

Université Strasbourg I - Louis Pasteur  
U.F.R. DE PHYSIQUE

**THESE**

présentée pour obtenir le grade de  
**docteur de l'Université Louis Pasteur**

Spécialité :  
**Physique de la Matière Condensée.**

par  
**Véronique PARASOTE**

**Etude structurale et magnétique  
de monocristaux d'alliages Co-Pt  
massifs et en couches minces :  
aspects statiques et dynamiques.**

Soutenue le 18 Septembre 1998 devant la commission d'examen :

Mmes	Marie-Claire Cadeville	directrice de thèse
	Véronique Pierron-Bohnes	directrice de thèse
MM	François Gautier	président
	Bernard Carrière	rapporteur interne
	Bernard Legrand	rapporteur externe
	Michel Piecuch	rapporteur externe
	Alain Marty	invité

# Résumé (français et anglais) – Mots-clés

## Etude structurale et magnétique de monocristaux d'alliages Co-Pt massifs et en couches minces : aspects statiques et dynamiques.

L'étude structurale et magnétique des couches minces  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x / \text{Pt} / \text{MgO}(001)$  a permis de déterminer les paramètres pertinents pour l'obtention de couches d'alliage ordonnées de structure  $L1_0$  présentant une aimantation perpendiculaire au plan de la couche et une forte anisotropie magnétique. La structure et la microstructure des échantillons ont été étudiées par diffraction de rayons X et microscopie électronique en transmission. Les propriétés magnétiques ont été déduites de mesures de magnétométrie à SQUID, d'effet Kerr magnéto-optique et de microscopie à force magnétique. La texture de la couche tampon de Pt détermine grandement celle de la couche d'alliage. Les mécanismes mis en jeu lors de la croissance des couches  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  par co-dépôt et la relation entre l'ordre chimique dans la couche et l'anisotropie magnétique sont bien établis. Les couches déposées à haute température sont essentiellement constituées de régions 002 ordonnées séparées par des parois d'antiphase larges, mouillées par le désordre, et de grains colonnaires 111. L'aimantation des films passe progressivement d'une orientation dans le plan à une orientation hors du plan lorsque la température de dépôt augmente. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline uniaxiale augmente avec le degré d'ordre apparent et atteint la valeur très élevée de  $35 \cdot 10^6 \text{ ergs.cm}^{-3}$ . Le champ coercitif, pour lequel une valeur maximale de 3.5 kOe a été obtenue sur la couche préparée à  $410^\circ\text{C}$ , révèle une sensibilité à la présence des grains 111. La taille des domaines magnétiques dans l'état désaimanté ( $\sim 300 \text{ nm}$ ) est compatible avec le modèle de Kooy et Enz. L'énergie de migration mesurée dans le monocristal  $\text{CoPt}_3$  ( $H_M \sim 1.4 \text{ eV}$ ) montre clairement que l'apparition de l'ordre chimique dans les couches d'alliages  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$ , qu'il s'agisse des couches CoPt étudiées ici ( $E_A = 0.28 \text{ eV}$ ) ou des couches  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$  ( $E_A = 0.3\text{-}0.5 \text{ eV}$ ), ne résulte pas d'un phénomène de diffusion en volume, mais de diffusion entre couches superficielles intervenant durant le dépôt. La mesure de l'ordre à courte distance par diffusion diffuse de neutrons pour le monocristal massif  $\text{CoPt}_3$  a permis la détermination, par CVM inverse, des énergies d'interaction de paires jusqu'au sixièmes voisins.

**Mots-clés** : alliage - cobalt - platine - monocristal - substrat MgO - couche mince - anisotropie - coercivité

---

## Structural and magnetic study of bulk and thin films Co-Pt alloys single crystals : static and dynamic aspects.

This structural and magnetic study of  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x / \text{Pt} / \text{MgO}(001)$  thin films allowed the determination of parameters permitting the obtention of  $L1_0$  structure ordered alloy films showing out-of-plane magnetization and high magnetic anisotropy. The structure and the microstructure of the samples have been studied by X-rays diffraction and transmission electron microscopy. The magnetic properties have been deduced from SQUID magnetometry, Magneto Optic Kerr Effect and Magnetic Force Microscopy measurements.

The texture of the Pt buffer greatly determines the alloy film texture. The mechanisms taking place during the co-deposition of CoPt films and the relation between the chemical order in the film and the magnetic anisotropy are well determined. The high temperatures deposited films are essentially composed by 002 ordered zones displaying wide, disorder broadened, anti-phase boundaries and by columnar 111 grains. The magnetization of the films turns gradually from in-plane to out-of-plane direction when the deposition temperature increases. The uniaxial magnetocrystallin anisotropy energy increases with apparent long range order degree leading to the very high value of  $35 \cdot 10^6 \text{ ergs.cm}^{-3}$ . The coercive field, reaching a maximum value of 3.5 kOe in the  $410^\circ\text{C}$  grown film, reveals a sensitivity to the 111 grains presence. The magnetic domains size, in demagnetized state ( $\sim 300 \text{ nm}$ ) is in good agreement with the model of Kooy and Enz.

The migration energy measured in the  $\text{CoPt}_3$  single crystal ( $H_M \sim 1.4 \text{ eV}$ ) clearly show that the chemical ordering in the alloy films, in both these CoPt films ( $E_A = 0.28 \text{ eV}$ ) and the  $\text{Co}_3\text{Pt}$  and  $\text{CoPt}_3$  ( $E_A \sim 0.3\text{-}0.5 \text{ eV}$ ), are not due to a bulk diffusion phenomenon, but to a diffusion between surface layers occuring during the growth.

The short range order measured by diffuse scattering of neutrons in the  $\text{CoPt}_3$  bulk single crystal allowed, using inverse CVM, the determination of pair interactions energies up to the sixth neighbours.

# Remerciements

*Cette thèse a été effectuée à l'Institut de Physique et Chimie de Strasbourg (IPCMS) au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Métalliques (GEMM), j'en remercie Bernard Carrière, directeur de l'IPCMS, et Jean-Claude Parlebas, responsable du GEMM.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Marie-Claire Cadeville et Véronique Pierron-Bohnes d'avoir co-dirigé ce travail et de m'avoir fait partager leurs connaissances et leur motivation, avec confiance et générosité.*

*Je suis très reconnaissante au Professeur François Gautier d'avoir présidé mon jury de thèse, malgré ses nombreuses obligations et les sollicitations multiples. Je le remercie également pour son "savoir-enseigner" et le plaisir que j'ai eu à suivre ses cours de Physique de la Matière. Je remercie vivement Bernard Legrand pour sa gentillesse et son intérêt constant pour mon travail, ainsi que pour sa participation à mon jury de thèse en tant que rapporteur. Je suis reconnaissante à Michel Piécuch d'avoir accepté de participer à ce jury et d'avoir bien voulu en être l'un des rapporteurs. Je suis également reconnaissante à Alain Marty pour son intérêt et pour avoir bien voulu juger ce travail. Je remercie enfin Bernard Carrière d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement les nombreuses personnes avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler et qui m'ont fait partager leurs connaissances et leur savoir-faire. Merci à Bernard Hennion (Laboratoire Léon Brillouin), René Caudron (Laboratoire Léon Brillouin / ONERA) et Emmanuel Kentzinger pour leur aide et leur disponibilité lors des expériences de diffusion de neutrons et lors des dépouillements. Merci à Corinne Ulhaq-Bouillet qui a eu la délicate tâche de préparer les échantillons pour la microscopie en transmission, et en a fait de nombreuses images. Merci à Yves Henry et Victor Da Costa pour les images MFM. Merci à Christine Bellouard et Philippe Mangin (laboratoire de Physique du Solide de Nancy) qui m'ont permis de fructueuses mesures de magnétométrie SQUID. Merci à Eric Elkaïm et Jean-Pierre Lauriat de m'avoir accueillie au LURE sur la ligne W22 pour les mesures de diffraction. Merci à Eric Beaurepaire et Guillaume Garreau pour les mesures d'effet Kerr. Je voudrais également remercier le Professeur Juan-Miguel Sanchez (Université d'Austin, Texas) pour ses calculs en CVM et ses réponses à mes nombreuses questions. Je remercie également tous les membres de l'IPCMS que j'ai sollicités, à un moment ou à un autre.*

*Je voudrais aussi remercier ici Jean-François Joanny, directeur de l'Ecole Doctorale de Physique et Chimie de Strasbourg, et Jean-Paul Deville, responsable du Groupe Surface-Interface, pour leur confiance et leur intérêt.*

# Sommaire

Chapitre introductif : Le système CoPt.

----- **PARTIE A** ----

**Etude structurale et magnétique des couches minces de CoPt.**

Chapitre I : Elaboration des échantillons.

Chapitre II : Etude structurale de la phase  $L1_0$ .

Chapitre III : Etude du magnétisme des couches d'alliage.

----- **PARTIE B** ----

**Etude du monocristal  $CoPt_3$  massif par diffusion de neutrons.**

Chapitre IV : Détermination des énergies d'interaction de paires par diffusion diffuse.

Chapitre V : Détermination de l'enthalpie de migration par diffusion inélastique.

----- **ANNEXES** ----

Annexe A1 : Détermination des paramètres de maille dans le plan et hors plan  
(couches minces  $Co_xPt_{1-x}/Pt/MgO$ ).

Annexe A2 : Définition des grandeurs magnétiques utilisées et équations fondamentales.

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE		1
CHAPITRE INTRODUCTIF		<b>LE SYSTEME</b>
<b>COPT</b>		
<b>I. Propriétés du système Co-Pt massif.</b>		<b>3</b>
1.1 Propriétés thermodynamiques statiques et dynamiques.		3
Diagrammes de phase. Mobilité atomique. La phase équiatomique CoPt.		
1.2 Propriétés magnétiques.		8
<b>II. Propriétés de surface des alliages CoxPt1-x.</b>		<b>9</b>
<b>III. Multicouches Co/Pt et couches minces d'alliages Co-Pt.</b>		<b>9</b>
PARTIE A		
<b>ETUDE STRUCTURALE ET MAGNETIQUE DES COUCHES MINCES DE COPT</b>		
<b>CHAPITRE I : ELABORATION DES ECHANTILLONS</b>		
<b>I. Dispositif de dépôt par EJM.</b>		<b>11</b>
<b>II. Préparation des échantillons.</b>	<b>11</b>	
2.1 Substrat de MgO.		11
2.2 Couche tampon de platine.		13
Choix de la température de dépôt.      Choix de l'épaisseur.		
2.3 Dépôt des couches d'alliage.		15
2.4 Dépôt de la couche de protection de ruthénium.		15
<b>III. Recuits.</b>		<b>15</b>
3.1 Effet de recuit in situ lors des dépôts.		15
3.2 Effet de recuit ex situ de l'échantillon déposé à 510 °C.		16
<b>CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE L10</b>		
<b>I. Etude par diffraction de rayons X.</b>		<b>17</b>
1.1 Théorie de la diffraction des rayons X aux petits angles.		17
L'approche optique des rayons X. Réflexion sur une surface simple.		
Apparition des franges. Calcul des paramètres des couches.		
1.2 Théorie cinématique de la diffraction des rayons X.		21
La loi de Bragg. Définition du paramètre d'ordre à longue distance ( . Facteurs de structure.		
Elargissement des pics : longueurs de cohérence. Calcul de l'intensité intégrée.		
Corrections de Lorentz et de polarisation. Facteur de Debye-Waller.		
1.3 Montages expérimentaux.		31
Le diffractomètre HR-XRD. Le diffractomètre Siemens 500.		
Le diffractomètre de la ligne W22 de DCI.		
1.4 Résultats.		34
Mesure des épaisseurs par réflectivité.		
Directions de croissance : texture.	<b>conclusions pour la texture</b>	40
La couche tampon de platine.	<b>conclusions pour la couche tampon</b>	44
Couches d'alliage.	<b>premier bilan pour les alliages</b>	50
Paramètre d'ordre à longue distance des alliages.	<b>conclusions pour les alliages</b>	54
<b>II. Microscopie électronique en transmission (MET)</b>		<b>55</b>
2.1 Procédure expérimentale.		55
Préparation des lames minces. Le microscope.		
2.2 Echantillon équiatomique déposé à 530 °C		57
Vues planes. Vues transverses.		
2.3 Echantillon équiatomique déposé à 410 °C		61
Vues planes. Vues transverses.	<b>conclusions de la microscopie</b>	66
<b>III. Discussion et interprétation des résultats.</b>		<b>67</b>
3.1 Morphologie des couches.		67
3.2 Evolution du paramètre d'ordre avec la température de croissance.	71	
3.3 Evolution du paramètre d'ordre avec la composition		75
<b>Conclusions de l'étude structurale</b>		<b>76</b>

**CHAPITRE III : ETUDE DU MAGNETISME DES COUCHES D'ALLIAGE**

<b>Avant-propos</b> : les différents systèmes de stockage de l'information et l'enregistrement thermomagnétique	78
<b>I. Magnétisme de couches minces à anisotropie perpendiculaire</b>	<b>81</b>
1.1 Cycle d'hystérésis.	81
1.2 Direction de l'aimantation Anisotropie magnétique. Détermination expérimentale de l'anisotropie magnétique.	83
1.3 Energie magnétique, domaines et parois. Energie totale d'un film à aimantation perpendiculaire. Taille des domaines.	85
1.4 Champ coercitif. Champs de nucléation et champ de propagation. Inclusions magnétiquement douces : modèles de Kronmüller et de Néel.	88
<b>II. Montages expérimentaux et principes de mesure</b>	<b>94</b>
2.1 Le magnétomètre à SQUID. Composants supraconducteurs. Mise en place de l'échantillon et contrôle de la température Procédure de mesure. Prise en compte du signal diamagnétique du substrat.	94
2.2 Banc de mesure de l'effet Kerr.	98
2.3 Microscopie à force magnétique (MFM).	99
<b>III. Résultats.</b>	<b>100</b>
3.1 Détermination de l'anisotropie. Mesure. Extrapolation des données expérimentales	100
3.2 Détermination du champ coercitif.	105
3.3 Domaines magnétiques.	107
<b>IV. Discussion et interprétation des résultats.</b>	<b>109</b>
4.1 Interprétation de l'anisotropie des couches texturées. Evolution avec la composition. Evolution avec le paramètre d'ordre à longue distance.	109
4.2 Bilan.	113
4.3 Taille des domaines magnétiques.	114
4.4 Description de la coercivité. Evolution de la coercivité et de l'anisotropie avec la température de croissance Evolution de la coercivité avec l'anisotropie : coercivité et épaisseur des parois / coercivité et taille d'inclusions.	115
conclusions de l'étude du magnétisme	119
<b>CONCLUSION DE L'ETUDE DES COUCHES MINCES</b>	<b>120</b>

PARTIE B

ETUDE DU MONOCRISTAL COPT3

**CHAPITRE IV : DETERMINATION DES ENERGIES D'INTERACTION DE PAIRES  
PAR DIFFUSION DIFFUSE**

	<b>122</b>
<b>I. Diffusion diffuse de neutrons par une solution solide</b>	<b>123</b>
1.1 Quelques aspects de la diffusion neutronique. Notion de section efficace. Longueur de diffusion. Diffusions cohérente et incohérente. Diffusion inélastique.	123
1.2 Formulation de Borie et Sparks de la section efficace de diffusion diffuse. Pics de Bragg et diffusion diffuse due à l'ordre à courte distance. Diffusion diffuse due aux déplacements (au premier ordre).	125
1.3 Symétrie des différentes grandeurs ((Q) et PX,Y,Z (Q).	128
1.4 Méthodes de détermination des paramètres ( et ( . Moindres carrés dans l'espace réel. Moindres carrés dans l'espace réciproque.	131
<b>II. Moyens expérimentaux et méthodes de dépouillement</b>	<b>132</b>
2.1 Le spectromètre G44. Description. Principe de la mesure. Acquisition des spectres en temps de vol.	132
2.2 Correction des mesures. Correction du bruit de fond. Correction d'absorption. Correction de diffusion multiple. Normalisation.	134
<b>III. Résultats.</b>	<b>137</b>
3.1 Caractérisation de l'échantillon et conditions de mesure. L'échantillon. Conditions de mesure. Sections efficaces et facteur de Debye-Waller.	137
3.2 Résultats.	139

## TABLE DES MATIERES

---

<b>IV. Détermination des énergies d'interaction de paires effectives</b>	<b>144</b>	
4.1 La méthode de variation des amas (CVM). Principe. CVM dans l'espace réel.		144
4.2 Valeurs des énergies d'interaction de paires effectives.		147
<b>CHAPITRE V : ETUDE DE LA MOBILITE ATOMIQUE PAR DIFFUSION INELASTIQUE DE NEUTRONS</b>	<b>150</b>	
<b>I. Diffusion inélastique de neutrons par un cristal.</b>	<b>150</b>	
1.1 Rappels sur la dynamique des vibrations cristallines. Approche classique. Approche quantique.		150
1.2 Expression de la section efficace de diffusion inélastique.	152	
<b>II. Aspects expérimentaux.</b>	<b>153</b>	
2.1 Préparation de l'échantillon. Caractéristiques de l'échantillon. Etats d'ordre de l'alliage CoPt3.		153
2.2 Mesure de la diffusion inélastique de neutrons. Description du spectromètre. Méthode expérimentale. Dépouillement des données brutes.		154
<b>III. Résultats des mesures.</b>	<b>158</b>	
2.1 Courbes de dispersion.		158
2.2 Calcul des constantes de force.	160	
2.3 Densité d'états de phonons et enthalpie de migration.		162
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>165</b>	
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>		
<b>ANNEXES</b>		
<b>A1 Détermination des paramètres de maille dans le plan et hors plan par diffraction de rayons X (couches minces)</b>		<b>A1</b>
<b>A2 Définition des grandeurs magnétiques utilisées, équations fondamentales</b>		<b>A4</b>

## TABLE DES FIGURES

### TABLE DES FIGURES.

#### **PARTIE A : COUCHES MINCES DE CoPt.**

##### **Chapitre I : élaboration des échantillons.**

- I.1 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt des couches par Epitaxie par Jet Moléculaire.
- I.2 : Schématisation des échantillons élaborés.

##### **Chapitre II : structure.**

- II.1 : Géométries associées aux spectres  $\theta/2\theta$  (a) et aux *rocking curve* (b).
- II.2 : Schéma de la diffraction des rayons X par un cristal.
- II.3 : Structures désordonnée A1 (cfc) et ordonnée L10.
- II.4 : Effets de la mosaïcité et de la longueur de cohérence sur la largeur des *rocking curves*.
- II.5 : Schématisation de la méthode appliquée pour séparer les contributions de la mosaïcité et de la longueur de cohérence à l'élargissement d'un pic de diffraction en *rocking curve*.
- II.6 : Schématisation d'un pic de diffraction et des mesures en  $\theta/2\theta$  et en *rocking curve*.
- II.7 : Schéma du diffractomètre HR-XRD
- II.8 : Schéma du diffractomètre Siemens 500.
- II.9 : Spectre de réflectivité de l'échantillon déposé à 300 °C et sa simulation par le programme SAF.
- II.10 : Spectres de diffraction ( $2\theta$ ) des différents échantillons.
- II.11 : Texture des couches tampon de Platine
- II.12 : a) Textures des couches d'alliage.  
b) Corrélation entre les textures du film et de la couche tampon de Pt.
- II.13 : Longueurs de cohérence des couches tampon de platine le long de l'axe de croissance.
- II.14 : Paramètres de maille du platine le long de l'axe de croissance.
- II.15 : Exemples de pics de diffraction en *rocking curve* :  
a) superposition distincte de deux pics au premier et deuxième ordre  
b) superposition distincte de deux pics au premier ordre mais pas au deuxième ordre.
- II.16 : Mosaïcité de la couche de Pt (dans l'ordre chronologique de dépôt des couches d'alliage).
- II.17 : Fraction volumique des petits et des grands grains de Pt.
- II.18 : Longueurs de cohérence le long de l'axe de croissance pour les couches d'alliages.
- II.19 : Répartition volumique des petits et grands grains dans les cristallites CoPt [111].
- II.20 : Longueurs de cohérence dans le plan des couches d'alliage.
- II.21 : Mosaïcité des couches d'alliage déterminées d'après les pics de diffraction 002, 001 et 111.
- II.22 : Corrélation entre les mosaïcités de la couche tampon et de l'alliage
- II.23 : Paramètres de maille le long de l'axe de croissance dans les couches d'alliage Co<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>.
- II.24 : Distances inter-réticulaire  $d_{111}$  déduites des mesures de rayons X et leur comparaison aux valeurs théoriques calculées dans un alliage ordonné et désordonné.
- II.25 : Paramètres de maille le long de l'axe de croissance dans les couches d'alliage CoPt.
- II.26 : Spectre de diffraction obtenu au LURE sur l'échantillon CoPt déposé à 530 °C.
- II.27 : Evolution de l'intensité des pics due à l'atténuation de Debye-Waller.
- II.28 : Paramètres d'ordre à longue distance apparent des couches d'alliages
- II.29 : Pic de diffraction 1/2 1/2 1/2.
- II.30 : Schéma du microscope.
- II.31 : Cliché de diffraction observé en vue plane ( $T_G = 530$  °C).
- II.32 : cliché de diffraction [002] en vue plane simulé.
- II.33 : cliché de diffraction en vue plane (sur une zone plus épaisse de l'échantillon  $T_G = 530$  °C).
- II.34 : Image en champ sombre [220] ( $T_G = 530$  °C).
- II.35 : Image en champ sombre [110] ( $T_G = 530$  °C).
- II.36 : Cliché de diffraction [002] observé en transverse ( $T_G = 530$  °C).
- II.37 : cliché de diffraction en transverse simulé ( $T_G = 530$  °C).
- II.38 : Image transverse en champ sombre [001] ( $T_G = 530$  °C).
- II.39 : cliché de diffraction en vue plane ( $T_G = 410$  °C).
- II.40 : cliché de diffraction [111] en vue plane simulé  
(la droite représente l'axe du miroir à appliquer pour obtenir la mâcle).
- II.41 : Image en champ sombre [220] ( $T_G = 410$  °C).
- II.42 : Image en champ sombre [110] ( $T_G = 410$  °C).
- II.43 : Image en champ sombre [111] ( $T_G = 410$  °C).
- II.44 : Image en champ sombre [111] ( $T_G = 410$  °C).
- II.45 : Image transverse [001] ( $T_G = 410$  °C).
- II.46 : Simulation de l'évolution du degré d'ordre à longue distance avec la température de croissance.

## TABLE DES FIGURES

---

II.47 : Evolution du degré d'ordre à longue distance avec la température de dépôt ( $T_G$ ) dans les couches minces d'alliage  $\text{Co}_3\text{Pt}(111)$  [Pier 98].

II.48 : Evolution du paramètre d'ordre (normalisé) avec la composition de l'alliage.

II.49 : Schématisation des différentes morphologies possibles des zones [002].

II.50 : Pics de diffraction 001 observés dans les alliages CoPt où  $\eta = 0.10$  à  $0.38$ .

II.51 : Pic de diffraction 004 observé dans un alliage CoPt où  $\eta = 0.38$ .

II.52 : Schématisation d'une paroi d'antiphase idéale (a)  
et d'une paroi plus étendue, mouillée par la phase désordonnée (b).

### Chapitre III : magnétisme.

III.1 : Illustration du processus d'inscription thermomagnétique [Gro\_Th 94]

III.2 : Cycle d'Hystérésis.

III.3 : Angles définissant l'orientation de l'aimantation par rapport à la surface de la couche.

III.4 : Différence de travail pour amener à saturation l'aimantation de la couche  
le long des axes facile et difficile.

III.5 : Illustration des domaines magnétiques tels qu'ils sont considérés par Kooy et Enz [Koo 60]

III.6 : Illustration des champ de nucléation ( $H_n$ ) et de propagation ( $H_p$ ).

III.7 : Schéma du fuseau et des domaines de fermeture autour des grandes inclusions

III.8 : Evolution de  $H_s$  et du rapport  $(H_c/a^{2/3})$  en fonction de la tailles des inclusions [Néel 44].

III.9 : Schéma du dispositif de mesure du SQUID et de l'anneau de détection.

III.10 : Positionnement des échantillons lors des mesures perpendiculaires (a) et parallèles (b).

III.11 : Tension de sortie du SQUID.

III.12 : Illustration des effets magnéto-optiques

III.13 : Les différentes configurations de l'effet Kerr

III.14 : Illustration du principe de la mesure MFM.

III.15 : Prise en compte de la contribution diamagnétique du MgO.

III.16a-e : Courbes d'aimantation des couches d'alliage CoPt déposées à 120, 205, 300, 410 et 530°C  
(géométries perpendiculaire et parallèle).

III.16f-g : Courbes d'aimantation des couches d'alliage  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  déposées à 530°C  
(géométries perpendiculaire et parallèle).

III.17 : Illustration de l'extrapolation des données SQUID (alliage CoPt déposé à 530 °C)

III.18 : Evolution de l'anisotropie avec la concentration ou la température de dépôt.

III.19a : Signal Kerr normalisé pour les trois échantillons déposés à 530 °C.

III.19b : Signal Kerr normalisé pour les échantillons équiaxes

III.20 : Domaines magnétiques observés par MFM.

III.21 : Evolution de la constante d'anisotropie des grains [002] ( $K_u^{002}$ ) avec la composition  
et en fonction du paramètre d'ordre dans les échantillons équiaxes.

III.22 : Evolution (à ordre équivalent) de  $K_u^{002}$  avec la teneur en Pt.

III.23 : Evolution de l'anisotropie des grains [002] désordonnés en fonction du carré du paramètre  
d'ordre à longue distance, pour les films à anisotropie perpendiculaire.

III.24 : Evolutions comparées de la coercivité et de l'anisotropie.

III.25 : Evolution de la coercivité dans les films CoPt et  $\text{CoPt}_3$  [Mar 93].

III.26 : Evolution du facteur microstructural  $\alpha$  avec la température de croissance.

### PARTIE B : ALLIAGES MASSIFS $\text{CoPt}_3$ .

#### Chapitre IV : diffusion diffuse de neutrons.

IV.4 : Intensités expérimentales corrigées dans les plans (110) et (100).

IV.5 : Sensibilité de l'écart résiduel ( $\epsilon$ ), de la contribution constante ( $\theta_0$ ), des paramètres d'ordre à courte  
distance et des paramètres de déplacements au premier ordre avec le nombre de paramètres  
considérés lors de l'ajustement aux moindres carrés.

IV.6 : Evolution du coefficient ( $\theta$ ) avec la valeur du facteur de Debye-Waller appliquée.

IV.7 : Intensités calculées à partir des paramètres ajustés, dans les plans (110) et (100).

IV.8 : Evolution des paramètres d'ordre à courte distance avec la distance dans  $\text{CoPt}_3$ , comparée à  
celle observée dans  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [But 89] et  $\text{CuAu}_3$  [Bes 86].

IV.9 : Diagrammes de phase Co-Pt et Cu-Au [Han 58].

IV.10 : Amas maximums utilisés pour les calculs CVM : tétraèdre, tétraèdre-octaèdre, quadruple  
tétraèdre, quadruple tétraèdre-octaèdre et amas "13-14 points" .

IV.11 : Evolution des énergies d'interaction de paires avec la distance à l'atome d'origine.

## TABLE DES FIGURES

### Chapitre V : diffusion inélastique de neutrons.

- V.0 : Illustration des annulations et égalités des paramètres  $\alpha(\mathbf{Q})$  et  $P_{x,y,z}(\mathbf{Q})$
- V.1 : Schéma de principe du spectromètre 3 axes.
- V.2 : Schéma d'une courbe de dispersion
- V.3 : Schéma d'une courbe de dispersion et du nombre N de neutrons mesurés, à  $\theta$  ( et à  $q$  constant.
- V.4 : Illustration des trois directions de haute symétrie
- V.5 : Courbes de dispersion de phonons mesurées dans CoPt3 à 300 K (état ordonné L12) et à 1060 K (état désordonné cfc).
- V.6 : Courbes de dispersion des phonons dans la direction [001] aux trois températures de mesure : 300 K et 930 K (état ordonné L12) et 1060 K (état désordonné cfc).
- V.7 : Illustration des positions des atomes entre lesquels les constantes de force ont été déterminées.

## TABLE DES TABLEAUX.

### PARTIE A : COUCHES MINCES DE CoPt.

#### Chapitre I : élaboration des échantillons.

- I.1 : Caractéristiques des dépôts des couches tampon de platine.
- I.2 : Dépôt des couches de la première série.
- I.3 : Dépôt des couches de la deuxième série.
- I.4 : Effets de recuit in situ pour la première série.
- I.5 : Effets de recuit in situ pour la deuxième série.

#### Chapitre II : structure.

- II.1 : Données utilisées pour le dépouillement des spectres de réflexion optique : densité électronique ( $\rho$ ) et coefficient d'absorption linéaire ( $\mu$ ).
- II.2 : Epaisseurs (nm) de la couche tampon de Pt et du film d'alliage CoPt déterminées par réflectivité.
- II.3 : Rugosités typiques des différentes couches déduites des mesures de réflectivité.
- II.4 : Comparaison entre les longueurs de cohérence dans le plan de la couche de Pt et de la couche .
- II.5 : Paramètres de maille (nm) de l'alliage  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  en phases désordonnée [Th\_Dah 85] et ordonnée
- II.6 : Paramètres d'ordre normalisés des couches  $\text{CoPt}_{1-x}$  (Série 1).
- II.7 : Paramètres d'ordre des couches CoPt (série 2).

#### Chapitre III : magnétisme.

- III.1 : Températures de Curie et grandeurs magnétiques de quelques matériaux uniaxiaux courants à température ambiante [Her 68, Asti 92, Per 96].
- III.2 : Tableau de correspondance des unités cgs-em et SI.
- III.3 : Anisotropies uniaxiales déduites des mesures SQUID à température ambiante.
- III.4 : Champs coercitifs mesurés.
- III.5 : Tailles des domaines magnétiques déduites des images MFM.
- III.6 : Anisotropies uniaxiales  $K_u^{002}$  calculées à partir des mesures SQUID et des données de diffraction X.
- III.7 : Bilan des données structurales et magnétiques obtenues.
- III.8 : Taille des domaines magnétiques déduites des images MFM ( $D_{\text{mes}}$ ) et calculées dans le modèle de Kooy et Enz ( $D_{\text{calc}}$ ).
- III.9 : Facteurs microstructuraux des différents échantillons.
- III.10 : Comparaison entre les rapports de champs coercitifs  $H_c^i / H_c^{410}$  expérimentaux et calculés dans le modèle de Néel [Néel 44]

### PARTIE B : ALLIAGES MASSIFS CoPt<sub>3</sub>.

#### Chapitre IV : diffusion diffuse de neutrons.

- IV.1 : Caractéristiques des échantillons CoPt3 et vanadium.
- IV.2 : Longueur de diffusion et sections efficaces des différents éléments (1 barn = 10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>).
- IV.3 : Coefficient d'absorption linéaire et sections efficaces des différents échantillons.
- IV.4 : facteurs de Debye-Waller des échantillons CoPt3 et V.
- IV.5 : Paramètres déduits de la simulation dans l'espace direct
- IV.6 : Energies d'interaction de paires obtenues par CVMI dans l'espace réel.

#### Chapitre V : diffusion inélastique de neutrons.

- V.1 : Températures et temps de recuit du monocristal CoPt3 .
- V.1 : Constantes de force (en N/m).
- V.2 : Enthalpies de migration estimées d'après les courbes de dispersion.

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les matériaux à base de cobalt ont suscité un regain d'intérêt de la communauté scientifique depuis le développement de la fabrication de structures artificielles en couches minces telles les multicouches ou les couches d'alliage, car ces structures sont envisagées pour l'enregistrement magnéto-optique. Parmi tous les systèmes déjà étudiés, le système Co-Pt reste l'un des plus prometteurs car il est susceptible de développer de fortes énergies d'anisotropie magnétocristalline du fait du couplage spin-orbite très élevé. C'est donc à l'étude de quelques aspects du système Co-Pt qu'est consacré ce travail.

L'étude des couches minces d'alliages co-déposés CoPt, préparées par épitaxie par jet moléculaire (EJM), représente la partie la plus importante de mon travail. Des études antérieures (au laboratoire et dans d'autres groupes étrangers) ont été faites sur les couches minces  $\text{Co}_3\text{Pt}$  ou  $\text{CoPt}_3$ . Je me suis donc intéressée aux compositions voisines de 50-50 qui correspondent au domaine d'existence de la phase  $L1_0$ , fortement anisotrope structurellement et magnétiquement. J'ai aussi étudié un monocristal  $\text{CoPt}_3$  massif, pour lequel je me suis intéressée à la détermination de l'ordre local dans l'état désordonné (par diffusion diffuse de neutrons) et à la mobilité atomique de part et d'autre de la transition ordre-désordre (par diffusion inélastique de neutrons). Nous avons ainsi obtenu des informations, d'une part sur les interactions de paires effectives qui sont responsables de la distribution des atomes en volume et d'autre part sur les densités d'état de phonons, qui donnent accès à leur énergie de migration.

Le plan de ce mémoire est le suivant :

Le **chapitre introductif** présente les résultats des travaux antérieurs sur le **système Co-Pt** (alliages massifs et en couches minces), tant expérimentaux que théoriques, qui ont un lien direct avec mon travail de thèse. Pour les massifs, ils se rapportent aux propriétés thermodynamiques statiques (diagrammes de phase théorique et expérimental, paramètres d'ordre et leur variation avec la température) et dynamiques (relaxation de l'ordre et énergie d'activation), ainsi qu'aux ségrégations préférentielles en surface. Des calculs de type structure électronique, développés pour reproduire les propriétés magnétiques telle que l'anisotropie magnétocristalline élevée du  $\text{CoPt } L1_0$ , sont également évoqués. Pour les couches minces, c'est essentiellement la dépendance des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques avec les conditions d'élaboration qui a été étudiée jusqu'à présent, bien qu'il n'y ait eu que peu d'études sur la croissance de d'alliage CoPt en couches minces sur  $\text{MgO}$ .

Pour ces **couches minces CoPt (Partie A)**, mon but était d'obtenir une couche ordonnée de structure  $L1_0$ , dont l'axe 'c' de la structure tétragonale soit parallèle à la direction de croissance, et dont l'anisotropie magnétocristalline uniaxiale soit la plus proche possible de la valeur déterminée dans un monocristal massif, monovariant et bien ordonné ( $\approx 40.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ ). Dans ce cas, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est largement supérieure à l'énergie de champ démagnétisant, d'où une direction de facile aimantation perpendiculaire au plan des couches, ce qui est la configuration recherchée pour l'enregistrement magnéto-optique perpendiculaire. Il s'agit donc de mettre à profit la diffusion de surface et les interactions de surface lors du co-dépôt de Co et de Pt pour obtenir un monocristal monovariant ordonné sous forme de couche mince. Nous avons étudié les conditions optimales de croissance des couches d'alliages ordonnés en fonction de quelques paramètres comme l'épaisseur de la couche tampon de Pt et la température de dépôt de l'alliage. L'élaboration des échantillons CoPt/Pt/MgO et les conditions de dépôt sont présentées dans le chapitre I. Nous avons préparé deux séries d'échantillons, sur substrat de MgO (001), avec une couche tampon de platine : des alliages de  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  à différentes températures (120 à 510 °C) pour la première série, et des alliages de compositions variables (44 à 56 %at. Pt), avec la même température de croissance (530 °C) pour la deuxième série. La structure et la microstructure des échantillons ont été étudiées par diffraction de rayons X et microscopie électronique en transmission (MET) (chapitre II), ce qui nous a permis de déterminer la morphologie des différentes couches d'alliages obtenues. L'évolution du paramètre d'ordre apparent avec la température de croissance donne accès à la barrière de diffusion mise en jeu lors de l'élaboration des couches. Les propriétés magnétiques ont été déduites de mesures de magnétométrie à SQUID, d'effet Kerr magnéto-optique et de microscopie à force magnétique (MFM) (chapitre III) et sont discutées en fonction de la structure des couches d'alliage.

L'étude du **monocristal massif CoPt<sub>3</sub>** fait l'objet du second volet de ce mémoire (**Partie B**). Le chapitre IV présente l'étude par diffusion diffuse de neutrons et les résultats obtenus dans les plans de diffusion (001) et (011). L'analyse de l'intensité de diffusion diffuse due à l'ordre à courte distance permet la détermination des énergies d'interaction de paires effectives par CVM inverse. Les résultats dans l'espace réel sont présentés.

Le chapitre V concerne la diffusion inélastique de neutrons. Cette mesure permet de déterminer les densités d'états de phonons et de calculer l'énergie de migration dans l'alliage  $\text{CoPt}_3$ . Les mesures ont été faites dans l'état ordonné ( $T < T_c$ ) et dans l'état désordonné ( $T > T_c$ ). La transition ordre-désordre  $L1_2 \leftrightarrow A1$  étant fortement du premier ordre, nous avons fait la mesure dans l'état ordonné à température ambiante et juste en dessous de  $T_c$ , pour obtenir des informations sur la dépendance de l'énergie de migration avec l'état d'ordre en s'affranchissant des effets thermiques. Une estimation de l'énergie de migration à partir de ces résultats a été faite.

La **conclusion générale** présente les principaux résultats de ce travail

Le système Co-Pt a fait l'objet de très nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques, à motivation fondamentale ou appliquée. En deux mots, disons que ce sont ses propriétés catalytiques et magnétiques qui font son intérêt. Nous ne nous intéresserons ici qu'à ses propriétés magnétiques. L'intérêt pour ses propriétés magnétiques découle de l'énergie d'anisotropie magnétique très élevée ( $\sim 50.10^6$  ergs.cm<sup>-3</sup>) mise en évidence par Brissonneau et al. [Bri 66] dans le composé équiatomique ordonné de structure L1<sub>0</sub>, et confirmée par Eurin [Eur 69, Eur\_Th 73]. Cela en faisait un bon candidat comme aimant permanent, avant l'avènement des composés à base de terres rares qui l'ont vite supplanté. Le développement plus récent des matériaux sous forme de couches minces (multicouches ou couches d'alliages) ont relancé son intérêt en tant que support possible pour les bandes magnétiques à enregistrement magnéto-optique de haute densité.

Je vais donc faire un bref rappel des principales propriétés de ce système en présentant dans une première partie ses propriétés de volume, dans une seconde partie celles relevant de la surface en tant que limite du volume et dans une troisième partie celles liées aux matériaux dits artificiels, qu'il s'agisse de multicouches Co/Pt ou de couches d'alliages. Je m'attacherai dans chaque section à décrire plus particulièrement les propriétés qui ont un lien direct avec mon travail de thèse.

### I. PROPRIETES DU SYSTEME CO-PT MASSIF.

Ne serait-ce qu'en France, plusieurs thèses ont été consacrées soit exclusivement soit partiellement à l'étude du système Co-Pt dont la phase ordonnée tétragonale (L1<sub>0</sub>) CoPt [Eur\_Th 73].

Au sein du groupe GEMM (autrefois LMSES), trois thèses ont traité du Co-Pt :

- 'Interdépendance du Magnétisme et de l'ordre spatial dans les alliages Ni-Pt et Co-Pt : Aspects statiques et dynamiques' (C.E. Dahmani) [Dah\_Th 85]
- 'Etude du diagramme de phase et des transformations ordre-désordre du système Co-Pt par microscopie électronique et résistivité' (C. Leroux) [Ler\_Th 89]
- 'Etude par RMN de la transformation ordre-désordre dans CoPt<sub>3</sub>' (L. Bouzidi) [Bou\_Th 93].

Mon objectif, ici, n'est pas de résumer ces travaux, mais de décrire les propriétés du système Co-Pt qui m'ont été utiles, car il m'arrivera dans ce mémoire de me référer à certains résultats qui n'ont pas été publiés.

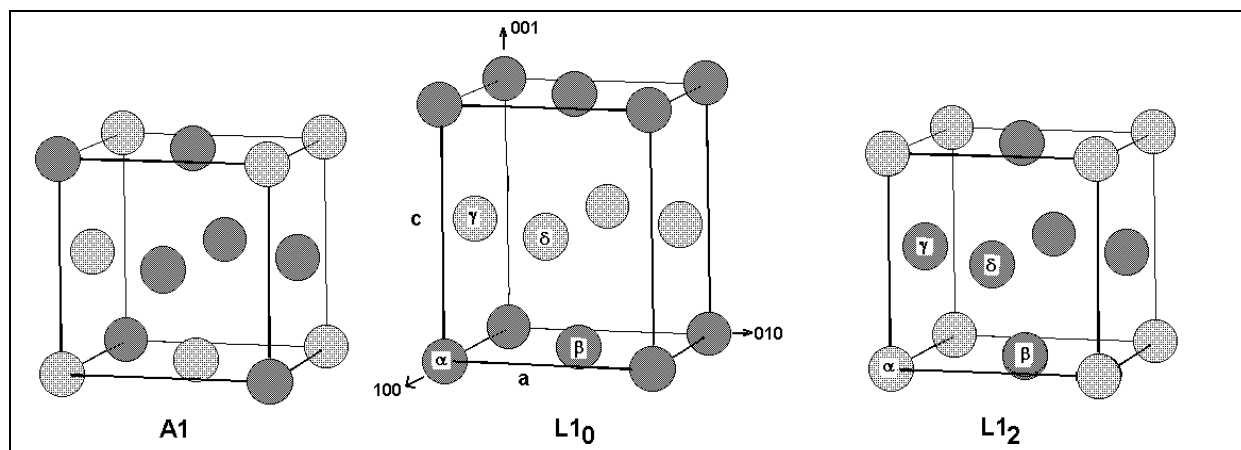
#### 1.1 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES STATIQUES ET DYNAMIQUES

##### a) Diagramme de phases.

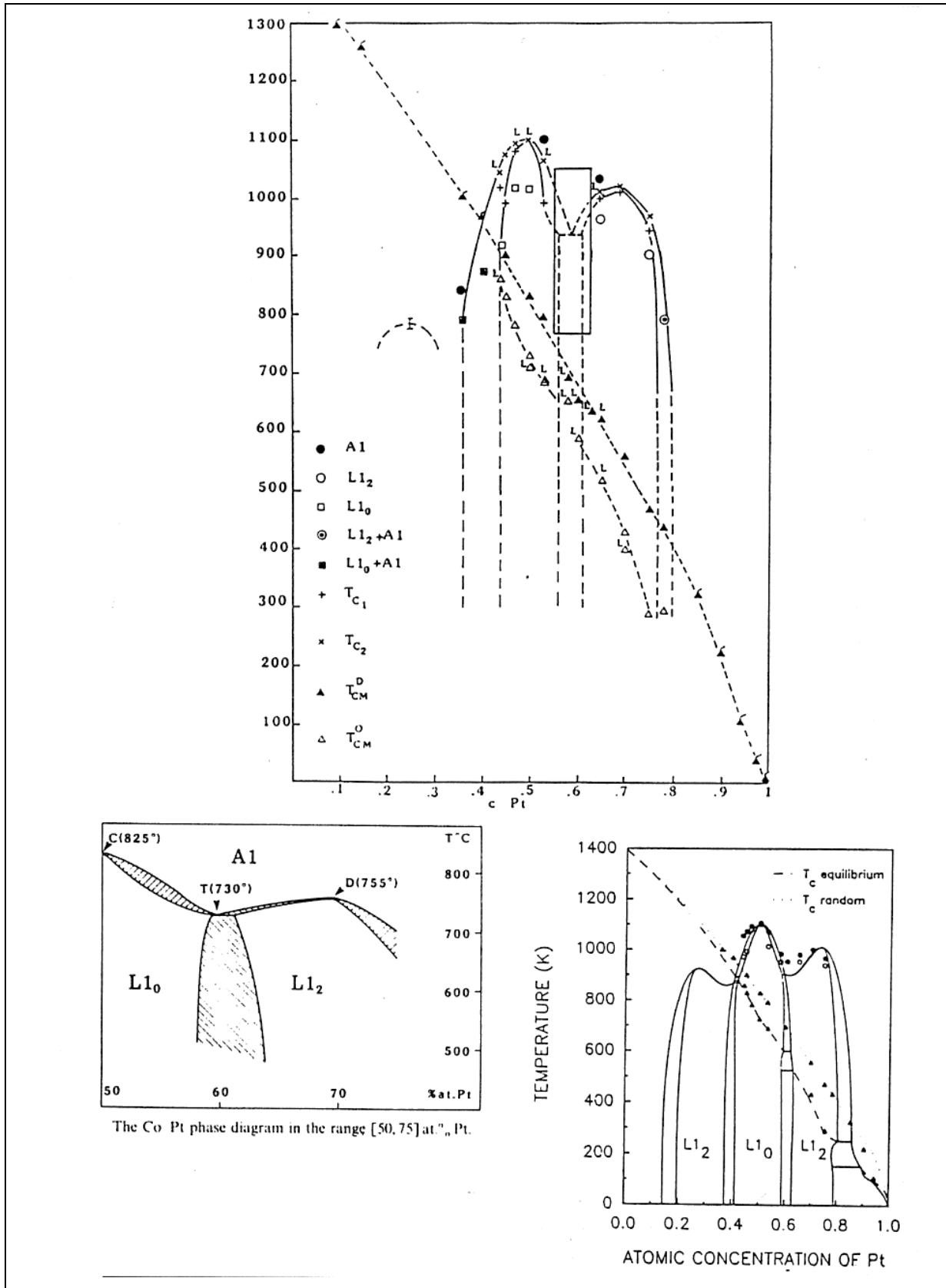
Le diagramme de phases Co-Pt donné par Hansen [Han 58] est relativement imprécis : il mentionne l'existence des phases ordonnées L1<sub>0</sub> et L1<sub>2</sub> autour des compositions CoPt et CoPt<sub>3</sub>, respectivement, avec des domaines d'existence mal déterminés. Les phases ordonnées (L1<sub>0</sub> et L1<sub>2</sub>), ainsi que la phase désordonnée (A1) sont représentées sur la figure 1.

Les contours du diagramme de phases chimique et magnétique du système Co-Pt ont été précisés par Dahmani [Dah\_Th 85, Cad 86] en utilisant la diffraction de rayons X sur des échantillons trempés, et des mesures de résistivité *in situ*. Dahmani a mis en évidence l'existence d'une phase ordonnée  $\text{Co}_3\text{Pt}$  de structure  $L1_2$  dont la température de transition ordre-désordre se situe aux environs de 780 K. La faible valeur de cette température de transition, allée à la proximité de la transformation martensitique hcp-fcc et à la faible diffusion du Co et du Pt à cette température, en font une phase difficile à ordonner et donc à observer. Un autre résultat essentiel de ce travail est la mise en évidence d'un effet important de la mise en ordre à longue distance sur les températures de Curie. Ce diagramme a été complété par C. Leroux [Ler 88] en utilisant la microscopie électronique à transmission (MET) *in situ* et sur des échantillons trempés. Elle s'est surtout attachée à décrire la partie du diagramme du côté riche en Pt : biphasage ( $L1_0 + L1_2$ ) et voisinage du point congruent  $\text{Co}_{30}\text{Pt}_{70}$ . La figure 2 présente un aperçu général du diagramme (a), les détails de la région [50 ; 75] %at.Pt (b) et les températures de Curie des phases ordonnées et désordonnées (trempées) expérimentales et calculées (c).

Mentionnons également que l'ensemble du diagramme chimique et magnétique a été correctement reproduit avec un modèle d'Ising traité dans le cadre de la méthode de variation des amas (CVM) dans l'approximation du tétraèdre, c'est-à-dire prenant en compte les interactions entre premiers voisins seulement. Ces interactions (paires, triplets, quadruplets) sont des interactions fictives qui ont été ajustées aux données expérimentales pour reproduire le diagramme de phase (figure 2c). Nous avons déduit les interactions de paires effectives jusqu'aux sixièmes voisins de l'analyse de la diffusion diffuse mesurée à 1083 K dans un monocristal de  $\text{CoPt}_3$ . Une description du diagramme de phases à partir de cet ensemble d'interactions permettra sa comparaison avec le diagramme de phase établi sur la base des interactions de paires entre premiers voisins uniquement.



**Figure 1** : Structures désordonnée (A1) et ordonnées :  $L1_0$  (CoPt) et  $L1_2$  ( $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$ ).



**Figure 2 : Diagrammes de phase Co-Pt :**

- (a) aperçu général (mesures de résistivité *in situ*) [Ler\_Th 89],  
 (b) région [50;75]at. Pt (mesures de résistivité *in situ* et MET) [Ler91],  
 (c) aperçu général (calculé par CVM dans l'approximation du tétraèdre) [San 88].

**b) Mobilité atomique**

L'étude des cinétiques réversibles de mise en ordre dans la phase ordonnée  $\text{CoPt}_3$  par résistivité *in situ* [Dah 85] donne accès à une énergie d'activation de la mise en ordre (relaxation ordre-ordre) de 3.12 eV avec facteur pré-exponentiel  $\tau$  de  $10^{-15}$  s. Cette valeur est en accord avec celle déduite de la croissance des domaines ordonnés étudiée par diffraction X [Berg 72] et est proche des énergies d'activation d'auto-diffusion dans le Cobalt et le Platine. Cette grandeur représente, en première approximation, la somme des énergies de formation et de migration des lacunes.

L'énergie de migration peut être déterminée séparément à partir de la mesure des spectres de phonons. La détermination des spectres de phonons par diffusion inélastique de neutrons effectuée dans la phase ordonnée et dans la phase désordonnée d'un monocristal  $\text{CoPt}_3$  au-dessus de la transition ordre-désordre nous permettra d'avoir accès à une première estimation de l'énergie de migration. Cette valeur, comparée à celle mise en jeu au cours de l'élaboration des couches d'alliages Co-Pt co-déposés, montre que les mécanismes de diffusion qui pilotent la mise en ordre sont différents dans les phases volumiques et les couches co-déposées.

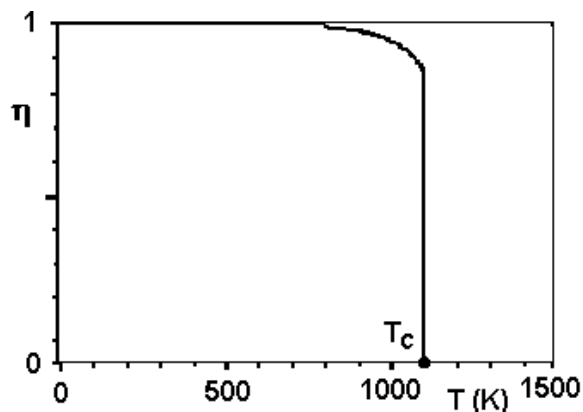
Dans le composé CoPt, l'énergie d'activation déterminée par résistivité à basse température (recuits suivis de trempes) est nettement plus faible que dans  $\text{CoPt}_3$  (2.0 eV), mais le facteur pré-exponentiel ( $\tau \sim 10^{-12}$  s) y est plus élevé que pour les autres phases du diagramme. Il en résulte des temps de mise en ordre relativement plus courts que dans la phase  $L1_2$ . On observe les mêmes tendances dans le système Ni-Pt. La structure particulière de la phase  $L1_0$  pourrait être à l'origine de cette tendance : des calculs de simulation Monte-Carlo sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

**c) La phase équiatomique CoPt**

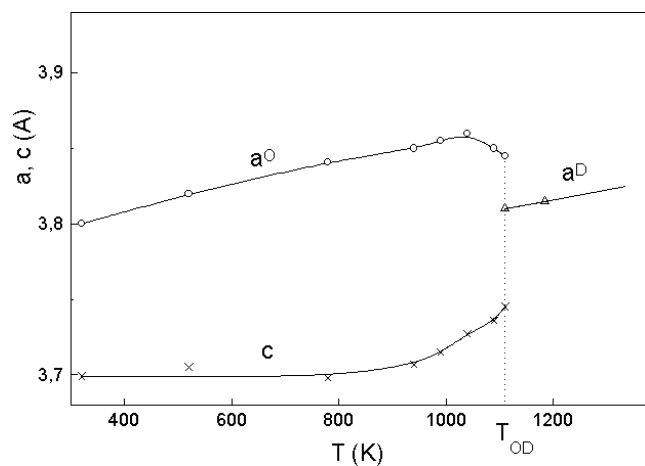
Puisqu'une grande partie de ce travail est consacrée à la croissance et aux propriétés des couches minces de structure  $L1_0$ , il est important de mentionner quelques propriétés structurales de cette phase.

La transition ordre-désordre qui se situe à 1110 K à température croissante et à 1070 K à température décroissante [Dah 85] est fortement du premier ordre, c'est-à-dire que la discontinuité du paramètre d'ordre à  $T_C$  est grande. D'après les simulations du diagramme de phase par CVM [Cad 93], le paramètre d'ordre varie de 1 à 0.85 entre 0 K et  $T_C$  (figure 3), ce qui signifie que l'ordre dans les domaines ordonnés est élevé, dès l'apparition de la phase ordonnée.

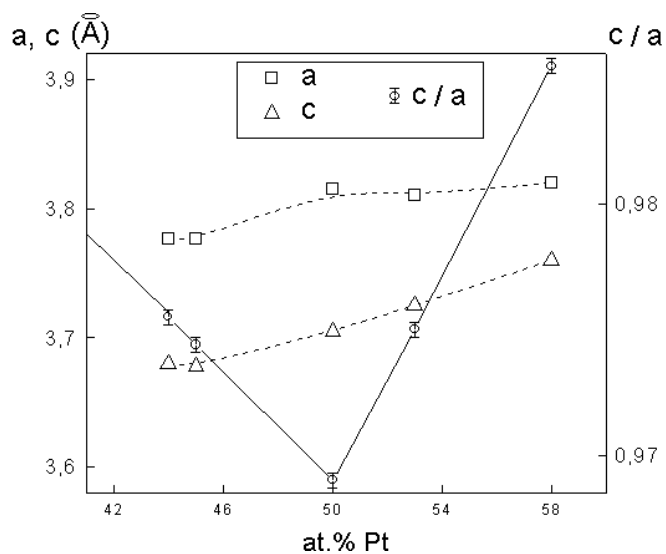
Ces données théoriques ont été confirmées indirectement par l'étude *in situ* des paramètres de réseau (par diffraction de rayons X) en fonction de la température [Ler 88] (figure 4) qui a montré la forte corrélation entre le paramètre d'ordre et les paramètres de réseau. La figure 5 montre la très grande sensibilité de la tétragonalité de la maille ( $c/a$ ) à l'effet des écarts à la stœchiométrie.



**Figure 3 :** Evolution du paramètre d'ordre avec la température dans l'alliage CoPt massif, calculée par CVM [Cad 93].



**Figure 4 :** Evolution des paramètres de maille avec la température de l'alliage CoPt : ordonné ( $a^O$ ,  $c$ ) et désordonné ( $a^D$ ) [Ler 88].



**Figure 5 :** Effet de la composition sur la tétragonalité de la maille [Ler 88] : paramètres de maille dans le plan (  $\square$  ) et perpendiculaire au plan (  $\triangle$  ), et rapport  $a / c$  (  $\circ$  ).

## 1.2 PROPRIETES MAGNETIQUES.

Dans les alliages CoPt, les deux éléments sont magnétiques mais la répartition des moments magnétiques entre le cobalt et le platine reste un sujet de discussion. Les mesures de dichroïsme magnétique, actuellement en cours au GEMM, sur les couches minces d'alliages ordonnés de différentes compositions devraient contribuer à lever cette ambiguïté. D'après les mesures de diffusion magnétique des neutrons dans CoPt<sub>3</sub> et CoPt, effectuées respectivement sur monocristal [Men 66] et polycristal [Van 64], les moments du cobalt et du platine seraient sensiblement les mêmes dans les deux composés :  $(1,64 \pm 0,05)\mu_B$  et  $(0,26 \pm 0,03)\mu_B$  respectivement. Hormis le côté riche en Pt (alliages dilués en Co), il semblerait, d'après ces résultats, que dans le système Co-Pt les moments du Co et du Pt varient peu avec la concentration, indiquant une faible dépendance des moments avec leur environnement. Cette conclusion, si elle est vraisemblable pour le cobalt, l'est moins pour le platine comme l'indiquent les mesures d'aimantation moyenne [San 88].

Pour ce qui concerne l'effet de l'ordre sur les propriétés magnétiques, les aimantations à saturation et les températures de Curie ont été étudiées par Dahmani [Dah\_Th 85]. Seuls les résultats sur les températures de Curie sont publiés [Cad 86, San 88] (figure 2c). Alors que les températures de Curie diminuent de façon notable avec la mise en ordre, les moments moyens (à 4 K) de CoPt et CoPt<sub>3</sub> sont peu sensibles à l'état d'ordre.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, l'énergie d'anisotropie magnétique du composé ordonné CoPt, mesurée à l'ambiante dans un champ magnétique de 7 Teslas a été estimée par Eurin [Eur 69] à  $46.10^6 \text{ ergs.cm}^{-3}$ . Cette valeur est une limite inférieure, car un champ de 7 Teslas ne permet pas de saturer l'échantillon dans la direction de difficile aimantation. Les mesures effectuées par Dahmani [Dah\_Th 85] au SNCI à Grenoble, sur un polycristal ordonné montrent qu'il faut un champ d'au moins 15 Teslas pour saturer l'échantillon. Nous nous référerons à ces différents résultats et courbes d'aimantation lors de la détermination de l'énergie d'anisotropie dans les couches minces. Par ailleurs, signalons qu'une énergie d'anisotropie de  $58.10^6 \text{ ergs.cm}^{-3}$ , mesurée à 4.2 K, dans des champs magnétiques allant jusqu'à 10 Teslas sur un polycristal ordonné, est mentionnée par Hadjipanayis et al. [Had 70]. Cette anisotropie élevée du CoPt dans la structure L1<sub>0</sub> a été calculée par Sakuma [Sak 94] par la méthode LMTO-ASA, dans l'approximation de la fonctionnelle de densité de spin locale, en tenant compte de l'interaction spin-orbite. Il est clair que l'anisotropie uniaxiale élevée trouve son origine dans le fort couplage spin-orbite des atomes de Pt et dans l'hybridation importante des bandes d du platine avec les bandes d fortement polarisées du cobalt. La valeur calculée ( $16.10^6 \text{ ergs.cm}^{-3}$ ) est nettement inférieure à la valeur expérimentale.

## II. PROPRIETES DE SURFACE DES ALLIAGES Co-Pt.

L'article de revue d'Yves Gauthier [Gau 96] présente un bilan des études de ségrégation dans plusieurs séries d'alliages monocristallins à base de Pt. J'en résume ici les tendances générales, valables aussi pour les alliages Co-Pt :

- le profil de concentration moyenne du Pt oscille autour de la valeur du volume et s'atténue sur quelques couches ; l'amplitude et l'extension des oscillations varient avec la teneur atomique en Pt.
- l'enrichissement de la couche superficielle en Pt pour les alliages désordonnés dépend de la symétrie du plan de surface : les surfaces (111) et (100) s'enrichissent en Pt, les surfaces (110) s'enrichissent en Co.
- on observe la présence d'ordre à courte distance à la surface des alliages désordonnés : localement, les atomes reproduisent l'ordre chimique des phases ordonnées du diagramme d'équilibre.

Toutes ces données nous seront très utiles pour la compréhension de la formation de la phase  $L1_0$  par co-dépôt de Co et Pt sur substrat de MgO.

## III. COUCHES MINCES D'ALLIAGES Co-Pt.

Il n'est pas question ici de faire une bibliographie extensive sur ce vaste sujet. En résumé, on peut dire qu'après quelques années consacrées aux études sur les multicouches, le rôle très important de l'anisotropie magnétique des interfaces Co-Pt pour le développement d'une anisotropie perpendiculaire et d'un champ coercitif élevé dans ces matériaux en couches minces (voir par exemple l'article de revue de Lin [Lin 93]) a été mis en évidence. Les chercheurs se sont alors orientés vers la préparation de la multicouche idéale : alternance d'une monocouche de Co et d'une monocouche de Pt, qui se trouve être la structure de la phase  $L1_0$  le long de son axe tétragonal (001). Comme c'est aussi l'un des objectifs essentiels de mon travail de thèse, je vais présenter un bilan des travaux antérieurs sur ce sujet, qui m'ont aussi guidée dans le choix de la méthode de préparation. Je présenterai d'abord les résultats concernant les couches d'alliages de composition CoPt, puis je dirai quelques mots sur celles de composition  $Co_3Pt$  et  $CoPt_3$  dans la mesure où les résultats obtenus pour ces dernières me seront utiles dans l'interprétation de mes résultats.

A ma connaissance, les premiers travaux sur les couches minces CoPt avec l'axe 'c' tétragonal perpendiculaire au plan du film sont ceux de Lairson et al. [Lai1 93, Lai2 93] : des multicouches équiatomiques de Co et Pt ont été déposées par pulvérisation cathodique sur une couche tampon de Pt(001) de 10 nm d'épaisseur. Les couches de Pt étaient elles-mêmes déposées à 370 °C sur des monocristaux de MgO(001) polis, en utilisant le molybdène comme couche d'amorçage pour favoriser l'épitaxie du Pt. Puis les multicouches ont été recuites à différentes températures, entre 475 et 675 °C, pendant 14h pour obtenir la phase  $L1_0$  ordonnée et orientée le long de la direction (001). L'énergie d'anisotropie magnétocristalline obtenue pour les films les plus ordonnés est de  $17.10^6 \text{ ergs.cm}^{-3}$ , soit environ le tiers de celle du monocristal massif.

La même équipe de Stanford [Vis 95] a ensuite préparé des couches CoPt par co-pulvérisation à différentes températures, entre 25 et 640 °C, sur substrat de MgO(001) avec une couche tampon de 5 nm de Pt, déposée à 450-600 °C sur une couche d'amorçage, dont la nature n'est pas précisée (mais qui serait du fer, si l'on se reporte à la référence mentionnée par les auteurs [Lair 92]). Les couches les plus ordonnées sont celles préparées à 640 °C, avec un paramètre d'ordre à longue distance moyen de 0.7 et une énergie d'anisotropie minimum de  $11.10^6$  ergs.cm<sup>-3</sup>.

Parallèlement à ces méthodes par pulvérisation, des couches minces CoPt ont aussi été préparées par co-dépôt par épitaxie par jet moléculaire (EJM) [Har 93] sur une couche tampon de 15 nm de Pt, déposée à 700 °C, sur des substrats de MgO(001). Les couches d'alliages de 100 nm d'épaisseur ont été déposées à 300, 500 et 700 °C. Bien que l'étude par diffraction X ne soit pas très précise, on relève sur les spectres la présence des deux orientations [111] et [002] pour le Pt et le CoPt. L'alliage déposé à 700 °C est nettement plus ordonné que celui déposé à 300 °C. Les anisotropies magnétiques de ces films n'ont pas été mesurées. Les auteurs se sont plutôt intéressés à la rotation Kerr et montrent la sensibilité de cette grandeur à l'état d'ordre. Il est aussi intéressant de mentionner les travaux de McIntyre et al. sur la croissance de films minces de Pt sur MgO(001) [Mcl 95] qui sont postérieurs aux études mentionnées ci-dessus et montrent le rôle fondamental joué par la température de dépôt sur la croissance dans les orientations [111] et [002], les températures élevées (> 900 K) favorisant l'orientation [002].

