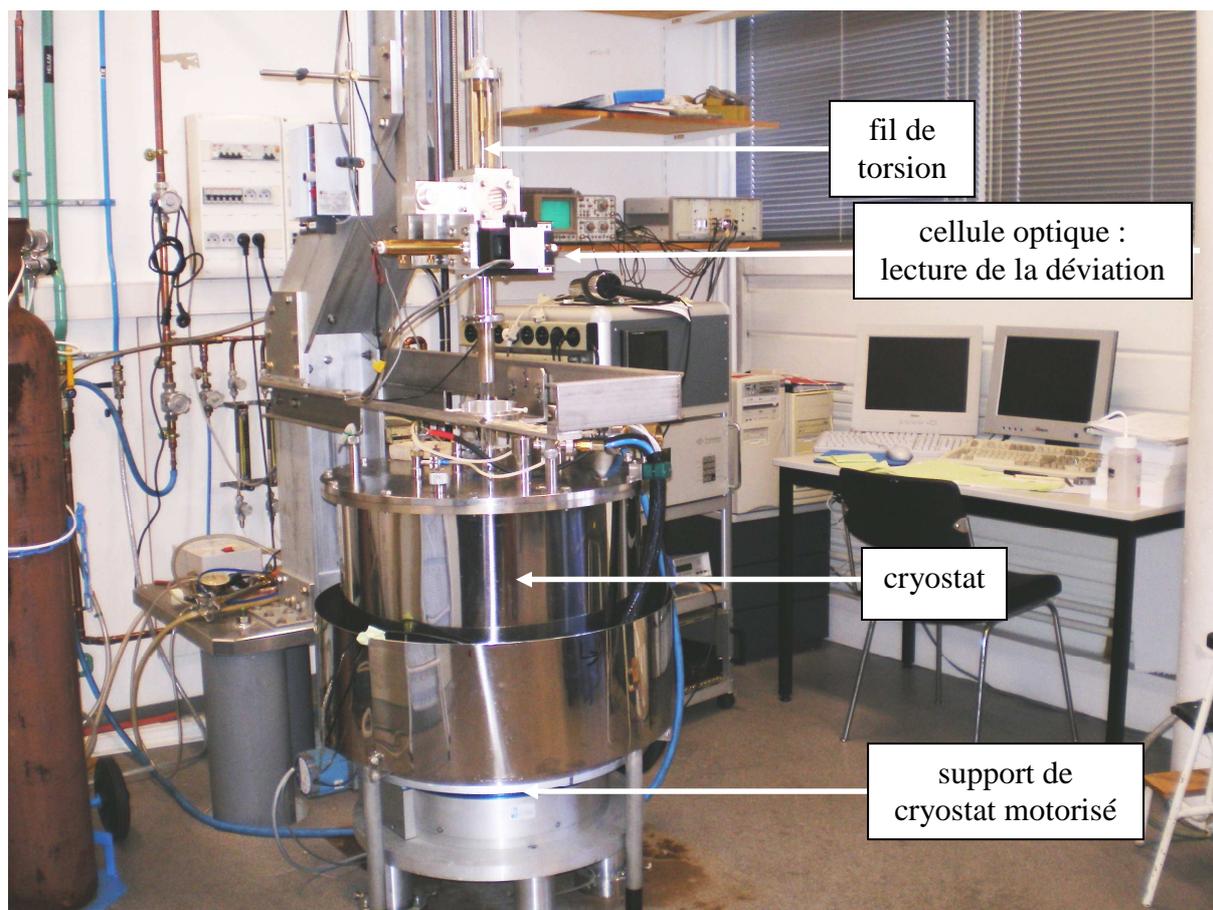


Figure II-8 : Vue générale de l'installation

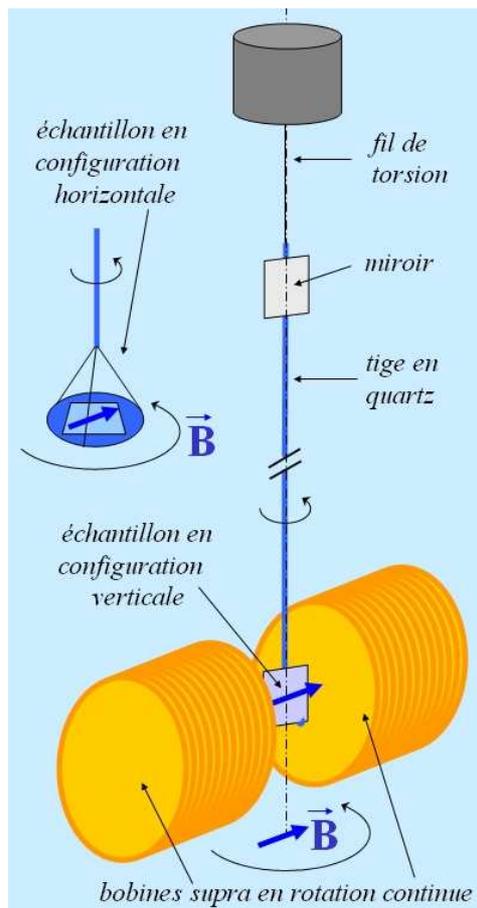


Figure II-9 : Schéma de principe de l'expérience de torque

II-3-6. Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD)

Les différentes techniques citées précédemment pour mesurer les propriétés magnétiques des matériaux ne sont sensibles qu'à l'aimantation totale du système et ne peuvent pas différencier les contributions des différents atomes d'un alliage, ou leurs moments de spin et orbital. De plus, la faible quantité de matière présente dans beaucoup d'échantillons d'intérêt technologique, comme les nanostructures magnétiques, nécessite une méthode de mesure très sensible. Une des techniques les plus performantes répondant à ces différentes exigences est le Dichroïsme Magnétique Circulaire des rayons X (XMCD).

Le XMCD est la différence, pour un matériau magnétique, entre l'absorption des rayons X polarisés circulairement à gauche et à droite. Dans l'absorption des rayons X, l'atome absorbe un photon, ce qui donne lieu à la transition d'un électron depuis un niveau de cœur vers un état vide au-dessus du niveau de Fermi. Les seuils d'absorption ont des énergies qui sont caractéristiques de l'élément. Grâce aux règles de sélection dipolaires (appelées « règles de

somme » et formulées par Thole et al [Thole_1992 ; Carra_1993]) appliquées sur les spectres d'absorption totale et de XMCD, nous pouvons obtenir les valeurs des moments orbital et de spin de l'atome sondé. Les états finaux avec des symétries différentes peuvent être sondés indépendamment en choisissant l'état initial. Ces règles seront rappelées dans la partie qui présente l'analyse des résultats.

Nous avons fait des mesures de XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du Pt dans FeNiPt_2 avec Fabrice Wilhelm. Les mesures ont été faites sur la ligne ID12 au centre européen de rayonnement synchrotron (ESRF) à Grenoble en France. Sur cette ligne, le dichroïsme magnétique circulaire ne peut être mesuré que dans la gamme d'énergie des rayons X durs (1.6-9.1 keV) qui couvre les seuils K des métaux de transition $3d$, les seuils L des terres rares, des métaux de transition $4d$ et $5d$ et les seuils M des actinides.

Nous avons très récemment (24-26 août 2007) fait des mesures aux seuils $L_{2,3}$ du Fe et du Ni dans le même échantillon sur la ligne SIM de SLS à Villingen près de Bâle avec Fabrice Scheurer, Philippe Ohresser et Jean-Louis Gallani. Cette ligne a une gamme d'énergie plus basse : 90-2000 eV. Seul l'échantillon FN31C a pu être passé car les échantillons FePt étaient recouverts d'une couche de protection de Pd qui absorbe trop les électrons (la détection se fait uniquement en courant échantillon).

Références du chapitre II

[Abes_2004] M. Abes, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (2004).

[Binnig_1982] G. Binnig, H. Rohren, Ch. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40** 178 (1982); G. Binnig, H. Rohren, Ch. Gerber, E. Weibel, Physica **109/110b** 2075 (1982); G. Binnig, H. Rohren, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49** 57 (1982).

[Binnig_1986] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930, (1986).

[Boef_90] A. J den Boef, Appl. Phys. Lett. **56** 2045 (1990).

[Bozorth_1936] R. M. Bozorth Phys. rev. **50**, 1076 (1936).

[Bozorth_1937] R. M. Bozorth, J. App. Phys. **8**, 575 (1937)

[Carra_1993] P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).

[Daillant_1999] J. Daillant, A. Gibaud. X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications. Springer (1999).

[Ersen_2001] Ovidiu Ersen Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (2001)

[Fischer_1988] H. Fischer, Habilitation à diriger les recherches, Université Joseph Fourier, Grenoble (1997).

[Henry_1995] Y. Henry, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1995).

[Martin_1987] Y. Martin, H.K. Wikramasinghe Appl. Phys. Lett. **50** 1455 (1987)

[Michel_1995] A. Michel, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1995).

[Parasote_1998] V. Parasote, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1998).

[Rugar_90] D. Rugar and P. Hansma, Physics Today **43**, 23 (1990).

[Saenz_1987] J.J. Saenz, N. Garcia, P. Grütter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H. R. Hidber, and H. J. Güntherodt, J. Appl. Phys. **62**, 4293 (1987).

[Sinha_1988] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff and H.B. Stanley, Phys. Rev. B **38** 2295, (1988).

[Thiaville_2003] A. Thiaville Ecole franco-roumaine "Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides" Brasov Roumanie 1-10 sept. 2003

[Thole_1992] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).

[Vleck_1937] J. H. van Vleck. Phys. Rev. **52**, 1178 (1937).

[Warren_1969] B.E. Warren, X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company (1969)

CHAPITRE III

Etudes des alliages massifs



III-1. Caractérisation structurale

III-1-1. Résultats des mesures de rayons X

La diffraction des rayons X aux grands angles en géométrie standard $\theta/2\theta$ nous a permis d'étudier l'évolution de la structure de nos échantillons. Une première mesure a été réalisée juste après la préparation de chaque échantillon, pour vérifier que la trempe avait bien permis d'avoir des alliages désordonnés.

Les premiers spectres de rayons X obtenus avec des échantillons de composition allant de 25% à 50% de Ni dans l'alliage ternaire (juste après préparation des échantillons), c'est-à-dire pour $x = 0,5 ; 0,75$ et 1 , seuls les pics fondamentaux existent. Un exemple est montré sur la figure III-1a. L'absence de pics de surstructure confirme l'état désordonné des échantillons obtenus après trempe. Pour des échantillons ayant 0% et 12,5% de Ni, c'est-à-dire $x = 0$ et $x = 0,25$, on observe des pics de surstructure 001 et 110. Ces échantillons ne sont donc pas complètement désordonnés. Ceci est probablement dû au fait que la température de transition ordre-désordre est très élevée ($\approx 1250^\circ\text{C}$ pour FePt), et qu'avec ces températures on a une cinétique rapide de mise en ordre, ce qui empêche la trempe de geler l'état désordonné. Après recuit dans les conditions indiquées dans le tableau I-1, on observe l'apparition des pics de surstructure 001, 110, 201 et bien d'autres montrés dans la figure III-1b. Ces pics sont caractéristiques de la structure ordonnée $L1_0$. La structure $L1_0$ étant tétragonale, la mise en ordre est aussi caractérisée par le dédoublement des pics fondamentaux, notamment les pics 200 (figure III-1c).

III-1-2. Variation du paramètre de maille avec la composition

Les spectres de diffraction des rayons X ont permis de déterminer les paramètres de réseau des cinq alliages massifs. Les paramètres de maille des échantillons ordonnés et désordonnés obtenus pour les alliages de différentes compositions sont représentés sur la figure III-2a. Pour les cinq alliages, les paramètres de maille des phases ordonnée et désordonnée sont comparables aux valeurs existant dans les tables de cristallographie [Pearson_1985] et aux valeurs obtenues par S. Shimizu et al. [Shimizu_1971].

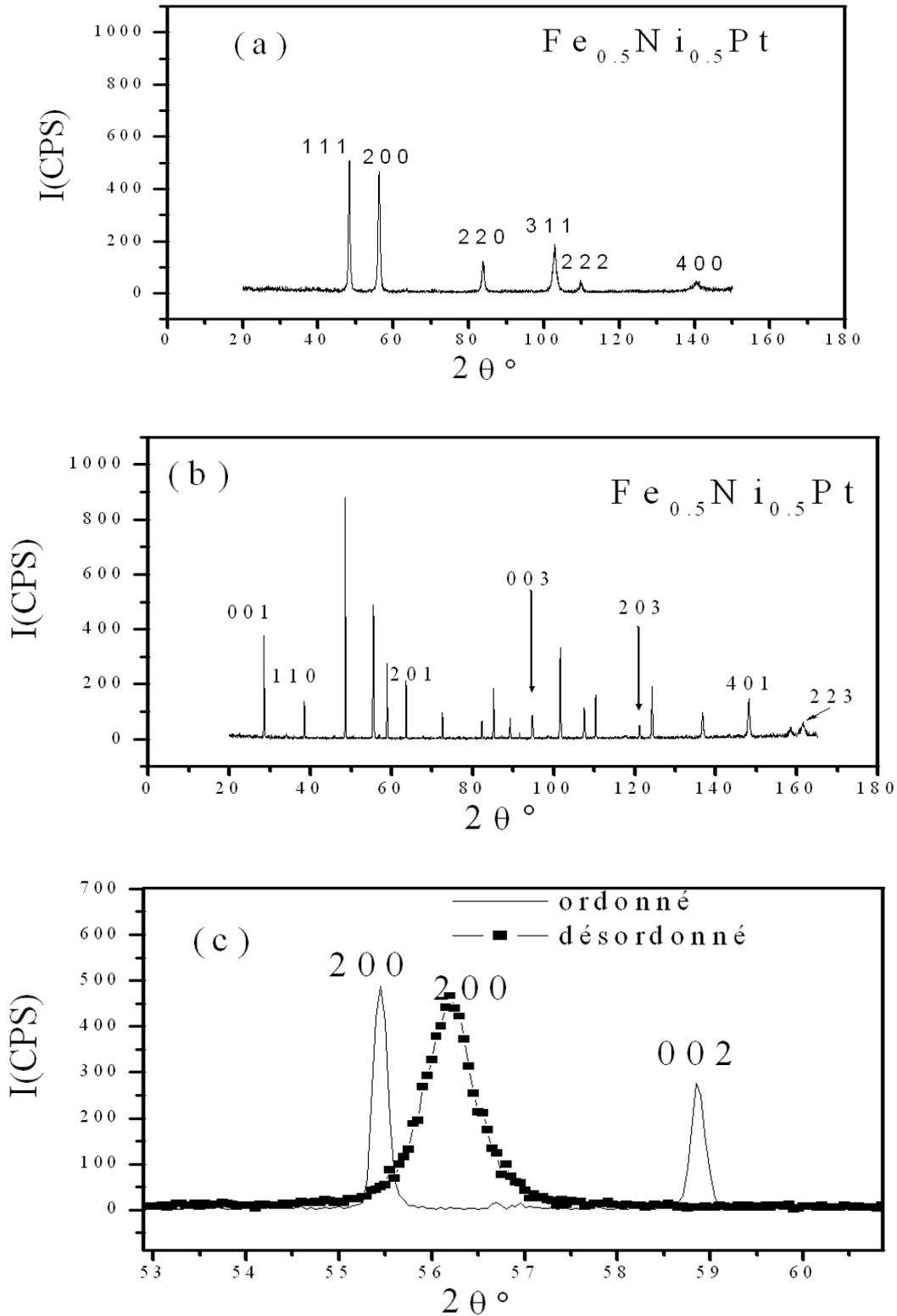


Figure III-1 : Spectres de diffraction des rayons x de l'alliage $FeNiPt_2$: (a) état désordonné, (b) état ordonné et (c) zoom de la superposition des deux montrant le dédoublement du pic 200 de l'état désordonné en pics 200 et 002 de l'état ordonné.

Nous constatons une décroissance des paramètres a , c et a_0 avec l'augmentation de la concentration en nickel : de 0,386 nm à 0,382 nm pour le paramètre a et de 0,371 nm à 0,360 nm pour le paramètre c . Les volumes des mailles passent par conséquent de 0,1436 nm²

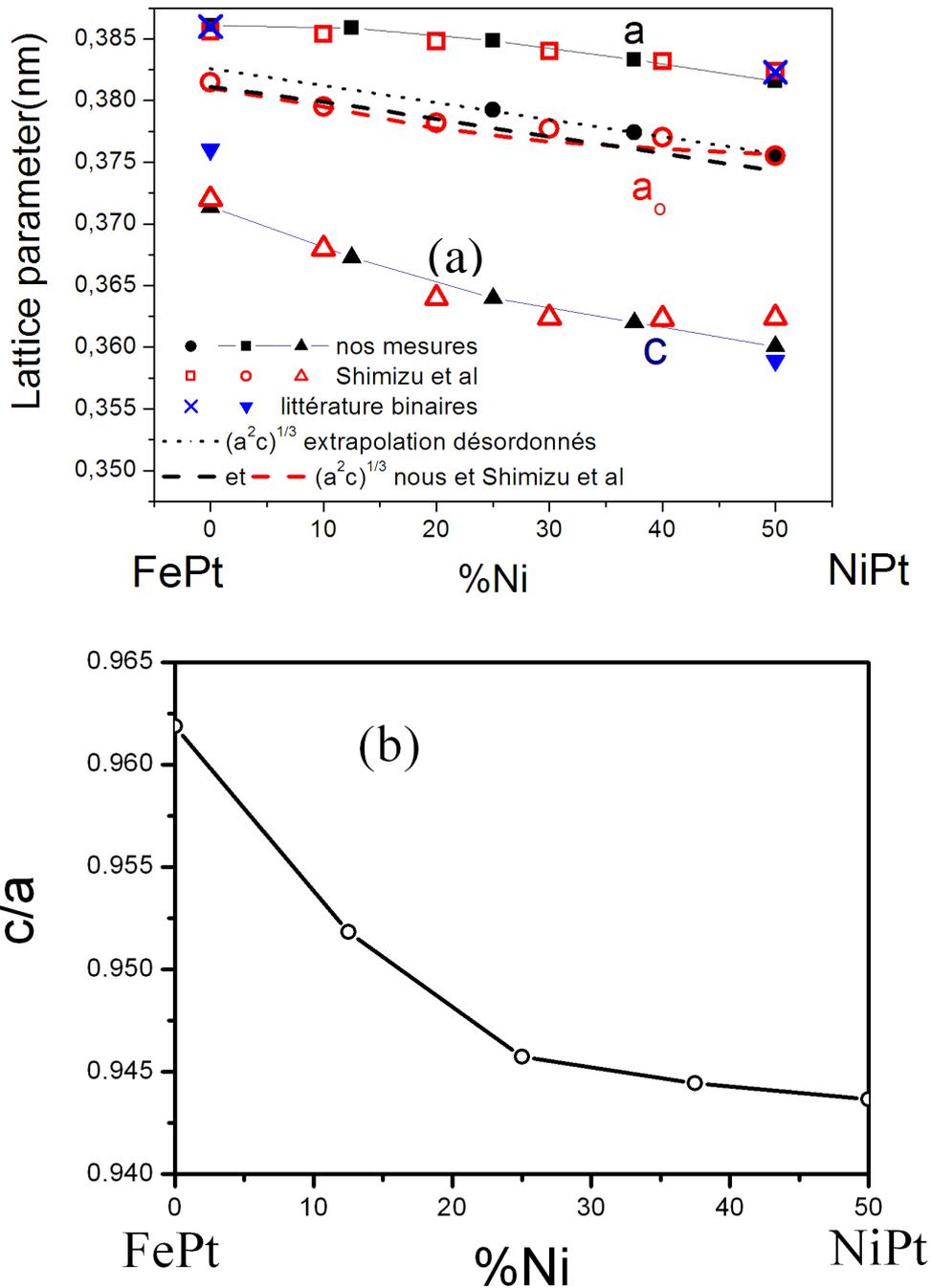


Figure III-2 : Paramètres de maille dans les alliages massifs Fe_xNi_{1-x}Pt (a) et rapport c/a dans les alliages ordonnés (b).

pour le FePt à $0,137 \text{ nm}^2$ pour le NiPt. Les rapports c/a décroissent aussi avec l'augmentation de la concentration en Ni (figure III-2b), la tétragonalisation est donc plus importante dans NiPt que dans FePt.

Nos résultats sont comparés aux résultats de S. Shimizu et al. [Shimizu_1971] et de la littérature dans les binaires [Pearson_1985; Brandes_1997] sur la figure III-2a, l'accord est très bon en général. Pour les alliages désordonnés, nous n'avons pas réussi à préparer des alliages désordonnés du côté riche en FePt, les résultats de Shimizu et al. sont en très bon accord avec les nôtres, du côté de NiPt.

Si on compare l'interpolation du paramètre a dans l'alliage désordonné au paramètre déduit d'un volume atomique constant ($(a^2c)^{1/3}$), on observe un écart constant sur toute la zone de concentration. Les valeurs de Shimizu et al. passent progressivement de la droite du désordonné à celle de l'ordonné. Nous pouvons donc soupçonner qu'ils n'ont pas réussi à préparer des alliages désordonnés et qu'ils mesurent le paramètre moyen à partir d'un pic élargi dû à la distribution d'état d'ordre dans leur alliage trempé. Comme l'article est en japonais, nous n'avons pas accès aux détails de préparation.

Les résultats dans l'état ordonné sont tous assez comparables. Cependant, nous avons atteint un état mieux ordonné dans NiPt du fait que nous connaissions les temps de relaxation dans NiPt à la suite du travail de Dahmani [Dahmani_1985].

III-2. Résistance en fonction de la température

La résistivité électrique des matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques a été le sujet de plusieurs études théoriques et expérimentales. Les résistivités des métaux de transition, des terres rares et d'une variété des composants intermétalliques présentant une transition magnétique ont été mesurées dans le domaine de température où règne l'ordre magnétique. Dans ces matériaux, une contribution significative de la résistivité dépendant de l'état magnétique du système a été observée.

Les résultats des mesures de la résistance en fonction de la température des alliages NiPt, FeNi_3Pt_4 et FeNiPt_2 sont reportés dans ce paragraphe. La résistance de ces matériaux augmente rapidement de manière parabolique avec l'augmentation de la température dans la région ferromagnétique, jusqu'à la température de Curie (température de transition

ferromagnétique-paramagnétique : T_C) au dessus de laquelle l'augmentation de la résistance devient linéaire [Cadeville_1992].

Les mesures de résistance sont un outil important pour l'étude des phénomènes physiques et microstructuraux. La résistance d'un matériau est une des grandeurs sensibles à l'état d'ordre et est facile à mesurer. Elle permet d'accéder à plusieurs informations telles que les températures de transition ordre-désordre et les températures de transitions magnétiques des alliages dans les systèmes métalliques. La technique permet aussi d'étudier les défauts tel que les lacunes et leur mobilité et d'étudier les phénomènes de séparation de phases. Ces mesures nous ont permis d'étudier la cinétique et les températures de transition de certains alliages du système Fe-Ni-Pt. Tous les échantillons utilisés dans cette étude avaient une épaisseur d'environ 150 μ m.

Les notions d'ordre à courte et à longue distance sont liées aux cinétiques de mise en ordre à courte et à longue distance. Dans ce chapitre nous ne présenterons pas des modèles théoriques élaborés pour décrire ces cinétiques dans le cas des réactions homogènes (ordre homogènes), c'est-à-dire se produisant à l'intérieur d'une seule phase (ordonnée ou désordonnée) ; ces modèles sont décrits dans les thèses de Dahmani [Dahmani_1985] ou d'Afyouni [Afyouni_1989] et les articles qui y sont cités.

Etudier les cinétiques d'ordre dans un matériau revient à étudier les mouvements des atomes dans ce matériau. Ceux-ci dépendent de la présence ou non des lacunes et des défauts dans les matériaux. Pour passer d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final (équilibres stables ou métastables correspondant à des minima d'énergie libre), il faut franchir une barrière d'énergie libre d'activation (G_A). Il existe trois cas possibles parmi les différentes manières possibles de changer de site pour un atome : échange avec une lacune, échange direct avec un voisin et déplacement à travers un espace interstitiel. De toutes ces possibilités, les études antérieures ont montré que la solution la moins coûteuse en énergie est l'échange avec une lacune [Petry_1991].

Des études de résistivité électrique dans les intermétalliques Co-Pt et Fe-Al [Leroux_1989 ; Leroux_1988; Cadeville_1992_b] ont montré que la résistivité de ces alliages peut être écrite dans le cas de faibles probabilités de diffusion des électrons (libre parcours moyen grand devant la distance interatomique) comme la somme de trois termes à l'état désordonné ou à l'état ordonné :

$$\rho_{\text{tot}}(T) = \rho_o + \rho_{\text{ph}}(T) + \rho_m(B, T)$$

ρ_0 est le terme de résistivité résiduelle ou terme de désordre atomique qui dépend de l'état d'ordre à longue distance. $\rho_{ph}(T) = A.T$ est le terme de phonon à haute température, à basse température $\rho_{ph}(T) \propto T^5$ [Kawamiya_1991], le coefficient A dépend aussi de l'ordre à longue distance et donc de la température [Cadeville_1992]. $\rho_m(B, T)$ est le terme dépendant de la diffusion magnétique, il s'annule à basse température dans l'état ferromagnétique et est constant à champ nul et dans la phase non magnétique [Pierre_1999].

III-2-1. Alliages non magnétiques

Les propriétés magnétiques de NiPt dans les deux états d'ordre (ordonné et désordonné) ont notamment été étudiées par Dahmani [Dahmani_1985]. Ces études ont montré que NiPt est non magnétique dans l'état ordonné (température de Curie extrapolée depuis la phase $L1_2$ proche de 0 K) et est paramagnétique au dessus de 100 K dans l'état désordonné (voir figure. I-3). La contribution de ρ_m est donc nulle dans cet alliage. L'une des courbes de résistance que nous avons mesurée est montrée sur la figure III-3. Sur cette courbe on constate que la température de transition ordre-désordre est d'environ 930 K comme lors des précédentes études. La courbe de retour (température décroissante) est une ligne droite, ceci est dû au fait que la relaxation du NiPt est très lente et qu'aucune mise en ordre n'est observée à la descente en température.

L. Richard et al [Richard_1996]. ont déterminé l'expression de la contribution de la diffusion des phonons à la résistivité métallique à 0 K

MC Cadeville et al [Cadeville_1992] ont fait des mesures à très basse température (4 K) qui permettent de séparer les contributions ρ_0 et $\rho_{ph}(T) = A.T$ dans NiPt. Nos résultats sont en bon accord qualitatif : température ordre désordre, pentes normalisées à la valeur au dessus de T_C .

III-2-2. Alliages magnétiques $FeNiPt_2$ et $FeNi_3Pt_4$

Jusqu'à présent il n'y a pas d'études de résistivité faites sur les alliages du système Fe-Ni-Pt à l'exception de NiPt et de FePt. Nous avons pu faire des mesures de résistance en fonction de la température et du temps des alliages suivants : $FeNiPt_2$ et $FeNi_3Pt_4$. Ces mesures n'ont pas été faites avec des concentrations en fer supérieures à 25% dans l'alliage, car la trempe n'a pas permis d'avoir des échantillons désordonnés à cause de la relaxation rapide dans ces alliages.

Les échantillons ordonnés étant fragiles, le laminage nécessaire pour avoir des échantillons fin est impossible.

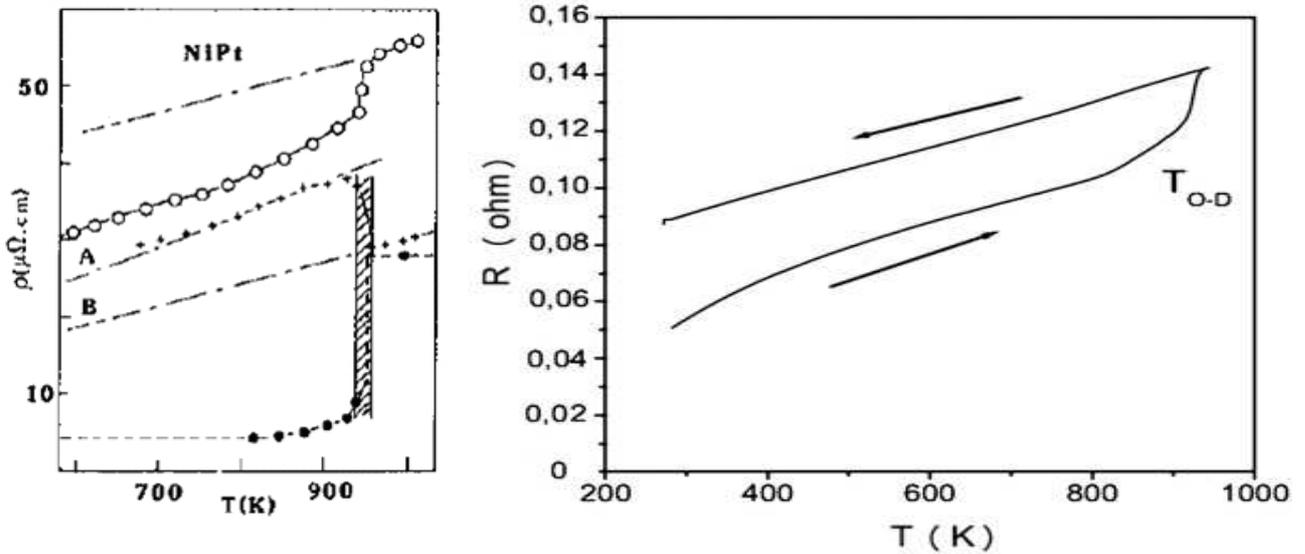


Figure III-3 : Résistance en fonction de la température de l'alliage NiPt à température croissante et décroissante. Gauche : résultat de Cadeville et al [Cadeville_1992] à haute température et à 4 K avec son analyse. Les termes dus aux phonons (+) sont déduits dans la phase ordonnée et désordonnée (les lignes mixtes sont des extrapolations). Droite : Notre mesure ; à la descente, le four a refroidi rapidement, on peut donc considérer qu'on a la pente A de la phase désordonnée. Les échelles horizontales sont semblables et les échelles verticales proportionnelles.

Pour un composé ferromagnétique, la résistivité varie dans le domaine ferromagnétique sensiblement comme le carré du moment magnétique lorsque la surface de Fermi est peu perturbée par l'ordre chimique. Quand le composé est paramagnétique, le terme $\rho_m(B, T)$ est constant à champ nul.

Les mesures sur des alliages magnétiques (FeNi_3Pt_4 et FeNiPt_2) nous ont permis de déterminer la température de transition magnétique dans les deux états d'ordre (figure III-4).

Sur la courbe de l'aller (température croissante) on observe un changement de pente à environ 500 K correspondant au passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, c'est la température de transition de l'alliage à l'état paramagnétique.

Dans la zone (b), on observe une relaxation atomique qui commence à environ 770 K avant d'atteindre un état d'équilibre à 1045 K. Sur la courbe de retour (décroissance de la température) la température de transition magnétique est de 400 K pour cet alliage à l'état

ordonné. Nous pouvons aussi constater que la température de transition ordre-désordre est de 1250 K pour FeNiPt_2 .

La courbe d'évolution de la résistance décroît à la transition ordre-désordre contrairement à la courbe de NiPt . Ce phénomène dû à la décroissance de la résistivité magnétique a aussi été constaté sur les alliages de CoPt [Cadeville_1992] et de FePd [Kozubski_2006].

III-2-3. Température de transition magnétique par mesure de résistance

Des mesures de température de transition magnétique $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$ ont été réalisées, notamment par une équipe de chercheurs japonais qui ont étudié l'évolution de l'ordre magnétique avec la concentration en Ni. Ils ont montré que la température de transition magnétique décroît avec l'augmentation du taux de Ni dans l'échantillon. Les résultats qu'ils ont obtenus sont montrés dans la figure III-5.

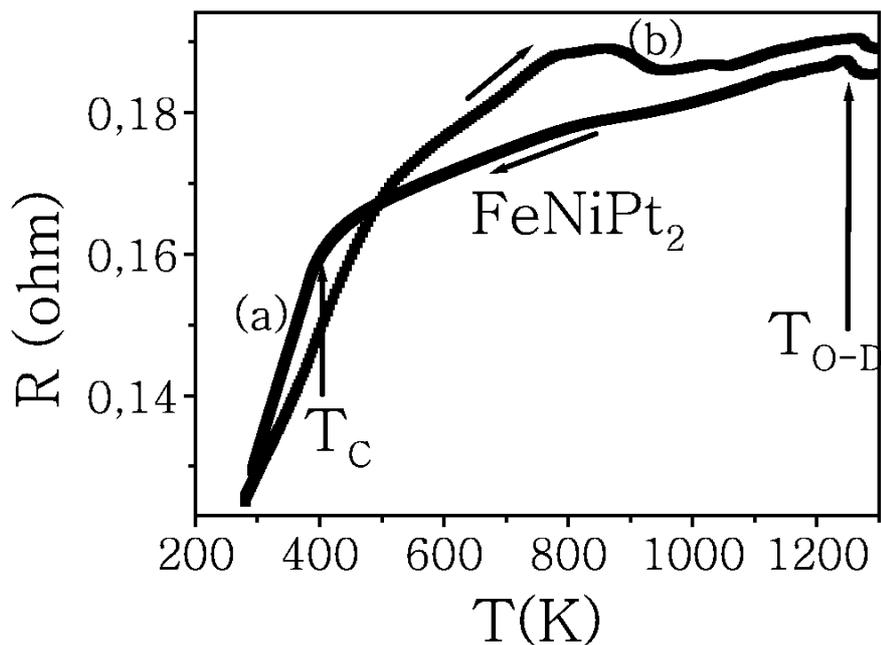


Figure III-4 : Courbe de résistance en fonction de la température du FeNiPt_2

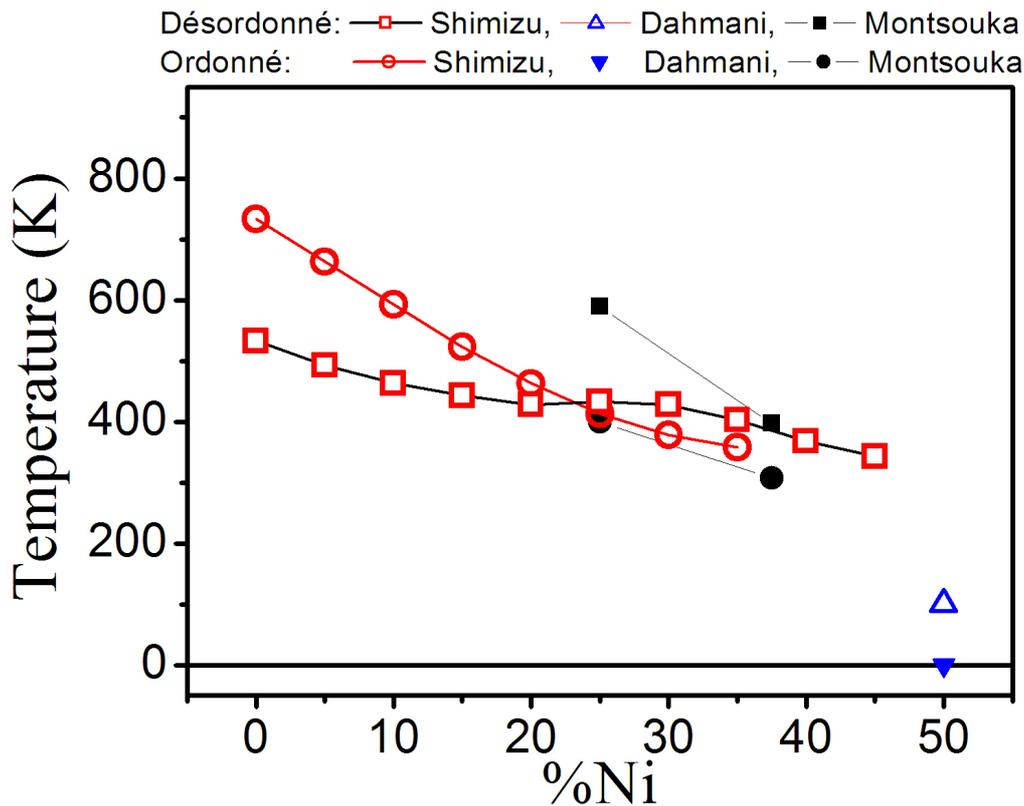


Figure III-5 Température de transition magnétique en fonction du pourcentage d'atome de Ni dans les alliages $Fe_xNi_{1-x}Pt$ ([Shimizu_1971; Dahmani_1985] et ce travail).

D'autres auteurs ont déterminé les températures de transition magnétique dans le cas du NiPt ordonné et désordonné, Dahmani et al ont obtenus 100 K pour NiPt désordonné et 0 K pour NiPt ordonné [Dahmani_1985-b].

La figure III-6 représente les différentes valeurs de température de transition obtenues. Nos valeurs sont résumées dans le tableau III. Elles sont en bon accord avec celles de Shimizu, excepté pour l'alliage désordonné $FeNiPt_2$. Pour cet alliage, nous avons vu précédemment (figure III-2) que ces auteurs n'avaient pas trempé avec succès l'alliage. Il paraît surprenant que la température de Curie des alliages ordonnés données par Shimizu et al devienne inférieure à celle de la phase ordonnée aux faibles concentrations en nickel. Le comportement des alliages désordonnés n'est donc pas bien connu dans ces ternaires désordonnés du côté de FePt.

Les valeurs dans les alliages ordonnés sont très satisfaisantes et en accord avec celles de Dahmani et de Shimizu sauf pour l'alliage le plus concentré en nickel, mais sur la figure III-2 déjà, la tétragonalité de ces alliages proches de NiPt était inférieure à celle de nos alliages, ce

qui montre que leur mise en ordre était moindre, en accord avec une température de Curie supérieure.

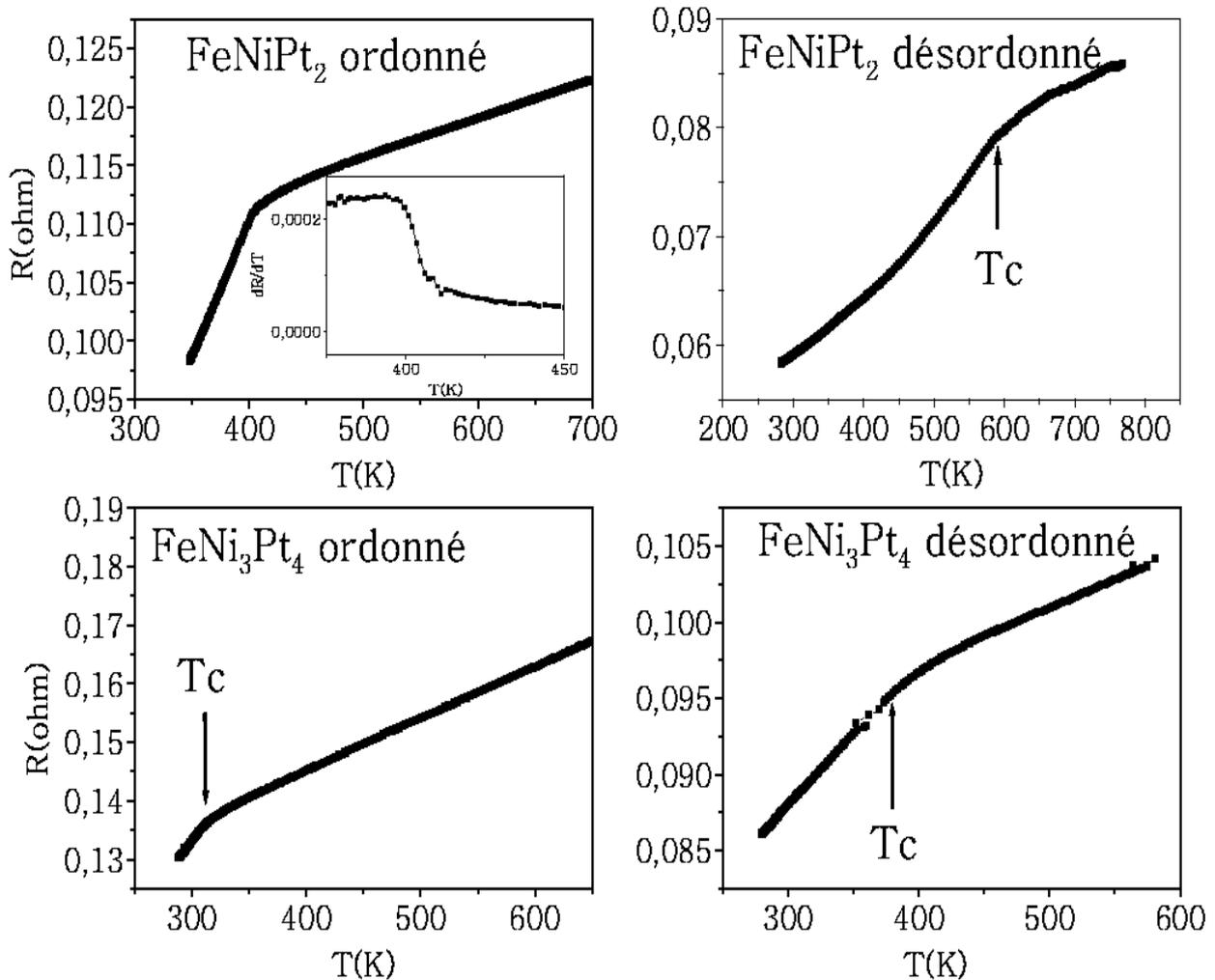


Figure III-6 : Température de transition magnétique des alliages $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}$ et $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Pt}$ obtenue par mesure de résistance électrique.

Tableau III : Tableau récapitulatif des températures de transition magnétique obtenues

Echantillon	Température de transition magnétique (K)
FeNiPt_2 désordonné	589
FeNiPt_2 ordonné	400
FeNi_3Pt_4 désordonné	397
FeNi_3Pt_4 ordonné	307

III-3. Energies d'activation et temps de relaxation des alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$.