Au vu de l'ensemble de ces études sur la croissance de la phase L<sub>10</sub> sur substrat de MgO et les propriétés de ces couches, on peut dire qu'il n'existe pas, dans la littérature, de données précises ni sur la méthode de préparation, ni sur les propriétés structurales et magnétiques de ces couches. Il n'en est pas de même de la phase L<sub>10</sub> de l'alliage FePd dont la croissance sur MgO(001) et les propriétés ont été étudiées de manière détaillée par V. Gehanno [Geh\_Th 97, Geh 97].

Contrairement à la phase équiatomique, les autres phases stœchiométriques du système CoPt (Co<sub>3</sub>Pt et CoPt<sub>3</sub>) préparées par co-dépôt en EJM ont fait l'objet de nombreuses études : au groupe GEMM de l'IPCMS (M. Maret et al.), à IBM Almaden (groupe de Weller) et à la Jolla, San Diego (groupe d'Hellman). L'intérêt de ces couches minces co-déposées réside essentiellement dans le développement d'ordre à longue distance (Co<sub>3</sub>Pt) ou à courte distance (CoPt<sub>3</sub>), le long de la direction de croissance (0001) pour Co<sub>3</sub>Pt (hexagonal compact), (111) ou (001) pour CoPt<sub>3</sub> (cubique à faces centrées) qui entraîne l'apparition d'anisotropie perpendiculairement au plan des couches. Nous reviendrons sur ces résultats au cours de ce mémoire.

PARTIE A

ETUDE

DES COUCHES MINCES

D'ALLIAGES  $\text{Co}_{50\pm X}\text{Pt}_{50\mp X}$

SUR Pt/MgO (001)

Chapitre I :

**Elaboration et traitement**

**des échantillons  $\text{Co}_{50\pm X}\text{Pt}_{50\mp X}$**

Nous avons étudié deux séries de couches minces de CoPt sur substrat de MgO(001) avec une couche tampon de platine. La première série de couches minces d'alliage à la température de croissance de 800K (530 °C) pour trois compositions voisines (44, 50 et 56 %at.Pt), préparée par W. Grange, nous a permis d'étudier l'influence des écarts à la stœchiométrie sur les propriétés structurales et magnétiques. La deuxième série, que j'ai préparée, a été faite en faisant varier la température de croissance des couches de CoPt (50 %at.Pt) afin de déterminer les conditions optimales d'apparition de la structure ordonnée L1<sub>0</sub>.

Ce chapitre présente tout d'abord le dispositif expérimental de dépôt par EJM qui a été utilisé. La deuxième partie de ce chapitre précise les conditions de dépôt des différentes couches. Les recuits *in situ* et *ex situ* des échantillons sont ensuite décrits.

## **I. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE DEPOT PAR EJM.**

Le dépôt de ces couches a été fait par Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM), en anglais : Molecular Beam Epitaxy (MBE). L'enceinte dispose de deux évaporateurs, ce qui nous a permis de déposer les couches d'alliage en co-évaporation. Un schéma du dispositif expérimental est présenté ci-dessous (figure I.1a). Les substrats sont fixés sur un disque porte-échantillon (élément 3 de la figure I.1a, détaillé dans la figure I.1b) muni d'un cache amovible. En faisant pivoter le cache sur son axe, il est possible de le maintenir hors du faisceau et de déposer ainsi toutes les couches tampon simultanément. Puis, en remettant le cache en place, le dépôt de l'alliage est fait sur chaque échantillon successivement (figure I.1b). Pour assurer une homogénéité de dépôt optimale sur l'échantillon, le porte-échantillon est mis en rotation autour de son axe vertical durant les dépôts. L'épaisseur de matière déposée a été suivie grâce à deux microbalances à quartz (éléments 6a et 6b de la figure I.1a), ce qui permet de maintenir constant le rapport entre les flux tout au long du dépôt.

## **II. PREPARATION DES ECHANTILLONS.**

Les conditions de préparation des deux séries de couches minces de CoPt sur substrat de MgO(001) avec une couche tampon de platine sont détaillées dans ce paragraphe.

### **2.1 SUBSTRAT DE MgO.**

Les substrats de MgO ont été nettoyés par bains successifs dans du trichloro-éthane bouillant pendant 10 minutes, puis rincés à l'acétone et au méthanol. Après introduction dans l'enceinte à vide, ils ont été chauffés à 450 °C pendant plusieurs heures pour faire désorber les contaminants de surface avant de commencer le dépôt des couches tampon.

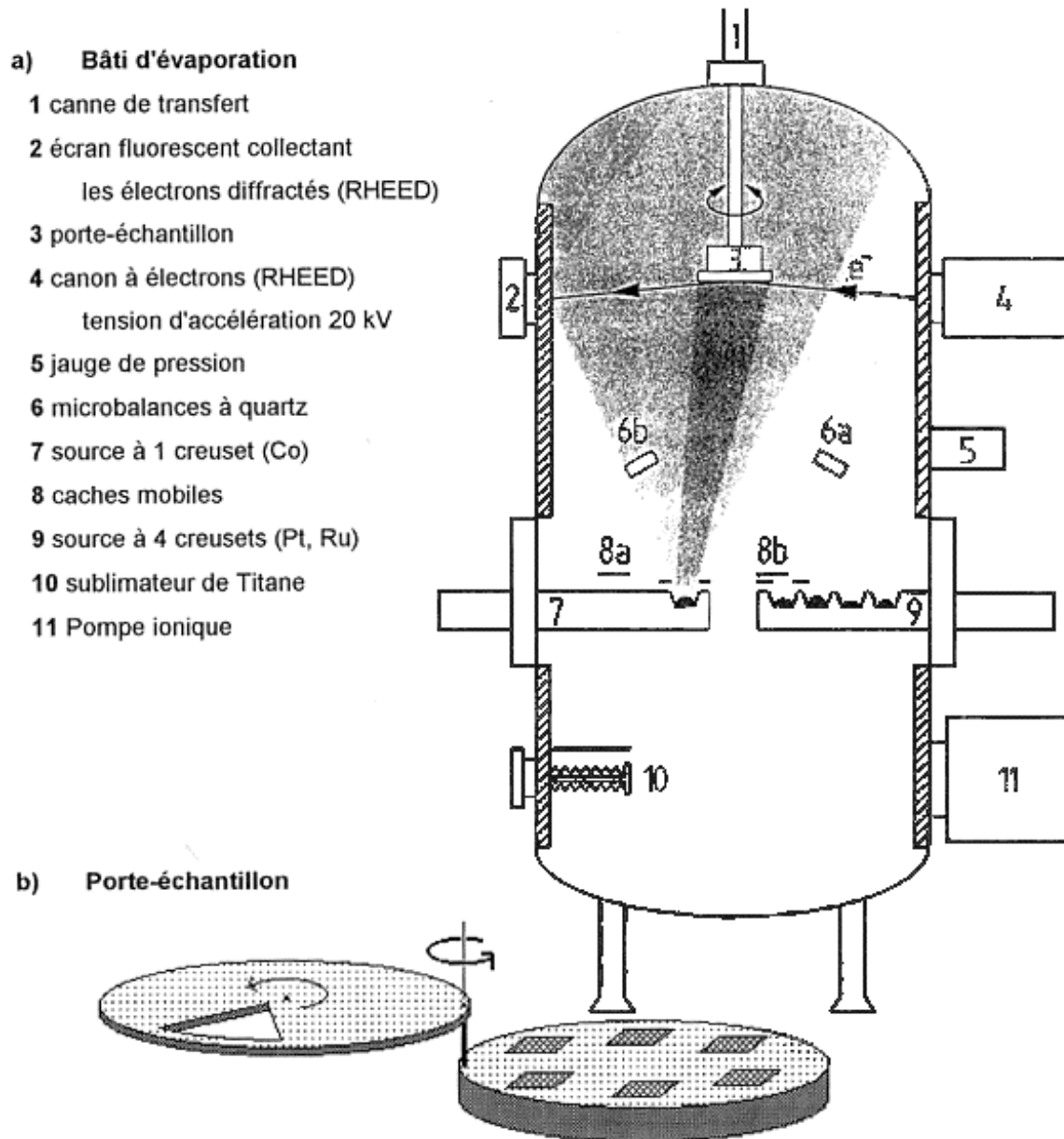


Figure I.1 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt des couches par Epitaxie par Jet Moléculaire.

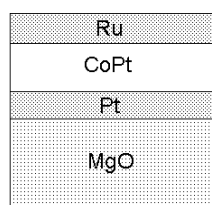


Figure I.2 : Schématisation des échantillons élaborés.

## 2.2 COUCHE TAMPON DE PLATINE.

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 de l'alliage CoPt (~ 0.377 nm) et il n'est pas magnétique, ce qui est un critère important pour caractériser le magnétisme de l'alliage déposé. Toutefois, ses conditions de croissance en couche épitaxiée sur MgO(001) ne sont pas connues avec précision, notre travail y contribuera en partie.

Le Pt et le MgO sont tous deux de structure cubique à faces centrées avec un désaccord de maille,  $\delta = (a_{\text{MgO}} - a_{\text{Pt}}) / a_{\text{MgO}}$ , de 6.84%. Les croissances selon les axes [111] et [001] produisent toutes deux des interfaces de basse énergie [Mcl 95] mais des calculs théoriques ont montré que la croissance épitaxiale selon l'axe [001] est plus favorable que la croissance selon l'axe [111]. On observe cependant souvent l'existence de grains de direction de croissance [111], dans des proportions variables selon les conditions de dépôt.

### 2.2.1 Choix de la température de dépôt.

Les études de la croissance du platine sur un substrat de MgO(001) par EJM [Mcl 95] et pulvérisation [Lai 92] ont montré l'importance de déposer la couche initiale de platine à haute température (~ 700 °C) pour favoriser l'axe de croissance [001] par rapport à l'axe [111]. Dans le cas du dépôt par pulvérisation, on obtient une couche de platine parfaitement (001) pour une température de croissance de 680 °C alors qu'en EJM une température de croissance de 700 °C ne mène qu'à une proportion de 58 % de grains [002]. McIntyre et al. attribuent cette différence notable au fait que le dépôt par pulvérisation se fait à des énergies plus hautes et provoque ainsi un échauffement de la surface durant le dépôt.

Nous avons déposé toutes les couches tampon de platine, avec une vitesse de dépôt de 0.006 nm/s, à une température d'environ 700 °C, qui est la température de substrat la plus élevée que l'on peut utiliser sans détériorer de façon trop importante les conditions de vide à l'intérieur de l'enceinte. Pour chaque série, toutes les couches tampon ont été déposées simultanément.

### 2.2.2 Choix de l'épaisseur.

En ce qui concerne l'épaisseur de platine nécessaire à l'obtention d'une couche tampon optimale, les résultats des études faites dans le cadre de dépôts par EJM sont peu indicatifs. En effet, pour une température de croissance identique de 700 °C, un dépôt de 15 nm de platine [Harp 93] forme une couche tampon parfaitement (001) alors qu'un dépôt de 20 nm [Mcl 95] présente une grande proportion de grains [111].

L'influence de l'épaisseur sur la qualité de la couche tampon n'est pas clairement établie, mais il est vraisemblable que l'état de surface du MgO est d'une grande importance. MacIntyre et al. attribuent la présence de grains d'axes de croissance [111] et [110] (observée pour l'un des échantillons, en plus des grains [002]), à la présence de zones de la surface du substrat de MgO qui ne respectent pas la stœchiométrie 1:1.

Nous avons choisi de déposer de plus faibles épaisseur de Pt, en privilégiant le nettoyage des substrats. Les épaisseurs nominales de Pt déposées sont de 10 nm pour la première série et 5 nm pour la deuxième série. Pour cette deuxième série d'échantillons, nous avons plusieurs raisons de réduire encore cette épaisseur. D'une part, l'un des échantillons de la série était également destiné à un autre type d'étude (dynamique de spin dans les couches minces - Eric Beaurepaire), ce qui nous contraignait à minimiser l'épaisseur de matière déposée, tant pour la couche tampon que pour la couche d'alliage. D'autre part, des contraintes techniques (conditions de préparation et quartz des balances proches de la saturation) nous incitaient elles aussi à réduire les quantités de matière déposées. En outre, la très bonne qualité des couches tampon de la première série et le fait que le spectre RHEED variait peu au-delà de 3 nm nous laissaient espérer qu'une épaisseur moindre de platine serait suffisante.

Les caractéristiques du dépôt des couches tampon, pour les deux séries, sont résumées ci-dessous (tableau I.1). Les températures de dépôts sont identiques, aux incertitudes près. Le flux de Pt étant le même dans les deux séries d'échantillons, on peut noter que le temps total de dépôt de la première série d'échantillon (10 nm) est double de celui de la deuxième (5 nm).

La différence de recuit des couches de Pt, après leur dépôt, provient simplement du fait que les couches tampon de la deuxième série ont été déposées un vendredi après-midi et ont été maintenues à 350°C jusqu'au lundi, afin de limiter l'adsorption de polluants en surface.

	<b>Série 1</b>	<b>Série 2</b>
température de dépôt	(715 ± 15) °C	(695 ± 15) °C
épaisseur nominale	10 nm	5 nm
flux de Pt	0.006 nm.s <sup>-1</sup>	0.006 nm.s <sup>-1</sup>
temps de dépôt	40 mn	20 mn
nombre d'échantillons	3	5
recuit	pas de recuit	60h à 350 °C

**Tableau I.1 : Caractéristiques de dépôt des couches tampon de platine.**

### 2.3 DEPOT DES COUCHES D'ALLIAGE.

Après le dépôt simultané des couches tampon sur les substrats, le 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'alliage est typiquement de  $0.019 \text{ nm.s}^{-1}$ .

La première série a été faite à une température de croissance de  $(530 \pm 15) \text{ }^\circ\text{C}$  (800 K) en faisant varier la stœchiométrie de l'alliage  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  autour de la composition 1:1. Le flux de Pt est de  $0.011 \text{ nm.s}^{-1}$ , le flux de Co a été fixé entre  $0.0064$  et  $0.010 \text{ nm.s}^{-1}$  selon la composition d'alliage désirée. La deuxième série a été faite avec une composition fixe de 50 %at. Pt, c'est-à-dire avec des flux de  $0.011 \text{ nm.s}^{-1}$  de Pt et  $0.008 \text{ nm.s}^{-1}$  de Co, en faisant varier la température de croissance de l'alliage entre  $(510 \pm 15) \text{ }^\circ\text{C}$  (780 K) et  $(120 \pm 15) \text{ }^\circ\text{C}$  (390 K). Ces dépôts ont été faits à température décroissante, afin de minimiser les effets de recuit des couches déjà déposées.

Les caractéristiques de l'élaboration des deux séries d'échantillons sont résumées dans les tableaux I.2 et I.3. Les épaisseurs de dépôt sont, ici aussi, les épaisseurs nominales.

<b><math>\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x - T_G = 530^\circ\text{C}</math></b>	1	2	3
<b>%at. Pt</b>	<b>50</b>	<b>56</b>	<b>44</b>
flux de Co ( $\text{nm.s}^{-1}$ )	0.008	0.010	0.0064
flux de Pt ( $\text{nm.s}^{-1}$ )	0.011	0.011	0.011
épaisseur nominale (nm)	50	50	50
temps de dépôt	$\approx 44 \text{ mn}$	$\approx 40 \text{ mn}$	$\approx 48 \text{ mn}$

**Tableau I.2 : Dépôt des couches d'alliages  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  ( $T_G = 530^\circ\text{C}$ ) - SERIE 1.**

<b><math>\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}</math></b>	1	2	3	4	5
<b><math>T_G</math> (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>510</b>	<b>410</b>	<b>300</b>	<b>205</b>	<b>120</b>
épaisseur nominale (nm)	25	50	50	50	50
temps de dépôt	$\approx 23 \text{ mn}$	$\approx 46 \text{ mn}$	$\approx 46 \text{ mn}$	$\approx 46 \text{ mn}$	$\approx 46 \text{ mn}$

**Tableau I.3 : Dépôt des couches d'alliage  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  - SERIE 2  
(flux :  $0.008 \text{ nm.s}^{-1}$  de Co et  $0.011 \text{ nm.s}^{-1}$  de Pt).**

### 2.4 DEPOT DE LA COUCHE DE PROTECTION DE RUTHENIUM.

Afin de protéger les échantillons de l'oxydation lors des manipulations ultérieures, nous les avons tous recouverts d'une épaisseur nominale de 3 nm de ruthénium. Ce dépôt a été fait à basse température ( $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) afin de favoriser le caractère amorphe de la couche, cette précaution est particulièrement destinée à ne pas engendrer d'éventuels pics de diffraction.

### III RECUITS.

#### 3.1 EFFETS DE RECUIT *IN SITU* LORS DES DEPOTS.

Les dépôts des couches étant faits successivement, il faut considérer les effets de recuit des premières couches déposées et des couches tampon non encore recouvertes. Ces traitements thermiques *in situ* ayant une certaine importance lors de l'interprétation des résultats concernant la structure des échantillons, ils sont reportés dans les tableaux I.4 et I.5. Les recuits de la couche tampon à nu, c'est-à-dire avant le dépôt de la couche d'alliage, et les recuits des couches d'alliage après dépôt, c'est-à-dire pendant le dépôt des autres couches d'alliage, sont représentés par les cases grisées.

SERIE 1	Pt			Co <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>		
Echantillon	1	2	3	1	2	3
				x = 50	x = 56	x = 44
44 mn à 530 °C						
40mn à 530 °C						
48mn à 530 °C						
15 h entre 530 et 25°C						

Tableaux I.4 : Effets de recuit *in situ* pour la première série d'échantillons.

SERIE 2	Pt					Co <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>				
Echantillon	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
						510°C	410°C	300°C	205°C	120°C
60h à 695°C										
25 mn à 510°C										
1h entre 510 et 410°C										
45 mn à 410°C										
2h entre 410 et 300°C										
45 mn à 300°C										
2h20 entre 300 et 205°C										
45 mn à 205°C										
15h entre 205 et 120°C										
45 mn à 120°C										
20h entre 120 et 25°C										

Tableaux I.5 : Effets de recuit *in situ* pour la deuxième série d'échantillons.

#### 3.2 RECUIT *EX SITU* DE L'ECHANTILLON DEPOSE A 510 °C.

Puisqu'elle devait être également utilisée pour l'étude de la dynamique de spin d'Eric Beaurepaire, la couche d'alliage Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> déposée à 510 °C est d'épaisseur moitié par rapport aux autres échantillons. Afin de "simuler" un temps de dépôt identique, nous avons recuit cet échantillon *ex situ* durant 25 minutes à 510 °C. Bien sûr, ce recuit n'est pas équivalent à une augmentation du temps de dépôt puisqu'il s'accompagne d'effets d'alliage aux interfaces. Nous avons cependant pu tirer quelques conclusions intéressantes quant à l'effet du recuit, en particulier du point de vue de la structure de la couche.

**partie A**

**ETUDE**

**DES COUCHES MINCES**

**D'ALLIAGES  $\text{Co}_{50\pm X}\text{Pt}_{50\mp X}$**

**SUR Pt/MgO (001)**

**Chapitre II :**

**Etude structurale de la phase  $L1_0$**

Nous avons choisi d'étudier les échantillons par diffraction de rayons X et par microscopie électronique, car ces deux techniques donnent accès à des informations complémentaires. La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence de multiples aspects de la structure et des échantillons du fait de sa grande sensibilité aux paramètres cristallins et aux défauts structuraux, et présente l'avantage d'être non destructive. Les épaisseurs des différentes couches et la rugosité aux interfaces ont tout d'abord été évaluées par réflectivité, c'est-à-dire en incidence rasante (franges de Kiessig). Puis, la diffraction des rayons X aux grands angles a permis de déterminer les orientations de croissance de la matière et le degré d'ordre chimique dans les alliages. La microscopie électronique en transmission complète ces mesures en mettant en évidence la distribution topologique des orientations et des phases en présence.

Je commencerai par présenter les notions théoriques utiles dans le cadre de cette étude concernant la diffraction de rayons X en incidence rasante (1.1) et aux grands angles (1.2), ainsi que les méthodes d'analyse des données que nous avons choisies. Je présenterai ensuite les diffractomètres utilisés pour caractériser ces échantillons, au laboratoire et au LURE (1.3), puis les résultats obtenus (1.4). Le second volet de ce chapitre est dédié à l'étude par microscopie électronique en transmission. Après la description de la procédure expérimentale (2.1), les résultats seront présentés (2.2 et 2.3). Pour clore ce chapitre, le bilan des propriétés structurales des couches d'alliages est dressé à partir de l'ensemble des informations obtenues (section 3).

## **I. ETUDE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X.**

Les théories de la diffraction des rayons X par un cristal sont basées sur leur nature ondulatoire et les décrivent par un champ électromagnétique sinusoïdal, de longueur d'onde comparable aux distances inter-réticulaires du cristal, se déplaçant à la vitesse de la lumière mais l'intensité de la diffraction est décrite de façon différente selon le type d'observation qui est faite. Pour la diffraction aux petits angles, l'observation est faite à proximité de l'objet et de l'axe optique et permet d'adopter le formalisme simple de l'optique physique. Pour la diffraction aux grands angles, il est nécessaire d'adopter une description de l'interaction rayonnement-matière tenant compte de la structure atomique, telle que la théorie cinématique.

### **1.1 THEORIE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES.**

La diffraction des rayons X aux petits angles d'incidence (réflectivité) conduit à l'observation de franges d'interférence qui permettent de mesurer l'épaisseur de couches minces (comprise entre 2 et 200 nm) avec une précision d'autant plus grande que les contrastes entre les densités électroniques des couches voisines sont importants et donnent également accès à une mesure de la rugosité de la surface et des différentes interfaces. Ces franges d'interférences ont tout d'abord été décrites par I. Kiessig [Kie 31] dans le cadre d'une approche optique, c'est-à-dire en négligeant la structure atomique. Mais leur description peut également être faite en tenant compte des interférences qui ont lieu entre les différents faisceaux diffractés, c'est-à-dire dans le cadre d'une théorie dynamique [Sin 88, Gib 97].

### 1.1.1 L'approche optique des rayons X.

Lorsque l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon est très faible, on se place dans l'approximation du continuum électronique. L'évolution de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence sur la surface réfléchissante est alors traitée comme un problème classique de la réflexion d'une onde électromagnétique sur un dioptre plan.

L'indice de réfraction complexe ( $n$ ) dépend essentiellement de la densité atomique moyenne ( $d$ ), du facteur de structure moyen ( $f$ ) du matériau et de la longueur d'onde utilisée [War 68, Gib 97]. En considérant le rayon classique de l'électron ( $r_e$ ), le vecteur d'onde incident ( $K_0 = 2\pi/\lambda$ ) et le facteur de structure complexe ( $f = f_0 + f' + i f''$ ), l'indice de réfraction s'écrit :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (\text{Eq II.1})$$

$$\text{où} \quad \delta = d(f_0 - f') r_e \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad (\text{Eq II.2})$$

$$\text{et} \quad \beta = d f'' r_e \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad (\text{Eq II.3}).$$

Aux petits angles et loin des seuils d'absorption, ( $f_0 + f'$ ) est peu différent du nombre atomique  $Z$  de l'élément considéré, et  $\beta$  est directement dépendant de son coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  :

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi} \quad (\text{Eq II.4})$$

### 1.1.2 Réflexion sur une surface simple.

L'analyse des couches successives déposées est basée sur la transmission et la réflexion du faisceau incident à la traversée des différentes interfaces. Le coefficient de réflectivité  $R$  de l'interface entre deux milieux est défini comme le rapport des amplitudes réfléchie et incidente et se calcule en exprimant la continuité des composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques. Le coefficient de transmission  $T$  est défini comme le rapport des amplitudes transmise et incidente. On obtient alors les formules de Fresnel :

$$R_{12} = \frac{\xi_1 - \xi_2}{\xi_1 + \xi_2} \quad \text{et} \quad T_{12} = \frac{2 \cdot \xi_1}{\xi_1 + \xi_2} \quad (\text{Eq II.5})$$

où  $\xi_i = \sqrt{n_i^2 - \cos^2 \theta}$  pour une polarisation de type "s"  
 et  $\xi_i = \sqrt{\frac{n_i^2 - \cos^2 \theta}{n_i^4}}$  pour une polarisation de type "p"

$\theta$  étant l'angle entre la direction du faisceau incident des rayons X et le plan de l'interface. Il faut noter ici que bien que le calcul fasse une distinction entre les polarisations "s" (pour laquelle le champ électrique est dans le plan des couches) et "p" (pour laquelle le champ magnétique est dans le plan des couches), l'effet de polarisation aux petits angles est très faible.

L'indice de réfraction pour les rayons X est inférieur à 1 puisque les photons rencontrent un milieu moins réfringent. En considérant les lois de Descartes ( $n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2$ ) pour calculer l'angle  $\theta'$  entre le plan de l'interface et la direction dans le milieu, l'angle de réflexion critique en deçà duquel la réflexion est totale s'écrit, en première approximation  $\theta_c = \sqrt{2\delta}$  (en négligeant la partie imaginaire de l'indice de réfraction optique).

### 1.1.3 Apparition des franges.

L'interférence entre les rayons X réfléchis par les deux faces d'une couche donne lieu à des modulations d'intensité. La façon dont les ondes sont réfléchies ou transmises dépend de la nature de l'interface et de l'épaisseur de la couche. Pour un faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$  connue, on peut ainsi déterminer l'épaisseur  $e$  de la couche à partir de la période angulaire  $\Delta\theta$  des oscillations [Brun 96] par :

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2e} \quad (\text{Eq II.6})$$

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.

Dans le cas d'un spectre de réflexion sur un échantillon composé de plusieurs couches, le même principe est appliqué, en traitant les interférences observées comme une superposition des effets induits par les différentes couches et leurs interfaces.

La simulation et l'ajustement des oscillations mesurées sur nos échantillons ont été faits dans l'approche optique, en adoptant une méthode récursive [Bru 89 , Ste 89] grâce au programme "SAF" (Small Angles Fit) écrit par H. Fischer [Fis\_Th 95]. Ce programme a initialement été développé pour l'étude de multicouches formées d'alternances régulières de couches A et B, et nous l'avons utilisé en fixant les paramètres liés à la nature de chaque couche.

### 1.1.4 Calcul des paramètres des couches .

Les couches prises en compte sont la couche protectrice de ruthénium, la couche d'alliage cobalt-platine, la couche tampon de platine et le substrat de MgO. 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. Le principe de calcul de ces paramètres est exposé ci-dessous et les valeurs des paramètres pour nos échantillons sont regroupées dans le tableau II.1.

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'atome par maille divisé par le volume de la maille :

$$\rho_{\text{at}} = \frac{\text{nb d'atomes par maille}}{\text{volume de la maille}} \quad (\text{Eq II.7})$$

La densité électronique de cet alliage se calcule ensuite en fonction des concentrations atomiques des éléments ( $x_i$ ) et de leur numéro atomique ( $Z_i$ ) corrigé de la dispersion ( $f_i'$ ) :

$$\rho_{\text{él}} = \rho_{\text{at}} \cdot \sum_i (Z_i - f_i') \cdot x_i \quad (\text{Eq II.8}).$$

L'absorption linéaire de l'alliage est déterminée à partir des tables donnant les coefficient 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) :

$$\mu = d \cdot \left( \frac{\mu}{d} \right) = \frac{M \cdot \rho_{\text{at}}}{N_A} \sum_i g_i \cdot \left( \frac{\mu}{d} \right)_i \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (\text{Eq II.9})$$

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

	Mg	O	MgO	Co	Pt	CoPt	Ru
Numéro atomique Z	12	8		27	78		44
$f'$	-0.1	0		-2.42	-5.26		-0.5
Structure			NaCl		cfc	cfc	hcp
Masse molaire M [g.mol <sup>-1</sup> ]	24.30	16.00	20.152	58.933	195.09	127.01	101.07
Nb d'at. par maille			8		4	4	2
Volume élémentaire [Å <sup>3</sup> ]			74.682		60.416	53.153	27.415
$\rho_{\text{at}}$ [at. Å <sup>-3</sup> ]			0.1071		0.0662	0.0752	0.0737
$\rho_{\text{él}}$ [é. Å <sup>-3</sup> ]			1.066		4.816	3.662	3.205
$(\mu / d)$ ( $\lambda=1.542\text{Å}$ ) [cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	38.6	11.5		313	200		183
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]			99.88		4289.3	3588.1	2263.6

**Tableau II.1 : Données utilisées pour le dépouillement des spectres de réflexion optique : densité électronique  $\rho_{\text{él}}$  et coefficient d'absorption linéaire  $\mu$ .**

## 1.2 THEORIE CINEMATIQUE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X.

Plusieurs types d'interactions interviennent simultanément lors de l'interaction entre un faisceau incident et la matière. Concernant la diffraction des rayons X, seule la diffusion cohérente a été étudiée. Les interférences entre les ondes diffusées par les différents atomes composant le cristal conduisent alors à des diffractions intenses dans des directions bien particulières.

Je décrirai tout d'abord les théories de la diffraction établies par Laue et Bragg dans le cas des cristaux parfaits, avant de définir le paramètre d'ordre à longue distance ( $\eta$ ) intervenant dans le calcul des facteurs de structure. Les cristaux étudiés n'étant pas parfaits, j'en décrirai ensuite les conséquences sur la forme des pics de diffraction puis j'exposerai le calcul de l'intensité diffractée que nous avons utilisé. Les différentes corrections apportées à l'intensité mesurée seront ensuite explicitées, avec une attention particulière pour le facteur d'atténuation de Debye-Waller.

Ce chapitre utilise les notations cristallographiques suivantes :

- les vecteurs de base de la maille élémentaire du cristal dans l'espace réel sont notés  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{a}_3$ .
- les vecteurs de base de l'espace réciproque sont notés  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  et  $\mathbf{b}_3$  tels que  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij}$
- $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire de la famille (hkl) de plans étudiée.
- [hkl] représente une direction, (hkl) un plan et hkl est la notation adoptée pour désigner un pic de diffraction. Par abus de langage, j'appellerai grains [hkl] les grains dont l'axe de croissance est [hkl].
- spectre  $\theta/2\theta$  : les mouvements du détecteur et de l'échantillon sont coordonnés, lorsque l'échantillon tourne d'un angle  $\Delta\theta$  le détecteur tourne d'un angle  $2\Delta\theta$ . Les angles d'incidence et d'émergence sont identiques (figure II.1a).
- *rocking curve* : l'angle  $2\theta$  du détecteur est fixe, seul l'échantillon est mobile (angle d'incidence  $\omega$  variable) (figure II.1b).

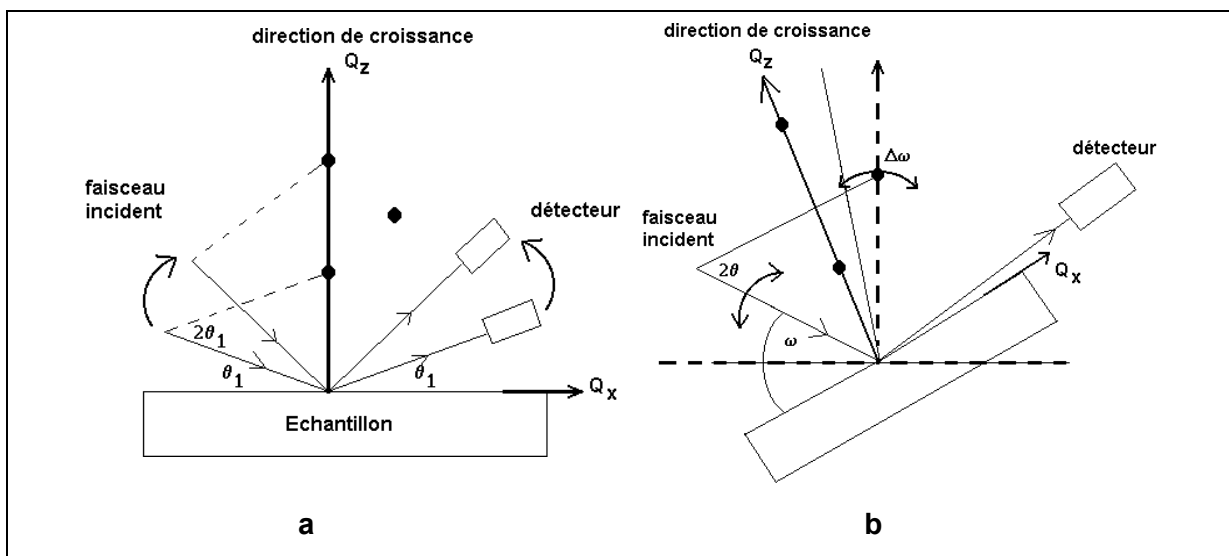


Figure II.1 : Géométries associées aux spectres  $\theta/2\theta$  (a) et aux *rocking curve* (b).

### 1.2.1 La loi de Bragg.

Considérons un cristal formé d'un seul type d'atomes, disposés aux noeuds d'un réseau simple, et un faisceau incident monochromatique décrit par une onde plane d'amplitude  $A_0$  et de vecteur d'onde  $K_0 = 2\pi/\lambda$  (figure II.2).

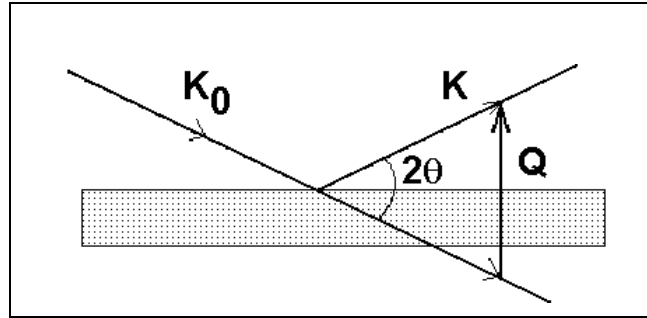


Figure II.2 : Schéma de la diffraction des rayons X par un cristal.

L'amplitude diffusée par l'ensemble des atomes selon le vecteur  $K$ , à la distance  $R$  (grande devant les dimensions du cristal) peut s'écrire comme une onde sphérique [War 68] :

$$A(\mathbf{R}) = C \cdot A_0 \cdot \frac{e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}}{R} \int \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d^3r \quad (\text{Eq II.10})$$

où  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique dans le cristal,  $C$  est une constante et  $\mathbf{Q} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0$  est le vecteur de diffraction dont la norme est

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{Eq II.11}).$$

Or dans un cristal parfait, la densité électronique est une fonction périodique et peut s'écrire sous la forme d'une série de Fourier. Pour un cristal ayant respectivement  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$  mailles dans chacune des trois directions de l'espace direct, on peut l'exprimer par la relation suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{n_3=1}^{N_3} e^{-i\mathbf{Q} \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)} \cdot \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{Eq II.12})$$

dans laquelle figurent :

- d'une part, une triple sommation sur toutes les mailles élémentaires du cristal, appelée fonction d'interférence  $S(\mathbf{Q})$  - d'autre part, la sommation sur les différents atomes  $j$  composant la maille élémentaire,  $f_j(\mathbf{Q})$  étant le facteur de forme atomique de l'atome situé en  $\mathbf{r}_j$ , ce qui conduit au facteur de structure de la maille élémentaire  $F(\mathbf{Q})$ .

L'intensité diffractée par ce cristal peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{Q}) &= |S(\mathbf{Q})|^2 \cdot |F(\mathbf{Q})|^2 \\
 &= L(\mathbf{Q})^2 \cdot |F(\mathbf{Q})|^2 \quad (\text{Eq II.13}) \\
 &= \frac{\sin^2\left(\frac{N_1 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_1}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{N_2 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_2}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_2}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{N_3 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_3}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_3}{2}\right)} \cdot |F(\mathbf{Q})|^2
 \end{aligned}$$

où  $L(\mathbf{Q})$  est la fonction de Laue. Dans le cas d'un cristal parfait infini, cette fonction tend vers une fonction de Dirac à trois dimensions dont les valeurs sont non nulles uniquement lorsque le vecteur de diffraction peut s'écrire sous la forme  $\mathbf{Q} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3$  où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont des entiers. A partir de la norme de ce vecteur,  $Q = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ , et de l'expression (Eq II.11), on obtient la loi de Bragg :

$$\boxed{n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta} \quad (\text{Eq II.14})$$

Avant d'aborder la notion essentielle qu'est le facteur de structure  $F(\mathbf{Q})$  intervenant dans l'expression de l'intensité diffractée (équation II.13), il nous faut définir clairement le paramètre d'ordre que nous utiliserons.

### 1.2.2 Définition du paramètre d'ordre à longue distance $\eta$ .

Les phases désordonnée (A1) et ordonnée ( $L1_0$ ) de l'alliage  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  qui nous intéressent ici peuvent toutes deux se décrire par une maille cubique à faces centrées (figure II.3). Dans le cas de l'alliage désordonné, tous les sites sont aléatoirement occupés par l'une ou l'autre espèce chimique. L'alliage ordonné peut se décrire comme l'ensemble de quatre sous-réseaux cubiques simples équivalents deux à deux ( $\alpha \beta - \gamma \delta$ ), dont deux sont entièrement constitués de cobalt et les deux autres de platine.

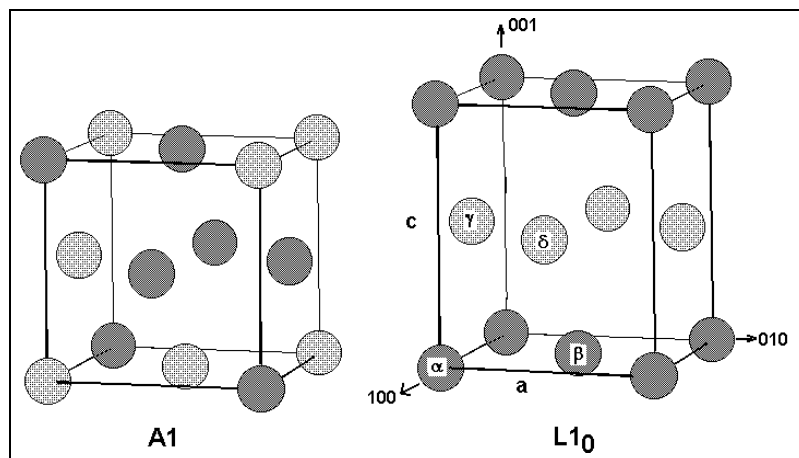


Figure II.3 : Structures désordonnée A1 (cfc) et ordonnée  $L1_0$ .

La phase  $L1_0$  peut également être décrite par une succession de plans mixtes Co-Pt le long des directions  $[010]$  et  $[100]$  et par une succession de plans alternativement pur platine et pur cobalt le long de la direction  $[001]$ , qui est précisément l'axe de croissance de nos échantillons.

Il est possible de définir le paramètre d'ordre à longue distance  $\eta$  de l'alliage en considérant deux plans successifs. Notons respectivement  $c_1$  et  $c_2$  les concentrations en platine des plans 1 et 2,  $x$  étant la concentration en platine moyenne de l'alliage. Les relations entre ces deux concentrations sont :  $c_2 + c_1 = 2x$  et  $|c_2 - c_1| = \eta$ . De sorte que  $\eta$  est relié à la différence entre la concentration atomique d'un plan et la concentration atomique moyenne par la relation :

$$\eta = \frac{c_1 - x}{1 - v} = 2(c_1 - x) \quad (\text{Eq II.15})$$

où  $v$  est la proportion de sous-réseaux équivalents pour une espèce chimique. Pour la structure  $L1_0$ , le réseau est peut être décomposé en quatre sous-réseaux équivalents, deux d'entre eux étant totalement occupés par le platine lorsque l'alliage est parfaitement ordonné, d'où  $v = 1/2$ .

Pour un alliage équiatomique ( $x = 0.5$ ) et un ordre parfait  $\eta = 1$  ( $c_1 = 1$ ). Pour des compositions hors stoechiométrie, le paramètre d'ordre maximal est inférieur à 1 : pour  $x = 0.56$ , par exemple,  $\eta_{\max} = (1 - 0.56) / (1/2) = 0.88$ .

La structure  $L1_0$  est une structure tétragonale dont le paramètre de maille le long de l'axe  $[001]$  est inférieur aux paramètres de maille dans le plan :  $c / a < 1$ . Lors de la mise en ordre de l'alliage à partir de l'état désordonné (et en l'absence de contrainte extérieure) la modulation de concentration peut se développer de manière équiprobable selon les trois directions de l'espace, ce qui donne lieu à trois variants.

Avec cette définition du paramètre d'ordre, nous pouvons à présent décrire les facteurs de structure intervenant dans la description des intensités de diffraction des différents pics de Bragg.

### 1.2.3 Facteurs de structure.

En se basant toujours sur la description de la phase  $L1_0$  sous forme d'une succession de plans, les contributions au facteur de structure des plans 1 et 2 s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} f_1 &= 2[c_1 f_{\text{Pt}} + (1-c_1) f_{\text{Co}}] \\ f_2 &= 2[c_2 f_{\text{Pt}} + (1-c_2) f_{\text{Co}}] \end{aligned} \quad (\text{Eq II.16})$$

L'application à la structure  $L1_0$  de la dernière sommation de l'équation II.12, par laquelle on a défini le facteur de structure de la maille élémentaire, revient à considérer le facteur de structure des pics fondamentaux ( $F_F$ ) comme la somme des facteurs de structure  $f_i$  des deux plans successifs, tandis que le facteur de structure des pics de surstructure ( $F_S$ ) traduit le contraste entre ces plans :

$$\begin{aligned} F_F &= f_1 + f_2 = 4[(1-x) \cdot f_{\text{Co}} + x \cdot f_{\text{Pt}}] \\ \text{et} \quad F_S &= |f_1 - f_2| = 4 \cdot (c_1 - x) \cdot |f_{\text{Co}} - f_{\text{Pt}}| = 2\eta |f_{\text{Co}} - f_{\text{Pt}}| \end{aligned} \quad (\text{Eq II.17})$$

Les facteurs de forme atomiques  $f_{Co}$  et  $f_{Pt}$  utilisés dans ces équations décrivent l'interaction des photons incidents avec les différentes espèces chimiques. Ce facteur de forme se décompose pour l'espèce  $j$  de la façon suivante :

$$f_j(Q, \lambda) = f_j^0 \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + f_j'(\lambda) + if_j''(\lambda) \quad (\text{Eq II.18})$$

où le premier terme est la dépendance angulaire du facteur de diffusion, il est égal au numéro atomique  $Z$  de l'atome à angle de diffraction nul et décroît en fonction de  $(\sin\theta/\lambda)$ . Les deux autres termes, réel et imaginaire, sont des corrections de dispersion anormale et ne dépendent que de la longueur d'onde du faisceau incident. Ces données sont répertoriées dans les Tables Internationales de Cristallographie [Int 68].

#### 1.2.4 Elargissement des pics : longueurs de cohérence.

La loi de Bragg n'est strictement applicable que dans le cas d'un cristal parfait infini. Dans l'étude d'un cristal fini, les pics ne sont plus des pics de Dirac, ils ont une largeur finie, inversement proportionnelle au nombre de noeuds  $N_i$  suivant la direction  $a_i$ . D'autre part, le montage expérimental induit lui aussi un élargissement des pics. Il est parfois possible de séparer ces deux contributions ainsi que nous le verrons et il est alors possible d'estimer le volume de cristal sur lequel la diffraction est cohérente.

Il a été montré que la fonction de Laue associée à un cristal qui intervient dans le calcul de l'intensité diffusée (équation II.13) peut également se faire par l'ajustement du pic par une fonction de Gauss, avec un très bon accord quant à la largeur à mi-hauteur et l'aire sous le pic [Mic\_Th 95]. Les pics de diffraction mesurés ont été ajustés par une ou plusieurs fonctions de Gauss, chaque composante du pic étant alors caractérisée par sa hauteur, sa largeur à mi-hauteur et sa position.

Remarque : La simulation des pics de diffraction peut également se faire en utilisant une fonction de Lorentz. Dans notre cas, la simulation de certains pics expérimentaux (généralement, des *rocking curves*) était possible par une fonction de Lorentz aussi bien que par une fonction de Gauss. Cependant, certains pics ne pouvaient pas manifestement pas être simulés de façon satisfaisante par une (ou plusieurs) fonction(s) de Lorentz. Nous avons donc opté pour la forme gaussienne dans la simulation de tous les pics.

La longueur de cohérence,  $L$ , associée à chaque composante du pic de diffraction, de largeur  $\Delta Q$  dans l'espace réciproque, est ensuite déduite de la relation de Scherrer [Gui 64] :

$$\Delta\theta = \frac{K2\pi}{L} \quad (\text{Eq II.19})$$

où  $K$  est un facteur multiplicatif compris entre 0.8 et 1, selon la forme choisie pour l'ajustement. Dans le cas d'une fonction de Gauss, ce facteur est généralement supposé égal à 0.9. Il est en fait peu important d'en déterminer la valeur exacte puisque ce calcul reste approximatif et ne donne qu'un

ordre de grandeur. Cependant, les variations de la longueur de cohérence d'une même série d'échantillons est une indication révélatrice des modifications structurales et microstructurales.

La relation II.19 peut être appliquée aux largeurs des pics mesurés en  $\theta/2\theta$  et en *rocking curve* autour des pics de Bragg, en donnant des informations différentes, ainsi que nous le verrons.

**a) Longueur de cohérence le long de l'axe de croissance ( $L_{\perp}$ ).**

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en  $\theta/2\theta$  donne accès à la longueur de cohérence le long de l'axe de croissance ( $L_{\perp}$ ). En considérant la largeur à mi-hauteur du pic dans l'espace réciproque, on obtient par dérivation de la relation II.11 par rapport à  $\theta$  :

$$\Delta Q_{\theta/2\theta} = \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta \cdot \Delta\theta \quad (\text{Eq II.20})$$

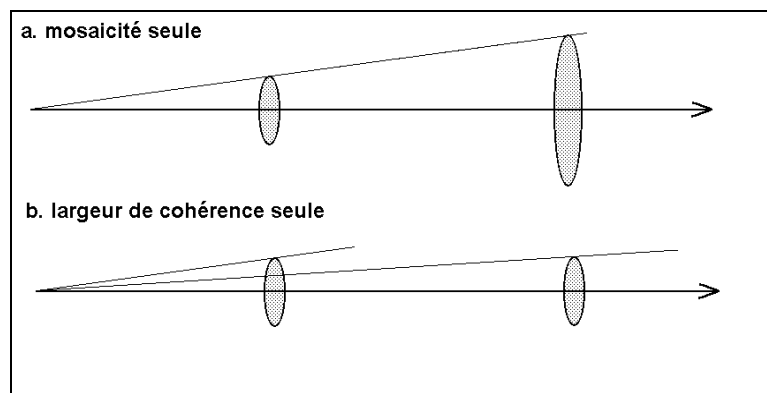
où  $\Delta\theta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. De sorte que, d'après la relation II.19 :

$$L_{\perp} = \frac{K\lambda}{2 \cos \theta \Delta\theta} \quad (\text{Eq II.21})$$

Pour un dépôt cohérent d'épaisseur connue, l'écart entre la longueur de cohérence  $L_{\perp}$  et l'épaisseur de la couche est donc l'indication de l'élargissement de la raie dû au montage expérimental lui-même.

**b) Longueur de cohérence dans le plan ( $L_{\parallel}$ ).**

Il est possible d'estimer la longueur de cohérence dans le plan  $L_{\parallel}$  dont l'information est contenue dans la largeur à mi-hauteur des pics de *rocking curve*. Dans le cas d'une couche dont l'arrangement cristallin n'est pas parfait, la largeur des pics est attribuable pour une part à une cohérence finie indiquant que la surface est composée de domaines cohérents séparés par des parois, mais ces domaines présentent également de légères désorientations entre eux. La distribution de cet angle de désorientation  $\alpha$ , également appelé mosaïcité, modifie également la largeur des pics. La figure II.4 schématise la variation avec le vecteur d'onde Q des largeurs de pic inhérentes à la longueur de cohérence et à la mosaïcité.



**Figure II.4 : Effets de la mosaïcité et de la longueur de cohérence sur la largeur des rocking curves.**

Ainsi que cela apparaît clairement sur la figure II.4, ces contributions sont séparables si l'on a mesuré la largeur de plusieurs pics de diffraction correspondant à plusieurs ordres de diffraction : la mosaïcité engendre une largeur de pic proportionnelle au carré du vecteur de diffusion dans l'espace réciproque, alors que la largeur de cohérence donne lieu à une largeur de pic constante, quel que soit le vecteur de diffusion. Le pic de diffraction en *rocking curve* est donc la convolution des deux gaussiennes dues à la cohérence et à la mosaïcité. Il est cependant possible d'estimer la largeur résultante en fonction des élargissements dus à la cohérence ( $\Delta Q_{\text{cohérence}}$ ) et à la mosaïcité ( $\Delta Q_{\text{mosaïcité}}$ ) en supposant que la convolution de ces deux gaussiennes résulte en l'addition des carrés de leur largeur, exprimées dans l'espace réciproque :

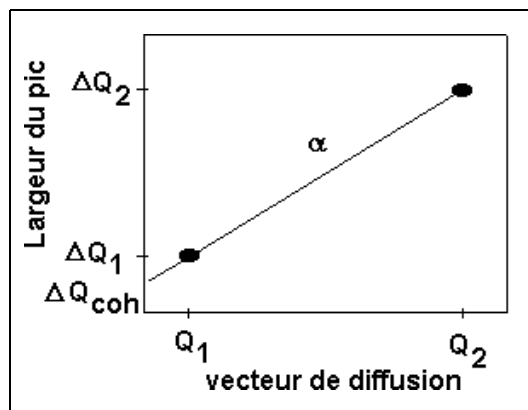
$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{mesuré}}^2 &= \Delta Q_{\text{cohérence}}^2 + \Delta Q_{\text{mosaïcité}}^2 \\ &= \Delta Q_{\text{cohérence}}^2 + (\alpha Q)^2 \end{aligned} \quad (\text{Eq II.22})$$

Dans nos couches, l'effet de la mosaïcité domine généralement nettement l'effet de la longueur de cohérence, il est donc possible d'appliquer une loi linéaire sans modification sensible sur le résultat du calcul :

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{mesuré}} &= \Delta Q_{\text{cohérence}} + \Delta Q_{\text{mosaïcité}} \\ &= \Delta Q_{\text{cohérence}} + \alpha Q \end{aligned} \quad (\text{Eq II.23})$$

en procédant de la façon suivante :

- on considère les pics de Bragg aux premier et deuxième ordres d'une même orientation (pics 002 et 004, par exemple) dont on détermine les largeurs dans l'espace réciproque :  $\Delta Q_{\text{mesuré}} = Q \cdot \Delta \omega$  où  $Q$  est la norme du vecteur de diffraction du pic et  $\Delta \omega$  est sa largeur à mi-hauteur.
- les points  $(Q, \Delta Q_{\text{mesuré}})$  définissent une droite dont la pente est la mosaïcité et l'extrapolation à l'origine ( $Q = 0$ ) est la largeur du pic liée à la cohérence  $\Delta Q_{\text{cohérence}}$  (figure II.5).



**Figure II.5 : Schématisation de la méthode appliquée pour séparer les contributions de la mosaïcité et de la longueur de cohérence à l'élargissement d'un pic de diffraction en *rocking curve*.**

### 1.2.5 Calcul de l'intensité intégrée.

La figure II.6 représente un pic de diffraction et le lieu des mesures en  $\theta/2\theta$  et en *rocking curve*. Comme il ne s'agit pas d'un pic de Dirac, l'intensité du pic est l'intégrale sous le pic et il faut donc prendre en compte ses largeurs dans les trois directions perpendiculaires.

L'intensité intégrée d'un pic de diffraction dont les largeurs à mi-hauteur sont  $\Delta Q_\theta$  en géométrie  $\theta/2\theta$  et  $\Delta Q_\omega$  en *rocking curve*, avec un nombre maximal N de coups par seconde, s'écrit :

$$I = N \cdot \Delta Q_\theta \cdot \Delta Q_\omega \quad (\text{Eq II.24})$$

On considère que l'intégration dans la troisième direction (équivalente à la *rocking curve* mais perpendiculairement au plan de diffraction) est effectuée expérimentalement du fait de la divergence du faisceau dans cette direction.

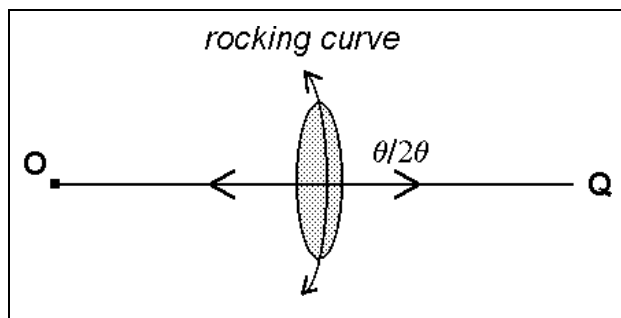


Figure II.6 : Schématisation d'un pic de diffraction et des mesures en  $\theta/2\theta$  et en *rocking curve*.

### 1.2.6 Corrections de Lorentz et de polarisation.

Pour pouvoir comparer l'intensité de pics dont les angles sont éloignés, il faut également prendre en considération l'aspect géométrique de la mesure [Gui 64, War 68].

Une première correction importante provient de la variation de quantité de matière avec laquelle interagit un faisceau incident de section constante, lorsque l'angle d'incidence change. En effet, l'intensité diffractée dépend du nombre d'atomes interagissant avec le faisceau incident. Or, la surface éclairée varie selon l'angle d'incidence  $\theta$  entre le faisceau et l'échantillon. Il faut tenir compte de cette différence de volume sondé et corriger la mesure :

$$I = I_{\text{mes}} \cdot \sin \theta \quad (\text{Eq II.25})$$

D'autre part, les simulations par des fonctions de Gauss des spectres de diffraction conduisent à des largeurs à mi-hauteur de pics exprimées en angle de diffraction. On exprime ces largeurs dans l'espace réciproque, c'est-à-dire en fonction du vecteur de diffraction, par les relations :

$$L_\omega = \frac{\Delta Q_\omega}{\sin \theta} \cdot \frac{\lambda}{4\pi} \quad \text{et} \quad L_{\theta/2\theta} = \frac{\Delta Q_{\theta/2\theta}}{\cos \theta} \cdot \frac{\lambda}{4\pi} \quad (\text{Eq II.26})$$

La prise en compte de ce facteur correctif, appelé facteur de Lorentz, conduit à l'expression :

$$I_L = I_{\text{mes}} \cdot \frac{\sin \theta \cdot \sin 2\theta}{2} \quad (\text{Eq II.27})$$

Le troisième aspect expérimental à considérer est la polarisation du faisceau incident. Selon le diffractomètre utilisé, la polarisation du faisceau incident est variable, car elle dépend de l'angle et du nombre de réflexions effectuées sur les cristaux constituant le monochromateur.

- si le faisceau incident monochromatique est non polarisé ou polarisé circulairement, l'intensité calculée précédemment se corrige de la façon suivante :

$$I_{LP} = I_L \cdot \frac{2}{1 + \cos^2(2\theta)} \quad (\text{Eq II.28}).$$

- si la polarisation du faisceau n'est pas totale, il faut en tenir compte. Les angles de réflexion  $\beta$  du faisceau sur le monochromateur est une cause de polarisation partielle :

$$I_{LP} = I_L \cdot \frac{1 + \cos^2(2\beta)}{1 + \cos^2(2\beta) \cos^2(2\theta)} \quad (\text{Eq II.29})$$

- un troisième cas est celui que nous avons rencontré lors de nos expériences au LURE. Le faisceau incident étant ici issu du rayonnement synchrotron, il est totalement polarisé perpendiculairement au plan de diffraction et le facteur de polarisation est égal à 1, quel que soit l'angle de diffraction. Seule la correction de Lorentz est alors à prendre en compte.

### 1.2.7 Facteur de Debye-Waller.

#### a) Effet de l'agitation thermique et des déplacements statiques.

Dès que la température de mesure n'est pas nulle, les noeuds du réseau que nous considérons sont des positions d'équilibre, autour desquelles les atomes vibrent. Leurs mouvements sont très rapides, mais ne peuvent être négligés par rapport à la période des rayons X. Ces mouvements engendrent une atténuation du facteur de diffusion atomique, d'autant plus importante que l'angle de diffraction est grand. Si on considère la moyenne quadratique de ces déplacements atomiques autour des noeuds,  $\langle u_T^2 \rangle$ , en les supposant isotropes, le facteur de diffusion atomique  $f$  est atténué exponentiellement avec  $\langle u_T^2 \rangle$  :

$$f \rightarrow f \cdot e^{-M_T} \text{ où } M_T = \frac{8\pi^2}{3} \langle u_T^2 \rangle \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 = B_T \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{Eq II.30})$$

A ce facteur d'atténuation dynamique dû aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre s'ajoute le facteur d'atténuation  $M'$  provenant des déplacements statiques des atomes par rapport aux sites du réseau, du fait des différences de taille entre atomes d'espèces chimiques différentes par exemple. L'intensité de diffraction est ainsi diminuée du facteur de Debye-Waller total :

$$D = e^{-2(M_T + M')} \quad (\text{Eq II.31})$$

**b) Détermination expérimentale du facteur de Debye-Waller.**

Nous n'avons pas trouvé trace d'études des effets thermiques dans les alliages en couches minces de CoPt tels que les nôtres. Nous avons donc déterminé les facteurs d'atténuation des pics fondamentaux et des pics de surstructure selon la méthode de Berg et Cohen [Berg 72] qui est basée sur la mesure d'un grand nombre d'ordres de diffraction, tant pour les raies de surstructure que pour les raies fondamentales.

Nous avons vu que l'intensité diffractée par le cristal est :  $I = K.F^2$  où  $K$  est le facteur de proportionnalité entre l'intensité intégrée et le carré du facteur de structure. En considérant le facteur de correction de Lorentz-polarisation (LP) et le facteur d'atténuation de Debye-Waller total ( $M = M_T + M'$ ) à apporter à la mesure et en prenant la racine de cette équation, nous avons :

$$\sqrt{\frac{I}{LP}} = \sqrt{K} \cdot F \cdot e^{-M} \Leftrightarrow \frac{1}{F} \sqrt{\frac{I}{LP}} = \sqrt{K} \cdot e^{-M} \quad (\text{Eq II.32})$$

Il est possible de déterminer les facteurs  $B_F$  et  $B_S$  en considérant le logarithme népérien de cette expression et en l'appliquant d'une part aux pics fondamentaux et d'autre part aux pics de surstructure :

$$\ln\left(\frac{1}{4f} \sqrt{\frac{I_F}{LP}}\right) = \ln(\sqrt{K}) - M_F \Leftrightarrow \ln\left(\frac{1}{4f} \sqrt{\frac{I_F}{LP}}\right) = \frac{1}{2} \ln(K) - B_F \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$$

(Eq II.33)

$$\ln\left(\frac{1}{2 \cdot \Delta f} \sqrt{\frac{I_S}{LP}}\right) = \ln(\sqrt{K}) - M_S \Leftrightarrow \ln\left(\frac{1}{2 \cdot \Delta f} \sqrt{\frac{I_S}{LP}}\right) = \frac{1}{2} \ln(K) - B_S \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$$

Les termes logarithmiques de ces expressions peuvent être calculés à partir des données expérimentales, de sorte que si on les reporte en fonction de  $(\sin\theta/\lambda)^2$ , on obtient des droites dont les pentes sont respectivement les facteurs d'atténuation de Debye-Waller des pics fondamentaux et de surstructure,  $B_F$  et  $B_S$ . Ces graphes permettent également la détermination du paramètre d'ordre à longue distance puisque la différence d'ordonnée à l'origine est égale à  $\ln(\eta)$ .

Notons que la pente est ici le facteur de Debye-Waller global c'est-à-dire la somme des contributions statiques et dynamiques. Pour avoir accès à  $B_T$  de façon isolée (et pouvoir ainsi calculer la moyenne quadratique des vibrations thermiques  $\langle u_T^2 \rangle$ ), il faut pouvoir faire la mesure dans le cas d'un cristal parfaitement équiautomique, ordonné et sans défauts de sorte que le terme  $M'$  soit nul.

**Lors de l'exposé des résultats, sauf indication contraire dans le texte, lorsque l'intensité d'un pic est évoquée, il s'agit de son intensité intégrée et corrigée du facteur de Lorentz, du facteur de polarisation s'il y a lieu, du facteur d'atténuation de Debye-Waller, ainsi que du facteur de structure.**

### 1.3. MONTAGES EXPERIMENTAUX.

Les études par diffraction de rayons X ont essentiellement été faites à l'IPCMS sur deux diffractomètres offrant des possibilités complémentaires. Nous avons également effectué des mesures au LURE, sur la ligne DCI-W22.

Cette section évoque les principales propriétés de ces trois dispositifs de mesure. Je n'aborderai pas ici tous les détails techniques de ces montages, ces aspects étant explicités ailleurs [Pier\_Th 88, Mic\_Th 95, Gui 64].

#### 1.3.1 Le diffractomètre HRXRD.

Ce diffractomètre à haute résolution construit par Philips (High Resolution X-Ray Diffractometer) (figure II.7) est conçu pour l'étude des super-réseaux de semi-conducteurs de très bonne qualité cristalline, ce qui explique que les réglages du faisceau incident et du goniomètre puissent être faits avec une grande finesse. Nous l'avons utilisé pour les mesures de réflexion aux petits angles et la mesure des taches de diffraction du premier ordre.

La source utilisée est un tube scellé à anticathode de cuivre. Il ne s'agit donc pas d'une source monochromatique puisque au rayonnement  $K\alpha_1$  (0.154059 nm) vient s'ajouter la raie  $K\alpha_2$  d'intensité environ deux fois moindre, ainsi que la raie  $K\alpha$  et un bruit de fond. Sans entrer dans les détails [Mic\_Th 95] sur le principe de ce dispositif, disons simplement qu'un monochromateur à quatre cristaux permet d'obtenir un faisceau monochromatique de très faible divergence. Une fente d'entrée rectangulaire placée après le monochromateur permet ensuite de déterminer la forme géométrique du faisceau incident. Les dimensions de cette fente sont de 1.5 mm de large pour 8 mm de haut.

Le porte-échantillon possède trois degrés de liberté en translation (X, Y, Z) et trois degrés de liberté en rotation ( $\omega$ ,  $\theta$ ,  $\Phi$ ). Les translations X et Y permettent de sélectionner la zone analysée de l'échantillon, alors que la translation Z permet d'avancer de façon précise, grâce à une vis micrométrique l'ensemble du porte-objet de sorte que la surface de l'échantillon se trouve au centre du goniomètre. Les axes de rotation permettent de choisir une direction particulière de la surface (rotation R [ - 179 ° ; + 179 ° ] autour de la normale à l'échantillon, de corriger un éventuel défaut de parallélisme entre le porte-échantillon et la surface étudiée (rotation  $\Phi$  [ - 5 ° ; + 5 ° ] autour de l'axe horizontal contenu dans la surface de l'échantillon) et de faire l'acquisition des spectres de diffraction (rotation  $\omega$  [ 0 ° ; 170 ° ] contrôlée par un moteur pas à pas ayant un pas minimum de 0.00025 ° dans le plan horizontal de diffraction déterminé par la source, le détecteur et le centre de l'échantillon).

L'étage de détection consiste en un compteur proportionnel, dont le seuil de saturation est de 450 000 coups par seconde. Le détecteur se déplace dans le plan horizontal autour du même axe que le mouvement  $\omega$ , sa position est définie par son angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. Une fente rectangulaire limite le faisceau ; sa largeur est choisie en faisant un compromis entre la résolution expérimentale et l'intensité mesurée.

### **1.3.2 Le diffractomètre Siemens 500.**

Ce diffractomètre est schématisé sur la figure II.8. Il utilise l'émission  $\text{CoK}\alpha$  (0.17889 nm) et son flux est plus important que celui du HRXRD, ce qui nous a permis d'étudier les pics de Bragg de premier et deuxième ordre des différentes orientations de grains.

Le faisceau incident n'est pas totalement polarisé (un monochromateur à cristal unique et courbe focalise le faisceau au niveau de l'entrée du détecteur). Le facteur de polarisation est ici plus important, le facteur de correction  $\cos(2\beta)$  vaut 0.734 (Equation II.29).

### **1.3.3 Diffractomètre de la ligne W22 de DCI.**

Afin de déterminer expérimentalement les facteurs de Debye-Waller des couches de CoPt, il est nécessaire d'avoir accès à un grand nombre d'ordres de diffraction ainsi que nous l'avons exposé dans le chapitre précédent. Nous avons donc également effectué des mesures au LURE (ligne W22 sur l'anneau DCI avec E.Elkaïm et J.-P. Lauriat) où nous pouvions accéder à une longueur d'onde plus petite, grâce à l'intensité du faisceau blanc du rayonnement synchrotron.

Nous avons choisi de travailler avec une longueur d'onde ( $\lambda = 0.0698$  nm, c'est-à-dire une énergie de 18 000 eV. Cette longueur d'onde nous a permis de mesurer les raies fondamentales jusqu'à l'ordre 8 et les raies de surstructure jusqu'à l'ordre 7.

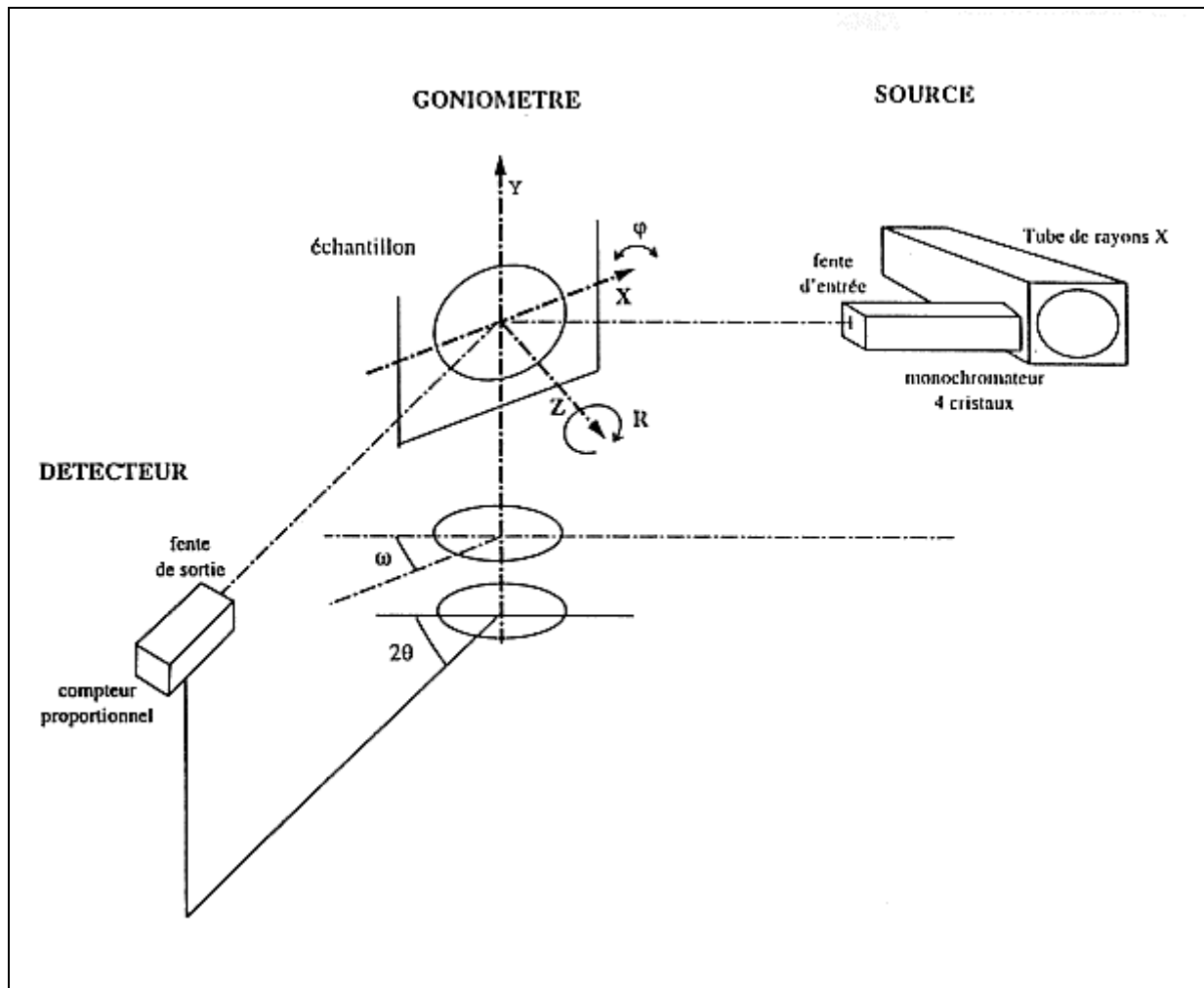


Figure II.7 : Schéma du diffractomètre HR-XRD

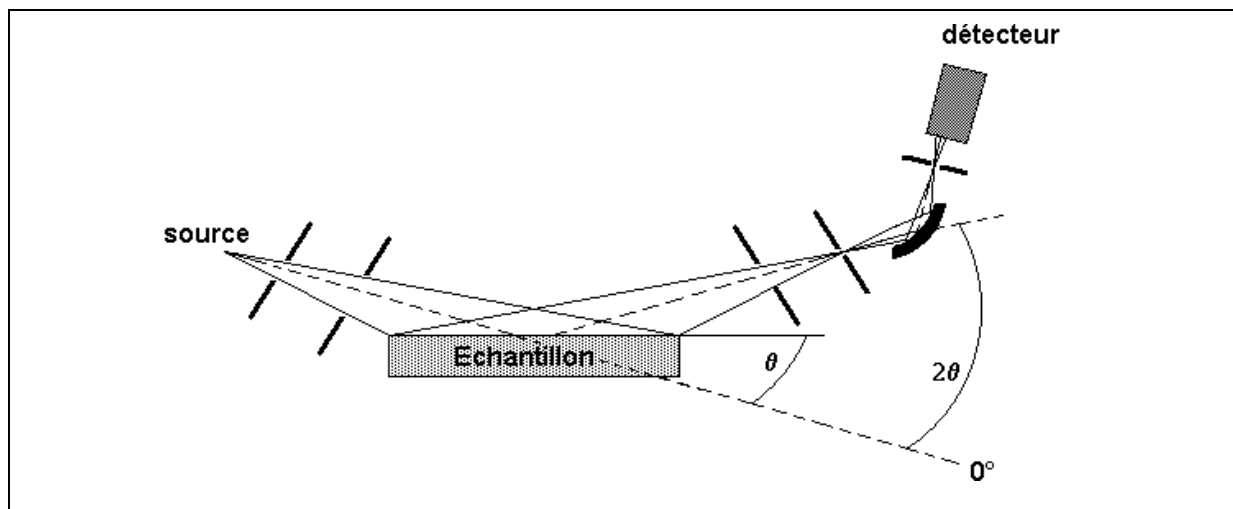


Figure II.8 : Schéma du diffractomètre Siemens 500.

## 1.4. RESULTATS.

L'exposé des résultats obtenus par diffraction de rayons X comporte cinq parties. Les épaisseurs et les rugosités des différentes couches (MgO, Pt, CoPt et Ru), déduites des mesures de réflectivité, seront tout d'abord exposées (4.1). Puis je présenterai les résultats de diffraction de rayons X sur la texture des couches (4.2), les structures de la couche tampon de platine (4.3) et de la couche d'alliage (4.4). La dernière section (4.5) est consacrée à la détermination du paramètre d'ordre à longue distance le long de la direction de croissance [002], j'y mentionnerai également l'apparition de l'ordre dans la direction [111].

### 1.4.1 Mesure des épaisseurs par réflectivité.

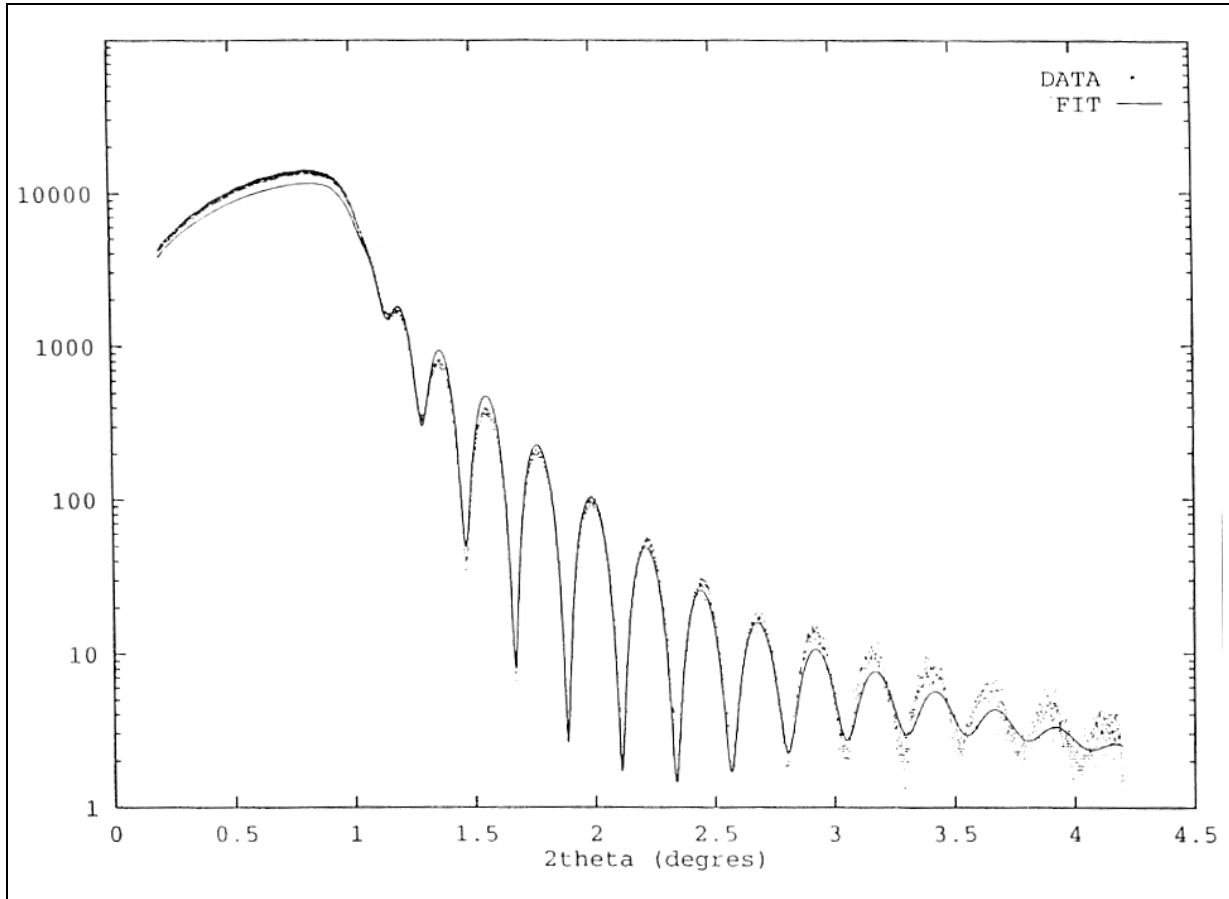
Nous avons tout d'abord déterminé les épaisseurs de platine et d'alliage cobalt - platine par réflectivité de rayons X. Cette information est intéressante en elle-même, mais elle est également nécessaire au dépouillement rigoureux des spectres de diffraction de rayons X aux grands angles, ainsi que nous le verrons lors des calculs de longueurs de cohérence.

Ces mesures ont été faites sur la plupart des échantillons des deux séries sur le diffractomètre HR-XRD du laboratoire. La simulation des spectres de réflectivité (franges de Kiessig) a été faite par le programme SAF décrit plus haut. Notre système étant composé de trois couches superposées (Pt, CoPt et Ru) sur un substrat (MgO), avec des épaisseurs relativement faibles, cette simulation donne accès aux différentes épaisseurs, mais les rugosités des couches qui figurent dans les paramètres de simulation doivent être considérées comme des ordres de grandeur.

Un spectre de franges de Kiessig et son ajustement sont présentés sur la figure II.9, pour l'échantillon CoPt déposé à 410 °C. L'accord entre le spectre expérimental et la simulation est très bonne pour la plupart des échantillons. Un décalage dans l'intensité des oscillations est cependant parfois observé aux angles les plus grands, traduisant une intensité diffuse persistant aux grands angles. Lorsqu'il y avait un décalage d'intensité aux grands angles, la cohérence entre expérience et simulation dans la région des angles de diffraction les plus faibles a été privilégiée.

Ces mesures indiquent que les épaisseurs des dépôts sont toujours plus faibles que celles indiquées lors de l'élaboration des échantillons par les balances à quartz (tableau II.2). Cette différence est due à un problème d'étalonnage des quartz. Ces échantillons ont été préparés avec un jeu de nouveaux canons à électrons dont les vitesses d'évaporation n'avaient pas été calibrées. L'écart par rapport à l'épaisseur nominale est plus grand pour la deuxième série que pour la première, car pour la première série, il avait été tenu compte d'un facteur de correction de 20%, qui n'a pas été pris en compte lors de la préparation de la deuxième série. En fait, pour ces canons, c'est un facteur de correction de 40% qu'il faudrait appliquer. Les rugosités restent sensiblement constantes d'un échantillon à l'autre et sont toutes inférieures au nanomètre (tableau II.3). La mesure de la rugosité de certains échantillons par microscopie à force atomique conduit à des valeurs comparables (0.4 - 0.8 nm).

Remarque : lors de la simulation, les densités électroniques et l'absorption linéaire des différentes couches sont fixées d'après les valeurs calculées en fonction des compositions nominales. Les ajustements ayant pu être faits de façon tout à fait satisfaisante avec ces valeurs, les compositions des échantillons déposés sont sans doute très proches des compositions nominales.



**Figure II.9 : Spectre de réflectivité de l'échantillon déposé à 300 °C et sa simulation par le programme SAF.**

Echantillons	Pt	CoPt
<b>SERIE 1 :</b>		
épaisseurs nominales	10	50
épaisseurs mesurées (56% at.Pt)	8.8	36.9
<b>SERIE 2 :</b>		
épaisseurs nominales	5	50
épaisseurs mesurées (410 °C)	4.3	29.1
(300 °C)	3.3	28.1
(205 °C)	3.1	28.9

**Tableau II.2 : Epaisseurs (nm) de la couche tampon de platine et du film d'alliage CoPt déterminées par mesure de réflectivité.**

	MgO	Pt	CoPt	Ru
Rugosité (nm)	0.3 - 0.5	0.7 - 0.8	0.6 - 0.8	0.2 - 0.4

**Tableau II.3 : Rugosités typiques des différentes couches déduites des mesures de réflectivité.**

#### 1.4.2 Directions de croissance : texture.

Les diagrammes de diffraction de rayons X montrent que les couches tampon et les couches d'alliage de cobalt-platine de la plupart des échantillons présentent deux orientations de croissance. L'axe de croissance [002] est un axe privilégié, mais on observe également des grains orientés selon l'axe [111] pour certains échantillons, tant pour la couche tampon que pour la couche d'alliage (figure II.10).

Pour refléter l'existence des différents axes de croissance et la proportion relative des différentes orientations, que ce soit pour la couche tampon ou pour la couche d'alliage, nous introduirons la notion de "texture". La texture est définie ici comme le rapport entre l'intensité du pic de diffraction correspondant aux grains [002] et la somme des intensités des grains [002] et [111]. Une valeur de 1 pour la texture signifie donc que la croissance est totalement orientée selon l'axe [002], c'est-à-dire parfaite.

$$\text{texture} \equiv \frac{I_{002}}{I_{002} + I_{111}} \quad (\text{Eq II.34})$$

Nous avons calculé la texture de chaque couche tampon à partir des intensités intégrées et corrigées du facteur de Lorentz-polarisation des pics de diffraction de premier ordre 002 et 111, c'est-à-dire en considérant les raies  $\theta/2\theta$  et *rocking curve* obtenues pour chaque axe de croissance, [002] et [111]. Ce calcul a été fait à partir des intensités non corrigées du facteur de Debye-Waller, car nous n'avons pu le mesurer pour les pics de la famille (111). Cependant, la proximité des pics de premier ordre 002 ( $\theta = 28^\circ$ ) et 111 ( $\theta = 24^\circ$ ) signifie que l'atténuation de Debye-Waller influence de façon similaire l'intensité de ces deux pics, son effet sur la texture (qui est un rapport d'intensités) est donc négligeable.

Le calcul de la texture peut, bien sûr, être fait de façon analogue sur les pics de diffraction du deuxième ordre. Cependant, l'atténuation de l'intensité alliée à la proximité des pics de platine, de substrat et d'alliage rend l'ajustement moins précis et entache le calcul de la texture d'une incertitude souvent importante. Nous n'y ferons donc pas référence ici ; leur valeur a néanmoins permis de confirmer le calcul fait sur le premier ordre de diffraction.

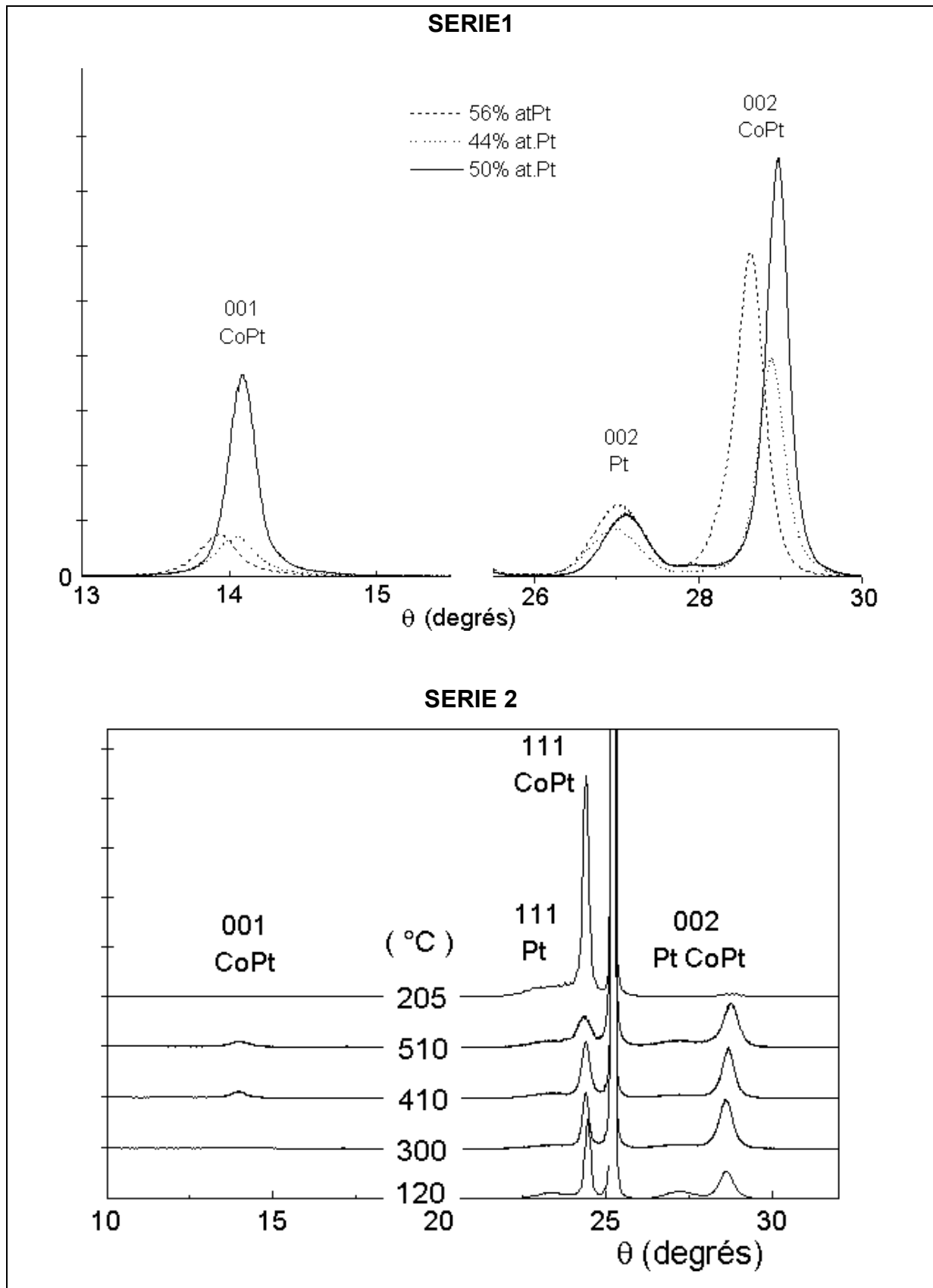


Figure II.10 : Spectres de diffraction  $\theta/2\theta$  des différents échantillons.

### a) Texture de la couche tampon de platine.

Intéressons-nous tout d'abord à la qualité structurale de la couche tampon. Quand on compare les résultats obtenus pour les deux séries d'échantillons (figure II.11), il apparaît d'emblée une nette différence de qualité globale des couches de platine entre les deux séries. L'orientation [002] est très majoritaire (98.4% en moyenne) dans les couches de 10 nm d'épaisseur nominale mais ne représente que 69% dans les couches de 5 nm d'épaisseur nominale, exceptée la couche tampon 4, dont la texture majoritairement [111] reflète vraisemblablement un état de surface du substrat ne favorisant pas l'épitaxie, pour raison de propreté, de défauts ponctuels ou de stœchiométrie de surface. Il est à noter que les couches de platine de la deuxième série ont subi un recuit de 60h à 350°C. Ce recuit a peut-être amélioré leur texture initiale, mais ne leur a toutefois pas permis d'atteindre la texture obtenue dans les couches tampon de la première série.

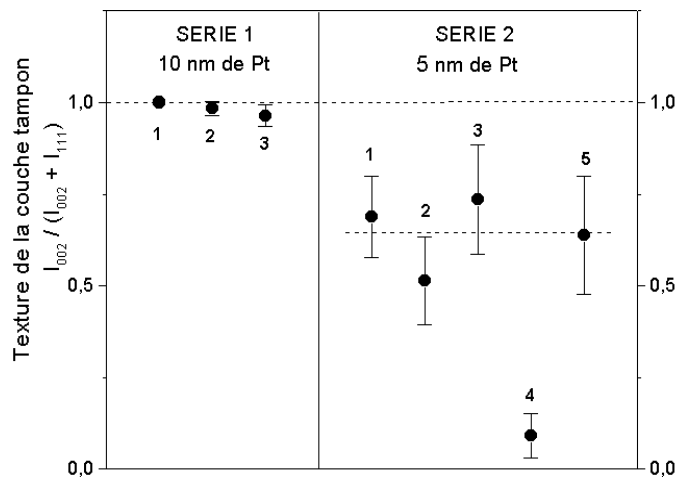


Figure II.11 : Texture des couches tampon de platine

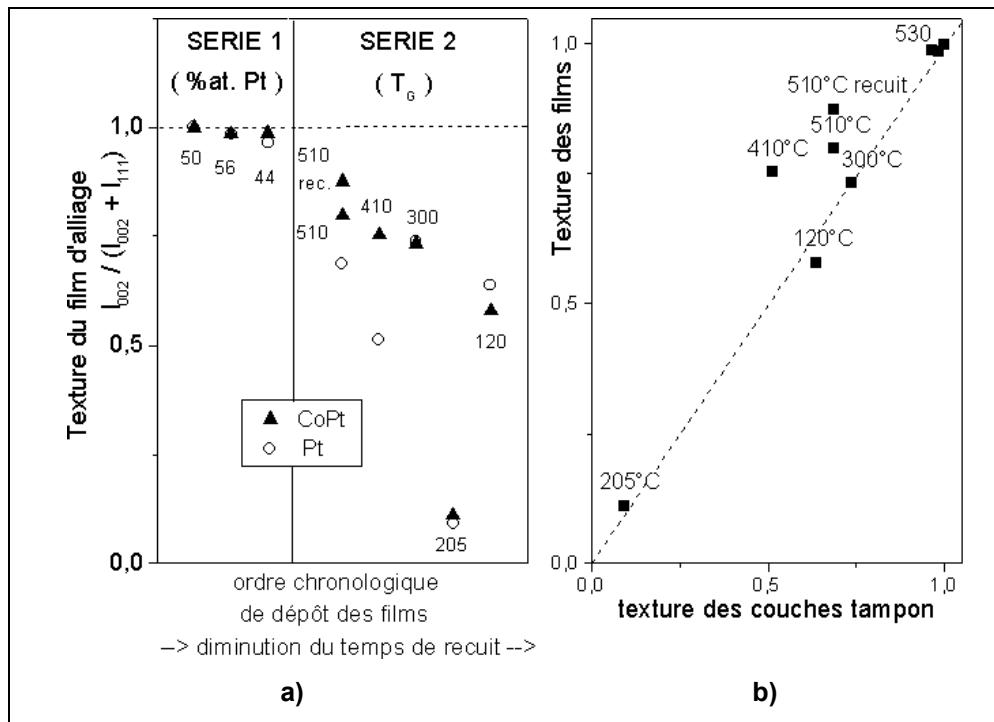
La grande différence de qualité structurale entre les deux séries semble, a priori, directement liée à la différence d'épaisseur de platine déposée : la texture serait d'autant plus élevée que l'épaisseur de platine est importante. L'origine de cet effet peut être une influence décroissante du désaccord de maille entre le MgO et le platine au cours du dépôt : la croissance serait de moins en moins contrainte et donc plus encline à être épitaxiale. Cette explication n'est pas suffisante même si on suppose que les 5 nm supplémentaires sont totalement orientés selon l'axe [002] : la texture moyenne de cette couche tampon imaginaire composée de 5 nm de Pt texturés à 70% et 5 nm de Pt texturés à 100% ne serait toujours que de 85%. La texture des premières couches déposées est donc, elle aussi, meilleure lors de dépôts épais, ce qui laisse penser que les premières couches évoluent pendant le dépôt ultérieur. Le dépôt de 10 nm de platine a nécessité un temps double de celui nécessaire au dépôt de la couche de 5 nm, le flux de platine étant le même pour les deux séries. Or, cette différence de temps de dépôt correspond à un recuit plus long du platine déjà déposé. Ce recuit, à la température de 970 K, joue donc un rôle important sur la qualité cristalline. Le facteur déterminant n'est pas tant l'épaisseur elle-même que le temps nécessaire au dépôt de cette épaisseur, ainsi que la température de dépôt, c'est-à-dire la vitesse de diffusion des atomes au cours du dépôt.

### b) Texture de la couche d'alliage.

La structure  $L1_0$  que l'on souhaite obtenir pour la couche d'alliage nécessite, avant toute chose, de parvenir à une croissance majoritaire selon l'axe [002], c'est-à-dire l'axe tétragonal. Dans la croissance épitaxiale, cela revient à privilégier la croissance du variant pour lequel les paramètres de maille dans le plan sont plus grands que le paramètre de maille dans la direction de croissance, puisque l'on minimise ainsi le coût de l'énergie élastique. Sur les échantillons pour lesquels nous avons pu séparer les contributions des variants [100] et [010] de celle du variant [001] (c'est-à-dire les échantillons les plus ordonnés), nous trouvons une forte prédominance du variant [001], qui représente 98% du volume. Nos échantillons, quand ils sont ordonnés, sont donc bien monovariants.

La figure II.12a représente les textures des couches d'alliage, ainsi que les textures des couches tampon sur lesquelles elles ont été déposées. Pour chaque échantillon, la texture de l'alliage est très proche de celle de la couche tampon. On observe, néanmoins, une amélioration de la qualité du film par rapport à la couche tampon (figure II.12b) quand la température de croissance de la couche d'alliage est supérieure à 400°C.

Cependant, l'amélioration de la texture de la couche déposée à 510°C semble faible comparée à celle observée sur l'alliage déposé à 410°C. Ce film a une épaisseur moitié de celle des autres échantillons et nous avons suggéré précédemment que l'épaisseur déposée peut jouer un rôle important, non pas en temps que quantité de matière, mais en temps que durée de dépôt (et donc de recuit). Le recuit *ex situ* de cet échantillon nous a permis de confirmer l'effet du recuit sur la texture : après recuit, on note une amélioration sensible de la texture, qui passe de 80 % à environ 88%.



**Figure II.12 : a) Textures des couches d'alliage.  
b) Corrélation entre les textures du film et de la couche tampon de Pt.**

**CONCLUSIONS CONCERNANT L'ORIENTATION DE CROISSANCE.**

- Le **temps de dépôt** auquel correspond l'**épaisseur de la couche tampon** joue un rôle important : l'obtention d'un film d'alliage très majoritairement (002) nécessite une couche tampon dont l'épaisseur soit au moins de 10 nm, pour une température de dépôt de 700 °C (970 K) et un flux de Pt de 0.006 nm.s<sup>-1</sup>.
- Au delà d'une **température de dépôt** de 400 °C (680 K), la texture **de l'alliage** s'améliore nettement par rapport à celle de la couche tampon. Elle s'améliore également avec le temps de dépôt, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche.

### 1.4.3 LA COUCHE TAMPON DE PLATINE.

Ainsi que nous l'avons vu, la structure de la couche tampon est déterminante pour celle de la couche d'alliage. Une étude détaillée de la structure des couches tampon a donc été faite.

#### a) Longueurs de cohérence le long de l'axe de croissance.

Les longueurs de cohérence des couches tampon selon l'axe de croissance ( $L_{\perp}^{Pt}$ ) sont calculées à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction  $\theta/2\theta$  du platine, selon la relation de Scherrer (Eq II.21). Lorsqu'une orientation de croissance présente des pics de diffraction du second ordre assez intenses par rapport au bruit pour que les longueurs de cohérence qui en sont déduites aient des incertitudes raisonnables, nous avons calculé la valeur moyenne sur les deux ordres, ainsi que l'incertitude sur ces longueurs de cohérence (figure II.13).

L'ordre de grandeur des longueurs de cohérence perpendiculaires est de  $\approx 9$  nm pour la série 1 et  $\approx 5$  nm pour la série 2. Les longueurs de cohérence perpendiculaires des grains [111] (lorsque ceux-ci sont présents en proportion suffisante) sont similaires à celles des grains [002].

Les longueurs de cohérence de la couche tampon le long de l'axe de croissance sont très proches des épaisseurs de platine déposées déduites des mesures de réflectivité. L'élargissement des pics dû au montage expérimental est donc très faible par rapport à la largeur caractéristique des pics de diffraction  $\theta/2\theta$ , ce qui est d'ailleurs confirmé par le pic du substrat qui est très fin (largeur à mi-hauteur  $\approx 0.06^\circ$ ). Nous avons donc négligé cet élargissement lors des analyses ultérieures des pics de diffraction.

### b) Paramètres de maille le long de l'axe de croissance.

Les paramètres de maille du platine, déduits de la position des pics de diffraction 002 et 111 du platine sont comparés au paramètre de maille du platine massif (0.3924 nm) sur la figure II.14. Les grains [111] présentent un paramètre de maille le long de l'axe de croissance relativement proche du paramètre de maille du platine massif, alors que les grains [002] ont un paramètre de maille le long de l'axe de croissance supérieur à celui du platine massif. La mesure des paramètres dans le plan et hors du plan sur une carte d'intensité diffractée autour des pics 113 et  $\bar{1}\bar{1}3$  (annexe A1) a confirmé que le platine de la couche tampon est contraint dans ces grains : le paramètre de maille dans le plan est inférieur au paramètre de maille du platine massif. La croissance selon la direction [002] représente un dépôt épitaxial (14 mailles de Pt / 13 mailles de MgO) induisant une contrainte du platine dans le plan, contrairement à la croissance selon la direction [111].

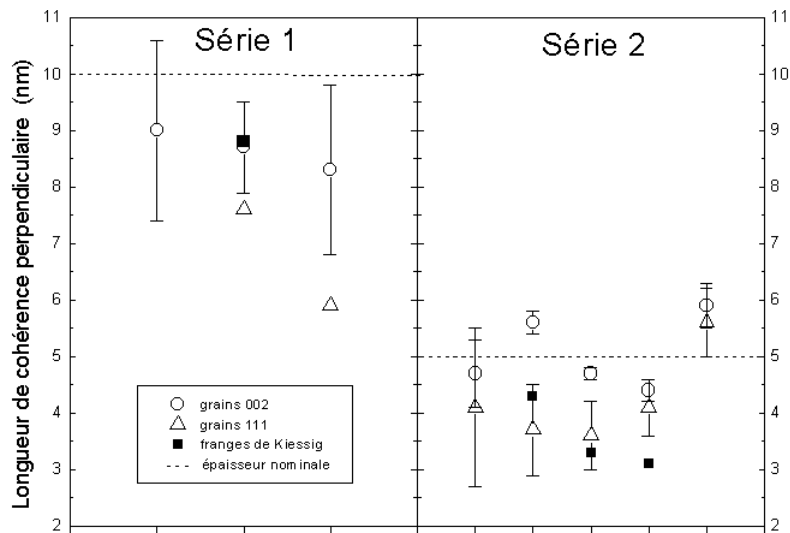


Figure II.13 : Longueurs de cohérence des couches tampon de platine le long de l'axe de croissance.

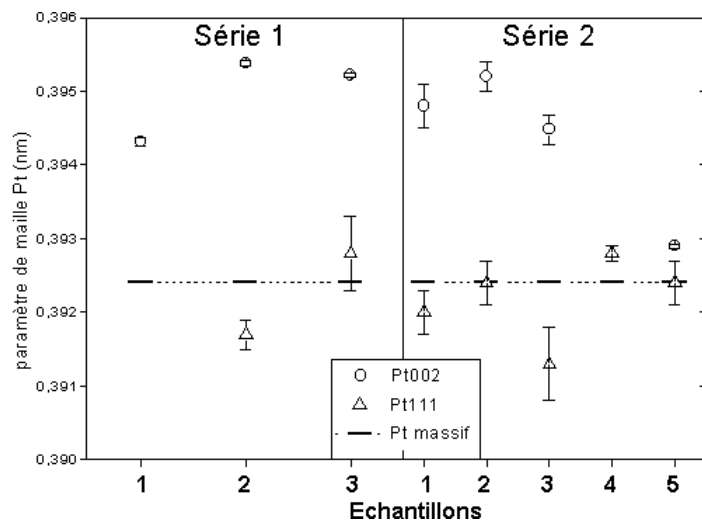


Figure II.14 : Paramètres de maille du platine le long de l'axe de croissance.

### c) Longueurs de cohérence dans le plan, mosaïcité.

Les caractéristiques dans le plan des différents grains sont accessibles grâce à la mesure des largeurs des *rocking curves* qui sont faites autour de chaque pic de Bragg, d'après la relation II.23. Mais la largeur d'un pic de *rocking curve* traduit à la fois la longueur de cohérence dans le plan et la mosaïcité du grain, ainsi que nous l'avons explicité au paragraphe (2.4). L'une et l'autre ne peuvent donc être déduites qu'à partir de la mesure des *rocking curves* à plusieurs ordres de diffraction. Nous avons considéré les pics de diffraction 002 et 004 d'une part, et 111 et 222 d'autre part.

Ce traitement simultané des pics de diffraction d'ordre différent nécessite ici une précision. Les spectres de diffraction  $\theta/2\theta$  du platine sont tous ajustés par une seule gaussienne, ce qui traduit ainsi une distance caractéristique unique le long de l'axe de croissance. Mais les *rocking curve* autour des pics de Bragg du premier ordre sont toutes une superposition de deux pics, l'un étroit et intense et l'autre plus large mais d'intensité plus faible. Quant aux raies de *rocking curve* du deuxième ordre, du fait de la forte atténuation du signal, la décomposition est souvent plus délicate à effectuer.

Nous avons adopté la démarche suivante :

→ Si les *rocking curves* sont une superposition de deux pics, tant au premier qu'au second ordre (figure II.15a) : ces pics sont la signature de grains de longueurs de cohérence dans le plan différentes. On traite alors séparément les deux pics les plus étroits et les deux pics les plus larges.

→ Si le pic du second ordre est trop faible ou trop bruité pour être décomposé de façon raisonnable en deux pics (figure II.15b) : on considère que le pic présent au second ordre correspond au pic du premier ordre de plus grande intensité. On ne traite que le pic de second ordre et le pic le plus intense du premier ordre.

D'autre part, lorsque les pics de premier et second ordre ont des largeurs trop proches en  $\Delta\omega$ , il devient impossible d'en déduire une longueur de cohérence étant données les incertitudes de mesure, de sorte que seule la mosaïcité peut alors être déterminée (Equation II.23).

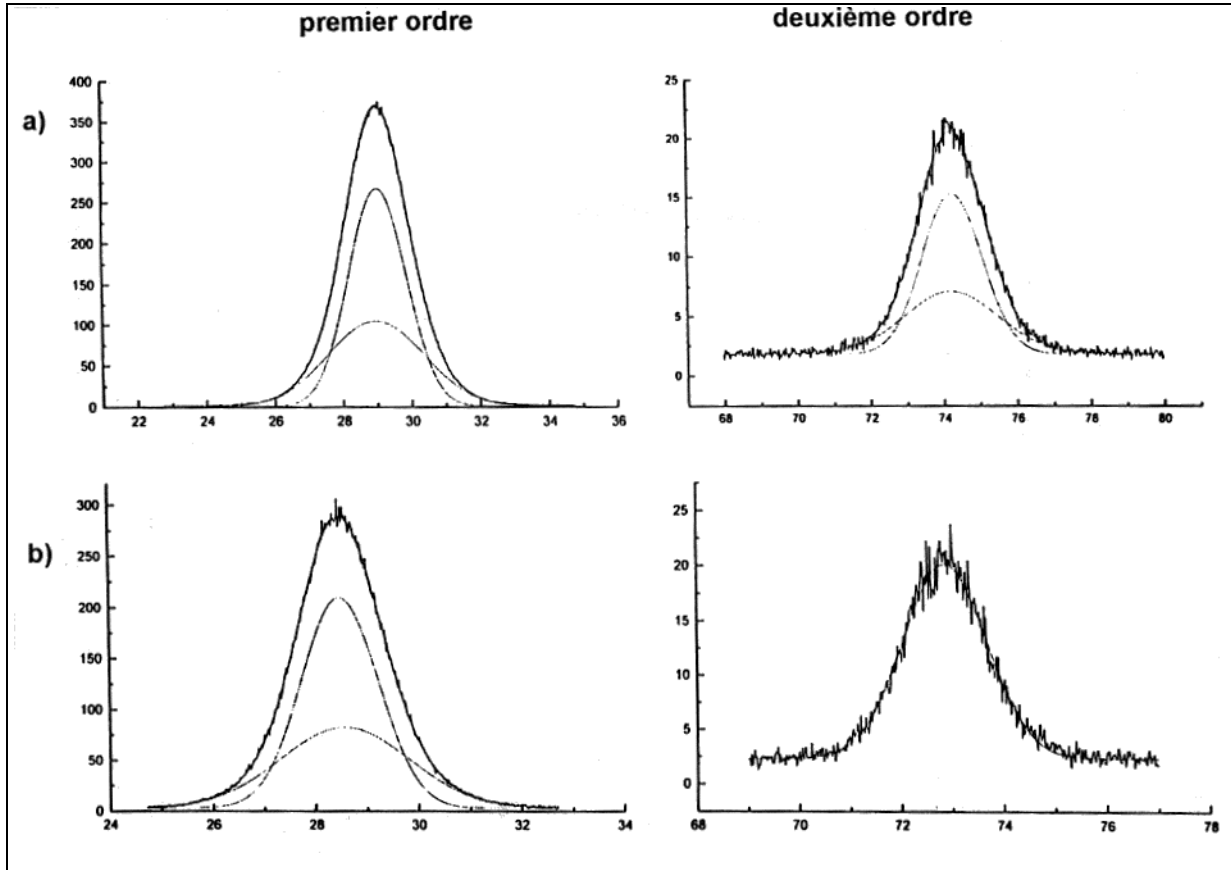
#### Longueurs de cohérence.

Pour la couche tampon de platine, les longueurs de cohérence dans le plan n'ont pu être déterminées que dans quelques cas. Pour en donner un ordre de grandeur, les résultats concernant l'orientation [002] montrent la présence de deux tailles de grains (dans le plan) dans chacune des séries qui sont plus grandes pour la première série (88 nm et 37 nm) que pour la deuxième (43 nm et 16 nm).

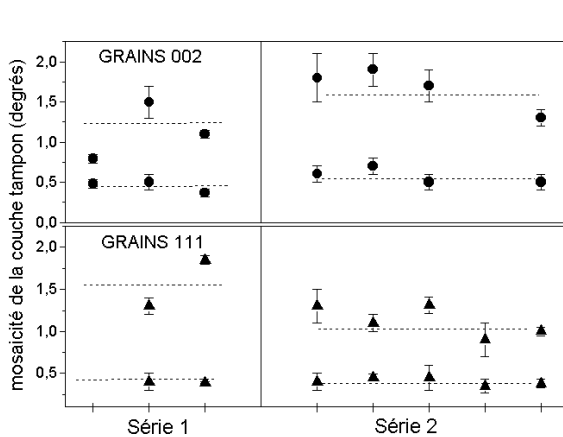
#### Mosaïcités.

Les mosaïcités, par contre, ont pu être déduites de façon fiable pour l'ensemble des échantillons. Ces résultats sont représentés sur la figure II.16. Il apparaît clairement deux mosaïcités distinctes pour chacune des orientations de grains : les faibles désorientations comprises entre 0.4 et 0.6°, qui sont vraisemblablement attribuables aux grains les plus étendus, et celles comprises entre 1 et 1.5° pour la direction [111] et entre 1.5° et 2° pour l'axe [002], sans doute engendrées par des grains plus petits.

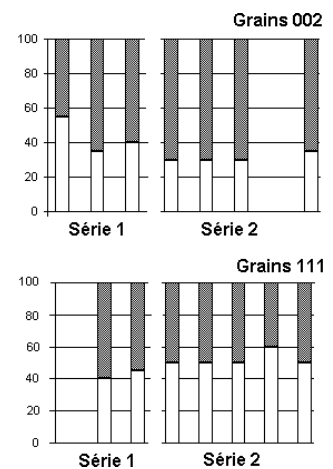
Par ailleurs, les intensités respectives des différents pics de diffraction (figure II.17) indiquent que la proportion de grands grains [002] est un peu plus importante dans la première série (40%) que dans la deuxième (30%) et que le Pt[111], dans la deuxième série, est constitué pour moitié de grands grains.



**Figure II.15 : Exemples de pics de diffraction en rocking curve :**  
**a) superposition distincte de deux pics au premier et deuxième ordre**  
**b) superposition distincte de deux pics au premier ordre mais pas au deuxième ordre.**



**Figure II.16 : Mosaïcité de la couche de Pt**  
 (dans l'ordre chronologique de dépôt des couches d'alliage).



**Figure II.17 : Fraction volumique des petits (■) et des grands (°) grains.**

### CONCLUSIONS CONCERNANT LA COUCHE TAMPON DE PLATINE :

- présence de **deux axes de croissance** : [002] et [111].
- **nette prépondérance de la croissance [002]** (98.8% pour les épaisseurs de dépôt de 10 nm et 71% dans les dépôts moins épais).
- longueurs de cohérence le long de l'axe de croissance du même ordre de grandeur que l'épaisseur déposée.
- longueurs de cohérence dans le plan et mosaïcités : **présence de deux tailles de grains** (typiquement 30 nm et 70 nm), avec une désorientation plus importante pour les petits grains.
- accroissement du paramètre de maille du platine le long de l'axe de croissance [002] (+ 0.7% par rapport au paramètre de maille du Pt massif).

#### 1.4.4 COUCHES D'ALLIAGES.

Après avoir exposé les informations données par les largeurs des pics de diffraction sur la microstructure (longueurs de cohérence perpendiculaire et dans le plan, mosaïcité), j'aborderai la détermination des paramètres de réseau à partir de la position des raies, puis celle des paramètres d'ordre à longue distance à partir des intensités relatives des pics.

##### a) Longueurs de cohérence et mosaïcité.

###### Longueurs de cohérence perpendiculaire.

Contrairement au pic de diffraction  $\theta/2\theta$  du platine, le pic de l'alliage est toujours une superposition de deux fonctions de Gauss. Chaque orientation de croissance du CoPt, [002] et [111], est donc caractérisée par deux largeurs de pic, c'est-à-dire par deux longueurs de cohérence perpendiculaires différentes (figure II.18) correspondant à deux tailles de grains.

Pour la direction de croissance [002], les longueurs de cohérence sont inférieures à l'épaisseur de la couche et sont de 8 et 15 nm en moyenne, tant pour la série 1 que pour la série 2. Cependant, les longueurs de cohérence dans les grains ordonnés sont nettement plus grandes dans la série déposée à 800 K ( $\approx 20$  nm) que dans la deuxième série ( $\approx 10$  nm). Il faut cependant préciser que les valeurs représentées sont ici les longueurs de cohérence minimales des grains [002], car le pic 002 à partir duquel elles sont calculées est élargi par la présence de la raie ordonnée.

Les grains [111] ont une longueur de cohérence proche de l'épaisseur déposée. Aucune évolution significative avec le recuit n'est visible, hormis pour les grains d'axe [111] les plus étendus de la deuxième série dont la longueur de cohérence augmente avec la durée de recuit de la couche tampon sur laquelle ils sont déposés. L'interprétation de cette tendance est délicate à la seule vue de ces résultats de diffraction. On peut aussi signaler que, parallèlement à cette augmentation de leur longueur de cohérence, ces grains étendus représentent une proportion des cristallites [111] un peu plus importante lors des dépôts à basse température (figure II.19).

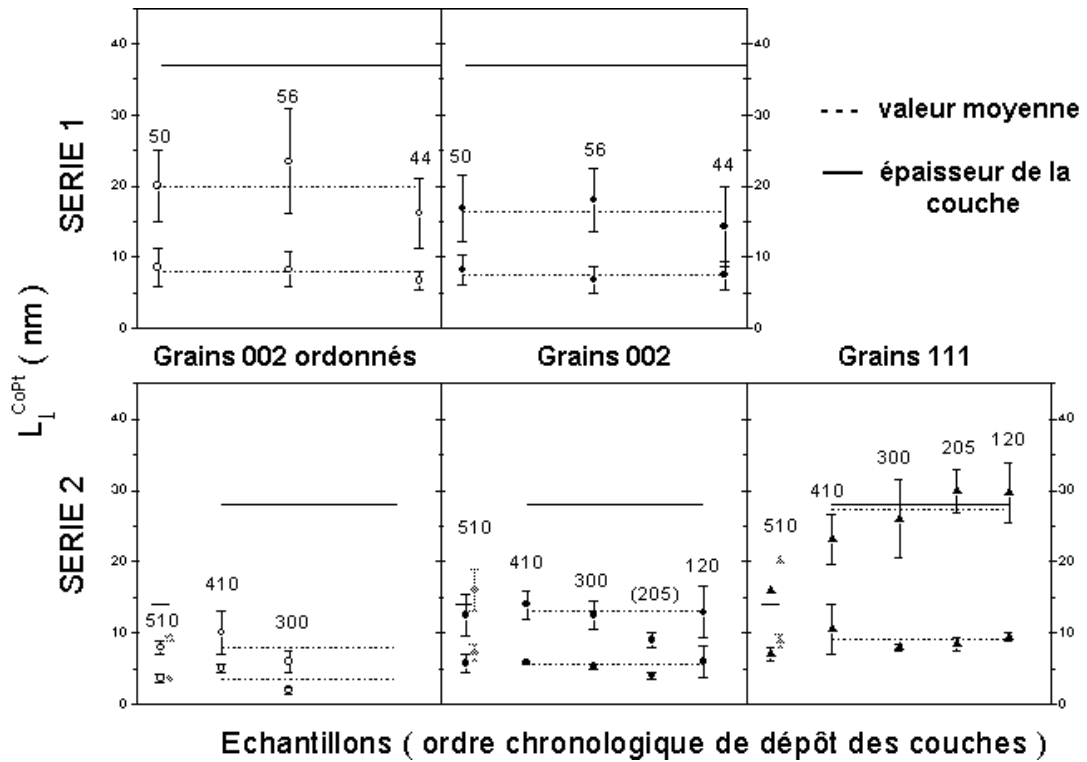


Figure II.18 : Longueurs de cohérence le long de l'axe de croissance pour les couches d'alliages (■, ? : échantillon recuit).

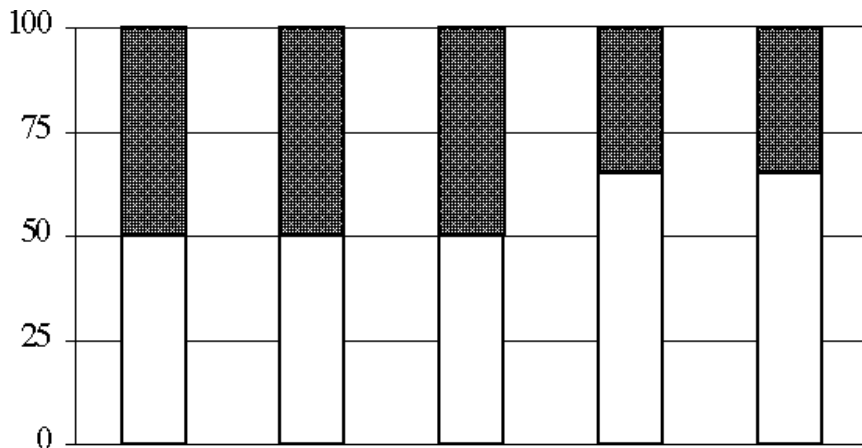


Figure II.19 : Répartition volumique des petits ( □ ) et grands ( ■ ) grains dans les cristallites CoPt [111].

Longueurs de cohérence dans le plan :

Les longueurs de cohérence dans le plan sont ici aussi très délicates à déterminer du fait de leur sensibilité à la précision des mesures de la largeur des pics de diffraction. Seules les largeurs déduites de façon absolument certaine sont représentées ici (figure II.20). On observe également deux tailles de grains différentes dans cette direction. Les longueurs de cohérence des grains [002] sont plus grandes dans la première série. Cette série d'échantillons déposés à haute température montre également une plus faible étendue des grains ordonnés par rapport aux grains désordonnés.

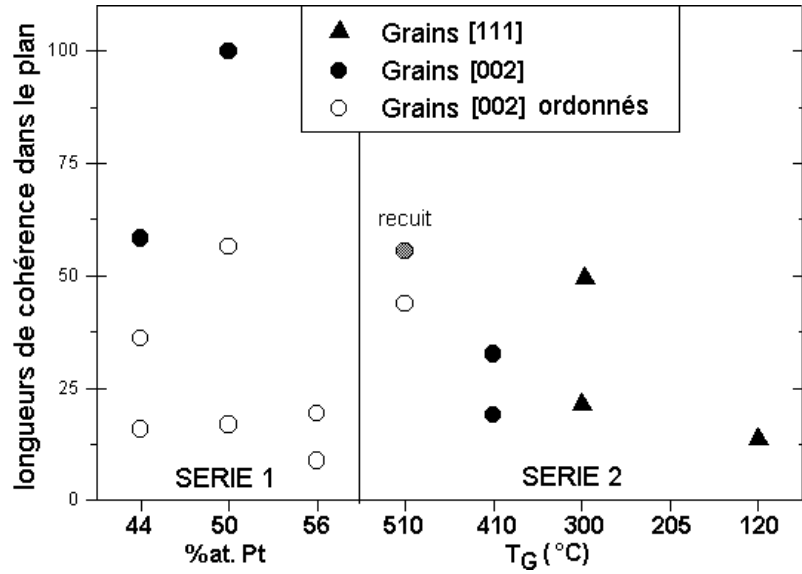


Figure II.20 : Longueurs de cohérence dans le plan des couches d'alliage (? : valeur correspondant à l'alliage recuit).

Mosaïcité :

La mosaïcité, déduite de la largeur des pics de diffraction 111 et 002 en phases ordonnée et désordonnée, est représentée sur la figure II.21. La présence de deux valeurs de la mosaïcité est commune à tous les types de cristallites, chacune étant caractéristique des désorientations liées aux grains plus ou moins étendus évoqués ci-dessus. La mosaïcité des grains évolue peu avec la température de croissance. Les grains les plus grands ont des désorientations plus faibles que les grains plus petits.

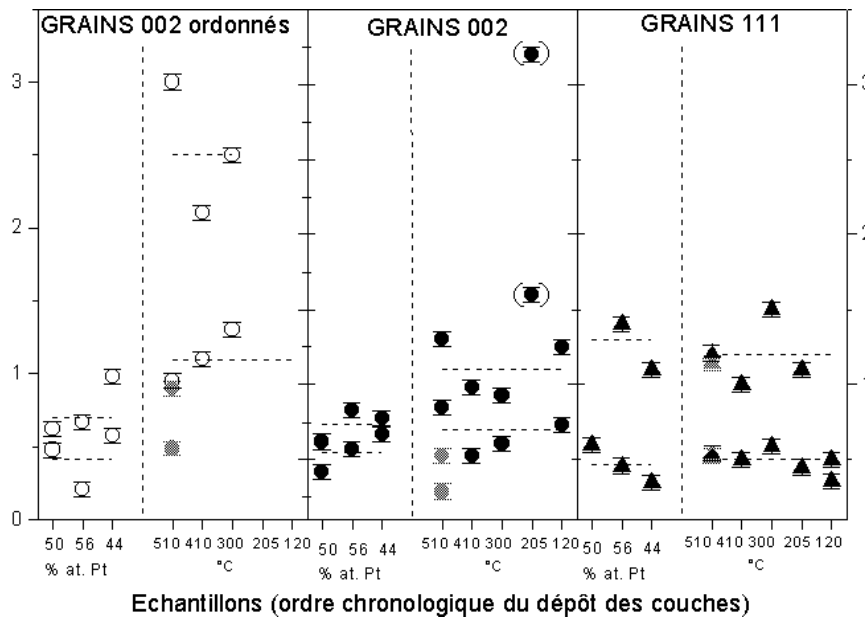
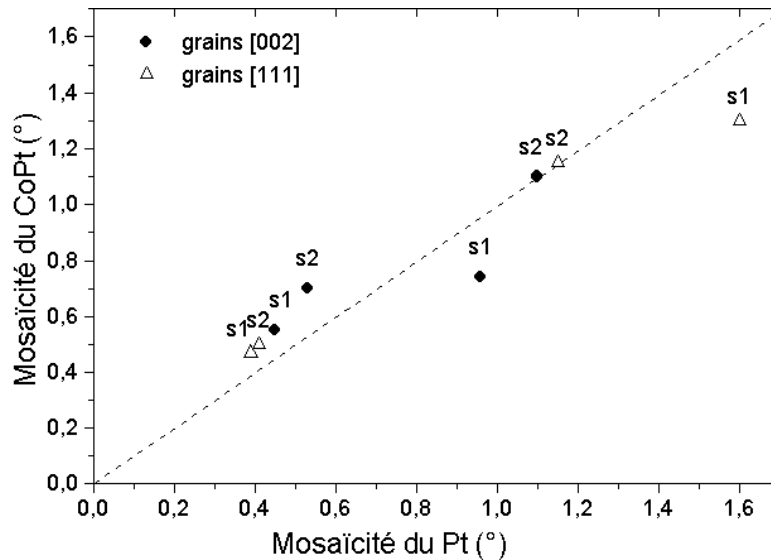


Figure II.21 : Mosaïcité des couches d'alliage déterminées d'après les pics de diffraction 002 (?), 001 (O), 111 (?) et leurs moyennes (---) (? et ?) : valeurs correspondant à l'alliage recuit.

Il est très intéressant de noter que les valeurs des longueurs de cohérence et de la mosaïcité des couches d'alliage sont fortement corrélées à celles de la couche tampon. Les longueurs de cohérence dans le plan des grains [002] et des grains [111], reportées dans le tableau II.4, indiquent que les grains [111] sont plus étendus que les grains [002] pour la deuxième série. Les valeurs moyennes de la mosaïcité obtenues pour l'alliage sont représentées en fonction de celles obtenues dans la couche tampon dans la figure II.22.

$L_{//}$ (nm)		SERIE 1		SERIE 2	
[002]	Pt	37	88	16	43
	CoPt	60	100	20	50
[111]	Pt			32	?
	CoPt			50	20

**Tableau II.4 : Comparaison entre les longueurs de cohérence dans le plan de la couche de Platine et de la couche d'alliage.**



**Figure II.22 : Corrélation entre les mosaïcités de la couche tampon et de l'alliage (s1 et s2 : échantillons de la série 1 et 2 respectivement).**

#### b) Paramètres de maille le long de l'axe de croissance.

Les paramètres de maille des différents grains ont été calculés à partir des positions des pics de diffraction  $\theta/2\theta$ , pour chaque série. Rappelons que ce sont les paramètres le long de l'axe de croissance, ce qui veut dire que les pics de diffraction 111 sont caractéristiques des seuls grains dont l'axe de croissance est l'axe [111] et ne concernent en rien les grains ayant une direction de croissance [002] puisque les spectres traités ici ont été mesurés en géométrie symétrique.

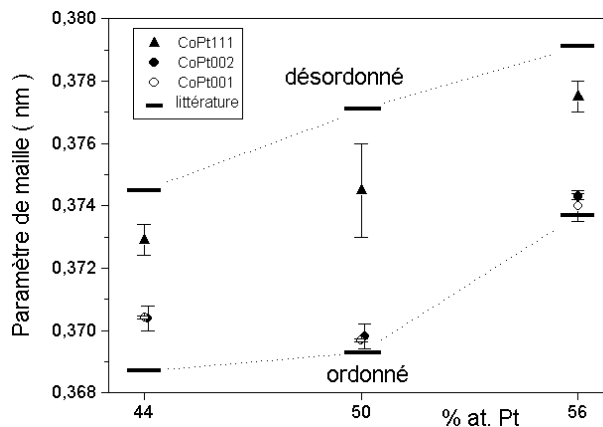
Les couches d'alliage déposées présentent des proportions atomiques de platine différentes : 44, 50 et 56 %. Les paramètres de maille des phases ordonnée et désordonnée dépendent de la composition et sont donc différents d'un échantillon à l'autre. Ces différents paramètres de maille ont été déterminés dans des échantillons massifs en fonction de la composition dans le cas d'alliages ordonnés [Ler\_Th 88] et désordonnés [Dah\_Th 85] (tableau II.5).

% at. Pt	Alliage désordonné	Alliage ordonné	
		c (a <sub>⊥</sub> )	a (a <sub>∥</sub> )
44	0.3745	0.3687	0.3777
50	0.3771	0.3693	0.3807
56	0.3791	0.3737	0.3810

**Tableau II.5 : Paramètres de maille (nm) de l'alliage Co<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> en phases désordonnée [Th\_Dah 85] et ordonnée L1<sub>0</sub> [Ler 88].**

Variation du paramètre de maille avec la composition :

Les paramètres de maille le long des axes de croissance [002] et [111] obtenus pour les alliages de différentes compositions sont représentés sur la figure II.23, et comparés aux valeurs des alliages massifs. Pour les trois alliages, les paramètres de maille des phases ordonnée et désordonnée des grains d'orientation [002] sont très comparables et relativement proches de la valeur attendue dans la phase ordonnée. L'écart important entre les valeurs du paramètre de maille dans les grains [111] et le paramètre de maille de la phase désordonnée incite à penser que ces grains pourraient être partiellement ordonnés.