Les mesures de résistance à température constante ont permis d'avoir accès aux temps de relaxation et par conséquent aux énergies d'activation. Toutes les mesures à température constante ont été faites à des températures supérieures à la température de transition magnétique. Nous avons considéré que la résistance est la somme de deux termes exponentiels purs :

$$\Omega(t) = \frac{R(t) - R_{eq}}{R(t=0) - R_{eq}} \approx A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) + (1 - A) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_l}\right)$$

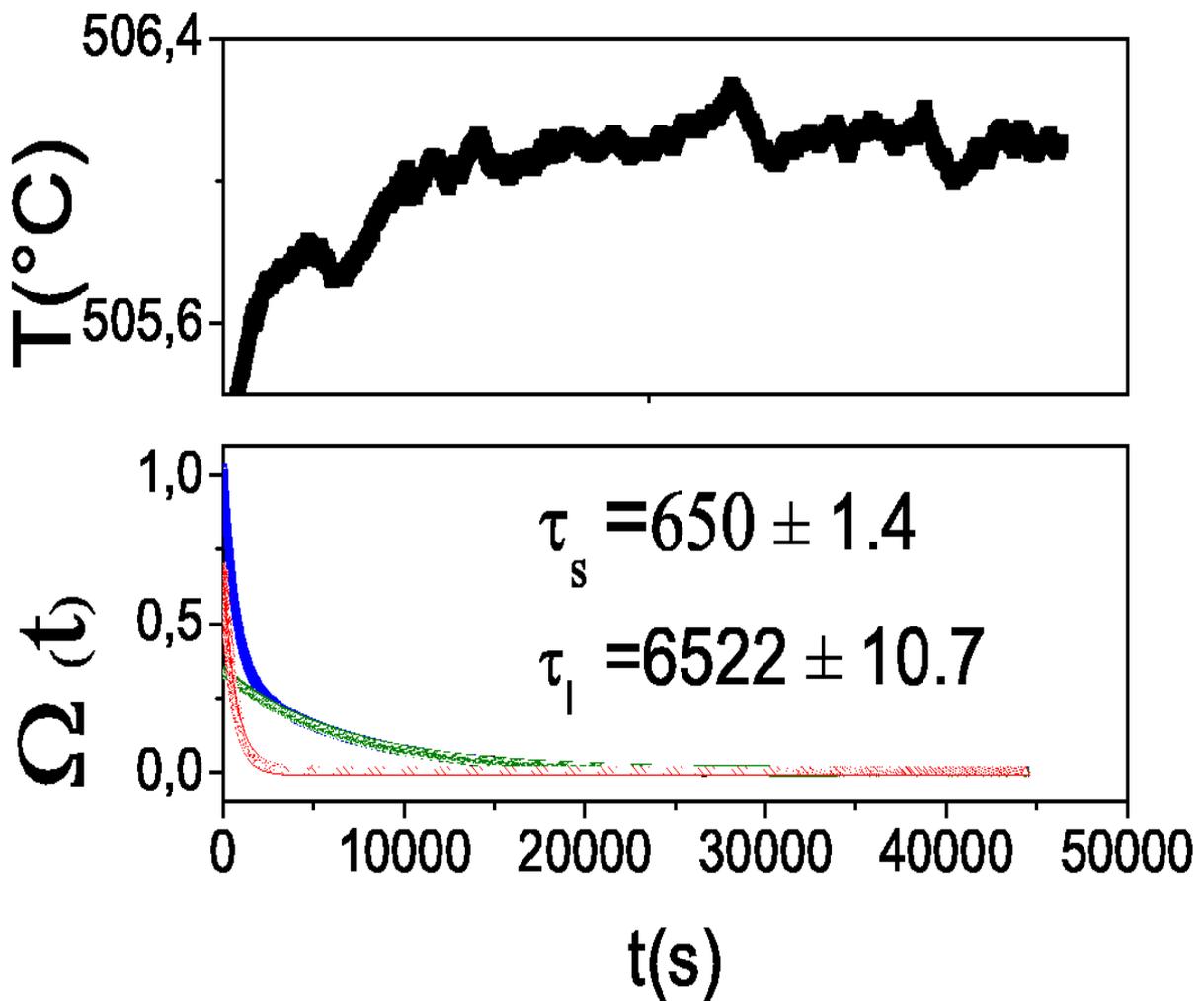


Figure III-7 : Résistance en fonction du temps à température constante dans FeNiPt_2 après un pas en température de l'ordre de 50 K. La température est montrée dans le panneau du haut (fluctuations de température inférieures à 1°) et la résistance dans le panneau du bas. Une correction de la résistance pour les fluctuations de température a été faite avant l'ajustement de la courbe avec la constante moyenne sur le saut en température.

où $\tau_l > \tau_s$; $0 \leq A \leq 1$, R_{eq} est la résistance à l'équilibre, t le temps, τ_s et τ_l sont des temps de relaxation respectivement pour des processus rapide et lent et A est le facteur montrant la contribution de la relaxation rapide à la relaxation entière. L'ajustement de la courbe obtenue par la formule ci-dessus permet de séparer les deux contributions, l'une rapide et l'autre lente (figure III-7). La courbe bleue représente la somme des deux contributions. En rouge on a une décroissance rapide alors qu'en vert on a une décroissance lente.

Les valeurs de $\tau(T)$ sont ensuite utilisées pour déterminer les énergies d'activation (E_A) en utilisant la loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp (E_A/k_B T)$$

où k_B est la constante de Boltzman. La droite obtenue (figure III-8) permet de déterminer τ_0 et E_A .

Les valeurs d'énergie d'activation obtenues par Kozubski et al [Kozubski _2006] dans la partie paramagnétique du FePd, sont proches des valeurs que nous avons obtenues pour FeNiPt₂ paramagnétique. Ils ont obtenu 0,3 eV pour le processus rapide et 1,5 eV pour le processus lent dans la zone paramagnétique.

Spada et al [Spada_2003] ont obtenu des valeurs d'énergie d'activation faibles ($0,74 \pm 0,03$) mesurées par diffraction de rayon x sur des films minces de FePt. Leur mode opératoire ne leur permettait peut-être pas d'atteindre les relaxations longues. L'ordre de grandeur est du même ordre de grandeur que nos résultats pour le temps de relaxation court.

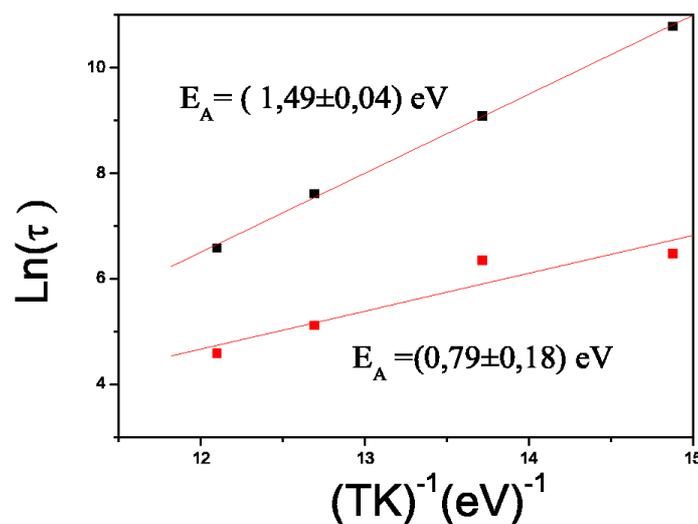


Figure III-8 : Courbe d'Arrhenius du temps de relaxation de FeNiPt₂ en fonction de $(K_B T)^{-1}$. Les valeurs de $\ln(\tau_0)$ correspondantes sont : $(-3,9 \pm 1,4)$ s pour le temps court et $(-11,45 \pm 1,3)$ s pour le temps long.

Références du chapitre III

[Afyouni_1989] M. Afyouni, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1989).

[Brandes_1997] E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed. (Butterworths-Einemann, Oxford, (1997).

[Cadeville_1992] Cadeville M.C., Pierron-Bohnes V. and Sanchez J.M., *J. Phys.: Cond. Matter.*, **4**, 9053. (1992).

[Cadeville_1992_b] Cadeville M C, Sanchez J M, Pierron-Bohnes V and Moran-Lopez J L in "Structural and Phase Stability of Alloys", ed. by J.L. Moran-Lopez, F. Mejia-Lira, J.M. Sanchez, (Plenum Press New-York and London), 119. (1992).

[Dahmani_1985] C.E. Dahmani, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1985).

[Dahmani_1985-b] C.E. Dahmani, M.C. Cadeville, J.M. Sanchez, J.L. Moran-Lopez, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1208.

[Kawamiya_1991] N. Kawamiya, Y. Nishino, M. Matsuo, and S. Asano, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 12406

[Kozubski_2006] R. Kozubski, C. Issro, K. Zapala, M. Kozlowski, M. Rennhofer, E. Partyka, V. Pierron-Bohnes, W. Pfeiler, *Z. Metallkde.* **97**, 273-284, (2006).

[Leroux_1988] Leroux C, Cadeville M C, Pierron-Bohnes V, Inden G and Hinz F, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18** 2033 (1988).

[Leroux_1989] Leroux C, Cadeville M C and Kozubski R, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 6403 (1989).

[Mehaddene_2005] T. Mehaddene, O. Adjaoud, R. Kozubski, K. Tanaka, H. Numakura, J.M. Sanchez, Ch. Issro, V. Pierron-Bohnes, *Scripta Materialia* **53** (2005) 435

[Pearson_1985] W.B. Pearson, "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases", Vol. 3, American Society for Metals New York, (1985).

[Petry_1991] W. Petry, A. Heiming, C. Herzig, and J. Trampenau, *Defect Diffus Forum* **75**, 211 (1991).

[Pierre_1999] J. Pierre, « Magnétisme I-Fondements » , chapitre 14, Collection Grenoble Sciences, (1999).

[Richard_1996] L. Richard, G. K. Schenter, *PRB*, **54**. 16591 (1996).

[Shimizu_1971] S. Shimizu, E. Hashimoto, *J. Jpn. Inst. Met.* **35** (1971) 902

[Spada_2003] F.E. Spada, F.T. Parker, C.L. Platt, J.K. Howard: *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 5123

CHAPITRE IV

Propriétés structurales des films minces d'alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$

Comme nous l'avons dit dans le premier chapitre, des films minces d'alliages FePt et CoPt s'ordonnent dans la structure $L1_0$. Cet ordre chimique est accompagné d'une faible déformation tétragonale ($c/a = 0.93 - 0.96$). Quand l'ordre est incomplet, le paramètre d'ordre (S) quantifie la différence de concentration entre les plans riches en Pt (concentration C_1) et les plans pauvres en Pt (concentration C_2) : $S = C_1 - C_2$ dans un alliage stœchiométrique ($S = 1$ lorsque l'ordre est complet et $S = 0$ dans le cas de la phase désordonnée). La préparation à haute température des films minces sur un monocristal de MgO(100) et un paramètre de réseau dans le plan faiblement supérieur au paramètre suivant z de la phase ordonnée $L1_0$ favorisent la croissance du variant z grâce à la combinaison de la ségrégation des atomes de Pt à la surface, des contraintes du substrat sur les premières couches atomiques et de la haute mobilité des atomes à la surface [Bouzidi_1998; Ersen_2007]. Avant d'étudier les propriétés structurales des alliages ternaires, nous avons étudié celles des monocouches d'alliages binaires NiPt et FePt.

Pendant le dépôt, la croissance a été contrôlée par diffraction des électrons (RHEED). Des mesures ex-situ ont été faites par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission.

IV-1. Diffraction des électrons en réflexion (RHEED)

IV-1-1. Principe

La diffraction des électrons est une technique qui permet d'étudier la structure et la symétrie des surfaces. Cette technique repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière. L'analyse de surface peut être obtenue en utilisant des électrons de faible énergie cinétique ($50 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$) qui ont un libre parcours moyen, ou distance moyenne parcourue entre deux diffusions inélastiques, inférieure à 1 nanomètre. Dans la technique LEED (Low Energy Electron Diffraction), le faisceau électronique a une faible énergie cinétique et est généralement en incidence perpendiculaire. On peut également utiliser des électrons très énergétiques ($E > 1 \text{ keV}$) et une incidence rasante, c'est alors la méthode RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Nous avons utilisé des électrons d'énergie allant de 20 à 30 keV. Compte tenu de la valeur plus élevée du libre

parcours moyen, il est nécessaire de travailler en incidence rasante pour avoir accès à la structure des premiers plans atomiques de surface. La diffraction des électrons rapides (RHEED) est devenue un outil classique pour suivre l'évolution de la croissance de films minces en temps réel. Le cliché de diffraction obtenu permet de contrôler qualitativement l'état de la surface des films minces pendant le dépôt alors que les techniques de diffraction des rayons X et de microscopie électronique sont utilisées pour déterminer *ex situ* les paramètres de maille, le paramètre d'ordre et l'épaisseur.

L'angle d'incidence

Le faisceau est en incidence rasante par rapport à la surface avec un angle qui peut être varié entre 0.5° et 3° . Le cliché de diffraction montre une coupe du réseau réciproque qui contient la direction perpendiculaire à la surface. Cet arrangement est très sensible à l'orientation relative du vecteur de propagation incident par rapport au référentiel de l'échantillon. Une rotation de l'échantillon autour de sa normale permet d'explorer la structure cristalline suivant différentes directions cristallines. La figure IV-1 montre les différents clichés pouvant être obtenus. Si la surface est parfaite, les points du réseau réciproque sont allongés sous la forme de lignes et on devrait obtenir des points, intersection de la sphère d'Ewald avec ces lignes (figure IV-1a). La longueur de cohérence dans le plan de la surface n'est pas infinie, l'épaississement des lignes et la faible courbure (due à la grande énergie des électrons) et l'épaisseur (due à la dispersion en énergie) de la sphère d'Ewald entraînent l'observation de barres dans le cas des surfaces bien planes réelles (figure IV-1b). Si la surface est très rugueuse, les électrons traversent des petites cristallites et la diffraction se rapproche d'une diffraction à 3D (figure IV-1c), assez semblable à celle observée en microscopie électronique en transmission. Des points sont observés si il y a épitaxie, alors que des anneaux apparaissent si la croissance est texturée ou polycristalline, du fait de la juxtaposition de toutes les diffractions.

IV-1-2. Résultats expérimentaux

La croissance épitaxiale des couches de FePt et de NiPt a été étudiée qualitativement par RHEED. Plusieurs séries d'alliages binaires FePt et NiPt ont été préparées avec ou sans couche tampon de 10 nm de Pt. Les images RHEED des échantillons de NiPt, d'architecture 5 nm Pt/50 nm NiPt/10 nm Pt/MgO(100), montrent une bonne épitaxie du NiPt à toutes les

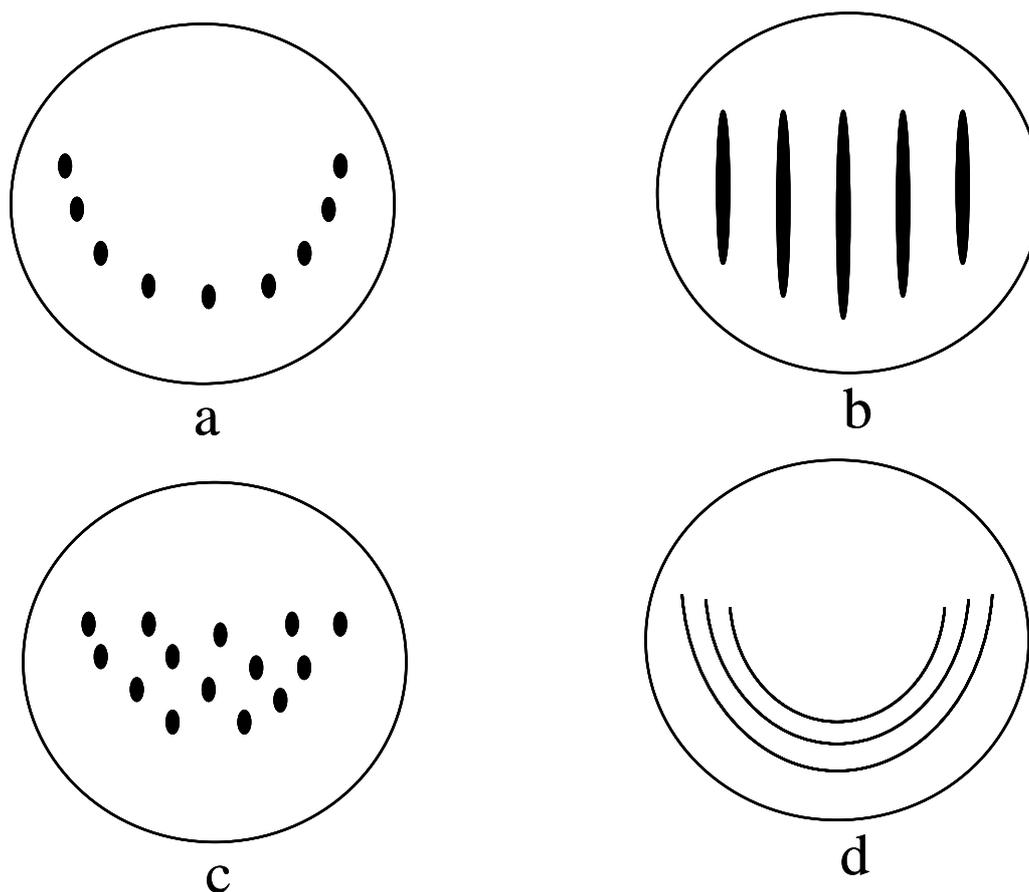


Figure IV-1 : Clichés schématiques de diffraction RHEED d'une surface monocristalline parfaitement lisse dans les conditions de diffraction idéales (a), d'une surface lisse monocristalline dans les conditions de diffraction réelles (b), d'une surface rugueuse monocristalline (c), d'une surface texturée ou polycristalline (d).

températures de dépôt entre 550K et 800K. Un exemple est donné sur la figure IV-2a. Au contraire, tous les échantillons de FePt déposés sur une couche tampon à des températures allant de 500 K à 900K présentent durant tout le dépôt des images RHEED avec des raies circulaires caractéristiques d'un échantillon polycristallin. Les échantillons de FePt et NiPt déposés sans buffer de Pt montrent des raies verticales d'un échantillon épitaxié et d'une surface lisse durant tout le dépôt.

Des exemples d'images RHEED enregistrées pendant la croissance sont donnés dans la figure IV-2. Les raies observées sur les images, comparées à la figure IV-1, montrent que les surfaces de ces échantillons sont planes à l'échelle atomique. La finesse des raies de la couche de NiPt est une indication que la surface de NiPt de l'alliage binaire est plus plane que celle du FePt. De même dans la bicouche NiPt/FePt de l'échantillon FN11.

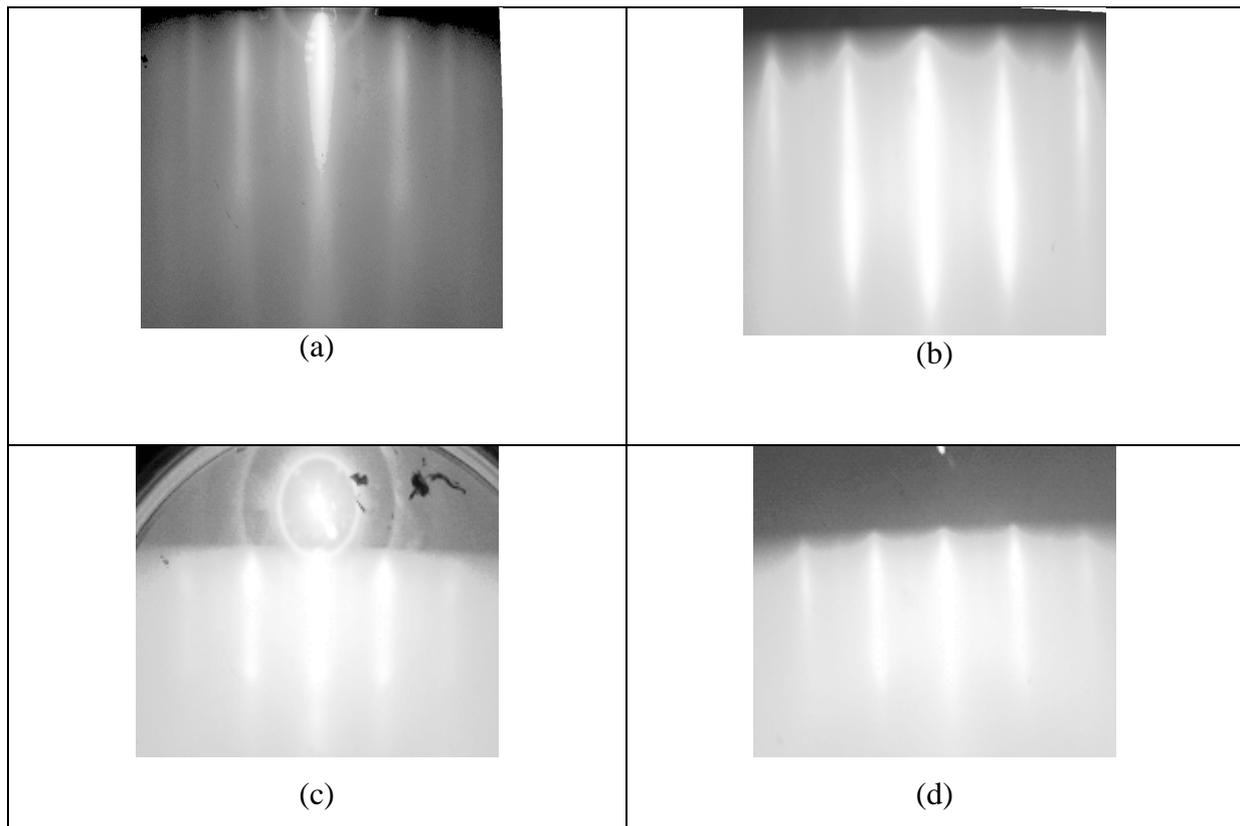


Figure IV-2 : (a) Image RHEED de l'alliage binaire N41b, (b) Image RHEED de l'alliage binaire F31, (c) et (d) respectivement les images RHEED après dépôt de la couche de FePt et après dépôt de la couche de NiPt dans la bicouche FN11.

IV-2. Détermination des épaisseurs et de la rugosité des couches

Des mesures précises de l'épaisseur des films minces sont nécessaires pour être capable de comparer les intensités de diffraction des rayons X et les propriétés magnétiques entre différents échantillons et aussi pour estimer la composition de l'alliage ternaire. Les épaisseurs des films minces sont déduites des mesures de réflectométrie des rayons X. Les spectres ont été ajustés à l'aide du programme développé par Fischer [Fischer_1995] pour en extraire l'épaisseur des couches et les rugosités aux interfaces.

IV-2-1. Principe de la réflectivité des rayons X

Les rayons X sont sensibles à la densité électronique des atomes. L'indice de réfraction des rayons X est fonction du numéro atomique Z et sa composante imaginaire (d'absorption) n'est pas négligeable. Il est défini par :

$$n = 1 - \delta + i\beta \text{ avec } \delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \rho_e (Z + \Delta f') \text{ et } \beta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \rho_e \Delta f'' = \frac{\lambda}{4\pi} \mu$$

où r_e est le « rayon classique » de l'électron ($r_e = 2,82 \times 10^{-15} \text{ m}$), λ la longueur d'onde des rayons X incidents, Z le numéro atomique, ρ_e la densité électronique, $Z + \Delta f'$ et f'' sont les parties réelles et imaginaires du facteur de diffusion atomique f et μ le coefficient d'absorption.

Aux faibles angles et loin des seuils d'absorption, $(Z + \Delta f')$ est très peu différent du numéro atomique Z . Si on se place dans l'approximation du continuum électronique (valable en réflectométrie), l'évolution de l'intensité réfléchie avec l'angle d'incidence sur la surface est traitée comme le problème classique de la réflexion d'une onde électromagnétique sur un dioptré plan. L'interférence entre les rayons X réfléchis par les deux faces d'une couche donne lieu à des modulations d'intensité.

IV-2-2. Cas d'une surface simple : rugosité

Dans le cas de la surface d'un substrat, la variation en Q de la réflectivité au-delà de l'angle critique dépend de la rugosité de la surface (Figure IV-3a). Celle-ci peut donc être mesurée par réflectométrie.

IV-2-3. Cas d'une couche unique sur une surface : épaisseur, rugosités

Dans le cas d'un échantillon composé d'une couche en surface d'un substrat, la façon dont les ondes sont réfléchies ou transmises dépend des rugosités de la surface et de l'interface et de l'épaisseur de la couche. Pour un faisceau incident de longueur d'onde λ , on observe les oscillations correspondant aux interférences entre le faisceau réfléchi sur la surface et celui réfléchi à l'interface (franges de Kiessig). On peut déterminer l'épaisseur e de la couche à

partir de la période angulaire $\Delta\theta$ des oscillations [Brunel_1996] : $\theta_m^2 = \frac{\lambda^2}{4e^2} m^2 + 2\delta$ avec δ

l'écart à 1 de l'indice optique de la couche de surface. Les rugosités sont obtenues à partir de l'amortissement des oscillations et de la forme générale de

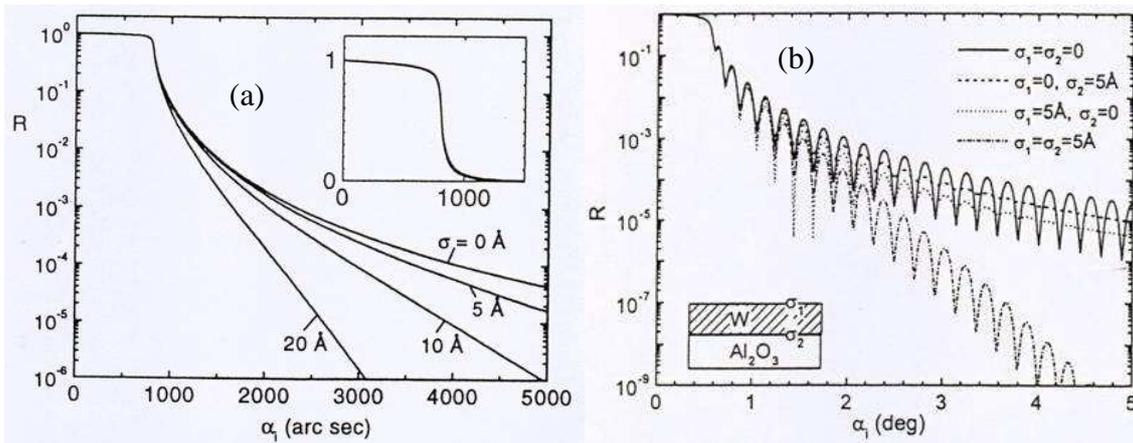


Figure III-3 : Réflectométrie (a) sur une surface de rugosité variable (en insert l'intensité est tracée en échelle linéaire) et (b) sur une couche dense avec une rugosité en surface ou/et à l'interface. Lorsque les deux rugosités sont présentes, elles ont été supposées corrélées.
Extraits de [Daillant_1999]

la courbe (figure IV-3b). Elles sont obtenues en ajustant les courbes expérimentales au mieux par des simulations.

IV-2-4. Cas du spectre d'un échantillon composé de plusieurs couches

Lorsqu'il y a plusieurs couches il apparaît des battements avec des nœuds bien visibles si l'épaisseur totale est un multiple des épaisseurs des couches individuelles (figure IV-4a). Des simulations sont nécessaires pour déterminer les épaisseurs et les rugosités.

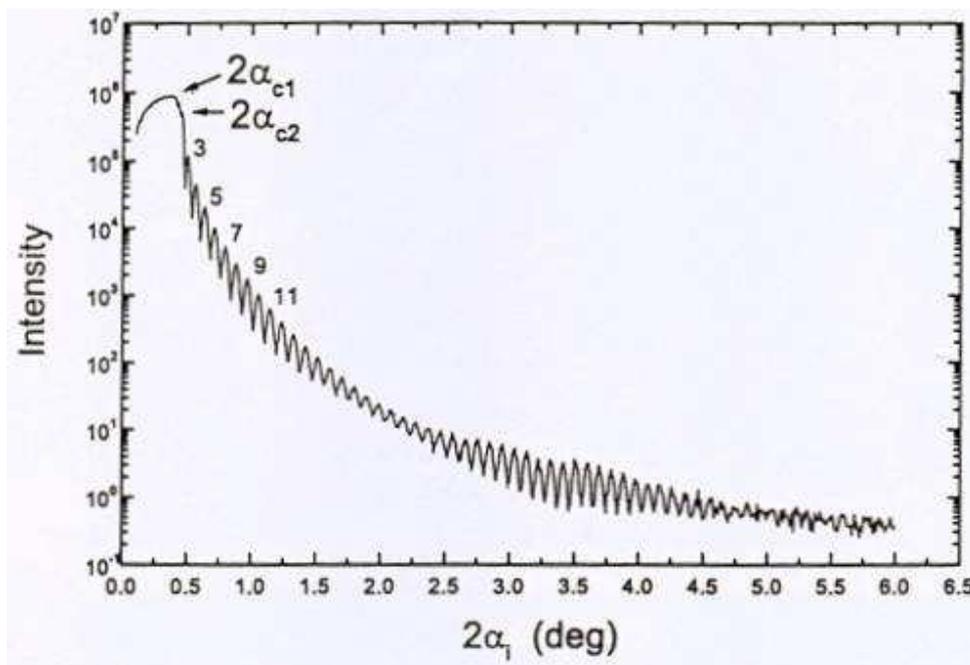


Figure IV-4a : Battements de réflectométrie sur une couche de BN 95 nm/SiO₂ 3.4 nm/Si.
Extraits de [Daillant_1999]

IV-2-5. Etude de la rugosité et calcul des paramètres

Les rugosités de surface et d'interface se traduisent respectivement par une décroissance exponentielle de l'intensité moyenne et une atténuation de l'amplitude des oscillations. Il est donc possible de déterminer ces grandeurs à partir de l'analyse de l'intensité des franges d'interférences observées.

L'ajustement des courbes obtenues sur nos échantillons a été fait grâce au programme de simulation écrit par Henry E. Fischer et utilisé par Hélène Fischer [Fischer_1995_b]. Ce programme a été développé pour l'étude de multicouches formées d'alternances régulières de couches A et B. Nous l'avons utilisé en fixant les paramètres liés à la nature de chaque couche. Les rugosités de surface et d'interface, ainsi que l'épaisseur des couches ont été ajustées. La densité électronique et l'absorption linéaire des différentes couches ont été fixées. Les valeurs des paramètres pour nos échantillons sont soit données dans les tables de cristallographie [Ibers_1974], soit calculées par les formules exposées ci-dessous.

Dans le cas général d'un alliage binaire A_xB_{1-x} caractérisé par une fraction atomique x_A et une fraction massique g_A , la densité atomique de l'alliage est, par définition, le nombre d'atomes par maille divisé par le volume de la maille :

$$\rho_{at} = \frac{\text{nombre d'atomes par maille}}{\text{volume de la maille}}$$

Le facteur de diffusion de l'alliage à $Q = 0$ se calcule en fonction de la densité atomique ρ_{at} de l'alliage, des concentrations atomiques des éléments x_i et de leur numéro atomique Z_i corrigé de la dispersion f_i' :

$$F(0) = \rho_{at} \cdot \sum_i (Z_i - f_i') \cdot x_i$$

L'absorption linéaire de l'alliage est déterminée à partir des tables donnant les coefficients d'absorption massique $(\mu/d)_i$ pour les éléments purs, à la longueur d'onde utilisée (on considère ici les concentrations massiques g_i de chaque élément) :

$$\mu = \frac{M \cdot \rho_{at}}{N_A} \sum_i g_i \left(\frac{\mu}{d} \right)_i [cm^{-1}]$$

où d est la densité, M est la masse molaire de l'alliage et N_A est le nombre d'Avogadro [Parasote_1998].

Dans tous nos échantillons, nous avons obtenu les épaisseurs d'une part en utilisant la méthode de calcul détaillée en IV-2-3 et d'autre part en faisant la simulation à l'aide du programme de H. Fischer. De très faibles rugosités (inférieures à 1 nm dans tous les cas) ont été obtenues. Un exemple est présenté sur la figure IV-4b. Nous pouvons constater que pour l'échantillon F32, (objectif : 50 nm de FePt) déposé avec une couche de protection de Pd de 5 nm, on obtient 53,5 nm d'épaisseur totale avec une marge d'erreur inférieure à 2,5 nm. Le tableau IV-1 regroupe les épaisseurs calculées.

Les épaisseurs des couches d'alliage et leur composition ont été confirmées (en particulier pour FN11 et FN12) en utilisant un microscope électronique à balayage (spectromètre d'énergie dispersive aux rayons X). Les spectres ont été acquis à trois énergies différentes (4, 8, et 12 eV). L'intensité d'émission de chaque élément chimique présent dans la couche est mesurée et normalisée par la mesure sur un film mince standard. Elle est ensuite simulée grâce à un logiciel de correction (Stratagem matrix de SamX), utilisant une méthode de correction basée sur une distribution réaliste de la profondeur d'ionisation. Ainsi, trois méthodes de calcul des épaisseurs ont été utilisées et ont donné les mêmes résultats à 1 nm près dans ces deux échantillons.

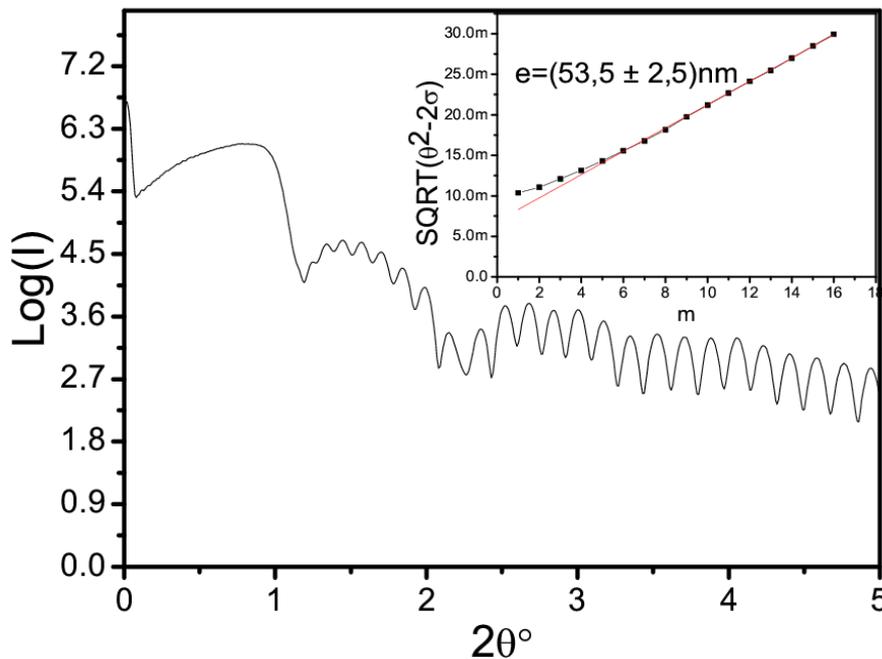


Figure IV-4b : Courbe de réflectivité de l'échantillon F32 :
5 nm Pd/50 nm FePt/MgO(100)

Tableau IV-1 : Epaisseurs des échantillons mesurées (après recuits s'il y a lieu) en utilisant les minimas des courbes de diffraction des rayons X aux petits angles.

<i>Nom de l'échantillon</i>	<i>Architecture attendue</i>	Epaisseur calculée (nm)
F31	5 nmPd/50 nmFePt/MgO(100)	54,6 ± 2,7
F32	5 nm Pd/50 nm FePt/MgO(100)	53,5 ± 2,5
F33	5 nm Pd/50 nm FePt/MgO(100)	52,0 ± 3
F21	5 nm Pt/50 nm FePt/MgO(100)	57,4 ± 3
F22b	5 nm Pt/50 nmFePt/10 nm Pt/MgO(100)	66,9 ± 3,5
N21b	5 nm Pt/50 nm NiPt/10 nm Pt/MgO(100)	59,7 ± 5
N41b	5 nm Pt/50 nm NiPt/10 nmPt/MgO(100)	63,7 ± 3,5
FN12	FeNiPt ₂ /MgO(100)	51 ± 1
FN11	FeNiPt ₂ /MgO(100)	51,7 ± 1
FN31	FeNiPt ₂ /MgO(100)	61,6 ± 2
FN32	Fe ₃ NiPt ₄ /MgO(100)	50, 3 ± 0,2
FN33	FeNi ₃ Pt ₄ /MgO(100)	52 ± 1

IV-3. XRD et MET : Résultats et Analyses

Après la croissance et chaque recuit des échantillons, il était important d'obtenir des informations sur la structure des échantillons, de savoir quelle proportion était épitaxiée, les paramètres de mailles et aussi le paramètre d'ordre à longue distance. Ces informations structurales sur les échantillons étaient obtenues par diffraction des rayons X (XRD) sur un diffractomètre Brüker D500 (Co-K α λ = 0.1789 nm) et complété par des observations en microscopie électronique en transmission (MET). Pour la XRD, un support d'échantillon fabriqué au laboratoire a permis d'optimiser la position de l'échantillon (rotations autour de l'axe de la surface de l'échantillon dans le plan de diffraction) de manière à avoir le maximum d'intensité du pic 002 de la phase L1₀ en géométrie standard et en « rocking-curve ». Nous déduisons ainsi la qualité épitaxiale Q_E et le paramètre d'ordre à longue distance S du variant z de la phase L1₀. Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans les tableaux IV-4 et IV-5.

IV-3-1. Qualité épitaxiale

Comme la direction de croissance [001] est l'orientation intéressante pour une haute anisotropie perpendiculaire, nous définissons la qualité épitaxiale comme la fraction volumique des grains orientés suivant une direction de croissance $\langle 001 \rangle$. Nous avons choisi de la déterminer à travers $Q_E = E I_{002}/I_{\max}$ où I_{002} est l'intensité intégrée du pic 002 et I_{\max} est l'intensité intégrée du pic 002 de l'échantillon F32 (qui a le pic 002 le plus intense et pour lequel la microscopie électronique en vue plane en transmission observée sur 1mm^2 a montré une épitaxie parfaite). E est un facteur de normalisation qui prend en compte l'épaisseur, le facteur de diffusion du pic 002 dans l'alliage et la densité atomique du film. Avec cette définition, Q_E est égal à 1 pour un échantillon de croissance parfaitement orientée suivant un axe $\langle 001 \rangle$.

IV-3-2. Calcul du paramètre d'ordre à longue distance

Tous les échantillons $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$ avec $0 \leq x \leq 1$ déposés, quelle que soit la composition, présentent des pics de surstructure 001 et 003, très intenses dans les alliages ternaires et dans les alliages binaires, à l'exception de l'alliage FePt déposé avec une couche tampon de 10 nm de Pt. Ces pics sont caractéristiques d'une structure $L1_0$ bien ordonnée.

Du fait de la tétragonalité du réseau associé à l'ordre $L1_0$, certains pics fondamentaux (hkl de même parité) des différents variants sont séparés. Le paramètre d'ordre du variant z, S_z , peut-être obtenu en comparant l'intensité des pics de surstructure du variant z (hkl avec la parité de l différente de celle de h et k pour le variant z) avec celle des pics fondamentaux du même variant. Nous utilisons le rapport d'intensité entre les pics 001 et 002 après corrections dues à la polarisation, à l'éclairement et à l'absorption. Nous avons utilisé pour ces alliages la méthode développée par Cohen et al [Schwartz_1965] qui utilise plusieurs pics fondamentaux et de surstructure.

L'application de cette méthode nécessite le calcul du facteur de diffusion atomique :

$$f = f_0 + f' + if'' \text{ avec } f_0 = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} + c$$

Pour chaque atome, f' (coefficient de dispersion), f'' (coefficient d'absorption), a_i , b_i et c (coefficients de Cromer-Mann) sont donnés dans les tables internationales de cristallographie

pour les rayons X [Ibers_1974]. Les valeurs que j'ai utilisées sont regroupées dans le tableau IV-2. Le paramètre d'ordre pour un alliage ternaire $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$ est calculé avec la formule [Warren_1969]:

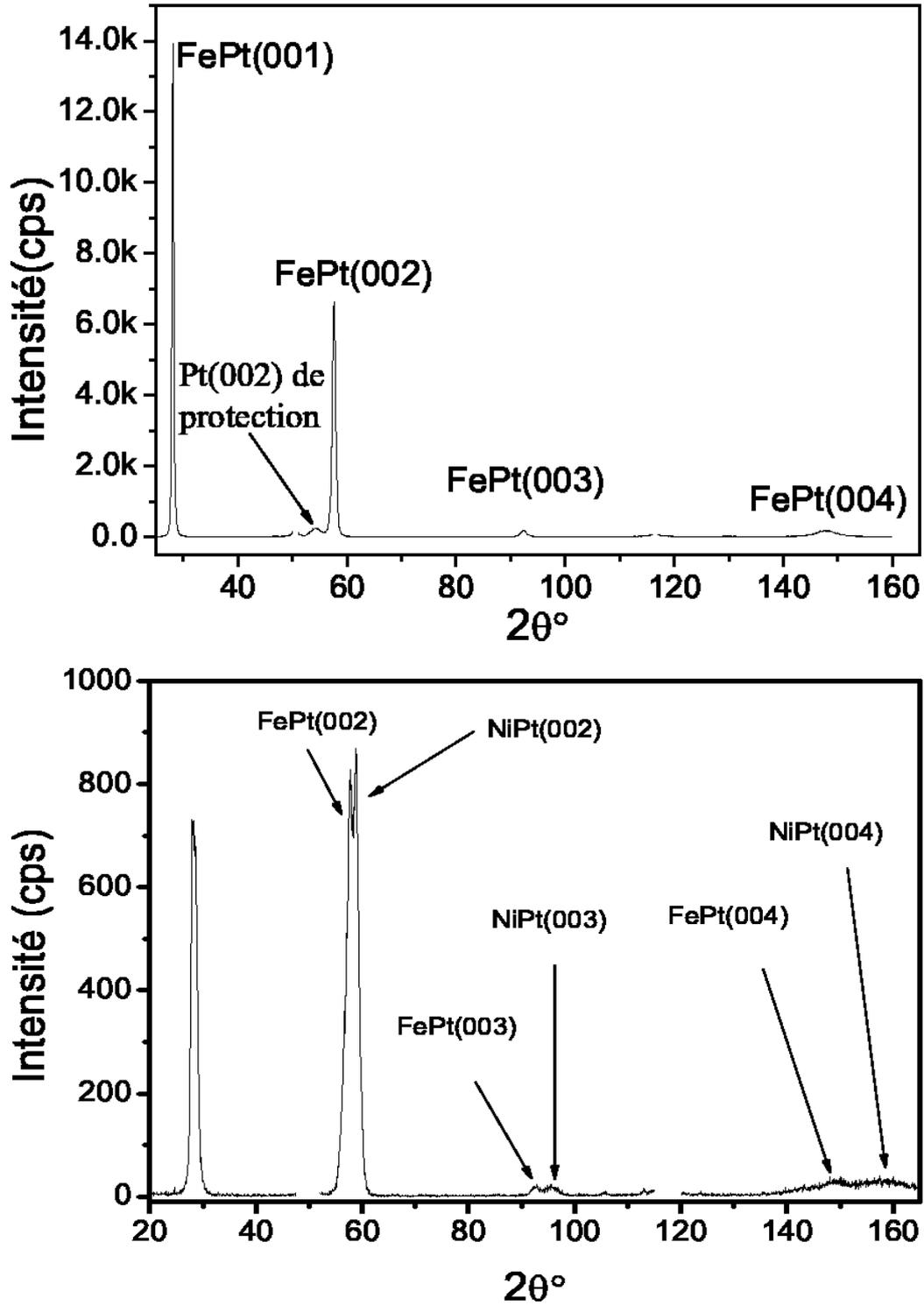


Figure IV-5 : Spectre de diffraction en spéculaire sur les échantillons F21b et FN33.

Tableau IV-2 : Coefficients de Cromer-Mann (a_i, b_i et c_i), coefficient de dispersion (f') et coefficient d'absorption (f'') pour les atomes utilisés dans cette étude.

Coefficients pour le Fe, z = 26				
i	1	2	3	4
a	11,769	7,357	3,522	2,305
b	4,761	0,307	15,354	76,881
c	1,037	-	-	-
Coefficients pour le Ni, z = 28				
i	1	2	3	4
a	12,838	7,292	4,444	2,380
b	3,878	0,257	12,176	66,342
c	1,034	-	-	-
Coefficients pour le Pt, z = 78				
i	1	2	3	4
a	27,006	17,764	15,713	5,784
b	1,513	8,812	0,425	38,610
c	11,688	-	-	-
$\lambda(\text{Å})$	Energies (eV)	Atomes	f'	f''
1,541	8042,5	Fe	-1,1317	3,1526
		Ni	-2,9981	0,5107
		Pt	-4,4695	6,9457
1,789	6931,1	Fe	-3,4321	0,4909
		Ni	-1,5701	0,6670
		Pt	-3,9363	8,5651

$$s = \left\{ \left(\frac{I_S}{I_F} \frac{(LP)_F}{(LP)_S} \right)^{1/2} \frac{(f_{Pt} + x f_{Fe} + (1-x) f_{Ni}) e^{-M_F}}{(f_{Pt} - x f_{Fe} - (1-x) f_{Ni}) e^{-M_S}} \right\}$$

obtenue en utilisant les facteurs de diffusion F_F et F_S tels que :

$F_F = 2(f_{Pt} + x f_{Fe} + (1-x) f_{Ni}) e^{-M_F}$: facteur de diffusion des pics fondamentaux (hkl de même parité),

$F_s = 2S(f_{Pr} - xf_{Fe} - (1-x)f_{Ni})e^{-M_s}$: facteur de diffusion des pics de surstructure (hkl de parité mixte),

f_i est le facteur de diffusion atomique de l'atome i, $M = B(\sin^2 \theta / \lambda^2)$ représente la somme des contributions dues aux vibrations thermiques et aux déplacements statiques de l'atténuation des pics de Bragg. B est le facteur d'atténuation de Debye-Waller. Les termes LP représentent les corrections de Lorentz, d'absorption, de nombre d'atomes dans le faisceau et de polarisation.

IV-3-3. Longueurs de cohérence

André Guinier [Guinier_1964] a montré que pour un cristal de petite taille, la diffraction des rayons X ne donne pas des pics infiniment fins. Dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est comprise entre 10 Å et 1000 Å, les raies de diffraction s'élargissent de manière perceptible à l'expérience en laboratoire. Cet élargissement peut être mis à profit pour déterminer la taille de cristaux submicroniques.