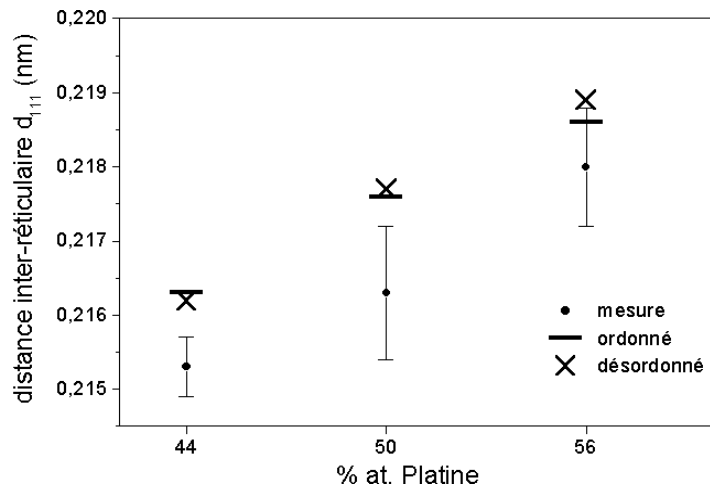


**Figure II.23 : Paramètres de maille le long de l'axe de croissance dans les couches d'alliage Co<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> (série 1).**

Afin de déterminer quel est l'état d'ordre des grains [111], la distance inter-réticulaire  $d_{111}$  déduite de la position des raies de diffraction  $\theta/2\theta$  a été comparée à la valeur théorique

$$d_{111} = \sqrt{\frac{2a^2 + c^2}{3}} \quad (\text{Eq. II.35})$$

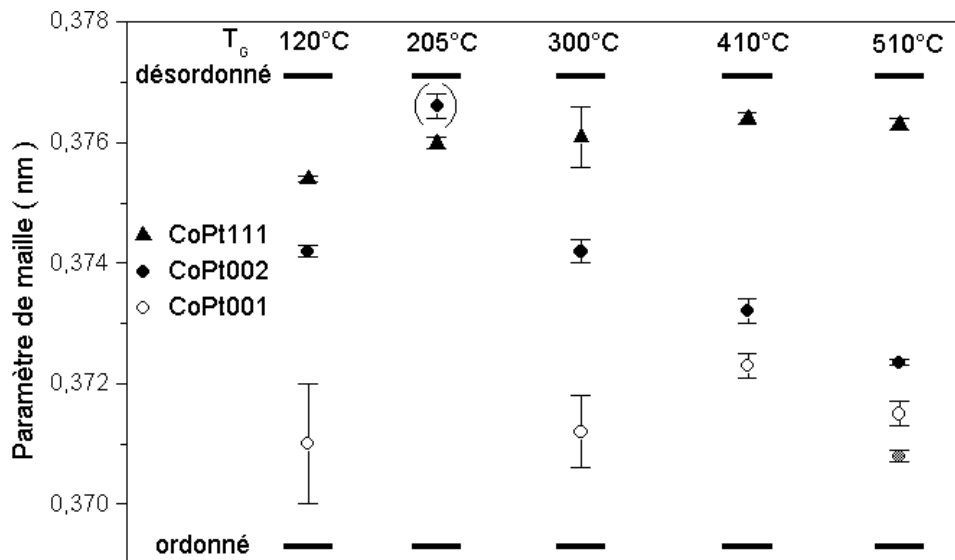
calculée à partir des valeurs de la phase ordonnée L1<sub>0</sub> ( $a > c$ ) et de la phase désordonnée ( $a = c$ ). Les valeurs expérimentales et théoriques sont reportées sur la figure II.24. Il est clair que la distance inter-réticulaire théorique étant peu différente d'une phase à l'autre, il est impossible de conclure quant au caractère ordonné ou non des grains [111]. Mais la valeur plus faible de  $d_{111}$  dans les couches indiquerait une déformation de ces grains le long de la direction de croissance et serait compatible avec un ordre autre que L1<sub>0</sub> pour ces grains.



**Figure II.24 : Distances inter-réticulaire  $d_{111}$  déduites des mesures de rayons X et leur comparaison aux valeurs théoriques calculées dans un alliage ordonné et désordonné.**

Variation du paramètre de maille avec la température de croissance :

Le paramètre de maille le long de l'axe de croissance (figure II.25) ne varie que très peu avec la température dans les grains orientés [111] et correspond à un état désordonné relativement proche de celui d'un cristal désordonné. En ce qui concerne les grains d'orientation [002], les paramètres de maille caractéristiques de la phase ordonnée sont constants et proches de la valeur attendue dans la phase  $L1_0$  du CoPt, bien que très légèrement supérieurs. Les paramètres de maille déduits des positions des pics 002 montrent quant à eux une évolution très nette avec la température en passant progressivement d'une valeur intermédiaire entre l'état ordonné et l'état désordonné à un paramètre de maille proche de celui de la phase  $L1_0$  lorsque la température augmente.



**Figure II.25 : Paramètres de maille le long de l'axe de croissance dans les couches d'alliage CoPt ( ) : échantillon recuit).**

Avant d'aborder la détermination du paramètre d'ordre à longue distance des couches d'alliage, il est nécessaire de faire un premier bilan des informations obtenues jusqu'ici.

⇒ **POUR L'ORIENTATION DE CROISSANCE [111] :**

- les largeurs des pics de *rocking curve* conduisent à deux valeurs de mosaïcité différentes, ce qui trahit la présence de deux types de grains, ayant des tailles et des désorientations différentes.

⇒ **POUR L'ORIENTATION DE CROISSANCE [002] :**

- les longueurs de cohérence le long de l'axe de croissance, déduites de la largeur des pics  $\theta/2\theta$  fondamentaux (002) et de surstructure (001) sont du même ordre de grandeur.
- les paramètres de maille le long de l'axe de croissance, déduits de la position des pics  $\theta/2\theta$  fondamentaux et de surstructure sont différents :
  - les pics de surstructure correspondent à un paramètre de maille proche du paramètre de maille de l'alliage en phase ordonnée  $L1_0$ ,
  - les pics fondamentaux conduisent à un paramètre de maille plus proche du paramètre de maille de l'alliage en phase désordonnée, avec une évolution notable vers le paramètre de maille du  $Co_{50}Pt_{50}$  ordonné lorsque la température de dépôt augmente.
- la largeur en *rocking curve* des pics fondamentaux et de surstructure conduit à des longueurs de cohérence dans le plan et à des mosaïcités différentes :
  - les pics fondamentaux indiquent deux longueurs de cohérence différentes et deux valeurs de la mosaïcité distinctes, ce qui signifie que les zones diffractantes ne sont pas toutes similaires en taille et en désorientation,
  - les pics de surstructure traduisent eux aussi deux longueurs de cohérence et deux valeurs de la mosaïcité, distinctes et différentes de celles obtenues pour les pics fondamentaux.

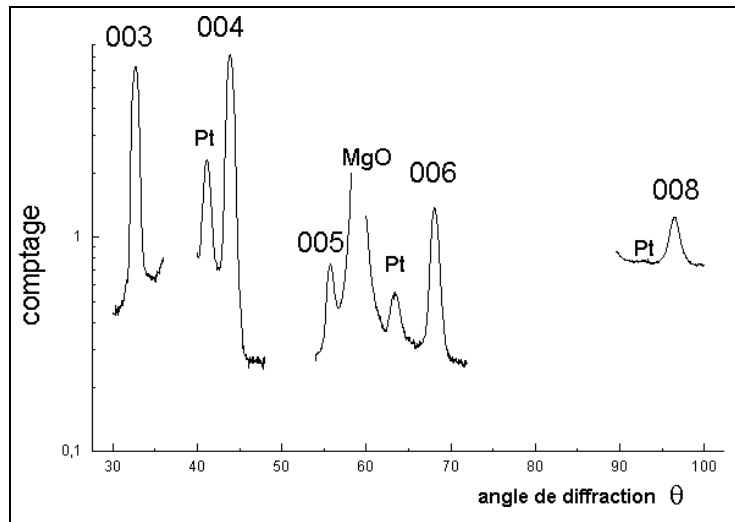
De manière générale, on observe une bonne corrélation pour les longueurs de cohérence dans le plan et les mosaïcités entre les couches tampon et les couches d'alliage.

#### 1.4.5 Paramètre d'ordre à longue distance ( $\eta$ ) des alliages.

##### a) Détermination des facteurs de Debye-Waller.

L'acquisition des spectres de diffraction  $\theta/2\theta$  a été faite sur le diffractomètre de la ligne DCI-W22, avec une fente la plus grande possible devant le détecteur de façon à intégrer le signal diffracté en fonction de l'angle de diffraction. Les seules sources de variation d'intensité entre les pics d'ordres différents sont alors les différences de facteur de structure et l'atténuation thermique (paragraphe 1.2.7). Les mesures ont été faites sur l'échantillon équiatomique déposé à 530 °C (800K), qui est l'échantillon le plus ordonné ( $\eta = 0.62$ ). Nous avons ainsi obtenu les pics de diffraction fondamentaux 002, 004, 006 et 008 et les pics de surstructure 001, 003, 005 et 007 (figure II.26). Cependant, certains pics n'ont pu être utilisés : les pics les plus proches de l'origine (001 et 002) ont des formes irrégulières montrant que le faisceau devient plus large que l'échantillon et le pic 007, trop faible, est indiscernable

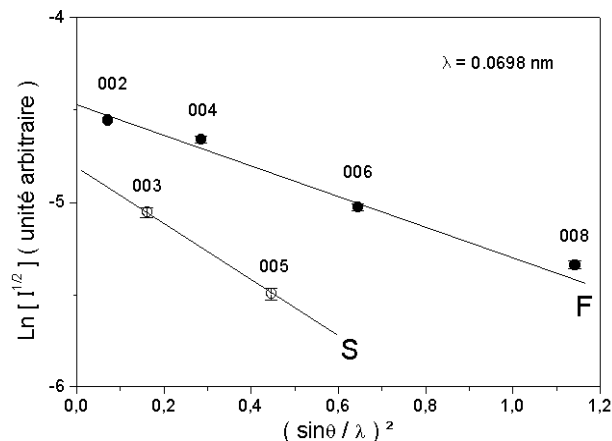
dans le pied du pic de MgO 008 près duquel il se trouve.



**Figure II.26 : Spectre de diffraction  $\theta/2\theta$  obtenu au LURE sur l'échantillon CoPt déposé à 530 °C**

L'intensité des pics a été déterminée par intégration des courbes, puis corrigée du facteur de structure correspondant. L'évolution du logarithme népérien de la racine de ces intensités est représentée en fonction de  $(\sin\theta/\lambda)^2$  sur la figure II.27, ainsi que cela a été fait par H. Berg et J.B. Cohen [Berg 72], pour les pics fondamentaux et les pics de surstructure (paragraphe 1.2.7).

L'ajustement linéaire des points expérimentaux obtenus mène à des facteurs d'atténuation respectifs de -0.76 (6) pour les pics fondamentaux et -1.56 (20) pour les pics de surstructure, ce qui traduit la plus grande sensibilité de la surstructure aux désordres thermiques. A titre de comparaison, Berg et Cohen obtiennent des valeurs de -0.69(4) pour les pics fondamentaux et -1.12(4) pour les pics de surstructure dans les alliages massifs de CoPt<sub>3</sub> qu'ils ont étudiés selon cette méthode. Notons ici que l'écart entre les extrapolations à l'origine est le logarithme népérien du degré d'ordre de la couche d'alliage, ce qui conduit à une valeur de 0.74 (6) pour cette couche de CoPt déposée à 530 °C.



**Figure II.27 : Evolution de l'intensité des pics due à l'atténuation de Debye-Waller.**

**b) Paramètre d'ordre à longue distance ( $\eta$ ) des couches d'alliage.**

Le paramètre d'ordre des couches d'alliages a été déterminé pour chacun des échantillons, en tenant compte des facteurs de structure et de leur atténuation de Debye-Waller. Les facteurs de Debye-Waller que nous avons déterminés ne sont strictement valables que dans le cas de l'échantillon déposé à 530 °C, comportant 50% at.Pt, car ils dépendent du degré d'ordre de l'échantillon. Il aurait fallu mesurer tous les échantillons, ce qui n'a pas été possible. Nous avons donc fait l'approximation que ces facteurs de Debye-Waller étaient similaires pour tous les échantillons.

Les paramètres d'ordre à longue distance ont été déterminés d'après les spectres de diffraction mesurés sur le diffractomètre Siemens 500 ( $\lambda = 0.1789$  nm), c'est-à-dire sur la mesure des couples de pic (001, 002) et (003, 004). Les valeurs du paramètre d'ordre sont reportées dans les tableaux II.6 et II.7, pour chacune des séries, et représentées sur la figure II.28. Dans le cas des alliages non équiatomiques, ces valeurs ont été normalisées (équation II.15, paragraphe 1.2.2).

Les mesures de diffraction faites aux LURE, pour l'échantillon CoPt déposé à 530°C, conduisent à des valeurs du paramètre d'ordre à longue distance supérieures à celles déduites des mesures faites sur le diffractomètre du laboratoire. Cependant, la détermination du degré d'ordre à partir des couples de raies (001, 002) et (003, 004) sont cohérentes pour une mesure faite sur un même diffractomètre. Il est probable que l'intégration des spectres  $\theta/2\theta$  en fente détecteur large (LURE) n'est pas strictement équivalente à la double intégration faite à partir des spectres  $\theta/2\theta$  et *rocking curve* que nous avons appliquée pour les spectres faits au laboratoire. Pour la cohérence des résultats, nous avons choisi de considérer les valeurs déduites des mesures faites au laboratoire pour tous les échantillons, c'est-à-dire avec un même diffractomètre.

Pour les dépôts faits à la même température de 530 °C (800 K), on note une grande variation avec la composition de l'alliage. De plus, on observe une augmentation sensible du paramètre d'ordre à longue distance avec la température de croissance : d'une valeur initiale de 0.10 pour la plus basse température de croissance (120 °C), on atteint progressivement la valeur maximale de 0.61 pour un dépôt à 530 °C. Or, dans les alliages Cobalt-Platine la transition est fortement du premier ordre (figure 3 du chapitre d'introduction), ce qui signifie que l'alliage passe brutalement de l'état désordonné ( $\eta = 0$ ) à un état ordonné de façon quasi-parfaite ( $\eta$  compris entre 0.85 et 1).

Dans un alliage massif à l'équilibre, la mise en ordre se fait par nucléation et croissance des grains ordonnés dans la matrice désordonnée. Il est tout à fait possible que lors d'une croissance effectuée directement dans la phase ordonnée, l'état final soit assez différent d'un état d'équilibre du massif à la même température de croissance. Cependant, le fait que le paramètre de réseau de la phase ordonnée (donné par la position du pic 001) et le paramètre moyen (donné par la position du pic 002) soient différents signifie que des grains ordonnés et des grains désordonnés coexistent dans ces couches et que leurs proportions respectives correspondent au paramètre d'ordre apparent que nous mesurons par diffraction X. Par souci d'exactitude, et pour garder toujours cette distinction à l'esprit, nous le noterons  $\eta_{app}$ .

$T_G = 530 \text{ °C}$ (800K)	44%at.Pt	50%at.Pt	56%at.Pt
001	0.38 (1)	0.61 (2)	0.40 (3)
003	0.31 (4)	0.64 (7)	0.31 (12)
LURE : 003		0.77 (3)	
005		0.72 (2)	

 Tableau II.6 : Paramètres d'ordre normalisés des couches  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  (Série 1).

50%at.Pt	$T_G = 390\text{K}$ (120 °C)	$T_G = 480\text{K}$ (205 °C)	$T_G = 570\text{K}$ (300 °C)	$T_G = 680\text{K}$ (410 °C)	$T_G = 780\text{K}$ (510 °C) recuit	
001	0.10 (4)	0	0.21 (7)	0.34 (4)	0.38 (3)	0.31 (5)
003	x	x	0.18 (6)	0.27 (4)	0.51 (6)	x

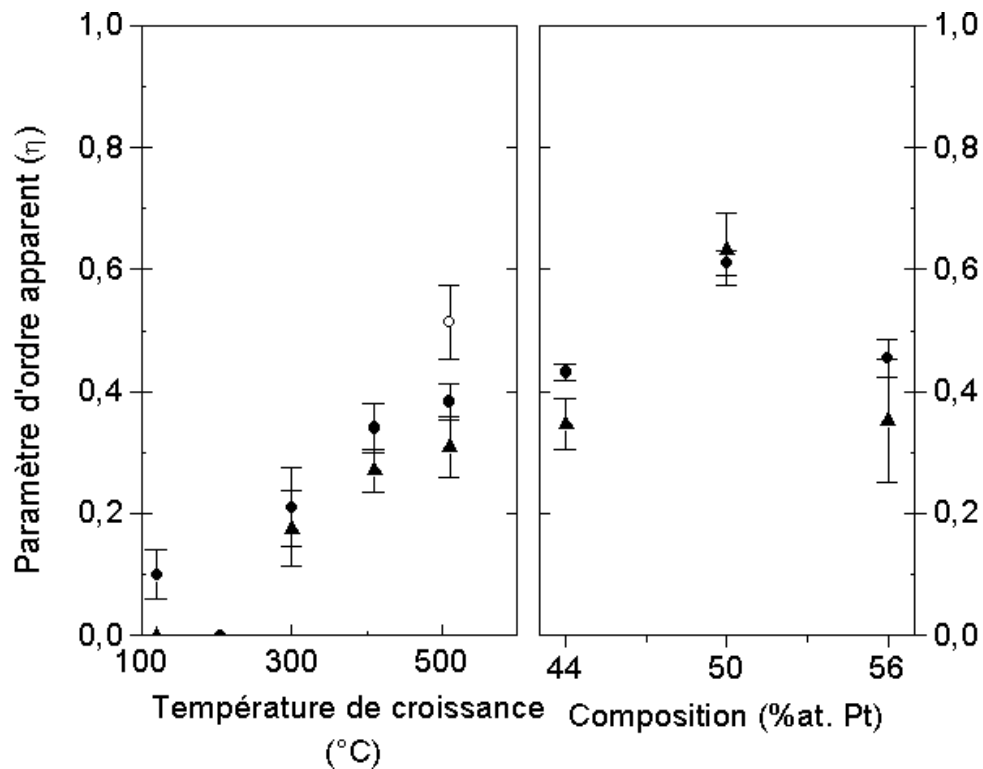
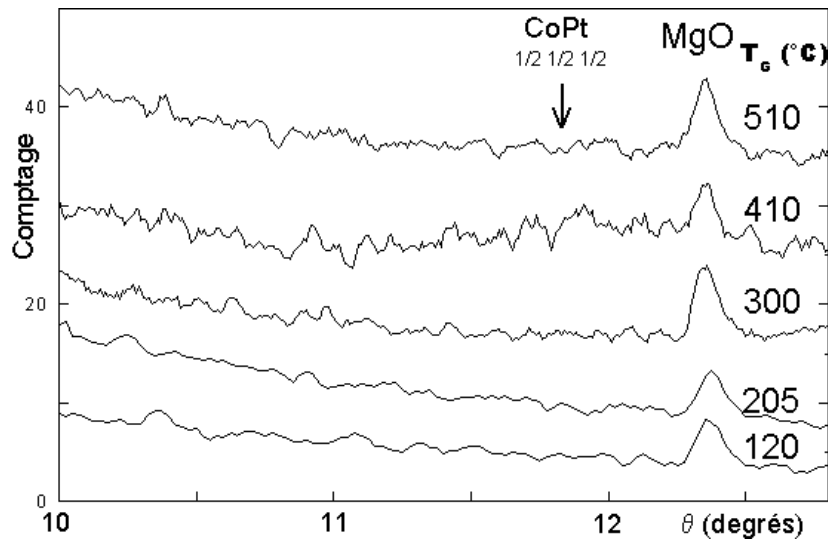
 Tableau II.7 : Paramètres d'ordre des couches  $\text{CoPt}$  (Série 2).


Figure II.28 : Paramètres d'ordre à longue distance apparent des couches d'alliages déterminés à partir des pics 001 et 002 (●, échantillon recuit : ○) et des pics 003 et 004 (▲).

c) **Apparition de l'ordre dans les grains [111].**

Nous avons abordé cette question lors de la discussion sur le paramètre de réseau du CoPt dans les grains [111], sans pouvoir conclure quant à leur état d'ordre. Or, nous avons observé l'apparition d'une surintensité de diffraction au voisinage de  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$  dans les spectres  $\theta/2\theta$ , pour certains échantillons (figure II.29) : totalement absent pour les dépôts faits à 120 et 205 °C, il apparaît à 300 °C, se confirme à 410 °C puis redevient moins net à 510 °C ; dans la série déposée à 530 °C, ne comportant que très peu de grains [111], il est totalement invisible. Ce pic de surstructure étant proche du pic de diffraction 001 et du faisceau direct pour le pic  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ , et très faible pour le pic  $3/2 \ 3/2 \ 3/2$ , il n'est que peu visible directement sur les spectres de diffraction. Par contre, il apparaît clairement lors de l'ajustement des courbes. Une approche quantitative serait ici prétentieuse, mais on peut dire que cet ordre, présent dans l'intervalle de température [300 ; 510] °C est métastable et disparaît à haute température. Il peut s'agir d'ordre à courte distance simplement.

Figure II.29 : Pic de diffraction  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ .**CONCLUSION CONCERNANT****LE PARAMETRE D'ORDRE A LONGUE DISTANCE DES ALLIAGES :**

- le paramètre d'ordre à longue distance des échantillons équiatomiques **augmente sensiblement avec la température de dépôt** (depuis 0.10 pour  $T_G = 120$  °C) **et atteint la valeur de 0.61 à 530°C**. Ces valeurs ne sont pas compatibles avec la transition fortement du premier ordre de l'alliage CoPt, il s'agit donc d'un **paramètre apparent**, lié à la présence d'un **mélange de grains [002] ordonnés et de grains désordonnés**.
- dans les alliages déposés à 530 °C, le paramètre d'ordre à longue distance (normalisé) **diminue considérablement avec l'écart à la composition 50-50**.

## II. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET).

La microscopie électronique en transmission nous a permis d'obtenir des images de certains échantillons en vue plane (échantillon vu du dessus) et en vue transverse (échantillon vu par la tranche). Ils fournissent des informations sur la structure cristalline des couches. Notre but initial étant de confirmer l'existence de zones ordonnées [001] distinctes des zones désordonnées [002] (sous la forme de grains [001] inclus dans une matrice [002]), nous verrons dans quelle mesure cette information peut être déduite de la microscopie.

Je décrirai tout d'abord brièvement la méthode de préparation des échantillons, ainsi que le microscope utilisé (2.1). Puis, je présenterai les clichés de diffraction et les différentes images obtenus sur deux échantillons équiatomiques : l'échantillon de la première série déposé à 530 °C (2.2), très majoritairement [002], pour lequel on observe le paramètre d'ordre à longue distance le plus grand ( $\eta = 0.61$ ) et l'échantillon de la deuxième série déposé à 410 °C (2.3), où les grains [111] sont relativement nombreux (25 % du volume total), pour lequel le paramètre d'ordre à longue distance est aussi assez élevé ( $\eta = 0.34$ ).

### 2.1 PROCEDURE EXPERIMENTALE.

#### 2.1.1 Préparation des lames minces.

Du fait de la faible pénétration des électrons dans la matière, il est nécessaire d'amincir et de mettre en forme les couches d'alliages que l'on veut étudier par MET. Cette préparation est spécifique au type d'image recherché (vue plane ou vue transverse).

L'observation en vue plane fournit des informations sur la morphologie de la couche, le faisceau électronique se propageant selon la direction de croissance. Il est donc nécessaire d'amincir l'échantillon en éliminant le substrat de MgO. Le polissage mécanique a été fait avec du papier abrasif au carbure de silicium humidifié, jusqu'à ce que l'épaisseur soit réduite à 40  $\mu\text{m}$ . Après cette première étape, l'amincissement est terminé par bombardement ionique. Les rayures d'abrasion sont tout d'abord éliminées par un amincissement ionique en rotation, à très faible angle (3 - 4 °) et forte puissance (6 kV, 2 mA). Les conditions d'abrasion choisies pour l'amincissement lui-même sont un faible angle d'incidence (10 ° par rapport à la surface) et une énergie des ions de (5 kV, 1.5-2 mA), en maintenant une rotation de l'échantillon autour de l'impact du faisceau. L'avantage de cette méthode est d'obtenir une pente très douce autour du trou obtenu, sans endommager excessivement l'échantillon. Au bord du trou ne subsiste que la couche de CoPt et sa couverture de Ru amorphe, vers les parties plus épaisses la couche tampon de Pt puis le substrat de MgO se rajoutent. Dès que l'échantillon est perforé, la tension accélératrice des ions est réduite et une phase de "nettoyage" est effectuée pour éliminer les défauts créés par l'abrasion à forte puissance.

Pour la préparation des échantillons pour la vue transverse, il faut orienter l'échantillon avant de le mettre en forme. L'orientation des échantillons n'est pas un problème dans notre cas puisque le substrat de MgO est de forme carrée, les bords étant parallèles aux axes [100] et [010]. La mise en forme est plus délicate, car le porte-objet du microscope impose que les échantillons aient la forme

d'une pastille de 3 mm de diamètre, amincie en son centre. Les différentes étapes de cette préparation ont été décrites en détail dans la thèse d'A. Michel [Mic\_Th 95]. Les conditions d'abrasion sont identiques à celles adoptées pour la vue plane, mais l'échantillon oscille autour d'une direction perpendiculaire à la couche et l'angle d'incidence des ions est plus faible (5°).

### 2.1.2 Le microscope

Le microscope TOPCON-002B que nous avons utilisé est représenté sur la figure II.30. La colonne est composée d'un étage d'illumination (équipé d'un filament en hexaborure de lanthane,  $\text{LaB}_6$ ), d'un étage condenseur (système de cinq lentilles électromagnétiques), d'une lentille objectif, de la chambre échantillon, d'un étage d'imagerie et enfin d'un étage d'observation. La tension accélératrice des électrons est de 200 kV.

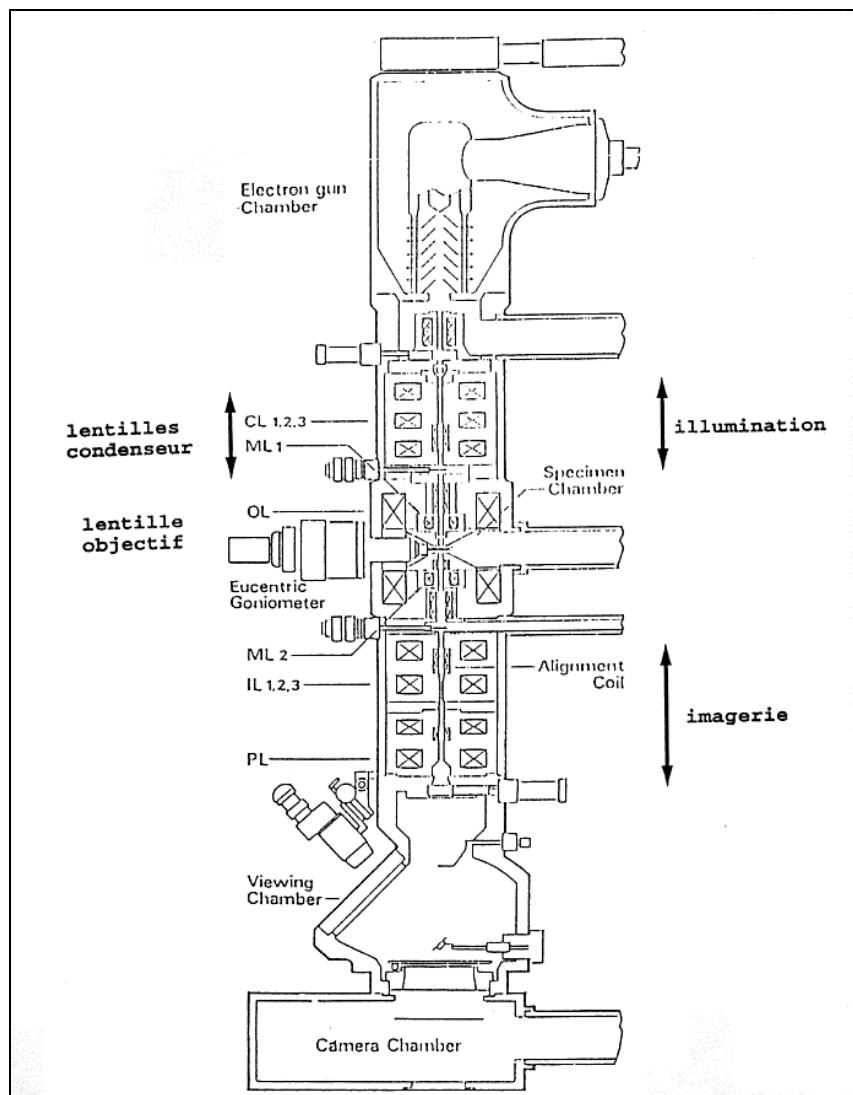


Figure II.30 : Schéma du microscope.

## 2.2 ECHANTILLON EQUIATOMIQUE DEPOSE A 530 °C.

### 2.2.1 Vues planes

#### a) Clichés de diffraction.

Sur le cliché de diffraction de cet échantillon (figure II.31), on distingue nettement, outre les taches de diffraction fondamentales 002 du CoPt, la présence des taches de surstructure 110. Il est comparable au cliché théorique [002] avec mise en ordre [001] (figure II.32), il faut noter en particulier que l'on n'observe ni les taches de diffraction 111 (2% du volume), ni les taches associées aux variants de la maille élémentaire pour lesquels l'axe 'c' n'est pas parallèle à la direction de croissance (taches 011 et 101).

Le deuxième cliché de diffraction présenté (figure II.33) a été fait sur une zone plus épaisse de l'échantillon. Il est particulièrement intéressant, car on y observe en plus des taches fondamentales (220 et équivalentes) et des surstructures (110 et équivalentes) du CoPt, les taches de diffraction 220 du substrat et de la couche tampon, montrant ainsi que le dépôt est effectivement épitaxial. Les petites taches supplémentaires sont dues à des diffractions multiples entre les différentes couches.

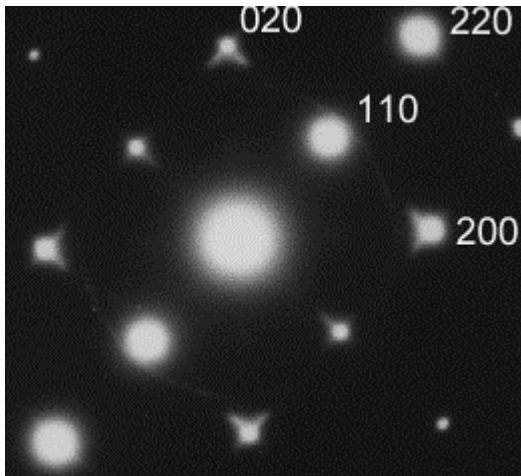


Figure II.31 : Cliché de diffraction observé en vue plane.

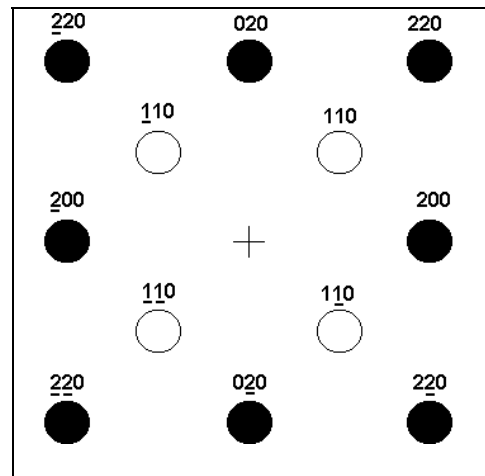
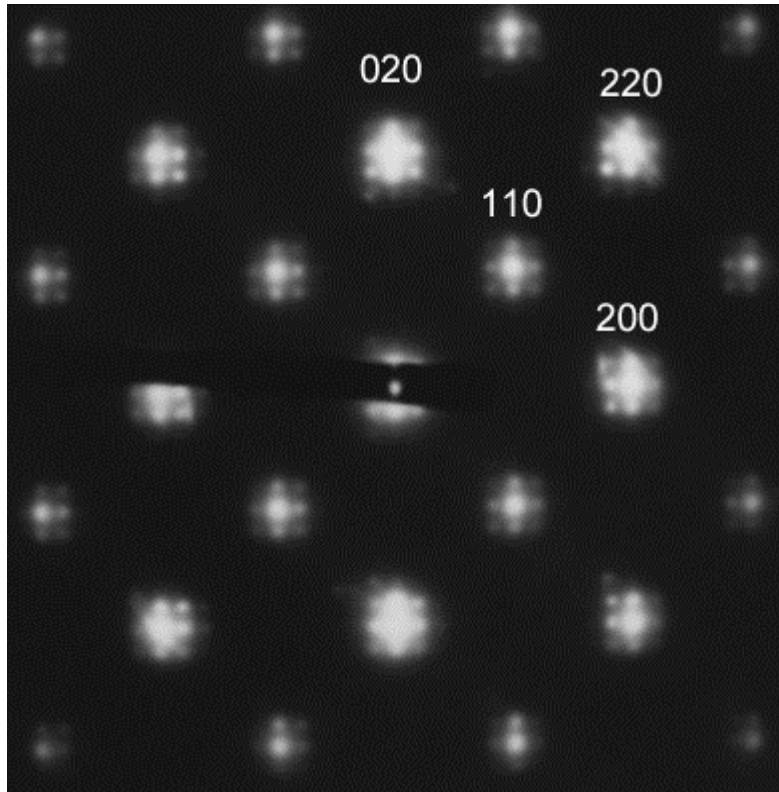


Figure II.32 : Cliché de diffraction [002] en vue plane simulé.



**Figure II.33 : cliché de diffraction en vue plane (sur une zone plus épaisse de l'échantillon).**

**b) Images en champ sombre.**

Les images en champ sombre ont été réalisées, sur une même zone de l'échantillon, en sélectionnant dans le plan de diffraction une tache de diffraction 220 (figure II.34) ou 110 (figure II.35), respectivement. Ces images donnent un aperçu de la distribution des zones de type [002] et [001]. Il faut cependant être prudent, car le fait que tout l'échantillon ne soit pas éclairé en [220] peut être dû à la non-planéité du spécimen. De plus certaines zones peuvent être éclairées en [110] sans l'être en [220] puisque les conditions de Bragg ne sont pas obtenues strictement en même temps au même endroit, les deux pics étant proches mais distincts.

On distingue très nettement sur la figure II.35, la présence de parois d'antiphase dans les zones éclairées. On peut estimer que l'épaisseur minimale des parois est de l'ordre de 3 nm, ce qui représente une quinzaine de plans atomiques. Le faible contraste de certaines parois avec les zones éclairées qu'elles séparent montre qu'elles ne sont pas perpendiculaires à la couche, ce qui sera confirmé par l'observation en vue transverse.

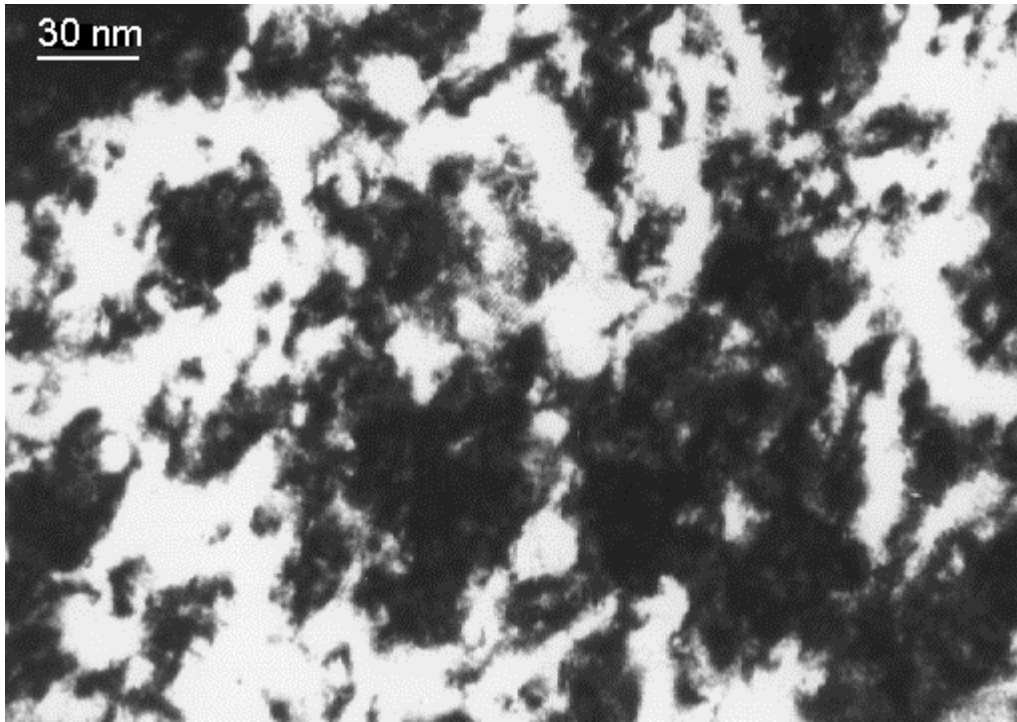


Figure II.34 : Image en champ sombre [220] ( $T_G = 530$  °C).

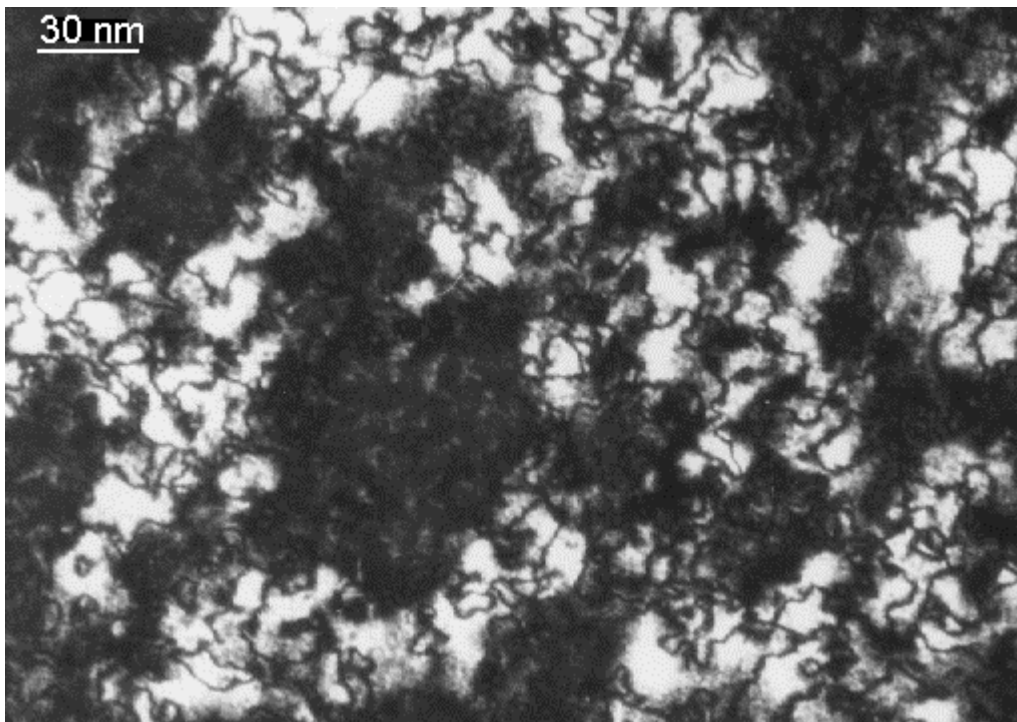


Figure II.35 : Image en champ sombre [110] ( $T_G = 530$  °C).

### 2.2.2 Vues transverses.

#### a) Cliché de diffraction.

Les taches de surstructure 001 attendues (figure II.37) apparaissent nettement sur le cliché de diffraction transverse (axe de zone 100) sur la figure II.36, contrairement aux taches associées aux autres variants pour lesquels l'axe c n'est pas parallèle à la direction de croissance (taches 011 pour le variant ordonné selon [100] et 101 pour le variant ordonné selon [010]). Ce cliché a été fait sur une zone relativement mince de l'échantillon. Dans les zones plus épaisses, les taches de surstructure disparaissent du fait des interférences destructives entre les faisceaux diffractés par plusieurs grains ordonnés en antiphase (la cohérence du faisceau étant plus grande que la taille des grains ordonnés).

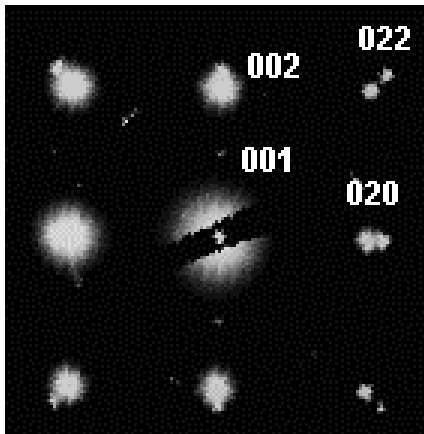


Figure II.36 : Cliché de diffraction observé en transverse.

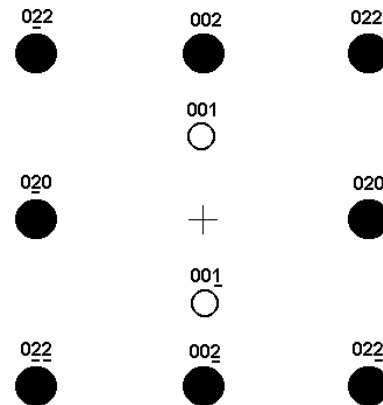


Figure II.37 : cliché de diffraction en transverse simulé.

#### b) Image en champ sombre.

L'image transverse en champ sombre présentée sur la figure II.38 a été obtenue en utilisant la tache de diffraction 001, les zones claires sont donc les zones ordonnées de la couche d'alliage. On y distingue nettement la couche tampon de platine (sombre) et la couche d'alliage (partiellement claire). D'après cette image, les épaisseurs de platine et d'alliage déposées valent 8.2 et 31.4 nm, respectivement, ce qui est en bon accord avec l'estimation que nous avons faite à partir des spectres de réflectométrie (8.8 et 36.9 nm, respectivement).

Les parois, séparant les zones ordonnées, sont clairement visibles. Elles ne sont pas toutes perpendiculaires à la surface et paraissent assez tortueuses, bien que leur orientation soit globalement celle de la direction de croissance de l'alliage. On comprend ainsi que dans les zones assez minces de la vue plane, certaines parois apparaissaient minces et très contrastées alors que d'autres étaient plus larges et moins contrastées.



**b) Images en champ sombre.**

Plusieurs images ont été prises en champ sombre, en sélectionnant différentes taches de diffraction, afin de visualiser différentes zones de l'alliage :

- la tache de diffraction A pour les grains [111] et les zones [002], ordonnées et désordonnées (figure II.41)
- la tache de diffraction B pour les zones [002] ordonnées (figure II.42)
- les taches de diffraction C et D pour les grains [111] et de la macle [1'1'1'] (figures II.43 et II.44).

Les zones éclairées des figures II.41 et II.42 sont à nouveau non strictement identiques (du fait de l'inclinaison différente du faisceau), avec la présence de parois d'antiphase dans les zones ordonnées. Cependant, sur la figure II.41, on note la présence de zones arrondies très sombres, de même taille que les zones éclairées sur les images II.43 et II.44 : ce sont donc les grains [111]. D'après ces images, les grains [111] ont des largeurs typiques comprises entre 30 et 100 nm, ce qui se compare assez bien aux longueurs de cohérence (20 et 50 nm) que nous avons déterminées par diffraction de rayons X.

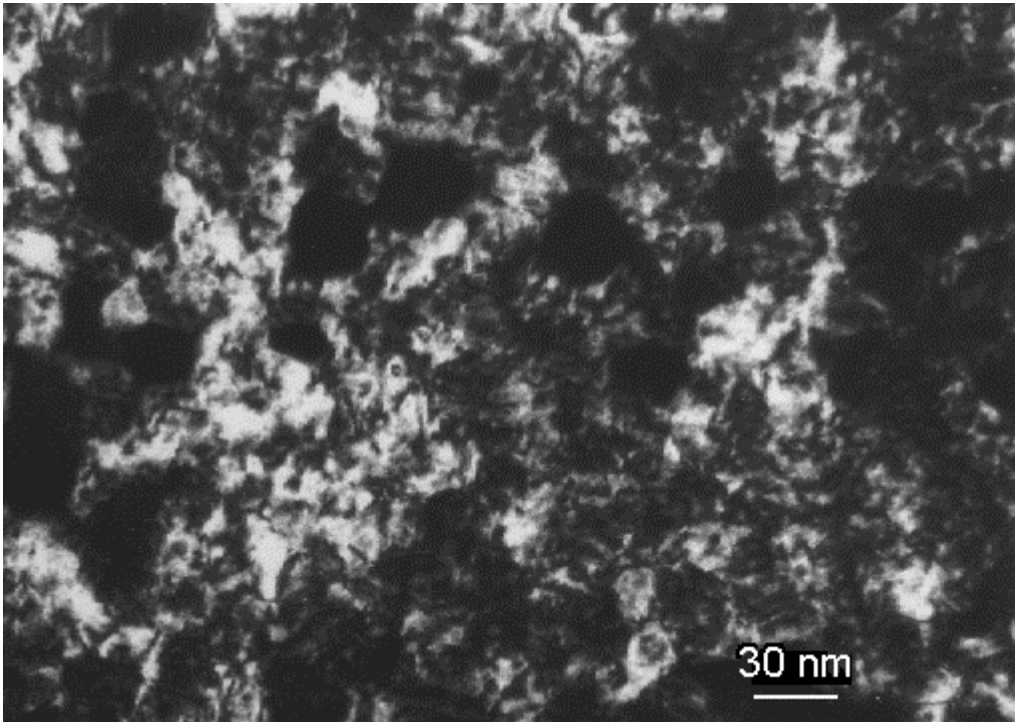


Figure II.41 : Image en champ sombre [220] ( $T_G = 410\text{ °C}$ ).

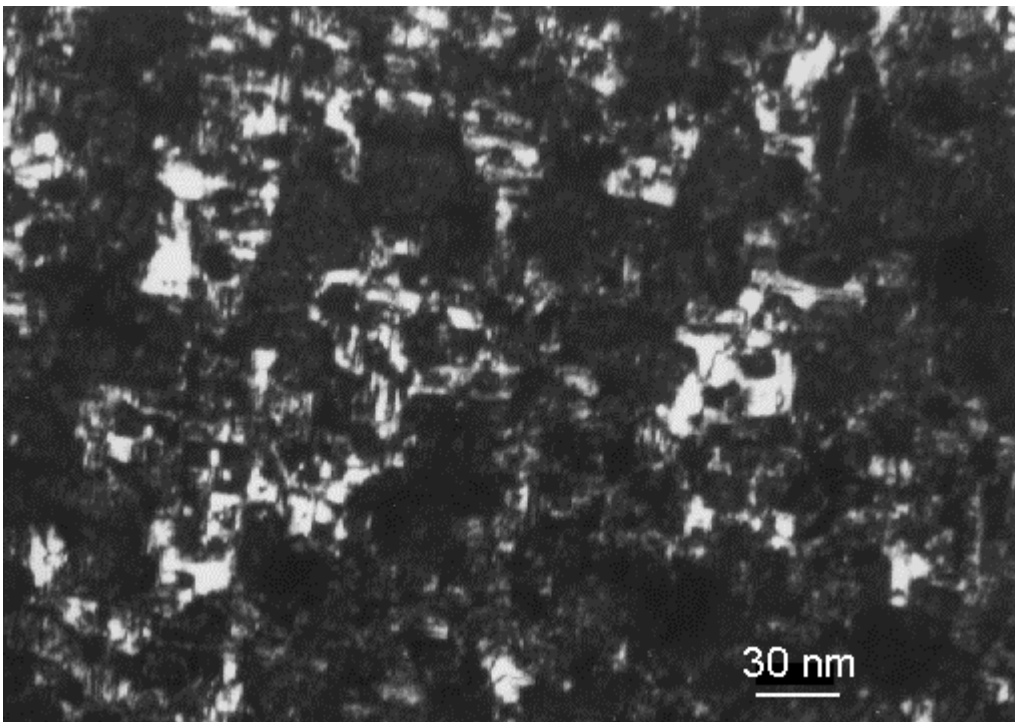


Figure II.42 : Image en champ sombre [110] ( $T_G = 410\text{ °C}$ ).

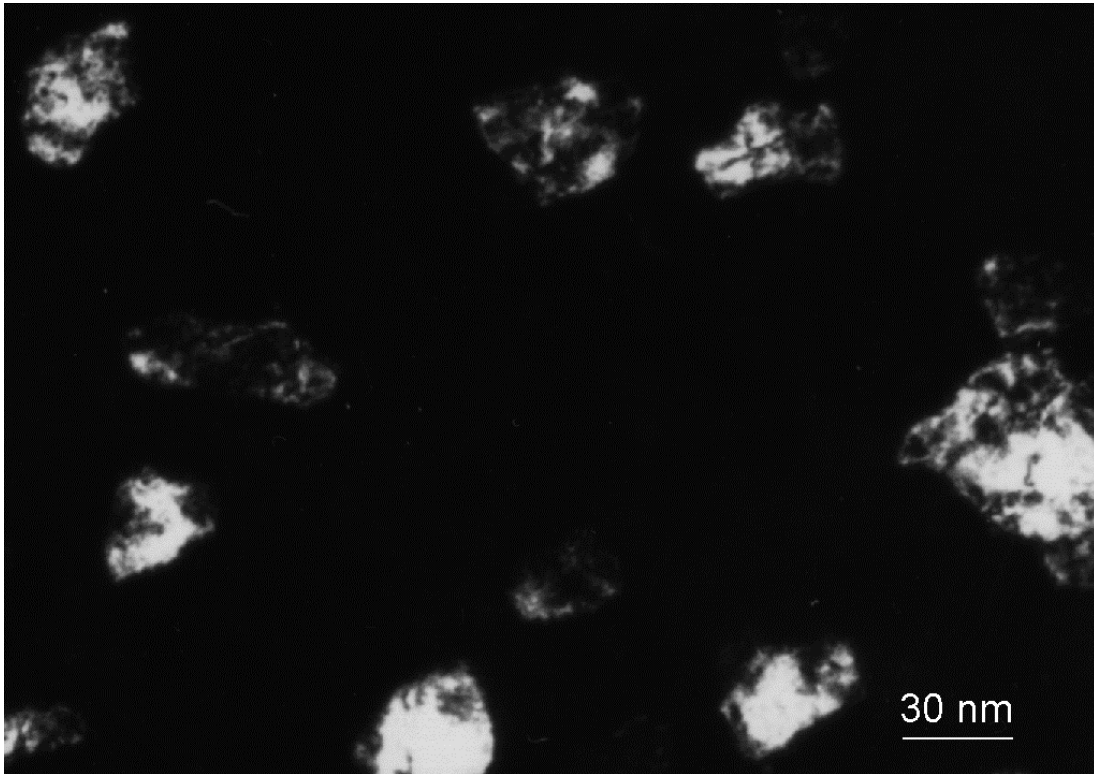


Figure II.43 : Image en champ sombre [111] ( $T_G = 410\text{ }^\circ\text{C}$ ).



Figure II.44 : Image en champ sombre [111] ( $T_G = 410\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 2.3.2 Vues transverses

L'image transverse présentée ci-dessous (figure II.45) a été obtenue avec un diaphragme de contraste large dans le plan de diffraction. Les moirés que l'on distingue dans la couche d'alliage proviennent des interférences lorsqu'un même faisceau est diffracté par un grain [111] et par un grain [002].

La direction d'observation (100 pour les grains 002) n'est pas une direction simple pour les grains 111 :  $(2 \pm \sqrt{3}, 1, 1 \mp \sqrt{3})$  qui est perpendiculaire à 111 et à  $45^\circ$  de  $1\bar{1}0$ . De ce fait, la diffraction des grains [111] ne contient que les raies 111 et équivalentes selon leur direction de croissance. Les moirés correspondent donc à une double diffraction entre le pic 111 des grains [111] et le pic 002 des grains [002] c'est-à-dire au vecteur de diffraction  $\mathbf{q} = (|111| - |002|) \mathbf{u}$  où  $\mathbf{u}$  est le vecteur unitaire dans la direction de croissance. Leur période est  $\Lambda = 2\pi / |\mathbf{q}|$ .

Les moirés visibles sur la figure II.45 sont effectivement essentiellement dans la direction de croissance et leur période vaut  $(1.25 \pm 0.10)$  nm. Le calcul de la période attendue des moirés, à partir des différents paramètres de maille que nous avons déduits de la diffraction de rayons X pour cet échantillon, mène à  $\Lambda_{\text{théo}} = (1.33 \pm 0.02)$  nm, ce qui confirme notre interprétation des images. On peut ainsi évaluer les contours des grains [111] par la présence de ces moirés. Cependant, un grain [111] qui occuperait toute l'épaisseur d'échantillon sondée ne peut être visualisé par cette méthode. Il est en fait peu probable que ce soit une situation fréquente sur l'image car la longueur de cohérence dans le plan des grains [111] est inférieure (entre 20 et 50 nm) à l'épaisseur de l'échantillon visualisé ici ( $> 90$  nm).

On observe ainsi que les grains [111] débutent généralement au niveau de la couche de platine, mais que seuls quelques uns d'entre eux se poursuivent sur toute l'épaisseur de la couche, ce qui est en accord avec la valeur de la longueur de cohérence perpendiculaire à la couche déduite des mesures de rayons X (reportée sur la figure II.18 : 23 nm) qui est inférieure à l'épaisseur déposée pour cet alliage (29 nm /  $T_G = 410$  °C).

L'épaisseur de la couche de platine que l'on observe sur cette image est de 4.5 nm, ce qui est très proche de la valeur de 4.3 nm déduite des mesures de réflectivité sur cet échantillon (tableau II.2). La couche d'alliage semble anormalement mince par rapport à l'épaisseur déposée, il est probable qu'elle ait été amincie lors de la préparation de l'échantillon pour la microscopie. Il faut également noter que la couche tampon semble particulièrement rugueuse sur cette image, alors que la visualisation d'autres zones de l'échantillon indique que la rugosité à l'interface Pt / MgO est faible.

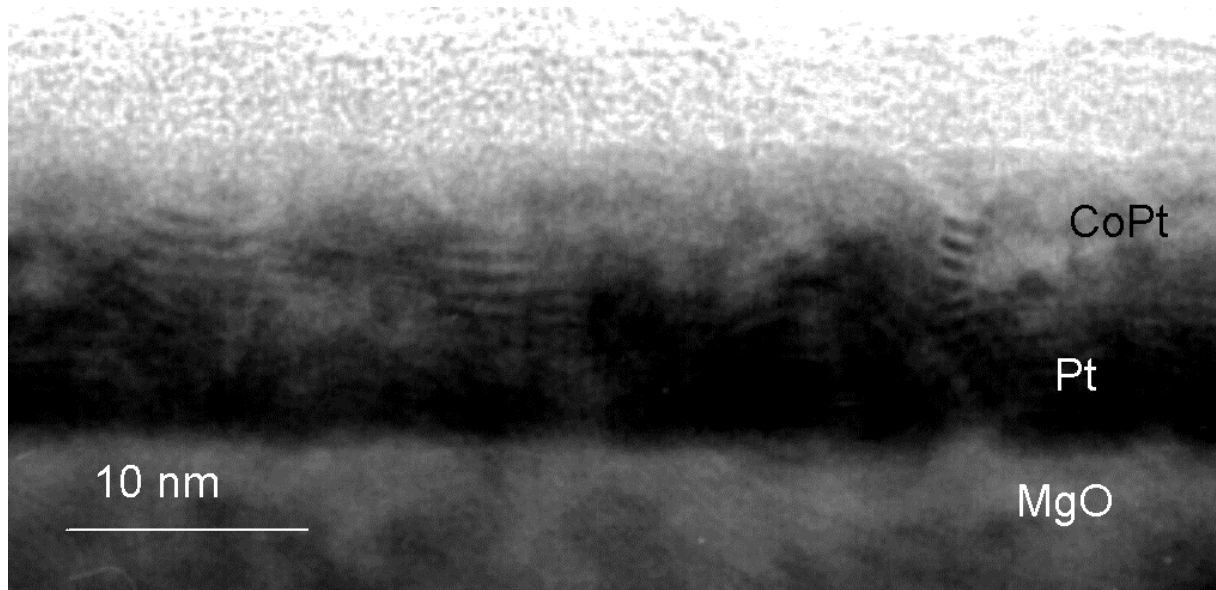


Figure II.45 : Image transverse [001] (TG = 410 °C).

#### CONCLUSION.

Les images de microscopie électronique en transmission nous ont permis de confirmer toutes les propriétés structurales que nous avons déduites des mesures par diffraction de rayons X.

#### ECHANTILLON EQUIATOMIQUE DEPOSE A 530 °C :

Les images dans le plan de cet échantillon équatmique, qui est le plus ordonné, montrent que **les zones [002] de la couche d'alliage sont des grains d'alliage ordonné, séparés par des parois épaisses (~3 nm) constituées d'alliage désordonné**. Les clichés de diffraction indiquent que **les couches de platine et d'alliage sont en épitaxie sur le MgO**. Les images transverses permettent de se rendre compte de la grande planéité des différentes couches et de la distribution colonnaire des zones ordonnées de l'alliage.

#### ECHANTILLON EQUIATOMIQUE DEPOSE A 410 °C :

Les images dans le plan et transverses de cet échantillon nous ont permis de voir que **les zones [111] se présentent sous la forme de grains colonnaires compacts, sertis dans la matrice [002]**. Leurs dimensions sont compatibles avec les longueurs de cohérence que nous obtenions en diffraction de rayons X. Les clichés de diffraction présentent distinctement les taches de diffraction propres aux **deux directions de croissance [002] et [111]**, avec un dédoublement des taches [111] qui indique la **présence** de la macle.

### III.DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS.

Ce paragraphe présente les interprétations que nous avons faites des résultats obtenus en diffraction de rayons X et en microscopie électronique en transmission. Nous y décrivons tout d'abord la morphologie de la couche, déterminée à partir des informations complémentaires obtenues par ces deux techniques (section 3.1). Puis l'évolution du paramètre d'ordre à longue distance en fonction de la température et de la composition des alliages est discutée (sections 3.2 et 3.3).

#### 3.1 MORPHOLOGIE DES COUCHES.

Afin de déterminer la morphologie des films d'alliage, nous avons mis en parallèle les résultats de diffraction de rayons X et les informations obtenues par MET.

##### 3.1.1 Grains [111].

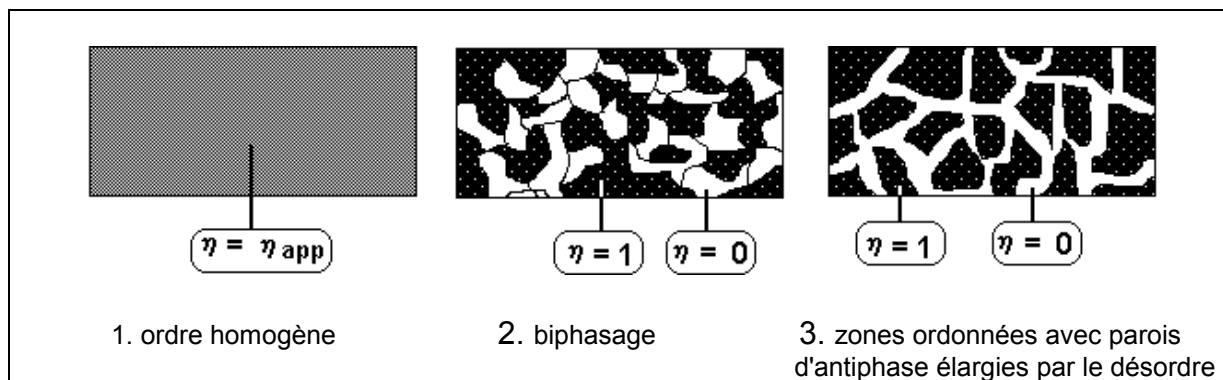
L'existence de grains [111] compacts que nous soupçonnions d'après les mesures de diffraction est clairement confirmée par les images de microscopie électronique. Les longueurs de cohérence dans le plan déduites des deux techniques sont assez proches : 20 et 50 nm pour la longueur de cohérence parallèlement au plan en diffraction de rayons X ; de l'ordre de 30 et 100 nm pour les tailles moyennes, d'après les images MET, avec cependant une dispersion des tailles assez importante. Leurs longueurs de cohérence perpendiculaires sont plus faibles que leurs longueurs de cohérence dans le plan (9 et 27 nm). Ces grains ne sont vraisemblablement pas ordonnés dans la structure  $L1_0$  à longue distance étant donné qu'ils ne sont présents que dans les dépôts à basse température (ainsi que cela a été exposé dans le paragraphe 1.4.5c).

##### 3.1.2 Grains [002].

Le paramètre d'ordre à longue distance mesuré dans les grains [002] varie beaucoup d'un échantillon à l'autre. Nous allons essayer de déterminer comment cet ordre apparaît, en envisageant différentes situations (schématisées sur la figure II.46) :

- ① l'alliage est composé de grains ayant tous sensiblement le même paramètre d'ordre à longue distance dont la valeur dépend de la température de croissance (état d'ordre homogène).
- ② l'alliage est composé de grains désordonnés ( $\eta = 0$ ) et de grains ordonnés ( $\eta = [0.85;1]$ ) distincts dont les proportions respectives, variant d'un échantillon à l'autre, mènent aux paramètres d'ordre à longue distance observés (état d'ordre inhomogène - biphasage).
- ③ à l'instar de ce qui se passe au voisinage d'une transition ordre-désordre dans un alliage massif, les régions ordonnées ( $\eta = [0.85;1]$ ) sont séparés par des parois d'antiphase épaisses constituées d'alliage désordonné ( $\eta = 0$ ).

Dans les cas ② et ③, c'est la fraction volumique des régions ordonnées, variant d'un échantillon à l'autre, qui mène aux paramètres d'ordre à longue distance apparents observés.

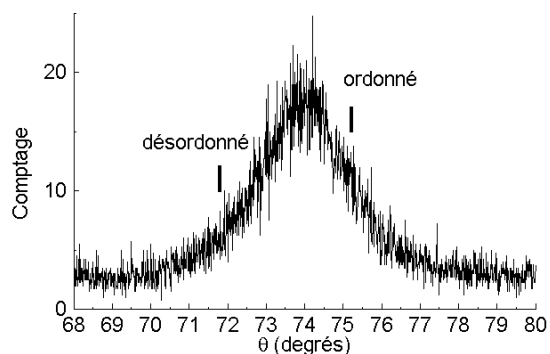


**Figure II.46 : Schématisation des différentes morphologies possibles des zones [002].**

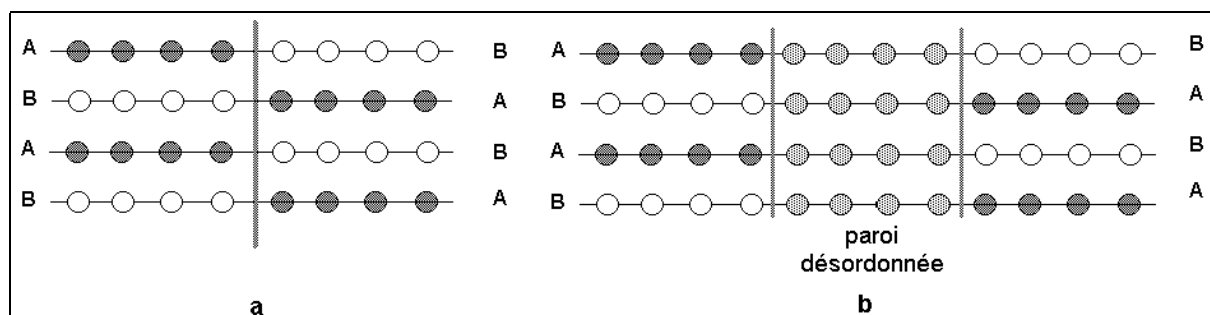
Dans la première situation envisagée (①), l'alliage est homogène avec un paramètre d'ordre à longue distance ayant différentes valeurs comprises entre 0 et 1. Les paramètres de maille de l'alliage étant fonction de son état d'ordre (tableau II.5), ils varieraient avec  $\eta_{app}$  et on observerait alors, sur les spectres de diffraction en  $\theta/2\theta$ , une évolution des positions des pics fondamentaux et des pics de surstructure avec  $\eta_{app}$ . Or, l'évolution des positions des pics de diffraction en  $\theta/2\theta$  indique clairement que le paramètre de maille, perpendiculairement à la couche, déduit des pics fondamentaux évolue effectivement sensiblement avec la température de dépôt, mais que le paramètre de maille, perpendiculairement à la couche, déduit des pics de surstructure est presque constant (figure II.25, page 49). D'autre part, cette situation (①) impliquerait que la transition ordre-désordre soit continue. L'étude des alliages CoPt massifs a clairement établi qu'elle y est fortement du premier ordre (figure 3 du chapitre introductif), et il est peu probable que ce soit différent dans les couches minces. Il est donc clair que l'alliage est un mélange de régions fortement ordonnées ( $\eta \sim 1$ ) et de régions complètement désordonnées ( $\eta = 0$ ).

Si on suppose que ces régions sont des grains ordonnés et désordonnés distincts (②), l'alliage comporterait deux paramètres de maille différents perpendiculairement à la couche: 0.369 nm et 0.377 nm, dans les grains ordonnés et désordonnés, respectivement. Les pics de diffraction le long de l'axe de croissance des deux types de grains, les pics 002 ou 004 par exemple, apparaîtraient à deux angles distincts, l'un correspondant à la phase ordonnée et l'autre à la phase désordonnée. Le pic de diffraction observé en  $\theta/2\theta$  correspondrait à leur superposition. Mais, les pics de diffraction 002 et 004 mesurés ne peuvent être décomposés ainsi de façon satisfaisante, dans aucun des échantillons. Cela est illustré sur la figure II.47 pour le pic de diffraction 004 de l'échantillon CoPt déposé à 510 °C ( $\eta = 0.38$ ), où les barres verticales sont les angles auxquels diffracteraient les alliages ordonné et désordonné.

**Figure II.47 :**  
**Pic de diffraction 004**  
**observé dans un alliage CoPt**  
**où  $\eta = 0.38$ .**



Cependant, l'impossibilité de décomposer le pic de diffraction mesuré en deux composantes distinctes peut s'expliquer par les fortes contraintes que subissent les régions ordonnées et désordonnées. Par contre, les études par microscopie électronique en transmission sur les échantillons déposés à 410 °C et 530 °C montrent l'existence de parois d'antiphase relativement larges (une quinzaine de plans), alors qu'une paroi d'antiphase (idéale) est très fine dans la phase  $L1_0$  puisqu'elle consiste en un simple décalage de l'empilement (figure II.48a). Il est donc très probable que ces parois d'antiphase soient constituées de zones désordonnées (figure II.48b). Une image préliminaire en MET à haute résolution confirme cette interprétation. La mise en évidence de phase désordonnée sur les parois d'antiphase lors de la mise en désordre d'un composé  $Co_{30}Pt_{70}$  au voisinage de la transition ordre-désordre a déjà été observée par MET *in situ* [Ler 89, Ler 90].



**Figure II.48 : Schématisation d'une paroi d'antiphase idéale (a)**  
**et d'une paroi plus étendue, mouillée par la phase désordonnée (b).**

Pour l'échantillon le plus ordonné ( $\eta = 0.61$ ), nous avons estimé la fraction surfacique des zones désordonnées dans les grains ordonnés d'après les images en vue plane [110], en utilisant plusieurs zones sur plusieurs images. Les images en niveau de gris ont été binarisées, c'est-à-dire que les points de l'image sont répartis en deux groupes : ceux dont le niveau de gris est inférieur à une valeur seuil (point clair) que l'on attribue à une zone ordonnée et ceux dont le niveau de gris est supérieur à cette valeur seuil (point sombre) que l'on attribue à une zone désordonnée. La valeur du seuil a été choisie au minimum central de la distribution des intensités. La surface relative des zones désordonnées incluses dans les régions claires (zones ordonnées) ainsi déterminée représentent entre 30 et 50% de la surface, ce qui conduit à un paramètre d'ordre à longue distance compris entre

0.5 et 0.7 (avec l'hypothèse d'un paramètre d'ordre à longue distance d'équilibre valant 1 ou 0, selon que la région est ordonnée ou non). Cette estimation n'a pu être faite avec une statistique raisonnable sur l'échantillon déposé à 410 °C, car les zones ordonnées observables en champ sombre y sont trop dispersées (du fait de la courbure de l'échantillon aminci). Cependant, l'estimation sur l'échantillon déposé à 530 °C conforte notre interprétation de la morphologie des couches.

### 3.1.3 Bilan concernant la morphologie des couches.

- Dans les couches d'alliages très majoritairement [002] ( $T_G = 530$  °C), les zones désordonnées sont principalement localisées sur les parois d'antiphase élargies séparant les zones ordonnées.
- Dans le cas des couches d'alliages constituées de régions [002] et de grains [111] (déposées à plus basse température) une partie des zones désordonnées est localisée sur les parois d'antiphase élargies séparant les zones ordonnées, mais il faut également envisager la présence de grains désordonnés, étant donné leur paramètre d'ordre à longue distance plus faible. On y observe d'autre part, des grains [111] typiquement colonnaires.

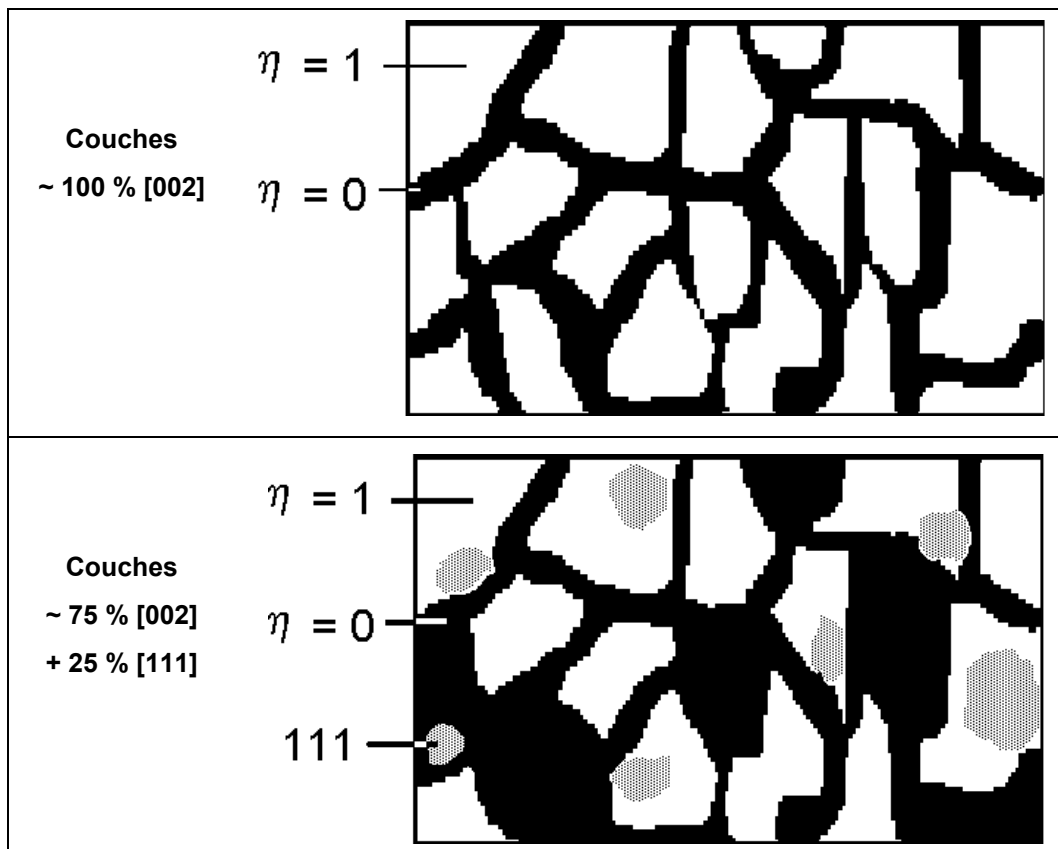


Figure II.49 : Schématisation de la morphologie des deux types d'échantillons.

### 3.2 EVOLUTION DU PARAMETRE D'ORDRE AVEC LA TEMPERATURE DE CROISSANCE.

Nous allons décrire la dépendance en température du paramètre d'ordre à longue distance apparent mesuré dans les couches CoPt dans deux approches différentes : l'une déjà utilisée dans les couches minces d'alliage qui décrit un état d'ordre homogène, l'autre basée sur les modes de croissance de grains qui décrit un état d'ordre inhomogène. Comme nos échantillons ont été préparés à temps constant, nous verrons que les deux modèles donnent des résultats sensiblement proches.

#### 3.2.1 Etat d'ordre homogène.

Par analogie avec la relaxation de l'ordre dans les intermétalliques [Dah 85], la mise en ordre dans les couches minces d'alliages peut être décrite par un modèle thermo-activé, ainsi que cela a été fait pour les couches minces d'alliages  $\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x$  [Pier 98]. L'idée de base d'un modèle thermo-activé est de considérer que dans les deux couches de surface, le paramètre d'ordre ( $\eta_S$ ) tend vers sa valeur d'équilibre ( $\eta_S^{\text{eq}}$ ) pendant le temps nécessaire au dépôt de cette bicouche ( $t_0$ ) et ce, d'autant plus efficacement que l'énergie thermique est importante, c'est-à-dire que la température est élevée. On décrit alors la relaxation du paramètre d'ordre pendant ce temps  $t_0$ , par une exponentielle en temps et une loi d'Arrhénius :

$$\eta_S(T_G) = \eta_i + \eta_S^{\text{eq}} (1 - e^{-t_0/\tau_S}) \text{ avec } \tau_S = \tau_S^0 \cdot e^{E_A/(k_B T_G)} \quad (\text{Eq II.36})$$

où  $E_A$  est l'énergie d'activation de la diffusion,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\eta_i$  la valeur initiale du paramètre d'ordre de surface dont la valeur est nulle, car les atomes arrivent sur la surface de façon aléatoire.

Ce modèle a été utilisé pour simuler la variation du paramètre d'ordre dans les couches d'alliage  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ . Ne connaissant pas le paramètre d'ordre à l'équilibre  $\eta_S^{\text{eq}}$  dans notre cas, l'ajustement a été fait pour plusieurs valeurs comprises entre 0.7 et 1. Comme le montre la figure II.50, nous n'avons pas observé de variation significative des paramètres de l'ajustement ( $E_A$  et  $t_0/\tau_S^0$ ) pour  $\eta$  compris entre 0.8 et 1, valeurs compatibles avec les valeurs d'équilibre du paramètre d'ordre à longue distance dans les massifs. Cet ajustement mène à la valeur de l'énergie d'activation de la diffusion :  $E_A = 0.28$  (5) eV.

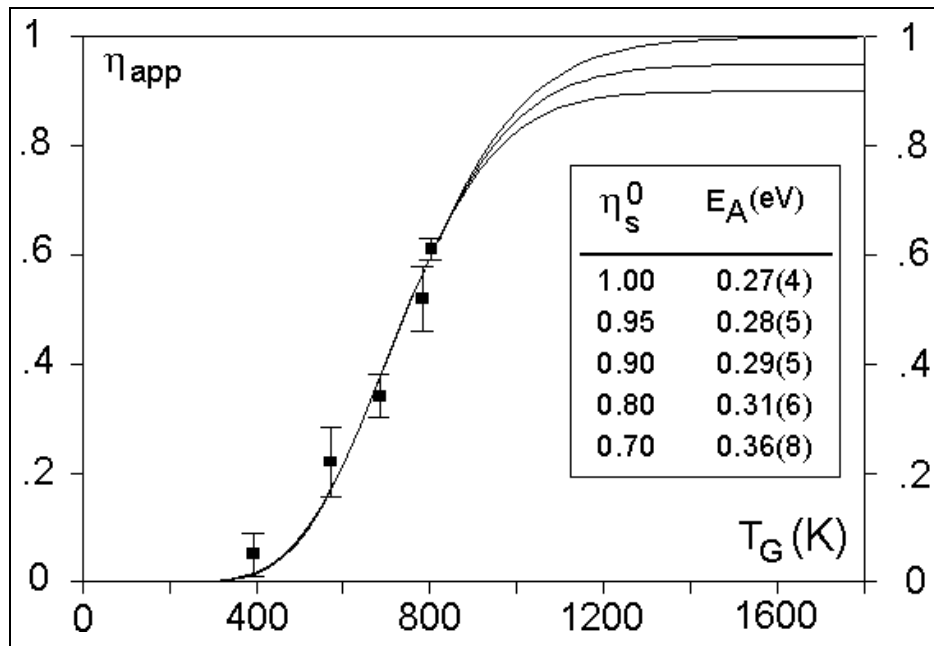


Figure II.50 : Simulation de l'évolution du paramètre d'ordre à longue distance avec la température de croissance (modèle thermo-activé).

### 3.2.2 Etat d'ordre inhomogène.

Les études par MET ont montré le caractère inhomogène de nos échantillons, nous allons donc appliquer un modèle de croissance des grains ordonnés pilotée par la diffusion.

Dans nos couches, les zones désordonnées présentent toujours un paramètre d'ordre à longue distance nul ( $\eta = 0$ ), et les zones ordonnées un paramètre d'ordre à longue distance compris entre 0.85 et 1, mais leur fractions volumiques respectives dépendent de la température de croissance, d'où un paramètre d'ordre à longue distance apparent ayant des valeurs comprises entre 0 et 1. Ce n'est donc pas le paramètre d'ordre à longue distance dont l'évolution est décrite par le modèle thermo-activé, mais la fraction volumique d'alliage ordonné ( $A^{002,O}$ ) obtenue à la température de dépôt  $T_G$ . En effet, nous avons d'une part les relations :

$$\text{et } A^{002,O} + A^{002,D} = 1 \quad (\text{Eq II.37})$$

$$\eta_{\text{app}} = A^{002,O} \cdot \eta_0 + A^{002,D} \cdot \eta_0^D = A^{002,O} \cdot \eta_0$$

où  $\eta_0^D$  et  $\eta_0$  sont, respectivement, les paramètres d'ordre à longue distance à l'équilibre des régions désordonnées ( $= 0$ ) et des régions ordonnées.

Le paramètre d'ordre à longue distance apparent étant déduit des mesures de rayons X par le rapport :

$$\eta_{\text{app}} = I_{001}^O / I_{002}^{\text{tot}} = I_{001}^O / (I_{002}^O + I_{002}^D),$$

en réécrivant la définition de  $\eta_0 = I_{001}^O / I_{002}^O$ , nous retrouvons bien :

$$\eta_{\text{app}} = \eta_0 I_{002}^O / (I_{002}^O + I_{002}^D) = \eta_0 A^{002,O}$$

Les lois de croissance pilotée par la diffusion peuvent décrire l'évolution de l'étendue des domaines ordonnés ( $R_0$ ) en fonction du facteur de diffusion  $D = D_0 e^{E_A/KT}$  et du temps de dépôt  $t$ . Lors d'une décomposition d'une solution solide sursaturée on a  $R_0 \propto (Dt)^{1/2}$  [Bur 68]. Dans le cas d'une croissance de la taille des domaines ordonnés au sein de la phase ordonnée, Berg et Cohen ont observé une loi de type  $R_0 = \alpha + D.t^n$  avec  $n = 1/2$  [Berg 72]. Notre étude ne correspondant à aucun de ces cas, nous avons simulé nos résultats dans le modèle général de nucléation-croissance de grains sphériques ou cylindriques pilotée par la diffusion soit :  $R_0 \propto (Dt)^{1/2}$ . L'évolution du volume ordonné ( $V_0$ ) se décrivant alors par :  $V_0 \propto (Dt)^{3/2}$ , de sorte que :

$$V_0 = A^{0,02,0} \alpha e^{\text{constante}} . e^{3E_A/2kT} \quad (\text{Eq II.38})$$

La simulation de nos données expérimentales par cette loi (figure II.51) conduit à la valeur de 0.21 eV pour l'énergie d'activation  $E_A$ .

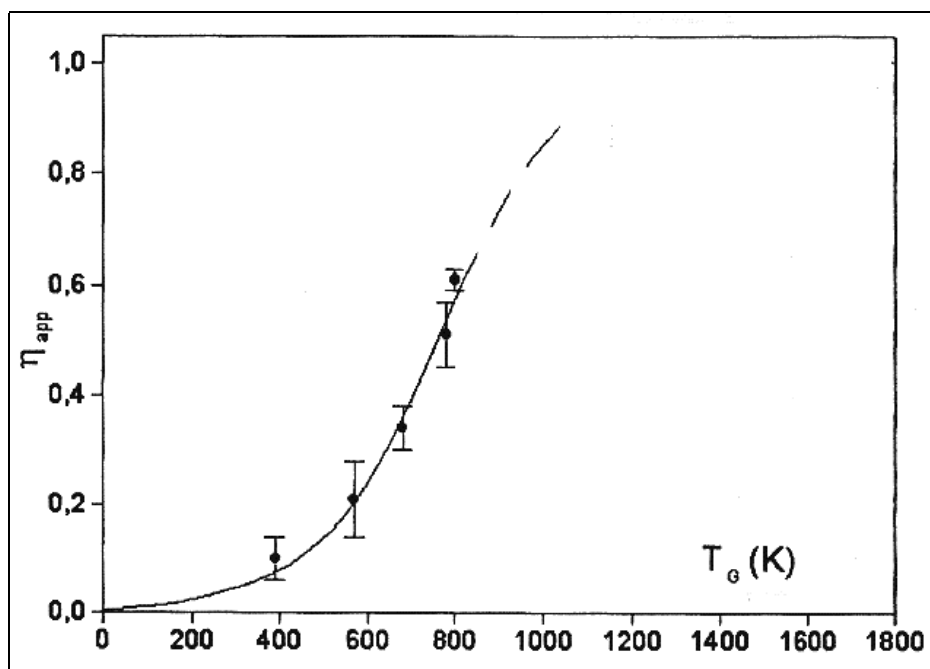


Figure II.51 : Simulation de l'évolution du paramètre d'ordre à longue distance avec la température de croissance (loi de croissance pilotée par la diffusion).

### 3.2.3 Discussion.

Quel que soit le modèle choisi, la valeur de l'énergie d'activation que nous obtenons (0.21-0.28 eV) est faible par rapport aux énergies en volume ( $\sim 3$  eV), qu'il s'agisse de la relaxation de l'ordre dans  $\text{CoPt}_3$  ou de l'autodiffusion du Co ou du Pt. Il s'agit donc d'un phénomène de surface : c'est la mobilité des atomes dans les couches superficielles au cours du dépôt qui permet l'apparition de l'ordre. Malgré des mises en ordre différentes, ce phénomène est commun aux couches d'alliages co-déposés étudiées jusqu'à présent au GEMM ( $\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}$ ,  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$ ) [Pier 98].

La phase  $L1_0$  étant une succession de plans purs en platine et purs en cobalt le long de l'axe de croissance, son apparition est facilitée si, au cours du dépôt, les atomes de Pt et de Co s'arrangent au voisinage de la surface en couches alternées de Co ou Pt. Cet arrangement, induit par la tendance à la ségrégation du platine sur le cobalt pour des faces denses d'orientation (100) ou (111) d'alliages Co-Pt [Gau 96], est favorisé par l'activation thermique, c'est-à-dire par des dépôts à température élevée. La croissance de l'alliage ordonné se ferait alors bicouche par bicouche, chaque bicouche étant composée d'un plan de cobalt et d'un plan de platine. Ce mode de croissance a été prédit théoriquement pour le co-dépôt de ce type d'alliage  $L1_0$  [Stoe 92] et observé expérimentalement pour l'alliage FePd co-déposé par MBE [Geh 97] : le dédoublement de la période des oscillations RHEED a effectivement été observé lors de la préparation d'alliages ordonnés lorsque la température de dépôt est suffisamment élevée.

Dans l'alliage CoPt  $L1_0$ , la diffusion de volume (quand elle intervient) renforce la diffusion de surface pour faire apparaître la phase ordonnée, qui est une phase d'équilibre du diagramme. C'est pourquoi, si on observe de plus près les simulations de l'évolution de l'ordre avec la température de dépôt (figures II.50 et II.51), on voit que les valeurs du paramètre d'ordre à longue distance sont relativement mal ajustées pour les basses températures. En fait, si nous avions disposé de davantage de valeurs de  $\eta$  en fonction de la température, nous aurions pu simuler la courbe avec deux valeurs de  $E_A$  distinctes : à basse température avec une valeur inférieure à 0.3 eV pour traduire la diffusion de surface et à haute température ( $T > 600$  K) avec une valeur nettement plus élevée pour représenter l'effet de la diffusion de volume (la pente de la courbe augmente effectivement au delà de 700 K). L'énergie d'activation déterminée est une moyenne entre ces deux valeurs.

La situation est différente dans les couches d'alliage  $Co_xRu_{1-x}$ ,  $Co_3Pt$  et  $CoPt_3$  (axe de croissance [111]) où l'ordre induit par les interactions et la diffusion de surface à basse température est détruit à haute température quand la diffusion de volume permet aux interactions de volume de piloter la mise en ordre. Dans ce cas,  $\eta(T_G)$  passe par un maximum, et l'ordre à basse température est métastable, ainsi que cela est illustré pour  $Co_3Pt$  sur la figure II.52. Nous avons également reporté les températures de croissance de nos échantillons sur cette figure. Les échantillons pour lesquels on observait l'apparition d'un faible pic de surstructure (1/2 1/2 1/2) (paragraphe 1.4.5 c) ont été déposés dans le domaine de température où apparaît l'ordre dans  $Co_3Pt(111)$ . L'ordre apparaît à 570 K, est maximum à 680 K puis faible pour 780 K. Comme le laisse attendre cette interprétation, l'ordre a effectivement disparu avec le recuit à 780 K. Il s'agit bien d'un ordre métastable puisqu'il n'y a pas de modulation de composition le long de l'axe [111] dans la phase  $L1_0$ .

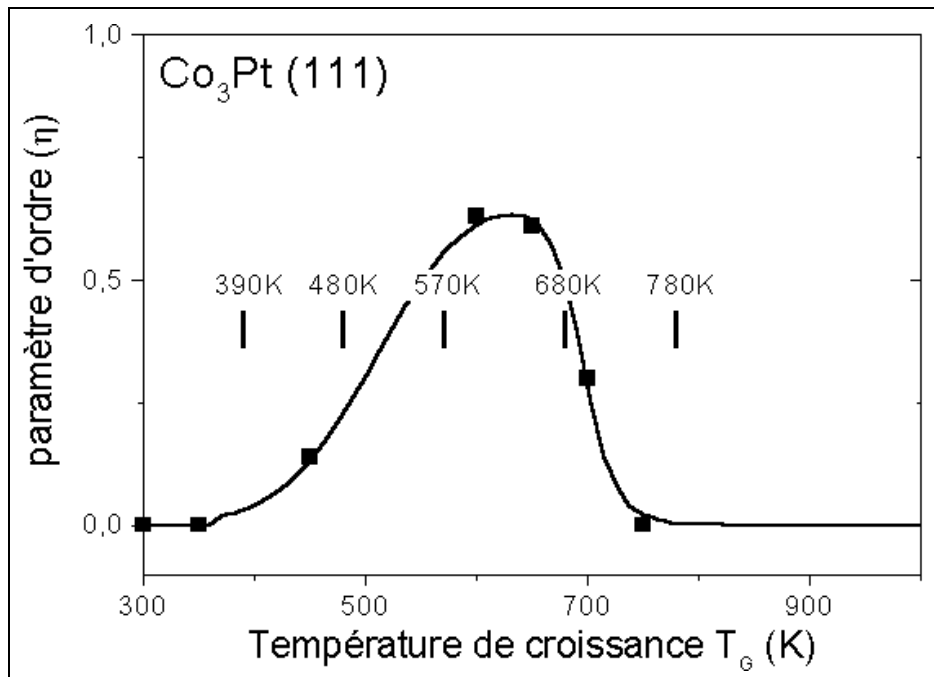


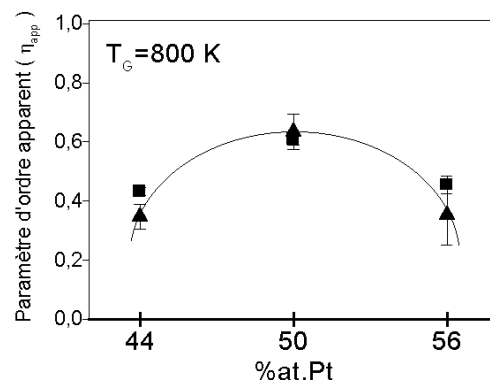
Figure II.52 : Evolution du degré d'ordre à longue distance avec la température de dépôt ( $T_G$ ) dans les couches minces d'alliage  $\text{Co}_3\text{Pt}(111)$  [Pier 98].

### 3.3 EVOLUTION DU PARAMETRE D'ORDRE AVEC LA COMPOSITION.

Ainsi que le montre la figure II.53, le paramètre d'ordre à longue distance varie sensiblement avec la composition de l'alliage. Il faut noter que les valeurs du paramètre d'ordre à longue distance représentées ici sont normalisées (ainsi que cela a été défini en 1.2.2). Les alliages hors stœchiométrie sont nettement moins ordonnés que l'alliage équiatomique et ont tous deux des paramètres d'ordre à longue distance très proches ( $\sim 0.30$ ).

Cette symétrie de comportement du paramètre d'ordre à longue distance par rapport à la composition de 50% conforte la validité des valeurs de composition des alliages par sa similitude avec la symétrie du diagramme de phase autour de la composition 50-50.

Figure II.53 : Evolution du paramètre d'ordre (normalisé) avec la composition de l'alliage, déterminé d'après les pics (001,002) (□) et (003,004) (▲).



## CONCLUSIONS DE L'ETUDE STRUCTURALE.

### Relation entre couche tampon et couche d'alliage - importance de la qualité de la couche de Pt

:

- à 700 °C, une épaisseur de 9 nm de Pt conduit à une couche dont la croissance se fait très majoritairement le long de la direction [002] (~100%), cependant qu'une épaisseur de 4 nm de Pt conduit à l'apparition de grains [111], réduisant la proportion de grains [002] à ~75%

⇒ à 700 °C, l'épaisseur minimale pour l'obtention d'une couche de Pt texturée [002] est de 10 nm.

- la forte corrélation de la texture et des caractéristiques microstructurales (longueur de cohérence parallèle et mosaïcité) entre la couche de Pt et la couche de CoPt, et les clichés de diffraction de microscopie montrent l'épitaxie entre les différentes couches.

⇒ LA BONNE QUALITE DE LA COUCHE TAMPON EST NECESSAIRE A L'OBTENTION D'UNE COUCHE D'ALLIAGE TEXTUREE [002].

### Mise en ordre de l'alliage :

- la présence de zones [002] ordonnées et non ordonnées implique que les mesures du paramètre d'ordre à longue distance déterminent un paramètre d'ordre à longue distance apparent.

- l'augmentation du paramètre d'ordre à longue distance avec la température indique une énergie d'activation de l'ordre de 0.3 eV, c'est-à-dire dominée par la diffusion de surface. La mise en ordre se fait donc directement pendant la croissance de l'alliage, bicouche par bicouche.

- la décroissance du paramètre d'ordre à longue distance est très nette lorsque la composition de l'alliage s'écarte de la stœchiométrie 50-50.

### Morphologie de l'alliage :

- les régions [111] apparaissant dans certaines couches d'alliage (entre 0 et 25% du volume) se présentent sous la forme de grains colonnaires mâclés (dont la taille typique varie entre 15 et 40 nm) inclus dans une matrice [002].

- les régions [002] des couches d'alliages sont composées de zones désordonnées essentiellement situées sur les parois d'antiphase, d'où une largeur importante des parois (~ 3 nm) entre les zones ordonnées. Ces parois ne sont pas strictement perpendiculaires à la couche, mais leur orientation est globalement celle de la direction de la croissance.

Les zones ordonnées sont monovariant.

⇒ TROIS TYPES DE DEFAUTS STRUCTURAUX :

- PETITS GRAINS [111] (désordonnés) dispersés dans la matrice [002]
- ZONES DESORDONNEES [002] SUR LES PAROIS D'ANTIPHASE
- GRAINS DESORDONNES [002] dont on ne connaît pas la répartition topologique.

**partie A**

**ETUDE**

**DES COUCHES MINCES**

**D'ALLIAGES  $\text{Co}_{50\pm X}\text{Pt}_{50\mp X}$**

**SUR Pt/MgO (001)**

**Chapitre III :**

**Etude du magnétisme  
des couches d'alliage**

Le but de cette étude étant de relier les propriétés structurales et magnétiques des couches minces d'alliage Cobalt-Platine, nous nous intéresserons maintenant à la description des propriétés magnétiques de nos couches d'alliages.

Le ferromagnétisme est une propriété de l'état condensé, propre à certains éléments purs (Fe, Co, Ni et quelques lanthanides), à une grande variété de composés (ferrites, oxydes métalliques) et à de nombreux alliages (AlNiCo, Ticonal, FePt, FePd, CoPt, etc...) [Per 96, Asti 94]. Il résulte de l'existence et de l'alignement de leurs moments dipolaires magnétiques, du fait de l'interaction d'échange entre spins et disparaît au dessus d'une température critique (température de Curie), propre à chaque matériau.

Dans le cas des métaux de transition (Fe, Co et Ni), le moment magnétique est porté par les électrons de conduction 3d (magnétisme itinérant). Dans un cristal ferromagnétique, les interactions dipolaires et le couplage spin-orbite peuvent donner lieu à des orientations préférentielles de l'aimantation, et donc à une anisotropie magnétique de la matière [Ash 76]. L'anisotropie magnétique est la propriété qui est la base du comportement coercitif d'un matériau ferromagnétique. En principe, plus l'anisotropie magnétique est élevée, plus le champ coercitif est grand. Cependant, bien que l'anisotropie magnétique soit, avec l'aimantation et la température de Curie, parmi les propriétés intrinsèques les plus importantes pour l'obtention d'un matériau ferromagnétique apte à constituer un bon candidat pour la fabrication d'aimants permanents, cela ne présume en rien de l'obtention d'un matériau à champ coercitif élevé. Les températures de Curie, les constantes d'anisotropie et les champs coercitifs de quelques matériaux courants [Her 68, Asti 92, Per 96] sont reportés dans le tableau III.1.

Après quelques mots sur le contexte dans lequel s'inscrivent les recherches concernant les matériaux destinés à l'enregistrement magnéto-optique, il me semble utile de rappeler, dans une première partie de ce chapitre, les définitions des grandeurs décrivant le magnétisme d'un matériau ferromagnétique : champ coercitif, champ de nucléation, domaines de Weiss, paroi de Bloch, etc... Je présenterai ensuite un bref rappel du magnétisme des couches minces, ainsi que les modèles sur lesquels nous nous sommes basés pour analyser nos résultats tant pour la coercivité que pour l'analyse des domaines magnétiques. Les montages que nous avons utilisés seront ensuite décrits : magnétomètre à SQUID, banc de mesure de l'effet Kerr et Microscope à Force Magnétique (MFM). Enfin, la dernière partie du chapitre expose les résultats que nous avons obtenus, ainsi que leur interprétation.

Dans ce mémoire, toutes les grandeurs magnétiques sont exprimées en unités cgs, car ce système d'unité permet la simplification des relations [Sch 95]. Cela permet également une certaine cohérence avec la littérature, puisque les auteurs expriment le plus souvent leurs résultats dans ce système. Une table de correspondance des unités SI  $\leftrightarrow$  cgs-em est donnée ci-dessous (tableau III.2).

Matériau	T <sub>c</sub> (K)	M <sub>s</sub> (emu)	K <sub>u</sub> (10 <sup>6</sup> erg.cm <sup>-3</sup> )
Co (hcp)	1388	1390	5.2
CoPt	840	800	49
FePt	750	1140	66
FePd	760	1100	18

**Tableau III.1 : Températures de Curie et grandeurs magnétiques de quelques matériaux uniaxiaux courants à température ambiante [Her 68, Asti 92, Per 96].**

GRANDEUR PHYSIQUE		cgs-em	SI
aimantation (par u. vol)	<b>M</b>	1 emu	10 <sup>3</sup> A.m <sup>-1</sup>
champ magnétique	<b>H</b>	1 Oersted	10 <sup>3</sup> / 4π A.m <sup>-1</sup>
constante d'échange	<b>A</b>	1 erg.cm <sup>-1</sup>	10 <sup>-1</sup> J.m <sup>-1</sup>
constante d'anisotropie	<b>K</b>	1 erg. cm <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup> J.m <sup>-3</sup>
densité surfacique d'énergie	<b>s</b>	1 erg. cm <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup> J.m <sup>-2</sup>
densité volumique d'énergie	<b>E</b>	1 erg. cm <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup> J.m <sup>-3</sup>
induction	<b>B</b>	1 Gauss	10 <sup>-4</sup> Teslas
moment magnétique	<b>μ</b>	1 emu	10 <sup>-3</sup> A. m <sup>-2</sup>
susceptibilité	<b>χ</b>	1	4π
<b>CONSTANTES</b>			
perméabilité du vide	<b>μ<sub>0</sub></b>	1 G.Oe <sup>-1</sup>	4π.10 <sup>-7</sup> T. A.m <sup>-1</sup>
magnéton de Bohr	<b>μ<sub>B</sub></b>	9.274.10 <sup>-21</sup> erg. G <sup>-1</sup>	9.274.10 <sup>-24</sup> J. T <sup>-1</sup>

**Tableau III.2 : Tableau de correspondance des unités cgs-em et SI.**

### AVANT-PROPOS :

#### les différents systèmes de stockage de l'information et l'enregistrement thermo-magnétique.

La demande actuelle (accrue par l'utilisation croissante des multimédia) est de disposer de systèmes de stockage d'informations numériques (mémoires informatiques) de grande capacité (une image (512 x 512) pixels codée sur 16 niveaux de couleur représente 1 Mbit), avec des temps d'accès très courts (visualiser une séquence vidéo confortablement nécessite au minimum 24 images par seconde), facilement transportables, de préférence ré-inscriptibles et peu chères ...

L'obtention de ces mémoires "idéales" passe par l'amélioration des performances dans l'élaboration des supports d'enregistrement, mais également dans les méthodes de lecture et d'écriture des informations.

Après un bref aperçu des systèmes de stockages magnétique et optique, qui sont les principales techniques utilisées actuellement [Lem 90], j'aborderai l'enregistrement magnéto-optique, qui est le champ d'application des films que nous élaborons [Jag 90].

### **Les mémoires magnétiques.**

Elles se présentent sous la forme d'un film d'alliage (à base de cobalt le plus souvent : CoCr, CoNiCr, ...) [Judy 90] ou de particules magnétiques (Fe, oxydes de fer ou de chrome, ...) [Sha 90, Kry 94] déposées sur un support plan : ce sont les disquettes, disques durs et autres bandes magnétiques. Une tête de lecture (inductive ou magnétorésistive) frôlant le support permet la lecture mais aussi l'écriture (dans le cas des têtes inductives) [Jag 90]. La rapidité d'accès aux informations par cette technique en fait un support très utilisé, malgré une capacité de stockage moyenne (10 Mbit/cm<sup>2</sup>).

### **Les mémoires optiques.**

Ce sont des disques de polymères dans lesquels les informations sont stockées sous forme de trous (espacés de  $\sim 2 \mu\text{m}$ ) et que l'on recouvre ensuite d'un film métallique réflecteur. La lecture se fait par un laser (de faible puissance) focalisé sur le disque, dont on mesure les variations de l'intensité réfléchi. Leur capacité de stockage est de l'ordre de 0.1 Gbit/cm<sup>2</sup>. Deux types de supports sont utilisés : les CD ROM (Compact Disk Read Only Memory), qui sont pressés en usine et ne peuvent qu'être lus et les WORM (Write Once Read Many) que l'on peut graver soi-même mais une seule fois (le film polymère est brûlé par un laser puissant), puis le lire. Ils sont très manipulables, mais présentent deux inconvénients : leur temps d'accès est assez long et surtout, ils ne permettent pas la réinscription.

### **Les mémoires magnéto-optiques.**

Ce type de mémoire réunit en fait les avantages des deux systèmes précédents, sans en présenter les inconvénients. Ce sont le plus souvent des films à anisotropie perpendiculaire, dont la lecture se fait sur la base des effets magnéto-optiques (effet Kerr). Ils sont peu fragiles, de grande capacité et peuvent être réécrits, par inscription thermomagnétique [Gro\_Th 94].

La lecture est faite au moyen d'un laser de faible puissance polarisé et focalisé sur le disque. Le signe de l'effet Kerr permet de déterminer l'orientation locale de l'aimantation [Lis 94].

L'inscription thermomagnétique combine les effets d'un champ magnétique et d'un échauffement de l'échantillon au point de focalisation d'une diode laser (20 à 50 mW) qui permettent le retournement local de l'aimantation. Le principe de l'écriture thermomagnétique est illustré ci-dessous (figure III.1). Le matériau saturé ( $+M_s$ ) est chauffé localement au point de focalisation d'un laser cependant que l'application simultanée d'un champ magnétique  $H_A$  induit le retournement de l'aimantation dans une zone limitée. Ce renversement local de l'aimantation est causé soit par l'abaissement du champ coercitif à haute température, soit par la disparition de l'ordre magnétique si la température de Curie du matériau est atteinte au sein du spot de chauffage.

La densité d'informations peut être augmentée si l'on réduit le diamètre des domaines magnétiques, avec cependant une limitation liée à la dimension de la tache de focalisation du laser ( $\sim \lambda$ ) utilisé pour l'écriture. L'obtention de supports magnéto-optiques de grandes densités passe donc par l'amélioration des techniques dans deux domaines de la physique : réaliser des lasers puissants travaillant aux faibles longueurs d'onde (dans le bleu :  $\sim 400 \text{ nm}$ ) et élaborer des matériaux possédant un facteur magnéto-optique satisfaisant dans cette gamme spectrale. Outre la réponse magnéto-optique du matériau dans la gamme de longueur d'onde utilisée et sa température de Curie, les grandeurs magnétiques principales auxquelles il faut s'intéresser sont donc l'anisotropie, le champ coercitif et la

taille des domaines magnétiques. Il est en particulier indispensable d'obtenir des matériaux ayant une température de Curie proche de la température ambiante, présentant des domaines de petite taille, ayant une anisotropie magnétique uniaxiale supérieure à  $10^7$  erg.cm<sup>-3</sup> et un champ coercitif important afin d'éviter un changement intempestif de l'état magnétique des domaines [Judy 90, Lem 90].

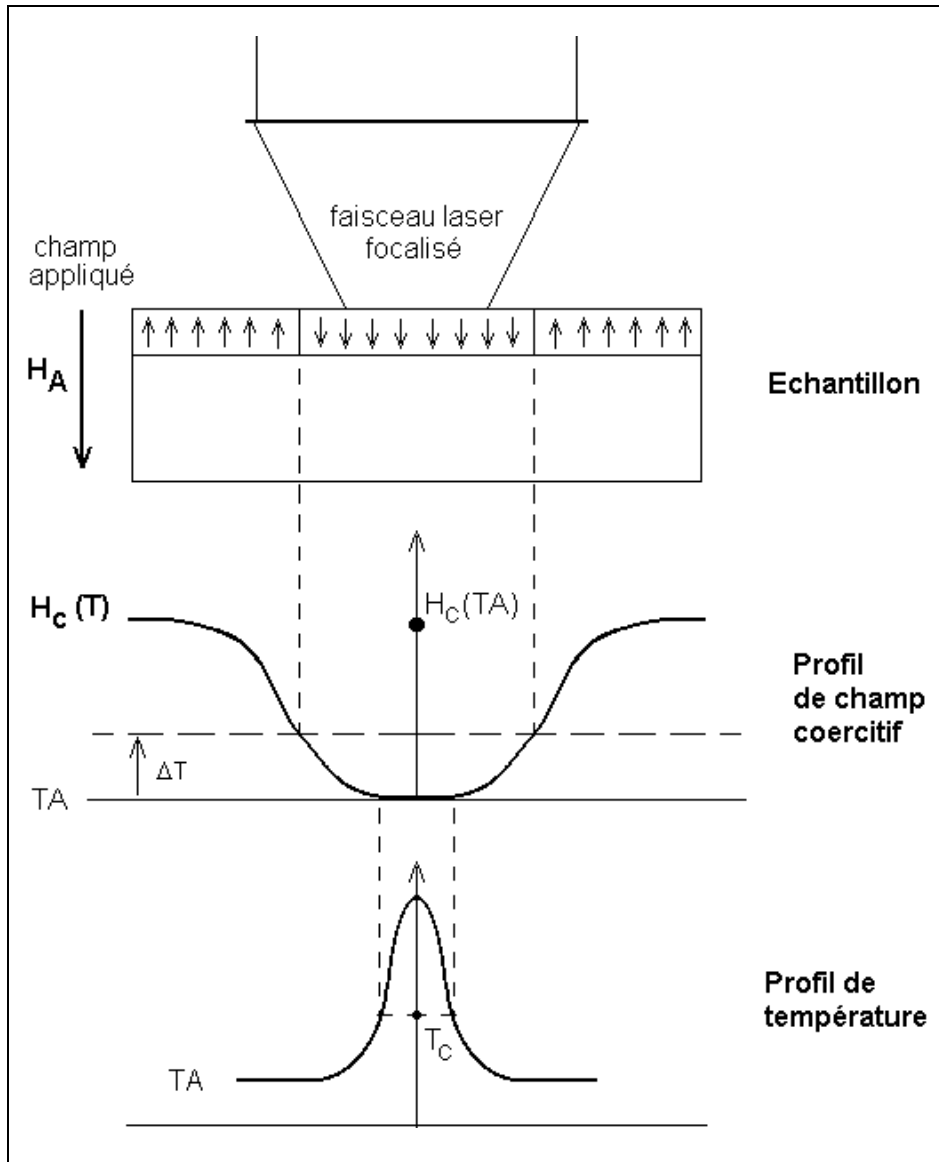


Figure III.1 : Illustration du processus d'inscription thermomagnétique [Gro\_Th 94]

$TA$  : température ambiante,  
 $\Delta T$  : élévation de température induite par le faisceau laser,  
 $T_C$  : température de Curie.

## I. MAGNETISME DE COUCHES MINCES A ANISOTROPIE PERPENDICULAIRE.

Cette première partie du chapitre concernant le magnétisme est un rappel des notions utiles ici, c'est-à-dire essentiellement une revue des notions de magnétisme appliqué aux couches minces. Après une description du cycle d'hystérésis qui nous permettra de définir nos notations, j'aborderai la notion d'anisotropie magnétique dont dépend en grande partie la direction de l'aimantation. Dans les deux derniers paragraphes, je m'attacherai à présenter le plus clairement possible les modèles par lesquels sont décrits les matériaux ferromagnétiques réels, à savoir leur décomposition en domaines et les champs coercitifs qui en découlent.

### 1.1 CYCLE D'HYSTERESIS.

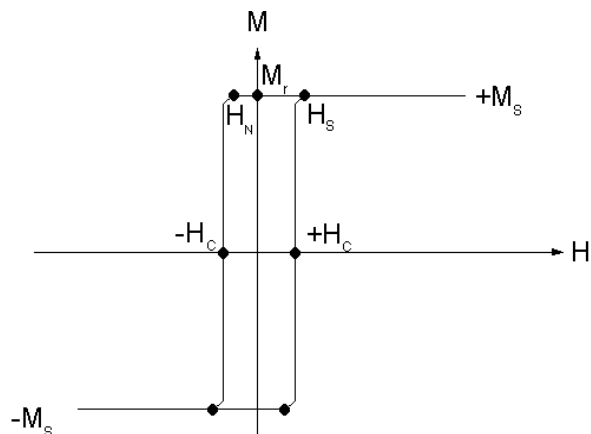
Un corps ferromagnétique présente une aimantation différente selon l'évolution du champ appliqué, ce qui se traduit un cycle d'hystérésis [Per 96] (figure III.2). Après une première aimantation (non représentée ici) l'amenant à la saturation ( $+M_S$ ), malgré l'annulation progressive du champ magnétique extérieur, le matériau reste dans un état métastable d'aimantation rémanente ( $+M_r \leq +M_S$ ). Si le champ extérieur est ensuite appliqué dans la direction opposée, l'aimantation parvient à l'état de saturation inverse ( $-M_S$ ), en passant par un état où l'aimantation est nulle pour une certaine valeur du champ extérieur, appelée "champ coercitif" ( $H_C$ ).

Ce comportement est présent dans tout matériau ferromagnétique, avec des valeurs de champ coercitif maximal couvrant un large domaine : de la fraction d'Oe (matériaux doux) à plusieurs MOe (aimants permanents très durs) [Asti 94]. Les processus d'inversion de l'aimantation impliqués sont très complexes, ils dépendent des constantes du matériau et de leur 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. Si l'on veut regarder les choses de plus près, il est nécessaire de s'intéresser un peu plus finement à la partie de la courbe proche de la saturation. Nous utiliserons le terme de champ de saturation ( $H_S$ ) pour désigner le champ extérieur nécessaire pour amener l'aimantation à la valeur de saturation et le terme de champ de nucléation ( $H_N$ ) pour nommer le champ à partir duquel l'aimantation n'est plus saturée.

**Figure III.2 : Cycle d'Hystérésis :**

$H_N$  : champ de nucléation  
 $H_S$  : champ de saturation  
 $H_C$  : champ coercitif

$M_r$  : aimantation rémanente  
 $M_S$  : aimantation à saturation



Dans le cas d'un matériau non homogène, c'est-à-dire composé de cristallites ayant des propriétés magnétiques différentes, le cycle d'hystérésis mesuré est la somme des contributions de chaque cristallite en fonction de leur fraction volumique :

① si les cristallites sont fortement couplés (inhomogénéités nettement plus petites que la taille des domaines magnétiques), il n'y a qu'un seul champ coercitif et le cycle est carré (figure III.2).

② si les cristallites ne sont pas couplés, les domaines magnétiques et les parois qui les séparent se développent à l'intérieur de milieux magnétiquement différents : leurs caractéristiques et leurs champs coercitifs sont différents.

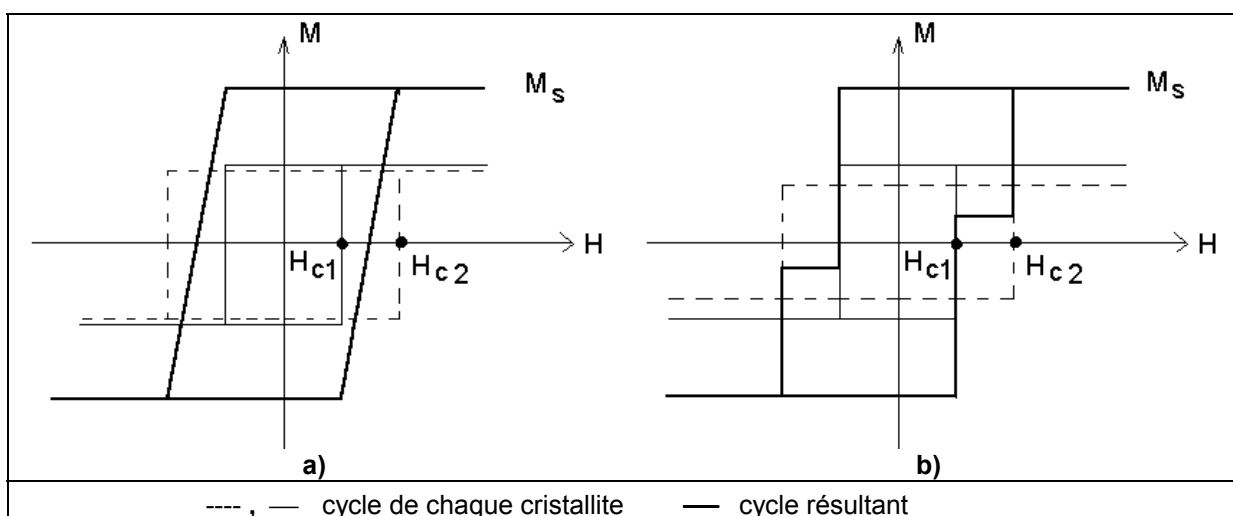
- si la distribution des propriétés magnétiques est bimodale (cas extrême de deux aimants macroscopiques, par exemple), le cycle résultant est du type de celui représenté sur la figure III.3b. Toutefois, deux familles de cristallites découplées (propriétés magnétiques indépendantes) sont soumises à un couplage dipolaire qui émousse plus ou moins les transitions. La forme globale du cycle d'hystérésis "affinée en taille de guêpe" est d'autant plus marquée que les champs coercitifs sont différents et que les contributions à l'aimantation (produit de la fraction volumique par l'aimantation à saturation) sont du même ordre. A l'inverse, si les contributions à l'aimantation sont très différentes, on observe uniquement un petit "accroc" sur le cycle (carré) du cristallite dominant.

- si la distribution des propriétés magnétiques est continue, la superposition des cycles carrés est quasi-continue et peut conduire -selon la distribution- à toute forme intermédiaire entre les cycles représentés sur les figures III.3a et III.3b.

③ dans les cas particuliers d'un renversement se faisant par rotation des domaines (Stoner-Wolfarth) avec des axes d'aimantation facile distribués en orientation ou d'une forme d'un monocristal orienté conduit à une rotation non homogène, le cycle a une forme elliptique inclinée.

④ si on mélange l'ensemble de ces situations ...

Un cycle d'hystérésis de forme carrée marquée est donc le signe d'un fort couplage entre les cristallites et d'une prédominance des propriétés magnétiques de l'un des cristallites.



**Figure III.3 : Illustration de la modification du cycle d'hystérésis due à la contribution de deux cristallites.**

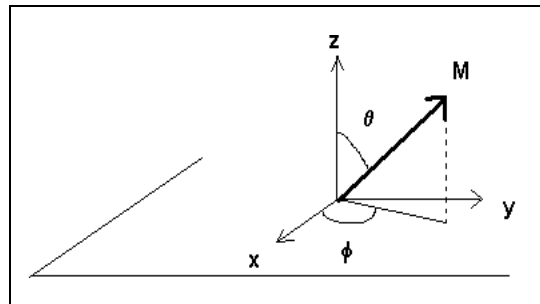
## 1.2 DIRECTION DE L'AIMANTATION .

### 1.2.1 Anisotropie magnétique.

Les propriétés magnétiques d'un matériau dépendent de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes du cristal et/ou à la forme du corps étudié. Les angles utilisés sont représentés sur la figure III.4. L'anisotropie magnétique résulte de deux types d'interaction :

- l'interaction spin-orbite et le champ cristallin, qui couplent l'aimantation au réseau cristallin, donnent lieu aux anisotropies magnétocristalline et magnétoélastique
- l'interaction dipolaire entre moments magnétiques, dont la portée est nettement plus grande, est à l'origine de l'anisotropie dipolaire.

**Figure III.4 :**  
Angles définissant l'orientation de l'aimantation par rapport à la surface de la couche.



L'anisotropie magnétique est prise en compte dans l'expression de l'énergie magnétique du matériau par l'ajout d'un terme magnétique, ainsi que cela a été établi par Stoner et Wohlfarth [Sto 48], pour un matériau monodomaine :

$$E_K = E_d + E_{mc} + E_{me} \quad (\text{Eq III.1})$$

où :

- $E_d$  est l'énergie d'anisotropie dipolaire (ou de forme) ; dans le cas d'une couche mince (monodomaine), elle est donnée par la relation :

$$E_d = -2\pi M_S^2 \sin^2 \theta \quad (\text{Eq III.2})$$

- $E_{mc}$  est l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, elle dépend de l'orientation de l'aimantation  $M$  par rapport aux axes cristallographiques. Dans le cas de couches d'alliage CoPt de direction de croissance [001], la constante de l'énergie d'anisotropie est de symétrie uniaxiale et peut être décomposée en puissances d'harmoniques sphériques, indépendamment de  $\theta$  [Her 68]. Au premier ordre, elle s'écrit :

$$E_{mc} = K_U \sin^2 \theta \quad (\text{Eq III.3})$$

où  $K_U$  est la constante d'anisotropie uniaxiale d'ordre 1 du matériau.

- $E_{me}$ , l'énergie d'anisotropie magnétoélastique résulte des contraintes dans l'échantillon, c'est-à-dire essentiellement de la déformation de la maille. Dans le cas des films épitaxiés, elle s'écrit, de façon générale :

$$E_{me} = K_{me} \sin^2 \theta = B \epsilon \sin^2 \theta \quad (\text{Eq III.4})$$

où  $B$  est la constante magnétoélastique qui dépend de la nature du matériau et  $\epsilon$  est la constante de déformation dont l'expression dépend de l'épaisseur  $h$  du film : elle est égale au désaccord de maille pour des films très minces, puis proportionnelle à  $1/h$  lorsque l'épaisseur du film augmente.

Dans le cas de nos films dont l'épaisseur est de 30-40 nm, bien que les constantes magnétoélastiques soient grandes, l'énergie d'anisotropie magnétoélastique est très faible par rapport aux autres contributions et nous la supposons négligeable.

La constante d'anisotropie uniaxiale effective ( $K_{\text{eff}}$ ), dans le cas de couches minces, est donc restreinte à la somme :

$$K_{\text{eff}} = K_U - 2\pi M_S^2 \quad (\text{Eq III.5})$$

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

- si  $K_{\text{eff}} > 0$  :  $\theta = 0$  à l'équilibre  $\Rightarrow M // (Oz)$  : l'aimantation est perpendiculaire au plan de la couche et présente généralement une structure en domaines magnétiques. Comme nous le verrons, l'alternance de domaines aimantés *up* et *down* permet de minimiser l'énergie magnétostatique du système. Pour un champ appliqué supérieur au champ coercitif, l'aimantation de chaque domaine est l'aimantation à saturation  $M_S$ .
- si  $K_{\text{eff}} < 0$  : pour des couches de faible épaisseur,  $\theta = \pi / 2$  à l'équilibre  $\Rightarrow M \perp (Oz)$  : l'aimantation est dans le plan de la couche ; pour des couches d'épaisseur supérieure à quelques nanomètres, il se développe une structure en "rubans" dans lesquels l'aimantation pointe alternativement vers une face puis l'autre. Cette structure ressemble à la structure en domaines des matériaux à forte anisotropie perpendiculaire, mais les parois y sont plus larges.

En présence d'un champ magnétique extérieur  $\mathbf{H}_0$ , la direction d'équilibre de l'aimantation est donnée par la minimisation de l'énergie totale :

$$E = E_K - \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0 = E_K - M \cdot H_0 \cdot \cos(\mathbf{M}, \mathbf{H}_0) \quad (\text{Eq III.6})$$

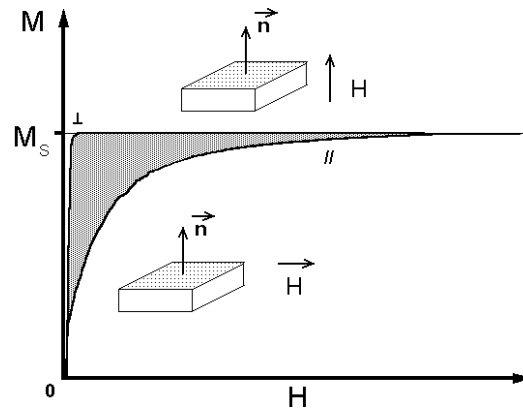
### 1.2.2 Détermination expérimentale de l'énergie d'anisotropie.

Le travail nécessaire pour aimanter la couche mince à partir de l'état désaimanté jusqu'à son aimantation à saturation ( $M_S$ ) [Her 68] est :

$$W_M = \int_{M=0}^{M=M_S} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \quad (\text{Eq III.7})$$

Si les autres effets qui contribuent au travail de l'aimantation sont petits et agissent de façon isotrope, le travail nécessaire à l'aimantation de la couche est l'aire comprise entre la courbe d'aimantation  $M(H)$  et l'axe des ordonnées. Dans le cas où l'anisotropie est uniaxiale, l'énergie d'anisotropie entre deux axes d'aimantation se déduit donc de l'aire entre les courbes d'aimantation mesurées avec des champs appliqués selon ces deux axes. Dans le cas de couches à anisotropie perpendiculaire, elle est déduite de l'aire entre les courbes d'aimantation mesurées avec des champs appliqués parallèlement puis perpendiculairement à l'axe d'aimantation facile (figure III.5).

**Figure III.5 :**  
**Différence de travail**  
**pour amener à saturation**  
**l'aimantation de la couche**  
**le long des axes facile (  $\perp$  ici )**  
**et difficile (  $\parallel$  ).**



### 1.3 ENERGIE MAGNETIQUE, DOMAINES ET PAROIS.

Le modèle monodomaine de Stoner-Wolffarth [Sto 48] implique l'existence d'une aimantation spontanée, en l'absence de tout champ, alors que l'expérience montre qu'elle est nulle. Pour expliquer cela, P. Weiss a imaginé l'existence de domaines distincts séparés par des parois, que Kittel a été l'un des premiers à intégrer dans ses calculs [Kit 46].

La décomposition d'un matériau ferromagnétique en domaines ("domaines de Weiss") permet la diminution de l'énergie magnétostatique au fur et à mesure que cette répartition se fait de plus en plus finement. Le nombre de domaines est cependant limité : ils ne peuvent être séparés par une surface infiniment mince, car deux atomes voisins auraient alors leurs moments magnétiques antiparallèles, ce qui correspond à une énergie d'échange importante. La minimisation de l'énergie magnétique impose donc que la création de domaines soit accompagnée de l'émergence de parois ("parois de Bloch"), réparties sur un nombre d'atomes le plus grand possible. Mais il faut également tenir compte d'un supplément d'énergie dans les parois : les moments magnétiques n'y sont pas dans une direction d'aimantation facile (contribution de l'anisotropie) et ne sont pas parallèles entre eux (contribution de l'énergie d'échange). La densité d'énergie des parois dépend donc du produit de ces deux grandeurs. La décomposition en domaines adoptée par le système est le résultat de la compétition entre ces différents effets menant, en particulier, à une épaisseur finie des parois du fait d'un compromis entre les effets de l'anisotropie et du couplage des moments [Her 68, Asti 94, Gau 89]. Notons également que les parois sont préférentiellement planes (pour minimiser leur surface et l'énergie dipolaire qu'elles engendrent). Ainsi, les parois de Bloch sont caractérisées par leur densité d'énergie ( $\sigma_p$ ) et leur épaisseur ( $\delta$ ) qui dépendent des constantes d'échange ( $A$ ) et d'anisotropie ( $K$ ) du matériau :

$$\sigma_p = \pi\sqrt{A \cdot K} \quad (\text{Eq III.8})$$

$$\text{et} \quad \delta = \pi\sqrt{\frac{A}{K}} \quad (\text{Eq III.9})$$

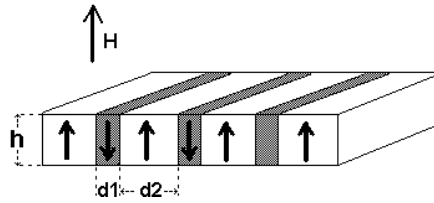
Si l'anisotropie magnétique du matériau n'est pas trop grande, il peut également se former des "domaines de fermeture", qui sont des domaines aimantés parallèlement à la surface et qui évitent donc la création de pôles de surface coûteux en énergie dipolaire [Her 68].

### 1.3.1 Energie totale d'un film à aimantation perpendiculaire.

Considérons une couche mince, à forte anisotropie perpendiculaire, et adoptons les hypothèses de travail suivantes [Koo 60] :

- le matériau est uniaxial et l'axe d'aimantation facile est perpendiculaire au film
- le film a une hauteur uniforme,  $h$ , et une taille latérale infinie
- le champ d'anisotropie ( $H_A = 2K/M_S$ ) est nettement supérieur au champ démagnétisant ( $H_d = 4\pi M_S$ ), d'où absence de tout domaine de fermeture
- le champ est appliqué perpendiculairement au film, c'est-à-dire le long de l'axe d'aimantation facile
- l'épaisseur  $h$  du film est telle que les domaines *up* et *down* sont linéaires, de largeurs respectives  $d_1$  et  $d_2$  (la période des domaines magnétiques est notée  $D = d_1 + d_2$ ) et séparés par des parois de Bloch à  $180^\circ$ , perpendiculaires à la surface du film d'épaisseur très faible par rapport à  $D$  (figure III.6).

**Figure III.6 :**  
Illustration des domaines magnétiques tels qu'ils sont considérés par Kooy et Enz [Koo 60] dans le cas de fortes anisotropies perpendiculaires.