Le facteur de forme est non nul sur une distribution périodique de volumes appelés "domaines de diffraction", centrés sur les nœuds du réseau réciproque. On dit qu'il y a relâchement des conditions de Laue. Dans ce cas, les pics de Bragg observés ont une largeur proportionnelle à $1/N_1$, $1/N_2$ et $1/N_3$ suivant les axes du réseau réciproque, où N_i est le nombre de mailles des cristallites dans la direction i du réseau réel.

Lorsque l'élargissement du pic est beaucoup plus important que l'élargissement inhérent au montage expérimental, il est possible d'estimer le volume de cristal sur lequel la diffraction est cohérente, c'est-à-dire la longueur de cohérence L . La relation entre la largeur à mi-hauteur du pic $\Delta(2\theta)$ et la longueur de cohérence [Guinier_1964] est alors :

$$\Delta(2\theta) = \frac{k \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta_B}$$

où k est une constante dont la valeur est comprise entre 0,8 et 1, θ_B est l'angle d'incidence de Bragg. Cette formule montre que l'élargissement des raies augmente avec l'angle de Bragg. Il faut noter que les longueurs de cohérence calculées ainsi restent qualitatives, mais que leurs

variations à l'intérieur d'une série d'échantillons donnent des informations sur les changements structuraux.

André Guinier [Guinier_1964] a aussi montré que les calculs théoriques se reproduisent mieux en prenant $k = 1$. On peut donc déduire de cette formule l'expression du module du vecteur d'onde en fonction de la taille apparente des grains :

$$\Delta Q = \frac{2\pi}{L}$$

Dans le cas d'un réseau cristallin imparfait, des grains non homogènes ou une structure mosaïque (le cristal est formé de petits blocs désorientés ou légèrement déplacés les uns par rapport aux autres) l'élargissement de la raie n'est pas uniquement dû à l'effet de taille, il y a une contribution de la distorsion du réseau à l'élargissement. La différence entre les effets de taille et de distorsion est que dans le premier cas, la taille apparente est indépendante de l'ordre n de la réflexion, tandis qu'elle en dépend dans le second cas.

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en $\theta/2\theta$ permet de déterminer la taille des grains le long de l'axe perpendiculaire au plan de la couche. En présence des fluctuations de d_{hkl} dues aux fluctuations de concentration, à l'interdiffusion aux interfaces ou aux fluctuations de contraintes : $\Delta Q_{\theta/2\theta}$ n'est pas constant, il varie avec le pic choisi selon :

$$\Delta Q_{\theta/2\theta}^2 = \left(\frac{2\pi}{L_{\perp}}\right)^2 + n^2 \cdot Q_1^2 \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2$$

Les largeurs des « rocking-curves » permettent de déterminer la longueur de cohérence dans le plan. En présence de mosaïcité (fluctuations de l'orientation des grains de largeur α) : $\Delta Q_{r.c.}$ n'est pas constant. La taille apparente des grains (longueur de cohérence) peut être obtenue en utilisant la formule [Parasote_1998] :

$$\Delta Q_{r.c.}^2 = \left(\frac{2\pi}{L_{\parallel}}\right)^2 + (\alpha \cdot n \cdot Q_1)^2$$

La figure IV-6 donne un exemple des résultats obtenus avec l'échantillon FN12C interdiffusé. Nous avons pour cet échantillon une taille moyenne des grains de $22,8 \pm 1,1$ nm suivant l'axe de croissance et une mosaïcité de $0,6^\circ$. La longueur de cohérence dans le plan est trop grande pour être mesurée avec cette barre d'erreur (> 60 nm).

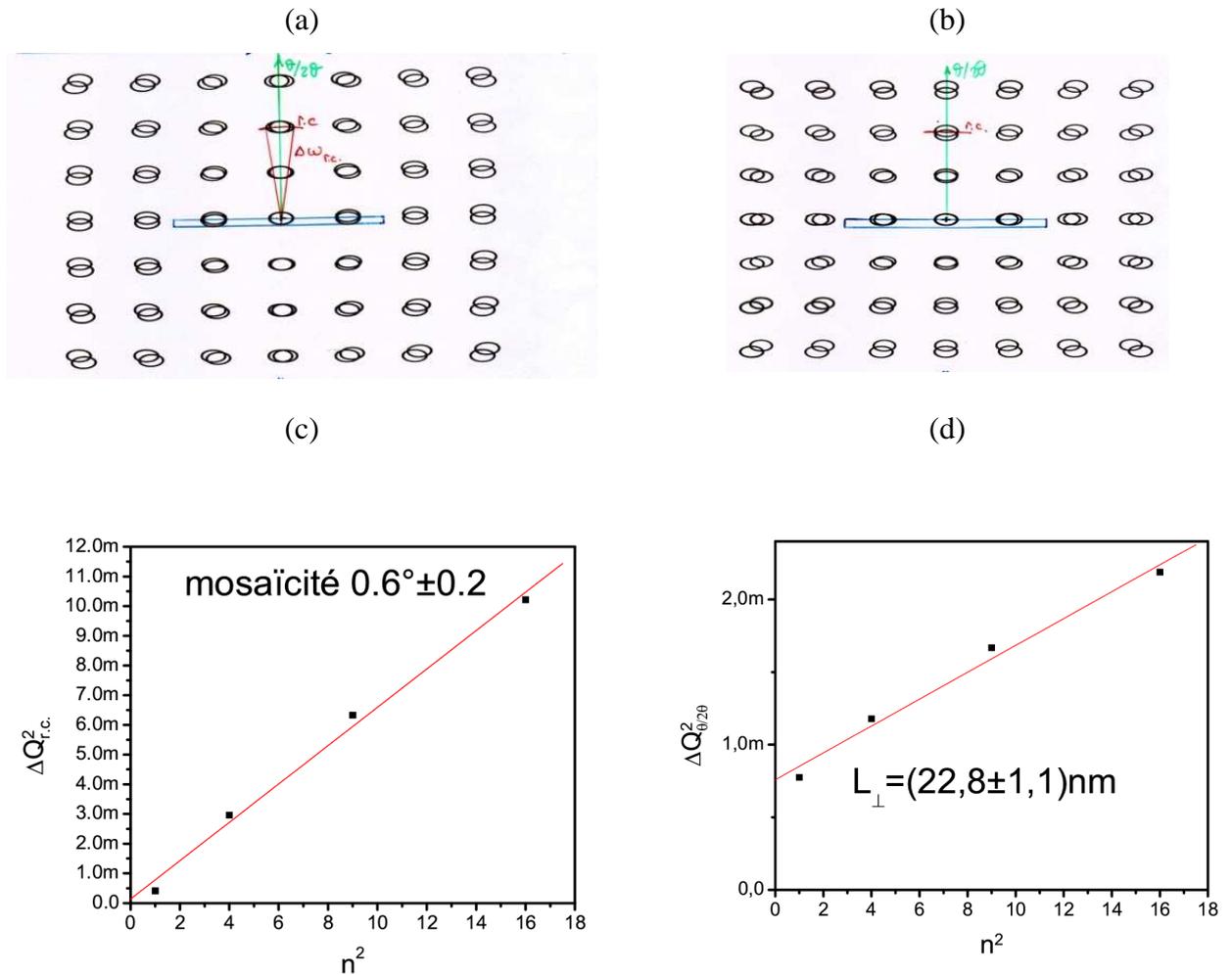


Figure IV-6 : (a,b) Schémas dans le réseau réciproque montrant l'origine de la dépendance en n des largeurs des « rocking-curves » et des courbes en $\theta/2\theta$ en présence de mosaïcité (a) ou de fluctuations de paramètre de réseau (b). La taille des ellipses initiale est liée à la taille des grains. Le rectangle bleu montre la direction de la surface de l'échantillon. (c,d) Carrés des largeurs à mi-hauteur dans l'espace réciproque de l'échantillon FN12C en fonction du carré de l'ordre des pics. Les longueurs de cohérence obtenues sont regroupés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Longueurs de cohérence et mosaïcité de certains alliages étudiés.

Echantillons		Etape de recuit	Alliages	$L_{\perp}(\text{Å})$	Mosaïcité ($^{\circ}$)
FN32	FN32A	après dépôt	NiPt	$37,66 \pm 8$	$1,4 \pm 0,4$
			FePt	$78,36 \pm 9$	$1,6 \pm 0,6$
	FN32B	après 2h30 à 800K	NiPt	$43,96 \pm 6$	$1,6 \pm 0,8$
			FePt	$96,15 \pm 11$	$1,6 \pm 0,4$
	FN32C	Interdiffusé	Fe_3NiPt_4	180 ± 17	$1,1 \pm 0,3$
	FN11	FN11A	après dépôt	NiPt	78 ± 8
FePt				102 ± 9	$1,4 \pm 0,3$
FN11B		après 5h à 800K	NiPt	$99,9 \pm 17,66$	$1,0 \pm 0,2$
			FePt	$109 \pm 4,8$	$1,2 \pm 0,3$
FN11C		Interdiffusé	FeNiPt_2	234 ± 22	$0,7 \pm 0,1$
FN12		FN12A	après dépôt	NiPt	75 ± 9
	FePt			172 ± 18	$1,44 \pm 0,15$
	FN12B	après 5h à 800K	NiPt	196 ± 15	$0,9 \pm 0,2$
			FePt	96 ± 5	$1,5 \pm 0,5$
	FN12C	Interdiffusé	FeNiPt_2	228 ± 25	$0,6 \pm 0,2$
	FN31		Interdiffusé	FeNiPt_2	257 ± 40
F31			FePt	67 ± 7	$1,4 \pm 0,3$
F32			FePt	74 ± 8	$1,2 \pm 0,3$
F33			FePt	167 ± 15	$1,2 \pm 0,4$

IV-3-4. Alliages binaires FePt et NiPt

Pour les films de FePt déposés sur une couche tampon de Pt, une croissance de grains non épitaxiale (direction [111]) est observée. Le pic FePt(111) observé augmente avec la température. De plus, pour une température de dépôt supérieure à 800K, l'interdiffusion apparaît à l'interface entre le film de FePt et la couche tampon de Pt. Au contraire, les films de FePt déposés sans couche tampon sont monocristallins, leur direction de croissance est suivant [001] et aucun grain orienté suivant [111] n'est détectable. Dans le cas du NiPt, le pic NiPt(111) est très faible (figure IV-7) que la couche de NiPt soit sur un buffer de Pt ou non. Pour déterminer si les deux autres variants sont présents (variants x et y avec la modulation de

concentration dans le plan de la couche), nous avons cherché un pic de surstructure de chaque variant (hkl avec la parité de h différente de celle de k et l pour le variant x , hkl avec la parité

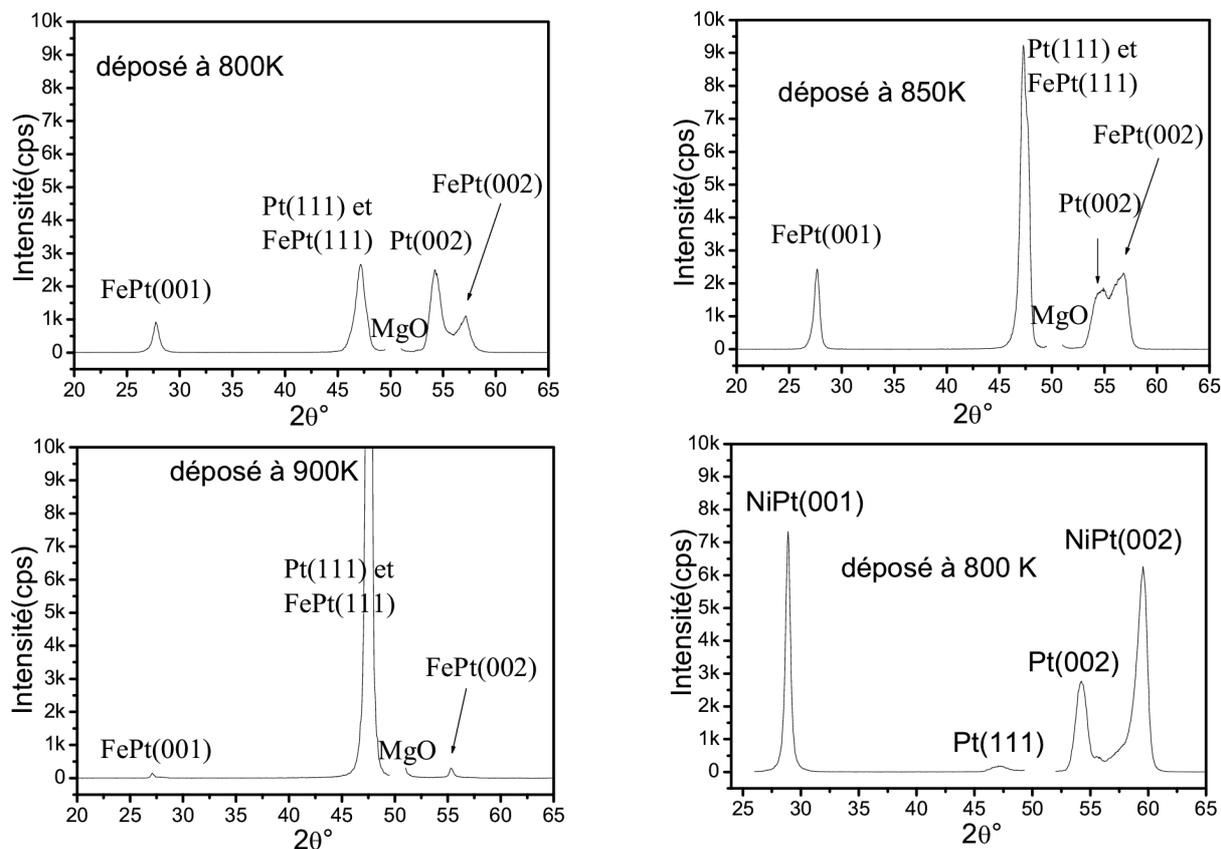


Figure IV-7 : Spectres de diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ des échantillons de la première série de FePt (F12b, F13b et F11b) et de l'échantillon NiPt (N41b).

de k différente de celle de h et l pour le variant y). La difficulté est que ces pics ne peuvent être mesurés qu'en géométrie asymétrique. Ainsi l'échantillon a été d'abord orienté de manière à faire coïncider le plan de diffusion avec le plan contenant ces pics dans l'espace réciproque : le pic 203 (respectivement 023) a été optimisé en tournant l'échantillon sur lui-même pour pouvoir chercher le pic 102 (respectivement 012) dans la même position. Les pics sont optimisés et recherchés en « rocking-curve » pour prendre en compte le décalage dû à la tétragonalisation. Aucun pic de surstructure des deux autres variants n'a été observé. Alors que les pics 203 sont clairement visibles (typiquement 50-1000 cps), nous n'avons jamais pu mettre en évidence les pics 102 et 012 (fond de 2 cps). Cela signifie que les variants x et y ont une proportion inférieure à la limite de détection que j'estime à au plus 2%.

De même, le pic $200_x = 020_y$ qui devraient apparaitre sur la normale à l'échantillon à angle 2θ légèrement inférieur à celui de 002 (un peu au dessus de 55°) n'est pas observé

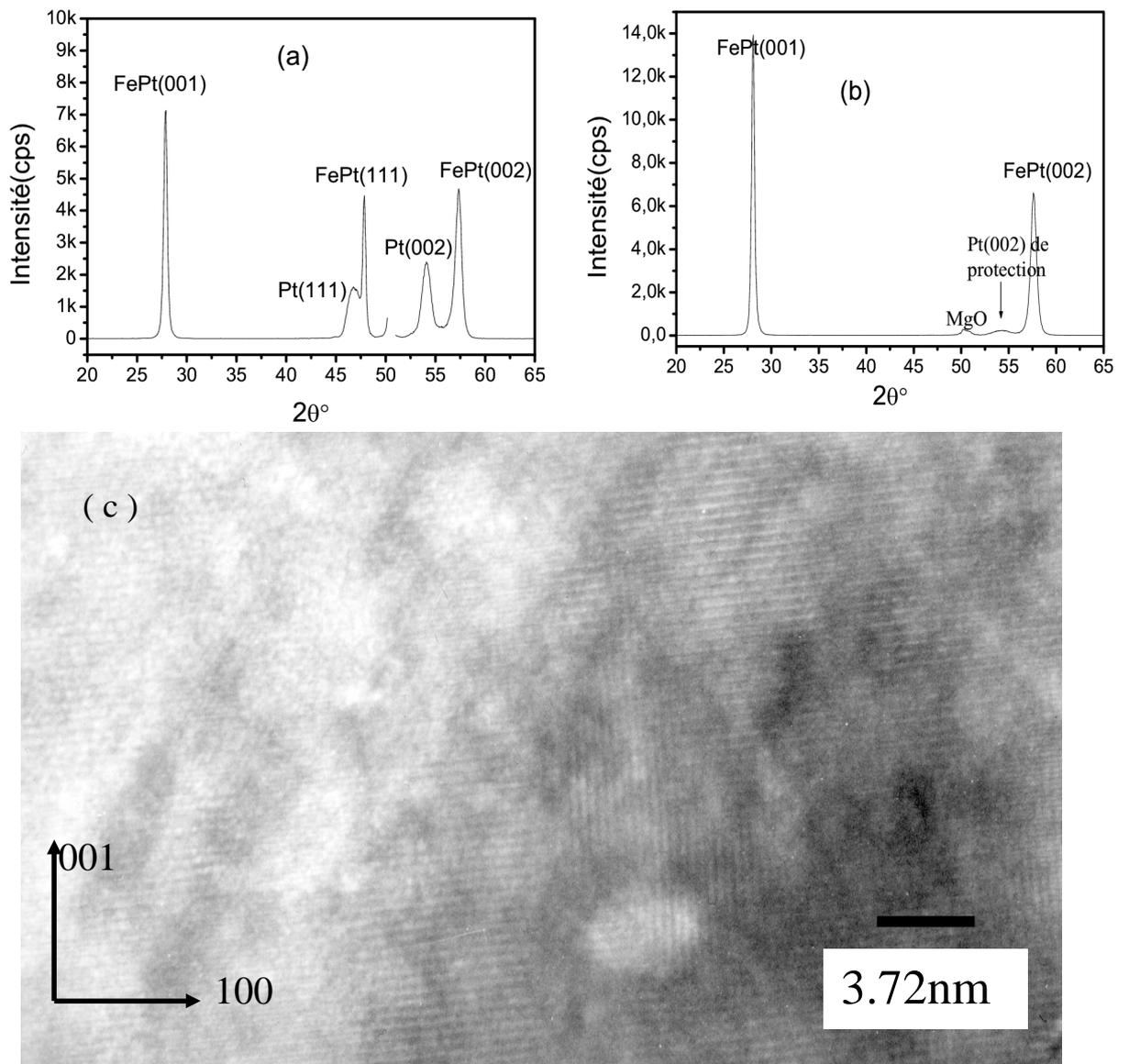
(lorsqu'il y a une couche tampon de platine, son absence est moins flagrante à cause du pic de 002_{Pt} proche, mais nous n'avons pas vu d'épaulement à ce pic). Cela montre que seul le variant z est présent en quantité notable.

La figure IV-8 (c) est une image de microscopie électronique en transmission sur l'échantillon F22b. Nous observons clairement que la mise en ordre s'est faite principalement suivant la direction 001 et la fraction d'échantillon orientée suivant x ou y est plus faible, ce qui est conforme aux résultats de diffraction des rayons X (pas plus de 2% de variants autre que z). Une petite fraction de l'échantillon est cependant orienté suivant un variant x ou y comme le montre cette figure, qui n'est pas du tout caractéristique de la majorité de l'échantillon. Sur les autres échantillons préparés pour l'observation en microscopie électronique en transmission (FN31B et FN31C, figure IV-8d), la modulation est selon z sur toute la plage d'observation. Les résultats de diffraction des rayons X sont reportés dans les tableaux VI-4 et VI-5. Ils montrent que :

(1) Les films de NiPt et FePt déposés sans couche tampon de Pt ont une bonne qualité épitaxiale ($Q_E > 0,65$).

(2) Les films de NiPt déposés sur une couche tampon de Pt ont une meilleure qualité que ceux de FePt déposés dans les mêmes conditions.

Ces observations nous ont conduits à déposer la couche de FePt avant celle de NiPt, lors de la préparation des bicouches FePt/NiPt pour préparer les alliages ternaires par recuits. Pour comparer les dépôts de FePt avec ou sans couche tampon de Pt, un dépôt simultané de deux échantillons a été fait dans la deuxième série de FePt. Avant de déposer la couche de FePt, nous avons déposé, sur un des deux substrats, la couche tampon de Pt. Les résultats, présentés dans la figure IV-8b, montrent que le pic FePt(111) n'apparaît pas dans le cas où la couche a été déposée directement sur le substrat. Ces échantillons sont nommés F22b et F21 dans le tableau regroupant les résultats des paramètres calculés. Le paramètre d'ordre à longue distance ainsi que la qualité épitaxiale des couches déposées sans buffer (respectivement 0,69 et 0,77) sont supérieurs à ceux obtenus avec l'échantillon déposé avec un buffer de Pt (respectivement 0,64 et 0,50).



Figures IV-8 : Spectres de diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ des échantillons F22b [5 nm Pt/50 nm FePt/10 nm Pt/MgO(100)] (a) et F21 [5 nm Pt/50 nm FePt/MgO(100)] (b) déposés à 700K. Les deux échantillons ont été déposés simultanément. Pour une meilleure homogénéisation sur le MgO (100), la couche tampon de Pt à été recuite pendant 12h. (c) microscopie électronique en transmission de F22b.

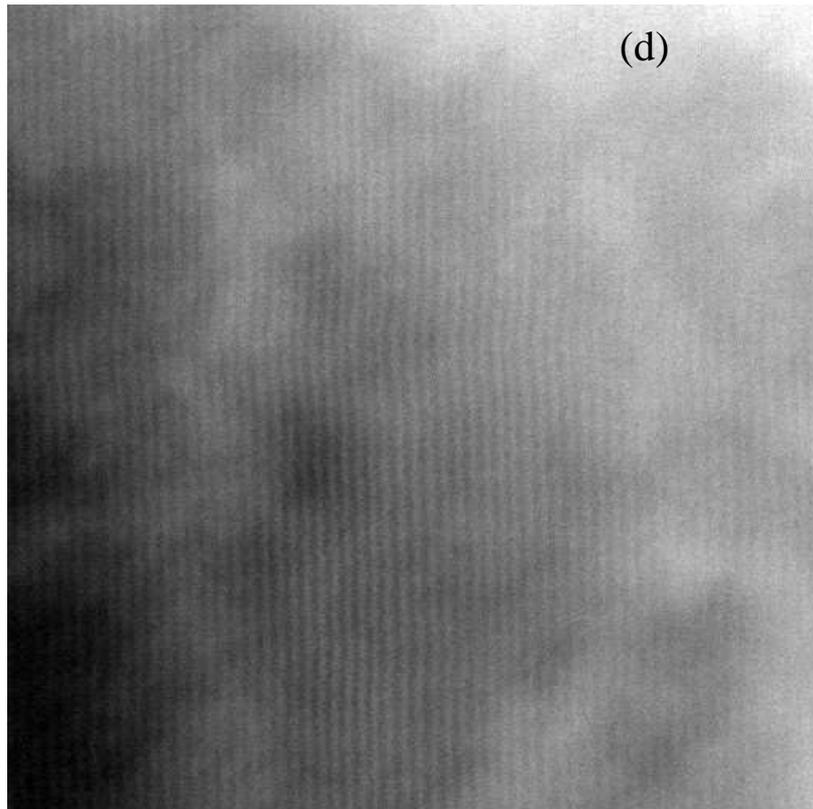


Figure IV-8d : microscopie électronique en transmission de FN31B avec (001) horizontal.

Tableau IV-4. Préparation des films minces d'alliages binaires : paramètres de recuits et propriétés structurales des différents échantillons. La lettre b indique la présence d'une couche tampon de 10 nm de Pt. Dans le nom de l'échantillon, le premier chiffre représente le numéro de la série et le deuxième chiffre le numéro de l'échantillon dans la série (ordre de dépôt). T_S est la température de croissance, T_A la température des recuits et t_A leur durée, Q_E la qualité épitaxiale, c et a les paramètres de réseau, S le paramètre d'ordre à longue distance dans le variant z, $\Delta\omega$ la largeur du pic 002 en « rocking curve ».

Nom de l'échantillon	alliages	T_S (K)	T_A (K) (t_A (h))	Q_E	c (nm)	a (nm)	c/a	S	$\Delta\omega$ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)
N21b	NiPt	650		0,63	0,3640(5)	0,378(6)	0,963	0,56(7)	1,737	1,437
N13b	NiPt	700		0,74	0,3610(4)	0,380(6)	0,950	0,69(6)	1,781	0,863
N12b	NiPt	750		0,93	0,3621(4)	0,382(6)	0,948	0,40(5)	1,569	1,891
N41b	NiPt	800		0,72	0,3588(2)	0,385(3)	0,932	0,89(5)	1,156	1,091
F22b	FePt	700		0,50	0,3719(3)	0,389(6)	0,956	0,64(6)	1,453	0,723
F13b	FePt	800		0,22	0,3731(3)	0,389(7)	0,959	0,61(7)	1,475	0,807
F12b	FePt	850		0,53	0,3738(4)	0,385(7)	0,971	0,58(8)	1,511	1,008
N31	NiPt	700	700(24)	0,78	0,3682(5)	0,373(6)	0,987	0,29(10)	1,924	1,075
F21	FePt	700	700(24)	0,77	0,3689(4)	0,395(7)	0,934	0,69(5)	1,834	0,650
F33	FePt	750	750(12)	0,68	0,3721(3)	0,388(5)	0,959	0,70(5)	1,683	1,193
F32	FePt	800	750(12)	1,00	0,3729(3)	0,388(6)	0,961	0,60(7)	1,633	1,204
F31	FePt	850	750(12)	0,85	0,3719(2)	0,389(6)	0,956	0,72(5)	1,9	0,789
F41	FePt	900		0,50	0,3713(1)	0,3964(5)	0,936	0,75(4)	1,202	0,598
F51	FePt	900		0,69	0,3722(1)	0,3842(7)	0,968	0,68(4)	1,272	0,628

IV-3-5. Bicouches NiPt/FePt/MgO(100) et interdiffusion

Les noms des échantillons sont composés de FN pour (FePt+NiPt) et d'un nombre donnant la série et l'ordre dans la série. Nous avons rajouté une lettre majuscule correspondant aux recuits quand il y a lieu (exemple : FN11A pour brut de préparation, FN11B après le premier recuit ou série de recuit à la même température)

a) Etudes structurales de l'alliage ternaire FeNiPt₂

Pour obtenir l'alliage ternaire FeNiPt₂ nous avons préparé trois échantillons dont deux bicouches NiPt/FePt/MgO(100) (FN11 et FN12) et un échantillon avec quatre couches d'épaisseur 12,5 nm chacune : NiPt/FePt/NiPt/FePt/MgO(100) (FN31).

- Bicouches NiPt/FePt/MgO(100)

Les courbes de réflectométrie obtenues sur les échantillons FN11A et FN12A juste après le dépôt présentent un battement tous les deux minima, ce qui est caractéristique de deux couches superposées d'égale épaisseur (figure IV-9). Après le second recuit, le battement disparaît, indiquant une interdiffusion complète et l'homogénéité de la couche ternaire finale. L'ajustement des courbes nous a permis d'estimer l'épaisseur des couches et la rugosité de la surface et des interfaces. Nous obtenons une épaisseur de $(24,8 \pm 1,0)$ nm pour FePt et $(25,0 \pm 1,0)$ nm pour NiPt dans l'échantillon FN11A et $(24,7 \pm 1,0)$ nm pour FePt et $(25,0 \pm 1,0)$ nm pour NiPt dans l'échantillon FN12A. L'épaisseur à la fin du recuit est de $(51,0 \pm 1,0)$ nm pour FN12C et $(51,7 \pm 1,0)$ nm pour FN11C. La courbe n'est pas atténuée à grands angles, confirmant que la surface est plane comme cela avait été déduit des images RHEED. Une rugosité plus petite que 0,1 nm a été trouvée pour toutes les interfaces et surface, ceci pour tous les échantillons de FeNiPt₂.

La figure IV-10 montre le spectre de diffraction des rayons X de FN12A (a) avant recuit, après un recuit de 2h30 (b) et de 5h (c : FN12B) à 800K et après un recuit de 3h (d) et de 12h (e : FN12C) à 950K. Après le recuit à 800K, il n'y a pas d'interdiffusion. La qualité épitaxiale

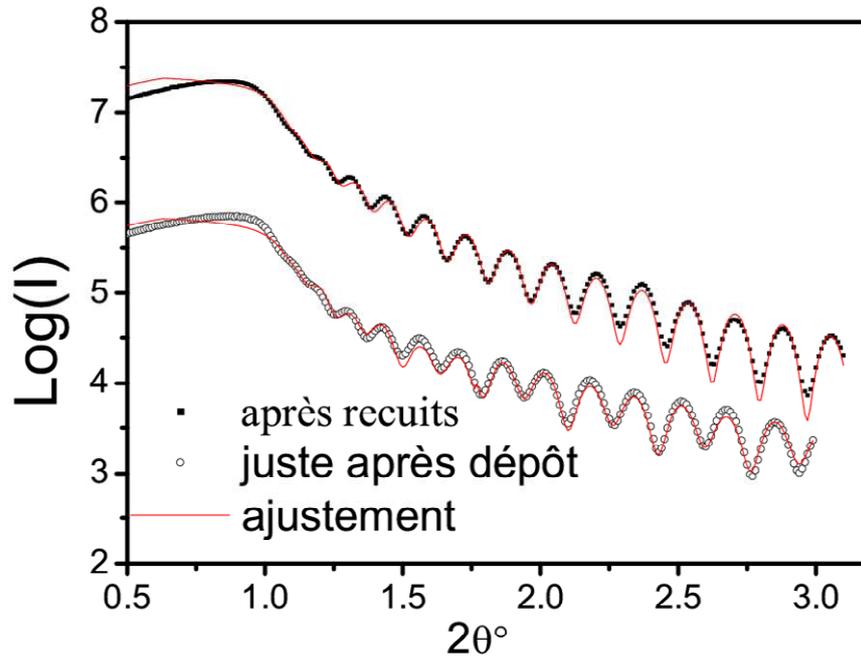


Figure IV-9 : Courbes de réflectivité de l'échantillon FN11 juste après dépôt (cercles vides) et après les deux recuits (carrés pleins) et l'ajustement des courbes (lignes continues).

augmente principalement dans la couche de NiPt (pic de droite, 0,51 à 0,69 pour FN12B), celle de la couche de FePt (pic de gauche) augmente faiblement, passant de 0,45 à 0,48. La même augmentation faible a été constatée pour la couche de FePt dans le cas de l'échantillon FN11B. Cette faible augmentation pour FePt est due au fait que cette couche a déjà été recuite pendant le dépôt de la couche de NiPt.

L'ordre $L1_0$ augmente dans les deux couches : les pics 001 (et 003, non montrés ici) sont plus intenses après recuit pour les deux couches, NiPt et FePt. Par exemple, le paramètre d'ordre à longue distance S augmente de 0,42 à 0,88 pour la couche de NiPt dans l'échantillon FN12B. De plus, la courbe en « rocking-curve » est plus étroite, indiquant une augmentation de la longueur de cohérence à l'intérieur des grains. Ces changements sont responsables de l'évolution de l'intensité du pic 001 dans la figure IV-10 (courbe b comparée à la courbe a). Après le recuit à 800K, les paramètres de réseau deviennent plus proches des valeurs des binaires que nous avons déterminées au chapitre III :

pour NiPt $a = 3,8157$ nm, $c = 3,6007$ nm, soit $2\theta_{002} = 59,58^\circ$, $2\theta_{001} = 28,77^\circ$ et $2\theta_{200} = 55,92^\circ$

pour FePt $a = 3,8609$ nm, $c = 3,7137$ nm, soit $2\theta_{002} = 57,60^\circ$, $2\theta_{001} = 27,875^\circ$ et $2\theta_{200} = 55,21^\circ$

pour les matériaux en volume préparés avec un ordre $L1_0$ aussi grand que possible expérimentalement.

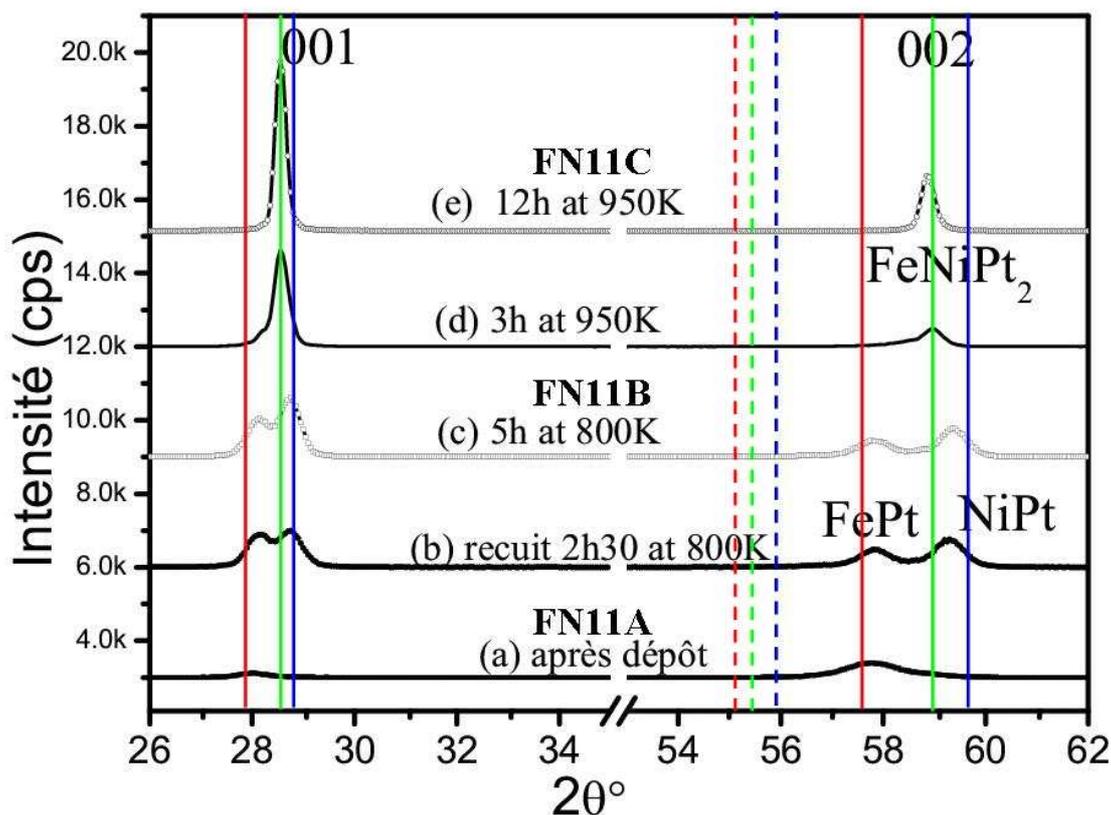


Figure IV-10 : Spectre de diffraction des rayons X d'une bicouche FePt/NiPt (échantillon FN11) avant et après recuits. Pour une meilleure visibilité, les intensités des courbes (d) et (e) ont été divisées par dix. Les lignes verticales correspondent aux positions des pics dans les binaires (bleu NiPt et rouge FePt) et le ternaire NiFePt₂ ; les lignes en traits pleins montrent la position attendue pour les pics 002 et 001, celles en pointillés pour le pic 200_{x,y}.

L'interdiffusion est complète après 12h de recuit à 950K. La diffraction des rayons X dans la courbe e de la figure IV-10 ne présente pas de pic 200_x et 020_y (variants x et y) ; ce pic aurait pu apparaître légèrement décalé, avec 2θ compris entre 54° et 55° , par rapport au pic 002 du variant z. De plus, les pics asymétriques 102 et 012 n'ont pas été trouvés, alors que les pics 203 et 023 ont été clairement visibles (figure IV-11b). Ceci indique que la phase L1₀ a conservé la prédominance du variant z pendant l'augmentation de l'ordre et l'interdiffusion, c'est-à-dire que la phase ordonnée initiale a été conservée durant les recuits, car si elle avait été détruite durant l'interdiffusion pour se former de nouveau dans une seconde étape, les trois variants seraient présents dans des proportions équivalentes.

Après le recuit à 950K, les paramètres de réseau deviennent très proches des valeurs du ternaire NiFePt₂ que nous avons déterminées au chapitre III :

pour NiFePt₂ $a = 3,8485$ nm, $c = 3,6397$ nm, soit $2\theta_{002} = 58,88^\circ$, $2\theta_{001} = 28,45^\circ$ et $\theta_{200} = 55,40^\circ$

Les « rocking-curves » des pics 001 et 002 (figure IV-11a) sont étroites (respectivement d'une largeur de $0,7^\circ$ et $0,9^\circ$). L'analyse de la composition par microscopie à balayage donne $27\% \pm 2\%$ de Fe ($28\% \pm 2\%$) de Ni et ($45\% \pm 4\%$) Pt dans FN11 et ($26\% \pm 2\%$) de Fe ($27\% \pm 2\%$) de Ni et ($47\% \pm 4\%$) Pt dans FN12.

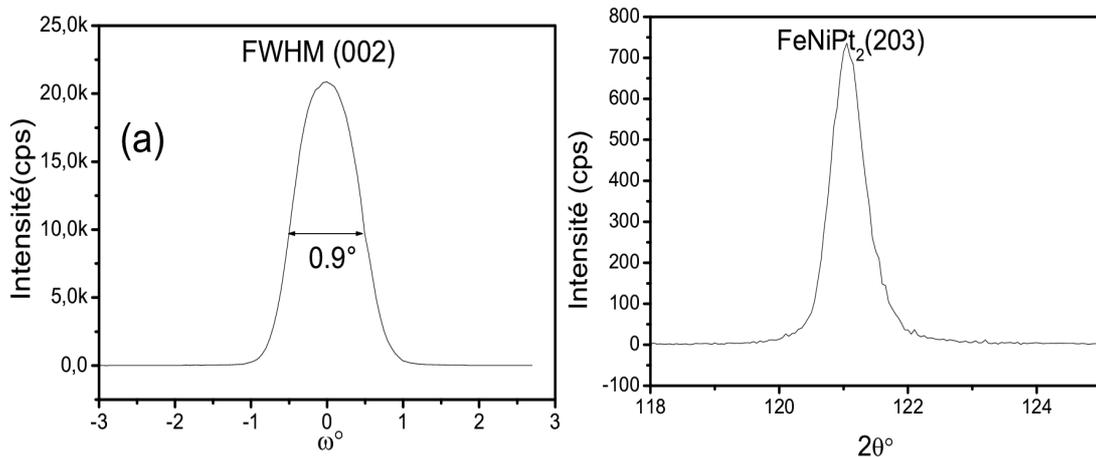


Figure IV-11 : Spectres de rayons X montrant le pic en « rocking-curve » 002 (a) et le pic asymétrique 203 (b) de l'échantillon FN12 interdiffusé.

- Multicouche $[\text{NiPt}/\text{FePt}]_2/\text{MgO}(100)$.

L'échantillon FN31 a été préparé en déposant à 800K une multicouche $[12,5 \text{ nmNiPt}/12,5 \text{ nmFePt}]_2/\text{MgO}(100)$. La mesure de réflectométrie des rayons X sur FN31A montre des amplitudes des oscillations plus amorties et une pente plus élevée que sur FN11A et FN12A à cause de la présence de plusieurs interfaces relativement rugueuses (nous avons vu que les couches NiPt sont plus rugueuses que les couches FePt). L'épaisseur totale calculée juste après le dépôt est de $56,7 \pm 3 \text{ nm}$ alors qu'à la fin des recuits (échantillon bien interdiffusé) l'épaisseur est de $61,6 \pm 2 \text{ nm}$.

La figure IV-12 montre les spectres de diffraction obtenus après chaque recuit. On peut observer que juste après dépôt et après le premier recuit de 2h à 850K, il est impossible de distinguer le pic 001 de FePt du pic 001 de NiPt. Nous n'avons donc pas pu calculer le paramètre d'ordre à longue distance pour ces étapes. Pour calculer le paramètre de réseau c, nous nous sommes basés sur les pics fondamentaux 002 et 004 (le pic 004 n'est pas montré sur la figure).

Tableau IV-5. Préparation des films minces d'alliages ternaires FeNiPt₂ : propriétés structurales des deux échantillons pour différentes conditions de recuit.

Nom de l'échantillon	alliages	T _S (K)	T _A (K) (t _A (h))	Q _E	c (nm)	a (nm)	c/a	S	Δω (°)	Δ(2θ) (°)
FN11A	FePt	700		0,45(5)	0,3691(4)	0,396(7)	0,932	0,32(11)	1,71	0,42
	NiPt	700		0,41(5)	0,3670(4)	0,376(6)	0,976	0,37(10)	1,66	0,87
FN11B	FePt		800(2,5)	0,48(4)	0,3689(4)	0,395(7)	0,944	0,67(5)	1,64	0,95
	NiPt		800(2,5)	0,55(5)	0,3590(2)	0,384(4)	0,945	0,74(4)	1,40	0,34
FN11C	FeNiPt ₂		950(12)	0,72(5)	0,3682(5)	0,390(6)	0,933	0,71(4)	0,92	0,28
FN12A	FePt	700		0,45(5)	0,3691(4)	0,395(7)	0,934	0,50(7)	1,89	0,61
	NiPt	700		0,51(5)	0,3590(2)	0,384(4)	0,935	0,42(8)	1,51	0,64
FN12B	FePt		800(2,5)	0,48(5)	0,3681(4)	0,395(7)	0,932	0,72(5)	1,63	0,99
	NiPt		800(2,5)	0,69(5)	0,3581(3)	0,385(5)	0,930	0,88(4)	1,26	0,57
FN12C	FeNiPt ₂		950(12)	0,77(4)	0,3629(2)	0,387(3)	0,938	0,67(7)	0,90	0,25

La surface de l'échantillon utilisé étant plus petite que la surface des échantillons utilisés précédemment, nous avons utilisé l'évolution de l'intensité intégrée du pic 002 pour analyser l'évolution de la qualité épitaxiale. Pour FePt, l'intensité intégrée du pic 002 augmente après chaque recuit à 850K. Elle passe de $I_{002}=567$ initialement à $I_{002} = 2049$ après le premier recuit (2h à 850K) et à $I_{002} = 3175$ après le deuxième recuit (5h 850K). La qualité épitaxiale est donc 3,6 fois plus élevée après le premier recuit et augmente encore de 55% au deuxième recuit à 850K. L'augmentation de la qualité épitaxiale dans les couches de NiPt est moins importante (augmentation d'un facteur 2 après le premier recuit et beaucoup plus faible après le deuxième recuit).

Le paramètre d'ordre à longue distance après le recuit de 5h à 850K est de $0,5 \pm 0,1$ pour FePt et de $0,82 \pm 0,07$ pour NiPt. Cette différence de paramètre d'ordre s'explique par la grande mobilité de NiPt à cette température. A 900K l'interdiffusion commence à prendre place. Après 5h à 950K, on obtient un alliage ternaire de structure L1₀ monovariant (présence des pics 001 et 003 et non des pics 102 et 012) et un paramètre d'ordre à longue distance de $0,81 \pm 0,05$. La qualité épitaxiale à cette étape de recuit est comprise entre la qualité épitaxiale du FePt et celle du NiPt avant interdiffusion. La longueur de cohérence hors du plan est de $20 \pm 3,5$ nm et supérieure à 60 nm dans le plan de la couche avec une mosaïcité de $1,4^\circ$. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans les échantillons FN11C et FN12C. Un dernier recuit de 5h à 950K a permis d'améliorer le paramètre d'ordre qui est passé de 0,81 à 0,95. Il y a aussi augmentation de la longueur de cohérence hors du plan passant de $20 \pm 3,5$ nm à

$25,7 \pm 4,0$ nm. Les paramètres calculés à partir des spectres de diffraction des rayons X sont regroupés dans le tableau IV-6.

Des images de microscopie électronique en transmission ont été réalisées après le recuit de 5h à 850K et après le recuit de 5h à 950K (figure IV-13). Ces images ont été réalisées de manière sélective aux seuils du Ni et Fe. Nous observons les quatre couches déposées avant et que l'interdiffusion a bien eu lieu après recuit. Nous pouvons aussi constater que l'interdiffusion n'était pas complète après un recuit de 5h à 950K.