L'énergie magnétique totale de la couche s'écrit, dans ce modèle, comme la somme des contributions dues au champ extérieur ( $E_H$ ), à l'énergie démagnétisante ( $E_d$ ), à l'énergie magnétocristalline ( $E_{mc}$ ) et à l'énergie de paroi ( $E_p$ ) :

$$E = E_H + E_d + E_{mc} + E_p \quad (\text{Eq III.10})$$

avec :

$$\bullet E_H = \frac{d_1 \cdot M_S \cdot H - d_2 \cdot M_S \cdot H}{d_1 + d_2} = \frac{(d_1 - d_2)}{d_1 + d_2} M_S \cdot H \quad (\text{Eq III.11})$$

•  $E_{mc} = 0$  car on suppose la taille des parois négligeable devant la taille des domaines et l'aimantation dans les domaines perpendiculaire au plan de la couche.

$$\bullet E_p = \frac{2\sigma_p}{d_1 + d_2} = 2\pi M_S^2 \frac{2D_0}{d_1 + d_2} \quad (\text{Eq III.12})$$

où  $\sigma_p$  est la densité d'énergie de paroi donnée par l'équation III.9) et  $D_0$  est la longueur dipolaire :

$$D_0 = \frac{\sigma_p}{2\pi M_S^2} \quad (\text{Eq III.13})$$

• la formulation de  $E_d$ , établie par Kooy et Enz [Koo 60], s'écrit comme l'addition d'un terme représentant l'énergie de désaimantation d'un film uniforme et d'un terme correctif permettant de tenir compte de l'existence des domaines. Dans le cas particulier où l'on se place en champ nul, en désaimantant l'échantillon de sorte que l'aimantation globale soit nulle (c'est-à-dire  $d_1 = d_2 = d$ ) :

$$E_d = \frac{4\sqrt{\mu}}{\alpha\pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin^2\left[\frac{n\pi}{2}\right] \frac{1}{n} \frac{2 \sinh(n\pi\alpha)}{\sinh(n\pi\alpha) + \sqrt{\mu} \cosh(n\pi\alpha)} \quad (\text{Eq.III.14})$$

où  $\alpha = \frac{h\sqrt{\mu}}{d}$  et le facteur  $\mu$  permet de tenir compte du fait que, sous l'influence du champ démagnétisant, la direction de l'aimantation peut légèrement s'écarter de l'axe facile :

$$\mu = 1 + \frac{2\pi M_S^2}{K} = 1 + \eta_M \quad (\eta_M \text{ est appelé facteur micromagnétique}).$$

Pour les grandes épaisseurs, la fraction peut être exprimée de façon simple par une exponentielle [Koo 60], et dans le cas où  $h \gg d$ , on a simplement :

$$E_d = 3.42 \frac{d M_S^2}{(1 + \sqrt{\mu}) \cdot h} \quad (\text{Eq.III.15})$$

### 1.3.2 Taille des domaines.

La taille des domaines qui s'établissent dans ces films est déterminée par la minimisation de l'énergie totale. Dans le cas particulier où le champ appliqué et l'aimantation du film sont nuls, l'énergie totale du film se réduit aux contributions énergétiques des parois, du champ démagnétisant et de l'énergie Zeeman [Hehn\_Th 97]. On obtient alors l'expression de la période magnétique :

$$\boxed{d^2 = 2\pi^2 \cdot h \cdot \sigma_p \cdot \frac{1 + \sqrt{\mu}}{16 \cdot \epsilon \cdot M_S^2}} \quad (\text{Eq III.16})$$

où le facteur numérique  $\epsilon$  dépend de  $\mu$ , de l'épaisseur  $h$  du film et de la période des domaines. Il est peu différent de 1 si  $h \gg d$ .

Une autre approche de la taille des domaines magnétiques en champ nul, sur la base des travaux de Kooy et Enz, a été développée récemment [Geh\_Th 97, Geh 97] dans le cadre d'une étude de films de FePd(001). L'influence de l'épaisseur sur la taille des domaines magnétiques conduit alors à distinguer deux expressions :

$$\begin{aligned} \text{et} \quad \boxed{\ln\left(\frac{d}{h}\right) = \frac{\pi D_0}{2h} + \ln(\pi) - 1 + \mu\left(\frac{1}{2} - \ln 2\right)} & \quad \text{si } d/h > 1.5 \\ d = 1.36 \sqrt{(1 + \mu) D_0 h} & \quad \text{sinon.} \end{aligned} \quad (\text{Eq III.17})$$

Ces deux modèles permettent de calculer la taille des domaines magnétiques ; nous comparerons les résultats obtenus à la taille des domaines déduites des mesures de Microscopie à Force Magnétique.

## 1.4 CHAMP COERCITIF.

Le modèle monodomaine de Stoner-Wohlfarth [Sto 48] explique le comportement des aimants permanents par la rotation cohérente de l'aimantation, ce qui conduit à surestimer la coercivité des matériaux. Le renversement de l'aimantation n'est en fait pas un processus global.

Le processus d'aimantation le plus courant fait intervenir un déplacement des parois de Bloch de manière à favoriser les domaines alignés avec le champ au détriment de ceux qui lui sont opposés [Her 68, Asti 94]. Le renversement se fait généralement de manière inhomogène et dépendra donc en particulier de la structure et de la microstructure du matériau. Plusieurs paramètres interviennent dans son comportement coercitif : les variations de paramètre de maille, la présence d'inclusions, les parois d'antiphase et, plus généralement, tout défaut susceptible de modifier l'énergie d'une paroi lors de son déplacement ou de constituer un site de nucléation pour le renversement de l'aimantation (dans les parties de l'échantillon où l'énergie d'anisotropie est plus faible).

La coercivité des ferromagnétiques a intéressé de nombreux théoriciens dont Louis Néel [Néel 44, Néel 46] ; ses théories ont depuis été reprises [Barb 78, Kle 95, Zha 94], et parfois améliorées par la possibilité de calculs numériques [Fis1 98, Fis2 98]. Lorsque l'on décrit le comportement coercitif d'un matériau, sans vouloir en préciser l'origine, on parle de champ coercitif. Les champs de nucléation et de propagation sont des termes plus précis. Avant d'aborder ces modèles (1.4.2 et 1.4.3), il est utile de définir ces différents champs.

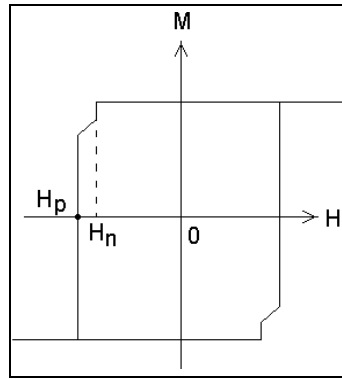
### 1.4.1 Champ coercitif, champ de nucléation et champ de propagation.

Dans les matériaux où l'anisotropie dipolaire domine, il a été montré que le renversement de l'aimantation est progressif et que le premier écart à la saturation se produit à un champ critique, appelé champ de nucléation ( $H_n$ ). La présence d'inclusions non magnétiques engendre une énergie dipolaire qui est la principale contribution à l'énergie magnétique. Mais elles permettent également d'ancrer les parois de Bloch dans des régions de l'échantillon où leur existence est moins coûteuse en énergie [Néel 44]. Le rôle de la déviation locale de l'aimantation par ces imperfections, représentant une fraction volumique notée  $v$ , dans le champ coercitif a été décrit par Néel [Néel 46, Bar 78] en fonction du facteur micromagnétique ( $\eta_M$ ) et du champ d'anisotropie ( $H_A$ ) :

$$H_C = \frac{1}{\pi} H_A v \left[ 0.386 + \frac{1}{2} \ln(\eta_M) \right] \quad (\text{Eq III.18})$$

Cette relation peut être appliquée lorsque  $K$  et  $M_s^2$  sont du même ordre de grandeur.

Mais si l'anisotropie magnétocristalline du matériau domine son anisotropie de forme, ce qui est le cas de la plupart de nos films, il faut envisager la présence de défauts réduisant localement la constante d'anisotropie  $K_u$  et l'échange. Le retournement des moments est alors initié à l'endroit des défauts et s'étend en se propageant à travers tout le cristal. L'énergie de paroi des défauts ( $s'_p$ ) étant plus basse que l'énergie de paroi de la matrice ( $s_p$ ), ils jouent aussi le rôle d'entrave au déplacement de la paroi. Pour rompre la liaison d'une paroi avec ces points d'ancrage, il faut que l'intensité du champ appliqué dépasse le champ de propagation, noté  $H_p$  ("pinning") (figure III.7) [Bar 78, Asti 94].



**Figure III.7 : Illustration des champs de nucléation ( $H_n$ ) et de propagation ( $H_p$ ).**

Pour un défaut planaire d'épaisseur  $r_0$ , le champ de propagation peut s'exprimer en fonction des propriétés magnétiques de la matrice ( $K$ ,  $A$ ,  $M_s$ ,  $s_p$  et  $\delta$ ) et des défauts ( $K'$ ,  $A'$ ,  $s'_p$  et  $r_0$ ) [Barb 78] :

$$H_p = \frac{\sigma_p}{8} \left[ \frac{1}{A'} \sqrt{\frac{A}{K}} + \frac{1}{K} \sqrt{\frac{K'}{A}} \right] \frac{\sigma_p - \sigma'_p}{M_s} \frac{r_0}{\delta^2}$$

où de façon plus simple par :

$$H_p = \frac{\pi}{16} \left[ \frac{A}{A'} - \frac{K'}{K} \right] \frac{r_0}{\delta} H_A \quad (\text{Eq III.19})$$

A température ambiante, sous l'action simultanée du champ appliqué et de l'activation thermique, les parois ne restent plus planes mais se courbent entre les centres d'ancrage, ce qui réduit considérablement le champ de propagation.

Pour des défauts dont l'étendue est nettement supérieure à l'épaisseur des parois, le champ de propagation est plus simplement donné par le gradient de l'énergie de paroi à la frontière du défaut, d'épaisseur  $r_0$  [Barb 78] :

$$H_p = \frac{\sigma_p - \sigma'_p}{\delta \cdot M_s} \frac{\delta}{r_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \sqrt{\frac{A' \cdot K'}{A \cdot K}} \right] \frac{\delta}{r_0} \cdot H_A \quad (\text{Eq III.20})$$

Selon leurs caractéristiques, c'est-à-dire leur étendue ( $r_0$ ) et leurs constantes magnétiques ( $A'$  et  $K'$ ), les défauts peuvent avoir des effets opposés sur la coercivité :

- pour  $s'_p < s_p$ , ils augmentent la coercivité s'ils constituent des centres d'ancrage (faibles valeurs de  $A'$ ) et la diminuent s'ils sont des centres de nucléation (faibles valeurs de  $K'$ ).
- pour  $s'_p > s_p$ , ils ne piègent pas la paroi mais freinent son mouvement.

Nous verrons l'influence de l'étendue des défauts, à travers le modèle de Néel.

L'approche quantitative de la coercivité est difficile, car les situations sont nombreuses. Nous présentons ici deux types de description : l'approche de Néel [Néel 44] pour les inclusions non magnétiques et une approche micromagnétique, qui est une version modifiée du modèle que nous venons de décrire.

### 1.4.2 Inclusions non magnétiques : le modèle de Néel.

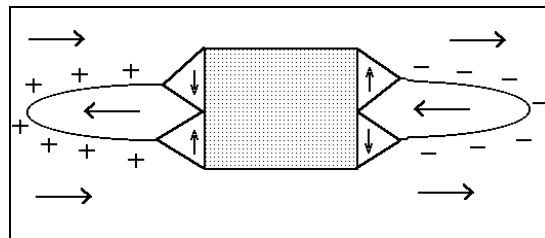
Ce modèle [Néel 44] décrit l'effet de la présence d'inclusions magnétiquement douces dans une matrice ferromagnétique en fonction de leur taille essentiellement. En se basant sur le calcul de l'énergie magnétique de cavités et inclusions non magnétiques dans une matrice ferromagnétique, il est montré que les inclusions jouent un rôle différent selon leur taille : une inclusion étant considérée comme grande (ou petite) selon que sa taille est nettement supérieure (ou inférieure) à la dimension des parois ( $\delta$ ). Les grandes inclusions jouent principalement le rôle de germes : de nouveaux domaines se développent indéfiniment dès que le champ appliqué dépasse une valeur critique  $H_s$ , inversement proportionnelle à leur dimension. Les petites inclusions jouent le rôle d'obstacle à la propagation des parois des domaines magnétiques, induisant un champ coercitif  $H_c$  dont la valeur dépend de leur taille.

Autour des **grandes inclusions**, des structures secondaires (telles que le fuseau et les domaines de fermeture représentés sur la figure III.8) se forment spontanément. Elles sont très sensibles à l'action d'un champ appliqué et le fuseau s'allonge indéfiniment d'abord en longueur puis en épaisseur au delà d'un champ critique  $H_s$  (champ de départ) de la forme :

$$H_s = \frac{5}{4} \sqrt{\frac{\pi^3}{8} \frac{\sigma_p}{f \cdot M_S}} \quad (\text{Eq III.21})$$

où  $f$  est la longueur du fuseau. Lorsque le champ appliqué est inférieur à  $H_s$ , ces grandes inclusions sont des obstacles à la propagation des parois. Etant donné sa faible valeur (quelques Gauss) et la complexité du problème, une théorie - même sommaire - serait vaine et peu utile ici. On peut dire simplement que le champ coercitif induit par les grandes inclusions est inférieur à  $H_s$ .

**Figure III.8 :**  
**Schéma du fuseau**  
**et des domaines de fermeture**  
**autour des grandes inclusions**

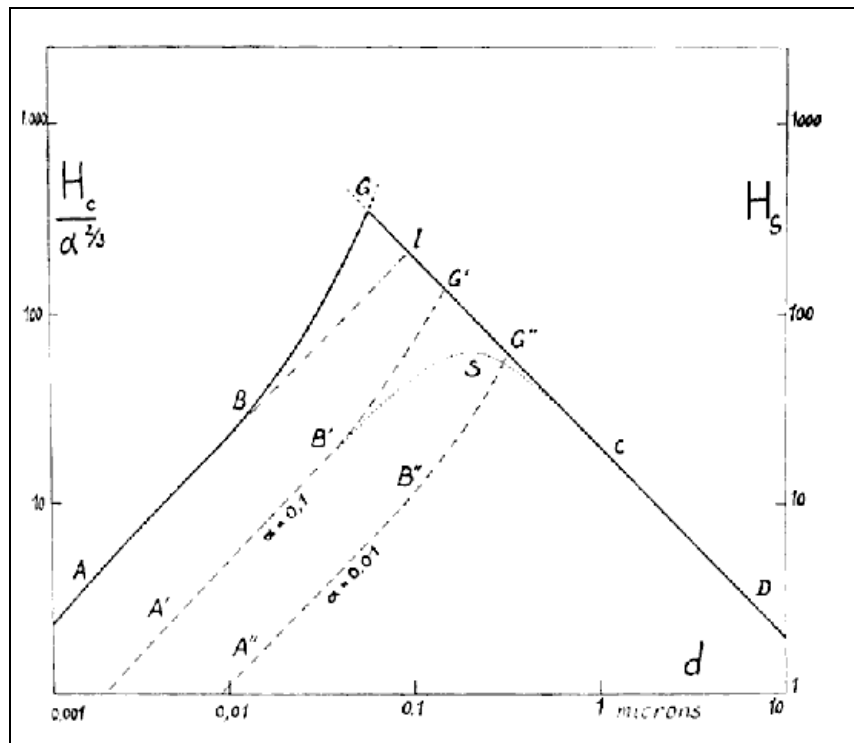


Le rôle des **petites inclusions** est plus intéressant dans notre cas. Ces inclusions ne peuvent s'entourer d'aucune structure secondaire. Nous négligerons ici le fait que la direction de l'aimantation puisse varier dans le voisinage de l'inclusion, ce qui permet de considérer le mouvement des parois comme un déplacement soumis à une force de rappel exercée par les inclusions. En considérant une fraction volumique d'inclusions  $v$ , l'expression du champ coercitif est :

$$H_c = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{\sqrt{6K}}{\sqrt{E_d}} \frac{C}{6\sqrt{3} \cdot d^2 M_{Sa}} v^{2/3} \quad \text{avec} \quad C = \frac{8\pi}{3} K d^3 \left[ 1 + \frac{4\pi}{25} \frac{M_S^2}{E_d} \frac{d^2}{a^2} \right]$$

où  $a$  est le paramètre de maille du matériau,  $d$  est le diamètre des inclusions et  $E_d$  est l'énergie de champ démagnétisant.

L'évolution du champ coercitif avec la taille des inclusions, établie par Néel, est représenté sur la figure III.9 dans le cas du fer. Les cavités considérées ici sont de formes sphérique ou carrée, mais une forme quelconque ne modifierait que les coefficients numériques. Il est croissant la taille des inclusions et proportionnel à la puissance  $2/3$  de leur volume. Pour une fraction volumique donnée d'inclusions, le champ coercitif augmente avec la taille des inclusions (à partir de zéro), passe par un maximum lorsqu'elles sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur des parois et, pour des inclusions plus grosses, décroît à nouveau. A taille d'inclusions constante, on note également une évolution du champ coercitif en fonction de leur fraction volumique dans le matériau.



**Figure III.9 : Evolution de  $H_c$  et du rapport  $(H_c / \alpha^{2/3})$  ( $\alpha$  est ici la fraction volumique d'inclusions notée  $v$  dans le texte) en fonction de la taille  $d$  des inclusions dans le cas du fer ( $\delta = 90 \text{ nm} = 0,09 \mu\text{m}$ ) [Néel 44].**

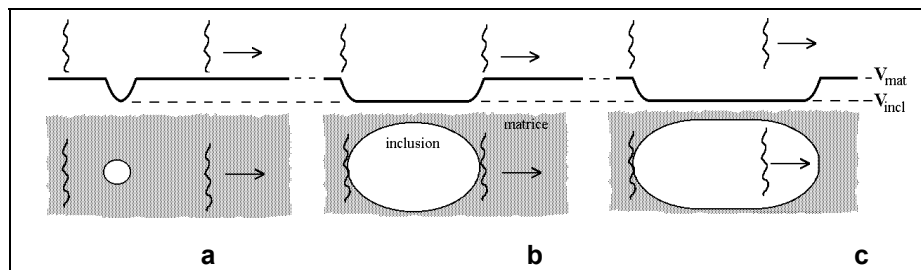
Pour comprendre cette évolution croissante puis décroissante de la coercivité du matériau avec la taille des inclusions, c'est-à-dire le caractère plus ou moins facile du mouvement d'une paroi de Bloch, considérons une matrice ferromagnétique caractérisée par une épaisseur de parois de Bloch  $\delta$  et parsemée d'inclusions non magnétiques.

Si la taille des inclusions est nulle ou - au contraire - infinie, le matériau est uniforme et la propagation des parois, qui se forment alors sur les bords de l'échantillon, ne rencontre pas d'obstacle : le champ coercitif est nul.

Envisageons à présent - schématiquement - trois types d'inclusions de diamètre, respectivement, très inférieur, égal et très supérieur à l'épaisseur typique des parois de Bloch du matériau. Ces inclusions sont caractérisées par des grandeurs magnétiques (anisotropie, aimantation à saturation, etc...) dont les valeurs sont différentes de celles de la matrice, elles représentent donc des "accidents" à la

propagation, c'est-à-dire des puits de potentiels ( $s_P' < s_P$ ) localisés rencontrés par la paroi lors de son mouvement. La figure III.10 permet de se représenter le fait que le mouvement de la paroi est peu sensible à une distribution d'inclusions très petites ou très grandes devant  $\delta$ , mais peut se trouver considérablement freinée, voire stoppée, par une distribution d'inclusions dont le diamètre est proche de son épaisseur.

Il est intéressant de décomposer le mouvement de la paroi pour les grandes inclusions ( $d \gg \delta$ ) : l'entrée de la paroi dans l'inclusion se fait facilement car elle abaisse alors son énergie (gradient négatif) jusqu'à se trouver complètement dans l'inclusion ; la traversée de l'inclusion est également facile puisqu'elle n'engendre aucune modification d'énergie (gradient nul) ; lorsque le front de la paroi aborde sa sortie d'inclusion, son énergie augmente à nouveau (gradient positif d'autant plus faible que l'inclusion est grande par rapport à  $\delta$ , d'où la fraction  $\delta / r_0$  dans l'expression de  $H_P$ ). Ainsi, seul le gradient d'énergie en sortie d'inclusion est déterminant (dans le cas où  $s_P' < s_P$  (puits de potentiel), sinon ce serait le gradient en entrée d'inclusion).



**Figure III.10 : Illustration de l'effet des inclusions sur le mouvement d'une paroi de Bloch quand leur diamètre est très inférieur (a), égal (b) et très supérieur (c) à l'épaisseur de paroi.**

L'inclusion de particules magnétiquement douces dans une matrice à forte anisotropie magnétique (grains de Fer  $\alpha$  dans un alliage  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) a également été étudiée récemment par Fischer *et al.* [Fis1 98, Fis2 98], en utilisant des méthodes numériques. Cette étude montre que le champ coercitif ( $H_c$ ) est égal le champ d'anisotropie ( $H_a$ ) si la taille ( $D$ ) des inclusions ne dépasse pas  $2\delta$  ( $\delta$  étant l'épaisseur des parois de Bloch  $\sim 5$  nm ici) et décroît pour des inclusions plus grandes selon la relation  $H_c \sim D^{-\beta}$ , où la constante  $\beta$  est de l'ordre de 0.7 pour des inclusions sphériques ou cubiques. La distribution magnétique à l'intérieur des inclusions dépend de leur taille : elle reste uniforme en dessous d'une taille critique (90 nm, ici) car les interactions à courte distance dominent et présente des vortex magnétiques au delà de cette taille critique. Les processus de renversement de l'aimantation dépendent de la taille des inclusions : pour  $D = 10$  nm, le renversement est spontané si  $H > 0.77H_a$ , du fait d'un fort couplage, pour  $D = 20$  nm, il se fait par nucléation et propagation dans l'inclusion, pour  $D = 90$  nm par apparition de vortex dans l'inclusion si  $H > 0.014H_a$  et pour  $H > 0.002H_a$  pour  $D = 120$  nm.

Cette étude est proche de la théorie de Néel, mais s'en démarque cependant sur deux points. D'une part, seule la propagation des parois est envisagée, ce qui explique la différence de comportement du champ coercitif pour les tailles d'inclusions inférieures à  $2\delta$  (la partie linéaire décroissante de la courbe de Néel est liée à la nucléation des domaines). D'autre part, les types de matériaux décrits sont très différents, bien que la caractéristique commune soit la présence d'inclusions douces dans une matrice fortement anisotrope. En effet, Fischer *et al.* supposent que les axes d'aimantation facile des grains de

$\alpha$ -Fe (respectivement, de la matrice fortement anisotrope) sont distribués de façon aléatoire (respectivement, isotrope), respectivement et donnent une description des effets de la taille des inclusions essentiellement basée sur la notion de couplage. Le modèle de Néel est différent en ce sens que la matrice de Fe envisagée est effectivement anisotrope, mais comporte des inclusions (cémentite) qui s'opposent à la propagation des parois, car elles constituent des cavités modifiant l'énergie dipolaire et l'échange.

### 1.4.3 Inclusions magnétiquement douces : le modèle de Kronmüller.

Une approche phénoménologique du champ coercitif permet d'expliquer les données expérimentales. Nous présentons ici, l'approche semi-empirique développée par Kronmüller [Kro 87, Kle 95]. Dans ce modèle, le champ coercitif s'exprime de façon générale, en fonction du champ d'anisotropie ( $H_A$ ) :

$$H_C = \alpha_K \alpha_\phi H_A - N_{\text{eff}} \cdot M_S \quad (\text{Eq III.23})$$

où trois facteurs microstructuraux tiennent compte des effets de détérioration des différentes espèces de défauts : la déficience d'anisotropie ( $\alpha_K$ ), le non-alignement des grains ( $\alpha_\phi$ ) et l'augmentation du champ de fuite à la surface des irrégularités ( $N_{\text{eff}}$ ). Cette expression n'est pas applicable si le terme magnétostatique domine, car cela conduirait à un champ coercitif négatif.

Le facteur  $\alpha_K$  peut être exprimé en fonction du paramètre structural décrivant l'étendue d'un défaut planaire, ainsi que cela a été fait par Kronmüller [Kro 87]. Le développement de cette théorie conduit alors à considérer deux situations, selon que la taille des défauts ( $r_0$ ) est supérieure ou inférieure à l'épaisseur caractéristique des parois ( $\delta$ ) de la matrice :

$$\left. \begin{aligned} \alpha_K &= \frac{\pi}{3\sqrt{3}} \frac{r_0}{\delta} \left( \frac{A}{A'} - \frac{K'}{K} \right) \quad \text{si } r_0 \leq \delta & (\text{a}) \\ \alpha_K &= \frac{\delta}{\pi r_0} \quad \text{si } r_0 \geq \delta & (\text{b}) \end{aligned} \right\} (\text{Eq III.24})$$

où  $\delta$  est donné par l'équation III.9, A et K sont les constantes d'échange et d'anisotropie de la matrice, A' et K' sont leurs valeurs perturbées à l'intérieur des défauts. Cette expression est en fait similaire à l'équation III.20 [Barb 78], avec l'hypothèse supplémentaire d'une énergie de paroi nulle.

Cette approche a été utilisée pour des alliages Co-Pt, Fe-Pt et Fe-Pd [Zha 94] et des multicouches Co/Pt et Co/Pd [Suz 95], en supposant  $K' \ll K$  et  $A \sim A'$ , d'où une simplification de l'équation (III.24a). De la concordance entre la mesure et l'ajustement linéaire des données expérimentales (en fonction de la température) dans le cas de la première relation (c'est-à-dire pour des étendues de défauts inférieures à la largeur de paroi de la matrice :  $r_0 \leq \delta$ ), ces différents auteurs concluent que la dureté magnétique de ces matériaux est essentiellement gouvernée par un ancrage au niveau des parois d'antiphase et des défauts d'empilement.

## II. MONTAGES EXPERIMENTAUX ET PRINCIPE DE MESURE.

Cette section décrit les montages utilisés pour les études des propriétés magnétiques de nos échantillons. Je décrirai tout d'abord le magnétomètre à SQUID que nous avons utilisé, ainsi que la procédure de mesure (2.1). Puis je décrirai de façon brève le banc de mesure de l'effet Kerr (2.2) et le microscope à force magnétique (2.3).

### 2.1. LE MAGNETOMETRE A SQUID.

Les mesures d'aimantation à saturation utilisées dans le cadre du calcul de l'anisotropie magnétiques des couches minces de CoPt ont été faites au Laboratoire de Physique du Solide de Nancy-Vandoeuvre, avec la participation de Christine Bellouard et Philippe Mangin, à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-5 (Magnetic Property Measurement System) conçu par la société Quantum Design. Les mesures peuvent y être faites pour des champs magnétiques compris entre -7 et +7 Teslas, à des températures allant de 2K (-271°C) à 400K (127°C).

Le principe global 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 tout en détectant le moment magnétique d'un échantillon, de 14 ordre de grandeur plus faible.

Pour se donner un ordre de grandeur, le flux magnétique typique produit par un échantillon est de l'ordre du quantum de flux (1 quantum de flux =  $2,07 \cdot 10^{-7}$  G.cm<sup>2</sup>), le champ magnétique terrestre correspond à deux millions de quanta de flux.

Le dispositif de mesure (figure III.11) comporte différents éléments supraconducteurs placés dans l'enceinte formée par l'aimant : un écran et une boucle de détection connectée à un SQUID.

#### 2.1.1 Composants supraconducteurs.

##### a) L'écran.

Le détecteur SQUID étant très sensible à toute fluctuation de champ magnétique, il est nécessaire de l'isoler des variations des champs extérieurs, qu'elles proviennent du champ produit par l'aimant supraconducteur ou du champ ambiant. Cette protection est assurée par un écran supraconducteur cylindrique, placé sur la face interne de l'aimant, au centre duquel règne un champ magnétique extrêmement stable.

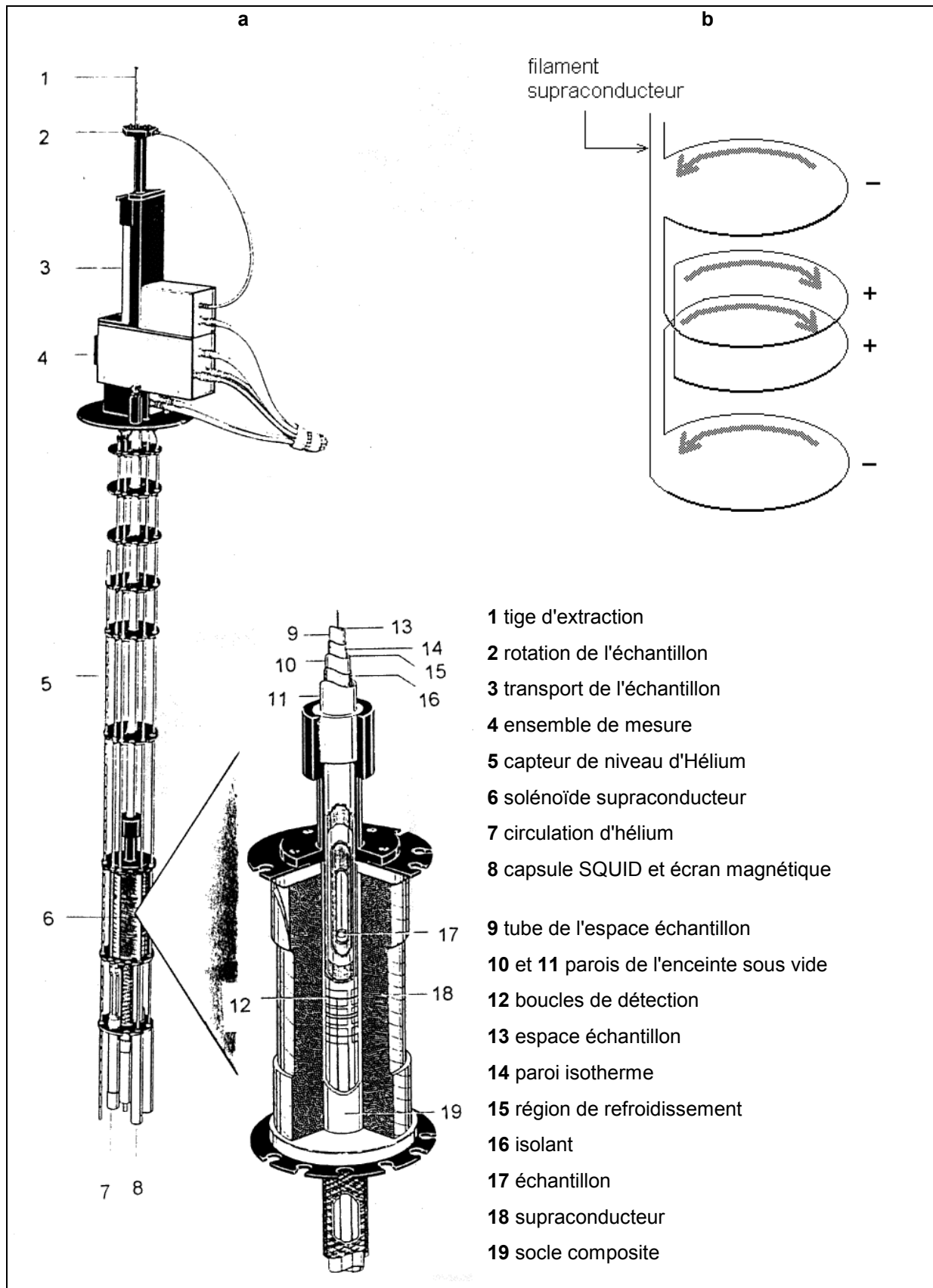


Figure III.11 : Schéma du dispositif de mesure du SQUID (a) et de l'anneau de détection (b).

**b) L'anneau de détection.**

A l'intérieur de cet écran, se trouve le circuit de détection : c'est un filament supraconducteur formant un gradientmètre de second ordre. Ainsi que cela est illustré dans la figure III.11b, cela consiste à façonner un filament supraconducteur en une succession de trois boucles tournant alternativement dans un sens puis dans l'autre : la double boucle intermédiaire est parcourue dans le sens des aiguilles d'une montre cependant que les boucles situées aux extrémités sont parcourues en sens inverse. Lorsque ce dispositif est placé dans le MPMS, les boucles sont centrées par rapport à l'aimant et entourent la chambre où se trouve l'échantillon. Lorsque l'échantillon est déplacé à travers les boucles de détection, son moment magnétique  $y$  induit un courant.

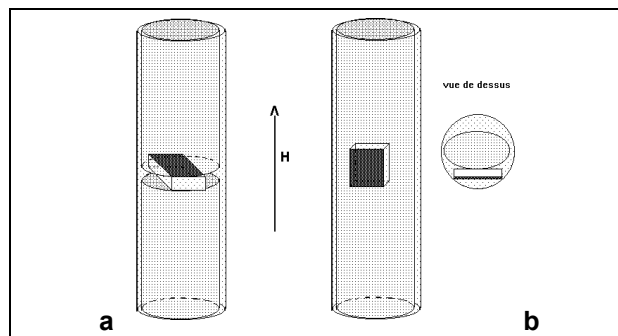
**c) Le SQUID.**

Ce dispositif est basé sur l'utilisation de la jonction Josephson. Un filament supraconducteur couple le courant induit dans les boucles de détection au détecteur SQUID, qui agit en convertisseur courant - tension : lorsqu'il est correctement calibré, il produit une tension de sortie strictement proportionnelle au courant d'entrée. La calibration du système a été faite avant les mesures en utilisant un échantillon de palladium de masse et de susceptibilité magnétique connues.

**2.1.2 Mise en place de l'échantillon et contrôle de la température.**

Au centre du dispositif que nous venons de décrire, se trouve la chambre où vient se loger l'échantillon. Afin de les placer dans l'état supraconducteur, tous les composants que nous avons décrits sont immergés dans de l'hélium liquide (4.2 K). Il est donc nécessaire de disposer d'un système de chauffage local de l'échantillon pour pouvoir faire des mesures d'aimantation à des températures supérieures à 4K. Dans la partie basse où se trouve l'échantillon lors de la mesure, l'ajout d'un cerclage de cuivre permet d'uniformiser la température.

L'échantillon est introduit verticalement dans l'enceinte. Il est maintenu dans des pailles de polypropylène fixées à l'extrémité d'une canne. Un tube de verre solidaire de la canne, dont le diamètre interne est de l'ordre de 9 mm, vient entourer l'ensemble. Selon la mesure que l'on fait, on maintient l'échantillon dans les pailles horizontalement (la surface de l'échantillon est alors perpendiculaire au champ) ou verticalement (le champ est dans le plan de la surface de l'échantillon) ainsi que cela est représenté sur la figure III.12. Toutes les mesures ont été faites sur des échantillons d'environ  $(1 \times 1)$  mm<sup>2</sup>.



**Figure III.12 : Positionnement des échantillons lors des mesures avec H perpendiculaire (a) et parallèle (b) à la surface.**

### 2.1.3 Procédure de mesure.

Un moteur pas à pas imprime à la canne, et donc à l'échantillon, un mouvement linéaire à l'intérieur des boucles de détection supraconductrices. Chacun de ces déplacements induit une variation de flux dans les boucles et modifie le courant qui parcourt le circuit supraconducteur. Le courant induit dans les boucles de détection est, idéalement, celui associé au mouvement d'un dipôle magnétique ponctuel à travers un gradientmètre de second ordre (figure III.13). A chacun de ces pas en champ, le signal de tension de sortie du SQUID est ajusté par itération, sur la base de cette réponse idéale. L'aimantation de l'échantillon, proportionnelle à la valeur crête-à-crête de la tension de sortie du SQUID, est alors déduite de cet ajustement pour chaque valeur du champ appliqué. L'usage est de considérer l'aimantation en emu.

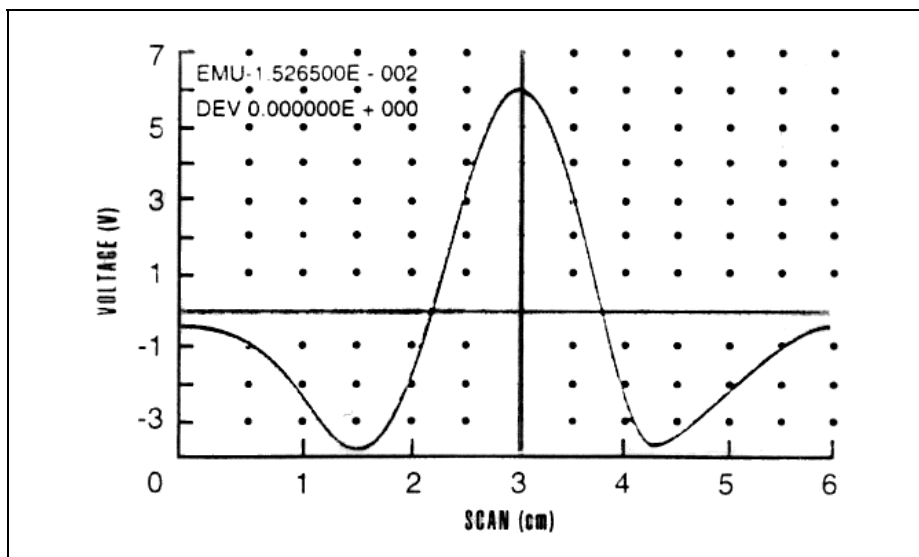


Figure III.13 : Tension de sortie du SQUID.

### 2.1.4 Prise en compte du signal diamagnétique du substrat.

Les couches minces d'alliage que nous avons élaborées ont été déposées sur un substrat de MgO. Ce substrat étant fortement diamagnétique, il est nécessaire de tenir compte de sa présence lors de l'exploitation des données. Lors de la mesure de nos échantillons, l'aimantation du substrat s'ajoute à celle de la couche d'alliage. L'aimantation de la couche est donc déduite de la mesure de l'aimantation globale par soustraction de la contribution du substrat.

Afin de disposer d'une mesure de référence, nous avons mesuré l'aimantation d'un substrat de MgO vierge. Après pesée, nous disposons donc de la valeur d'aimantation par gramme imputable à la présence du substrat. Pour pouvoir corriger la mesure faite sur un échantillon "complet" d'alliage, il suffit donc de lui soustraire la contribution du substrat, proportionnellement à la masse de MgO qu'il comporte. Or, la masse des éléments déposés sur le substrat est très faible par rapport à la masse totale de l'échantillon : le substrat de MgO a une épaisseur 500  $\mu\text{m}$  alors que le dépôt qui y est fait est

de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ . Nous avons donc assimilé la pesée d'un échantillon "complet" à celle de son seul substrat et corrigé les mesures en conséquence.

Bien que la contribution diamagnétique du MgO soit généralement supposée isotrope, de sorte que la correction à faire sur la mesure d'aimantation de la couche de CoPt devrait donc être la même en champ parallèle et en champ perpendiculaire, nous avons fait cette mesure de référence dans les deux configurations. En utilisant un montage de pailles strictement identique à celui utilisé lors de la mesure sur les couches de CoPt, cette mesure permet de déterminer le " bruit de fond " total pour chaque géométrie. Nous avons effectivement constaté une légère différence entre ces deux mesures, vraisemblablement due au fait que la mesure en champ parallèle utilise un montage de pailles plus continu (deux pailles insérées l'une dans l'autre) que la mesure en champ perpendiculaire pour laquelle la paille intérieure est coupée en deux (figure III.12) et introduit donc une discontinuité.

## 2.2 BANC DE MESURE DE L'EFFET KERR.

Nous avons utilisé l'effet Kerr magnéto-optique (MOKE) pour mesurer les champs coercitifs associés à chaque échantillon. Ce principe de mesure est l'un des effets magnéto-optiques résultant de l'interaction entre la lumière et un milieu aimanté : l'état de polarisation de l'onde est modifié, aussi bien pour le faisceau transmis que pour le faisceau réfléchi. Ainsi, une onde incidente polarisée linéairement donne naissance à des ondes elliptiques (figure III.14). Pour décrire ce phénomène, on utilise la rotation Kerr (angle  $\alpha$ ) entre l'axe principal de l'ellipse et la direction initiale de polarisation et l'ellipticité ( $\epsilon$ ). Dans le cas de l'effet Kerr, ces grandeurs sont proportionnelles à l'aimantation [Brub 92, Gar\_Th 97] (au premier ordre).

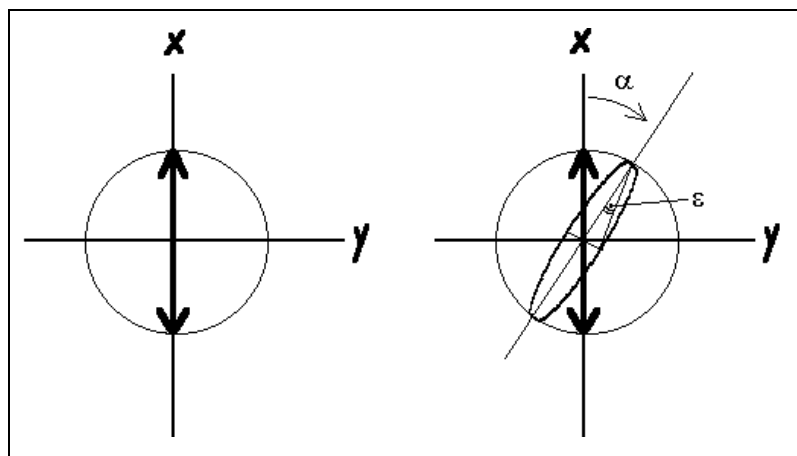


Figure III.14 : Illustration des effets magnéto-optiques.

L'orientation de l'aimantation par rapport au plan d'incidence et au plan de réflexion peut être de trois types, ce qui nous amène à distinguer (figure III.15) : - l'effet Kerr polaire où l'aimantation est perpendiculaire à l'échantillon et dans le plan d'incidence, - l'effet Kerr longitudinal où l'aimantation est dans le plan de l'échantillon et dans le plan d'incidence

- l'effet Kerr transverse où l'aimantation est dans le plan de l'échantillon et perpendiculaire au plan d'incidence.

Les mesures ont été réalisées ex situ sur le banc de mesure mis au point par Eric Beaurepaire et Guillaume Garreau, au groupe GEMM de l'IPCMS. Il est composé d'une diode laser de 740 nm de longueur d'onde et 5 mW de puissance dont le faisceau a un diamètre de 0.5 mm. La mesure utilise la technique de la modulation de polarisation. Les bobines permettent d'atteindre des champs appliqués allant jusqu'à 20 kOe.

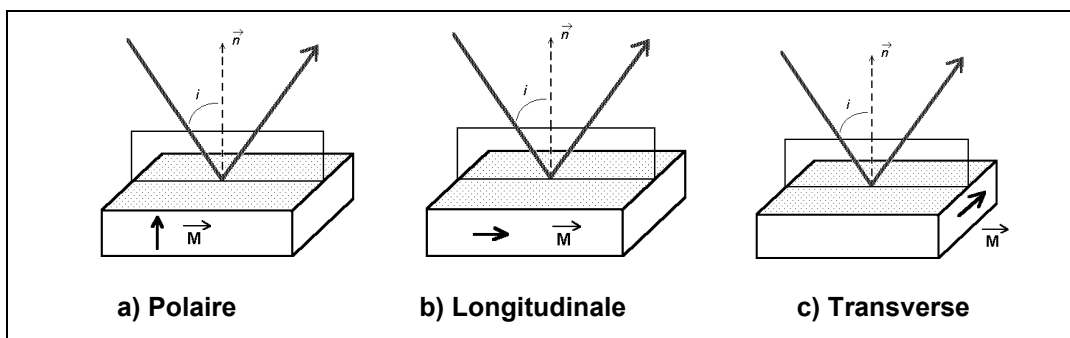


Figure III.15 : Les différentes configurations de l'effet Kerr.

### 2.3 MICROSCOPIE A FORCE MAGNETIQUE (MFM).

Les aspects théoriques de cette méthode de mesure étant reportés ailleurs [Hehn\_Th 97], je n'aborde ici que le principe de base. La MFM est une microscopie "en champ proche" : une pointe magnétique est déplacée à la surface de l'échantillon, la pointe étant sensible aux champs de fuite, la déflexion du ressort (cantilever) dont elle est solidaire est une mesure des champs de fuite de surface (figure III.16). Nous avons utilisé le microscope en mode de détection de gradient de force (mode vibrant), avec une résolution latérale de l'ordre de 10 nm.

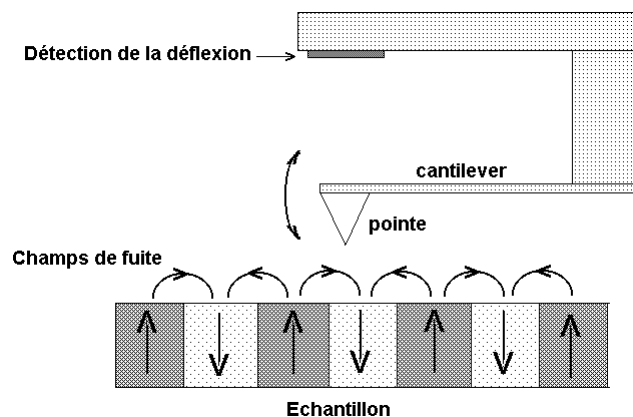


Figure III.16 : Illustration du principe de la mesure MFM.

### III.RESULTATS.

Je présenterai dans cette section paragraphe les différents résultats obtenus quant au magnétisme de nos couches minces : leur anisotropies déduites des mesures de magnétométrie à SQUID (3.1), leur champ coercitif obtenus par mesure d'effet Kerr (3.2) et les images de microscopie à force magnétique (3.3).

#### 3.1 DETERMINATION DE L'ANISOTROPIE.

##### 3.1.1 Mesure.

L'anisotropie magnétique des couches d'alliage a été déterminée, à température ambiante, par mesure magnétométrique à SQUID, à Nancy. Lors des mesures d'aimantation de la couche, nous avons mesuré l'ensemble de l'échantillon, à champ croissant uniquement, entre -7 et +7 Teslas dans les géométries suivantes :

- champ appliqué parallèlement à l'axe d'aimantation facile (001), c'est-à-dire perpendiculairement au plan de la couche ( géométrie "perpendiculaire")
- champ appliqué perpendiculairement à l'axe d'aimantation facile, selon une direction (010) dans le plan de la couche (géométrie "parallèle").

Après soustraction du signal diamagnétique provenant du substrat selon la procédure de correction décrite au paragraphe III.2.1.4, nous disposons de l'aimantation de la couche d'alliage seule en fonction du champ (figure III.17). Les figures III.18a à III.18g présentent les aimantations corrigées en géométries perpendiculaire et parallèle pour chaque échantillon, excepté pour l'alliage CoPt déposé à 510 °C dont l'exploitation a été impossible. En effet, cet échantillon ayant été recuit (pour les mesures de diffraction de rayons X) avant notre campagne de mesure SQUID, il s'est avéré que la contribution de l'alliage apparaissant à l'interface Pt/CoPt est différente en champ parallèle et en champ perpendiculaire. La quantification de sa contribution étant délicate, nous avons préféré ne pas tenir compte de cet échantillon.

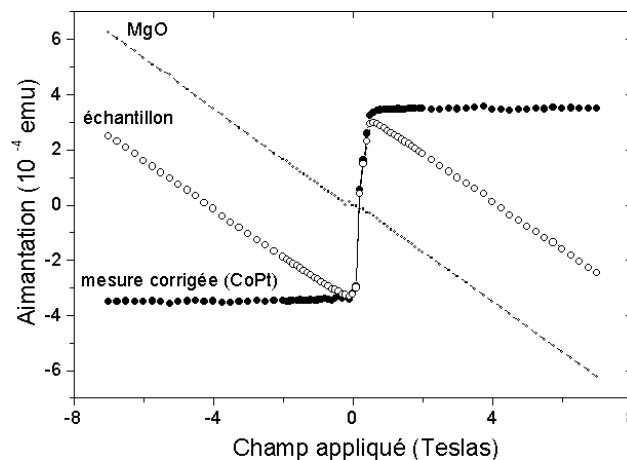


Figure III.17 : Prise en compte de la contribution diamagnétique du MgO.

Les mesures montrent que l'axe facile d'aimantation n'est pas le même pour toutes les couches d'alliages puisque l'aimantation passe d'une direction dans le plan pour l'échantillon déposé à 120 °C, et dans une moindre mesure pour celui déposé à 205 °C, à une direction d'aimantation perpendiculaire à la couche pour les échantillons déposés au dessus de 300 °C. Les échantillons non équiatomiques montrent un amoindrissement de leur anisotropie mais leur aimantation reste nettement perpendiculaire. Les valeurs expérimentales de l'aimantation à saturation en géométries perpendiculaire et parallèle sont très proches l'une de l'autre. Cependant, la nécessité de soustraire le signal diamagnétique du substrat et les incertitudes sur la pesée des échantillons induisent une incertitude considérable sur la valeur de l'aimantation à saturation (pour l'alliage équiatomique, par exemple, on obtient  $M_S = 702 \pm 87 \text{ emu.cm}^{-3}$ ). Nous avons donc jugé préférable de considérer les valeurs de l'aimantation à saturation mesurées de façon plus exacte par Eurin [Eur 69] pour l'alliage équiatomique, et celles déduites des mesures faites à 4 K par Dahmani [Dah\_Th 85] pour les alliages non équiatomiques. Ces valeurs nominales, en très bon accord avec nos mesures, sont respectivement de 688, 740 et 799  $\text{emu.cm}^{-3}$  pour les alliages à 44, 50 et 56 %at. Pt.

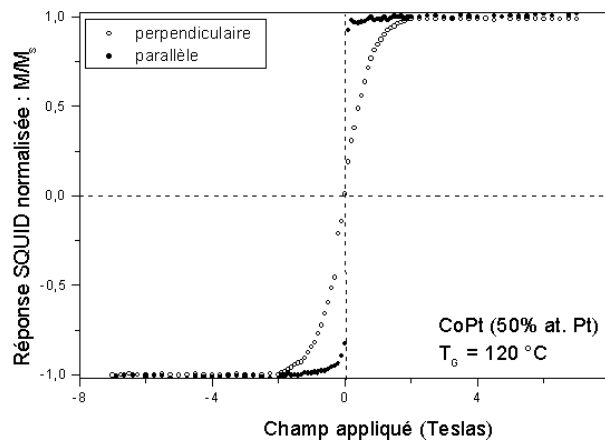


Figure III.18a : Courbes d'aimantation en géométrie perpendiculaire ( ○ ) et parallèle ( ● ) de la couche d'alliage CoPt déposée à 120 °C.

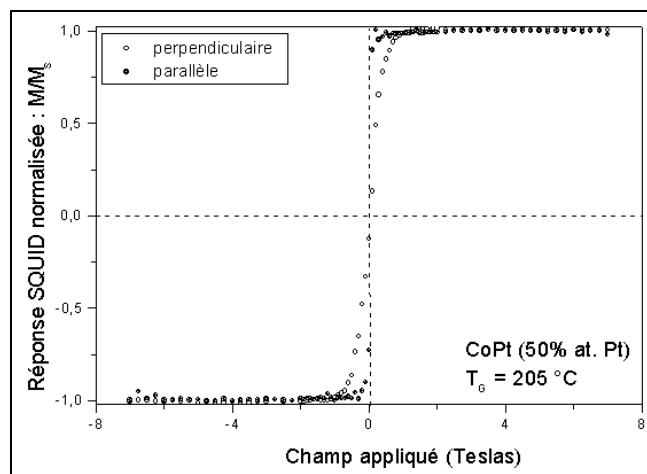


Figure III.18b : Courbes d'aimantation en géométrie perpendiculaire ( ○ ) et parallèle ( ● ) de la couche d'alliage CoPt déposée à 205 °C.

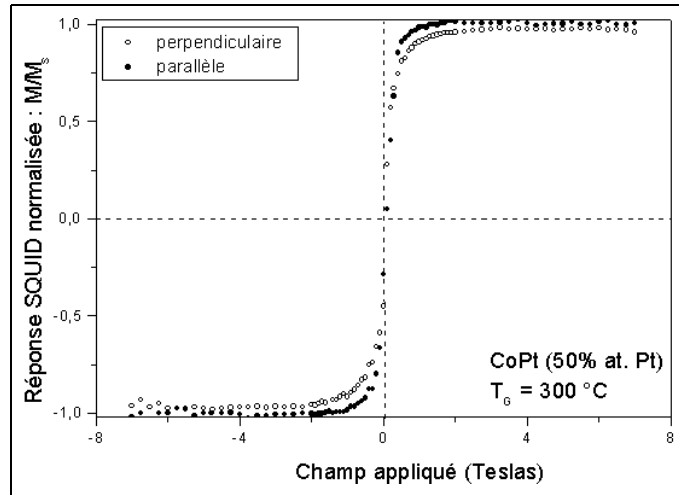


Figure III.18c : Courbes d'aimantation en géométrie perpendiculaire (○) et parallèle (●) de la couche d'alliage CoPt déposée à 300 °C.

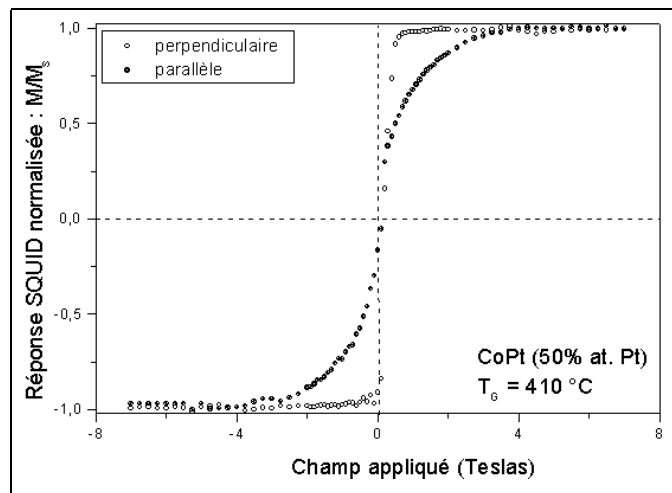


Figure III.18d : Courbes d'aimantation en géométrie perpendiculaire (○) et parallèle (●) de la couche d'alliage CoPt déposée à 410 °C.

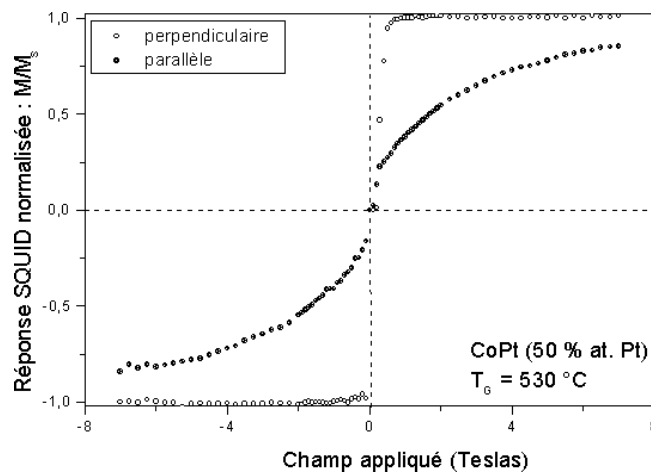


Figure III.18e : Courbes d'aimantation en géométrie perpendiculaire (○) et parallèle (●) de la couche d'alliage CoPt déposée à 530 °C.

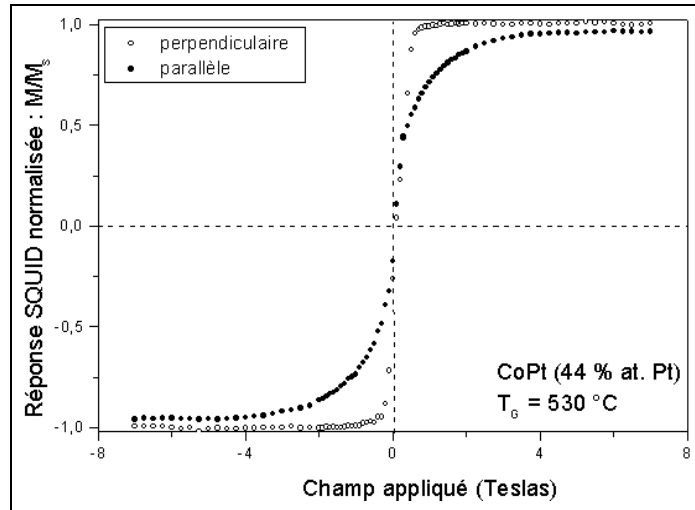


Figure III.18f : Courbes d'aimantation en géométrie perpendiculaire (○) et parallèle (●) de la couche d'alliage  $\text{Co}_{56}\text{Pt}_{44}$  déposée à 530 °C.

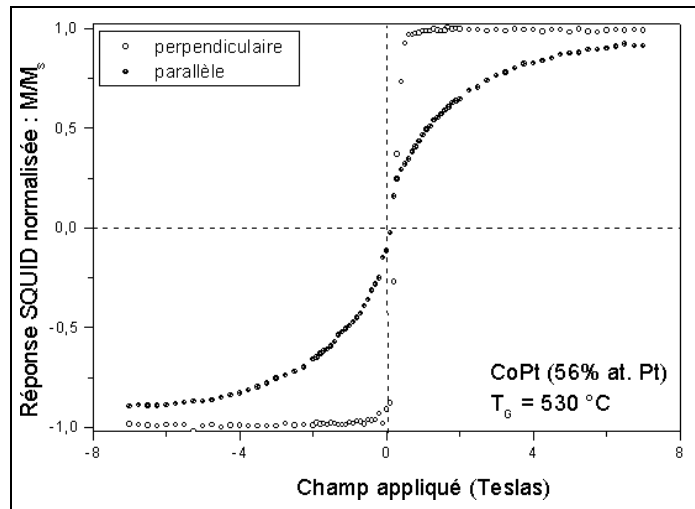


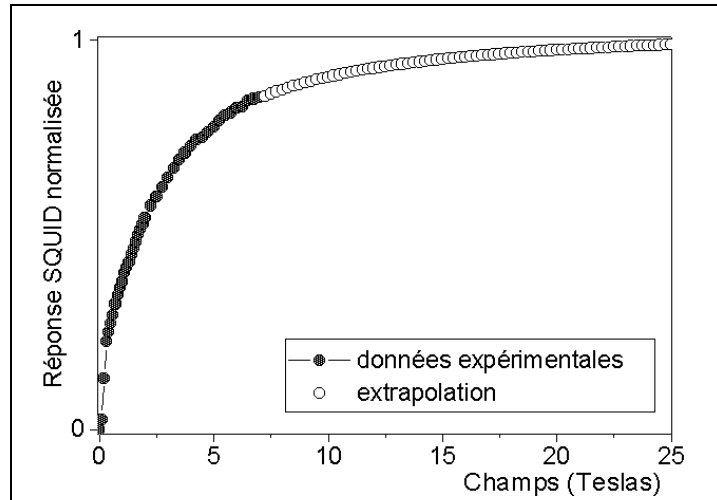
Figure III.18g : Courbes d'aimantation en géométrie perpendiculaire (○) et parallèle (●) de la couche d'alliage  $\text{Co}_{44}\text{Pt}_{56}$  déposée à 530 °C.

### 3.1.2 Extrapolation des données expérimentales.

Ainsi que nous l'avons exposé, l'énergie d'anisotropie magnétique du système peut se déduire des courbes d'aimantation par le calcul de l'aire comprise entre elles. Il faut cependant pour cela disposer de courbes atteignant toutes deux l'aimantation à saturation. Pour des couches ayant une forte anisotropie, les dispositifs de mesure ne possèdent que rarement des bobines permettant de saturer l'échantillon dans les deux directions, facile et difficile. Dans le cas des alliages CoPt, la saturation de l'aimantation se produit pour des champs supérieurs à 15 Teslas (voir le chapitre introductif, [Dah\_Th 85]). Or pour un magnétomètre à SQUID, un champ de 7 Teslas est généralement une limite supérieure. Les courbes d'aimantation pour lesquelles la saturation n'est pas atteinte ont donc été extrapolées, à champ infini, par une loi en puissance de  $(1/H)$  :

$$M(H) = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \frac{c}{H^3} \right) \quad (\text{Eq III.25})$$

Le résultat de cette extrapolation est illustré sur la figure III.19, dans le cas de la courbe d'aimantation parallèle de l'échantillon CoPt déposé à 530 °C.



**Figure III.19 : Illustration de l'extrapolation des données SQUID (alliage CoPt déposé à 530 °C)**

Lorsque les aires comprises entre les courbes d'aimantation en perpendiculaire et en parallèle sont équivalentes, l'extrapolation a été faite sur la partie de courbe où le champ et l'aimantation sont tous deux positifs. Pour les couches d'alliage où ces aires sont sensiblement différentes (le film déposé à 410 °C notamment), l'extrapolation a été faite sur la partie de courbe où le champ et l'aimantation sont tous deux positifs et sur celle où ils sont tous deux négatifs ; dans ce cas, nous avons considéré l'aire moyenne.

L'aire ainsi calculée est la valeur effective de l'énergie d'anisotropie  $K_{\text{eff}}$ . L'énergie d'anisotropie magnétique,  $K_u$ , est ensuite obtenue par soustraction de l'énergie magnétostatique du film ( $E_d = -2\pi M_s^2$ ), ainsi que cela est exposé plus haut (Eq III.5). Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous (tableau III.3) et sont représentés sur la figure III.20. La similitude entre l'évolution de la constante d'anisotropie mesurée et la variation du paramètre d'ordre (figure II.28) avec la composition en Pt et la température de dépôt est très nette. Nous la discuterons plus tard.

$T_G$ (K)	$T_G$ (°C)	Composition % at.Pt	$M_s$ $\text{emu.cm}^{-3}$	$K_{\text{eff}}$ $10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$	$E_d$ $10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$	$K_u$ $10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$
390	120	50	740	-3.1(2)	3.44	0.3 (2)
480	205	50	740	-1.2 (1)	3.44	2.3 (1)
570	300	50	740	-0.6 (1)	3.44	2.8 (1)
680	410	50	740	3.8 (3)	3.44	7.2 (3)
800	530	44	688	4.8 (3)	4.01	8.8 (3)
800	530	50	740	31.8 (5)	3.44	35.3 (5)
800	530	56	799	19.0 (4)	2.91	21.9 (4)

**Tableau III.3 : Anisotropies uniaxiales déduites des mesures SQUID à température ambiante.**

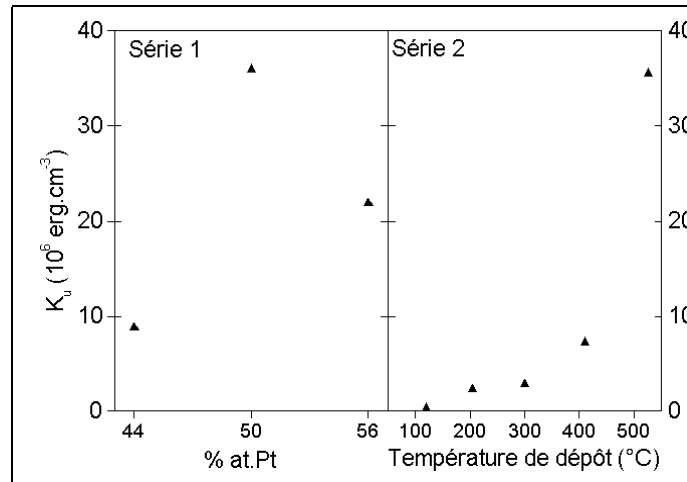


Figure III.20 : Evolution de l'anisotropie avec la concentration ou la température de dépôt.

### 3.2 DETERMINATION DU CHAMP COERCITIF.

La mesure des champs coercitifs a été faite à partir des spectres d'effet Kerr. Pour chaque échantillon, nous avons mesuré la réponse en configuration polaire, puis en configuration longitudinale, lorsque l'aimantation s'avérait être dans le plan.

Les différents cycles d'hystérésis mesurés sont présentés ci-après (figure III.21). La forme des cycles d'hystérésis est lisse pour les échantillons équiatomiques, ce qui indique un fort couplage des différents types de grains entre eux, mais le couplage est manifestement moins intense pour les échantillons hors-stoechiométrie (44 et 56 %at. Pt).