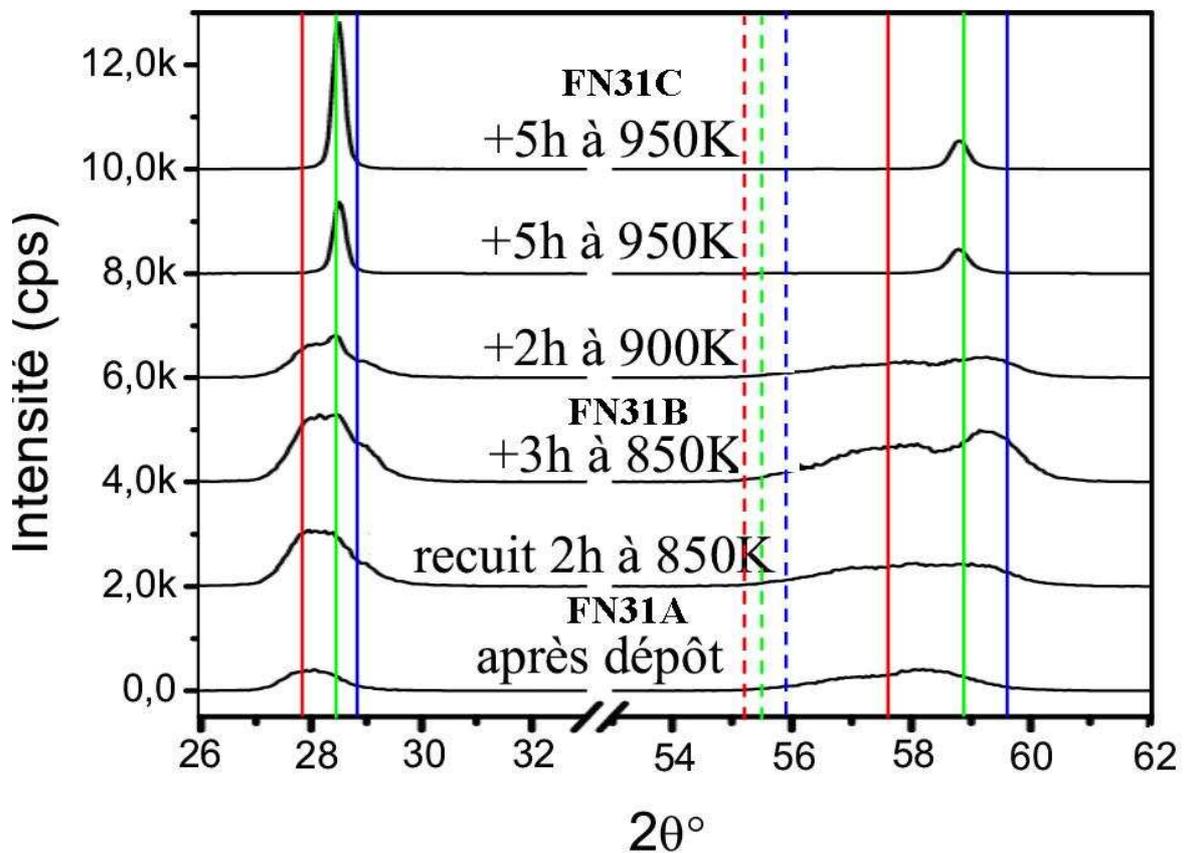


Figure IV-12 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon FN31 après dépôt et après chaque recuit. Pour une meilleure visibilité, les intensités des spectres obtenus après les recuits à 950K ont été divisées par dix. Les lignes verticales correspondent aux positions des pics dans les binaires (bleu NiPt et rouge FePt) et le ternaire NiFePt₂ ; les lignes en traits pleins montrent la position attendue pour les pics 002 et 001, celles en pointillés pour le pic 200_{X,Y}.

Tableau IV-6 Tableau récapitulatif des paramètres structuraux calculés en utilisant les spectres de diffraction des rayons X.

Nom de l'échantillon	alliages	T _S (K)	T _A (K) (t _A (h))	I ₀₀₂	c (nm)	a (nm)	c/a	S	Δω (°)	Δ(2θ) (°)
FN31A	FePt	800		567	0,3732(4)	0,392(8)	0,953		1,73	1,36
	NiPt	800		498	0,3643(3)	0,379 (7)	0,961		1,59	1,39
FN31B	FePt		850(2)	2049	0,3715(3)	0,387(5)	0,960		1,77	2,32
	NiPt		850(2)	1042	0,3622(3)	0,382(5)	0,948		1,65	1,06
	FePt		850(5)	3175	0,3710(2)	0,386(4)	0,961	0,50(10)	1,64	2,26
	NiPt		850(5)	1096	0,3611(2)	0,380(4)	0,952	0,82(7)	1,44	0,85
FN31C	FeNiPt ₂		950K(5)	1744	0,3638(2)	0,386(4)	0,940	0,81(5)	0,85	0,38
	FeNiPt ₂		950K(10)	2070	0,3634(2)	0,388(4)	0,938	0,95(3)	0,90	0,32

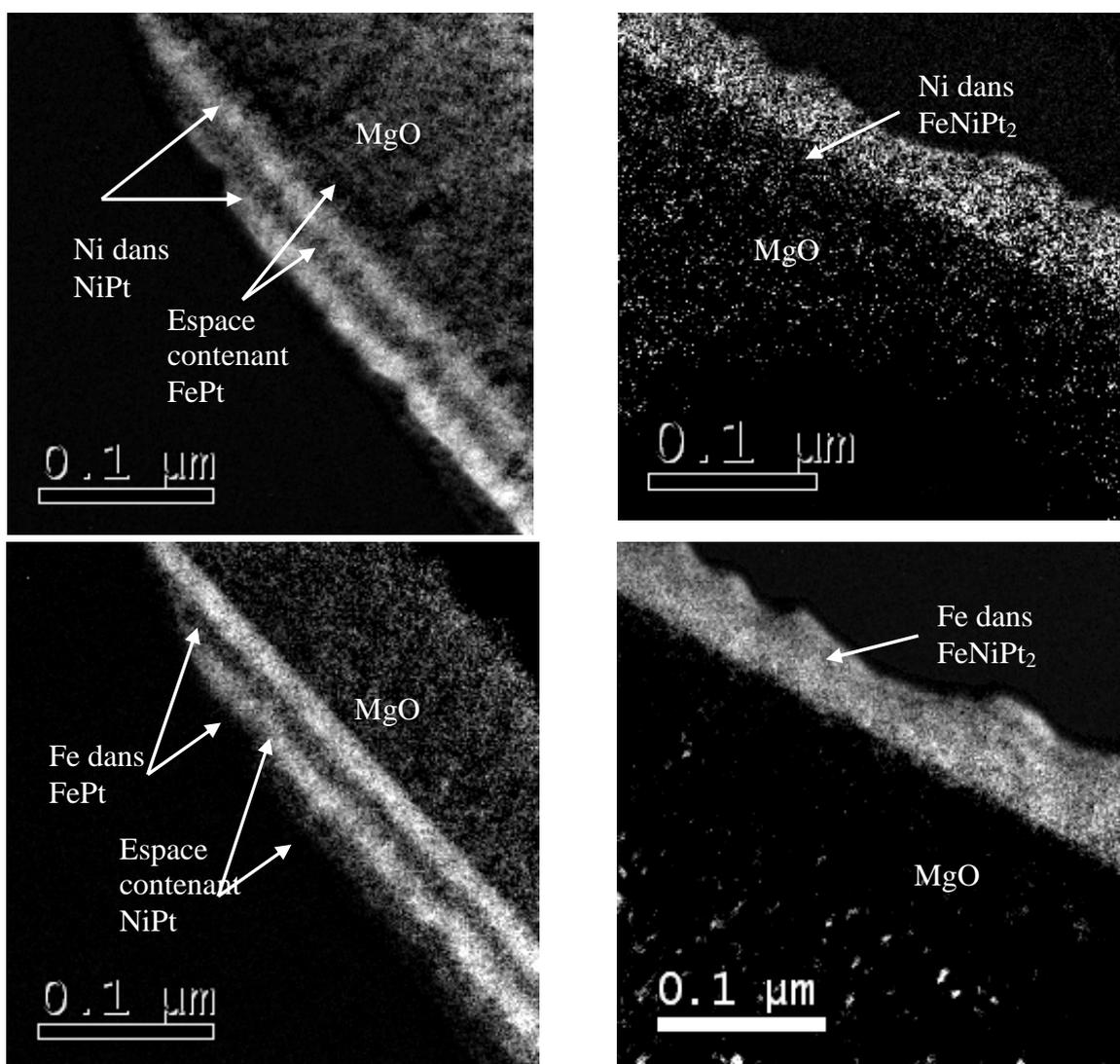


Figure IV-13 : Images obtenues par microscopie électronique en pertes d'énergie sur FN31B (gauche) et FN31C (droite) en sélectionnant un pic caractéristique de Ni (haut) ou de Fe (bas).

b) Etude structurale des alliages ternaires $FeNi_3Pt_4$ et Fe_3NiPt_4

Nous avons aussi étudié des échantillons avec d'autres compositions en Ni et Fe. Cela nous a permis d'étudier l'évolution des propriétés aussi bien structurales que magnétiques en fonction de la concentration en Ni. Nous avons donc préparé un échantillon avec 12,5% de Ni, 37,5% Fe et 50%Pt (Fe_3NiPt_4) et un autre avec 37,5% de Ni, 12,5% de Fe et 50%Pt ($FeNi_3Pt_4$) par interdiffusion des bicouches :

NF32 : 12,5 nm NiPt/37,5 nm FePt/MgO(100) et NF33 : 37,5 nm NiPt/12,5 nm FePt/MgO(100).

La figure IV-14(a) montre le spectre de diffraction des rayons X du $FeNi_3Pt_4$ (FN33) obtenu juste après dépôt et à chaque étape de recuit. Comme dans le cas du $FeNiPt_2$, la diffusion atomique n'est pas suffisamment rapide pour observer une interdiffusion pendant le recuit à 800K, voire après un recuit à 850K. L'augmentation de l'ordre est cependant notable dans les deux couches avec l'augmentation du paramètre d'ordre allant de 0,27 pour NiPt et 0,51 pour FePt avant recuit à 0,62 pour NiPt et 0,63 pour FePt après le recuit de 3 heures à 850K. L'augmentation est plus spectaculaire dans NiPt car FePt était déjà recuit pendant le dépôt de la couche de 37,5 nm de NiPt et aussi grâce à la plus grande mobilité des atomes dans le NiPt à 850K. Les largeurs à mi-hauteur des pics en $\theta/2\theta$ et en « rocking curve » diminuent après chaque recuit, indiquant que la taille des grains augmente.

A 950K, il y a interdiffusion sans destruction de l'ordre à longue distance dans le variant z. Le paramètre d'ordre de l'alliage ternaire obtenu est de $0,65 \pm 0,05$ avec une raie 002 plus fine (largeur à mi-hauteur en rocking curve de $0,808^\circ$ et en $\theta/2\theta$ de $0,316^\circ$). Au fur et à mesure des recuits pour la mise en ordre avant interdiffusion, on voit apparaître un pic à $55,48^\circ$. Cette valeur correspond au pic 200 du NiPt qui théoriquement devrait apparaître à $55,803$ (alors que le pic de l'alliage désordonné est attendu à $56,90^\circ$). Ceci est dû à la mauvaise croissance de la couche de NiPt (paramètre d'ordre du variant z : 0,27). La différence entre ces deux valeurs est aussi constatée pour le pic 002 qui apparaît à $59,08$ au lieu de $59,796$ dans les tables de cristallographie. Ce pic disparaît après interdiffusion. Les paramètres calculés après le dépôt, avant et après interdiffusion sont regroupés dans le tableau IV-7.

Dans le cas de l'échantillon FN32 contenant 12,5% de Ni et 37,5% de Fe (Fe_3NiPt_4), les spectres de diffraction des rayons X et leur évolution après chaque recuit sont montrés dans la figure IV-14(b).

Nous obtenons pour des recuits en dessous de 900K, les mêmes résultats qu'avec les autres échantillons, c'est-à-dire pas d'interdiffusion entre les couches de FePt et NiPt avec une amélioration du paramètre d'ordre à longue distance et de la taille des grains à l'intérieur de

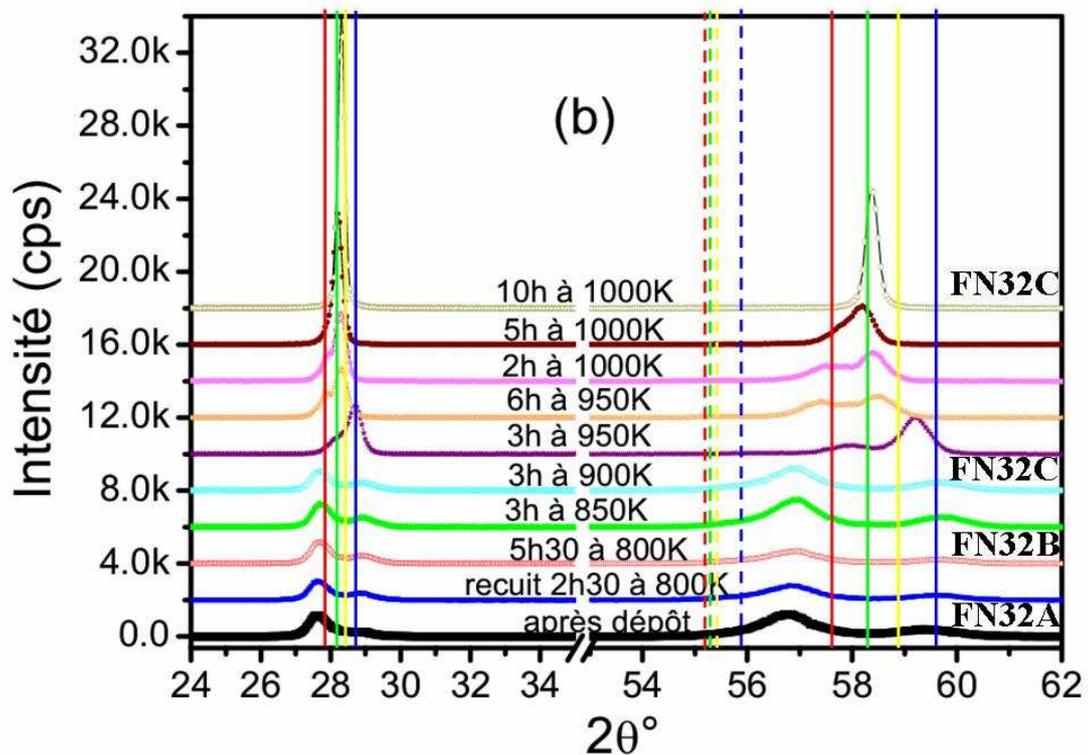
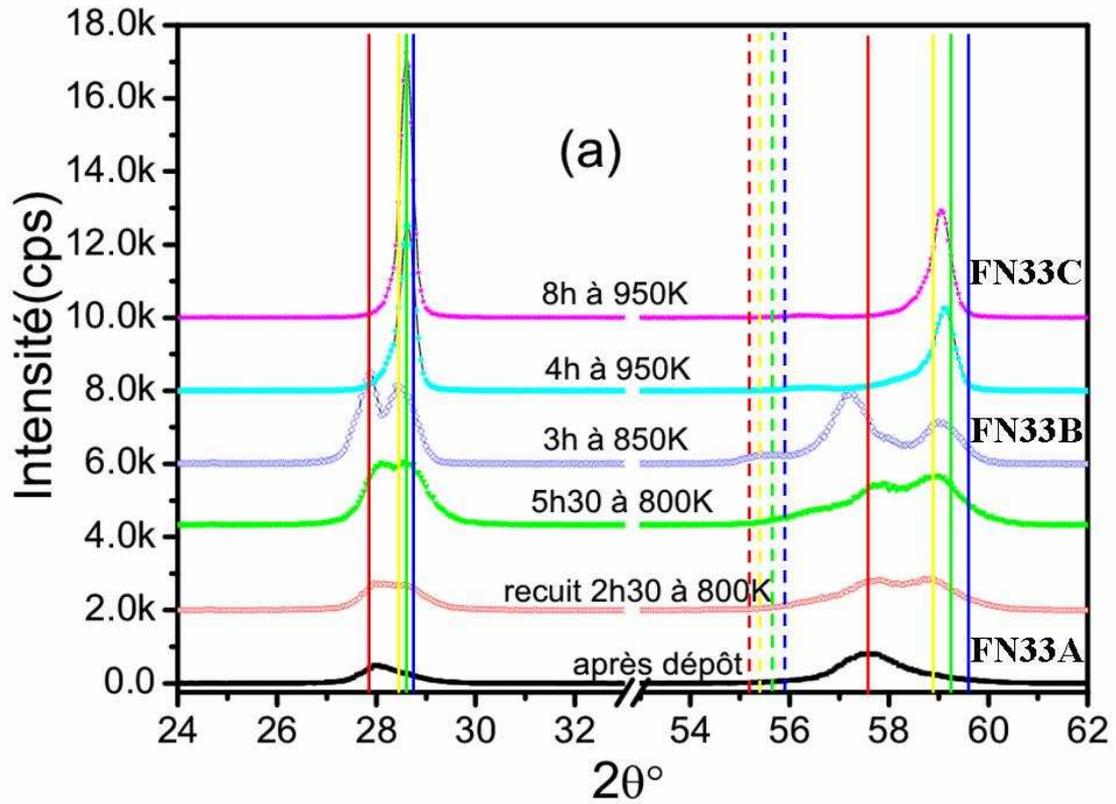


Figure IV-14 : Spectres de diffraction des rayons X des bicouches (a) MgO(001)\12.5 nm FePt\37,5 nmNiPt et (b) MgO(001)\37,5 nm FePt\12,5 nmNiPt avant et après recuits. Pour une meilleure visibilité, les intensités des deux derniers spectres pour chacun des deux échantillons ont été divisées par trois. Les lignes vertes correspondent à FeNi₃Pt₄ et Fe₃NiPt₄ respectivement et les lignes rouges, bleues et jaunes à FePt, NiPt et NiFePt₂.

chaque couche. A 900K, avant interdiffusion et au dessus de 903K, température de transition ordre-désordre de NiPt, nous avons toujours deux pics 001, caractéristiques d'une structure ordonnée $L1_0$. Il ne peut pas y avoir de pic 001 de NiPt au dessus de 950K, il s'agit donc d'un autre alliage.

Après un recuit de 6h à 950K, les deux pics 001 se stabilisent à $2\theta = 27,85^\circ$ et $28,31^\circ$; la deuxième valeur correspond à la valeur obtenue pour $FeNiPt_2$ dans les échantillons FN11C, FN12C et FN31C ($2\theta = 28,4^\circ$ à $28,5^\circ$). Ceci a été aussi observé avec les pics 003 et 203 (figure IV-15). Le pic 003 de NiPt apparaît à $2\theta = 96,8$ après 5h30 de recuit à 800K et 3h à 850K et celui de FePt apparaît à $2\theta = 91,3^\circ$ alors que le pic à droite après 6h de recuit à 950K apparaît à $2\theta = 94,26^\circ$. Pour le pic 203, après 3h de recuit à 850K les deux pics sont à $2\theta = 117,02^\circ$ et $123,6^\circ$, valeurs habituellement obtenues pour FePt et NiPt alors qu'après 6h de recuit à 950K, nous avons $2\theta = 120,3^\circ$. Pour les échantillons FN11C, FN12C et FN31C, le pic 203 apparaît à $2\theta = 121^\circ$ (figure IV-11). Nous pouvons en conclure qu'il y a formation de $FeNiPt_2$. Ceci montre que nous sommes en présence d'un phénomène qui s'apparente à une diffusion réactive, même si celle-ci est habituellement observée dans des systèmes à composés définis et non dans les cas de miscibilité [Philibert_1998]. Ici, du fait que la phase ordonnée n'existe plus à partir d'une certaine température, la formation de $FeNiPt_2$ est accélérée car elle évite la mise en désordre de la phase $L1_0$, ce qui coûterait de l'énergie au système.

Nous avons ensuite augmenté la température pour accélérer la diffusion pour obtenir un alliage Fe_3NiPt_4 homogène avec un pic 203 à $2\theta = 119^\circ$, des pics de surstructure 001 et 003 à $2\theta = 28,19^\circ$ et $93,57^\circ$ respectivement et des pics fondamentaux 002 et 004 à $2\theta = 58,1^\circ$ et $151,54^\circ$ respectivement. Les paramètres de réseau obtenus pour l'alliage Fe_3NiPt_4 sont $c = 0,3679$ nm et $a = 0,3876$ nm. Le pic 002 est très étroit avec une largeur à mi-hauteur de 0,502 en « rocking curve » et de 0,465 en $\theta/2\theta$ ce qui correspond à des longueurs de cohérence assez élevées dans cet échantillon. Les longueurs de cohérence apparentes calculées sont de 18 nm hors du plan.

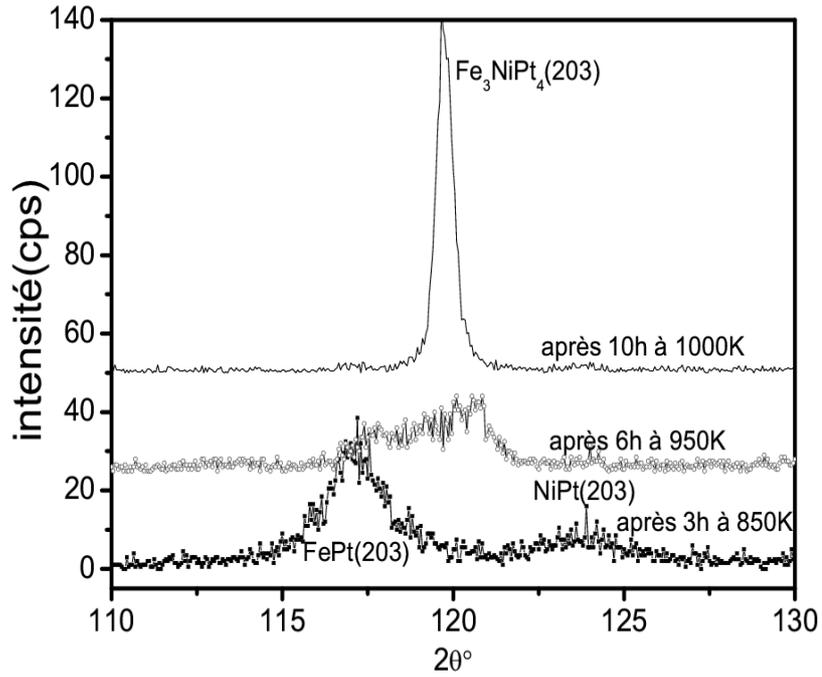


Figure IV-15 : Evolution du spectre de diffraction du pic 203 dans l'échantillon FN32. Pour une meilleure visibilité, l'intensité du pic obtenu après 10h de recuit à 1000K a été divisée par 2.

Tableau IV-7. Préparation des films minces d'alliages ternaires FeNi_3Pt_4 et Fe_3NiPt_4 : propriétés structurales après différents recuits. Les échantillons ont été déposés à 800K.

Nom de l'échantillon	alliages	T_A (K) (t_A (h))	I_{002}	c (nm)	a (nm)	c/a	S	$\Delta\omega$ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)
FN33A Après dépôt	FePt		841	0,3714(2)	0,385(5)	0,965	0,51(6)	1,49	0,91
	NiPt		512	0,3635(2)	0,381(8)	0,954	0,37(5)	1,56	2,13
FN33B	FePt	850(3)	1246	0,3733(3)	0,390(7)	0,957	0,63(5)	1,26	0,74
	NiPt		715	0,3632(3)	0,384(6)	0,947	0,62(4)	1,15	0,73
FN33C	FeNi_3Pt_4	950(8)	1220	0,3625(1)	0,385(5)	0,943	0,65(6)	0,81	0,46
FN32A Après dépôt	FePt		908	0,3759(2)	0,382(7)	0,984	0,59(6)	1,33	1,14
	NiPt		282,8	0,3611(2)	0,379(8)	0,953	0,69(4)	1,30	1,17
FN32B	FePt	800(5,5)	1399,2	0,3749(2)	0,385(6)	0,973	0,64(5)	1,28	1,16
	NiPt		409,6	0,3599(1)	0,379(6)	0,949	0,89(5)	1,22	1,06
FN32C	FePt	900(3)	603,6	0,3741(2)	0,387(5)	0,966	0,51(6)	1,08	1,08
	NiPt		357,6	0,3591(2)	0,384(6)	0,935	0,62(5)	1,06	1,06
FN32D	Fe_3NiPt_4	1000(10)	1170	0,3679(1)	0,388(2)	0,949	0,64(3)	0,50	0,47

IV-4. Discussion en termes d'interdiffusion

Rennhofer et al. [Rennhofer_2006] ont étudié l'interdiffusion de multicouches ($^{57}\text{FePt}$ 2 nm / FePt 3 nm)_N de variant z de la phase $L1_0$ et épitaxiées sur $\text{MgO}(001)$ par MBE. Ils ont déduit de ces mesures de diffraction de neutrons les coefficients de diffusion dans la direction $[001]$ dans la phase $L1_0$ de FePt . Comme ces mesures ont été faites dans la même zone de température que les recuits utilisés dans ce travail, nous avons simulé l'interdiffusion prévue dans une bicouche de NiPt 25 nm / FePt 25 nm avec leurs résultats, en supposant que les coefficients de diffusion sont identiques dans FePt et $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}$ à toute concentration x. Nous supposons que la structure $L1_0$ est parfaite et que l'interdiffusion se fait par un mécanisme dont le bilan global est un échange entre Ni et Fe dans deux plans successifs de métaux 3d (nous verrons dans le chapitre V que plusieurs mécanismes peuvent être envisagés à l'échelle atomique). Nous avons supposé que la fraction de Pt dans les plans riches en Pt est toujours égale à 1. Dans une première étape, la fraction x de Fe dans les plans mixtes $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ est calculée par un modèle phénoménologique qui utilise les lois de Fick. Nous obtenons ainsi les profils montrés dans les inserts des figures IV-16. Les spectres spéculaires de XRD sont ensuite simulés pour ces profils de concentration (parties principales de la figure IV-16) avec la formule classique :

$$I = A(\theta) A^*(\theta) \text{ avec } A(\theta) = \sum_{j=1}^N \left\{ F(j) \cdot e^{iQ \cdot d(j)} \cdot \prod_{k>j} e^{-2 \mu(k) \cdot d(k) / \sin \theta} \right\}.$$

N est le nombre de couches atomiques, Q le vecteur d'onde, $\mu(k)$ le coefficient d'absorption d'une couche k, d(j) la distance entre les plans de Pt (et ceux de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$), et F(j) le facteur atomique de dispersion des espèces dans le plan j [Ibers_1974]. Les contributions de FePt et de NiPt sont clairement distingués aussi longtemps que les phases binaires pures sont présentes.

Les courbes expérimentales de diffraction des rayons X montrent la séparation des pics de NiPt et de FePt après dépôt comme prévu par les simulations. Cette séparation nous a permis d'étudier l'interdiffusion en utilisant la diffraction des rayons X et d'observer (fig. IV-9) qu'aucune interdiffusion n'a eu lieu après les recuits à 800 K, tandis que l'interdiffusion était presque complète après les recuits de 12h à 950 K [la distribution de concentration finale étant plus petite de 0.1 d'après la largeur du pic 002 dans la figure. IV-10(e) et simulé dans la figure. IV-16(c)].

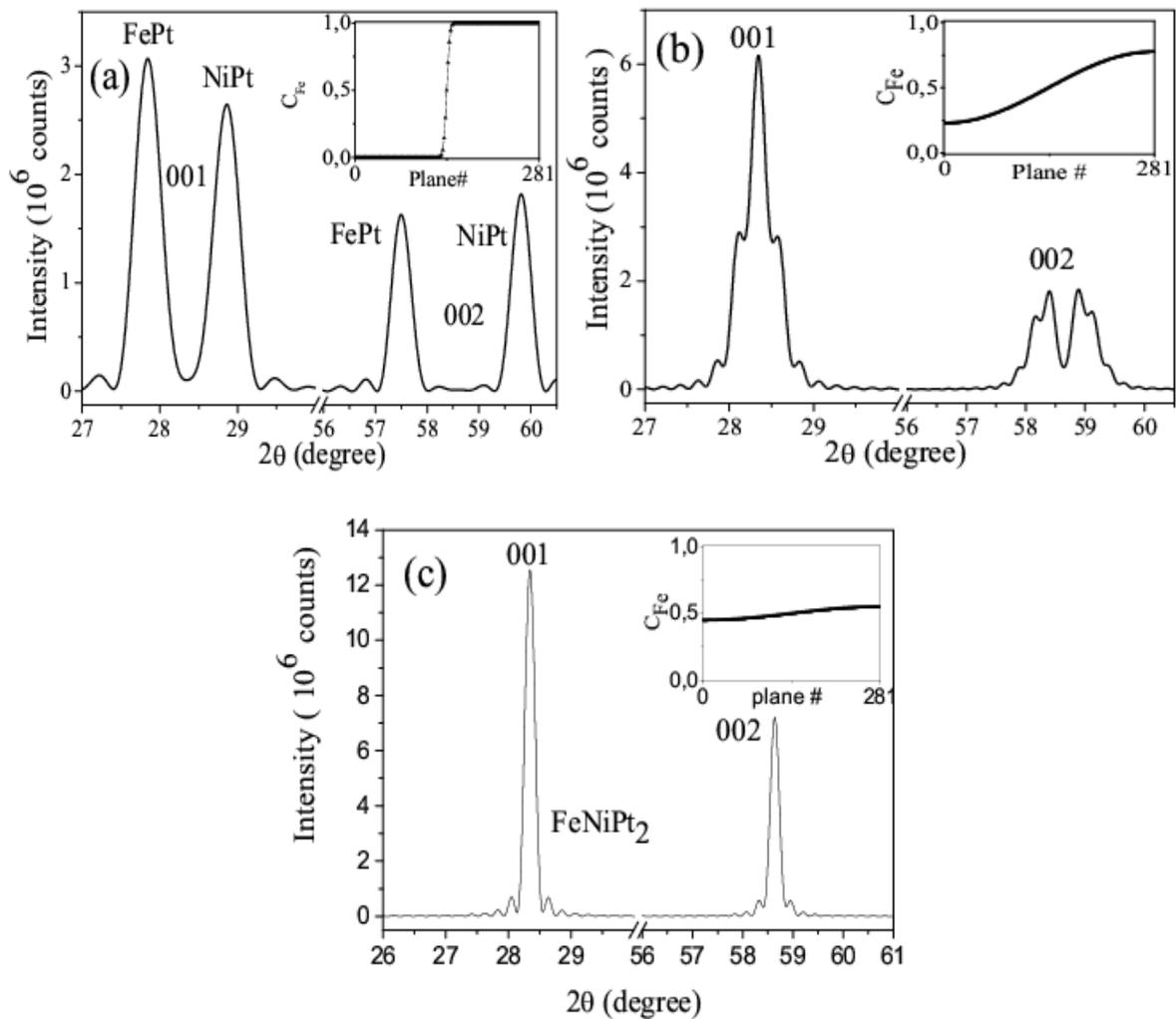


Figure IV-16 : Spectres simulés de diffraction des rayons X dans NiPt 25 nm /FePt 25 nm avec le profil de concentration montré en insert : (a) après un recuit de 2h30 à 800K ($D=25 \times 10^{-24} \text{ m.s}^{-2}$ déduit de [Rennhofer_2006]), (b) après un recuit additionnel de 12h à 950K ($D=312 \times 10^{-24} \text{ m.s}^{-2}$, valeur supérieure à la valeur obtenue par M. Rennhofer et al [Rennhofer_2006].), et (c) après un recuit additionnel de 12h avec $D=5000 \times 10^{-24} \text{ m.s}^{-2}$.

Expérimentalement, nous observons en effet une différence dramatique dans l'interdiffusion entre les deux conditions de recuit. L'interdiffusion est très limitée durant le recuit de 2h30 à 800K [figure IV-16(b)] et beaucoup plus effective durant le recuit de 12h à 950K [figure IV-16(c)]. Néanmoins nous trouvons que l'interdiffusion n'est pas complète après 12h de recuit à 950K dans la simulation avec les données de la référence [Rennhofer_2006], contrairement aux résultats expérimentaux de la diffraction. La diffusion est ainsi plus élevée dans la bicouche FePt/NiPt que dans les multicouches de FePt de Rennhofer et al [Rennhofer_2006].

Plusieurs explications peuvent être évoquées : (i) le coefficient de diffusion peut être plus élevé dans $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}$ que dans FePt et dépendre de la concentration en Nickel, (ii) une force

d'entraînement due à l'activité thermodynamique différente de celle d'une solution idéale (c'est-à-dire, le système est trop loin de l'équilibre) peut être présente dans la bicouche de FePt/NiPt près de l'interface du fait du fort gradient en concentration, tandis que dans le FePt/⁵⁷FePt le processus de migration atomique est vraiment aléatoire, (iii) nos échantillons présentent une proportion non négligeable de grains non épitaxiés [$(1-Q_E)$ dans Tableau IV-2], qui impliquent la présence de joints entre les grains. La diffusion est connue pour être beaucoup plus efficace aux joints de grains qu'à l'intérieur des grains. Par ailleurs, les joints de grains jouent également un rôle de réservoirs de lacunes. La présence des joints de grains peut ainsi changer sensiblement les propriétés de diffusion. Rennhofer et al. ne présentent aucune évaluation de la proportion de grains non épitaxiés dans leurs échantillons. Leur proportion peut être plus petite que la nôtre puisque les couches de FePt peuvent être déposées à température plus élevée que les couches de NiPt. De plus, la longueur de diffusion nécessaire typique est dans leur cas de 2.5 nm (la moitié de la largeur de la bicouche) tandis que dans notre cas elle est 20 fois plus grande. Leurs résultats sont ainsi moins sensibles aux effets de joints de grains. Toutes ces raisons expliquent la différence entre les spectres calculés et observés après les recuits de 12h à 950 K.

Une analyse plus poussée des résultats en termes de diffusion atomique s'est révélée impossible du fait de l'évolution de la qualité épitaxiale, différente dans les deux couches initiales, en cours des recuits en plus de l'interdiffusion.

IV-5. Discussion des résultats de Structure

Les images RHEED et les courbes de réflectivité donnent des résultats concernant la rugosité de la surface et des interfaces qui sont en bon accord pour tous les échantillons. Les deux techniques indiquent que les films sont plats. Ce point est important parce que la planéité de la surface pendant la croissance favorise la croissance du variant z avec une grande cohérence latérale dans le plan de croissance. En effet, il a été montré que, dans ces phases $L1_0$, la croissance le long de la direction [001] est une croissance bicouche par bicouche [Halley_2002] due à une tendance à la ségrégation de Pt à la surface [Gauthier_1996 ; Gauthier_1998]. Une rugosité importante mènerait à beaucoup de parois d'antiphase et diminuerait fortement l'intensité du pic 001 à cause des interférences destructives.

La courbe obtenue par diffraction des rayons X aux petits angles montrent une modulation de concentration avant recuit dans FN11 grâce à la différence de densité électronique entre les

couches de FePt et de NiPt. En effet, en tenant compte des paramètres de maille, on trouve une densité électronique de $3,595 \text{ é}/\text{Å}^3$ pour FePt et de $4,086 \text{ é}/\text{Å}^3$ pour NiPt. La différence entre les deux densités électroniques est de 12%. De même, pour l'échantillon F32 qui contient 5 nm de Pd déposé sur environ 50 nm de FePt, les battements dus à la fine couche de Pd sont bien visibles (figure IV-4b) car il y a une différence de 13% entre la densité de FePt et celle de Pd ($3,126 \text{ é}/\text{Å}^3$).

La qualité cristalline Q_E et le paramètre d'ordre à longue portée augmentent considérablement dans la couche de NiPt pendant le premier recuit. Nous avons observé que les grains du variant z deviennent plus grands et davantage ordonnés sans nucléation des grains des deux autres variants. Ceci peut être attribué aux contraintes d'épitaxie sur MgO. En effet, ces contraintes sont en extension dans le plan du film et en compression hors du plan et sont donc diminuées par la tétragonalisation suivant le variant z.

La différence de concentration en Pt entre les échantillons FN11 et FN12, qui est légèrement plus pauvre en platine que l'échantillon FN11, explique la petite différence dans les paramètres de réseau entre FN11 et FN12.

D'ailleurs, les paramètres de réseau de NiPt ($c = 0.359 \text{ nm}$ et $a = 0.382 \text{ nm}$) sont inférieurs à ceux de FePt ($c = 0.372 \text{ nm}$ et $a = 0.386 \text{ nm}$), expliquant la petite différence systématique entre la composition en Ni et celle en Fe dans les alliages ternaires préparés à partir de couches de FePt et de NiPt de même épaisseur.

Les paramètres de réseau a et c diminuent avec l'augmentation de la concentration en Ni (figure IV-17) ainsi que le rapport c/a . Cela signifie que plus on substitue les atomes de Fe par les atomes de Ni plus la tétragonalité de l'alliage augmente. Le cas du FeNi_3Pt_4 donne une valeur de c/a supérieure à celle de FeNiPt_2 , cette différence est certainement due à la marge d'erreur sur le paramètre a . La décroissance des paramètres de maille a , c et de leur rapport c/a a été aussi constatée dans les alliages massifs dans le chapitre III. La différence entre les alliages massifs et les films minces est que dans le cas des alliages massifs, le rapport c/a est compris entre 0,9436 et 0,9618 alors que pour les films minces nous avons un rapport c/a compris entre 0,9324 et 0,9563. On en déduit que le substrat exerce une contrainte qui favorise considérablement la tétragonalisation de l'alliage.

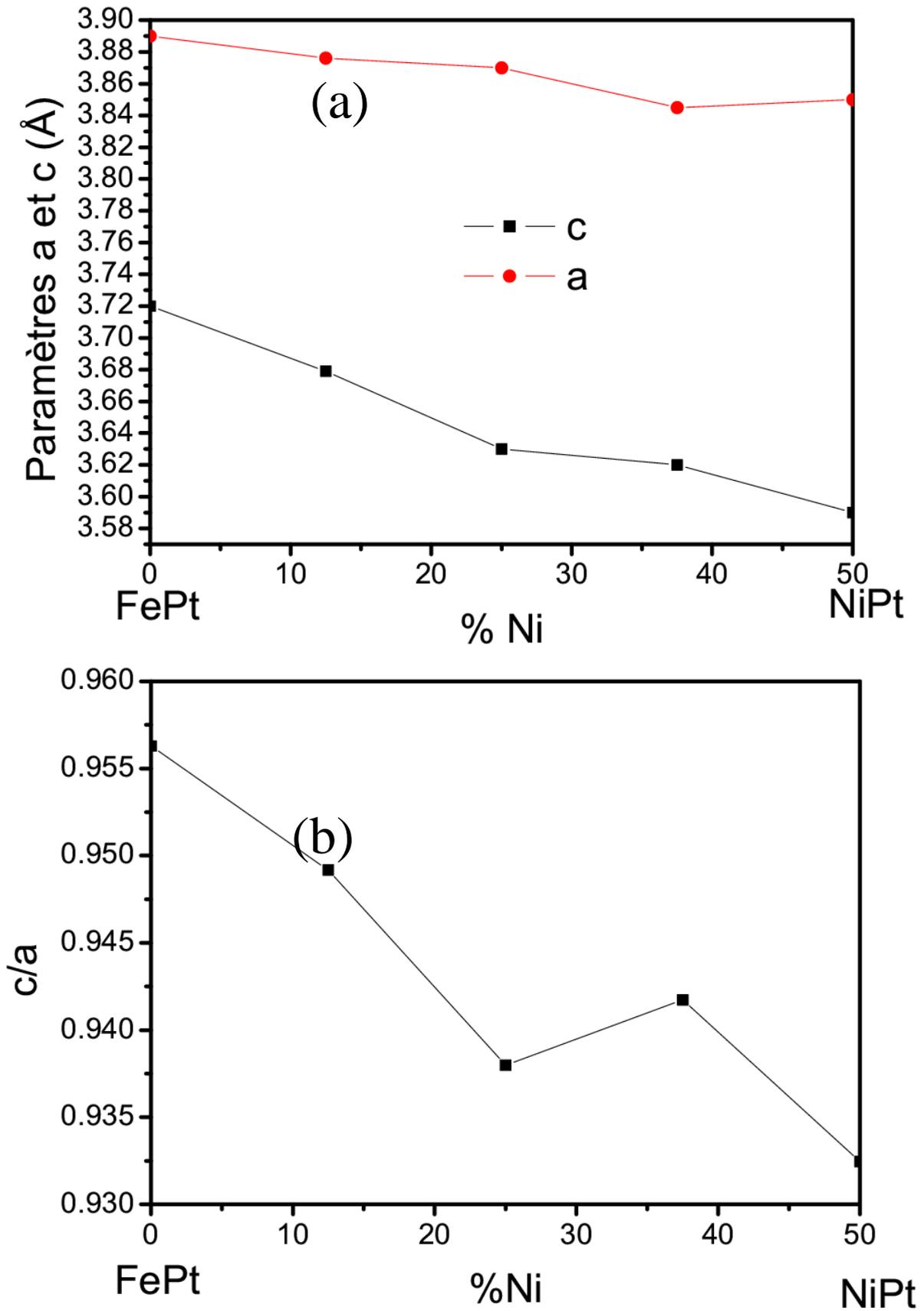


Figure IV-17 : (a) Evolution des paramètres de maille a et c avec la composition en Ni. (b) Effet de la composition sur la tétragonalité de la maille.

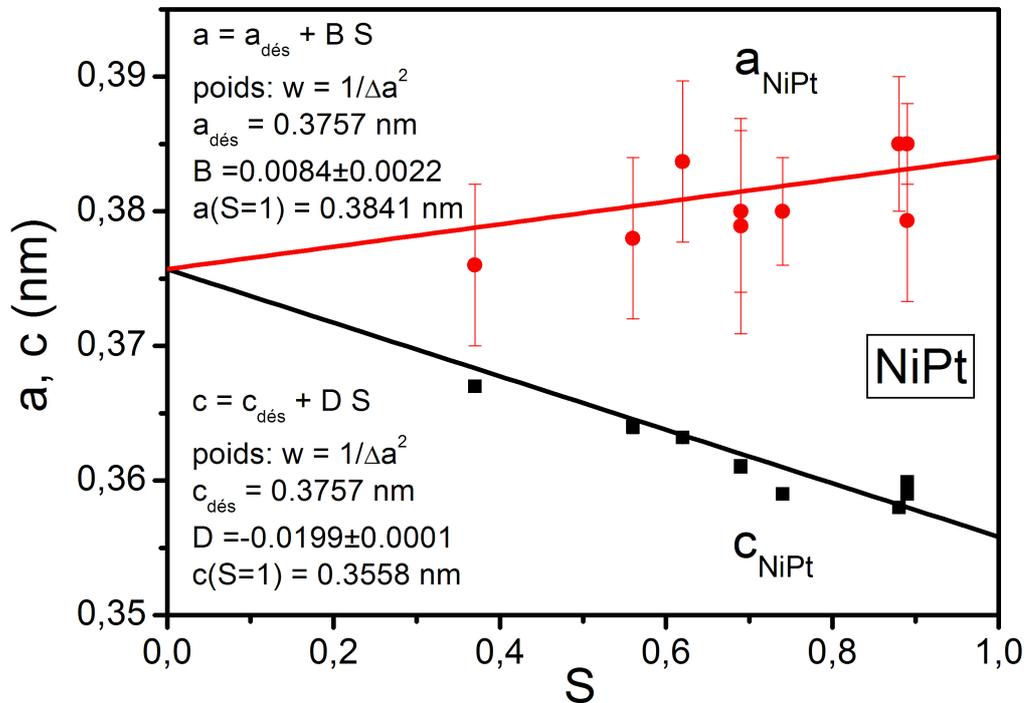
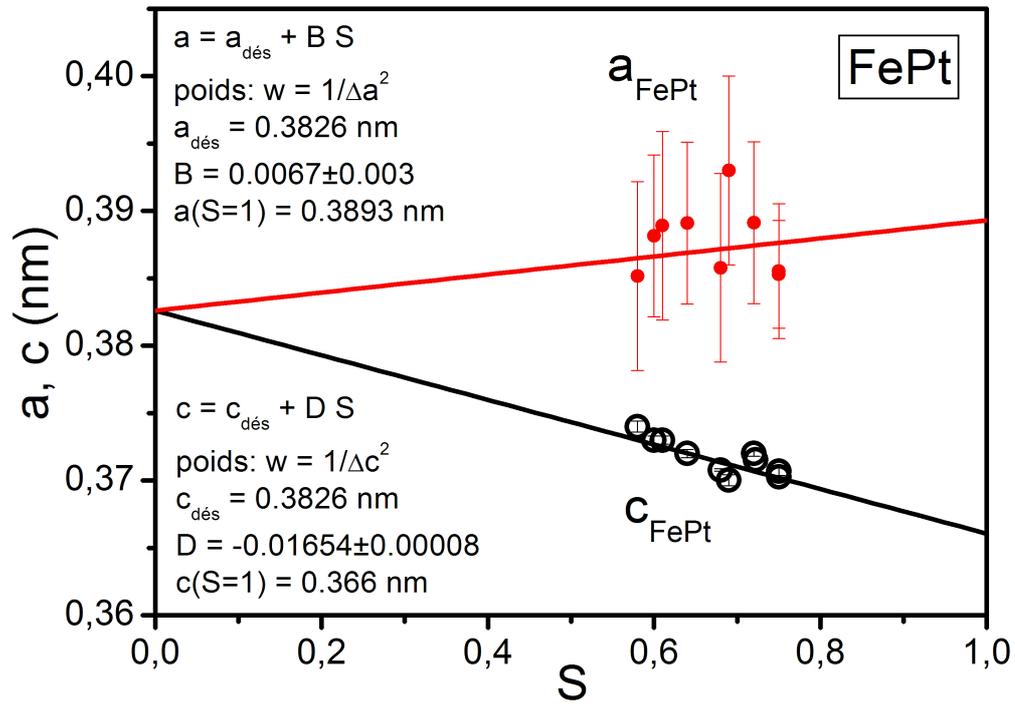


Figure IV-18 : Variation des paramètres de réseau a et c de la phase $L1_0$ dans FePt et NiPt de tous les échantillons préparés.