Ces observations confirment les mesures par magnétométrie à SQUID en ce qui concerne l'orientation de l'aimantation selon les températures de dépôt pour les échantillons équiatomiques. L'échantillon déposé à 510 °C a été mesuré avant et après recuit : son champ coercitif évolue peu malgré une forme de cycle quelque peu modifiée. Pour les échantillons de la première série (dépôt à 530 °C), on observe une aimantation hors plan mais des formes de cycles assez variables. Les valeurs des champs coercitifs déduites de ces mesures sont rassemblées dans le tableau III.4.

$T_G$ (K)	$T_G$ (°C)	% at.Pt	$H_c$ (kOe)
390	120	50	0
480	205	50	0.21
570	300	50	0.90
680	410	50	3.88
780	510	50	2.23
780 (recuit)	510 (recuit)		2.17
800	530	44	0.70
800	530	50	2.24
800	530	56	1.98

Tableau III.4 : Champs coercitifs mesurés par effet Kerr.

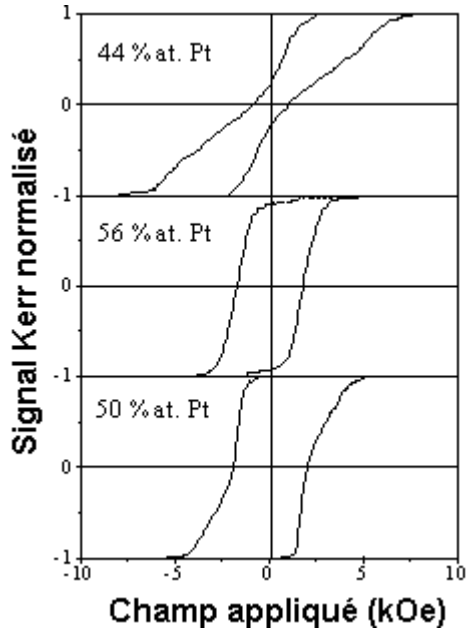


Figure III.21a :  
Signal Kerr normalisé pour les trois  
échantillons déposés à 530 °C.

— mesure en géométrie polaire  
--- mesure en géométrie longitudinale

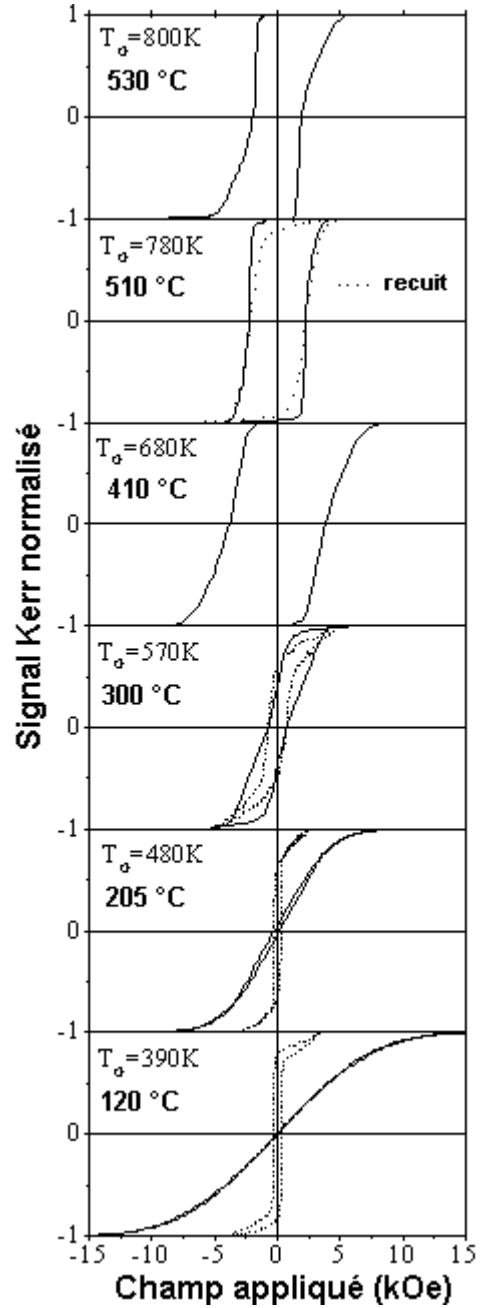


Figure III.21b :  
Signal Kerr normalisé pour les échantillons  
équiatomiques

### 3.3 DOMAINES MAGNETIQUES.

L'observation des domaines magnétiques de nos échantillons a été faite en champ nul et dans l'état désaimanté. En effet, nos échantillons étant à aimantation perpendiculaire à la couche et fortement anisotropes, il est nécessaire de les désaimanter afin d'obtenir une distribution de domaines *up* et *down* (si l'échantillon reste saturé, il n'y a qu'un seul domaine). La désaimantation a été faite par application d'un champ alternatif décroissant à partir de 1.2 Teslas.

Cependant, certains échantillons n'ont pu être préparés de façon satisfaisante. L'échantillon équiatomique déposé à 530°C (800 K) n'a pu être visualisé du fait de son anisotropie importante, sa désaimantation aurait nécessité l'application d'un champ très intense (> 15 Teslas), dont nous ne disposons pas. Les domaines magnétiques de l'échantillon équiatomique déposé à 410 °C, dont l'anisotropie est moins grande, ont pu être visualisés mais avec un contraste très faible.

Les images (5 µm x 5 µm) obtenues par MFM sont présentées sur la figure III.22. Les échantillons que nous avons pu visualiser sont tous constitués de domaines magnétiques de forme allongée entrelacés.

La transformée de Fourier de ces images permet de déterminer la période des domaines magnétiques (tableau III.5). De façon générale, la transformée de Fourier des images n'est pas un cercle parfait, mais une ellipse plus ou moins allongée (figure III.23) ce qui traduit le fait que les domaines ne sont pas isotropes. L'erreur sur la période a été estimée d'après l'ellipticité de la transformée de Fourier. La mesure de la période magnétique de l'échantillon déposé à 410 °C est entâchée d'une erreur relativement importante (16%) du fait d'un signal assez faible (mauvais contraste entre les régions *up* et les régions *down*) menant à une distribution de tailles de domaines assez large .

<b>T<sub>G</sub> (°C)</b>	<b>% at.Pt</b>	<b>D<sub>mes</sub> (nm)</b>
530	44	250 (20)
530	56	320 (40)
530	50	x
510 (recuit)	50	340 (40)
410	50	500 (80)

**Tableau III.5 : Périodes des domaines magnétiques (et leur incertitude) déduites des images MFM.**

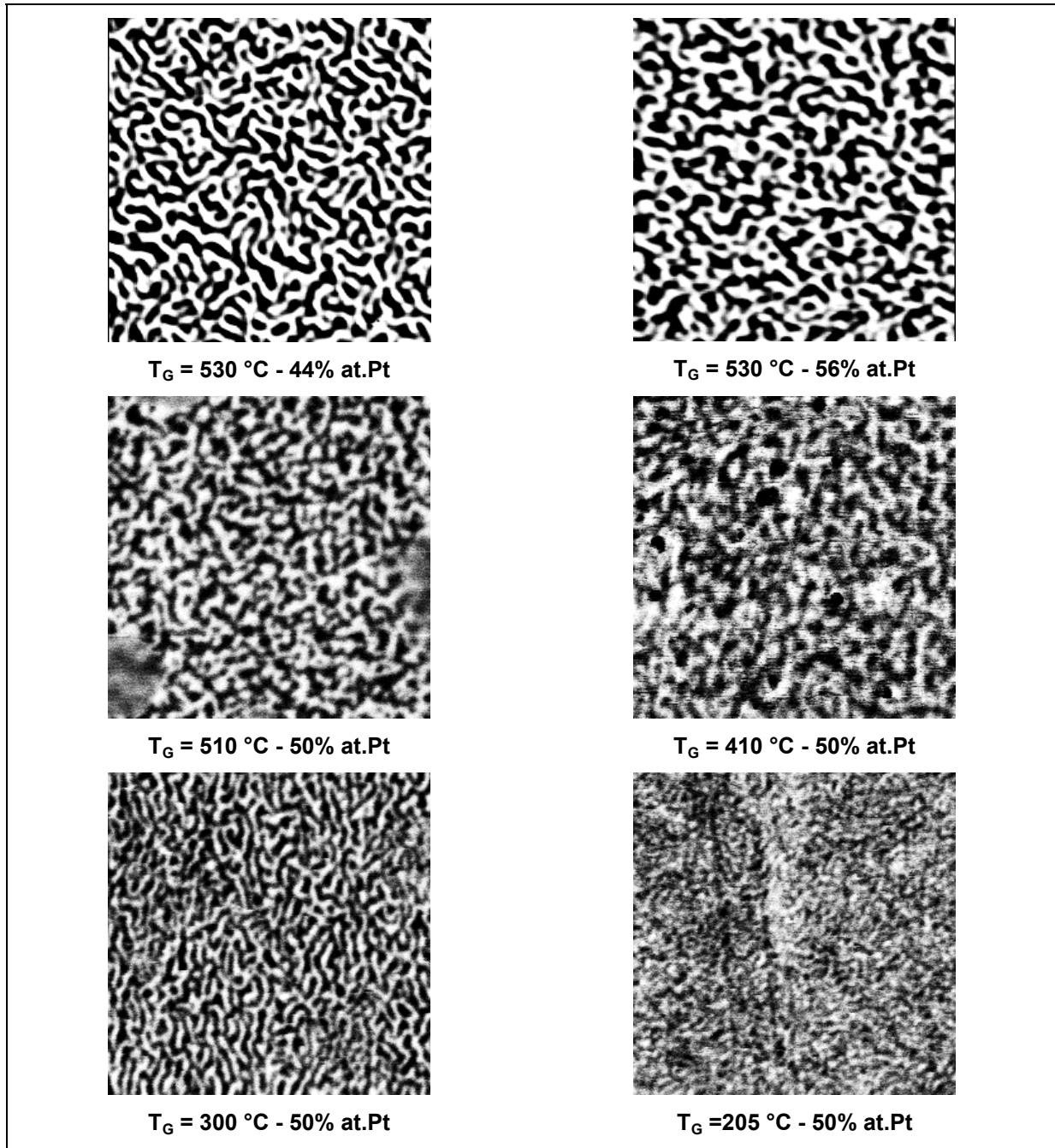


Figure III.22 : Domaines magnétiques observés par MFM.

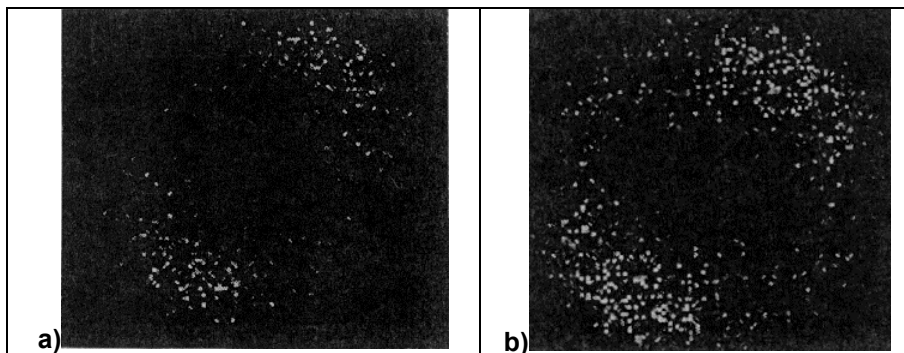


Figure III.23 : Illustration du caractère plus ou moins elliptique de la transformée de Fourier des images MFM : échantillons  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  déposés à  $530\text{ °C}$ ,  $x = 44$  (a) et  $x = 56$  (b).

#### IV. DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS.

Dans cette section, je présente une discussion de l'anisotropie magnétique (4.1), puis je ferai un premier bilan des propriétés structurales et magnétiques (4.2) qui nous sera utile pour aborder les discussions relatives aux tailles de domaines (4.3) et aux valeurs du champ coercitif (4.4).

##### 4.1 INTERPRETATION DE L'ANISOTROPIE DE COUCHES TEXTUREES.

Dans le cas de couches texturées, telles que les nôtres où les orientations de croissance [002] et [111] coexistent, l'axe de facile aimantation n'a pas la même direction dans tout le volume. En première approximation, on peut considérer que l'anisotropie mesurée est la somme des contributions des deux types de grains, [002] et [111], dont les constantes d'anisotropie sont différentes.

En notant  $A^{002}$  la fraction volumique de grains dont l'axe de croissance (qui est aussi l'axe d'aimantation facile) est l'axe [002] et  $K_u^{002}$  l'énergie d'anisotropie uniaxiale de ces grains, leur contribution à l'énergie d'anisotropie effective du film est le produit  $A^{002} K_u^{002}$ .

Les seules orientations observées dans l'alliage étant ces grains [002] et les grains [111], la partie restante de l'alliage a pour fraction volumique  $A^{111} = 1 - A^{002}$ . Cette partie d'alliage est composée de grains dont l'axe d'aimantation facile n'est pas perpendiculaire au plan de la couche et dont l'énergie d'anisotropie, que nous noterons  $K_u^{111}$ , est différente. Leur contribution à l'énergie d'anisotropie effective du film peut également s'écrire sous forme du produit  $A^{111} K_u^{111}$ .

L'énergie d'anisotropie du film peut ainsi s'écrire :  $K_u = A^{002} K_u^{002} + (1 - A^{002}) K_u^{111}$

$$\text{d'où : } \boxed{K_u^{002} = \frac{K_u - (1 - A^{002}) \cdot K_u^{111}}{A^{002}}} \quad (\text{Eq III.26})$$

La constante d'anisotropie  $K_u^{111}$  a pu être déterminée grâce à l'échantillon équiatomique déposé à 205 °C : il est très majoritairement constitué de grains [111] ( $90 \pm 5\%$ ) et les grains [002] y sont désordonnés ( $\eta = 0$ ). Nous avons donc supposé que l'anisotropie mesurée sur cette couche est l'anisotropie caractéristique des grains [111] :  $K_u^{111} = (2.3 \pm 0.2) \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ .

Nous avons ainsi pu calculer la constante d'anisotropie magnétique moyenne des grains [002], à partir des textures déterminées par diffraction de rayon X et des valeurs de  $K_u$  déduites des mesures de SQUID. Les différents résultats utiles ici sont repris dans le tableau III.6. L'évolution de la constante d'anisotropie magnétique des grains [002] est représentée sur la figure III.24 pour les trois échantillons déposés à 530 °C (800 K) en fonction de leur composition (a) et pour les échantillons équiatomiques en fonction de leur paramètre d'ordre à longue distance (b).

$T_G$ (K)	$T_G$ (°C)	Composition % at.Pt	$K_u$ $10^6 \text{ erg. cm}^{-3}$	$A^{002}$	$\eta$	$K_u^{002}$ $10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$
390	120	50	0.3	0.58	0.10	1.0
480	205	50	2.3	0.11	0.00	X
570	300	50	2.8	0.73	0.21	3.0
680	410	50	7.6	0.75	0.34	9.2
780	510	50		0.80	0.38	
780	510			0.88	0.51	
800	530	44	8.8	0.987	0.38	8.9
800	530	50	35.3	0.998	0.61	35.3
800	530	56	21.9	0.984	0.40	22.2

Tableau III.6 : Anisotropies uniaxiales  $K_u^{002}$  calculées à partir des mesures SQUID et des données de diffraction X.

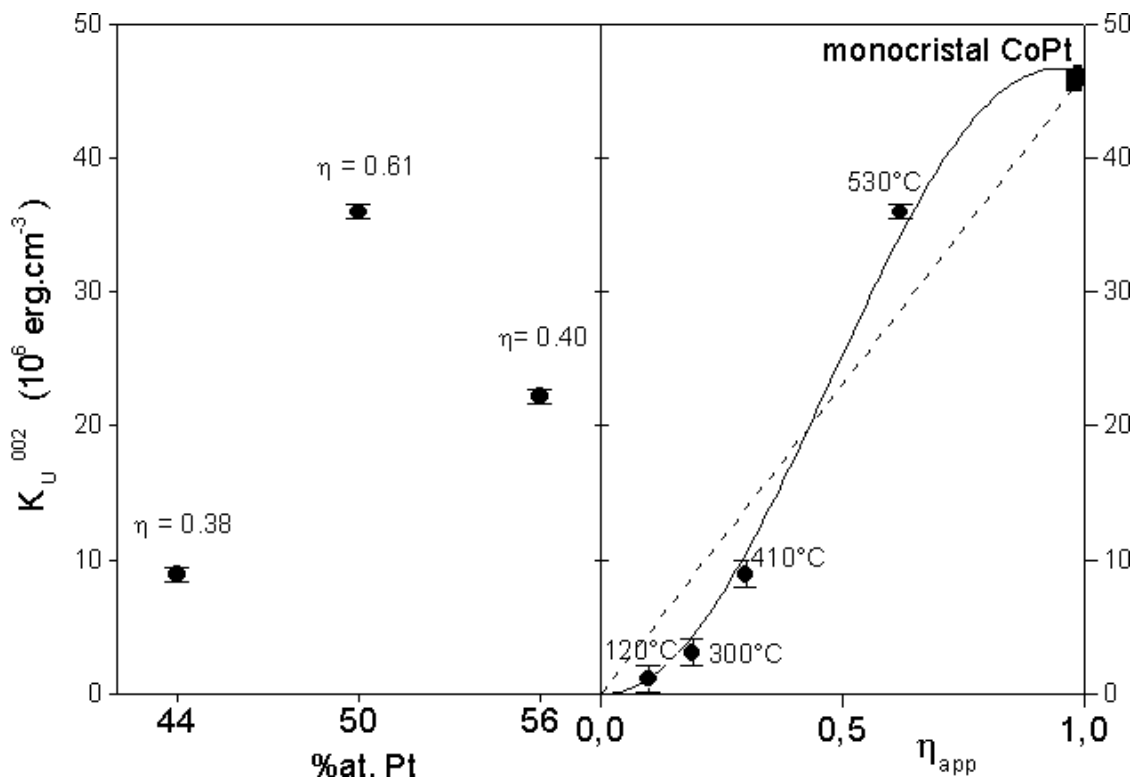


Figure III.24 : Evolution de  $K_u^{002}$  avec la composition (a) et en fonction du paramètre d'ordre dans les échantillons équiatomiques (b).

#### 4.1.1 Evolution avec le paramètre d'ordre à longue distance.

La valeur de l'anisotropie du monocristal ordonné monovariant ( $46.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  [Eur 69] ) n'est pas atteinte dans nos couches, même dans l'alliage le plus ordonné, ainsi que cela apparaît clairement sur la figure III.24b et, contrairement à ce que l'on peut attendre en première approximation, l'anisotropie des grains [002] n'évolue pas linéairement avec le paramètre d'ordre à longue distance. Mais elle est correctement décrite par une courbe de forme sigmoïde (tracée en ligne continue sur la figure III.24b). Cette courbe sigmoïde nous a permis d'estimer la constante d'anisotropie  $K_u^{002}$  pour l'échantillon équiaxial déposé à  $510^\circ\text{C}$  pour lequel nous n'avons pas de données expérimentales de l'anisotropie, mais dont on connaît le degré d'ordre. On obtient les valeurs de  $15$  et  $26.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ , avant et après recuit respectivement.

Cette évolution non linéaire de la constante d'anisotropie des grains [002] avec le paramètre d'ordre à longue distance mérite d'être remarquée. Nous réduisons ici la discussion aux films équiaxiaux présentant une anisotropie perpendiculaire. La courbe de forme sigmoïde permet de rendre compte de l'évolution globale de  $K_u^{002}$ , en particulier sa limitation à la valeur de  $46.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  obtenue dans le monocristal ordonné monovariant.

L'anisotropie  $K_u^{002}$  que nous avons déduite de nos mesures est l'anisotropie moyenne des grains dont l'axe de croissance est [002], c'est-à-dire la résultante de l'anisotropie des grains [002] ordonnés ( $K_u^{002,O}$ ) et non ordonnés ( $K_u^{002,D}$ ) proportionnellement à leurs fractions volumiques respectives ( $A^{002,O}$  et  $A^{002,D}$ ); en supposant les différentes régions découplées magnétiquement :

$$K_u^{002} = A^{002,O} K_u^{002,O} + A^{002,D} K_u^{002,D} \quad (\text{Eq III.27})$$

Nous avons conclu l'étude par diffraction de rayons X et MET que les grains ordonnés ont un paramètre d'ordre à longue distance indépendant du degré d'ordre global du film, ce qui signifie que la valeur de la constante d'anisotropie des grains [002] ordonnés,  $K_u^{002,O}$ , est une constante : celle d'un monocristal ordonné, c'est-à-dire  $46.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  [Eur 69] ( $K_u^{\text{Eurin}}$ ).

La constante d'anisotropie des grains désordonnés ( $K_u^{002,D}$ ) peut être calculée à partir des proportions de phases ordonnée ( $A^{002,O}$ ) et désordonnée ( $A^{002,D}$ ), qui peuvent être déduites du paramètre d'ordre à longue distance apparent ( $\eta_{\text{app}}$ ), comme nous l'avons vu auparavant. On obtient alors la décomposition suivante :

$$K_u^{002} = (\eta_{\text{app}} / \eta_0) K_u^{\text{Eurin}} + (1 - \eta_{\text{app}} / \eta_0) K_u^{002,D} \quad (\text{Eq III.28})$$

L'anisotropie des grains désordonnés ( $K_u^{002,D}$ ) a été estimée d'après cette relation pour les deux valeurs extrêmes du paramètre d'ordre à l'équilibre, c'est-à-dire pour  $\eta_0 = 0.85$  et  $\eta_0 = 1$ . Sur l'intervalle de température [ $120 ; 530$ ] °C, l'amplitude de la variation de  $K_u^{002,D}$  (représentée sur la figure III.25) est de  $8.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  pour  $\eta_0 = 1$  ( $\Delta K_1$ ) et  $25.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  pour  $\eta_0 = 0.85$  ( $\Delta K_{0.85}$ ).

Dans les couches d'alliages  $\text{CoPt}_3$ , qui ne présentent pas d'ordre à longue distance, une anisotropie perpendiculaire de  $6.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  a été mesurée et attribuée à la présence d'ordre à courte distance anisotrope [Mar 97]. La valeur de  $25.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  semble donc excessive, mais la valeur de  $8.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  est plus vraisemblable.

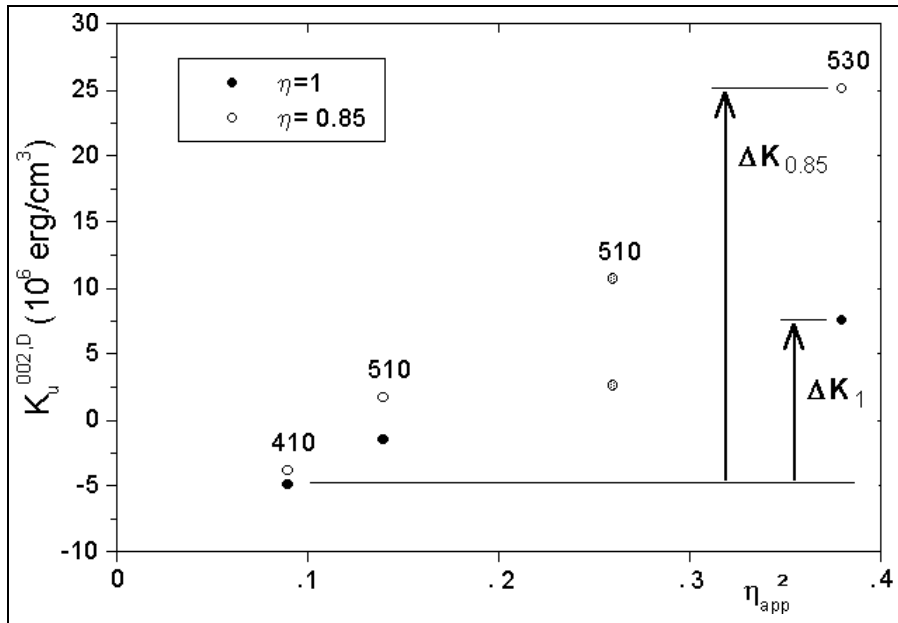


Figure III.25 : Evolution de l'anisotropie des grains [002] désordonnés ( $K_u^{002,D}$ ) avec le carré du paramètre d'ordre à longue distance ( $\eta$ ).

#### 4.1.2 Evolution avec la composition.

La constante d'énergie d'anisotropie est maximale pour la composition 50-50 et ne varie pas de manière symétrique avec les écarts à la stœchiométrie : elle est 2.5 fois plus élevée du côté riche en Pt (+ 6%) que du côté riche en Co (- 6%) bien que les paramètres d'ordre de ces deux alliages soient comparables ( $\eta \sim 0.40$ ). Par contre, l'échantillon équiatomique a un paramètre d'ordre à longue distance supérieur ( $\eta = 0.61$ ). Pour tenir compte de cette différence, l'anisotropie qu'aurait l'échantillon équiatomique pour un paramètre d'ordre à longue distance de 0.4 a été estimée à partir de la figure III.24b. Si l'on reporte la valeur de  $16 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  ainsi obtenue (O) dans le graphe précédent, l'augmentation de  $K_u^{002}$  autour de la composition 50-50 se révèle linéaire avec la teneur en Pt de l'alliage (figure III.26).

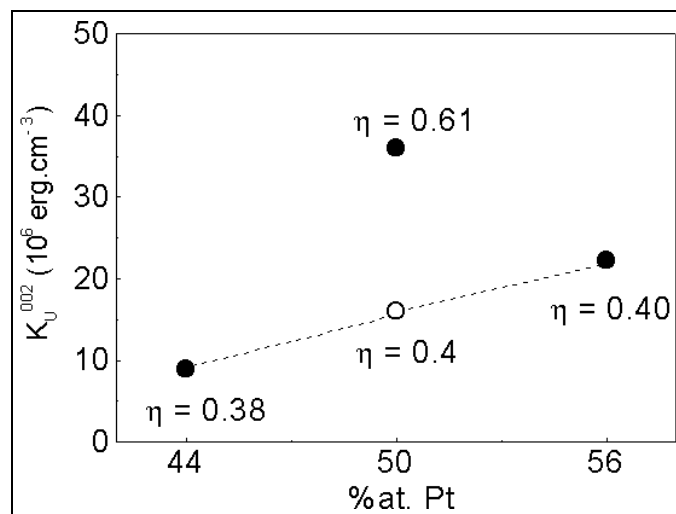


Figure III.26 : Evolution (à ordre équivalent) de la constante d'anisotropie des grains [002] avec la teneur en Pt.

## 4.2 BILAN.

Avant d'aborder le comportement coercitif des films, il est nécessaire de faire un premier bilan des données obtenues jusqu'ici. Le tableau III.7 reprend :

- les propriétés structurales :
  - température de croissance :  $T_G$ ,
  - composition atomique,
  - proportion de grains [002] : texture,
  - paramètre d'ordre à longue distance :  $\eta$
- les propriétés magnétiques :
  - l'énergie magnétostatique :  $2\pi M_s^2$  calculée avec les valeurs de l'aimantation à saturation  $M_s = 688, 740$  et  $799 \text{ emu.cm}^{-3}$  pour les alliages à 44, 50 et 56 % at.Pt, respectivement,
  - champ coercitif :  $H_c$ ,
  - constante d'anisotropie moyenne des grains [002] :  $K_u^{002}$ ,
  - champ d'anisotropie (ou champ de nucléation idéal) :  $H_a = 2K_u^{002} / M_s$ ,
  - épaisseur des parois de Bloch de la matrice [002] :  $\delta = \pi (A / K_u^{002})^{1/2}$ , avec  $A = 1.26, 1.20$  et  $1.03 \cdot 10^{-6} \text{ erg.cm}^{-1}$  pour les alliages à 44, 50 et 56 % at.Pt respectivement [Harz 93],
  - densité d'énergie de ces parois  $s_p = 4(AK_u^{002})^{1/2}$

$T_G$ (°C)	% at.Pt	$\eta$	Texture	$2\pi M_s^2$ $10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$	$K_u^{002}$ $10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$	$K_u^{002}$ $2\pi M_s^2$	$H_a$ kOe	$H_c$ kOe	$\delta$ nm	$s_p$ $\text{erg.cm}^{-2}$
120	50	0.10	0,58	3,441	1.1	0.32	3,0	0,00	32,9	4,6
205	50	0	0,11	3,441	X	X		0,21	x	x
300	50	0.21	0,73	3,441	3.0	0.88	8,2	0,90	19,7	7,6
410	50	0.34	0,75	3,441	9.2	2.59	24,0	3,88	11,3	13,1
510	50	0.38	0,8	3,441	16	4.65	43,2	2,27	8,6	17,5
510		0.51	0,88	3,441	26	7.56	70,3	2,17	6,7	22,3
530	44	0.38	0,987	4,011	8.9	2.22	22,3	0,70	11,8	13,4
530	50	0.61	0,998	3,441	35.3	10.26	97,6	2,24	5,7	26,3
530	56	0.40	0,984	2,91	22.2	7.62	65,2	1,98	6,8	19,1

**Tableau III.7 : Bilan des données structurales et magnétiques obtenues.**

Nous avons obtenu plusieurs types d'échantillons se distinguant par leurs propriétés structurales, mais également magnétiques :

- i) les échantillons équiatomiques déposés à 120, 205 et 300 °C ont un paramètre d'ordre à longue distance faible ( $\leq 0.21$ ) et présentent une aimantation dans le plan (120 et 205 °C) (ou intermédiaire 300 °C) car leur énergie de champ démagnétisant est supérieure (ou égale) à leur constante d'anisotropie ( $K \leq 2\pi M_s^2$ ).
- ii) tous les autres échantillons équiatomiques ont une anisotropie perpendiculaire ( $K \geq 2\pi M_s^2$ ). Leur paramètres d'ordre varient entre 0.34 et 0.62.
- iii) les échantillons non équiatomiques ont un paramètre d'ordre à longue distance de l'ordre de 0.40 et présentent également une anisotropie perpendiculaire.

**Dans la suite de la discussion,  
seuls les échantillons à anisotropie perpendiculaire sont pris en compte.**

### 4.3 TAILLE DES DOMAINES MAGNETIQUES.

Ce paragraphe présente la taille des domaines magnétiques déduite des mesures de MFM et leur comparaison avec les valeurs obtenues dans le cadre du modèle de Kooy et Enz [Koo 60] (paragraphe 1.3.1) à partir de l'équation III.16 [Hehn\_Th 97] :

$$d^2 = 2\pi^2 \cdot h \cdot \sigma_p \cdot \frac{1 + \sqrt{\mu}}{16 \cdot \epsilon \cdot M_S^2} \quad (\text{Eq III.16}).$$

Nous avons considéré les valeurs de l'épaisseur des couches (h) déterminées par réflectométrie (37 nm pour les échantillons de la première série et 29 nm pour ceux de la deuxième série, hormis l'échantillon déposé à 510 °C pour lequel h = 15 nm), et les différentes grandeurs magnétiques dont les valeurs figurent dans le tableau III.7. Nous disposons donc de toutes les données nécessaires, hormis la valeur de  $\epsilon$ , que nous supposons égal à 1. L'incertitude sur la valeur calculée a été estimée d'après les incertitudes de mesure (sur h,  $K_u^{002}$ , ...).

Les tailles de domaines et leur incertitude ( $D_{\text{calc}}$ ) sont reportées dans le tableau III.8, et comparées aux valeurs déduites des mesures de microscopie à force magnétique ( $D_{\text{calc}} / D_{\text{mes}}$ ). L'accord entre les valeurs mesurées et calculées à partir de l'équation III.16 est assez bon, mais ce qui est le plus remarquable est la constance du rapport entre les valeurs mesurées et calculées, hormis pour l'échantillon déposé à 410 °C (figure III.27). L'influence de la composition de l'alliage indique que la sous-stoechiométrie en Pt conduit à des tailles de domaines plus faibles. Le facteur 1/2 entre les valeurs mesurées et calculées peut provenir de la mauvaise estimation d'un facteur géométrique ou de l'erreur que nous avons faite sur  $\epsilon$  en le supposant égal à 1.

$T_G$ (°C)	$T_G$ (K)	% at.Pt	$D_{\text{mes}}$ (nm)	$D_{\text{calc}}$ (nm) (Eq III.16)	$D_{\text{calc}}/D_{\text{mes}}$ [Hehn_Th 97]
530	800	44	250 (20)	129 (25)	0.52 (4)
530	800	56	320 (40)	175 (25)	0.55 (7)
530	800	50	x	188 (25)	x
510 recuit	780	50	340 (40)	174 (30)	0.51 (7)
410	680	50	500 (80)	136 (30)	0.27 (6)

**Tableau III.8 : Taille des domaines magnétiques déduites des images MFM ( $D_{\text{mes}}$ ) et calculées dans le modèle de Kooy et Enz ( $D_{\text{calc}}$ ) .**

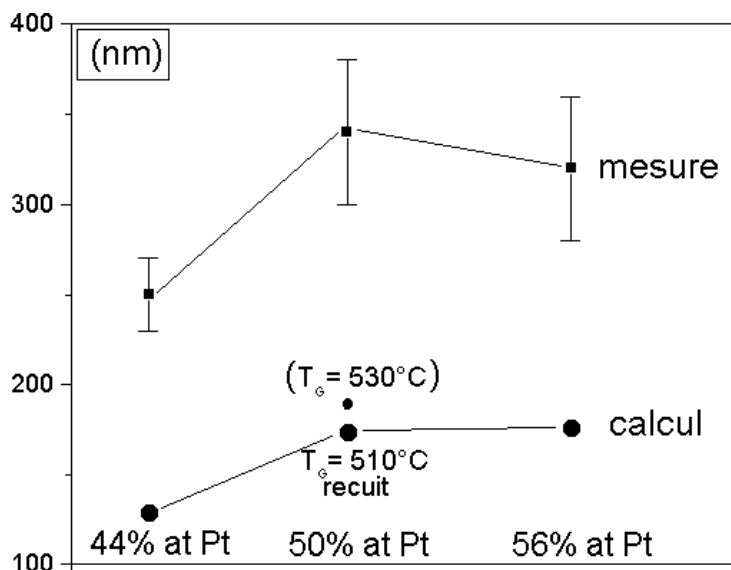


Figure III.27 : Taille des domaines magnétiques déduites des images MFM et calculées dans le modèle de Kooy et Enz [Hehn\_Th 97].

#### 4.4 DESCRIPTION DE LA COERCITIVITE.

##### 4.4.1 Evolution de la coercivité et de l'anisotropie avec la température de croissance.

Ainsi que nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, la coercivité (tableau III.4) et l'anisotropie (tableau III.6) sont théoriquement liées. Dans nos couches minces d'alliages, il est clair que ces deux grandeurs n'ont pas la même variation avec la température de croissance (figure III.28). Alors que le champ coercitif (●) présente un maximum très net ( $H_c = 3.88$  kOe) pour l'échantillon déposé à 410 °C (680 K), l'anisotropie uniaxiale des grains [002] augmente constamment avec la température de dépôt des films.

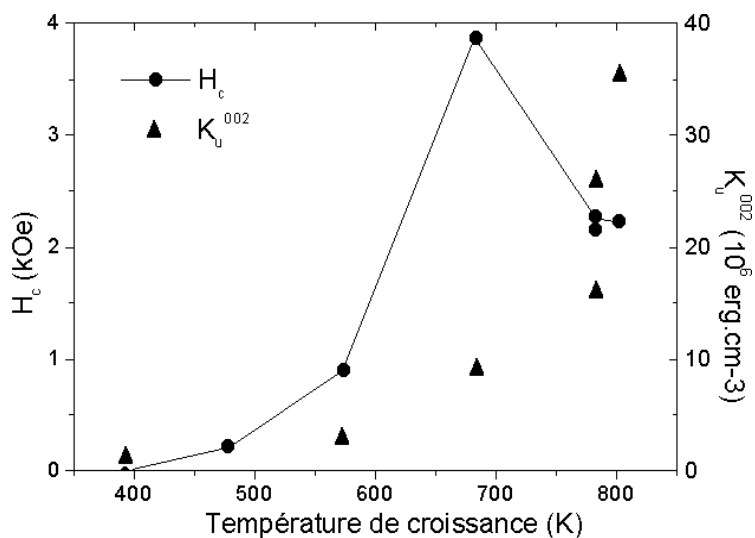
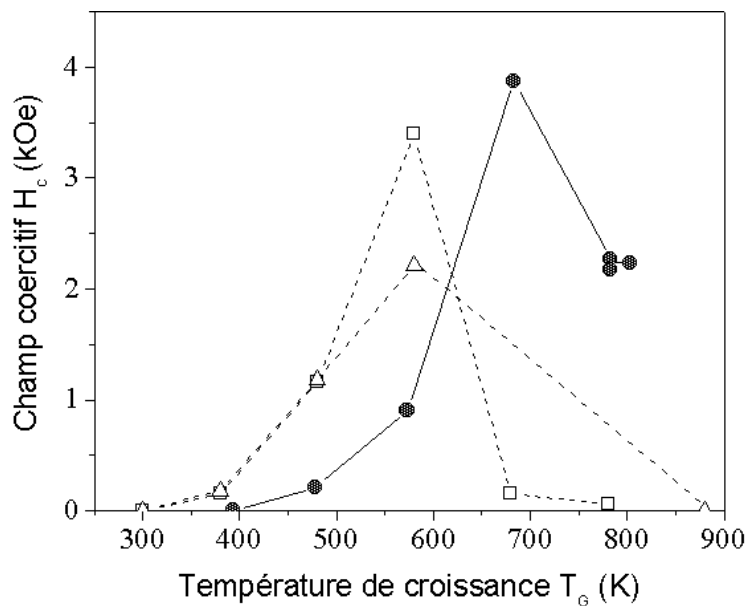


Figure III.28 : Evolutions comparées de la coercivité et de l'anisotropie.

L'évolution du champ coercitif avec la température de dépôt observée dans nos films équiaxiaux (●) est reprise sur la figure III.29 ; les valeurs des champs coercitifs observés par E. Marinero *et al.* [Mar 93] dans des couches CoPt<sub>3</sub> texturées [111] (Δ) et polycristallines (□) sont également représentées sur cette figure.

Le comportement en fonction de la température de croissance  $T_G$  est semblable : le champ coercitif augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale (2.3 et 3.5 kOe, respectivement) pour une température de dépôt de 300 °C (600 K). Cette similitude de comportement est intéressante car les structures ordonnées d'équilibre sont différentes dans les deux alliages, isotrope (L<sub>12</sub>) dans CoPt<sub>3</sub> et anisotrope (L<sub>10</sub>) dans CoPt.

Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, dans les films CoPt<sub>3</sub> la phase anisotrope qui est à l'origine du maximum de champ coercitif et d'anisotropie magnétique [Maret 97] disparaît à haute température, ce qui n'est pas le cas de la phase L<sub>10</sub>. La forme des courbes  $H_c(T_G)$  peut donc être due à des phénomènes différents dans les deux alliages. Alors que la diminution de  $H_c$  au delà de 600 K doit surtout être liée à la disparition de l'anisotropie dans le cas des films CoPt<sub>3</sub>, pour les films CoPt, qui sont anisotropes sur tout l'intervalle de température considéré, la chute de la coercitivité au delà de 680 K doit essentiellement être liée à une modification de la microstructure des films.



**Figure III.29 : Evolution de la coercitivité dans les films CoPt et les films de CoPt<sub>3</sub> texturés [111] (Δ) et polycristallins (□) [Mar 93].**

#### 4.2.2 Evolution de la coercivité avec l'anisotropie.

Pour établir le lien entre l'anisotropie magnétique et la coercivité observées dans nos couches, nous avons initialement choisi d'analyser leur comportement coercitif dans le cadre de deux modèles : d'une part, le modèle semi-empirique micromagnétique et d'autre part, le modèle de Néel dans lequel un effet de la taille des inclusions non magnétiques est envisagé. Ce dernier modèle ne peut cependant pas être appliqué à la description de nos couches minces d'alliages CoPt du fait de la nature des inclusions, ainsi que nous le verrons.

L'étude structurale nous a permis d'établir que les zones ordonnées ont des tailles comprises entre 10 et 60 nm et que les défauts structuraux sont essentiellement :

- les parois d'antiphase mouillées par la phase désordonnée qui sont présentes sur toute l'épaisseur du film et qui ont des extensions spatiales dans le plan de l'ordre de 3 nm dans une direction et quelques dizaines de nanomètres dans l'autre direction
- les grains d'axe de croissance [111], sous la forme de colonne d'une hauteur proche de celle du film et d'un diamètre compris entre 10 et 60 nm.

Pour ce qui concerne le magnétisme, nous venons de voir que :

- l'épaisseur des parois de Bloch est comprise entre 6 et 12 nm selon les échantillons,
- les domaines magnétiques ont une étendue comprise entre 250 et 340 nm.

La comparaison des dimensions des zones ordonnées (10-60 nm), de l'étendue des parois d'antiphase mouillées par le désordre (3 nm) qui les séparent, d'une part, et de l'épaisseur de parois de Bloch (6-12 nm), d'autre part, permet de supposer que les parois d'antiphase ne sont pas l'obstacle majeur à la propagation des parois. De plus, la forme des cycles Kerr (figure III.21) indique un fort couplage (à courte distance) des différents grains entre eux. **Nous considérerons donc les couches comme une matrice "moyenne" [002], comprenant les grains ordonnés et les zones désordonnées, dans laquelle sont inclus des grains d'orientation [111].**

L'approche semi-empirique micromagnétique consiste à décrire la variation du champ coercitif par rapport au champ d'anisotropie ( $H_A$ ) en fonction des défauts microstructuraux de l'alliage (équation III. 21, paragraphe III.1.4.2) :

$$H_C \propto \frac{2K}{M_S} \alpha$$

où  $\alpha$  est le facteur microstructural qui rend compte de la déficience d'anisotropie et du non-alignement des grains. Le facteur  $\alpha$  est en fait le rapport entre le champ coercitif et le champ d'anisotropie ( $H_A = 2K_u^{002} / M_S$ ). Ce facteur a été calculé pour chaque film (tableau III.9) et son évolution en fonction de la température de croissance des films est reportée sur la figure III.30. On observe que le rapport ( $H_C / H_A$ ) est qualitativement constant lorsque la croissance se fait à une température supérieure à 500 °C (~0.02-0.03 c'est-à-dire 2-3 %), mais nettement plus important pour les échantillons déposés à plus basse température (~0.11-0.18 : 11-18 %).

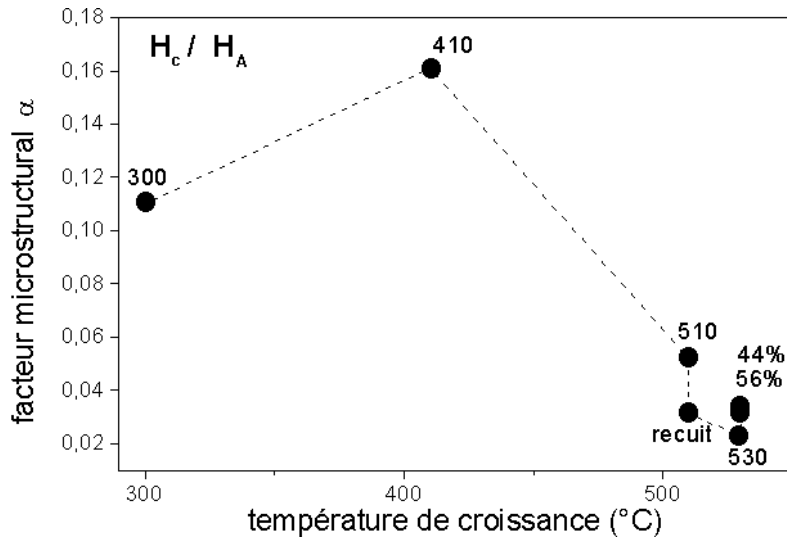


Figure III.30 : Evolution du facteur microstructural ( $\alpha = H_c / H_A$ ) avec  $T_G$ .

Echantillon	$\eta$	%[111]	Facteur $\alpha = H_c / H_A$
300 °C	0.21	28	0,110
410 °C	0.34	26	0,161
510 °C	0.38	22	0,052
510 °C recuit	0.51	12	0,031
530 °C 44%	0.38	1.5	0,031
530 °C 50%	0.61	0.2	0,023
530 °C 56%	0.40	1.7	0,030

Tableau III.9 : Facteurs microstructuraux  $\alpha = H_c / H_A$  des différents échantillons.

Les résultats de l'étude structurale concernant la mise en ordre (paramètre d'ordre à longue distance  $\eta$ ) et la présence de grains [111] (fraction volumique) qui sont également reportés dans le tableau III.9 permettent plusieurs commentaires.

Le paramètre d'ordre à longue distance des échantillons ne semble pas très déterminant de la coercivité, si l'on en juge par la similitude des facteurs microstructuraux de l'échantillon déposé à 510 °C et des échantillons déposés à 530 °C.

Mais il apparaît clairement que les échantillons dont la coercivité est très faible sont très fortement texturés (~100 % [002]) alors que les échantillons ayant une coercivité plus importante contiennent une fraction volumique conséquente de grains d'axe de croissance [111]. Or nous avons vu que les inclusions magnétiques présentes dans nos couches sont les zones [002] désordonnées, qui ne constituent vraisemblablement qu'une faible entrave au mouvement des parois de Bloch, et les grains [111]. Il faut donc également - et surtout, sans doute - relier la coercivité des films au fait que les échantillons déposés à basse température comportent une proportion notable de grains [111] (~25 %).

Cependant, le facteur microstructural  $\alpha$  n'est pas directement proportionnel à la fraction volumique de ces inclusions [111] : les échantillons déposés à 410 et 510 °C (avant recuit) comportent une fraction similaire de grains [111] et de grains ordonnés, mais présentent un facteur microstructural  $\alpha$  nettement différent. Ce n'est donc pas uniquement la fraction volumique des inclusions qui détermine la coercivité des couches.

Pour comprendre le comportement coercitif de ces couches, il semble donc nécessaire d'envisager une description qui tienne compte de la fraction volumique de zones [002] et de leur mise en ordre mais qui prenne également en considération la taille des inclusions (les grains [111] dans notre cas) présentes dans les échantillons. Ceci ne peut être fait par le modèle de Néel tel qu'il est présenté dans la première partie de ce chapitre car il repose sur le caractère non magnétique des inclusions (d'où une énergie démagnétisante sur les parois des inclusions) or les inclusions que constituent les grains [111] dans nos couches de CoPt sont magnétiques et l'on ne peut envisager la présence d'un champ démagnétisant sur ses parois.

#### CONCLUSION DE L'ETUDE DU MAGNETISME DES COUCHES D'ALLIAGE.

- Les échantillons équiatomiques déposés à basse température présentent une **anisotropie magnétique** dans le plan ( $T_G = 120$  et  $205$  °C) ou intermédiaire ( $T_G = 300$  °C) mais tous les autres échantillons, équiatomiques ou non, présentent une anisotropie perpendiculaire.
- L'anisotropie des couches minces de CoPt est considérable lorsque la morphologie obtenue est satisfaisante ( $35 \cdot 10^6$  erg.cm<sup>-3</sup> pour la couche CoPt (50 %at.Pt) déposée à 530 °C, essentiellement [002] et monovariant).
- La **taille des domaines magnétiques**, observés par MFM, varie entre 250 et 340 nm, elle est correctement reproduite dans le modèle de Kooy et Enz.
- La **coercivité** des couches est dépendante de la texture de la couche et des défauts structuraux. Pour tous les échantillons à anisotropie perpendiculaire, l'épaisseur des parois de Bloch (comprise entre 6 et 12 nm selon les échantillons) est supérieure à la taille des parois d'antiphase (~3 nm) qui sont mouillées par la phase désordonnée. Les couches sont toutes assimilables à une matrice "moyenne" [002] comprenant les grains ordonnés et les zones désordonnées. Dans les couches d'alliages comportant très majoritairement des grains d'axe de croissance [002], le champ coercitif est lié aux défauts microstructuraux des couches. Le champ coercitif maximal obtenu représente moins de 5% du champ d'anisotropie. Dans les échantillons comportant une proportion significative (~25 %) de grains [111], le comportement coercitif des couches est essentiellement dû à ces grains qui constituent des inclusions. Le champ coercitif maximal obtenu représente jusqu'à 16 % du champ d'anisotropie. L'évolution de la valeur du champ coercitif pourrait être liée à la taille et la fraction volumique des grains [111].

**partie A**

ETUDE

DES COUCHES MINCES

D'ALLIAGES  $\text{Co}_{50\pm X}\text{Pt}_{50\mp X}$

SUR Pt/MgO (001)

**Conclusion de l'étude**

**des couches minces d'alliage CoPt**

L'étude structurale des couches minces d'alliages  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  / Pt / MgO(001) codéposées par Epitaxie par Jet Moléculaire a permis de déterminer les conditions de croissance optimales pour obtenir des alliages d'axe de croissance [002] en phase ordonnée  $L1_0$  monovariant. L'étude du magnétisme des couches qui a ensuite été faite a permis de relier les différentes propriétés magnétiques observées aux propriétés structurales.

La texture des couches tampon de Pt dépend fortement du temps de dépôt. Dans les couches tampon que nous avons élaborées, nous avons observé la présence des axes de croissance [002] et [111], avec une nette prépondérance de la croissance [002] (98.8% pour les épaisseurs de dépôt de 10 nm et 71% dans les dépôts de 4 nm). Pour une température de dépôt de 700 °C (970 K) et un flux de Pt de  $0.006 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ , l'obtention d'un film très majoritairement (002) nécessite une couche tampon dont l'épaisseur soit au moins de 10 nm. accroissement du paramètre de maille du platine le long de l'axe de croissance [002] (+ 0.7% par rapport au paramètre de maille du Pt massif).

Les longueurs de cohérence le long de l'axe de croissance sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur déposée. Les longueurs de cohérence dans le plan et la mosaïcité révèlent la présence de deux tailles de grains (typiquement 30 nm et 70 nm), avec une désorientation plus importante pour les petits grains.

La texture des couches d'alliages est nettement liée à celle de la couche tampon de Pt. Au delà d'une température de dépôt de 400 °C (680 K), la texture de l'alliage s'améliore nettement par rapport à celle de la couche tampon. Elle s'améliore également avec le temps de dépôt, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche. La forte corrélation de la texture et des caractéristiques microstructurales (longueur de cohérence parallèle et mosaïcité) entre la couche de Pt et la couche de CoPt, et les clichés de diffraction de microscopie montrent l'épitaxie entre les différentes couches.

La bonne qualité de la couche tampon est nécessaire à l'obtention d'une couche d'alliage texturée [002]. L'obtention d'une couche de CoPt texturée [002] nécessite le dépôt préalable d'une couche tampon de 10 nm (à 700 °C) et une température de dépôt de l'ordre de 550-600 °C. Il faut toutefois se garder de faire des dépôts à trop haute température (et préférer un temps de dépôt plus long à une température plus haute lorsque cela est possible) pour éviter les effets d'alliage à l'interface Pt / CoPt.

Les couches d'alliage sont composées de différentes zones. Les régions [111] apparaissant dans certaines couches d'alliage (entre 0 et 25% du volume) se présentent sous la forme de grains colonnaires mâclés (dont la taille typique varie entre 15 et 40 nm) inclus dans une matrice [002].

Dans les régions [002] des couches d'alliages, on distingue des zones ordonnées et des zones désordonnées menant à la mesure d'un paramètre d'ordre à longue distance apparent. Pour les échantillons ayant un paramètre d'ordre à longue distance assez important, les zones désordonnées sont essentiellement situées sur les parois d'antiphase, d'où une largeur importante des parois (~ 3 nm) entre les zones ordonnées. Ces parois ne sont pas strictement perpendiculaires à la couche, mais leur orientation est globalement celle de la direction de la croissance. Pour les échantillons présentant un paramètre d'ordre à longue distance plus faible, il faut également envisager la présence

de régions [002] désordonnées réparties dans le film. Les zones ordonnées sont monovariant. L'augmentation du paramètre d'ordre à longue distance avec la température indique une énergie d'activation de l'ordre de 0.2-0.3 eV, c'est-à-dire dominée par la diffusion de surface. La mise en ordre se fait donc directement pendant la croissance de l'alliage, bicouche par bicouche. On observe une décroissance très nette du paramètre d'ordre à longue distance lorsque la composition de l'alliage s'écarte de la stœchiométrie 50-50.

On observe trois types de défauts structuraux : de petits grains [111] (désordonnés) dispersés dans la matrice [002], des zones désordonnées [002] sur les parois d'antiphase et pour les échantillons ayant un faible paramètre d'ordre à longue distance des grains désordonnés [002] dont on ne connaît pas la répartition topologique.

L'étude du magnétisme des films a permis de mettre en évidence que l'anisotropie magnétique des couches minces d'alliage CoPt peut atteindre des valeurs considérables lorsque la morphologie obtenue est satisfaisante ( $35.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  pour la couche CoPt (50 %at.Pt) déposée à 530 °C, essentiellement [002] et monovariant).

A basse température, les échantillons équiatomiques présentent une anisotropie magnétique dans le plan ( $T_G = 120$  et  $205 \text{ °C}$ ) ou intermédiaire ( $T_G = 300 \text{ °C}$ ) mais tous les autres échantillons, équiatomiques ou non, présentent une anisotropie perpendiculaire importante.

La taille des domaines magnétiques, observés par MFM, varie entre 250 et 340 nm, elle est correctement reproduite dans le modèle de Kooy et Enz. Une sous-stœchiométrie en Pt favorise une taille de domaines plus faible.

La coercivité des couches est dépendante de la texture de la couche et des défauts structuraux. Pour tous les échantillons à anisotropie perpendiculaire, l'épaisseur des parois de Bloch (comprise entre 6 et 12 nm selon les échantillons) est supérieure à la taille des parois d'antiphase (~3 nm) qui sont mouillées par la phase désordonnée. Les couches sont toutes assimilables à une matrice "moyenne" [002] comprenant les grains ordonnés et les zones désordonnées.

Dans les couches d'alliages comportant très majoritairement des grains d'axe de croissance [002], le champ coercitif est lié aux défauts microstructuraux des couches. Le champ coercitif maximal obtenu représente moins de 5% du champ d'anisotropie.

Dans les échantillons comportant une proportion significative (~25 %) de grains [111], le comportement coercitif des couches est essentiellement dû à ces grains qui constituent des inclusions. Le champ coercitif maximal obtenu représente jusqu'à 16 % du champ d'anisotropie. L'évolution de la valeur du champ coercitif pourrait être liée à la taille et la fraction volumique des grains [111].

**partie B**

ETUDE

DU MONOCRISTAL  $\text{CoPt}_3$

**Chapitre IV :**

**Détermination des énergies**

**d'interaction de paires effectives**

**par diffusion diffuse de neutrons**

Dans un alliage, les énergies d'interaction de paires sont directement responsables des mises en ordre à longue distance et déterminent donc son diagramme de phases. Mais elles se traduisent également par une mise en ordre à courte distance lorsque la température est supérieure à la température de transition ordre-désordre ( $T_c$ ) du matériau. Cette mise en ordre à courte distance peut être mesurée par diffusion diffuse (de neutrons ou de rayons X). Le lien entre l'ordre à courte distance et le diagramme de phases est ensuite fait par le calcul dans un modèle statistique tel que la méthode de variation des amas ("Cluster Variation Method", CVM) ou la méthode Monte Carlo (MC). Notre démarche a été de mesurer les paramètres d'ordre à courte distance dans l'alliage  $\text{CoPt}_3$  par diffusion diffuse de neutrons afin de pouvoir déterminer les énergies d'interaction de paires par CVM inverse (CVMI) puis d'en déduire le diagramme de phases [Kik 77].

La diffusion élastique cohérente de neutrons par un réseau cristallin parfait est responsable de l'intensité concentrée dans les taches de Bragg du spectre de diffraction. L'existence d'un désordre atomique (alliage, contraintes) entraîne le déplacement de leur position et une modification de leur intensité. Il fait aussi apparaître une faible intensité diffusée entre les pics de Bragg. Ce désordre atomique peut être de différentes natures dans le cas d'un alliage. Du fait de la différence de taille entre les atomes, ceux-ci peuvent ne pas être localisés exactement sur les sites du réseau cristallin, ces déplacements statiques sont appelés **désordre de position**. Les interactions inter-atomiques dépendent de la nature chimique des atomes et induisent des positions relatives préférentielles pour les différents atomes. Ceci conduit à des fluctuations de composition et à un ordre à courte distance. Cet écart de distribution des atomes par rapport à une distribution aléatoire sur les sites du réseau est appelé **désordre de composition**. Une troisième cause de désordre est liée aux déplacements oscillatoires très rapides des atomes autour de leur position d'équilibre du fait de la température (**désordre thermique**).

Si l'alliage ne présente qu'un désordre de composition, l'intensité diffusée est la transformée de Fourier des fluctuations de composition présentes dans le réseau réel ; elle est périodique dans le réseau réciproque. Une répartition parfaitement aléatoire des deux composants A et B d'un alliage  $\text{AcB}_{1-c}$  correspond à une section efficace différentielle constante dans l'espace réciproque, une tendance à la ségrégation de A et B à un maximum de  $ds/d\Omega$  en  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  et une tendance à la mise en ordre à des maxima de  $(ds/d\Omega)$  entre les taches de Bragg.

Si l'alliage ne présente qu'un désordre de position, la diffusion diffuse est la transformée de Fourier du réseau réel et ne présente pas de périodicité.

Dans la pratique, ces deux contributions coexistent. Borie et Sparks [Bor 71] ont, les premiers, effectué le développement limité qui permet de les séparer, dans le cas de faibles déplacements statiques et pour de petits vecteurs de diffusion.

Ce chapitre présente tout d'abord certains aspects généraux de la diffusion neutronique, puis la formulation de Borie et Sparks de la diffusion diffuse et les deux méthodes utilisées pour séparer l'intensité de diffusion diffuse due à l'ordre à courte distance de l'intensité due aux déplacements statiques. Puis, je décrirai le principe de fonctionnement du spectromètre G44, la méthode de déconvolution des spectres de temps de vol qui permet de séparer l'intensité élastique, les corrections et normalisation effectuées pour arriver à la section efficace de diffusion diffuse ainsi que son analyse dans le modèle de Sparks et Borie. Les résultats de la mesure dans  $\text{CoPt}_3$  seront ensuite exposés, ainsi que les énergies d'interaction de paires (EIP) déduites par CVM inverse à partir des résultats dans l'espace réel.

## I. DIFFUSION DIFFUSE DE NEUTRONS PAR UNE SOLUTION SOLIDE.

### 1.1 QUELQUES ASPECTS GENERAUX DE LA DIFFUSION NEUTRONIQUE.

#### 1.1.1 Notion de section efficace.

Considérons un neutron de vecteur d'onde  $k_0$  et d'énergie  $E_0$ . Il est diffusé dans un état caractérisé par le vecteur d'onde  $k$ . Dans le cas des neutrons (mécanique non relativiste), l'expression de l'énergie en fonction du vecteur d'onde est :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{Eq. IV.1}).$$

La quantité mesurée est la section efficace différentielle partielle : la fraction de neutrons incidents diffusée dans un élément d'angle solide  $d\Omega$  avec une énergie comprise entre  $E$  et  $(E+dE)$ .

Cette section efficace [aire par unité d'énergie] est notée  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$ . **1.1.2 Longueur de diffusion.**

Considérons le cas simple de la diffusion élastique où le neutron ne transfère aucune énergie à l'échantillon. Si l'on suppose que la diffusion par un noyau atomique est isotrope, la théorie quantique de la diffusion permet de montrer que la section efficace est donnée par la relation :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |b|^2 \quad (\text{Eq. IV.2})$$

(la section efficace totale est :  $s = 4\pi |b|^2$ ) où  $b$  est une constante appelée longueur de diffusion. Dans le cas d'un alliage  $A_{1-c}B_c$ , la longueur de diffusion à prendre en compte est la longueur de diffusion moyenne :

$$\langle b \rangle = (1-c) b_A + c b_B \quad (\text{Eq. IV.3})$$

Le paramètre  $b$  peut être complexe : sa partie réelle peut être positive ou négative selon l'énergie du neutron incident et la nature du noyau considéré, sa partie imaginaire représente l'absorption, c'est-à-dire la propension d'un atome à capturer les neutrons. Les longueurs de diffusion varient fortement en fonction de la nature chimique des noyaux considérés, mais aussi pour les isotopes d'un même élément. Elles dépendent également des orientations relatives des spins du neutron et du noyau.

### 1.1.3 Diffusions cohérente et incohérente.

Considérons à présent la diffusion induite par un réseau rigide de  $N$  noyaux. Si nous envisageons que les noyaux ont un spin et différents isotopes, il nous faut considérer la moyenne des longueurs de diffusion sur les différentes configurations possibles.

Notons  $R_n$  la position du  $n$ -ième noyau de longueur de diffusion  $b_n$ . En définissant le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ , l'expression de la section efficace est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_n \sum_m \langle b_n^* b_m \rangle e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \quad (\text{Eq. IV.4})$$

Le terme  $\langle b_n^* b_m \rangle$  peut être décomposé en deux termes distincts :

$$\langle b_n^* b_m \rangle = \langle |b|^2 \rangle + \delta_{nm} (\langle |b|^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (\text{Eq. IV.5})$$

de sorte que la section efficace peut s'écrire comme la somme d'un terme cohérent et d'un terme incohérent :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} + \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{inc}} \quad (\text{Eq. IV.6})$$

avec 
$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} = \langle |b \rangle^2 \sum_n e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (\text{Eq. IV.7})$$

et 
$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{inc}} = N (\langle |b|^2 \rangle - \langle b \rangle^2) = N \langle (b - \langle b \rangle)^2 \rangle \quad (\text{Eq. IV.8})$$

Il apparaît clairement dans ces formules que les sections efficaces de diffusions cohérente et incohérente ont des symétries de nature profondément différente. Dans la diffusion cohérente, il y a une forte interférence entre les ondes diffusées par les différents noyaux, de sorte que l'on n'observe de diffusion cohérente que si certaines conditions géométriques sont réunies. Par contre, la diffusion incohérente ne fait intervenir aucune interférence entre les ondes diffusées, cette section efficace est totalement isotrope.