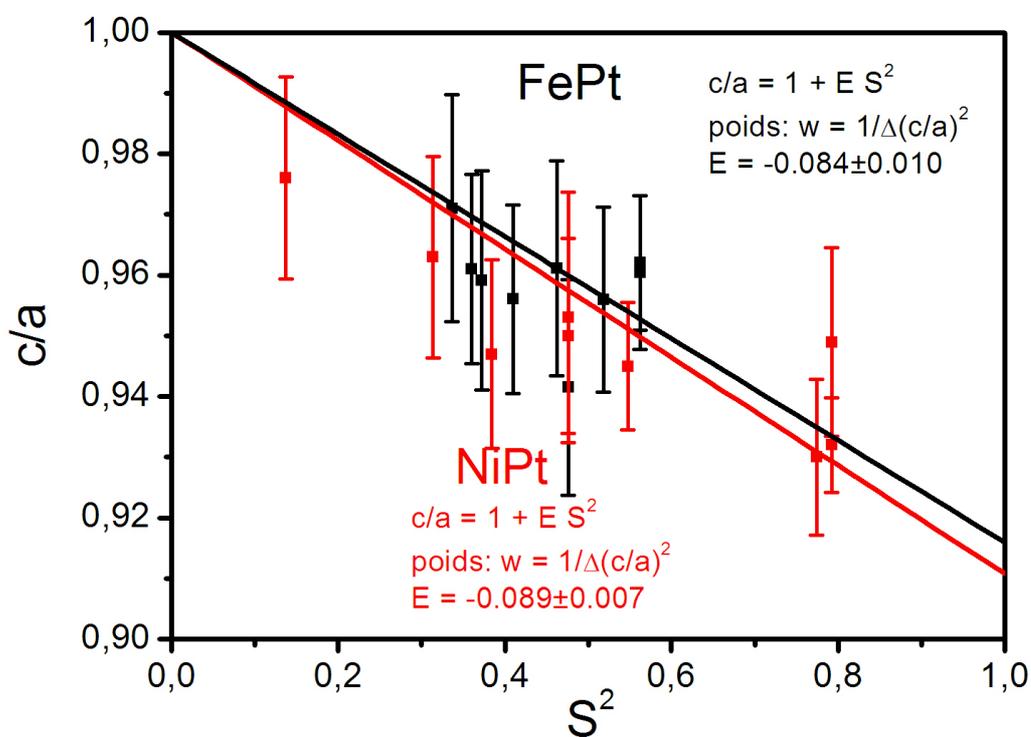
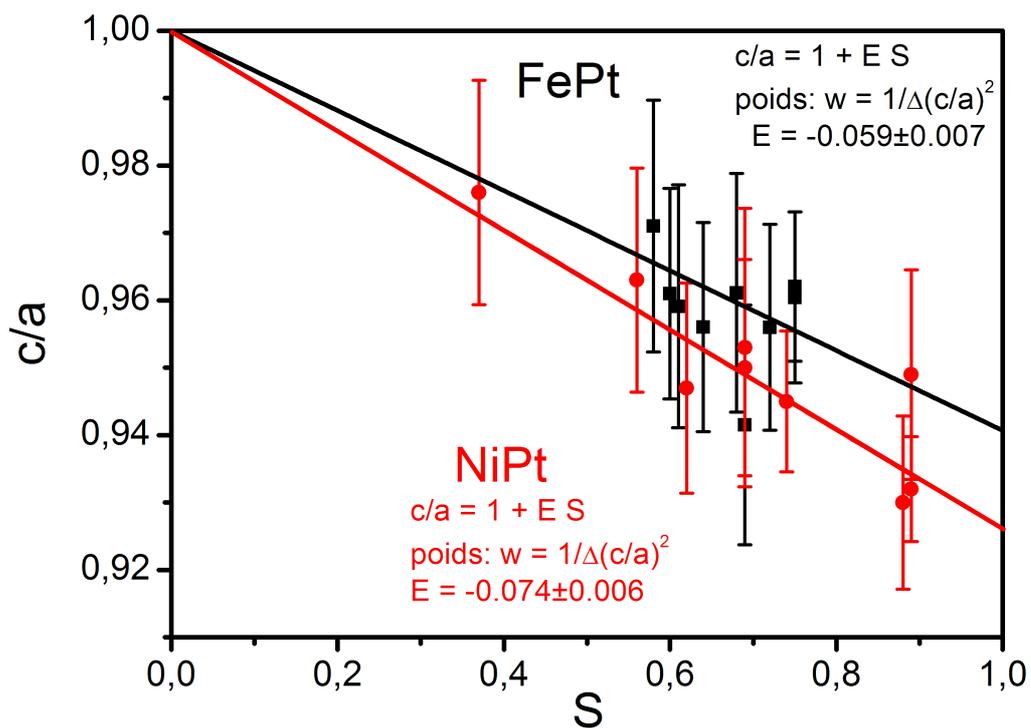


Figure IV-19 : Variation du rapport c/a de la phase $L1_0$ dans FePt et NiPt de tous les échantillons préparés avec S et S^2 .

Cependant, si on trace les paramètres a et c en fonction du paramètre d'ordre S dans toutes les couches préparées où les composés sont binaires, on constate que les valeurs obtenues ne sont pas incompatibles avec celles des binaires massifs : $a = 0.386$ nm et $c = 0.3714$ nm pour FePt et $a = 0.38157$ nm et $c = 0.360068$ nm pour NiPt. Cela signifierait que le paramètre d'ordre serait de l'ordre de 0.7 dans FePt et de 0.8 dans NiPt pour ces valeurs du massif. Cela n'est pas impossible puisque nous n'avons pas de valeurs du paramètre d'ordre dans les échantillons massifs. Il est possible que la modulation de concentration induite par la tendance à la ségrégation de surface lors de la croissance, même si elle n'induit pas un ordre suffisant pour donner des pics 001 très intenses, permette de faire un ordre à courte distance et une contrainte initiale dans le film qui permette d'obtenir un état d'ordre meilleur que dans les massifs où on part de l'état désordonné.

Roberts [Roberts_1954] a montré que l'on pouvait écrire : $S^2 = (1 - c/a)/(1 - (c/a)(S = 1))$, ce qui a permis à certains auteurs [Chen_2003; Jin_2006; Alloyeau_2007] d'estimer le paramètre d'ordre à partir d'une mesure de paramètre de réseau. Nous avons tracé c/a en fonction de S et de S^2 . Les valeurs de paramètre de réseau a ne sont pas déterminés avec une précision suffisante pour avoir une bonne détermination de la pente et choisir entre une variation en S ou en S^2 . Cependant, elles montrent toutes deux que les massifs ($c/a = 0.96$ pour FePt et 0.94 pour NiPt) sont loins d'être totalement ordonnés puisque nous prévoyons 0.916 ± 0.010 pour FePt et 0.911 ± 0.007 pour NiPt.

Références du chapitre IV

- [Alloyeau_2007] Damien Alloyeau, thèse de l'université pierre et Marie Curie, Paris, France (2007).
- [Bouzidi_1998] L. Bouzidi, V. Pierron-Bohnes, O. Haemmerlé, C. Bouillet-Ulhaq and M.C. Cadeville, *Thin Solid Films*, **318** 215 (1998).
- [Brunel_1996] M. Brunel, *J. Physique IV C4* 321 (1996)]
- [Chen_2003] J. Chen, S. Ishio and S. Sugawara, *Thin Solid Films* 426 (2003) 211
- [Daillant_1999] J. Daillant, A. Gibaud. *X-ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications*. Springer, 1999
- [Ersen_2007] O. Ersen, C. Goyhenex, V. Pierron-Bohnes, *Diffusion piloted ordering in co-deposited CoPt epitaxied layers*, *Phys. Rev. B* soumis en novembre 2007
- [Fischer_1995] H. E. Fischer, H. Fischer, O. Durand, O. Pellegrino, S. Andrieu, M. Piecuch, S. Lefèbvre, and M. Bessière, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **97**, 402 (1995).
- [Fischer_1995_b] H. Fischer, Thèse de l'université de Nancy (1995)
- [Gauthier_1996] Y. Gauthier, *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1663 (1996);
- [Gauthier_1998] Y. Gauthier, P. Dolle, R. Baudoing-Savois, W. Hebenstreit, E. Platzgummer, M. Schmid, and P. Varga, *Surf. Sci.* **396**, 137 (1998).
- [Guinier-1964] A. Guinier, "Théorie et technique de la radiocristallographie", éditions Dunod (1964).
- [Halley_2002] D. Halley, P. Auric, P. Bayle-Guillemaud, B. Gilles, A. Marty, and D. Jalabert, *J. Appl. Phys.* **91**, 9757 (2002).
- [Ibers_1974] J. A. Ibers and W. C. Hamilton, *International Tables for X-ray Crystallography*; The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. 4
- [Jin_2006] Tao Jin, Xiao-Hong Xu, Feng-Xian Jiang, Xiao-Li Li, Fang Wang, Xiao-Hua Shen, Rui-Qiang Zhang and Hai-Shun Wu, *Appl. Surf. Science* 253 (2006) 2708
- [Parasote_1998] V. Parasote, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1998).
- [Philibert_1998] Philibert J., Vignes A., Bréchet Y., Combrade P., « Métallurgie: du minéral au matériau », Ed. Masson (1998) p. 406
- [Rennhofer_2006] M. Rennhofer, B. Sepiol, M. Sladeczek, S. Stankov, G. Vogl, R. Kozubski, M. Kozłowski, R. Ruffer, and J. Meersschaut, *Phys. Rev. B* **74**, 104301 (2006).
- [Roberts_1954] B.W. Roberts, *Acta Met.* 2 (1954) 597

[ruppweb] http://www.ruppweb.org/xray/MAD_phasing.html

[Schwartz_1965] L. H. Schwartz and J. B. Cohen, *J. Appl. Phys.* **36**, 598 (1965).

[Warren_1969] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company (1969)

CHAPITRE V

Etude des mécanismes
d'interdiffusion dans les alliages de
types $L1_0$: Simulations numériques
par dynamique moléculaire à $T = 0K$

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X aux grands angles nous ont amenés à nous interroger sur les mécanismes atomistiques possibles pour obtenir un alliage ternaire par interdiffusion sans détruire l'ordre $L1_0$. Dans le groupe de surface et interface de notre laboratoire (IPCMS), une modélisation du système bimétallique (Co, Pt) a été réalisée [Goyhenex_1999] à la suite d'une étude expérimentale de photoémission de niveaux de cœur sur Pt/Co(0001) [Bulou_1996] dont l'interprétation a nécessité des calculs de structure cristallographique en surface. Nous sommes partis du même programme de modélisation par dynamique moléculaire à $T = 0$ K pour étudier les mécanismes d'interdiffusion dans les alliages de type $L1_0$ afin de comprendre les mécanismes qui permettent d'obtenir un alliage ternaire $Fe_xNi_{1-x}Pt$ sans détruire l'ordre $L1_0$ par interdiffusion de multicouches $[NiPt/FePt]_n$.

V-1. Principe de la dynamique moléculaire à $T = 0$ K (TB-QMD) dans CoPt

La TB-QMD (**T**ight-**b**inding **q**uenched-**m**olecular-**d**ynamics) est basée sur un processus de relaxation et consiste à déterminer la structure à l'équilibre d'un système, à $T = 0$ K, par intégration de l'équation du mouvement classique d'un nombre fini d'atomes :

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt}$$

avec i le site atomique, \vec{F}_i la force exercée et \vec{v}_i sa vitesse en fonction du temps.

Cette technique numérique nécessite l'utilisation d'un potentiel dont est dérivée la force exercée sur l'atome au site i . Pour les métaux de transition, le formalisme de liaisons fortes dans l'approximation du second moment donne l'expression suivante pour l'énergie E_i à N-corps d'un atome i :

$$E_i = E_i^b + E_i^r$$

La force \vec{F}_i est obtenue en dérivant l'énergie potentielle :

$$\vec{F}_i = -\frac{dE_{tot}}{d\vec{r}_i} \quad \text{avec} \quad E_{tot} = \sum_i E_i$$

Les deux composantes de E_i sont l'énergie de bande E_i^b et l'énergie répulsive E_i^r qui peut se mettre sous la forme d'une somme d'interactions de paires [Ducastelle_1970]. Les expressions permettant de calculer ces deux contributions à l'énergie totale sont :

$$E_i^b = - \left\{ \sum_{j, r_{ij} < r_c} \xi_{IJ}^2 \exp \left[-2q_{IJ} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{IJ}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}$$

$$E_i^r = \sum_{j, r_{ij} < r_c} A_{IJ} \exp \left[-p_{IJ} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{IJ}} - 1 \right) \right]$$

avec r_{ij} la distance entre les site i et j, r_0^{IJ} la distance d'équilibre dans le volume entre atomes premiers voisins dans le métal Co (ou Pt) pour l'interaction Co-Co (ou Pt-Pt) avec $r_0^{IJ} = [r_0^{IJ}(Co) + r_0^{IJ}(Pt)]/2$ pour une interaction mixe, ξ_{IJ} une intégrale de saut effective correspondant à la distance r_0^{IJ} , q_{IJ} caractérise la dépendance de l'intégrale de saut avec la distance et p_{IJ} est un coefficient relié au volume du métal. Les valeurs de ces paramètres et plus de détails sur le modèle des liaisons fortes utilisé sont donnés dans les références suivantes [Goyhenex_1999; Mottet_1992; Hontifide_1996]. La somme sur j est faite sur les 1^{ers} et 2^{nds} voisins de l'atome i. Les paramètres A, p, q, et ξ sont obtenus à partir de valeurs expérimentales dans les matériaux purs et les alliages correspondants : propriétés structurales (paramètres de réseau, module d'Young...) et cohésives (énergie de cohésion, de dissolution, stabilité des phases ordonnées...). Les paramètres pour le système CoPt ont été déterminés par Goyhenex et al [Goyhenex_1999] : pour chaque métal pur les paramètres ξ , A, p, q ont été obtenus par ajustement des potentiels pour reproduire la variation d'énergie de formation, le paramètre de réseau et le module élastique de volume dans les métaux purs [Kittel_1951] ainsi que les énergies de dissolution des impuretés [Boer_1988]. Le rayon de coupure r_c a été fixé à la distance des seconds voisins. Au-delà de ce rayon, le potentiel est extrapolé vers 0 avec un polynôme. Les paramètres sont donnés dans le tableau V.1.

Tableau V: Paramètres des simulations par dynamique moléculaire trempée.

atomes	ξ	A	p	q
CoCo	1.907	0.189	8.80	2.96
PtPt	2.506	0.2424	11.14	3.68
CoPt	2.385	0.2447	9.97	3.32

V-2. Différents mécanismes étudiés et résultats obtenus

Pour décrire l'alliage CoPt de structure $L1_0$, nous avons utilisé une super-maille de simulation de 14 plans (100) de 14×14 atomes, avec des conditions périodiques dans des directions x , y , et z , et une alternance de plans purs de Co et de Pt le long de la direction z . Les paramètres de réseau ont été optimisés pour minimiser l'énergie totale. Nous avons trouvé : $a = 0,390$ nm et $c = 0,3515$ nm de sorte que $c/a = 0,9$. Considérant que la simulation correspond à l'ordre parfait contrairement à la valeur expérimentale ($c/a = 0,96$), la tétragonalité de l'alliage est raisonnablement reproduite par notre potentiel semi-empirique. Une lacune a été créée au milieu de la couche sur le réseau de Co dans le cas des mécanismes avec une lacune. Dans le cas d'une double lacune, une lacune a été créée sur chaque réseau (Co et Pt). Pour chaque saut de la lacune, l'atome choisi (atome qui saute) a été déplacé par petits pas vers la lacune. Le système est relaxé dans chaque position de l'atome qui saute avec deux contraintes :

- (1) le plan inférieur de la couche est fixé pour éviter un mouvement global du cristal,
- (2) la position de l'atome qui saute ne peut être relaxer que perpendiculairement à sa trajectoire.

La possibilité de relaxer les positions atomiques autour de la lacune est ici une étape cruciale puisque les calculs sur un réseau rigide mènent à une surestimation des barrières de près d'un facteur 2. L'énergie totale du système peut ainsi être tracée en fonction de la progression virtuelle de la lacune déduite de la progression de l'atome qui saute.

Les processus les plus favorables pour les sauts successifs ont été choisis parmi les différentes possibilités. Les atomes (Co ou Pt) se trouvent après le saut dans des positions d'antisite (Co dans un plan de Pt et réciproquement) ou non.

Le saut initial d'un atome de Pt dans la lacune a une barrière de 1,08 eV, plus petite que celle de 1,30 eV pour le saut d'un atome de Co dans le même plan z .

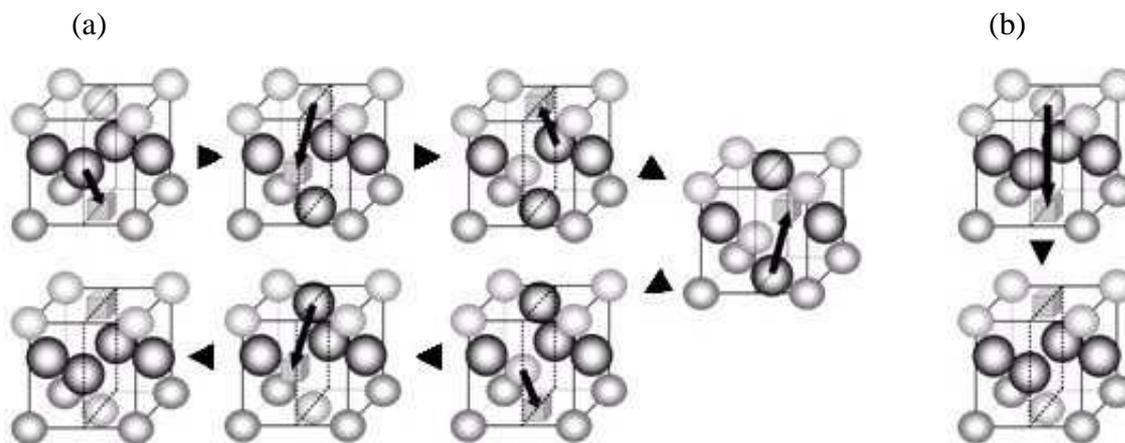


Figure V-1 : Mécanismes atomistiques de migration d'une lacune : (a) cycle à six sauts et (b) un saut en second voisin. Les atomes de cobalt sont représentés petits et clairs alors que ceux de platine sont gros et foncés.

Par conséquent l'ordre des sauts favorables commence par le saut d'un atome de Pt dans la lacune initiale. La figure V-2 montre la variation de l'énergie totale pour un cycle à 6 sauts (6JC) ainsi que la courbe obtenue pour un saut en second voisin qui peut également être envisagé pour les mêmes états initial et final. Aux différentes étapes, nous montrons les positions des atomes dans le plan (100) (plan dessiné en pointillés sur la figure V-1) contenant la lacune dans l'état relaxé obtenu par TB-QMD. L'énergie maximum atteinte pendant le 6JC (1,4 eV) est très petite comparée à celle du saut de l'atome second voisin de la lacune (3,9 eV). Le 6JC est de ce fait favorisé sans ambiguïté du point de vue énergétique, en supposant que les différents sauts élémentaires se font de manière corrélée (si les sauts sont indépendants, avec un temps de résidence important de la lacune aux positions intermédiaires, l'énergie d'activation totale est la somme des énergies d'activation, alors que si les sauts sont corrélés, l'énergie d'activation totale est la différence entre l'énergie initiale et l'énergie la plus haute).

Les différents niveaux d'énergie de la figure V-2a peuvent être comparés en prenant comme origine des énergies $E_A = E_M$:

$$E_B = E_L = 1,08 \text{ eV}; \quad E_C = E_K = 0,21 \text{ eV}; \quad E_D = E_J = 0,89 \text{ eV}; \quad E_E = E_I = 0,37 \text{ eV}; \\ E_F = E_H = 1,40 \text{ eV}; \quad E_G = 0,53 \text{ eV}.$$

En considérant seulement des arrangements atomiques et l'évolution de l'énergie pendant les sauts successifs, il est difficile de conclure quant à la fréquence réelle du 6JC puisqu'aucune donnée de corrélation n'est disponible à l'heure actuelle. Le retour en arrière pourrait facilement se produire, en particulier depuis l'étape E, puisqu'il semble plus probable

que la lacune retournera à la position précédente C, plus stable (plutôt que G) et avec en outre une énergie d'activation inférieure (D plus bas que F). Néanmoins, puisque toutes les énergies d'activation des différents sauts sont inférieures à 1,2 eV, tous les sauts successifs peuvent être surmontés. Le 6JC est donc réalisable à haute température.

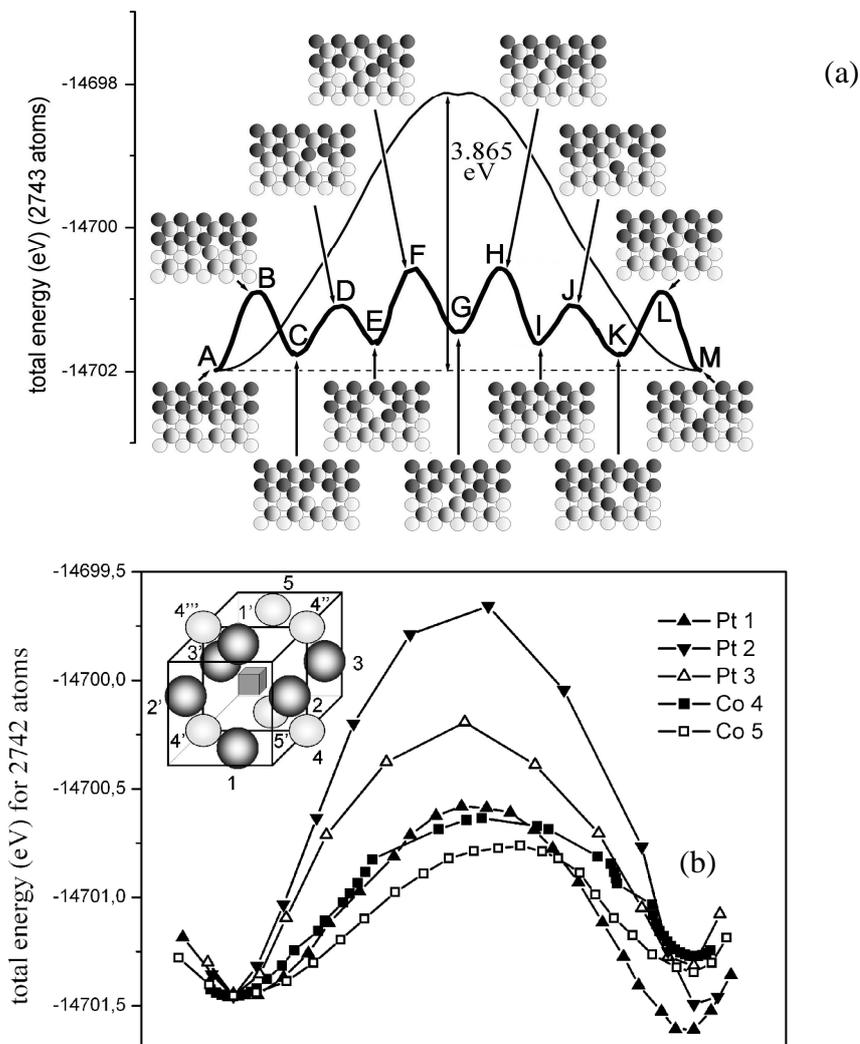


Figure V-2 : (a) Variation de l'énergie totale pour le saut direct d'un atome second voisin de la lacune (en trait fin) et pour le cycle à 6 sauts (ligne épaisse). Les configurations du plan (100) contenant la lacune, calculées par dynamique moléculaire, sont montrées à chaque étape. Les atomes de platine sont représentés gros et moyennement foncés alors que les atomes de Co sont blancs et très foncés de part et d'autre de l'interface supposée pour montrer que l'interdiffusion est possible avec ce mécanisme. (b) Variation de l'énergie totale pour les 5 sauts de premiers voisins possibles à partir de l'étape G.

La figure V-2b montre la variation de l'énergie totale pour les différents sauts possibles à partir de l'étape G (sauts des différents atomes premiers voisins de la lacune). Les noms des

différents atomes sont montrés dans la figure insérée dans la figure. P, P', etc. sont équivalents grâce à la symétrie de la configuration atomique à l'étape G (symétries par rapport au plan horizontal contenant la lacune et au plan vertical contenant la lacune et les atomes en antisites).

Pour raison de clarté, le dessin a été fait avec la lacune au centre du cube et nous n'avons montré que les atomes premiers voisins de la lacune. Les barrières d'énergies pour les sauts envisageables sont respectivement de 0,87 ; 0,82 et 0,69 eV pour les sauts de Pt1, Co4 et Co5 respectivement, alors que la différence entre les énergies finale et initiale est de -0,16 ; +0,11 et +0,18 eV respectivement pour les sauts de ces atomes. Les atomes de cobalt Co5 ont ainsi une barrière d'énergie plus petite que le platine en antisite (Pt1) (0,69 eV comparé à 0,87 eV). Mais l'énergie totale augmente pour le saut de Co5 tandis qu'elle diminue pour le saut de Pt1 (+0,11 eV au lieu -0,16 eV). Les autres sauts d'atome de cobalt ont une barrière semblable à celle du saut de Pt1 avec le même bilan énergétique que pour Co5. Les autres sauts de Pt ont des barrières très hautes. Le saut de l'atome Pt1, qui permet au cycle à 6 sauts de continuer, est ainsi le plus favorable du point de vue énergétique.

Un autre mécanisme possible pour une interdiffusion qui ne détruit pas l'ordre à longue distance $L1_0$ est la migration d'une double lacune. Ceci peut être considéré parce qu'en couches minces la surface est une source de lacunes efficace et que la probabilité d'existence d'une double lacune est plus forte qu'en volume. De plus, la croissance par MBE est assez rapide (0,1nm/s) et peut piéger un certain nombre de lacunes dans la couche d'alliage. Les figures V-3, V-4 et V-5 montrent la variation de l'énergie totale obtenue par dynamique moléculaire pendant la migration d'une double lacune Co - Pt par différents mécanismes. Dans la figure V-3, un saut simultané des atomes de Co et de Pt est considéré. Pendant la migration simultanée de Co et Pt, l'énergie de col maximum est identique que la distance Co-Pt reste constante ou que l'atome Pt soit laissé libre de se déplacer. Ce mécanisme inclut deux étapes. Après la première étape, les deux atomes occupent des positions d'antisites. Après la deuxième étape, ils occupent des positions normales. La plus haute énergie est obtenue quand les deux atomes ont fait le quart de leur parcours (1,72 eV plus haut que l'énergie initiale). Si les sauts de Co et de Pt sont successifs, deux mécanismes peuvent être considérés : soit chaque atome traverse la double lacune (figure V-4 : il y a uniquement formation d'antisites simples) soit les atomes sautent alternativement (figure V-5 : une paire d'antisites est formée après la deuxième étape).

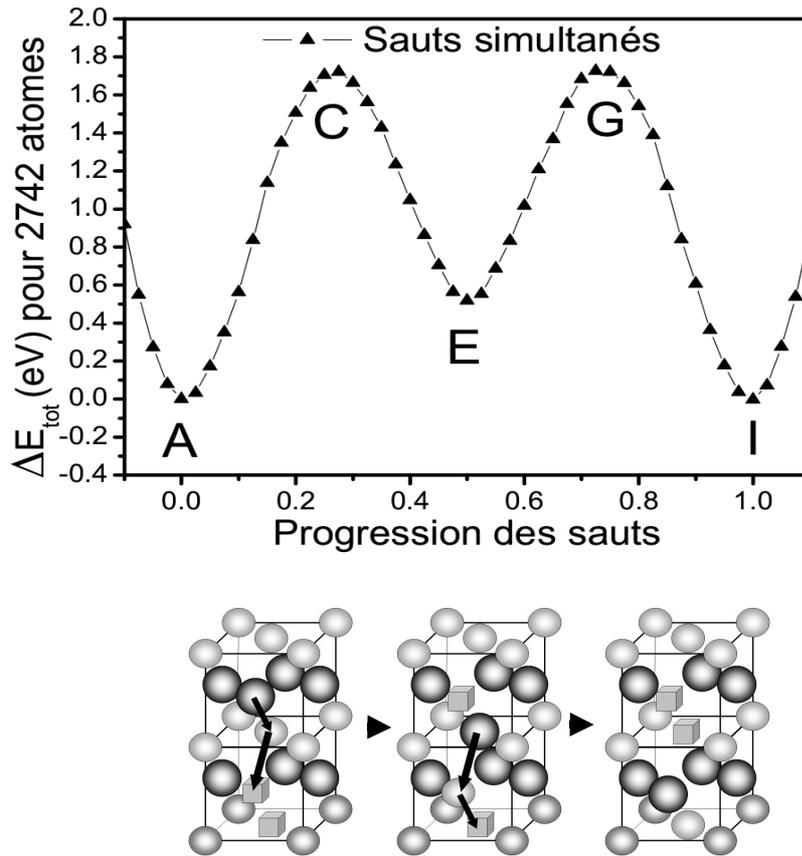


Figure V-3 : Variation de l'énergie pour une migration d'une double lacune par des sauts simultanés d'une paire d'atomes Co-Pt. Les mailles représentées correspondent respectivement aux positions d'énergies minimales A, E, et I.

Dans le cas des sauts successifs (figure V-4), l'énergie d'activation maximum est de 1,13 eV, mais il semble vraiment peu probable que les sauts de Pt et de Co se produisent d'une façon concertée parce que dans l'état intermédiaire l'atome de Pt qui a sauté dans un premier temps est loin de l'atome de Co qui saute dans un deuxième temps.

Dans le cas des sauts alternatifs (figure V-5), l'énergie maximale est de 1,445 eV supérieure à la valeur initiale. Ainsi, après avoir examiné les nombreuses possibilités pour la diffusion de(s) lacune(s), nous pouvons considérer que les sauts alternatifs à travers une double lacune et le cycle à six sauts sont les mécanismes les plus favorables du point de vue énergétique.

Le mécanisme de saut des seconds voisins est définitivement exclu par ces simulations.

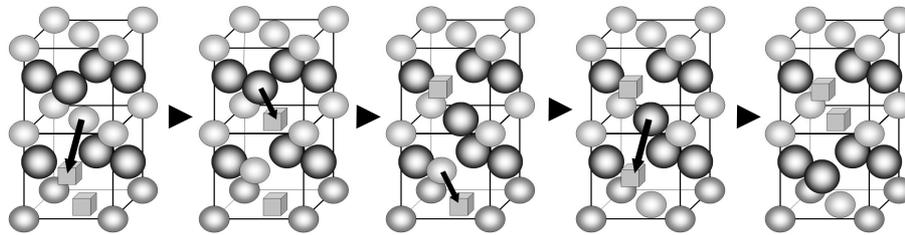
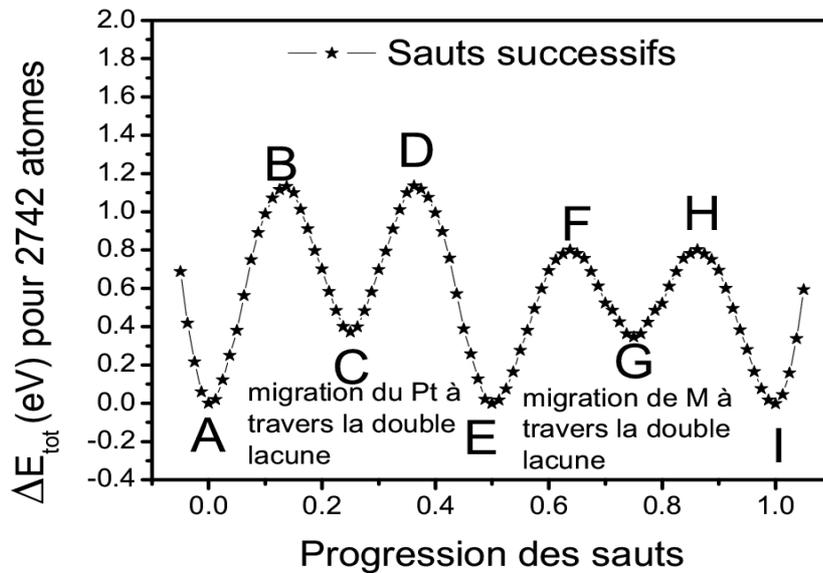


Figure V-4 : Variation de l'énergie pour une migration d'une double lacune par des sauts de Pt puis de M. Les mailles représentées correspondent respectivement aux positions d'énergie minimale A, C, E, G et I.

Le paramètre d'ordre à longue distance n'est pas égal à 1: il est de $0,72 \pm 0,06$ dans la couche de FePt et $0,88 \pm 0,07$ dans la couche de NiPt. La concentration d'antisite sur chaque réseau est ainsi de 14% dans la couche de FePt et de 7% dans la couche de NiPt. Il ya un antisite tous les 7 sites dans le FePt et tous les 14 sites dans le NiPt. Cette forte probabilité de trouver un antisite permet de considérer un mécanisme ayant des antisites au départ : une lacune peut traverser un plan de Pt à travers un Co en antisite, ce mécanisme est appelé diffusion à travers un pont anti-structurel [Herzig_1999; Mishin_2000]; en outre, si une lacune croise une paire d'antisites plus proches voisins (Fig. 6b), les antisites sont dans un premier temps éliminés, dans un deuxième temps, la libération d'énergie peut être utilisée pour créer une paire antisite dans les prochains plans (001).

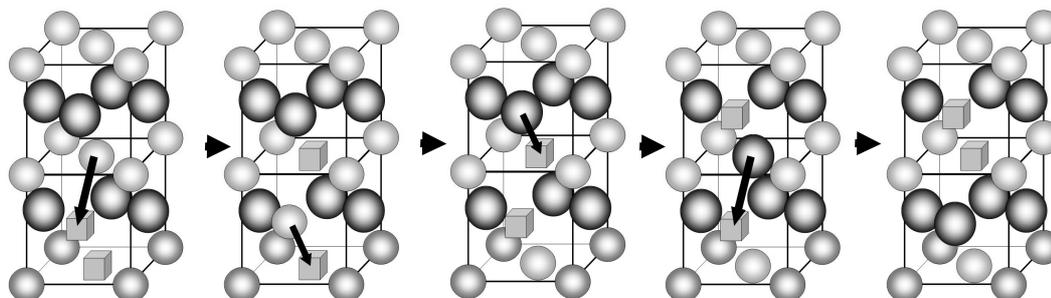
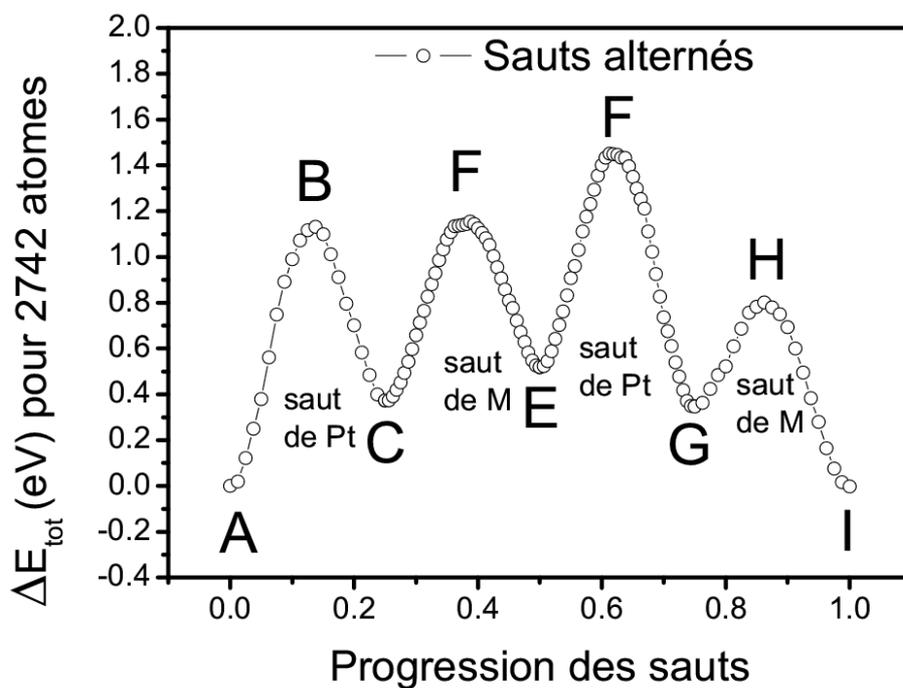


Figure V-5 : Variation de l'énergie pour une migration d'une double lacune par des sauts alternés de Pt et de M. Les mailles représentées correspondent respectivement aux positions d'énergies minimales A, C, E, G et I.

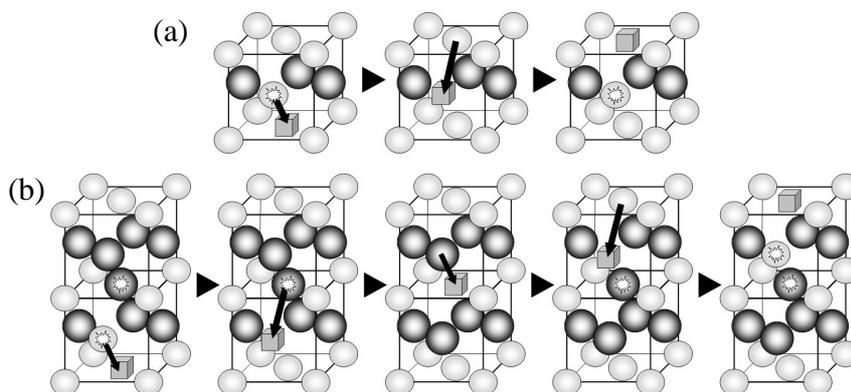


Figure V-6: Mécanisme atomistique de migration d'une lacune vers un antisite (a) et d'un antisite en proche voisin (b). Les antisites sont indiqués par un point clignotant

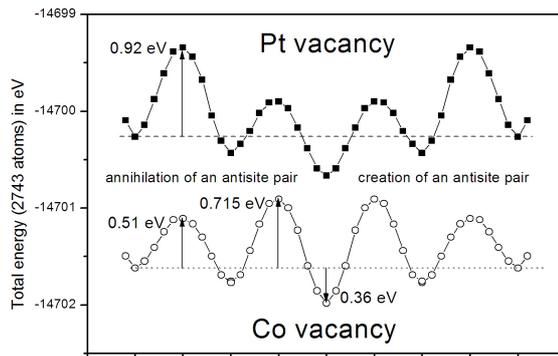


Figure V-7: Variation de l'énergie totale de la migration d'une lacune de Pt ou d'une lacune de Co à travers une paire d'antisites.

Le bilan de ces deux mécanismes est la migration de la lacune dans une direction et de l'antisite dans l'autre direction sans changer le paramètre d'ordre à longue distance du système. La variation de l'énergie totale est tracée sur la Figure V-7 pour l'élimination et la création d'une paire d'antisites proches voisins. La variation de l'énergie totale associée à ces mécanismes est très favorable: la barrière la plus haute est seulement de 0,715 eV plus haut que l'énergie initiale pour la migration d'un Co et de 0,92 eV pour la migration d'un Pt. Si les quatre sauts inclus dans le mécanisme sont corrélés, ce mécanisme sera le plus favorable en variation d'énergie.

Néanmoins, en s'échappant et en s'éloignant d'un plan (001), la lacune migre à l'intérieur du plan (001) pour trouver la prochaine configuration favorable, ce qui correspond à une énergie de 1,38 eV pour une lacune dans un plan de Co et de 0,285 eV pour une lacune de Pt (Fig. V-8). Le processus total coutera environ 1,4 eV comme pour le cycle à six sauts et le processus à sauts alternés d'une double lacune. Nous pouvons aussi considérer des paires d'antisites

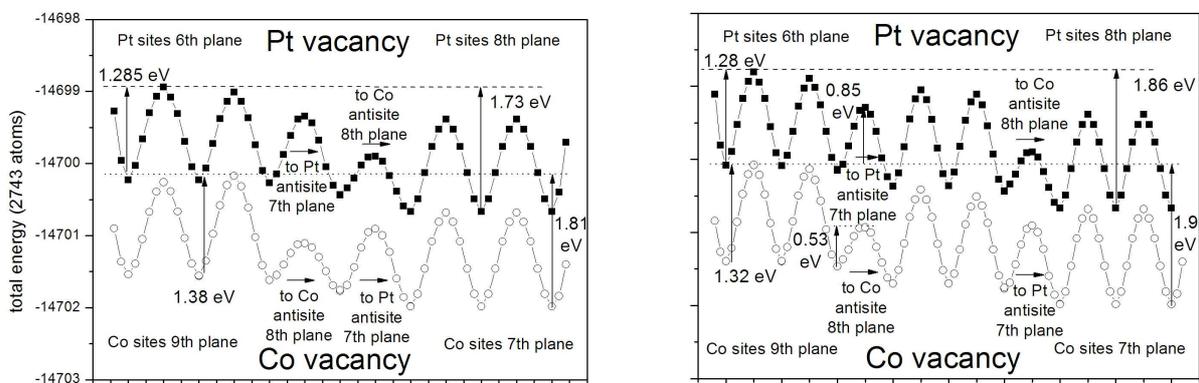


Figure V-8: Variation d'énergie totale pour l'élimination d'un plus proche voisin (gauche) ou plus éloigné (droite) paire d'antisites à travers la migration d'une lacune de Pt ou d'une lacune de Co.

non proches voisins. Les résultats sont très similaires tant que les sauts restent corrélés. Si l'interaction d'antisites peut être négligée quand ils forment une paire éloignée, le mécanisme de pont anti-structural peut-être considéré comme une étape du mécanisme avec un antisite éloigné (panneau de droite Fig. V-8). La variation de l'énergie totale pour un mécanisme à pont anti-structural peut ainsi être lue sur la figure V-8. Il en coûte en soi 0,53 eV pour un Co antisite (Le processus efficace de l'interdiffusion de deux couches $L1_0$) et 0,85 eV pour un Pt antisite. Dans ce cas aussi, la migration de la lacune pour atteindre la position de l'antisite peut être considéré (1,38 eV la barrière d'énergie considérée).

Dans les phases B2 où les lacunes se déplacent sur les antisites à chaque saut, la migration se produit à travers une migration de triple défauts [Frank_2001]. Ces défauts sont formés par un amas de deux lacunes sur un sous-réseau combiné avec un antisite sur l'autre sous-réseau. Il se forme une paire de lacunes plus proches voisines à travers le saut d'un atome dans une lacune d'un atome voisin, en formant un antisite. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale durant les sauts des différents atomes possibles (Figure. V-9). Nous constatons qu'aucun triple défaut n'est stable dans le CoPt. Le plus stable est le triangle triple défaut plus proches voisins, mais il a une énergie 0,15 eV plus élevée que la double lacune initiale. Le processus à double lacune est donc plus probable que le mécanisme triple défaut dans ce système.

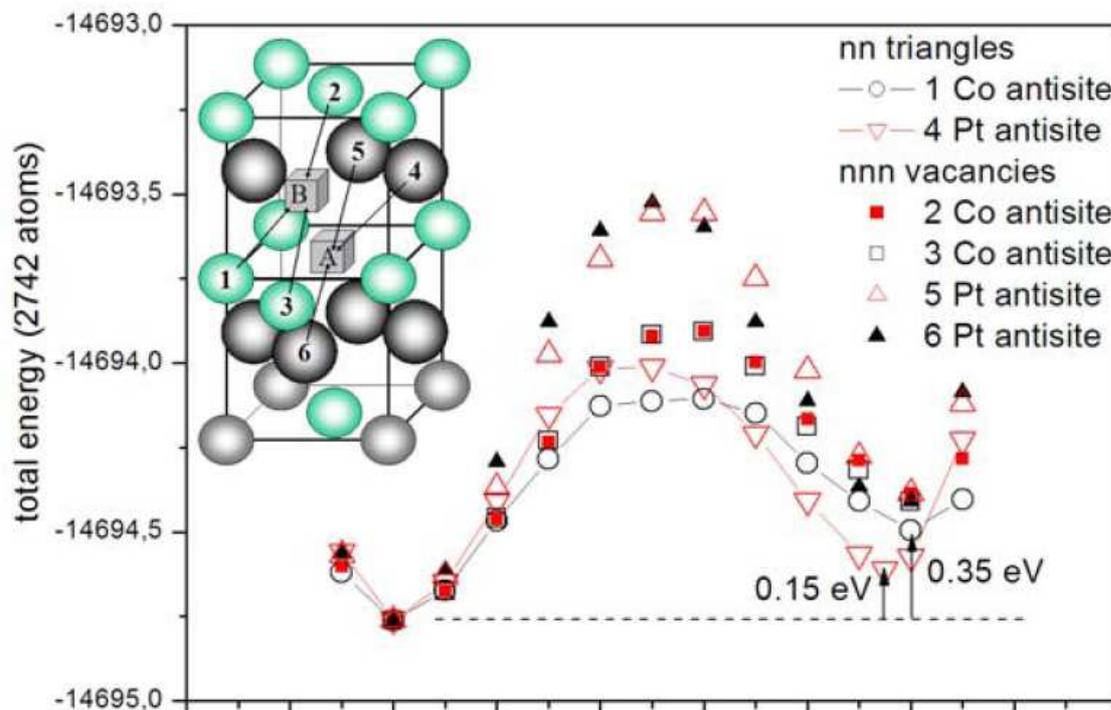


Figure V-9: Variation de l'énergie totale durant les sauts des différents atomes possibles pour former un triple défaut.

V-3. Effets d'un recuit sur l'ordre à longue portée dans la phase $L1_0$

Les courbes de diffraction des rayons X après les différents traitements thermiques prouvent également que l'ordre a lieu sans interdiffusion dans une première étape, tandis que l'interdiffusion a lieu sans détruire l'ordre préférentiel [001] dans une deuxième étape. Le même phénomène a été observé par Rennhofer et al. [Rennhofer_2006]. En interdiffusant la multicouche $[^{57}\text{FePt/FePt}]_N$: l'interdiffusion des deux isotopes de Fe dans l'unique variant z de la même phase $L1_0$ se produit sans diminuer l'ordre à longue distance. C'est très intéressant parce que l'interdiffusion le long de la direction z par la migration directe des lacunes grâce aux sauts des plus proche-voisins détruirait l'ordre existant du variant z lorsqu'une lacune laisse des antisites derrière elle (voyez les 2 premières étapes dans la figure V-2). Ceci suggère que l'interdiffusion se produit par un autre mécanisme qui maintient l'ordre $L1_0$. Les deuxième sauts sont des sauts normaux pour une telle diffusion sans changement d'ordre, mais la probabilité que ceux-ci se produisent est très petite à cause d'une énergie élastique élevée (3,9 eV, voir figure. V-1) à la position intermédiaire. Dans la phase B2, où les lacunes forment également un antisite à chaque étape, le mécanisme du cycle à 6 sauts (6JC) a été proposé [Divinski_2000; Rennhofer_2003]. La lacune fait un cycle de 6 sauts entre 3 plans suivant deux fois la même trajectoire pour récupérer l'ordre à longue distance pendant le deuxième croisement (3 derniers pas dans la figure V-2).

Deux forces motrices peuvent être à l'origine de ce mécanisme. L'énergie de mise en ordre est opposée à la formation de beaucoup d'antisites. Les contraintes épitaxiales empêchent la nucléation d'une autre phase à l'intérieur des grains du variant z.

De plus, grâce à la proximité de surface, la probabilité qu'une double lacune se produise n'est pas négligeable. Un mécanisme d'interdiffusion, par lequel une double lacune se propage perpendiculairement à la modulation de concentration de la phase $L1_0$, peut ainsi être effectif.

Pour avoir un aperçu du coût énergétique dans le FePt/NiPt et dans les multicouches $(^{57}\text{FePt/FePt})_N$, nous avons fait quelques calculs basés sur la dynamique moléculaire à $T = 0\text{K}$ dans l'approximation de second moment du formalisme des liaisons fortes. Nous avons exécuté ces calculs dans le système CoPt dont les paramètres du potentiel d'interaction sont bien connus [Goyhenex_1999], contrairement aux systèmes FePt et NiPt, encore moins ceux des alliages $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}$. Le Co, Fe, et le Ni ont une énergie de cohésion et un diagramme de phase similaire (ils ont tous une structure $L1_0$ avec une température critique entre 903 et

1570K) ; nous avons par conséquent considéré que les calculs dans le CoPt donneront une bonne connaissance des phénomènes physiques dans ce type d'alliage.

V-4. Energie de formation des défauts

De ces simulations, nous pouvons aussi estimer l'énergie de formation de lacune E_V en considérant une énergie moyenne par couple d'atomes (Pt, Co) : $2 \times 5,36$ eV (5,36 eV est l'énergie moyenne par atome obtenue dans le CoPt par TB-QMD dans le Crystal parfait) et en formant deux lacunes distantes pour garder la composition constante. Nous obtenons 1,38 eV par lacune. Il n'existe pas de données sur l'énergie de formation de la lacune dans la phase L_{10} MPt. L'ordre de grandeur peut être obtenu à partir des valeurs du Ni (1,6 eV [Foiles_1986] et 1,8 eV [Korhonen_1995]) et du Pt (1,5 eV [Foiles_1986] et 1,4 eV [Foiles_1986]), lequel cristallise aussi dans le réseau cubique à face centré. $E_V = 1,38$ eV est un bon accord avec ces ordres de grandeur.

Lorsqu'on ne forme qu'une lacune, nous obtenons une énergie qui augmente de 2,03 eV pour une lacune de Pt et de 0,763 eV pour une lacune de Co. La valeur élevée de l'énergie de formation d'une lacune de Pt est principalement due au coût plus élevé pour briser la liaison, reflétant le fait que le Pt a une énergie de cohésion beaucoup plus élevée que le Co. La contribution de la relaxation est de quelques dixièmes d'eV. L'énergie de formation d'une double lacune (paire des lacunes des plus proches voisins) est de 2,36 eV. Il y a un petit bilan énergétique favorable dû à un plus petit nombre de liaisons brisées (0,4 eV et une liaison M-Pt différente). Ceci joue en faveur des mécanismes de migration d'une double lacune. D'ailleurs, la formation de deux antisites (échangeant un Co et un Pt à une distance suffisante) coûte 0,58 eV (0,29 eV par antisite). Dans la comparaison, pendant le cycle à 6 sauts, la formation du premier antisite de Pt coûte 0,21 eV tandis que le premier antisite de Co et le deuxième antisite de Pt coûtent 0,16 eV. La proximité de la lacune abaisse ainsi légèrement l'énergie de formation des antisites.

V-5. Comparaison avec les résultats de la diffusion

Pour l'interdiffusion dans les multicouches $(^{57}\text{FePt/FePt})_N$, Rennhofer et al [Rennhofer_2006] ont trouvé une énergie d'activation de $1,65 \pm 0,29$ eV le long de l'axe c, beaucoup plus petite que $3,17 \pm 0,36$ eV et $3,80 \pm 0,45$ eV, respectivement le long des axes a et c, ces valeurs sont extraites des données de mesure de diffusion à haute température par « radio tracer »

[Kushida_2003]. Notons que dans des alliages massifs l'énergie d'activation contient deux termes, l'énergie de formation de la lacune et l'énergie de migration de la lacune, d'une amplitude semblable dans la plupart des systèmes.

En couches minces, la surface est un réservoir de lacune avec une distance entre 2 et 52 nm de n'importe quel atome de l'alliage. Ainsi la surface est assez proche de la majorité des atomes de l'alliage par rapport à la distance moyenne entre les lacunes qui peut être évaluée dans les échantillons massifs par l'énergie de formation de la lacune E_V (entre 1,4 et 1,8 eV), évaluées et l'entropie ΔE_V

$$c_V \approx \exp(\Delta S_V/k_B - E_V/k_B T).$$

L'entropie de formation de la lacune peut-être approximativement calculée par la formule suivante $\Delta S_V = -k_B c_V \ln(c_V)$, en considérant que les lacunes sont aléatoirement distribuées sur les sites du réseau et en utilisant la formule de Stirling. Nous obtenons une distance moyenne entre les lacunes sur un intervalle allant de 97nm ($E_V = 1,4$ eV) à 540 nm ($E_V = 1,8$ eV) à 900K, pour être comparée avec un film d'épaisseur 50nm (même épaisseur que pour les multicouches ($^{57}\text{FePt}/\text{FePt}$)_N de Rennhofer et al [Rennhofer_2006]. La formation des lacunes n'est ainsi plus un processus limité. L'énergie de formation de lacune ne doit pas être prise en compte dans ces couches minces à cette température et l'énergie apparente d'activation peut être réduite à l'énergie de migration que nous avons calculée par TB-QMD. Ceci explique pourquoi l'énergie d'activation mesurée par Rennhofer et al. [Rennhofer_2006] est inférieure de moitié à celle mesurée dans des alliages massifs : ils n'ont mesuré que l'énergie de migration de la lacune. La différence $2,15 \pm 0,74$ eV est en bon accord avec l'énergie de formation de la lacune prévue.

La valeur expérimentale obtenue par Rennhofer et al [Rennhofer_2006] ($1,65 \pm 0,29$ eV) est en accord avec les valeurs obtenues dans le cas des sauts simultanés (1,72 eV) et des sauts alternés (1,445 eV) à travers les mécanismes à double lacune et d'un cycle à 6 sauts (1,40 eV). A ce stade il n'est pas possible d'aller plus loin dans l'argumentation sur la réalisation des différents mécanismes, en fonction de la température par exemple. Afin d'évaluer l'énergie d'activation globale ainsi que leur fréquence d'essai des simulations de dynamique moléculaires à température élevée [Goyhenex_2006] doivent être effectuées.

Références du chapitre V

- [**Boer_1988**] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen, Cohesion in Metals (North-Holland, Amsterdam, 1988), Vol. 1.
- [**Bulou_1996**] H. Bulou , A. Barbier , R. Belkhou , C. Guillot , B. Carrière , J.P. Deville, Surf. Sci. 352-354 (1996) 828.
- [**Divinski_2000**] S. Divinski, Chr. Herzig, Intermetallics **8**, 1357 (2000).
- [**Ducastelle_1970**] F. Ducastelle, J. Phys. Paris 31 (1970) 1055.
- [**Foiles_1986**] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, Phys. Rev. B **33**,7983 (1986).
- [**Frank_2001**] St. Frank, S.V. Divinski, U. Södervall, and Chr. Herzig (2001) Acta Mater. **49** (1399).
- [**Goyhenex_1999**] C. Goyhenex, H. Bulou, J. P. Deville, and G. Treglia, Phys. Rev. B **60**, 2781 (1999).
- [**Goyhenex_2006**] Goyhenex, Surf. Sci. **600**, 15 (2006).
- [**Herzig_2000**] Chr. Herzig, T. Przeorski, and Y. Mishin Intermetallics **3-4** (1999) 389.
- [**Hontifide_1996**] F. Hontifide, R. Ferrando, and A. C. Levi, Surf. Sci. 366, 306 (1996).
- [**Kittel_1951**] C. Kittel, Phys. Rev. **81** 988 (1951).
- [**Korhonen_1995**] T. Korhonen, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **51**,9526 (1995).
- [**Kushida_2003**] A. Kushida, K. Tanaka, and H. Numakura, Mater. Trans. **44**, 59 (2003).
- [**Mishin_2000**] Y. Mishin and Chr. Herzig Acta Mater. **48** (2000) 589.
- [**Mottet_1992**] C. Mottet, G. Trégliia, and B. Legrand, Phys. Rev. B 46, 16018 (1992).
- [**Rennhofer_2003**] M. Rennhofer, B. Sepiol, W. Löser, and G. Vogl, Intermetallics **11**, 573 (2003).
- [**Rennhofer_2006**] M. Rennhofer, B. Sepiol, M. Sladecsek, S. Stankov, G. Vogl, R. Kozubski, M. Kozlowski, R. Ruffer, and J. Meersschaut, Phys. Rev. B **74**, 104301 (2006).

CHAPITRE VI

Propriétés Magnétiques des films minces d'alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$

Les propriétés magnétiques des alliages FePt, CoPt et FePd ont fait l'objet de plusieurs études [Okamoto_2000 ; Ovanov_1973]. L'élaboration de couches minces de ces alliages magnétiques dans la phase ordonnée $L1_0$ permet d'obtenir des systèmes à très forte anisotropie magnétique perpendiculaire, nécessaire pour que des domaines de taille réduite soient stables. En effet, ces matériaux ont une forte anisotropie magnétique ce qui permet, à température ambiante, de bloquer la direction de l'aimantation dans une direction particulière dans des nanoparticules ou des plots. Cette anisotropie est liée à la structure quadratique de l'alliage qui induit un axe de facile aimantation le long de son axe quadratique. L'alliage FePt a une très forte anisotropie magnétocristalline : 7.10^7erg/cm^3 [Ovanov_1973]. Les champs coercitifs ([Shima_2002] donne 3kOe pour un échantillon de 50nm) sont trop élevés dans FePt pour permettre une écriture facile à l'aide de têtes d'écriture miniaturisées. Une solution est l'écriture assistée par chauffage laser, mais la température de transition magnétique est trop élevée (K. Barmak et al donnent 450°C [Barmak_2005]) pour permettre une utilisation facile de cette technique. Le mélange de FePt avec NiPt qui est non magnétique permet de diminuer ces deux grandeurs magnétiques. Nous avons ainsi fait des mesures magnétiques classiques dans les alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$. Quatre techniques de mesures magnétiques ont principalement été utilisées : le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), la Microscopie à Force Magnétique, la mesure du couple magnétique et la mesure du dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (XMCD) aux seuils L_2 et L_3 de Pt^{5d} (à l'ESRF de Grenoble) et de Fe^{3d} et Ni^{3d} (à SLS près de Zurich en Suisse). Ces mesures ont permis d'accéder à l'anisotropie magnétique, à la taille des domaines magnétiques et à leur évolution en fonction de l'épaisseur (dans FePt) et de la composition (dans les alliages ternaires).

Dans ce chapitre, toutes les formules sont en unité c.g.s. Nous exprimerons donc les grandeurs calculées dans le même système d'unité à l'exception des épaisseurs qui elles seront exprimées en nm.

VI-1. Etude des propriétés magnétiques par magnétométrie SQUID

VI-1-1. Cycles d'hystérésis

Les matériaux utilisés pour l'enregistrement magnétique sont des matériaux ferro- ou ferrimagnétiques. Ils sont capables d'être orientés par un champ magnétique extérieur dont l'intensité et la direction sont les supports d'une information, qu'ils sont susceptibles de conserver même après la suppression du champ extérieur. On caractérise les matériaux utilisés

pour l'enregistrement magnétique par leur courbe d'aimantation, c'est-à-dire l'évolution de leur aimantation M en fonction du champ extérieur appliqué H .

Si on considère un matériau ferromagnétique non aimanté au départ (champ nul et aimantation nulle) et que l'on augmente l'intensité du champ magnétique extérieur H , l'aimantation M du matériau augmente également puis atteint la saturation avec une aimantation $+M_s$. La courbe obtenue (partant de l'origine du repère jusqu'à la valeur M_s de la saturation) s'appelle la "courbe de première aimantation". Ensuite, si l'on diminue l'intensité du champ magnétique extérieur, l'aimantation du matériau diminue, mais ne suit pas la courbe de première aimantation : il n'y a pas réversibilité. Lorsque l'intensité du champ appliqué est nulle, le matériau reste dans un état métastable d'aimantation rémanente M_r avec $M_r \leq M_s$.

Si on applique ensuite un champ magnétique de sens opposé d'intensité croissante, l'aimantation du matériau continue de diminuer et s'annule pour le champ $-H_c$ où H_c est appelé le champ coercitif. M_r et H_c sont les paramètres importants pour l'enregistrement magnétique. On dit d'un matériau qu'il est magnétiquement "dur" lorsqu'il est difficile à saturer. A l'inverse un matériau facile à saturer avec un champ magnétique extérieur faible (de quelques Oe) est dit magnétiquement "doux" [Asti_1994].

Si on continue à augmenter l'intensité du champ (dans le sens négatif du champ), les moments élémentaires sont tous alignés sur le champ et l'aimantation atteint la valeur $-M_s$. On a un état semblable à l'état où la valeur de l'aimantation est M_s , mais les moments sont orientés en sens contraire en suivant le sens du champ appliqué.

Si on diminue l'intensité du champ, le matériau se désaimante peu à peu mais il y a encore non-réversibilité. Lorsqu'on applique un champ d'intensité H_c opposé à l'aimantation acquise par le matériau, celui-ci retrouve une aimantation nulle. En continuant d'augmenter l'intensité du champ appliqué, les moments magnétiques du matériau se réorientent et M_s est atteinte progressivement. Le champ H_s au delà duquel l'aimantation est saturée, quelle que soit l'orientation et la valeur du champ, est appelé champ de saturation.

Le cycle ainsi parcouru par l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique extérieur appliqué se nomme cycle d'hystérésis. Un exemple de cycle d'hystérésis d'un échantillon de FePt déposé sur un substrat de MgO(100) est donné dans la figure VI-1.

Les processus d'inversion de l'aimantation sont très complexes, ils dépendent des constantes du matériau(défauts, élasticité...) et de la microstructure : la forme et la taille des cristallites,

leur orientation relative et la présence de différentes phases autour des grains ou des différents types de cristallites.

VI-1-2. Résultats et Analyse des mesures de Cycles d'hystérésis

Précédemment, nous avons vu que l'aimantation s'oriente préférentiellement selon certaines directions cristallographiques, cette anisotropie magnétique s'explique par la symétrie de l'environnement local des atomes magnétiques. Dans les matériaux magnétiques cristallisés, cette anisotropie est appelée anisotropie magnétocristalline car elle dépend de la structure cristalline du matériau. Les autres formes d'anisotropie existantes dans ces matériaux, telles que l'anisotropie de forme, l'anisotropie d'échange... sont généralement plus faibles [Rossignol_1999].

Les cycles d'aimantation ont été obtenus à 4 K et à 295 K en utilisant un magnétomètre à SQUID (avec un champ maximal de 5 T c'est-à-dire de 50 kOe). Les mesures ont été réalisées à champ croissant et décroissant entre 5 T et -5 T avec un champ appliqué parallèlement à l'axe [001], c'est-à-dire perpendiculairement au plan de la couche, et perpendiculairement à l'axe [001], dans le plan de la couche.

VI-1-3. Détermination expérimentale de la constante d'anisotropie.

Pour obtenir la constante d'anisotropie magnétique (K_{SQUID}), deux courbes de première aimantation sont mesurées à la même température avec le champ magnétique extérieur orienté suivant la direction perpendiculaire à la couche dans un cas et suivant une direction parallèle à la couche dans l'autre cas et l'aire entre ces deux courbes est calculée [Chikazumi_1964]. Un raisonnement thermodynamique simple montre que la différence de travail nécessaire pour aimanter un échantillon de l'état désaimanté ($M = 0$) à la saturation ($M = M_s$) est l'aire entre la courbe et l'axe des aimantations. La différence entre les deux courbes est due à l'anisotropie magnéto-cristalline et à l'anisotropie de forme (terme magnétostatique qui favorise une aimantation dans le plan pour une couche mince). Nous définirons ainsi $\Delta E = K_A - 2\pi M_s^2 = K_{\text{SQUID}}$. La constante d'anisotropie (K_A) est ainsi obtenue en corrigeant K_{SQUID} de l'énergie magnétostatique $2\pi M_s^2$.

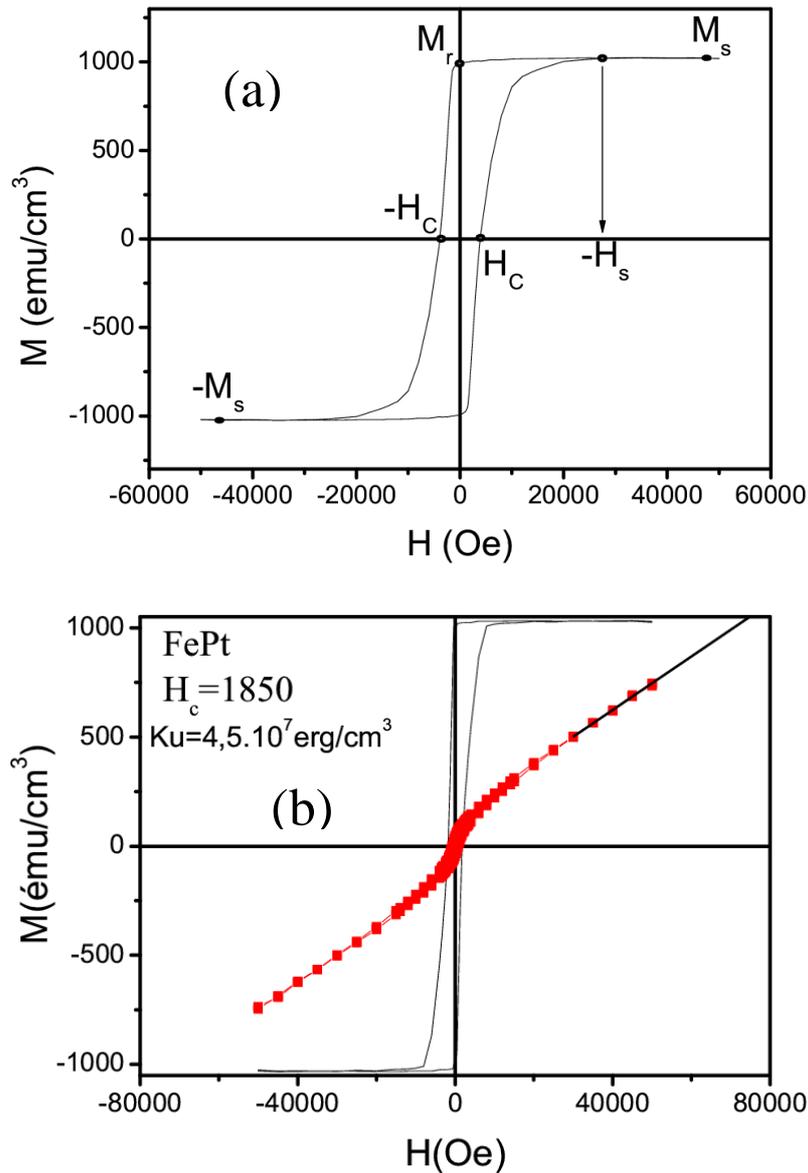


Figure VI-1 : a) Cycle d'aimantation de l'échantillon F42 (alliage FePt) mesuré au SQUID avec un champ extérieur perpendiculaire à la surface. Le paramètre d'ordre de cet échantillon est $S = 0,75$. Son épaisseur est de 55 nm environ. La courbe de première aimantation n'est pas représentée sur cette figure. b) Cycles en champ extérieur perpendiculaire au plan (ligne fine noire) et parallèle au plan (carrés rouges) de l'échantillon F41 (alliage FePt) montrant que la direction d'aimantation facile est perpendiculaire au plan (ligne noire) et mettant en évidence l'écart des deux courbes (noire et rouge) dû à l'anisotropie magnétique.

Lorsque le cycle est ouvert comme sur la figure VI-1, c'est la moyenne des deux champs où une valeur de l'aimantation est mesurée qui est utilisée. Pour calculer cette aire, les courbes ont été extrapolées au champ où l'aimantation suivant l'axe difficile atteint l'aimantation à la saturation en appliquant la méthode décrite par Parasote

[Parasote_1998] afin d'atteindre le champ d'anisotropie du FePt, champ à partir duquel l'aimantation est saturée dans la direction de l'axe difficile (droite noire qui prolonge la courbe rouge dans la figure VI-1b). Les résultats de ces calculs sont donnés dans les paragraphes suivants.

a) Aimantation d'un film de NiPt

Des études sur le NiPt réalisées notamment par Dahmani [Dahmani_1985_a] (Fig. I.3) ont montré que NiPt ordonné n'est pas magnétique jusqu'à $T = 0$ K (température de Curie extrapolée depuis la phase Ni₃Pt proche de 0 K) mais que la température de transition magnétique est de 100 K dans NiPt désordonné. Comme nos échantillons ne sont pas complètement ordonnés (paramètre d'ordre compris entre 0,4 et 0,9 : voir tableau IV-4), nous avons fait une étude magnétique par SQUID sur l'échantillon de NiPt le mieux ordonné pour évaluer la contribution à l'aimantation de NiPt dans nos échantillons. La figure VI-2 montre les cycles magnétiques sur l'échantillon N41 d'architecture 5nm Pd/50nm NiPt/10nm Pt/MgO(100) déposé à 800 K ($S = 0,88$). Les mesures des cycles d'aimantation ont été effectuées à $T = 295$ K et à $T = 4$ K. Les mesures par SQUID confirment que l'alliage NiPt ordonné est magnétiquement isotrope.

Cet alliage est légèrement ferromagnétique à 4 K et diamagnétique à l'ambiante. A 295 K, on n'observe que le diamagnétisme du substrat alors qu'à 4 K on a un cycle d'hystérésis avec une faible aimantation à saturation (3 emu/cm^3) et un champ coercitif de 406 Oe, faible comparé au champ coercitif d'un film mince de FePt, supérieur à 3 kOe. L'existence du cycle à 4 K est due à la contribution de la fraction de l'alliage désordonné dans l'échantillon. Uday Kumar et al [Kumar_2005] ont montré que Ni_xPt_{1-x} désordonné est magnétique avec une température de transition magnétique variant entre 160 et 0 K lorsque la composition en Pt passe de 40 à 70% en passant par 40 K pour NiPt.

Pour l'ensemble des mesures, les cycles ont été corrigés pour supprimer la forte contribution du substrat à cette température. Ils ont été obtenus avec un champ magnétique orienté perpendiculairement au plan de la couche et parallèlement au plan de la couche. Les deux cycles se superposent, ce qui confirme qu'il s'agit bien de la fraction désordonnée car l'anisotropie structurale due à la tétragonalité de la fraction ordonnée aurait entraîné une anisotropie magnétique.

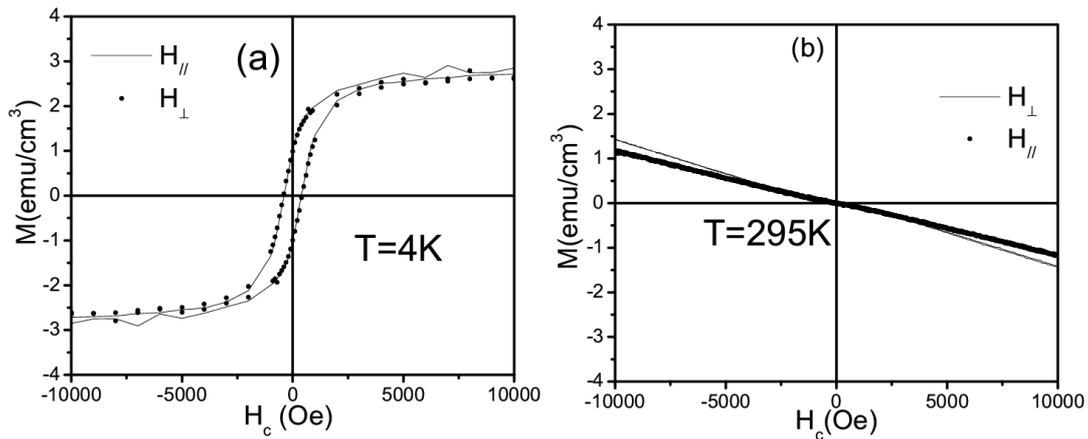


Figure VI-2 : Cycles d'aimantation d'un film de NiPt (N41) (a) mesuré à 4 K, (b) à 295 K

b) Anisotropie magnétique dans FePt

Les mesures de cycles magnétiques avec des échantillons non recuits ou recuits (sans qu'il y ait interdiffusion entre la couche de FePt et celle de NiPt dans les bicouches) ont permis de mettre en évidence l'anisotropie magnétique et de calculer la constante d'anisotropie magnétique K_{SQUID} pour les couches de FePt de différentes épaisseurs et aussi d'en déterminer le champ coercitif. Comme NiPt ordonné n'est pas magnétique [Dahmani_1985_b ; Dahmani_1985_c], dans les bicouches, les propriétés magnétiques sont celles de la couche de FePt.

Les figures VI-3 montrent les cycles d'hystérésis mesurés à 295 K dans les échantillons de FePt d'épaisseurs différentes, allant de l'alliage binaire FePt (F21) de 50 nm d'épaisseur (figure VI-3a) à la bicouche (FN33A) contenant 12.5 nm de FePt (figure VI-3d).

Faire des mesures à 295K permet d'éviter les contributions paramagnétiques dues aux impuretés du substrat. Comme la susceptibilité varie d'un substrat MgO à l'autre à cause de la différence de concentration des impuretés, la contribution diamagnétique à l'aimantation du MgO a été évaluée pour chaque échantillon dans la direction de facile aimantation (direction perpendiculaire au plan du film dans notre cas). En effet, au-dessus de la saturation de la

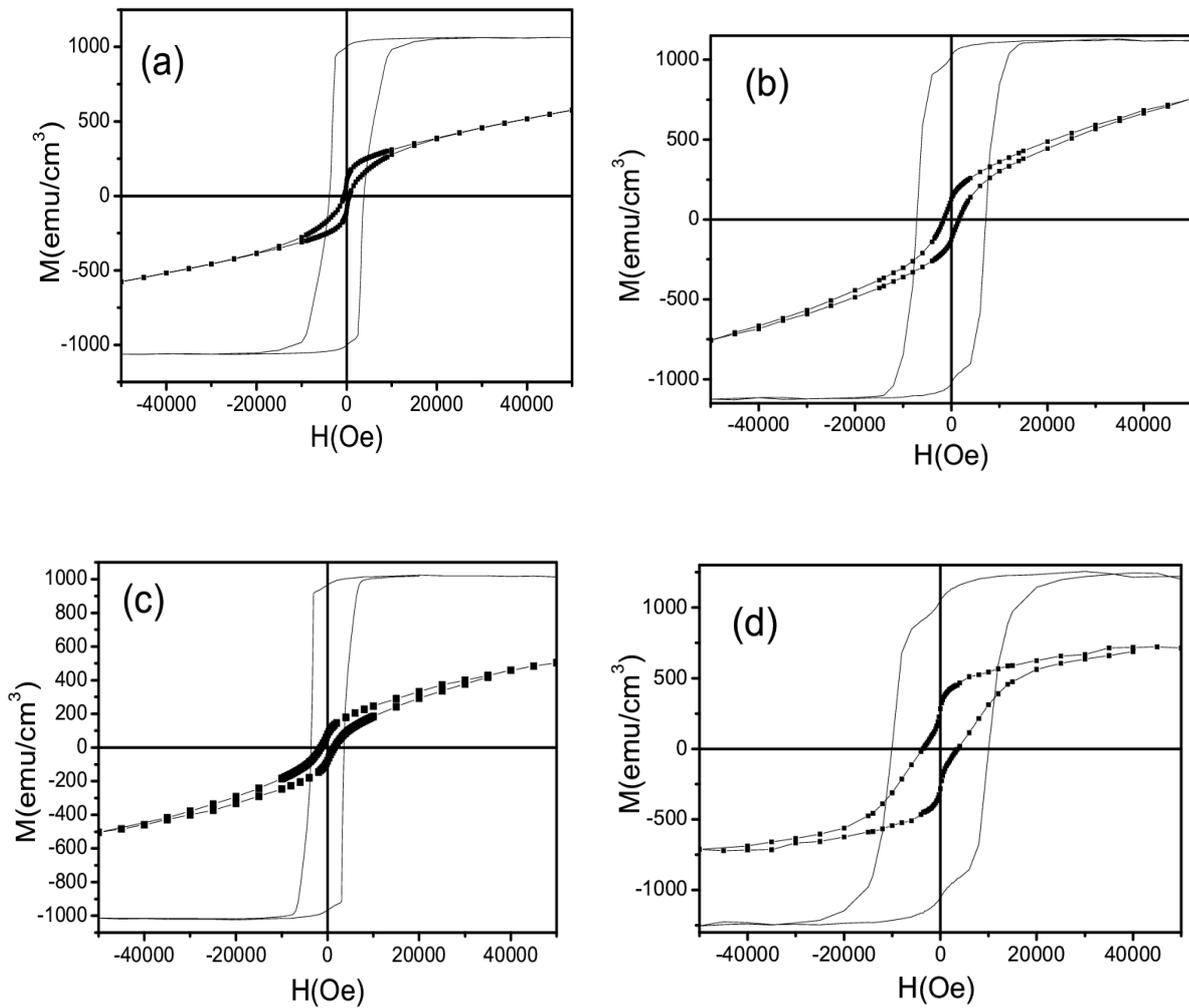


Figure VI-3 : Cycles d'aimantation des échantillons suivants : (a) F21, (b) FN32A, (c) FN11A et (d) FN33A. Ces cycles ont été mesurés à 295 K après dépôt. Les cycles en trait plein ont été obtenus avec un champ extérieur perpendiculaire au plan de l'échantillon. Les cycles en ligne avec symboles carrés ont été obtenus avec champ extérieur parallèle au plan de l'échantillon.

contribution ferromagnétique de la couche, la pente de l'aimantation est seulement due à la contribution diamagnétique du substrat.

Lorsque le champ est appliqué perpendiculairement au plan de la couche, on observe un cycle de forme rectangulaire avec une augmentation brutale de l'aimantation allant jusqu'à l'aimantation à saturation $M_s = 1297 \text{ emu/cm}^3$, 1113 emu/cm^3 , 1167 emu/cm^3 et 1117 emu/cm^3 respectivement pour les échantillons F21 (52 nm de FePt), FN32A (37,5 nm de

FePt), FN11A (24,8 nm de FePt) et FN33A (14 nm de FePt) alors que la valeur trouvée dans la littérature est de 1035 emu/cm³. Les champs coercitifs obtenus sur ces échantillons sont respectivement de 3086 Oe, 7173 Oe, 3074 Oe, 10034 Oe. Ces cycles obtenus avec un champ magnétique extérieur perpendiculaire au plan montrent un axe de facile aimantation perpendiculaire au plan de la couche. Les cycles mesurés avec le champ parallèle à la couche sont caractéristiques d'une rotation de l'aimantation dans un axe difficile et ne sont pas saturés à 50 kOe.

Le champ coercitif du film de FePt F22b (6390 Oe) déposé sur une couche tampon de 10 nm de Pt est deux fois plus élevé que celui du film F21 (3100 Oe) déposé simultanément sans couche tampon. Ceci est dû à la différence de morphologie et de taille des grains qui croît lorsque l'épaisseur de la couche tampon augmente [Shima_2002].

Le rapport M_r/M_s est compris entre 0,83 et 0,97 pour tous nos échantillons contenant du FePt à l'exception de trois échantillons : ceux déposés avec une couche tampon et ayant un

Tableau VI-1 : Tableau regroupant les paramètres magnétiques calculés à partir des cycles d'aimantation des couches (dans les échantillons FN) ou des films de FePt. Les mesures sur les échantillons nommés avec un B ont été faites après le recuit de 2,5 heures à 800 K.

Nom de l'échantillon	Architecture	$H_{C\perp}$ (kOe)	M_s (emu/cm ³)	$2\pi M_s^2$ (10 ⁷ erg/cm ³)	M_r/M_s	K_{SQUID} (10 ⁷ erg/cm ³)
F22b	FePt 50 nm MgO(001)	6,39	1036	0,67	0,73	5,2
F21		3,10	1297	1,06	0,977	7,2
F31		3,33	1016	0,65	0,98	5,3
F32		3,96	947	0,56	0,96	4,0
F33		3,84	1061	0,71	0,94	4,0
F41		1,85	1030	0,67	0,97	4,5
FN11A	NiPt 25 nm FePt 25 nm MgO(001)	3,20	1167	0,86	0,89	5,1
FN12A		3,57	1018	0,65	0,93	5,8
FN11B		3,12	1200	0,90	0,93	7,5
FN12B		3,20	1045	0,69	0,98	6
FN32B	NiPt 12.5 nm FePt 37.5 nm MgO(001)	7,134	1113	0,78	0,93	4,9
FN33A	NiPt 37.5 nm FePt 12.5 nm MgO(001)	10,051	1117	0,78	0,85	8,9

paramètre d'ordre inférieur à 0,6. Les paramètres magnétiques obtenus dans les couches de FePt sont regroupés dans le tableau VI-1.

c) Anisotropie magnétique dans les alliages du système $Fe_xNi_{1-x}Pt$

Les alliages ternaires sont obtenus à partir des bicouches, après leur avoir fait subir plusieurs recuits dont les détails ont été donnés dans le chapitre précédent. La figure VI-4 montre les cycles d'aimantation des alliages ternaires de différentes concentrations (Figures VI-4a, b et c). On constate que l'aimantation diminue linéairement avec la concentration en atomes de Ni (Figure VI-5). On obtient respectivement à la fin de tout recuit 738 emu/cm^3 , 520 emu/cm^3 , 517 emu/cm^3 , et 316 emu/cm^3 pour les échantillons FN32D, FN12C, FN11C et FN33C alors que le minimum d'aimantation à la saturation obtenu avec un film mince de FePt est de 947 emu/cm^3 pour l'échantillon F32.

Les valeurs obtenues avec l'échantillon FN31C sont différentes de celles obtenues avec les échantillons FN11C et FN12C. L'épaisseur de l'échantillon FN31C est de 61 nm alors que les échantillons FN11C et FN12C ont respectivement 51,7 nm et 51 nm. De plus le paramètre d'ordre de FN31C est de 0,95 alors qu'il est de 0,71 pour FN11C et de 0,67 pour FN12C. Bien que la différence d'épaisseur n'explique pas la différence d'aimantation à saturation, la différence de paramètre d'ordre et/ou de composition en atome de Fe peut l'expliquer. Du fait que cet échantillon a été formé à partir d'une couche quadruple et que les canons mettent un certain temps à se stabiliser en début de dépôt, il ne serait pas étonnant qu'il y ait une différence de concentration. Il nous faut donc faire des analyses de composition pour comprendre cette différence. De plus, on peut observer sur les images de microscopie électronique en transmission que l'interdiffusion n'a pas été complète, c'est-à-dire que l'échantillon est plus concentré en atome de fer à l'interface avec le substrat qu'à la surface.

On observe dans tous les alliages ternaires, pour les trois compositions différentes, une forte diminution du champ coercitif avec 160 Oe, 68 Oe, 64 Oe et 396 Oe respectivement pour les échantillons cités ci-dessus comparé aux champs coercitifs (supérieurs à 3 kOe) obtenus dans les échantillons de FePt ayant environ la même épaisseur (50nm). Le rapport entre l'aimantation à la rémanence et l'aimantation à la saturation est très faible (entre 0,04 et 0,07) à l'exception de l'alliage FN33 qui a un rapport M_r/M_s de 0,867.

Pour tous ces alliages, l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan de la couche.

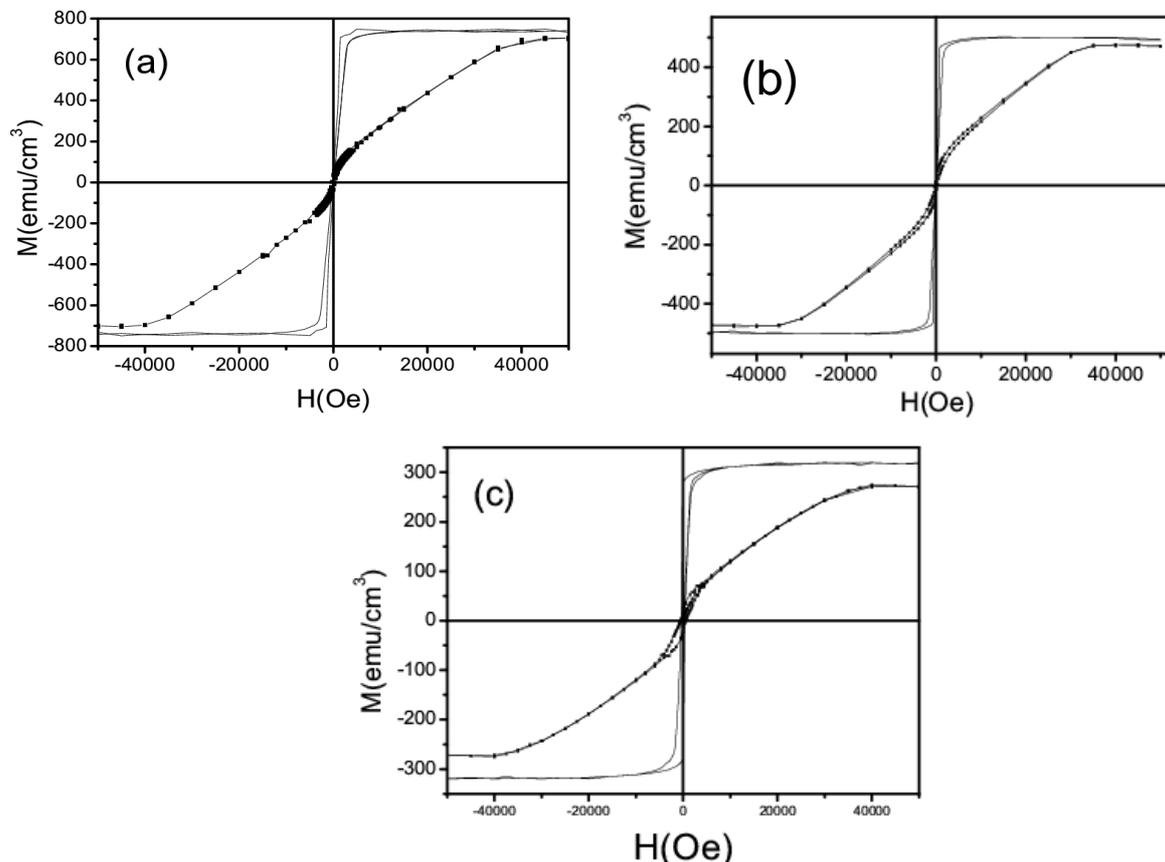


Figure VI-4 : Cycles d'aimantation des échantillons d'alliages ternaires, (a) FN32D (Fe_3NiPt_4), (b) FN31C (FeNiPt_2) et (c) FN33C (FeNi_3Pt_4). Ces cycles ont été mesurés à 295 K après tous les recuits. Les cycles en traits pleins ont été obtenus avec un champ extérieur perpendiculaire au plan de surface de l'échantillon. Les cycles en lignes avec symboles carrés ont été obtenus avec un champ extérieur parallèle au plan de la surface.

Contrairement au FePt, la saturation est atteinte même avec le champ orienté suivant l'axe de difficile aimantation, ce qui a permis de corriger la contribution diamagnétique due au substrat pour chaque direction. On a pu constater, notamment avec les mesures d'aimantation du NiPt (figure VI-2), que les pentes dues au diamagnétisme du substrat sont différentes dans les deux géométries même si cette différence est faible.

Pour ces échantillons d'alliages ternaires, l'aimantation à la saturation a été atteinte et le champ de saturation vaut 40,14 kOe, 35 kOe, 35,3 kOe et 45,15 kOe respectivement pour FN33C, FN11C, FN12C et le FN32D. On observe une différence d'aimantation à la saturation entre les deux cycles (suivant les axes difficiles et faciles). Cette différence n'est pas réelle, elle peut être attribuée à la difficulté de placer l'échantillon parallèle au champ dans le SQUID. Ceci entraîne une erreur sur les aimantations et les énergies d'anisotropies mesurées par SQUID qui se rajoute à l'erreur sur la surface (estimée à 15%).

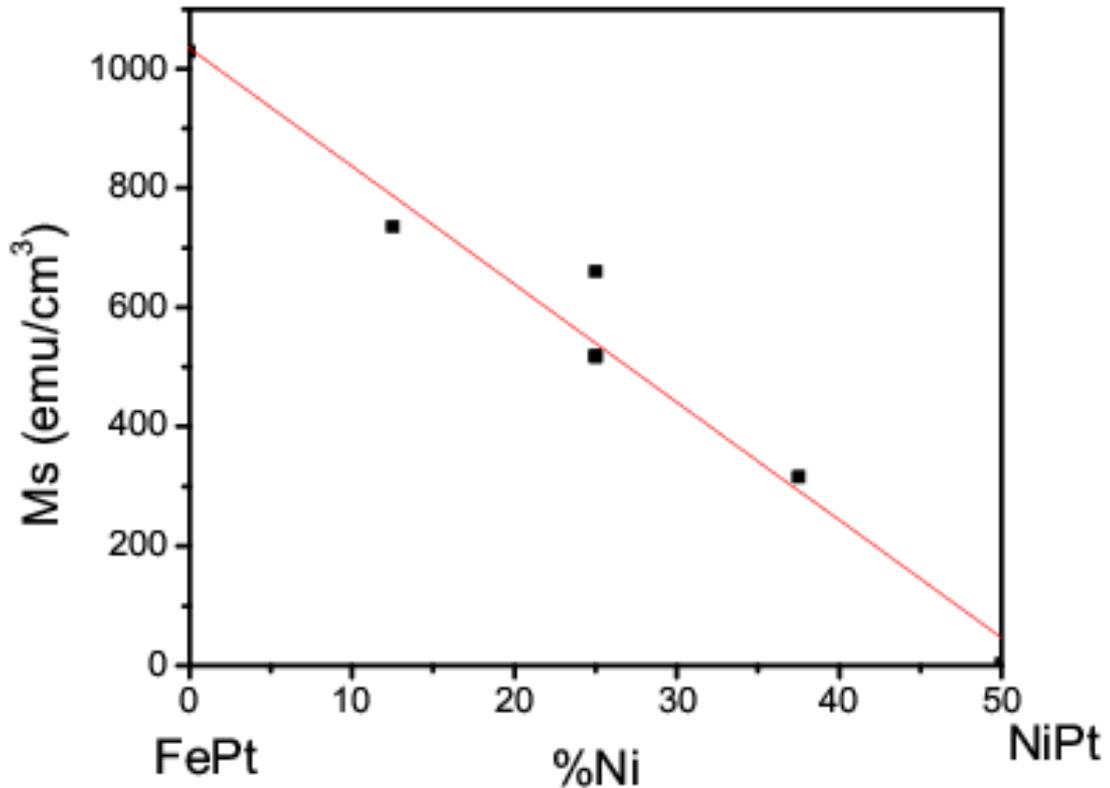


Figure VI-5 : Evolution de l'aimantation à la saturation en fonction du pourcentage de nickel.

Comme pour tous les paramètres magnétiques étudiés à l'aide de ces cycles magnétiques, nous avons constaté (voir tableau VI-2) une diminution de l'énergie d'anisotropie magnétique lorsque le pourcentage de Ni augmente.

La figure VI-6 montre l'évolution de l'aimantation pour un champ extérieur de 1 kOe en fonction de la température. Ces mesures montrent que l'aimantation s'annule à $T = 400$ K pour FeNiPt_2 et à $T = 320$ K pour FeNi_3Pt_4 . Ces températures de transition magnétique sont égales à celles que nous avons obtenues dans les alliages massifs ordonnés. On peut constater une diminution de la température de Curie [Shimizu_1971]. Nous n'avons pas pu mesurer la température de transition magnétique de l'alliage Fe_3NiPt_4 car nous ne pouvons pas faire des mesures de SQUID au dessus de 400 K.

Tableau VI-2 : Tableau regroupant les paramètres magnétiques calculés à l'aide des cycles d'aimantations des films d'alliages ternaires.

Nom de l'échantillon	Alliage	K_A (10^7erg/cm^3)	$H_{C\perp}$ (Oe)	M_s (emu/cm^3)	$2\pi M_s^2$ (10^7erg/cm^3)	M_r/M_s
FN33C	FeNi_3Pt_4	0,56	396	316	0,06	0,87
FN11C	FeNiPt_2	0,9	64	517	0,17	0,05
FN12C	FeNiPt_2	0,9	68	520	0,17	0,05
FN31C	FeNiPt_2	1,02	202	661	0,27	0,07
FN32D	Fe_3NiPt_4	1,39	160	738	0,34	0,27

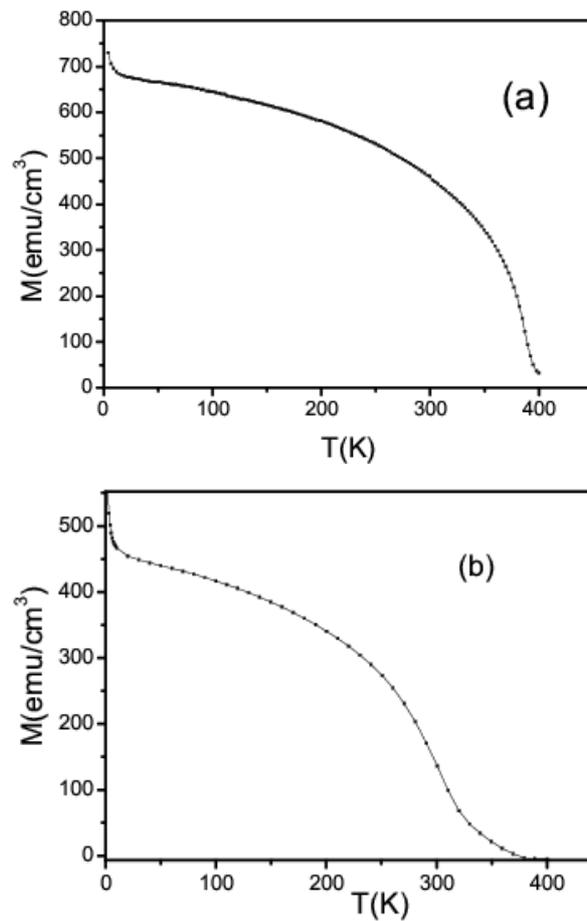


Figure VI-6 : Aimantation des échantillons (a) FeNiPt_2 (FN12C) et (b) FeNi_3Pt_4 (FN33C) en fonction de la température. Les mesures ont été faites avec un champ de 1 kOe perpendiculaire à la couche.

d) Facteur de qualité dans le cas des matériaux à forte anisotropie magnétique ($K_A > 2\pi M_s^2$)

Le paramètre le plus utilisé pour estimer les effets d'une anisotropie magnétique est le facteur de qualité, défini comme $Q = K_A / (2\pi M_s^2)$. Ce facteur compare le gain en énergie associée à une aimantation parallèle à l'axe d'anisotropie (K_A) au coût en énergie magnétostatique $2\pi M_s^2$ d'une aimantation perpendiculaire uniforme. Lorsque $Q > 1$, c'est-à-dire dans le cas d'une forte anisotropie uniaxiale ($K_A > 2\pi M_s^2$), en champ nul ou avec un champ extérieur perpendiculaire au plan de la couche mince, Kooy et Enz [KOO 60] ont montré qu'on peut faire l'approximation que les parois sont des parois de Bloch à 180° , de taille négligeable devant la taille des domaines, et que l'aimantation est perpendiculaire au plan d'une couche mince uniformément aimantée (figure VI-7). Cette approximation revient à considérer que la distribution de charges magnétostatiques en surface a la forme d'une fonction créneau $\pm M_s$. La formation de domaines magnétiques est avantageuse pour toute épaisseur. Ces parois de très faible épaisseur ont une énergie par unité de surface $\sigma_w = 4(A.K_A)^{1/2}$ qui contient des contributions d'énergie d'échange et d'énergie d'anisotropie.

Pour une couche mince d'épaisseur h dans laquelle la direction de l'aimantation \mathbf{M} est perpendiculaire au plan de la couche, la période des domaines magnétiques est $2d = d_1 + d_2$. Le champ extérieur H est appliqué perpendiculairement au plan de la couche mince. La taille des domaines magnétiques dont l'aimantation est dirigée suivant la direction de H (respectivement la direction opposée à H) est d_1 (respectivement d_2).

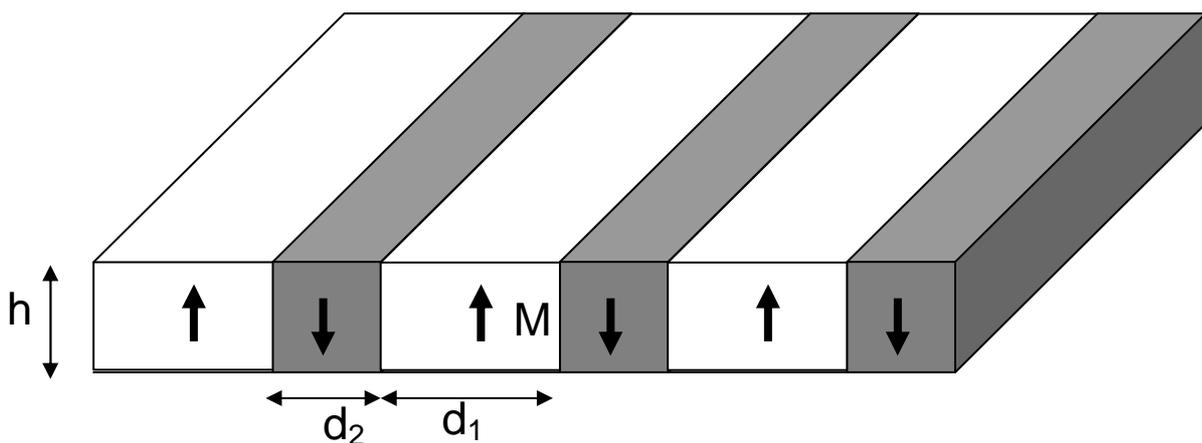


Figure VI-7 : Configuration en domaines magnétiques dans le cas des fortes anisotropies dans le modèle de Kooy et Enz.

Tableau VI-3 : Tableau regroupant les facteurs de qualité calculés dans les couches uniques où l'épaisseur (et donc l'aimantation à saturation) est bien connue.

Nom de l'échantillon	Alliage	Q
F22	FePt	7,71
F21	FePt	6,81
F31	FePt	8,17
F32	FePt	7,10
F33	FePt	5,6
F41	FePt	6,75
FN11B	FePt	8,29
FN12B	FePt	8,74
FN32D	Fe ₃ NiPt ₄	4,4
FN11C	FeNiPt ₂	5,29
FN12C	FeNiPt ₂	5,29
FN31C	FeNiPt ₂	3,8
FN33C	FeNi ₃ Pt ₄	8,9

En champ perpendiculaire, on peut alors écrire l'énergie totale par unité de volume comme la somme d'un terme de parois de domaines magnétiques E_w , d'un terme de champ démagnétisant E_d , d'un terme de champ appliqué E_H et d'un terme d'énergie magnéto-cristalline E_{an} . On a donc une énergie totale par unité de volume : $E_t = E_w + E_d + E_H + E_{an}$.

Les détails du calcul des différents termes d'énergie ont été donnés par Gehanno [Gehanno_1997]. Les différentes valeurs de Q que nous avons calculées sont présentées dans le tableau VI-3.

Nous obtenons des valeurs de facteur de qualité comprises entre 5,6 et 8,74 pour tous les alliages de FePt dont les épaisseurs sont bien connues et des valeurs comprises entre 5,29 et 8,9 pour les alliages ternaires avec la valeur la plus élevée pour l'alliage ayant le plus faible pourcentage d'atomes de Fe. Dans la totalité des échantillons que nous avons préparés, l'énergie d'anisotropie est supérieure à l'énergie magnétostatique ; ils ont donc une configuration en domaines magnétiques perpendiculaires.

VI-2. Mesures de l'anisotropie par expérience de couple magnétique.

Les mesures de SQUID ont permis de déterminer la constante d'anisotropie magnétique et l'aimantation à saturation. Cependant, elles sont entachées d'une grande barre d'erreur puisque l'erreur sur la surface d'échantillon mesurée est grande du fait de la petite taille des

échantillons ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) et du fait des problèmes de différence de réponse dans les deux directions, mises en évidence sur l'échantillon FN33. Une autre méthode pour déterminer les constantes d'anisotropie de manière plus détaillée est de faire des mesures de couple magnétique. De telles mesures ont été réalisées sur quatre échantillons ayant des compositions différentes (F31 : FePt, FN32 : Fe_3NiPt_4 , FN31 : FeNiPt_2 et FN33 : FeNi_3Pt_4) à 295 K avec un champ extérieur maximum de 5 T.

VI-2-1. Relation entre couple magnétique et énergie d'anisotropie

Pour un système composé d'un échantillon de moment magnétique μ de volume V , plongé dans un champ magnétique \mathbf{H} , placé à l'extrémité d'un fil de torsion de constante D , l'énergie totale comprend trois termes [Henry_1995] :

$$V E(\theta^*, \theta, \alpha) = -\mu H \cos(\theta^* - \theta - \alpha) + V E_{an}(\theta) + D\alpha^2 / 2$$

avec θ l'angle de rotation de l'aimantation (entre une direction cristallographique de référence - l'axe de facile aimantation - et le moment magnétique), α l'angle dont a tourné l'échantillon (angle entre cette direction cristallographique de référence et la direction de référence du laboratoire), θ^* l'angle du champ magnétique \mathbf{H} et la direction de référence liée au laboratoire (Figure VI-8).

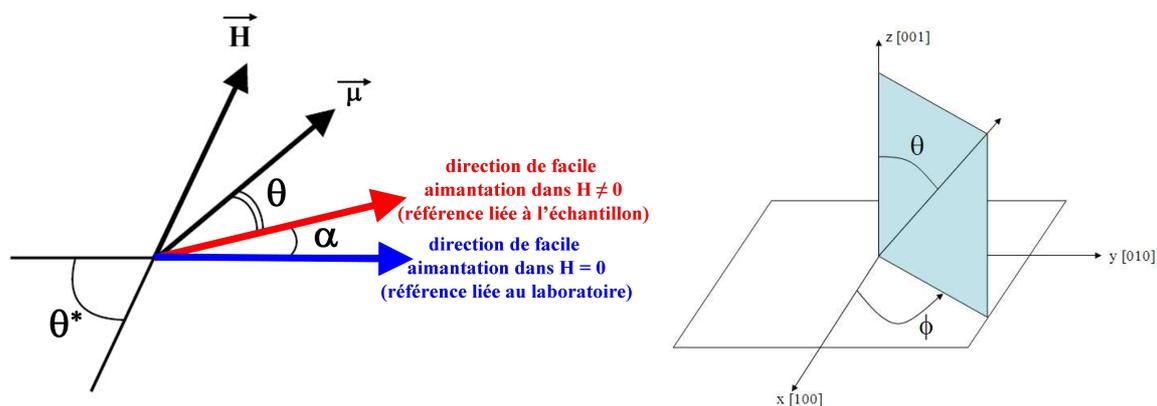


Figure VI-8 : Définition des différents angles : à gauche : angles dans le plan de rotation du champ magnétique. La direction de l'échantillon prise comme référence est dans ce plan ; à droite : coordonnées polaires pour un système de symétrie quadratique.

Le premier terme est l'énergie Zeeman (interaction entre le moment et le champ), le deuxième est l'énergie d'anisotropie magnétique de l'échantillon et le troisième est l'énergie de torsion du fil. Rappelons que l'énergie d'anisotropie magnétique par unité de volume pour un système de symétrie quadratique est à l'ordre 4 [Gignoux_1999] :

$$E_{an} = K_1 \sin^2(\theta) + [K_2 + K_2' \cos(4\phi)] \sin^4(\theta)$$

où ϕ désigne l'angle azimutal de l'aimantation mesuré à partir de l'une des directions cristallographiques du plan perpendiculaire à l'axe d'anisotropie. Dans notre cas, nous n'avons pas mesuré d'anisotropie dans le plan de l'échantillon, nous n'avons donc pas de terme K_2' .

Dans les conditions d'équilibre du système, la variation de l'énergie totale s'annule :

$$\frac{\partial E(\theta, \theta^*, \alpha)}{\partial \alpha} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial E(\theta, \theta^*, \alpha)}{\partial \theta} = 0.$$

On obtient : $\mu H \sin(\theta^* - \theta - \alpha) + D\alpha = 0$ et $\mu H \sin(\theta^* - \theta - \alpha) + V \frac{\partial E_{an}(\theta)}{\partial \theta} = 0$.

Le couple de rappel à l'équilibre ($\Gamma_r = -D\alpha$) est égal au couple d'anisotropie :

$$\Gamma_r = \Gamma_{an} = -V \frac{\partial E_{an}(\theta)}{\partial \theta}$$

La figure VI-9 montre les couples mesurés à 295K avec le champ magnétique extérieur tournant dans le sens des aiguilles d'une montre et dans le sens contraire. On constate qu'il n'y a pas d'hystérèse pour les alliages ternaires (Figure VI-9b, c et d) alors qu'une hystérèse est bien visible pour l'alliage FePt (Figure VI-9a) même dans le champ de 5 T. FePt n'est donc pas saturé lorsque le champ magnétique est égal à 5 T comme cela a aussi été observé par les mesures de SQUID. L'ensemble des moments magnétiques dans FePt ne sont donc pas alignés avec le champ, l'analyse par la méthode classique n'est pas possible avec FePt.

Il existe une méthode de mesure décrite par H. Miyajima, et al [Miyajima_1976] qui permet de déterminer les constantes d'anisotropies et

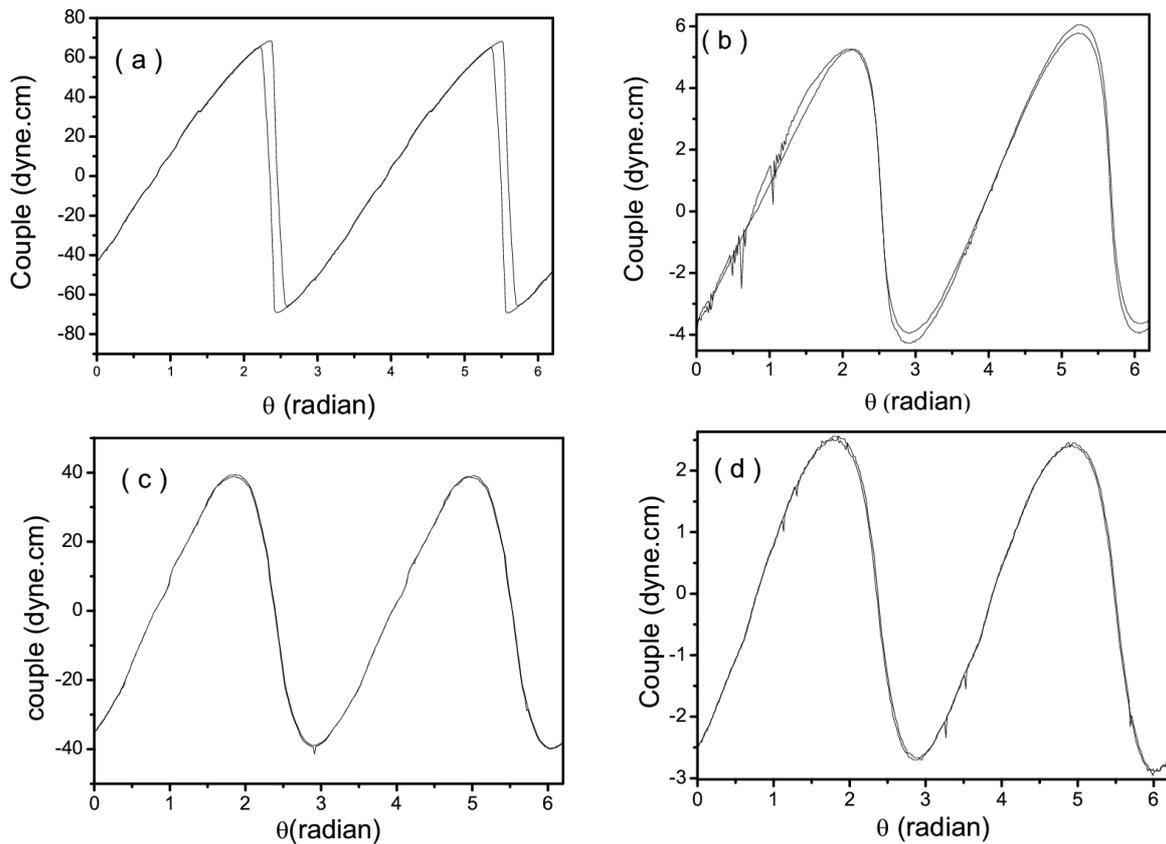


Figure VI-9 : Courbes de couple magnétique à 5 T et 295K mesuré avec le champ tournant dans le sens des aiguilles d'une montre et dans le sens contraire sur FePt (F31,a) , Fe₃NiPt₄ (FN32D,b), FeNiPt₂ (FN31C,c), FeNi₃Pt₄ (FN33 4h à 950K,d).

l'aimantation à saturation en faisant la mesure de couple avec un champ variable de direction fixe et l'angle entre la direction de référence et le champ fixé à 45°. Nous n'avons pas eu le temps de la mettre en œuvre.

VI-2-2. Calcul des constantes K_1 et K_2

On peut déduire des mesures de couple la contribution réversible (Γ_{rev}) et la contribution irréversible (Γ_{irr}). La contribution réversible correspond à la demi-somme de la courbe du couple mesurée avec le champ tournant dans le sens des aiguilles d'une montre (Γ^+) et de celle mesurée avec le champ tournant dans le sens contraire (Γ^-) : $\Gamma_{rev} = (\Gamma^+ + \Gamma^-) / 2$.

La contribution irréversible des courbes (la moitié de la différence des courbes de couple mesurées dans les deux sens de rotation) apparaît dès qu'il y a des pertes d'énergie, les courbes de couple dans ce cas ne se superposent pas.

La dérivée de l'énergie d'anisotropie par rapport à θ donne l'expression du couple d'anisotropie :

$$\Gamma_{an} = -[A_1 \sin(2\theta) + A_2 \sin(4\theta) + \dots] \text{ avec } A_1 = K_1 + K_2 - 2\pi M_s^2 \text{ et } A_2 = -K_2/2$$

Les couples réversibles calculés pour les échantillons d'alliages ternaires sont montrés dans la figure VI-10. L'ajustement linéaire a été fait de l'ordre 2 à l'ordre 4 c'est-à-dire jusqu'à A_2 . A chaque fois qu'un terme est ajouté, seul le dernier coefficient de l'ajustement précédent change, les autres coefficients sont stables. La courbe de la figure VI-10b (échantillon FN31C) est bien ajustée car l'échantillon ayant une surface de 1cm^2 a permis d'avoir des couples élevés et donc d'utiliser un fil de torsion de diamètre légèrement plus élevé, ce qui minimise le bruit de fond dû aux vibrations. Les valeurs de la constante d'anisotropie effective déduite du coefficient A_1 sont regroupées dans le tableau VI-4. Les valeurs de K_{SQUID} , K_1 et K_2 diminuent lorsque la concentration en Ni augmente. Ces constantes d'anisotropie obtenues par mesure de couple magnétique sont en bon accord avec celles calculées à partir des cycles d'aimantation. L'intérêt de la méthode est de pouvoir atteindre les termes d'ordre supérieur.

Tableau VI-4 : Constantes obtenues par mesures de couple magnétique et au SQUID. La mesure sur l'échantillon FN33 a été faite après le recuit de 4h à 950K pour le couple et 8h à 950 K pour le SQUID.

Alliage	$K_{\text{SQUID}} = K_1 + K_2 - 2\pi M_s^2$ (10^7erg/cm^3) <i>SQUID</i>	$A_1 = K_1 + K_2 - 2\pi M_s^2$ (10^7erg/cm^3) <i>couple</i>	K_1 (10^7erg/cm^3)	K_2 (10^7erg/cm^3)	$2\pi M_s^2$ (10^7erg/cm^3)
FN32D	$1,05 \pm 0,15$	$0,84 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,18$	$0,46 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,10$
FN31C	$0,76 \pm 0,11$	$0,61 \pm 0,08$	$0,57 \pm 0,22$	$0,31 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,10$
FN33C	$0,50 \pm 0,07$ (recuit 8h)	$0,14 \pm 0,02$ (recuit 4h)	$0,14 \pm 0,05$	$0,06 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,02$

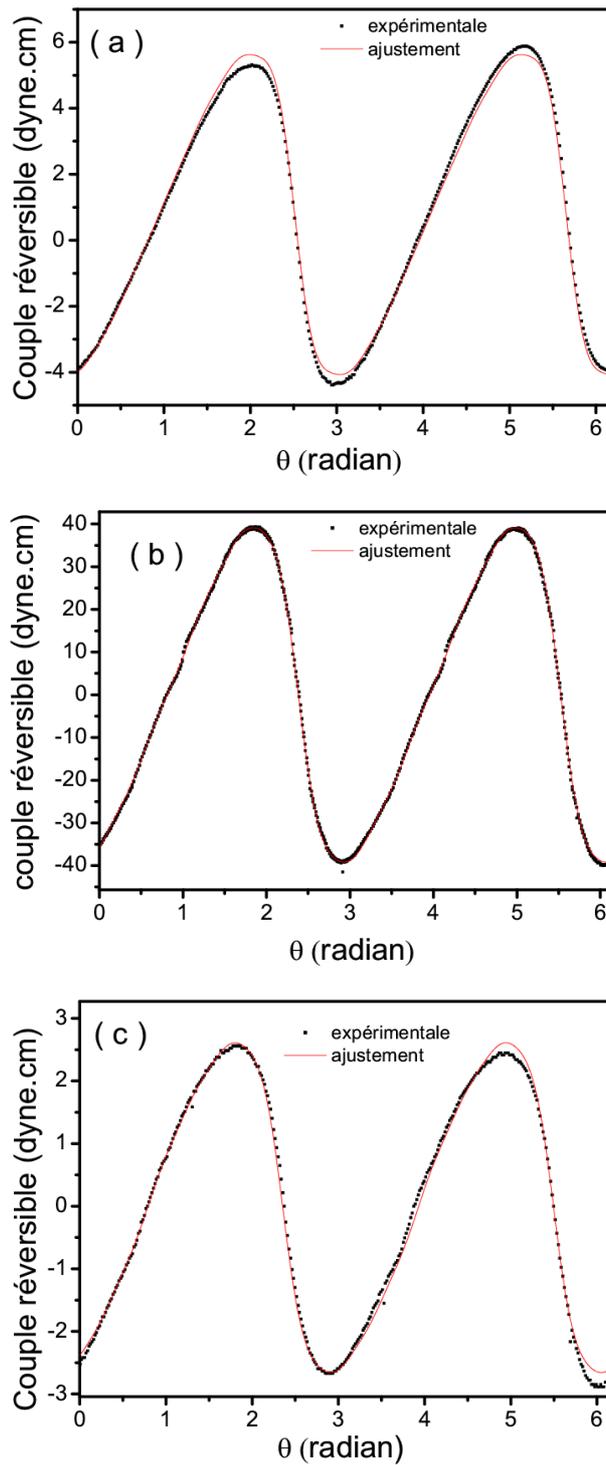


Figure VI-10 : Courbes de couple réversible des alliages ternaires FN32D, FN31C et FN33C avec l'ajustement correspondant. (FN32D,a), FeNiPt₂ (FN31C,b), FeNi₃Pt₄ (FN33 4h à 950K,c).

VI-3. Résultats de microscopie à force magnétique (MFM)

La microscopie à force magnétique est une variante de la microscopie à force atomique, avec une pointe magnétique. La pointe effectue un premier balayage à la surface de l'échantillon (trajet à force d'attraction constante). Elle se déplace dans un second scan à une hauteur de vol fixée au dessus de la surface. Lors de ce deuxième balayage, les forces mesurées sont essentiellement dues aux interactions magnétiques. Cela permet de visualiser des domaines magnétiques de petite taille dans des échantillons de très faible épaisseur [Bochi_1995; Hehn_1996]. Ces mesures de microscopie à force magnétique (MFM) ont été effectuées à l'aide d'un « nanoscope III » de Digital Instruments en mode vibration avec une pointe magnétique commerciale (une pointe pyramidale de Si recouverte avec une fine couche de CoCr). Avant les mesures de MFM, l'échantillon a été démagnétisé par décroissance d'un champ magnétique de manière alternative en allant de 1,3 T à 0 T par pas de 0,01 T. La résolution latérale est d'environ 50 nm.

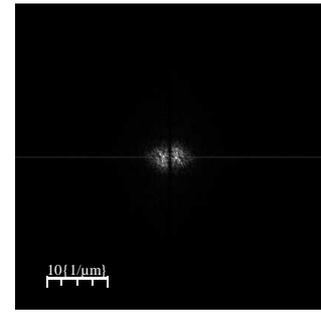
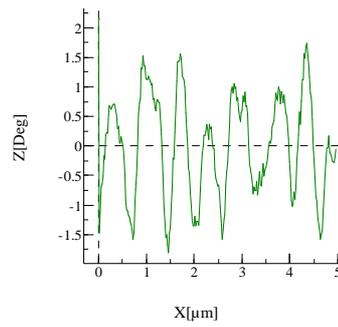
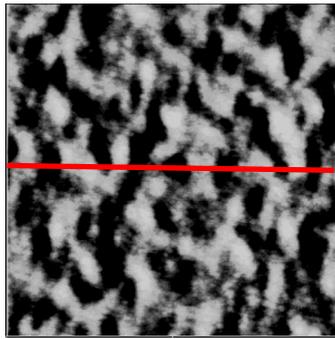
Une image MFM a été réalisée avant et après recuit pour chaque échantillon sans champ magnétique extérieur. Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats de l'étude de l'évolution de la taille des domaines magnétiques en fonction de l'épaisseur de la couche de FePt dans les bicouches d'alliages binaires avant interdiffusion et aussi de la composition en Ni dans les alliages ternaires après interdiffusion.

VI-3-1. Observation et évolution de la taille des domaines en fonction de l'épaisseur de la couche de FePt.

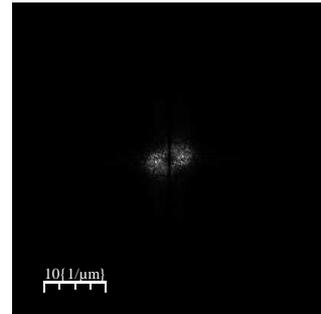
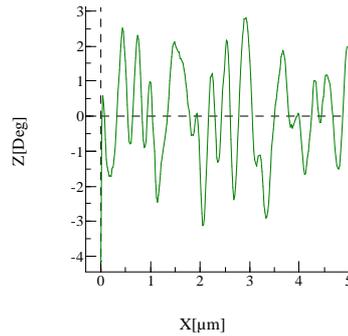
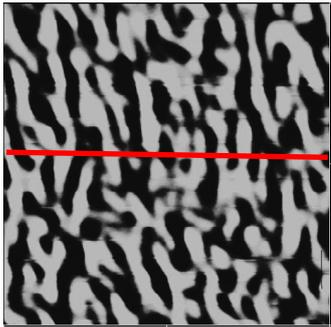
L'étude par MFM des échantillons contenant des couches de FePt d'épaisseur variable a été réalisée, avant l'interdiffusion entre la couche de FePt et celle de NiPt. Pour faire une comparaison en se basant uniquement sur l'épaisseur de la couche, nous présentons des images des échantillons aux étapes de recuit où le paramètre d'ordre est semblable :

($0,63 \pm 0,05$ pour FN33B ; $0,67 \pm 0,05$ pour FN11B ; $0,64 \pm 0,05$ pour FN32B et $0,69 \pm 0,05$ pour FN21).

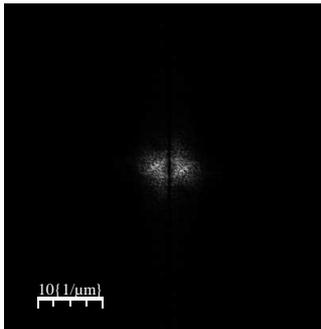
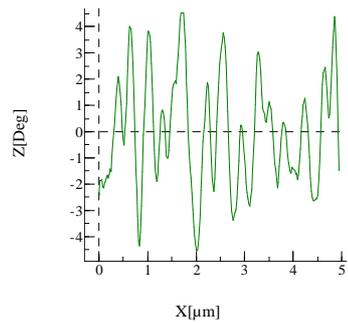
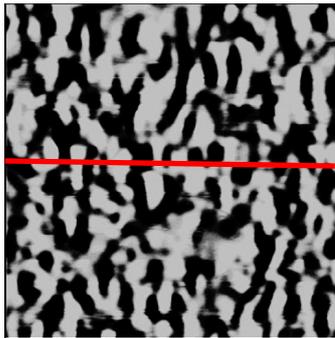
Les domaines magnétiques sont orientés suivant la direction perpendiculaire à l'échantillon avec des domaines « up » et « down » (figure VI-11) confirmant l'anisotropie perpendiculaire observée par les mesures de cycles magnétiques.



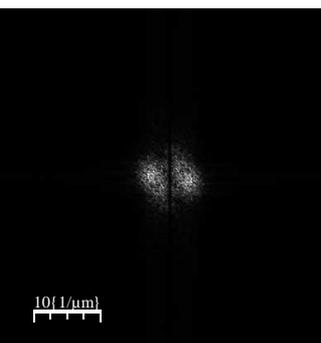
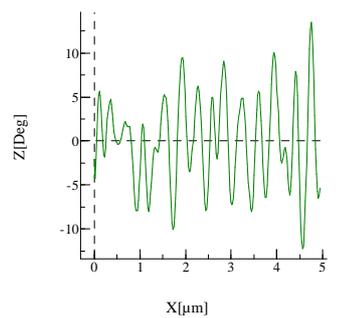
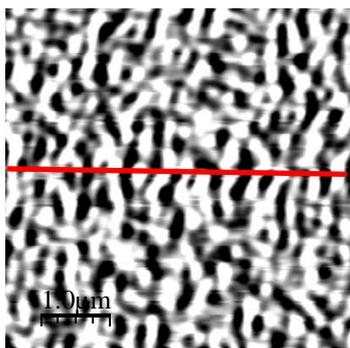
(a) FN33 (14nm de FePt)



(b) FN11 (25nm de FePt)



(c) FN32 (38nm de FePt)



(d) F21 (52,7nm de FePt)

Figure VI-11 : Gauche : Domaines magnétiques visualisés par MFM des échantillons (a) FN33B (14 nm de FePt), (b) FN11B (25 nm de FePt), (c) FN32B (38 nm de FePt) et (d) F21 (52,7 nm de FePt) avant interdiffusion (cas des bicouches). La taille des images est de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Centre : profil des images MFM correspondant au trait sur les images de la première colonne. Droite : visualisation de la transformée de Fourier de chaque image.

Ces domaines sont en forme de bandes coexistant avec des domaines en forme de labyrinthes. Ce comportement est similaire à celui observé par Gehanno pour les films minces d'alliages FePd ordonnés [Gehanno_1997]. Lorsque l'épaisseur augmente, le contraste augmente et les bandes tendent vers des bandes parallèles, ce qui est la configuration d'équilibre du système [Kaplan_1993]. La transformée de Fourier des images MFM présente un caractère elliptique. L'intensité est concentrée en deux points dont la distance est reliée à la période des bandes et l'extension aux fluctuations de largeur et de forme. Lorsque l'épaisseur de la couche augmente, les deux points s'écartent, ce qui traduit une diminution de la taille des domaines. La taille des domaines a été mesurée en différents endroits des échantillons à partir de plusieurs profils des images et de la transformée de Fourier des images. Les deux méthodes donnent approximativement les mêmes valeurs. Les tailles moyennes des domaines magnétiques déduites de la transformée de Fourier sont données dans la figure VI-12. Ces tailles de domaines correspondent à la demi-période de la configuration en bandes observée. Les tailles de domaines diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de FePt. Une telle diminution a déjà été observée par Gehanno [Gehanno_1997] lors d'une étude d'un film mince en coin d'alliage binaire FePd(001) ordonné et préparé sur MgO(001). Il a montré que la taille des domaines diminuait jusqu'à l'épaisseur de 35 nm environ, puis augmentait lentement. Nous obtenons un comportement semblable, mais la barre d'erreur (liée au nombre de mesures sur l'échantillon) ne permet pas de conclure à une remontée.

A. Marty et Gehanno [Gehanno_1997_b; Gehanno_1997_c] ont montré qu'en champ nul, l'énergie est la somme de deux termes : l'énergie de parois et l'énergie magnétostatique associée au champ démagnétisant (champ créé par la distribution d'aimantation de l'échantillon). L'apparition d'une dimension d'équilibre pour les domaines magnétiques provient de la compétition entre ces deux termes : le champ démagnétisant favorise la division du système en domaines de petite taille, alors que le coût en énergie des parois en limite la longueur et le nombre des parois, et donc limite la division du système. Dans le cas d'une couche mince ayant une forte anisotropie magnétocristalline et en l'absence de domaine de fermeture ($Q \gg 1$), mais en prenant en compte la rotation d'une partie de l'aimantation hors de l'axe perpendiculaire, sous l'influence du champ démagnétisant et pour des tailles de domaines $d > 1,5 h$, on peut déterminer la longueur dipolaire D_0 en utilisant l'équation suivante [Gehanno_1997_b; Gehanno_1997_c] :

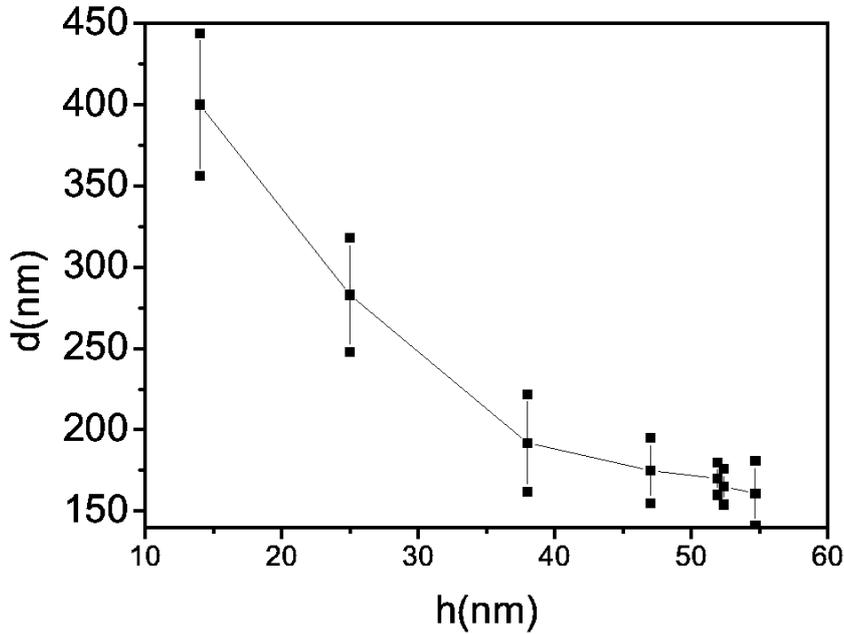


Figure VI-12 : Taille des domaines magnétiques mesurée sur les images MFM en fonction de l'épaisseur (h) de la couche de FePt dans les alliages FN33B (14nm de FePt), FN11B (25nm de FePt), FN32B (38nm de FePt) , F33(47nm de FePt), F22b(51,9nm de FePt), F21(52,4nm de FePt) et F41(54,7nm de FePt).

$$\ln\left(\frac{d}{h}\right) \approx \frac{\pi \cdot D_0}{2 \cdot h} + \ln(\pi) - 1 + \mu \cdot \left(\frac{1}{2} - \ln(2)\right)$$

avec $\mu = 1 + \frac{1}{Q}$ un terme qui permet d'introduire l'effet de perméabilité latérale, dit « μ effect ». [Marty_2005]

La figure VI-13 confirme que le logarithme de d/h augmente linéairement en fonction de $\pi/(2 \cdot h)$. Grâce à cette relation, nous avons pu déterminer la longueur dipolaire D_0 et en déduire la densité d'énergie de parois σ_w et la constante d'échange A par :

$$\sigma_w = 4\sqrt{A \cdot K_u} = D_0 \cdot 2\pi M_s^2$$

Nous avons obtenu $D_0 = 39,4 \pm 1,4$ nm. Notons que le point de plus faible épaisseur est exclu. En effet, pour ces faibles épaisseurs, le contraste MFM est faible, les fluctuations d'épaisseur

non négligeables ainsi que l'écart à une configuration en bandes et donc une mesure peu significative.

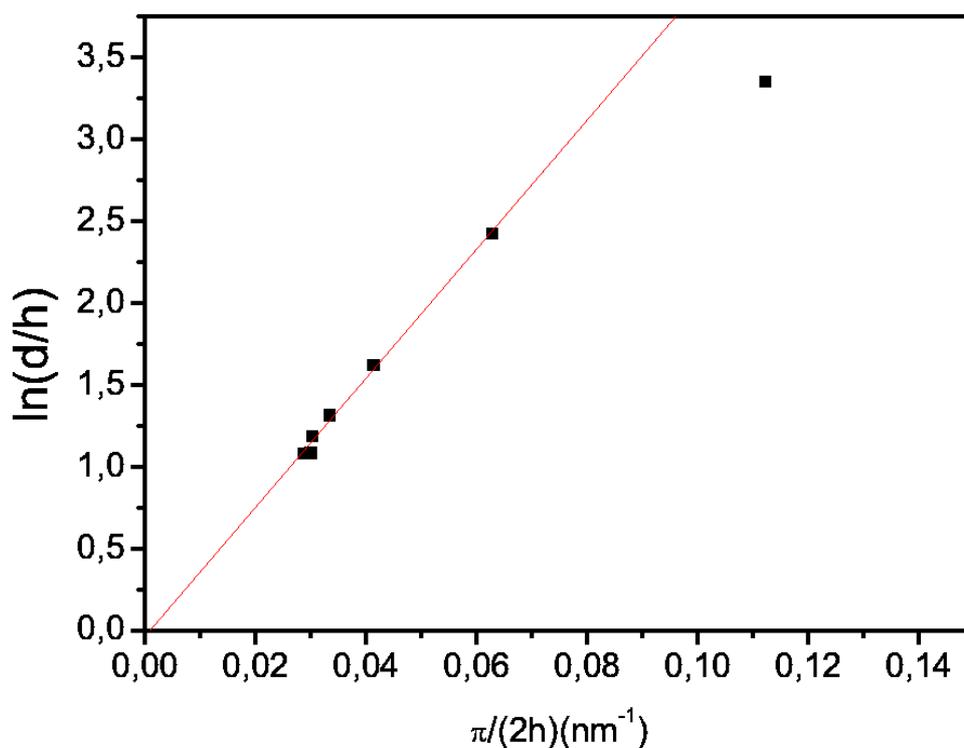


Figure VI-13 : Logarithme de d/h en fonction de $\pi/(2.h)$, avec d la taille moyenne des domaines et h l'épaisseur de la couche de FePt. Les échantillons utilisés sont les mêmes que pour la figure VI-12.

Outre la densité d'énergie de parois et la constante d'échange, la largeur de la paroi a aussi été calculée en utilisant la formule suivante : $\delta = \pi\sqrt{A/K_u}$.

Les densités d'énergie de paroi, les largeurs de paroi ainsi que les constantes d'échange et d'anisotropie calculées sont regroupées dans le tableau VI-5.

Les constantes d'échange obtenues sont de l'ordre de 10^{-6} erg/cm c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-11} J/m comme la constante d'échange obtenu par Okamoto et al [Okamoto_2002] pour un film de FePt. La constante d'échange de $1,51 \cdot 10^{-6}$ erg/cm obtenue pour l'alliage F21 est soit due à la marge d'erreur sur la mesure de surface (ce qui expliquerait l'aimantation à la saturation très élevée) soit due à un écart à la stœchiométrie. Des mesures précises de la concentration sont donc nécessaires. A titre de comparaison, rappelons que

Gehanno [Gehanno_1997] a obtenu $0,69 \cdot 10^{-6} \text{erg/cm}$ pour un film mince de FePd avec une aimantation à saturation de 1030 emu/cm^3 .

Tableau VI-5 : Densité d'énergie de parois (σ_w), constante d'échange (A) et largeur de parois (δ) calculées.

Nom de l'échantillon	σ_w (erg/cm ²)	A (10 ⁻⁶ erg/cm)	δ (nm)/ π
F22	26,57	0,9	1,28
F21	41,64	1,5	1,45
F31	25,6	0,8	1,21
F32	22,20	0,8	1,39
F33	27,87	1,3	1,99
F41	26,26	1,0	1,46
FN11B	35,65	1,1	1,19
FN12B	27,03	0,8	1,13
FN32B	30,7	1,2	1,56
FN33	30,89	0,7	0,87

Les densités d'énergie sont comprises entre $22,20 \text{ erg/cm}^2$ et $41,64 \text{ erg/cm}^2$. Les largeurs de parois sont très faibles comparées à la taille des domaines magnétiques.

VI-3-2. Observation et évolution de la taille des domaines en fonction de la composition dans le système $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$

La figure VI-14 présente les images MFM des échantillons FN33C, FN11C et de FN32D après interdiffusion démagnétisés avec un champ magnétique dirigé suivant l'axe de facile aimantation.

Pour tous les échantillons, les images MFM présentent des bandes noires et blanches hautement interconnectées correspondant aux orientations « up » et « down » de l'aimantation, comme dans les films minces de FePt, de FePd et de CoPt avec des grains orientés suivant la direction [001] [Ersen_2003 ; Armelles_1997 ; V. Gehanno_1997_b].

Le contraste magnétique a augmenté après chaque recuit (comparé aux images MFM obtenues après dépôt et juste avant interdiffusion). La transformée de Fourier est moins elliptique et a la forme d'un anneau pour le film FN11C, caractéristique de domaines en

forme de labyrinthe dont les directions sont aléatoires. Les domaines magnétiques sont donc plus réguliers que dans les couches de FePt (bande parallèle dans la couche de FN32A) et

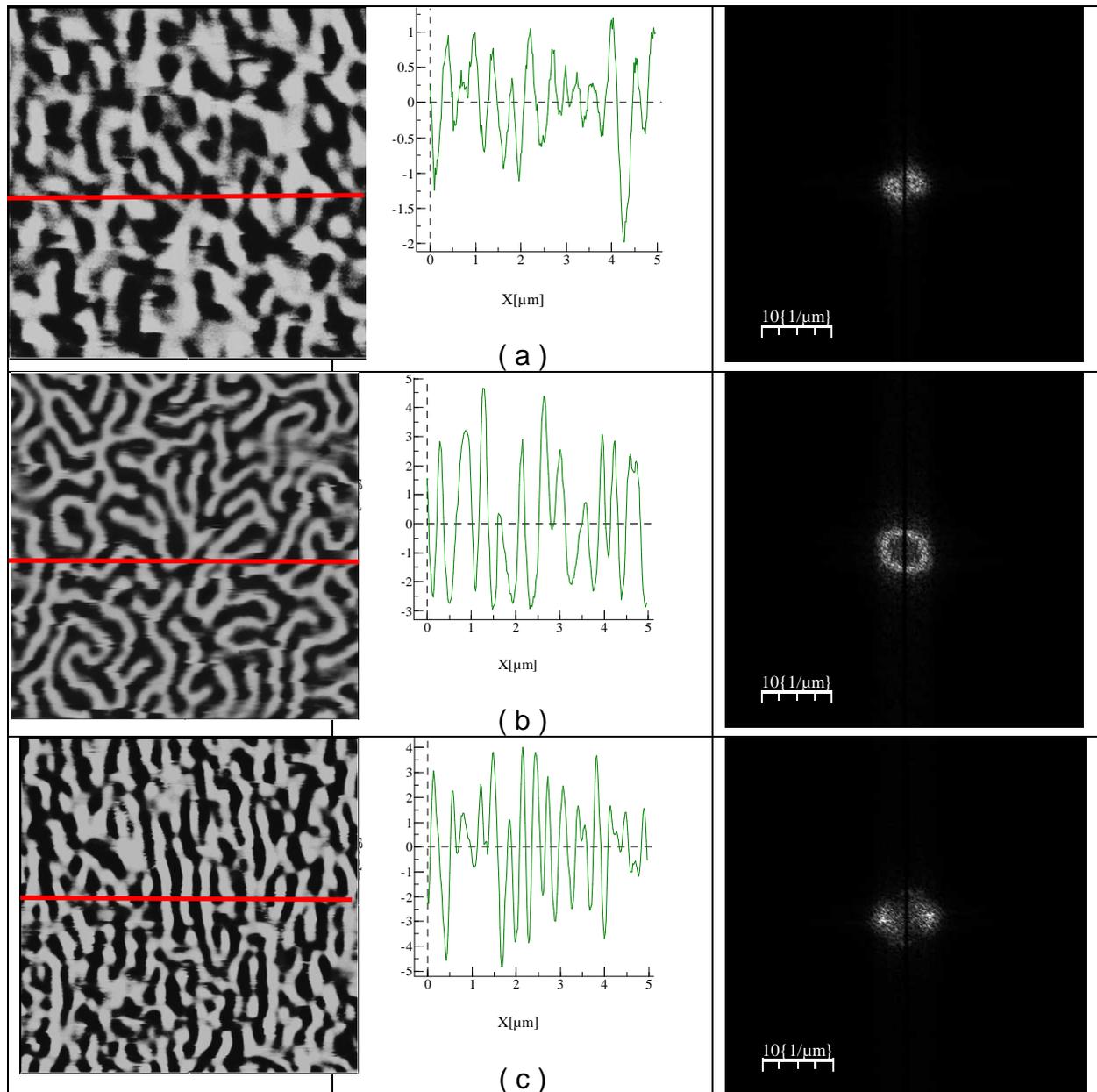


Figure VI-14 : Gauche : Domaines magnétiques visualisés par MFM des échantillons (a) FN33C (52 nm de FeNi_3Pt_4), (b) FN12C (51 nm de FeNiPt_2), (c) FN32D (50,3 nm de Fe_3NiPt_4) après interdiffusion (couches d'alliage ternaire finale). La taille des images est de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Centre : profil des images MFM correspondant au trait sur les images de la première colonne. Droite : visualisation de la transformée de Fourier de chaque image.

tendent vers une configuration magnétique plus isotrope quand la composition en nickel augmente. Après interdiffusion (figure VI-14), la largeur des parois de domaines est la plus faible et le contraste le plus fort.

Pour les trois échantillons de films minces d'alliages ternaires obtenus, les épaisseurs sont approximativement les mêmes (52 nm pour FN33C ; 51,7 nm pour FN11C et 50,3 nm pour FN32D) ainsi que les paramètres d'ordre ($0,65 \pm 0,07$ pour FN33C ; $0,67 \pm 0,07$ pour le FN11C et $0,64 \pm 0,03$ pour le FN32D). Par conséquent, l'évolution de la taille moyenne des domaines magnétiques est liée à la variation de la composition dans ces alliages ternaires. La taille moyenne expérimentale d des domaines magnétiques (figure VI-14), obtenue en utilisant la transformée de Fourier des images, est de 296 nm pour FeNi_3Pt_4 (échantillon FN33C), 210 nm pour FeNiPt_2 (échantillon FN11C) et de 176 nm pour Fe_3NiPt_4 (échantillon FN32D). Elle croît lorsque le pourcentage de Ni dans l'alliage augmente.

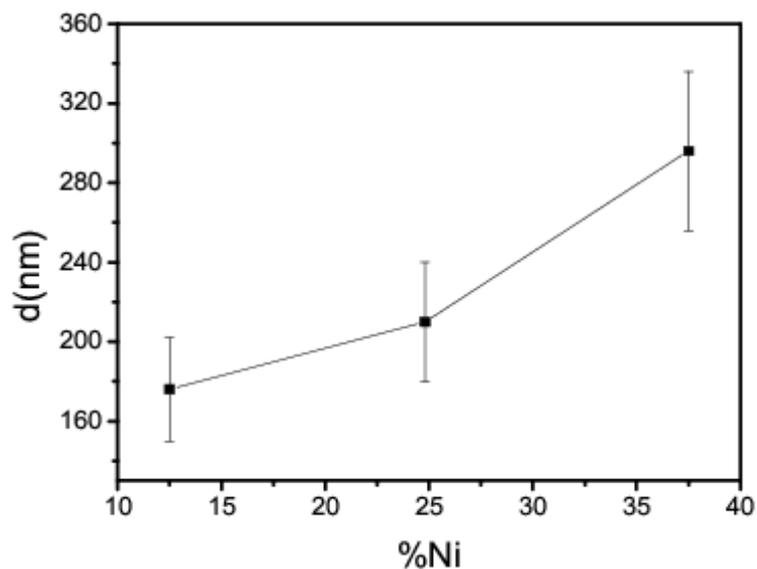


Figure VI-15 : Largeurs des domaines magnétiques dans les alliages ternaires en fonction du pourcentage de Ni dans l'alliage.

VI-4. Etude des propriétés magnétiques à l'échelle microscopique par mesure d'absorption et de dichroïsme

Après avoir présenté les résultats de l'étude sur les propriétés magnétiques à l'échelle macroscopique par des mesures d'aimantation et l'observation des domaines magnétiques par des mesures MFM, nous présentons nos résultats sur la détermination des moments magnétiques de spin et des moments magnétiques orbitaux à partir des mesures d'absorption

des rayons X aux seuils $L_{2,3}$ du Pt (transitions 5d) et aux seuils $L_{2,3}$ du Fe et du Ni (transitions 3d) dans l'alliage FeNiPt_2 nommé FN31C. Les détails d'exploitation des mesures ont été bien développés dans la thèse de Wilfried Grange [Grange_1999]. Les mesures aux seuils $L_{2,3}$ du Pt ont été faites sur la ligne ID12 de l'ESRF et celles aux seuils $L_{2,3}$ du Fe et du Ni ont été faites sur la ligne SIM de la SLS.

Des études des moments magnétiques ont déjà été réalisées par dichroïsme sur des systèmes similaires :

-sur les alliages de type AuCu (structure $L1_0$): FePt [Antoniak_2006], CoPt [Grange_1999] et FePd [Kamp_1999]

-sur les multicouches Ni_n/Pt_m [Poulopoulos_2001; Wilhelm_2000].

Mais aucune étude n'a été réalisée à ce jour sur le moment magnétique orbital et de spin des métaux 3d et 5d dans les alliages ternaires de type $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$.

VI-4-1. Calculs des moments magnétiques

Pour chaque seuil, un spectre d'absorption (XAS) a été enregistré avec les deux polarisations circulaires (droite et gauche) des rayons X et pour deux directions du champ appliqué. Le spectre de dichroïsme magnétique circulaire est la différence de ces deux spectres (XMCD). L'analyse des résultats a été faite en intégrant les spectres obtenus aux seuils $L_{2,3}$ des métaux étudiés. Les moments magnétiques ont pu être calculés en appliquant les règles de sommes [Schwickert_1998; Thole_1992; Carra_1993]. En effet, le moment magnétique orbital et le terme de moment magnétique de spin effectif $m_{\text{eff}} = [m_{\text{spin}} - 7m_{\text{T}}]$ incluant le moment magnétique de spin et le moment magnétique dipolaire m_{T} dépendent des intégrales sommés sur les seuils L_3 et L_2 [Rogalev_2006]:

$$m_{orb}^{\gamma} = - \frac{2n_h \mu_B \left[\int_{L_3} \Delta I \cdot d(E) + \int_{L_2} \Delta I \cdot d(E) \right]}{3 \left[\int_{L_3} I \cdot d(E) + \int_{L_1} I \cdot d(E) \right]}$$

$$\left[m_{spin} - 7.m_T \right]^\gamma = - \frac{n_h \mu_B \left[\int_{L_3} \Delta I.d(E) - 2. \int_{L_2} \Delta I.d(E) \right]}{\left[\int_{L_3} I.d(E) + \int_{L_1} I.d(E) \right]} = m_{eff}^\gamma$$

où:

- E est l'énergie des photons incidents.

- $I = I(E)$ la section efficace d'absorption isotrope est égale à la demi-somme de la section efficace d'absorption mesurée pour une lumière polarisée circulairement droite $I^+(E)$ et gauche $I(E)$, c'est-à-dire la section efficace d'absorption obtenue lorsque la polarisation du photon incident et l'aimantation sont parallèles et antiparallèles :

$$I(E) = [I^+(E) + I(E)]/2$$

- ΔI désigne le XMCD, donné par la différence entre les intensités $I^+(E)$ et $I(E)$:

$$\Delta I(E) = I^+(E) - I(E)$$

- μ_B est le magnéton de Bohr, γ l'angle entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon et n_h le nombre de trous.

Notons le nombre de trou $n_h = n_h^{Pt5d} - n_h^{Au5d}$ pour calculer les moments magnétique du Pt^{5d} , c'est-à-dire la différence de nombre de trous entre le nombre de trou du Pt^{5d} et le nombre de trous de Au^{5d} . Ce dernier est égal à 0,75 [Antoniak_2006]. Les calculs du nombre de trous fait par Galanakis et al. [Galanakis_2002] montre que le nombre de trous d'un métal peut varier d'un alliage à l'autre. Ils ont notamment trouvé que le nombre de trous du Pt^{5d} est de 2,269 dans $MnPt_3$, de 2,65 dans Ni_3Pt et de 2,369 dans $FePt$. Nous avons par conséquent décidé de présenter nos résultats en μ_B par trou en attendant les résultats en cours du calcul des nombres de trous des métaux Fe, Ni et Pt dans l'alliage ternaire $FeNiPt_2$.

a) Seuils $L_{2,3}$ du platine

La figure VI-16 montre les spectres d'absorption du Pt mesurés au seuil $L_{2,3}$ dans deux configurations différentes ($\gamma = 0^\circ$ et $\gamma = 75^\circ$). La dépendance angulaire du signal de dichroïsme magnétique est nettement visible et indique que l'anisotropie du moment magnétique orbital 5d est loin d'être négligeable.

Les seuils d'absorption ont été normalisés [Brown_1977]. Le coefficient d'absorption de l'or permet de simuler les transitions vers les états du continuum [Grange_1999]. Ainsi la raie

blanche du platine est obtenue en calculant l'aire comprise entre le signal XAS du Pt et celui de l'or. Cette raie est observée à 11558 eV pour L_3 et à 13265 pour L_2 . Le signe du spectre XMCD est négatif au seuil L_3 et positif au seuil L_2 . Ceci indique que l'aimantation des plans de platine est parallèle au champ magnétique. Il y a donc un effet de dichroïsme clair sur ces spectres indiquant une polarisation du platine.

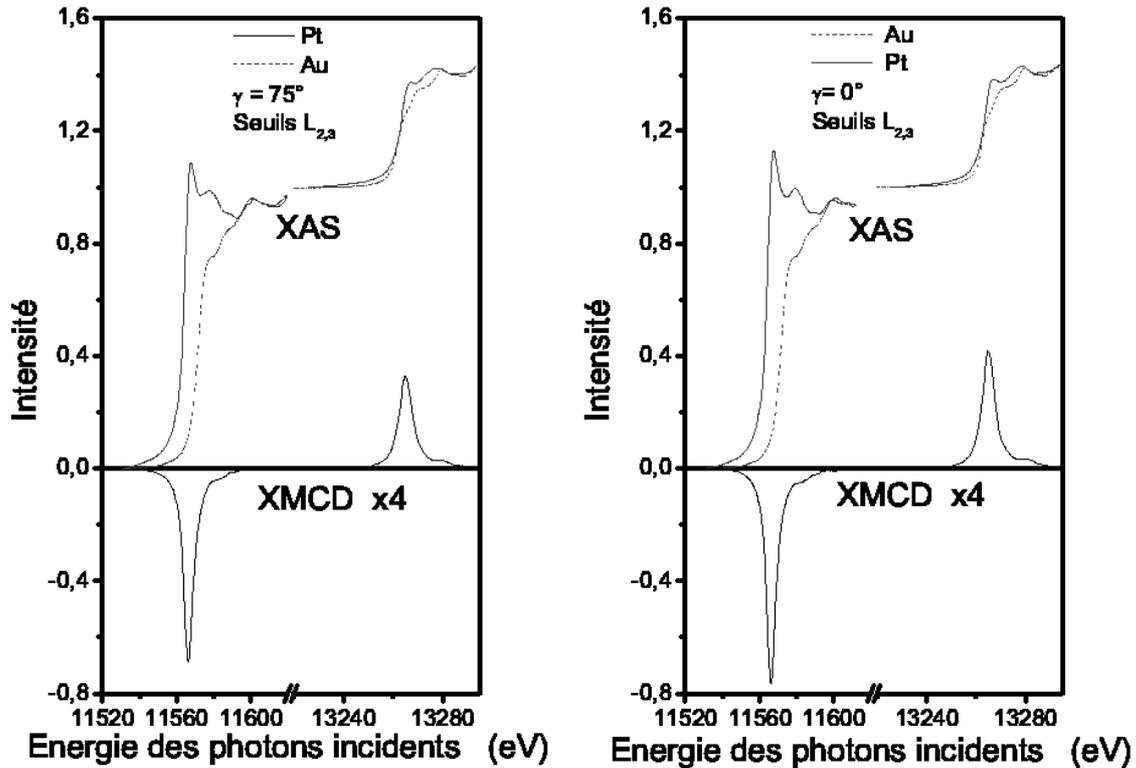


Figure VI-16 : Section efficace d'absorption isotrope (XAS) mesurée en détection totale de fluorescence aux seuils $L_{2,3}$ du platine (trait plein) et aux seuils $L_{2,3}$ de l'or (pointillés) et signal de dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) aux seuils $L_{2,3}$ du platine mesurés à 6T et 5K. Gauche : incidence 75° , droite incidence normale à la surface de l'échantillon.

Le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin effectif obtenus avec le faisceau incident orienté dans des directions différentes sont regroupés dans le tableau VI-6. On constate une décroissance du moment orbital et du moment effectif de spin lorsque l'angle augmente. Une telle variation a été observée par Grange [Grange_1999] dans le cas des alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. M Suzuki et al [Suzuki_2005] ont récemment étudié l'évolution des moments aux seuils du Pt dans une bicouche de Pt/Co dont l'épaisseur de Pt varie de 2 nm à 0,15 nm. Ils ont constaté que le moment du Pt augmente quand l'épaisseur diminue et en ont déduit que le moment du Pt est plus élevé à l'interface. Ils obtiennent environ $0,31\mu_B/\text{trou}$ (respectivement $0,37\mu_B/\text{trou}$) pour le moment effectif de spin et $0,055\mu_B/\text{trou}$ (respectivement

0,055 μ_B /trou) pour le moment orbital avec $\gamma = 0^\circ$ (respectivement 84°) avec une épaisseur de Pt de 0,15 nm, autrement dit de l'ordre d'un plan atomique. Ces valeurs sont les mêmes que celles que nous avons obtenues (tableau VI-6). Le rapport m_{orb}/m_{eff} à l'interface qu'ils ont obtenu est de 0,15 pour $\gamma = 0^\circ$ et 0,18 pour $\gamma = 84^\circ$ et nous avons 0,13 sur la normale et 0,16 à 75° . Une autre étude sur les nanoparticules de FePt [Antoniak_2006] a donné aux seuils $L_{2,3}$ du Pt un moment orbital de 0,042 μ_B et un moment de spin de 0,41 μ_B avec $n_h = n_h^{Pt5d} - n_h^{Au5d} \approx 1$. Ces résultats sont semblables aux nôtres. Le moment orbital et le moment de spin obtenus par Grange et al [Grange_2000] dans un film mince de CoPt sont du même ordre de grandeur. Nous pouvons donc dire qu'aux interfaces Pt/Co, Pt/Fe et Pt/FeNi, la polarisation du platine est peu dépendante du système.

Tableau VI-6 : Résultats des mesures de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils $L_{2,3}$ du platine

$\gamma(^\circ)$	$m_{orb}/(n_h\mu_B)$	$m_{eff}/(n_h\mu_B)$	m_{orb}/m_{eff}
75	0,054	0,34	0,16
0	0,057	0,43	0,13

b) Seuils $L_{2,3}$ du fer et du nickel

La figure VI-17 (respectivement la figure VI-18) montre des spectres d'absorption (XAS) et de XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du Fe (respectivement du Ni) et leurs intégrales respectives. On observe, comme dans le cas du Pt, un effet de dichroïsme avec une aimantation parallèle au champ magnétique extérieur car le signal du spectre XMCD au seuil L_3 est négatif et celui du seuil L_2 est positif. Il apparaît sur ces spectres d'absorption un pic qui n'apparaît pas sur les spectres des métaux exempts de Fe [Chen_1995] et de Ni [Poulopoulos_2001]. Ce pic apparaît à 709 eV (respectivement à 854 eV) pour le seuil L_3 du Fer (respectivement du Nickel) et à 722,7 eV (respectivement à 870,8 eV) pour le seuil L_2 du Fer (respectivement du Nickel). Ce pic correspond à une phase parasite due à l'oxydation des atomes de Fe et de Ni en surface. Car une étude récente du moment magnétique du Fer oxydé dans les nanoparticules de FePt [Dmitrieva_2007] montre un pic de Fe dans le Fe_2O_3 (figure VI-19) qui correspond aux mêmes valeurs d'énergie aux seuils $L_{2,3}$ que celui que nous observons. Notre échantillon n'avait pas de couche de protection pour pouvoir faire des recuits et assurer l'interdiffusion entre les couches de FePt et de NiPt sans contamination par une couche de

protection. D'une part, ce pic à été évalué à environ 3% du spectre d'absorption au seuil L_3 du Fer. D'autre part, les spectres de XMCD aux seuils $L_{2,3}$ de Fe (respectivement de Ni) sont caractéristiques des métaux (Fe et Ni) en comparant avec les spectres donnés dans des travaux cités ci-dessus.

La phase parasite détectée est négligeable et n'intervient pas considérablement dans les propriétés magnétiques. Notons que le signal de dichroïsme magnétique circulaire a été corrigé du taux de polarisation circulaire [Drescher_1997]. Les intégrales du spectre XMCD pour ces deux métaux sont positives et proche de zéro, ce qui suggère que le moment orbital et le moment de spin des deux métaux, Fe et Ni, sont antiparallèles, ce cas hypothétique est contraire à la règle de Hund. Lorsque $\gamma = 0^\circ$, les valeurs des moments orbitaux sont supérieures à celles obtenues lorsque $\gamma = 60^\circ$. Les moments magnétiques calculés sont donnés dans le tableau VI-7.

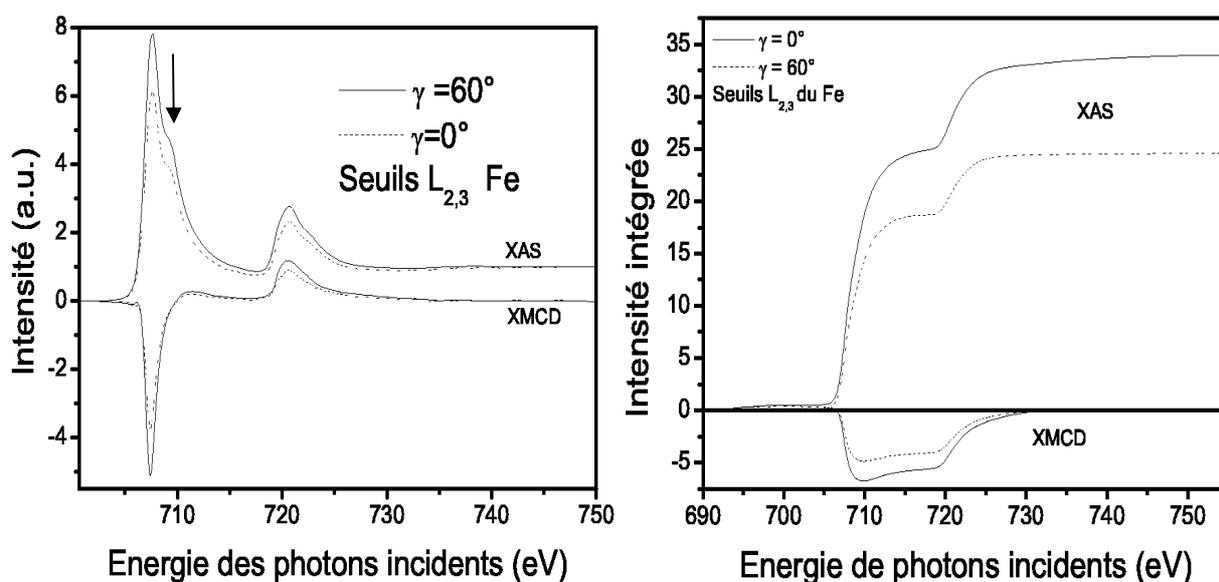


Figure VI-17 Section efficace d'absorption isotrope et dichroïsme mesurée en détection totale d'électron (TEY) aux seuils $L_{2,3}$ du fer, dans la direction normale (trait plein) et avec un angle $\gamma = 60^\circ$ (pointillés). Les mesures ont été faites à 5T et 295K. La flèche montre une contribution qui peut être attribué à un oxyde.

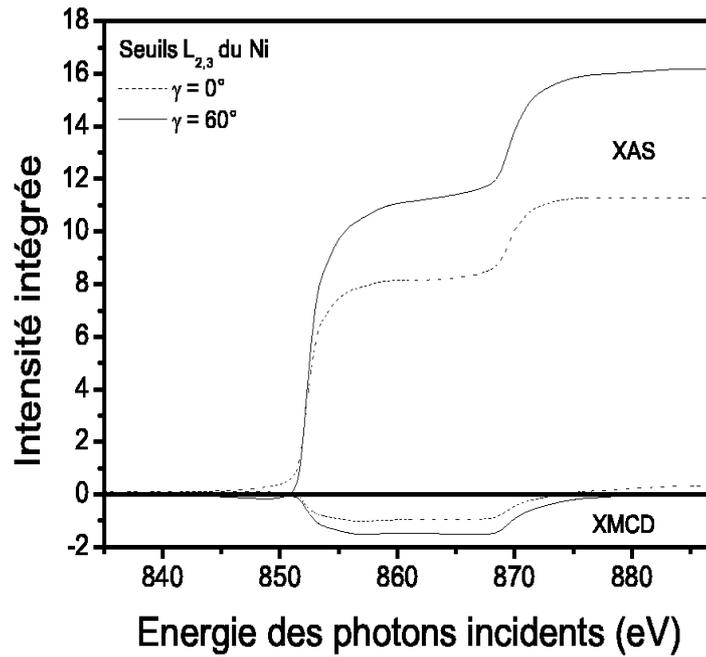
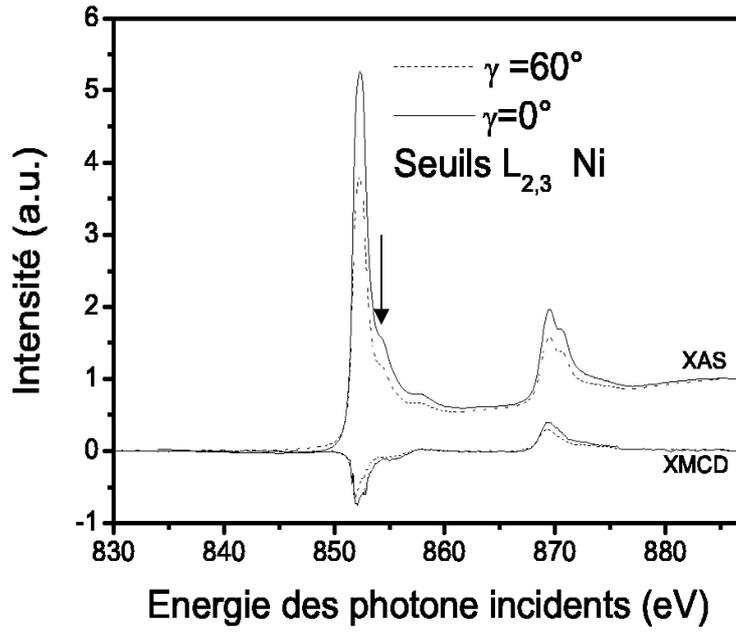


Figure VI-18 Section efficace d'absorption isotrope et dichroïsme mesurée en détection totale d'électron (TEY) aux seuils $L_{2,3}$ du nickel, dans la direction normale (trait plein) et avec un angle $\gamma = 60^\circ$ (pointillés). Les mesures ont été faites à 5T et 295K. La flèche montre une contribution qui peut être attribué à un oxyde.

Tableau VI-7 : Résultats des mesures de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils $L_{2,3}$ du fer et du nickel.

Métal	γ (°)	$m_{\text{orb}}/ (n_h \mu_B)$	$m_{\text{eff}}/ (n_h \mu_B)$	$m_{\text{orb}}/m_{\text{eff}}$
Ni	60	-0,03	0,35	-0,09
	0	-0,005	0,28	-0,02
Fe	60	-0,005	0,61	-0,008
	0	-0,003	0,60	-0,005

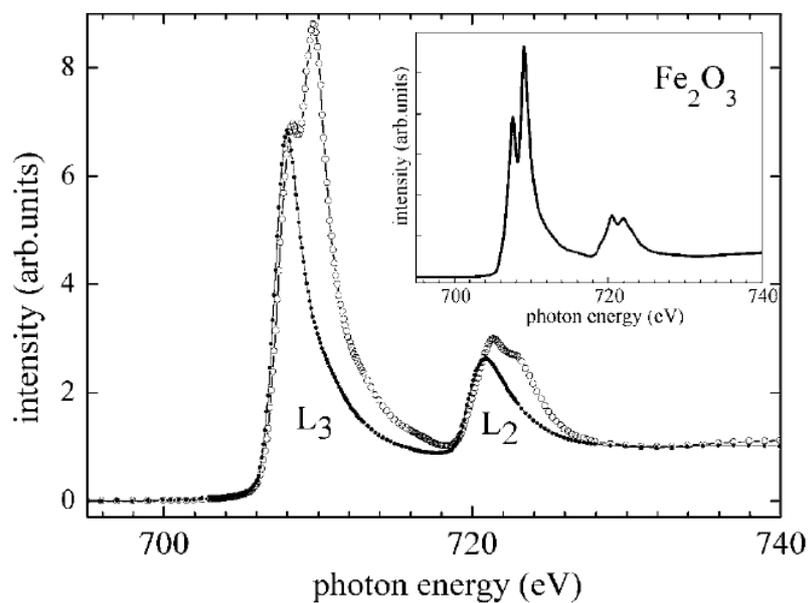


Figure VI-19 : XAS de nanoparticules de FePt avant et après traitement thermique sous hydrogène [Dmitrieva_2007] et celui de Fe_2O_3 .

Le moment orbital de chacun de deux métaux étudiés aux seuils $L_{2,3}$ est effectivement antiparallèle au moment de spin, comme prévu en calculant les intégrales des spectres de XMCD. Le moment orbital de l'atome de Fe est dix fois plus faible dans notre cas que celui obtenu par Antoniak et al [Antoniak_2006] pour 6 nm de nanoparticules de FePt recuites à 600°C ($0.24 \mu_B$), car en divisant ce moment magnétique orbital par le nombre de trous dans le Fe 3d qu'ils ont utilisé (3.7), nous obtenons $0.06 \mu_B/\text{trou}$, supérieur à celui que nous avons, en valeur absolue.

VI-4-2. Cycles d'hystérésis (XMCD)

Nous avons aussi mesuré un cycle d'hystérésis en XMCD aux seuils L_3 du Fe et du Ni (figure VI-20). Il montre une corrélation parfaite entre les moments magnétiques du Fe et du Ni à 295 K et correspond au cycle obtenu par mesure d'aimantation au SQUID. Le champ coercitif mesuré est de 25 mT pour les mesures de XMCD et de 20 mT pour les mesures de SQUID.

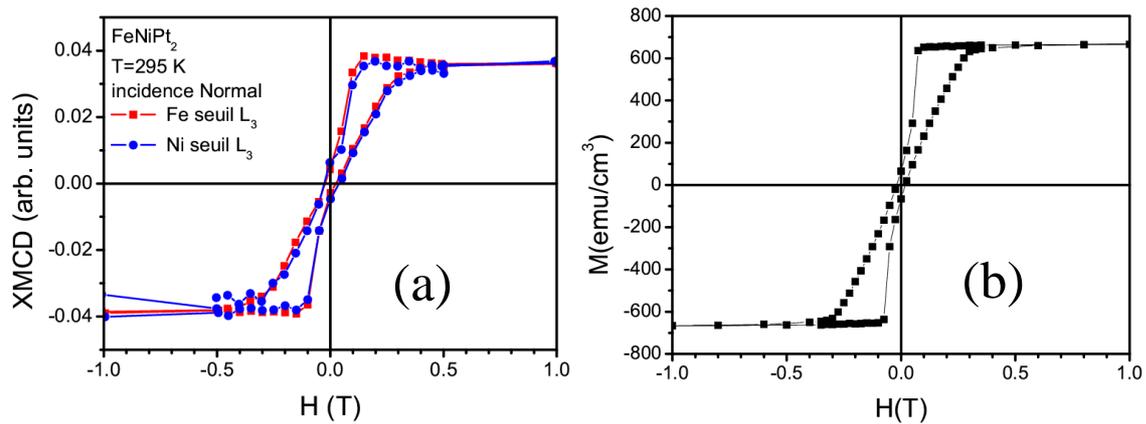


Figure VI-20 : (a) XMCD en fonction du champ magnétique pour $\gamma = 0^\circ$, (b) cycle d'hystérésis mesuré au SQUID

Références du chapitre VI

- [**Antoniak_2006**] C. Antoniak, J. Lindner, M. Spasova, D. Sudfeld, M. Acet, M. Farle, K. Fauth, H.-G. Boyen, U. Wiedwald, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Sun Phys. Rev. Lett. **97**, No. 11, 117201 (2006).
- [**Armelles_1997**] G. Armelles, D. Weller, B. Rellinghaus, P. Caro, A. Cebollada, and F. Briones, J. Appl. Phys. **82**, 4449 (1997).
- [**Asti_1994**] G. Asti et M. Solzi, "Applied Magnetism", Kluwer Academic Publishers 309 (1994)
- [**Barmak_2005**]. K. Barmak, J. Kim, D. C. Berry, W. N. Hanani, K. Wierman, E. B. Svedberg, and J. K. Howard, J. Appl. Phys. **97**, 024902 (2005).
- [**Rogalev_2006**] A. Rogalev et al , X-ray Magnetic Circular Dichroism, Magnetism : A Synchrotron Radiation Approach, springer (2006).
- [**Bochi_1995**] Bochi G., Hug H.J., Paul D.I., Stiefel B., Moser A., Parashikov I., Güntherodt H.-J., O'Handley R.C. Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 1839.
- [**Brown_1977**] M. Brown, R. E. Peierls, et E. A. Stern. Phys. Rev. B **15**, 738 (1977).
- [**Carra_1993**] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, et X. Wang. Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993)
- [**Chen_1995**] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, et F. Sette. Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
- [**Chikazumi_1964**] Chikazumi S. physics of magnetism ed J. Willey & Sons, Inc., 1964.
- [**Dahmani_1985_a**] C.E. Dahmani, M.C. Cadeville et V. Pierron-Bohnes, **Acta Metall.** **3** **369** (1985).
- [**Dahmani_1985_b**] C.E. Dahmani, M.S. Cadeville, J.M. Sanchez, and J.L. Moran-. Lopez, **Phys. Rev. Lett.** **55**, **1208** (1985).
- [**Dahmani_1985_c**] C. E. Dahmani, thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, France (1985).
- [**Dmitrieva_2007**] O. Dmitrieva, M. Spasova, C. Antoniak, M. Acet, G. Dumpich, J. Kästner, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, and P. Ziemann Phys. Rev. B **76**, 064414 (2007)
- [**Drescher_1997**] M. Drescher, G. Snell, U. Kleineberg, H.-J. Stock, N. Muller, U. Heinzmann, N.B. Brookes, **Rev. Sci. Instrum.** **68**, **1939** (1997)

- [**Ersen_2003**] O. Ersen, V. Parasote, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, and C. Ulhaq-Bouillet, *J. Appl. Phys.* **93**, 2987 (2003)
- [**Galanakis_2002**] I. Galanakis, M. Alouani and H. Dreyssé, *JMMM*, 27 (2002) 242-245
- [**Gehanno_1997**] V. Gehanno, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France (1997)
- [**Gehanno_1997_b**] V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles, Y. Samson *Physical Review B* 55 (1997) 12552-12555,
- [**Gehanno_1997_c**] V. Gehanno, Y. Samson, A. Marty, B. Gilles, A. Chamberod *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 172 (1997) 26-40
- [**Gignoux_1999**] D. Gignoux. *Magnétisme I-Fondements, Chapitre 3. Collection Grenoble Sciences* 1999.
- [**Grange_1999**] Wilfried Grange, Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg I, France (1999).
- [**Grange_2000**] W. Grange, I. Galanakis, M. Alouani, M. Maret, J.-P. Kappler, and A. Rogalev, *Phys. Rev. B* **62**, 1157 (2000).
- [**Hehn_1996**] Hehn M., Padovani S., Ounadjela K., Bucher J.P. *Phys Rev. B* 54, 5 (1996) 3428.
- [**Henry_1995**] Henry, thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, France (1995).
- [**Kamp_1999**] P. Kamp, A. Marty, B. Gilles, R. Hoffmann, S. Marchesini, M. Belakhovsky, C. Boeglin, H. A. Dürr, S. S. Dhesi, G. van der Laan, et A. Rogalev. *Phys. Rev. B* **59**, 1105 (1999)
- [**Kaplan_1993**] Kaplan B., Gehring G.A. *J. Magn. Magn. Mater.* 128 (1993) 111.
- [**Kumar_2005**] Uday Kumar et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 292 (2005) 234–240.
- [**Marty_2005**] Alain Marty. *Habilitation à Diriger les Recherches, Université Grenoble I* (2005)
- [**Miyajima_1976**] H. Miyajima, K. Sato, et T. Mizoguchi. *J. Appl. Phys.* **47**, 4669 (1976)
- [**Okamoto_2002**] S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Miyazaki, Y. Shimada, and K. Fukamichi, *Phys. Rev. B* **66**, 024413 (2002)
- [**Ovanov_1973**] O.A. Ovanov, L.V. Solina and V.A. Demshina. *Phys. Met. Metallogr.* **35** (1973), p. 81.
- [**Parasote_1998**] V. Parasote. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I (1998).

[**Perez_1996**] J.P. Perez, R. Carles et R. Fleckinger, "Electromagnétisme" (2e édition) - Editions Masson (1996).

[**Poulopoulos_2001**] P. Poulopoulos, F. Wilhelm, H. Wende, G. Ceballos, K. Baberschke, D. Benea, H. Ebert, M. Angelakeris, N.K. Flevaris, A. Rogalev and N.B. Brookes J. Appl. Phys. **89**, 3874 (2001)

[**Rossignol_1999**] M. Rossignol et M. Schlenker ; Magnétisme, I-fondement. Collection Grenoble Sciences 1999

[**Schwickert_1998**] M. M. Schwickert, G. Y. Guo, M. A. Tomaz, W. L. O'Brien, et G. R. Harp. Phys. Rev. B **58**, R4289 (1998)

[**Shima_2002**] T. Shima, K. Takanashi, Y.K. Takanashi and K. Hono, Appl. Phys. Lett , **81**, 1050 (2002).

[**Shimizu_1971**] S. Shimizu and E. Hashimoto, J. Jpn. Inst. Met. **35**, 902 (1971).

[**Suzuki_2005**] M. Suzuki et al. phys rev B **72** 054430 (2005).

[**Thole_1992**] **B.T.Thole**, P.Carra, F.Sette, et G.van der Laan, Phys.Rev.Lett. **68**, 1943 (1992).

[**Wilhelm_2000**] Wilhelm et al. Phys. Rev. Lett. **85**, 413 - 416 (2000).

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous montrons que des films minces $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$ avec un seul variant et un ordre chimique $L1_0$ (paramètre d'ordre S supérieur à 0,6) peuvent être obtenus par recuit des bicouches FePt/NiPt ou d'une double bicouche $[\text{FePt}/\text{NiPt}]_2$ à des températures supérieures à 900 K. Un autre résultat intéressant de notre travail est que l'interdiffusion entre NiPt et FePt survient sans détruire l'ordre à longue distance $L1_0$. Des simulations de dynamique moléculaire trempée montrent que différents mécanismes énergiquement favorables expliqueraient nos observations expérimentales.

L'étude sur les alliages ternaires massifs et binaires montre que la trempe des alliages FePt et Fe_3NiPt_4 est difficile alors que pour les alliages FeNiPt_2 , FeNi_3Pt_4 et NiPt la phase désordonnée peut être trempée. Les températures de transition magnétique des alliages massifs ordonnés correspondent à celles obtenues avec les films minces et à celles données dans la littérature [S. Shimizu and E. Hashimoto, J. Jpn. Inst. Met. **35**, 902 (1971)]. Les mesures de résistance ont montré un comportement typique des alliages magnétiques aux températures de transition magnétique et une étude cinétique a été possible dans FeNiPt_2 .

Des films minces du système $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}$ avec la structure $L1_0$ ont été obtenus par recuit ex situ à des températures supérieures à 900 K de bicouches de $\text{NiPt}/\text{FePt}/\text{MgO}(100)$ et d'une double bicouche $[\text{NiPt}/\text{FePt}]_2/\text{MgO}(100)$ fabriquées par épitaxie par jet moléculaire. Ces films présentent un ordre chimique et une anisotropie magnétique perpendiculaire élevés. En outre, l'interdiffusion à 950 K ou plus se déroule sans détruire l'ordre $L1_0$ à longue distance, alors qu'à une température de recuit qui ne dépasse pas 900 K l'ordre $L1_0$ s'améliore dans les deux couches (ou les quatre couches) sans interdiffusion.

Les simulations de dynamique moléculaire trempée ont été utilisées pour estimer l'énergie d'activation des différents mécanismes pouvant expliquer la migration des atomes de Fe et de Ni le long de l'axe z de la phase $L1_0$ tout en conservant l'ordre à longue distance. Les résultats des simulations montrent clairement que les mécanismes à un cycle à 6 sauts, une migration d'une double lacune et d'un mécanisme avec un atome en antisite sont favorisés énergiquement contrairement au mécanisme avec un saut du second voisin. L'énergie d'activation trouvée pour ces mécanismes est en bon accord avec les valeurs expérimentales trouvées par Rennhofer et al [M. Rennhofer et al., Phys.Rev. B **74**, 104301 (2006)]. Des simulations de dynamique moléculaire à haute température [C. Goyhenex, Surf.

Sci. **600**, 15 (2006)] sont en cours pour déterminer quel mécanisme est effectivement observé, et avec quelle fréquence.

Les mesures effectuées au SQUID donnent accès à la valeur globale $K_1 + K_2$ de l'anisotropie magnétique. Les mesures de couple magnétique permettent d'obtenir ces constantes d'anisotropies séparément. Leur somme est en bon accord dans les deux cas. Nous montrons une décroissance de toutes ces constantes, ainsi que de l'aimantation à saturation, avec la substitution du fer par du nickel.

Les images MFM montrent un degré élevé d'interconnexion correspondant à des bandes montrant les orientations d'aimantation « up » et « down », en accord avec la forte anisotropie déduite des cycles d'hystérésis. Des mesures de dichroïsme magnétique circulaire ont montré une baisse importante du moment magnétique orbital aux seuils $L_{2,3}$ des métaux 3d alors que le moment du Pt ne varie presque pas comparé aux moments dans les alliages binaires FePt et CoPt. Une oxydation du fer en surface lors des recuits peut être responsable de cette observation. La coercivité, l'énergie d'anisotropie et la température de Curie diminuent dans ces alliages ternaires comparées à celles de l'alliage binaire FePt. Ces alliages sont ainsi plus favorables que FePt pour l'enregistrement magnétique avec une haute densité de stockage, en dépit de la diminution de l'aimantation à la saturation et de l'aimantation rémanente.