Ces deux contributions peuvent être envisagées de la façon suivante. Nous avons vu que les longueurs de diffusion varient d'une espèce isotopique à l'autre et dépendent des orientations des spins des neutrons et des noyaux. Un neutron incident voit donc un potentiel de diffusion qui varie d'un site du réseau à l'autre. Le potentiel de diffusion vu par le neutron est donc proportionnel à  $\langle b \rangle$  (et non à  $b$ ), ce qui induit une section efficace de diffusion cohérente proportionnelle à  $\langle |b \rangle^2$ . Les variations du potentiel par rapport au potentiel moyen sont distribuées aléatoirement et ne peuvent donc donner lieu à des interférences. Ainsi, la diffusion incohérente est proportionnelle à la déviation carrée moyenne :

$$\langle (b - \langle b \rangle)^2 \rangle = \langle |b|^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \quad (\text{Eq. IV.9})$$

#### 1.1.4 Diffusion inélastique.

Un aspect de la diffusion des neutrons que nous n'avons pas abordé pour l'instant est la présence de diffusion inélastique (diffusion avec une perte ou un gain d'énergie, du fait de la création ou de l'annihilation de phonons). Cette diffusion inélastique est surtout importante pour les grandes valeurs de  $\mathbf{Q}$ . Nous présenterons des résultats de diffusion inélastique dans le chapitre suivant. En ce qui concerne les mesures d'ordre à courte distance, cette contribution est éliminée par une analyse en temps de vol dont nous reparlerons plus loin.

### 1.2 FORMULATION DE BORIE ET SPARKS DE LA SECTION EFFICACE DE DIFFUSION DIFFUSE.

On considère que les positions d'équilibre des atomes ( $\mathbf{r}_i$ ) ne sont plus strictement les sites du réseau moyen ( $\mathbf{R}_i$ ) mais qu'elles s'en écartent d'un vecteur  $\mathbf{d}_i$  dont la valeur moyenne sur tous les sites est nulle :

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \mathbf{d}_i \quad (\text{Eq. IV.10})$$

La section efficace cohérente différentielle de diffusion élastique s'écrit alors en fonction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \sum_{i,j}^N b_i b_j e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = \sum_{i,j}^N b_i b_j e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j)} \quad (\text{Eq. IV.11})$$

Lorsque les normes des déplacements statiques et des vecteurs de diffusion sont petits, Borie et Sparks (Bor 71) ont proposé de développer le terme  $e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j)}$  au second ordre en  $i\mathbf{Q}(\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j)$  :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) &= \sum_{i,j}^N b_i b_j e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \\ &+ i \sum_{i,j}^N b_i b_j \cdot (\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j)) \cdot e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N b_i b_j (\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j))^2 \cdot e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \end{aligned} \quad (\text{Eq. IV.12})$$

Nous ne considérerons ici que les deux premiers termes de ce développement. Le premier correspond aux pics de Bragg et à la diffusion diffuse due à l'ordre à courte distance et le second à la diffusion diffuse due aux déplacements développés au premier ordre.

**1.2.1 Pics de Bragg et diffusion diffuse due à l'ordre à courte distance** Le cristal étant très grand, il y a beaucoup de paires d'atomes distants du même vecteur ( $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ ). Si on suppose que les effets de bord du monocristal sont négligeables, on peut remplacer le produit  $b_i b_j$  par sa valeur moyenne  $\langle b_i b_j \rangle$  sur tout le système. D'autre part, tous les termes des sommes de l'équation IV.12 ne dépendent que du vecteur ( $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ ) ; sommer sur  $j$  revient donc à choisir l'origine à chaque itération. Nous pouvons réécrire le premier terme de l'équation IV.12 décrivant les pics de Bragg et la diffusion diffuse due à l'ordre à courte distance (OCD) :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Bragg+OCD}}(\mathbf{Q}) = N \sum_j^N \langle b_0 b_j \rangle \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (\text{Eq. IV.13})$$

où  $b_i$  vaut  $b_A$  ou  $b_B$  selon que le site  $i$  est occupé par un atome A ou un atome B.

Il est utile ici de considérer l'opérateur d'occupation ( $p_i$ ) et l'opérateur de fluctuation d'occupation autour de la composition moyenne ( $s_i$ ) du site  $i$  définis par :

$$p_i = 1 \text{ si } i \text{ est occupé par un atome B,}$$

$$= 0 \text{ si } i \text{ est occupé par un atome A}$$

$$\text{ce qui permet d'écrire : } b_i = (1-p_i) b_A + p_i b_B \quad (\text{Eq. IV.14})$$

$$\text{et } s_i = 2(p_i - c) = -2c \text{ si } i \text{ est occupé par un atome A}$$

$$= 2(1-c) \text{ si } i \text{ est occupé par un atome B}$$

dont la valeur moyenne sur tout le cristal est nulle :

$$\langle s \rangle = (1-c)s_A - cs_B = 0 \quad (\text{Eq. IV.15})$$

L'amplitude de diffusion du site  $i$  peut s'écrire :

$$b_i = (1-p_i)b_A + p_i b_B = \langle b \rangle + \frac{\sigma_i}{2} (b_B - b_A) \quad (\text{Eq. IV.16})$$

où  $\langle b \rangle$  a été défini par la relation IV.3 et on obtient finalement l'expression suivante de la section efficace de diffusion :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Bragg+OCD}}(\mathbf{Q}) = N \sum_i^N \langle b \rangle^2 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) + \frac{N}{4} (b_B - b_A)^2 \sum_i^N \langle \sigma_0 \sigma_i \rangle \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) \quad (\text{Eq. IV.17})$$

où le premier terme, qui dépend du cristal moyen, donne lieu aux pics de Bragg et le deuxième terme, où interviennent les fluctuations de concentration  $s_i$ , mène à une intensité diffuse dans tout l'espace réciproque.

Les corrélations entre les fluctuations d'occupation de deux sites 0 et  $i$  sont décroissantes avec la distance et on peut considérer que seuls les sites plus proches de l'origine contribuent à la diffusion diffuse. On définit alors les paramètres d'ordre à courte distance de Warren-Cowley ( $\alpha_i$ ) pour décrire l'écart à une distribution aléatoire :

$$\alpha_i = 1 - \frac{p_B(\mathbf{R}_i)}{c} \quad (\text{Eq. IV.18})$$

où  $p_B(\mathbf{R}_i)$  est la probabilité que deux atomes A et B soient séparés de  $\mathbf{R}_i$ .

Ainsi, si l'alliage est complètement désordonné  $\alpha_i = 0$  quel que soit  $\mathbf{R}_i \neq 0$  et si deux atomes A et B différents ont tendance à se placer (respectivement à ne pas se placer) à la distance  $\mathbf{R}_i$  l'un de l'autre  $\alpha_i$  est négatif (respectivement positif) si  $p_B(\mathbf{R}_i) > c$  (resp.  $p_B(\mathbf{R}_i) < c$ ).

En utilisant le fait que les coefficients  $\alpha_i$  sont reliés aux moyennes des corrélations entre les sites 0 et i par :

$$\langle s_0 s_i \rangle = 4 [ \langle p_0 p_i \rangle - c^2 ] = 4 c (1-c) \alpha_i \quad (\text{Eq. IV.19})$$

le second terme de l'équation IV.17 peut alors s'écrire plus simplement :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{OCD}}(\mathbf{Q}) &= N \cdot c(1-c) \cdot (b_B - b_A)^2 \sum_i^N \alpha_i \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) \\ &= N \cdot c(1-c) \cdot \Delta b^2 \cdot \alpha(\mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (\text{Eq. IV.20})$$

Si l'alliage est complètement désordonné, cette contribution à la diffusion diffuse vaut  $Nc(1-c)\Delta b^2$ , que l'on nomme "fond continu de Laue". La diffusion diffuse due à l'ordre à courte distance est donc une modulation périodique du fond continu de Laue, proportionnelle à la transformée de Fourier  $\alpha(\mathbf{Q})$  des paramètres d'ordre à courte distance

### 1.2.2 Diffusion diffuse due aux déplacements au premier ordre

La deuxième ligne de l'équation IV.12, décrivant la section efficace de diffusion diffuse due aux déplacements statiques au premier ordre, peut également être réécrite. En considérant que le cristal est grand, et comme pour la diffusion diffuse due à l'ordre à courte distance, en ne tenant compte de la corrélation entre les déplacements des sites 0 et i uniquement pour les sites les plus proches de l'origine :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{dépl}}(\mathbf{Q}) = -N \sum_i^N \langle b_0 b_i \mathbf{Q}(\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_0) \rangle \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) \quad (\text{Eq. IV.21})$$

Pour décrire ces différentes grandeurs, dans le cas d'un cristal cubique de paramètre de maille  $\mathbf{a}$ , il est utile de les projeter selon les vecteurs de base du réseau réel ou du réseau réciproque :

$$\mathbf{R}_i = \frac{\mathbf{a}}{2} (l, m, n) ; \quad \mathbf{Q} = \frac{2\pi}{\mathbf{a}} (h_1, h_2, h_3) \quad (\text{Eq. IV.22})$$

La moyenne sur les configurations accessibles au système du déplacement relatif ( $|\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_0|$ ) des sites 0 et i, occupés par les atomes i et j respectivement, est notée  $\bar{\mathbf{d}}_{lmn}^{ij} = a \left( \bar{x}_{lmn}^{ij}, \bar{y}_{lmn}^{ij}, \bar{z}_{lmn}^{ij} \right)$ .

L'équation IV.22 s'écrit alors :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{dépl}}(h_1, h_2, h_3) = N \cdot c(1-c)\Delta b^2 [h_1 P_X(h_1, h_2, h_3) + h_2 P_Y(h_1, h_2, h_3) + h_3 P_Z(h_1, h_2, h_3)] \quad (\text{Eq. IV.23})$$

$$\text{où} \quad P_X(h_1, h_2, h_3) = - \sum_{l,m,n} \gamma_{lmn}^X \sin \pi(h_1 l + h_2 m + h_3 n) \quad (\text{Eq. IV.24})$$

$$\text{avec} \quad \gamma_{lmn}^X = 2\pi \sum_{i,j} F_{ij} \bar{x}_{lmn}^{ij} \quad (\text{Eq. IV.25})$$

ainsi que les quantités équivalentes pour  $P_y$  et  $P_z$ .

Les quantités  $F_{ij}$  sont :

$$F_{AA} = \left( \frac{1-c}{c} + \alpha_{lmn} \right) \frac{b_A^2}{\Delta b^2} \quad F_{BB} = \left( \frac{c}{1-c} + \alpha_{lmn} \right) \frac{b_B^2}{\Delta b^2}$$

$$\text{et } F_{AB} = F_{BA} = (1 - \alpha_{lmn}) \frac{b_A b_B}{\Delta b^2} \quad (\text{Eq. IV.26})$$

La diffusion diffuse due aux déplacements du premier ordre est aussi une modulation du fond continu de Laue, mais elle augmente avec  $|\mathbf{Q}|$  lorsqu'on s'éloigne de l'origine et n'est donc pas périodique, contrairement aux quantités  $P_x(y,z)(h_1, h_2, h_3)$  qui ont la périodicité du réseau réciproque.

### 1.3 SYMETRIES DES DIFFERENTES GRANDEURS $\alpha(\mathbf{Q})$ ET $P_{x(y,z)}(\mathbf{Q})$ .

D'après les définitions IV.18 et IV.24,  $\alpha(\mathbf{Q})$  et  $P_{x(y,z)}(\mathbf{Q})$  sont périodiques dans le réseau réciproque, avec la périodicité du réseau, mais elles présentent également des symétries qui réduisent encore leur volume minimum de détermination.

Dans un cristal cubique, les trois axes Ox, Oy et Oz sont équivalents, une permutation  $\zeta$  échangeant un ou plusieurs de ces axes permet d'écrire :

•  $\alpha_{\zeta(lmn)} = \alpha_{lmn}$  par exemple :  $\alpha_{mln} = \alpha_{lmn} \cdot \gamma_{\zeta(lmn)}^X = \gamma^{\zeta^{-1}(X)}_{lmn}$  par exemple :  $\gamma_{mln}^X = \gamma_{lmn}^Y$  en particulier :  $\gamma_{lln}^X = \gamma_{lln}^Y$  et équivalentes. Les miroirs (notés  $\pi$ ) de plans xOy, xOz et yOz appartiennent aussi au groupe de symétrie du cristal, donc (en notant  $\bar{l} = -l$ ) :

•  $\alpha_{\pi(lmn)} = \alpha_{lmn}$  par exemple :  $\alpha_{\bar{l}mn} = \alpha_{lmn} \cdot \gamma_{\pi(lmn)}^X = \gamma^{\pi(X)}_{lmn} = \frac{\pi(x)}{x} \gamma_{lmn}^X$  par exemple :  $\gamma_{\bar{l}mn}^X = \gamma_{lmn}^X = -\gamma_{lmn}^X$  et  $\gamma_{\bar{l}mn}^Y = \gamma_{lmn}^Y$  en particulier :  $\gamma_{0mn}^X = 0$  et équivalentes.

Ces relations impliquent des propriétés similaires sur les transformées de Fourier.  $\alpha(\mathbf{Q})$  possède la symétrie du cube, pour toute symétrie  $\tau$  du cube, on a conservation du produit scalaire donc :

$$\begin{aligned}
 P_X(\tau(h_1), \tau(h_2), \tau(h_3)) &= \sum_{l,m,n} \gamma_{lmn}^X \sin \pi(\tau(h_1) \cdot l, \tau(h_2) \cdot m, \tau(h_3) \cdot n) \\
 &= \sum_{l,m,n} \gamma_{lmn}^X \sin \pi(h_1 \cdot \tau^{-1}(l), h_2 \cdot \tau^{-1}(m), h_3 \cdot \tau^{-1}(n)) \\
 &= \sum_{l,m,n} \gamma_{\tau(lmn)}^X \sin \pi(h_1 \cdot l, h_2 \cdot m, h_3 \cdot n)
 \end{aligned}$$

Ainsi,  $P_X(\zeta(h_1), \zeta(h_2), \zeta(h_3)) = P_{\zeta^{-1}(X)}(h_1, h_2, h_3)$  par exemple :  $P_X(h_2, h_1, h_3) = P_Y(h_1, h_2, h_3)$

$$P_X(\pi(h_1), \pi(h_2), \pi(h_3)) = \frac{\pi(X)}{X} P_X(h_1, h_2, h_3) \text{ par exemple : } P_Y(-h_1, h_2, h_3) = P_Y(h_1, h_2, h_3)$$

$$\text{et } P_X(-h_1, h_2, h_3) = -P_X(h_1, h_2, h_3) \Rightarrow P_X(0, h_2, h_3) = 0$$

La prise en compte des symétries conduit donc aux égalités suivantes :

- dans le plan (110)  $P_x = P_y$ , et propriétés équivalentes dans les plans (101) et (011).
- sur le plan  $yOz$  et sur tous les plans parallèles à  $yOz$  passant par un noeud du réseau réciproque,  $P_x$  s'annule, et propriétés équivalentes pour  $P_y$  et  $P_z$ .
- annulation de  $P_x, P_y$  et  $P_z$  en  $h_1 = h_2 = h_3 = 1/2$  et ses translatées équivalentes.

Pour un point quelconque du réseau réciproque ( $h_1, h_2, h_3$  tous non nuls et tous différents), les permutations et les miroirs fournissent donc respectivement six et huit points équivalents pour chaque point de mesure. Il suffit donc de déterminer les différentes composantes sur un  $48^\circ$  de zone de Brillouin, que nous nommerons " partie irréductible de la première zone de Brillouin ".

Ainsi, la section efficace de diffusion diffuse due à l'ordre à courte distance et aux déplacements s'écrit, au premier ordre, dans la formulation de Borie et Sparks :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{diffuse}}(\mathbf{Q}) = N \cdot c(1 - c)\Delta b^2 [\alpha(\mathbf{Q}) + h_1 P_X(\mathbf{Q}) + h_2 P_Y(\mathbf{Q}) + h_3 P_Z(\mathbf{Q})] \quad (\text{Eq. IV.27})$$

où un point quelconque du volume minimum est décrit par quatre paramètres  $\alpha(\mathbf{Q}), P_x(\mathbf{Q}), P_y(\mathbf{Q})$  et  $P_z(\mathbf{Q})$ . Mais en certains points, les annulations ou égalités dues aux valeurs particulières de  $Q$  réduisent le nombre des paramètres. Ainsi, dans le plan (110),  $P_x(\mathbf{Q}) = P_y(\mathbf{Q})$  et il ne reste que trois paramètres ; de plus, à l'emplacement des pics de surstructure, qui sont à mi-chemin des pics de Bragg dans toutes les directions,  $h_1 = h_2 = h_3 = 1/2$  et il ne reste que le paramètre  $\alpha(\mathbf{Q})$ .

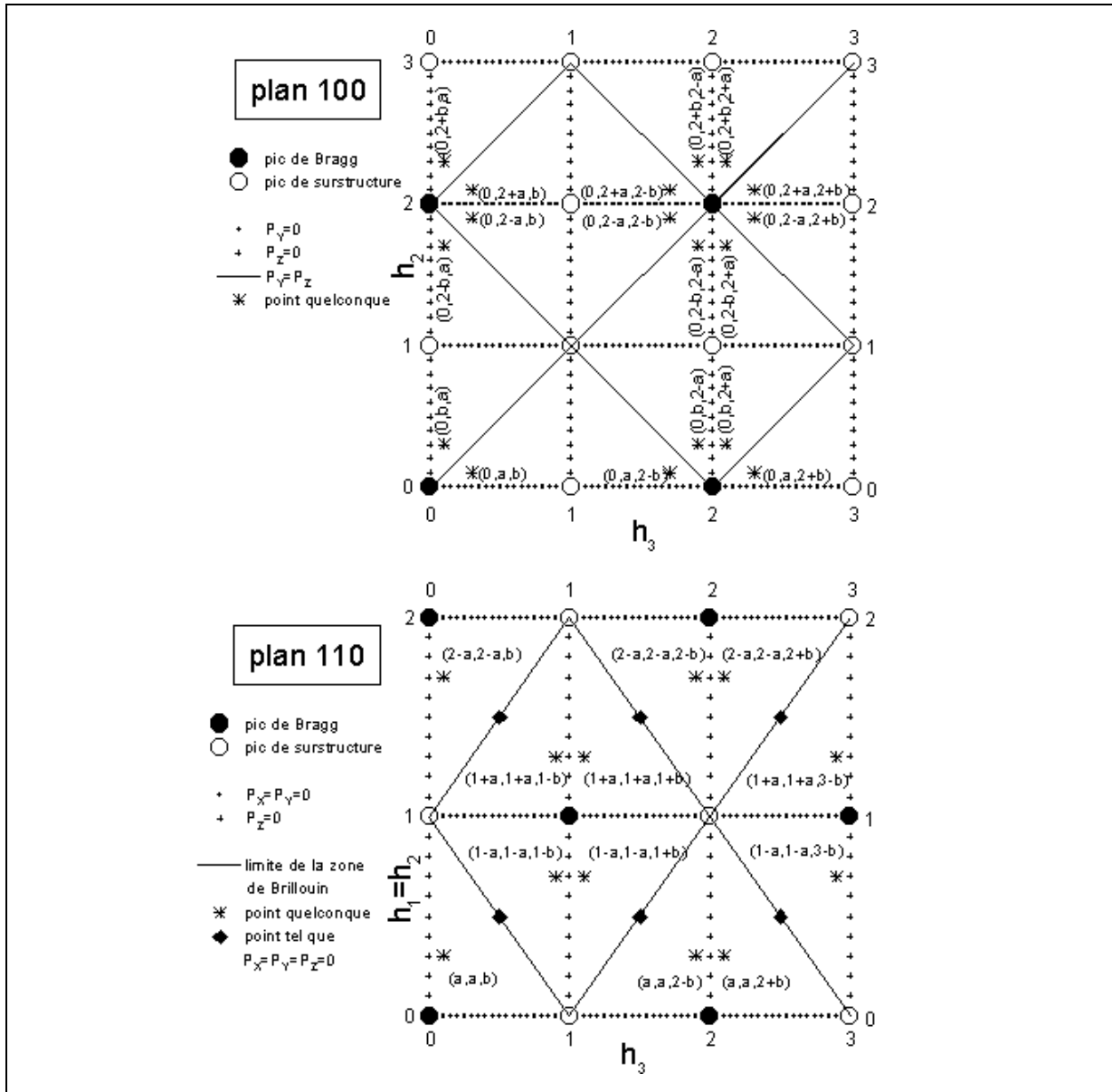


Figure IV.1 : Illustration des annulations et égalités des paramètres  $\alpha(\mathbf{Q})$  et  $P_{x,y,z}(\mathbf{Q})$  dues aux valeurs particulières de  $\mathbf{Q}$ .

#### 1.4 METHODES DE DETERMINATION DES PARAMETRES $\alpha$ ET $\gamma$ .

Pour séparer le terme d'ordre à courte distance et ceux de déplacement dans l'équation IV.27, on utilise des méthodes de type "moindres carrés". L'application de cette méthode d'ajustement pour l'obtention des paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$  dans l'espace direct, puis son application pour l'obtention des grandeurs dans l'espace réciproque  $\alpha(\mathbf{Q})$  et  $P_{x(y,z)}(\mathbf{Q})$  sont présentées ci-dessous.

La première méthode (dans l'espace direct) a l'avantage de permettre de vérifier l'exactitude de certains paramètres expérimentaux pris en compte tels que le nombre d'atomes des échantillons de vanadium et de  $\text{CoPt}_3$  dans le faisceau ou la correction de Debye-Waller à appliquer. Malheureusement, le grand nombre de  $\alpha_{lmn}$  nécessaires à l'ajustement n'est pas compatible avec les méthodes de CVM qui ne peuvent pas les simuler en si grand nombre. La deuxième méthode (dans

l'espace réciproque) a pour avantage de ne pas nécessiter de limitation dans les portées des paramètres d'ordre à courte distance considérés, seules les interactions sont limitées, ce qui est bien plus physique puisque des interactions à courte portée peuvent générer des paramètres d'ordre à courte distance à beaucoup plus longue portée. Mais cette méthode n'offre aucune vérification des paramètres expérimentaux. Nous appliquons donc ces deux méthodes successivement.

#### 1.4.1 Moindres carrés dans l'espace réel

L'équation matricielle à résoudre par moindres carrés est du type  $Y = A * X$  (équations IV.20 et IV.23), où  $Y$  est le vecteur colonne contenant les intensités mesurées ;  $X$  est le vecteur colonne des inconnues :  $\alpha_i$  ( $i=1, \dots, N_{\text{OCD}}$ ),  $\gamma_i^{X,Y,Z}$  ( $i=1, \dots, N_P$ ) et  $\alpha_{0,\text{inc}}$  qui est introduit en tant que paramètre d'ajustement ( $\alpha_{0,\text{inc}} = \alpha_0 + s_{\text{inc}}$  où  $s_{\text{inc}}$  est la section efficace de diffusion incohérente de l'alliage). En effet,  $\alpha_0$  vaut théoriquement 1 puisque, d'après la définition des  $\alpha_i$  (Eq. IV.18), c'est en fait le paramètre d'ordre à courte distance d'un atome avec lui même). La valeur théorique de  $\alpha_{0,\text{inc}}$  étant connue, elle est comparée, au cours de l'ajustement à la valeur effectivement obtenue. L'écart entre ces deux valeurs étant essentiellement dû à une mauvaise estimation du rapport des nombres d'atomes des échantillons dans le faisceau (ainsi que nous le verrons plus loin), ce rapport est corrigé jusqu'à obtention de la valeur théorique pour  $\alpha_{0,\text{inc}}$ .

Pour tenir compte de l'écart possible entre la correction de Debye-Waller appliquée et l'atténuation véritable, on ajoute dans l'équation IV.27 un terme de la forme  $\delta_0 \mathbf{Q}^2$  (développement au premier ordre du terme  $\exp(-2W \sin^2\theta / \lambda^2) - 1 = \exp(\delta_0 \mathbf{Q}^2) - 1$ ). La valeur du facteur de Debye-Waller appliqué est corrigée jusqu'à ce que la valeur de  $\delta_0$  résultant de l'ajustement soit nulle.

L'équation  $Y = A * X$  est résolue par la méthode des moindres carrés pondérés, en affectant à chaque point de mesure un poids égal à l'inverse du carré de l'incertitude  $\Delta I$  sur l'intensité corrigée  $I$ . Les paramètres sont ajustés de manière à minimiser l'écart résiduel  $\chi$  défini par :

$$\chi^2 = \sum \frac{(I_{\text{mesuré}} - I_{\text{calculé}})^2}{N_{\text{liberté}} \cdot \Delta I^2} \quad (\text{Eq. IV.28})$$

où  $N_{\text{liberté}} = N_{\text{points}} - N_{\text{paramètres}}$  est le nombre de degrés de liberté de l'ajustement.

#### 1.4.2 Moindres carrés dans l'espace réciproque

Les données sont d'abord regroupées par familles de points  $\mathbf{Q}$  correspondant à un même point  $\mathbf{Q}_0$  dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin en utilisant les relations de symétrie exposées plus haut (paragraphe 1.3). Puis, dans chaque famille, on calcule (équation IV.27) les coefficients de la matrice  $A$  de dimensions  $n \times 4$  qui vérifie l'équation matricielle  $Y = A * X$ , où  $Y$  est le vecteur colonne de dimension  $n$  correspondant aux intensités des  $n$  différents points de mesure de la famille et  $X$  est le vecteur de dimension 4 contenant  $\alpha(\mathbf{Q}_0)$  et  $P_{x,y,z}(\mathbf{Q}_0)$ . L'équation  $Y = A * X$  est, ici aussi, résolue par la méthode des moindres carrés pondérés (équation IV.28), avec les contraintes éventuelles dues aux points particuliers de la partie irréductible (paragraphe 1.3).

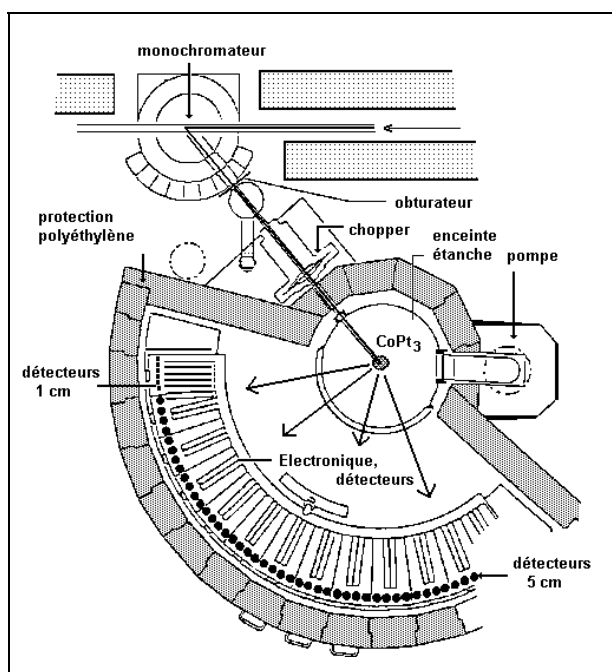
## II. MOYENS EXPERIMENTAUX ET METHODE DE DEPOUILLEMENT.

### 2.1. LE SPECTROMETRE G44.

#### 2.1.1 Description

Nos mesures de diffusion diffuse de neutrons ont été faites au Laboratoire Léon Brillouin (Saclay) sur le spectromètre G44 (figure IV.1). Un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde des neutrons incidents (entre 2.59 et 5.90 Å) et de dévier le faisceau de neutrons, issu du guide, vers le spectromètre. Afin d'explorer une surface maximale du réseau réciproque, nous avons choisi la plus petite longueur d'onde accessible : 2.59 Å.

Figure IV.1 :  
Schéma du spectromètre G44.



Le "chopper" (ou hacheur) est un disque tournant à grande vitesse. Il découpe le faisceau incident en paquets de neutrons. Un dispositif d'analyse en temps de vol permet ensuite de séparer les neutrons en fonction de leur vitesse (liée au temps qu'ils ont mis à parcourir la distance chopper-échantillon-détecteur) et de séparer la contribution élastique (qui apparaît à un instant déterminé) des contributions inélastiques (dus aux phonons par exemple, qui apparaissent avant ou après la contribution élastique). Sur le passage du faisceau incident se trouve un moniteur qui permet de tenir compte des variations temporelles du flux.

Le faisceau arrive ensuite sur l'échantillon, dans notre cas un monocristal de  $\text{CoPt}_3$ , posé sur un porte-échantillon cylindrique en nitrure de bore (absorbant pour les neutrons thermiques). Ce porte-échantillon est fixé sur une tige de vanadium placée au centre de l'enceinte à vide ( $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  torr). Le mouvement de rotation de cette tige sur elle-même (angle de rotation  $\omega$  contrôlé à  $\pm 0.01^\circ$ ) permet de balayer tout un plan du réseau réciproque. Le signal diffusé est mesuré par un banc de détecteurs multicanaux à hélium 3 placés sur un arc de cercle de  $130^\circ$ , à 1.5 m de l'échantillon : 48 détecteurs de 50 mm de diamètre (disposés tous les  $2.5^\circ$ ) et 16 détecteurs de 10 mm de diamètre (disposés tous les

0.625°). Nous avons ainsi accès à des vecteurs de diffusion de module compris entre 0.3 et 2.9 Å<sup>-1</sup>. Afin d'atteindre la température de mesure (1083 K), l'échantillon a été placé dans un four en niobium entourant le porte-échantillon.

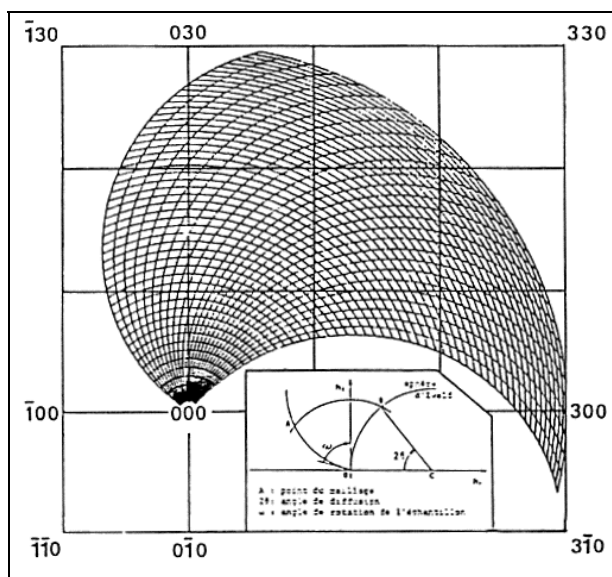
Finalement, l'ensemble de détection et l'enceinte à vide sont placés dans une enveloppe de polyéthylène épaisse de 12 cm incluant 4 mm de polyuréthane chargée au carbure de bore afin de réduire le bruit de fond dû aux neutrons présents dans le hall des guides.

### 2.1.2 Principe de la mesure.

L'intensité diffusée est mesurée pour différents angles de diffusion ( $2\theta$ ) et pour différents angles de rotation de l'échantillon  $\omega$ , ainsi que le montre la figure IV.2. Ceci permet de mesurer l'intensité dans le plan du réseau réciproque perpendiculaire à l'axe de rotation de l'échantillon. Pour chaque position de l'échantillon, la mesure est faite sur un arc de cercle de rayon  $2\pi / \lambda$  passant par l'origine. Cet arc de cercle tourne autour de l'origine lorsque l'échantillon tourne par rapport au faisceau (par pas de 4°). Il est l'intersection de la sphère d'Ewald de rayon  $|\mathbf{k}| = 2\pi / \lambda$  et du plan de diffusion. Chaque détecteur (angle de diffusion  $2\theta$  par rapport au faisceau incident) donne un point de cet arc à  $|\mathbf{Q}| = 4\pi\sin(\theta/\lambda)$ . On obtient ainsi un maillage du plan du réseau réciproque, où chaque point est déterminé par un angle de rotation de l'échantillon  $\omega$  et un numéro de détecteur  $n$ .

Les mesures ont été effectuées dans les plans (001) et (110), avec respectivement 1856 et 2368 points de mesure, afin d'obtenir les données nécessaires à la séparation des différents paramètres d'ordre local.

**Figure IV.2 :**  
**Maillage décrit par les mesures.**



### 2.1.3 Acquisition des spectres en temps de vol.

Pour chacun des points de mesure, le spectre en temps de vol correspond à 128 canaux, où chaque canal contient le nombre de neutrons détectés après un temps de parcours donné entre le chopper et le détecteur. Un exemple de spectre en temps de vol est donné sur la figure IV.3. La diffusion inélastique observée est majoritairement due à des interactions avec les phonons, les ondes de déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre. Un neutron peut céder ou gagner un quantum d'énergie au cristal par création ou annihilation d'un phonon (une approche plus complète de ce phénomène est donnée dans le chapitre V). Le nombre de neutrons diffusés de façon inélastique augmente comme  $|Q|^2$  lorsque l'on s'éloigne de l'origine. Mais les neutrons qui interagissent avec des phonons acoustiques de faible vecteur de diffusion (à proximité des pics de Bragg) ne sont que très peu accélérés ou ralentis, et se distinguent difficilement des neutrons diffusés élastiquement. La séparation des composantes élastique et inélastique des spectres a été faite selon la méthode développée par P. Barberis au cours de sa thèse [Bar\_Th 92] (avec la possibilité supplémentaire de fixer la largeur de pic de phonon pour chaque spectre en temps de vol).

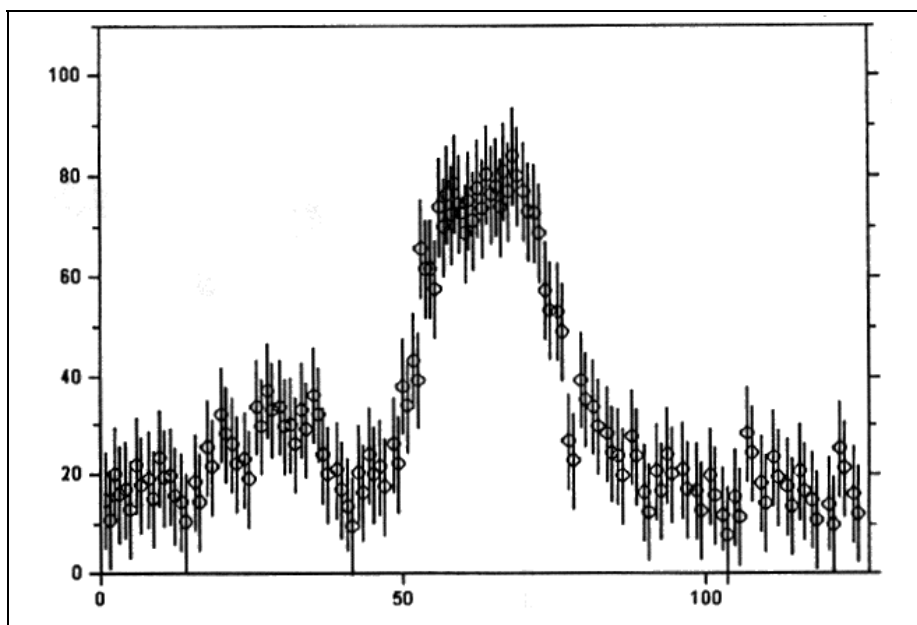


Figure IV.3 : Exemple de spectre en temps de vol mesuré dans  $\text{CoPt}_3$ .

## 2.2 Corrections des mesures.

L'intensité que l'on mesure sur un échantillon ne peut suffire à elle seule à déterminer de façon quantitative l'ordre à courte distance, car il faut pouvoir effectuer de différentes corrections, délicates du fait de la faiblesse de l'intensité recherchée.

### 2.2.1 Correction de bruit de fond.

Le bruit de fond doit être soustrait à la mesure de l'intensité diffuse, il correspond aux neutrons qui ne sont pas diffusés par l'échantillon, mais arrivent tout de même dans les détecteurs. Ils peuvent avoir plusieurs origines :

- soit ils ont été diffusés par l'environnement du spectromètre avant d'avoir traversé l'échantillon et cette contribution est obtenue par la mesure d'un échantillon de nitrure de bore, très absorbant :  $I^{NB}(\omega, 2\theta)$ .

- soit ce sont des neutrons qui ont été diffusés par l'environnement après avoir traversé l'échantillon sans avoir été diffusé par celui-ci. Le faisceau est partiellement absorbé par l'échantillon. Dans le cadre d'une approximation linéaire, cette contribution est alors  $T^{éch}(\omega, 2\theta = 0) \cdot [I^{vide}(\omega, 2\theta) - I^{NB}(\omega, 2\theta)]$  où  $I^{vide}(\omega, 2\theta)$  est mesuré avec le four vide, à la même température que l'échantillon, et  $T^{éch}(\omega, 2\theta = 0)$  est le coefficient de transmission de l'échantillon dans la direction  $\theta = 0$ .

L'intensité corrigée de la contribution totale du bruit de fond lors de la mesure de l'intensité diffusée par l'échantillon est donc :

$$I_{corr}^{éch}(\omega, 2\theta) = I_{mes}^{éch}(\omega, 2\theta) - I_{BF}^{éch}(\omega, 2\theta) \quad (\text{Eq. IV.29})$$

$$\text{avec } I_{BF}^{éch}(\omega, 2\theta) = I^{NB}(\omega, 2\theta) + T^{éch}(\omega, 2\theta = 0) \cdot [I^{vide}(\omega, 2\theta) - I^{NB}(\omega, 2\theta)]$$

### 2.2.2 Correction d'absorption.

Il faut également considérer que tout au long de leur traversée de l'échantillon, les neutrons ont une probabilité d'être absorbés par l'échantillon. Cette contribution est particulièrement importante dans le cas de l'alliage  $CoPt_3$  du fait de la forte absorption des neutrons par le cobalt. Le coefficient de transmission  $T(\omega, 2\theta)$ , qui dépend de la géométrie de l'échantillon et des éléments dont il est constitué, a été calculé à partir des différentes sections efficaces de diffusion dans le cas de la calotte sphérique de  $CoPt_3$  en considérant tous les points de l'échantillon où la diffusion peut avoir lieu [Lami 92]. En tenant compte de l'absorption :

$$I_{corr}^{éch}(\omega, 2\theta) = \frac{(I^{éch}(\omega, 2\theta) - I_{BF}^{éch}(\omega, 2\theta))}{T^{éch}(\omega, 2\theta)} \quad (\text{Eq. IV.30}) \quad \text{où}$$

$I^{éch}(\omega, 2\theta)$  est l'intensité issue de l'extraction élastique.

### 2.2.3 Correction de diffusion multiple.

D'autre part, l'intensité totale détectée (en nombre de neutrons par stéradian) est la somme des neutrons diffusés une ou plusieurs fois :

$$I(\omega, 2\theta) = I_1(\omega, 2\theta) + I_2(\omega, 2\theta) + I_3(\omega, 2\theta) + \dots = \sum_{n=1} I_n(\omega, 2\theta)$$

où  $I_n(\omega, 2\theta)$  est le nombre de neutrons diffusés  $n$  fois par l'échantillon.

En supposant que  $I_2 / I_1 = I_3 / I_2 = \dots = I_n / I_{n-1} = \delta(\omega, 2\theta)$  et que ce rapport est petit devant 1, le nombre de neutrons diffusés une seule fois par l'échantillon est :

$$I_1(\omega, 2\theta) = I(\omega, 2\theta) \cdot (1 - \delta(\omega, 2\theta))$$

Il a été montré par Blech et Averbach [Ble 65] que le coefficient  $\delta(\omega, 2\theta)$  peut être calculé, par intégration Monte Carlo, en fonction de la forme de l'échantillon et de ses sections efficaces de diffusion ( $\sigma_s = \sigma_{coh} + \sigma_{inc}$ ) et totale ( $\sigma_t$ ). En tenant compte de cette nouvelle correction, l'intensité corrigée (IV.30) s'écrit :

$$I_{corr}^{éch}(\omega, 2\theta) = \frac{\left( I^{éch}(\omega, 2\theta) - I_{BF}^{éch}(\omega, 2\theta) \right)}{T^{éch}(\omega, 2\theta)} \left( 1 - \delta^{éch}(\omega, 2\theta) \right) \quad (\text{Eq. IV.31})$$

#### 2.2.4 Normalisation

Le nombre de coups compté par chaque détecteur est proportionnel au nombre de neutrons diffusés par l'échantillon dans sa direction ; mais l'efficacité peut varier d'un détecteur à l'autre. Pour en tenir compte, on utilise un échantillon de vanadium (qui a la propriété de diffuser les neutrons de manière isotrope puisque sa section efficace cohérente est négligeable devant sa section efficace incohérente) de même forme que l'échantillon. Cette mesure (effectuée à température ambiante) permet alors de calibrer la réponse des différents détecteurs et d'étalonner l'intensité mesurée avec l'échantillon. Les corrections de bruit de fond, d'absorption et de diffusion multiple sont également appliquées à cette mesure à partir des spectres  $I^{vide}(\omega, 2\theta)$  et  $I^{NB}(\omega, 2\theta)$  mesurés à température ambiante :

$$I_{corr}^{vana}(\omega, 2\theta) = \frac{\left( I^{vana}(\omega, 2\theta) - I_{BF}^{vana}(\omega, 2\theta) \right)}{T^{vana}(\omega, 2\theta)} \left( 1 - \delta^{vana}(\omega, 2\theta) \right) \quad (\text{Eq. IV.32}) \quad \text{avec}$$

$$I_{BF}^{vana} = I^{NB}(\omega, 2\theta) - T^{vana}(\omega, 2\theta=0) \cdot [ I^{vide}(\omega, 2\theta) - I^{NB}(\omega, 2\theta) ]$$

Les intensités sont ensuite exprimées en unités Laue, c'est-à-dire divisées par la valeur du fond continu de Laue ( $4\pi c(1-c)\Delta b^2$ ), et l'intensité diffusée, corrigée, en unité Laue, est finalement :

$$I_{Laue}^{éch}(\omega, 2\theta) = \frac{I_{corr}^{éch}(\omega, 2\theta) / \left( n_{éch} \times e^{-2W_{éch}} \sin^2 \theta / \lambda^2 \right)}{I_{corr}^{vana}(\omega, 2\theta) / \left( n_{vana} \times e^{-2W_{vana}} \sin^2 \theta / \lambda^2 \right)} \times \frac{\sigma_{inc}^{vana}}{4\pi c(1-c)\Delta b^2} \quad (\text{Eq. IV.33}) \text{ où}$$

$n_{éch}$  et  $n_{vana}$  sont les nombres d'atomes d'échantillon et de vanadium dans le faisceau, et  $W_{éch}$  et  $W_{vana}$  sont les coefficients de Debye-Waller de l'échantillon et du vanadium à leurs températures de mesure respectives. En soustrayant à cette quantité la section efficace de diffusion incohérente de l'échantillon (mise en unité Laue), on obtient la quantité qu'il faut comparer à la formule pour avoir accès aux paramètres d'ordre à courte distance et de déplacement.

### III RESULTATS.

#### 3.1 CARACTERISATION DE L'ECHANTILLON ET CONDITIONS DE MESURE.

##### 3.1.1 L'échantillon.

L'échantillon que nous avons utilisé est une calotte sphérique de monocristal  $\text{CoPt}_3$ , qui nous a été prêtée par le professeur Cohen (Chicago, USA). Sa concentration a été mesurée par analyse chimique et estimée à  $(75 \pm 1)$  %at.Pt. Le paramètre de maille de l'échantillon a été extrapolé à partir des mesures de Berg et Cohen [Berg 72] : 3.8531 Å à température ambiante et 3.890 (7) Å à 1083 K. Sa mosaïcité est de  $0.6^\circ$ . Les caractéristiques de l'échantillon et de la calotte de vanadium, utilisée pour normaliser l'intensité, sont regroupées dans le tableau IV.1.

	T (K)	rayon (mm)	hauteur (mm)	masse (g)	a (en Å)
<b>CoPt<sub>3</sub></b>	1083	5.16 (3)	4.24 (3)	3.8115 (5)	3.890(7)
<b>vanadium</b>	300	5.09 (2)	4.02 (1)	1.273 (1)	3.03(1)

**Tableau IV.1 : Caractéristiques des échantillons  $\text{CoPt}_3$  et vanadium.**

##### 3.1.2 Conditions de mesure.

La diffusion diffuse de neutrons a été mesurée à 1083 K dans les deux plans (110) et (100) de l'espace réciproque. L'échantillon est enfermé dans un caisson étanche en niobium pour éviter la sublimation différentielle du cobalt et du platine à haute température, en faisant entrer rapidement l'échantillon en équilibre avec sa vapeur saturante. Après orientation, l'une des extrémités du caisson est immobilisée dans un porte-échantillon en nitrure de bore contenant un ciment résistant aux hautes températures, et de module de dilatation très faible, afin de conserver l'orientation lors de la mise en température.

Le caisson est chauffé à l'intérieur d'un four, sous vide secondaire pour éviter l'oxydation des différentes pièces du four et minimiser le bruit de fond. La température de mesure est choisie juste au dessus de la température de transition ordre-désordre et de la région critique ( $T / T_c = 1.14$ ) car une température plus élevée entraîne un accroissement du désordre thermique et des interactions avec les phonons.

##### 3.1.3 Sections efficaces et facteur de Debye-Waller

Les longueurs de diffusion et les sections efficaces de diffusion cohérente, incohérente et d'absorption utilisées lors du traitement des données, sont répertoriées dans des tables neutroniques [Sea 92] (tableau IV.2). Les sections efficaces d'absorption, qui dépendent de la longueur d'onde utilisée, y sont données pour  $\lambda = 1.08$  Å. Je les ai extrapolées à la longueur d'onde de 2.59 Å en supposant que la section efficace d'absorption est proportionnelle à la longueur d'onde.

	$b_c$ (fm)	$s_{coh}$ (barns)	$s_{inc}$ (barns)	$s_{abs}$ (barns)
Co	2.49 (2)	0.779 (13)	4.8 (3)	53.56 (6)
Pt	9.60 (1)	11.58 (2)	0.13 (11)	14.84 (3)
N	9.36 (2)	11.01 (5)	0.50 (12)	2.74 (5)
B	5.30 (4)	3.54 (5)	1.70 (12)	1105 (12)
V	-0.3824(12)	0.01838(12)	5.08(6)	7.32(6)

**Tableau IV.2 : Longueur de diffusion et sections efficaces des différents éléments (1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>).**

Plusieurs données utiles peuvent être obtenues à partir de ces valeurs :

- les sections efficaces de diffusion incohérente et d'absorption de l'échantillon :

$$s(\text{Co}_c\text{Pt}_{1-c}) = c \cdot s^{\text{Co}} + (1-c) \cdot s^{\text{Pt}}$$

- le fond continu de Laue :  $4\pi c(1-c)(b_c^{\text{Pt}} + b_c^{\text{Co}})^2$

- le coefficient d'absorption linéaire  $\mu = n \cdot (s_{coh} + s_{inc} + s_{abs})$ ,

où  $n = 4 / a^3$  est le nombre d'atomes par unité de volume.

	$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	$s_{coh}$ (barns)	$s_{inc}$ (barns)	$s_{abs}$ (barns)
<b>CoPt<sub>3</sub></b>	1.92 (5)	1.19 (9)	1.30 (16)	25.0 (4)
<b>NB</b>	49.44 (5)	7.27 (5)	1.10 (12)	554 (9)
<b>V</b>	0.89 (1)	0.01838(12)	5.08(6)	7.32(6)

**Tableau IV.3 : Coefficient d'absorption linéaire et sections efficaces des différents échantillons.**

Le facteur de Debye-Waller du vanadium, à 300 K, est connu. Le facteur de Debye-Waller du CoPt<sub>3</sub> à 1083 K sera déterminé pendant l'ajustement aux moindres carrés des paramètres d'ordre à courte distance et de déplacement. Il est toutefois possible d'en établir une première évaluation à partir des mesures à température ambiante de Berg et Cohen [Berg 72]. La valeur est obtenue par extrapolation, dans le cadre d'une approximation harmonique (tableau IV.4).

	Température (K)	W (en Å <sup>2</sup> )
<b>CoPt<sub>3</sub></b>	300	0.30 (2)
	1083	1.08 (6)
<b>V</b>	300	0.46

**Tableau IV.4 : Facteurs de Debye-Waller des échantillons CoPt<sub>3</sub> et V.**

### 3.2 RESULTATS.

Les cartes expérimentales de diffusion diffuse des neutrons dans  $\text{CoPt}_3$  à 1083 K dans les plans (110) et (001) sont présentées sur la figure IV.4. L'intensité mesurée est surtout concentrée autour du point 001 et de ses équivalents. Sur les directions [110] et [001], on peut tester la compatibilité des mesures, effectuées à un an d'intervalle, dans les deux plans. Les intensités du pic de surstructure (001) dans les plans (001) et (110) sont similaires (5.4 (3) et 5.1 (4) Laue respectivement), mais il apparaît une légère asymétrie pour les autres pics. Le pic (110) a une intensité légèrement plus faible dans le plan (110) que dans le plan (001) (4.1(5) et 5.1(3) Laue respectivement). Toutefois, la géométrie légèrement elliptique des surfaces d'iso-intensité autour des maxima d'intensité, qui est due à une intégration de l'intensité par les détecteurs différente selon le plan de mesure, peut expliquer la diminution de l'intensité dans le plan (110) [Cab\_Th 96].

Dans les deux plans de mesure, la région située au delà du pic de Bragg (020) est d'intensité anormalement faible (inférieure au fond de Laue). Les intensités comparables des surstructures dans l'un et l'autre plan, et les résultats ultérieurs indiquent que cet effet n'est pas lié à la mesure elle-même. Ce phénomène, déjà observé dans plusieurs systèmes, peut être dû à une forte intensité de diffusion inélastique des phonons qui entraîne une sous-estimation de l'intensité diffusée inélastiquement. Du fait de la difficulté présentée par une estimation quantitative des sections efficaces de diffusion par les phonons à cette température, nous avons choisi d'éliminer ces points manifestement erronés comme cela est habituellement fait [Sar\_Th 93, Bar\_Th 92, Cab\_Th 96]. Nous avons ainsi supprimé les points où l'intensité mesurée était inférieure au fond continu de Laue, à son incertitude près (60 points sur 1306 dans le plan (100) et 158 sur 1829 dans le plan (110) ).

Les paramètres d'ordre à courte distance et de déplacement ont d'abord été déterminés dans l'espace réel (paragraphe 1.4.1). Nous avons testé la sensibilité des résultats au nombre de paramètres d'ordre à courte distance ( $\alpha_i$ ) et au nombre de couches de paramètres de déplacement ( $\gamma_i$ ) dans l'ajustement aux moindres carrés, en les augmentant jusqu'à 20 et 16, respectivement (figure IV.5). A partir de 14 paramètres d'ordre à courte distance et de 7 couches pour les paramètres de déplacement, la valeur de l'écart résiduel ( $\chi$ ) ne varie plus et les cartes d'intensité simulées sont inchangées, dans la limite des incertitudes de la simulation (utiliser un plus grand nombre de paramètres d'ajustement revient à rendre compte des fluctuations expérimentales).

La valeur du facteur de Debye-Waller déduite de l'annulation du coefficient  $\delta_0$  est 1.09 (3)  $\text{\AA}^2$  (figure IV.6), ce qui est en très bon accord avec la valeur de 1.08 (6)  $\text{\AA}^2$  déduite des mesures de Berg et Cohen (tableau IV.4), malgré l'écart de la loi harmonique attendue à cette température élevée par rapport à la température de Debye.

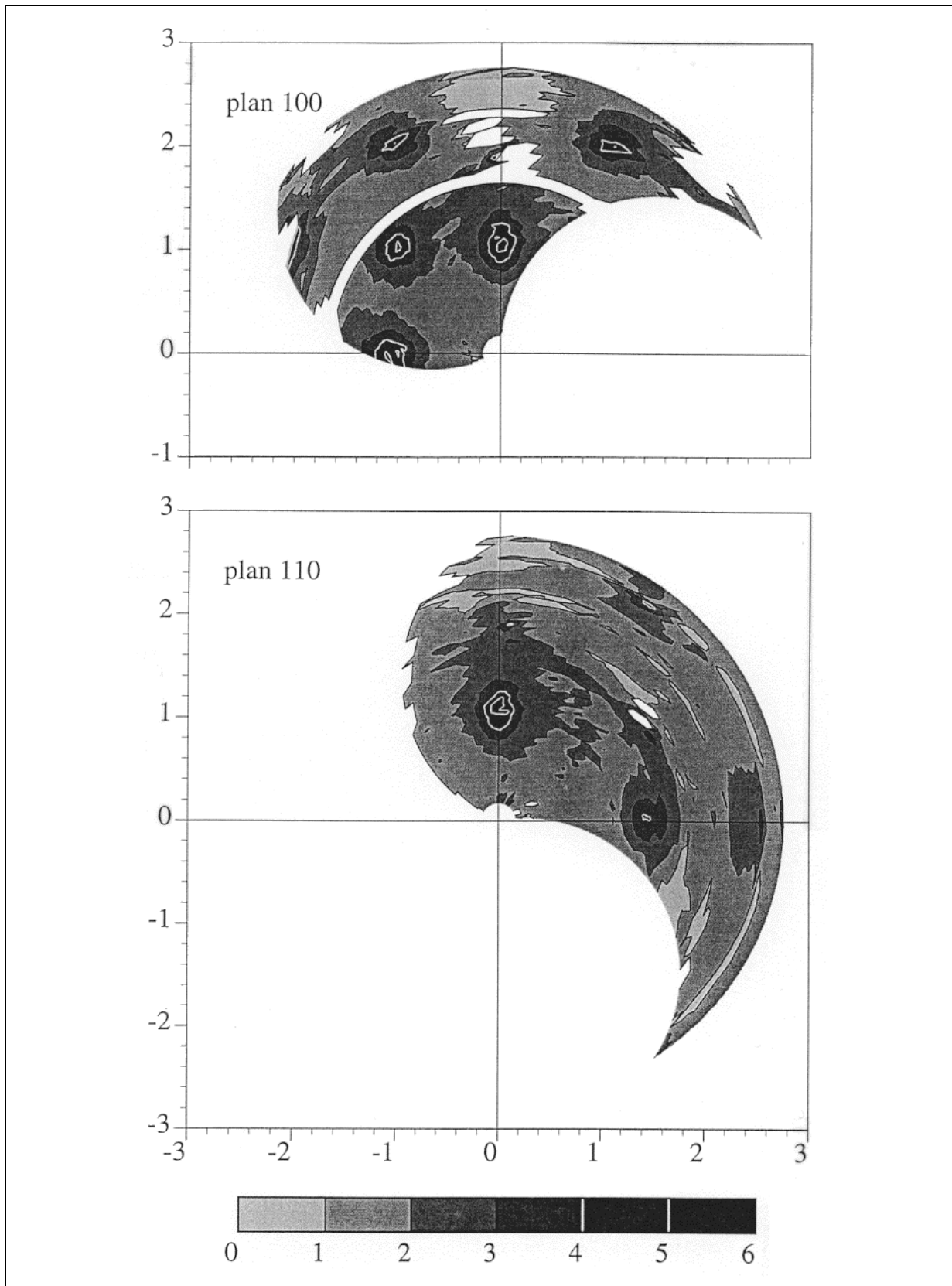
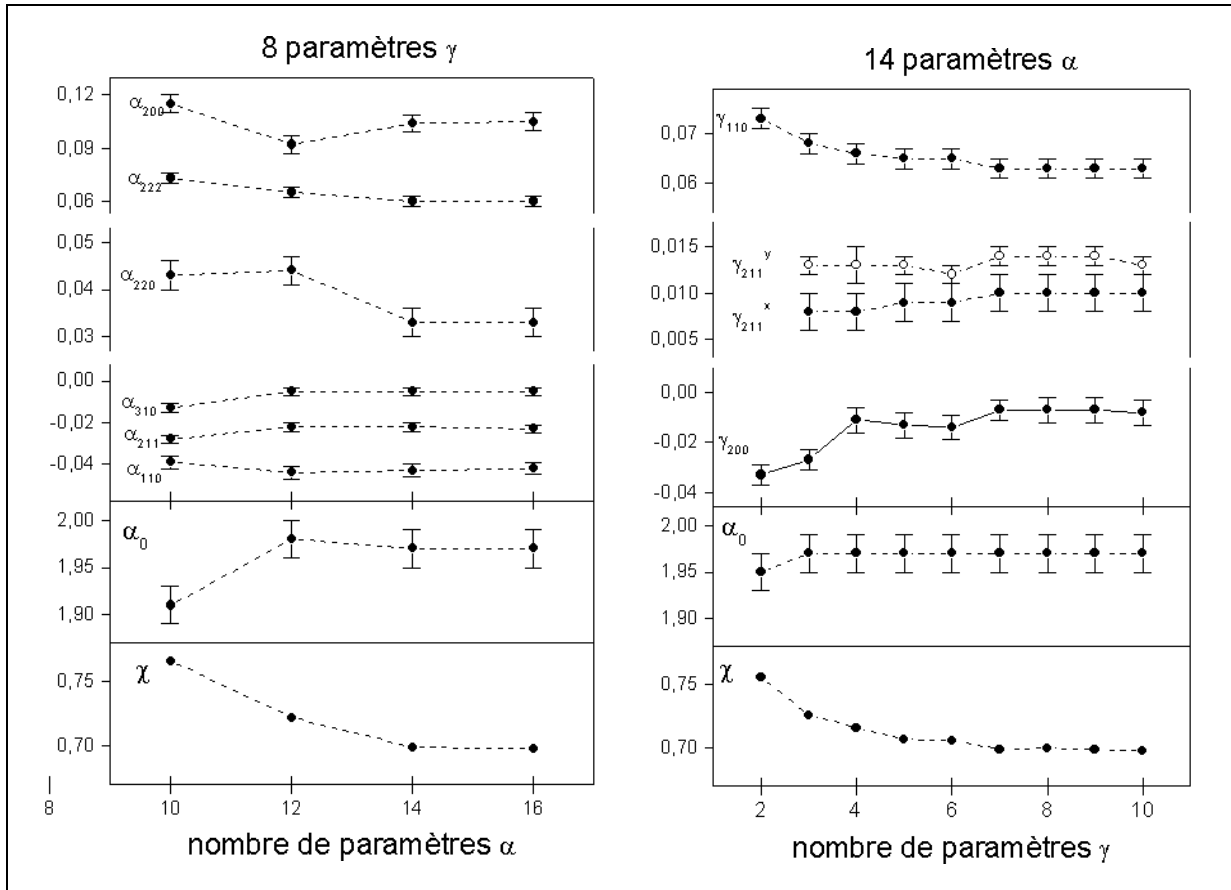
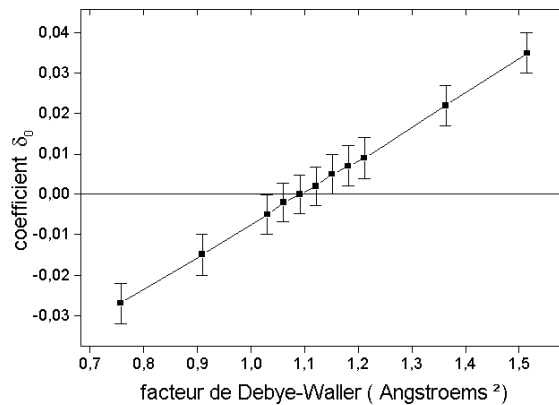


Figure IV.4 : Intensités expérimentales corrigées dans les plans (110) et (100).



**Figure IV.5 : Sensibilité de l'écart résiduel  $\chi$ , de la contribution constante  $\alpha_0$ , des paramètres d'ordre à courte distance et des paramètres de déplacements au premier ordre avec le nombre de paramètres considérés lors de l'ajustement aux moindres carrés.**

**Figure IV.6 :**  
**Evolution du coefficient  $\delta_0$**   
**avec la valeur du facteur**  
**de Debye-Waller appliquée.**



L'ajustement aux moindres carrés donne des intensités de l'ordre de 5.0 (4) Laue à proximité des pics de surstructure, ce qui est en très bon accord avec la mesure. Les valeurs des paramètres que nous avons déduites de ces mesures sont présentées dans le tableau IV.5. L'intensité simulée à partir des paramètres ajustés est représentée sur la figure IV.7, pour 16 paramètres d'ordre à courte distance et 10 paramètres de déplacement. Les signes des paramètres d'ordre à courte distance étant corrélés à l'occupation des différents sous-réseaux de la phase ordonnée, ces résultats montrent la

tendance à la formation de paires Co-Pt en premiers, troisièmes et cinquièmes voisins ( $\alpha_{110}$ ,  $\alpha_{211}$  et  $\alpha_{310}$  négatifs) et de paires Co-Co et Pt-Pt en deuxièmes, quatrièmes et sixièmes voisins ( $\alpha_{200}$ ,  $\alpha_{220}$  et  $\alpha_{222}$  positifs). Ces occupations sont celles de la phase ordonnée L1<sub>2</sub>, qui est la structure à basse température de l'alliage CoPt<sub>3</sub> (figure IV.8).

lmn	i	CoPt <sub>3</sub>				CoPt <sub>3</sub> $\alpha_{lmn}$ corrigés
		$\alpha_{lmn}$	$\gamma_{lmn}^X$	$\gamma_{lmn}^Y$	$\gamma_{lmn}^Z$	
000		0.67				1
110	1	-0.04 (3)	0.058 (2)	0.058 (2)	0	
200	2	0.105 (5)	-0.008 (5)	0	0	
211	3	-0.023 (2)	0.010 (2)	0.013 (1)	0.013 (1)	
220	4	0.060 (3)	-0.010 (2)	-0.010 (2)	0	
310	5	-0.005 (2)	0.006 (2)	0.004 (2)	0	
222	6	0.033 (3)	-0.003 (2)	-0.003 (2)	-0.003 (2)	
321	7	0.001 (2)	0.006 (1)	0.000 (1)	0.000 (1)	
400	8	0.028 (4)	0.001 (4)	0	0	
330	9	0.013 (3)	0.003 (2)	0.003 (2)	0	
411	10	-0.005 (2)	0.001 (2)	0.003 (1)	0.003 (1)	
420	11	0.023 (2)				
332	12	0.003 (2)				
422	13	0.018 (2)				
431	14	0.001 (1)				

**Tableau IV.5 : Paramètres déduits de la simulation dans l'espace direct (les différents voisins considérés sont représentés dans la figure IV.8).**

La valeur de  $\alpha_{000}$  théorique est de 1.00, or la valeur obtenue par l'ajustement est légèrement inférieure et peut être due à une mauvaise estimation du nombre d'atomes d'échantillon dans le faisceau de neutrons. En effet, pour minimiser le signal dû au four, le faisceau de neutrons est délimité par une fenêtre de nitrure de bore qui est positionnée à froid. Des dilatations différentes de la tige porte-échantillon et du nitrure de bore peuvent entraîner un positionnement non optimal de l'échantillon à haute température. Cet effet est systématiquement observé dans ce four par ses utilisateurs. Une absorption plus forte du four à chaud (mesure de l'échantillon) qu'à froid (mesure de l'étalon de vanadium) peut aussi être suspectée.

Pour corriger cet effet, une correction du nombre d'atomes a été appliquée afin de retrouver la valeur de  $\alpha_{000}$  de 1. Du fait de la valeur assez forte de la section incohérente de l'échantillon (1.30 Laue), cette correction est de 15 % environ sur tous les paramètres d'ordre.

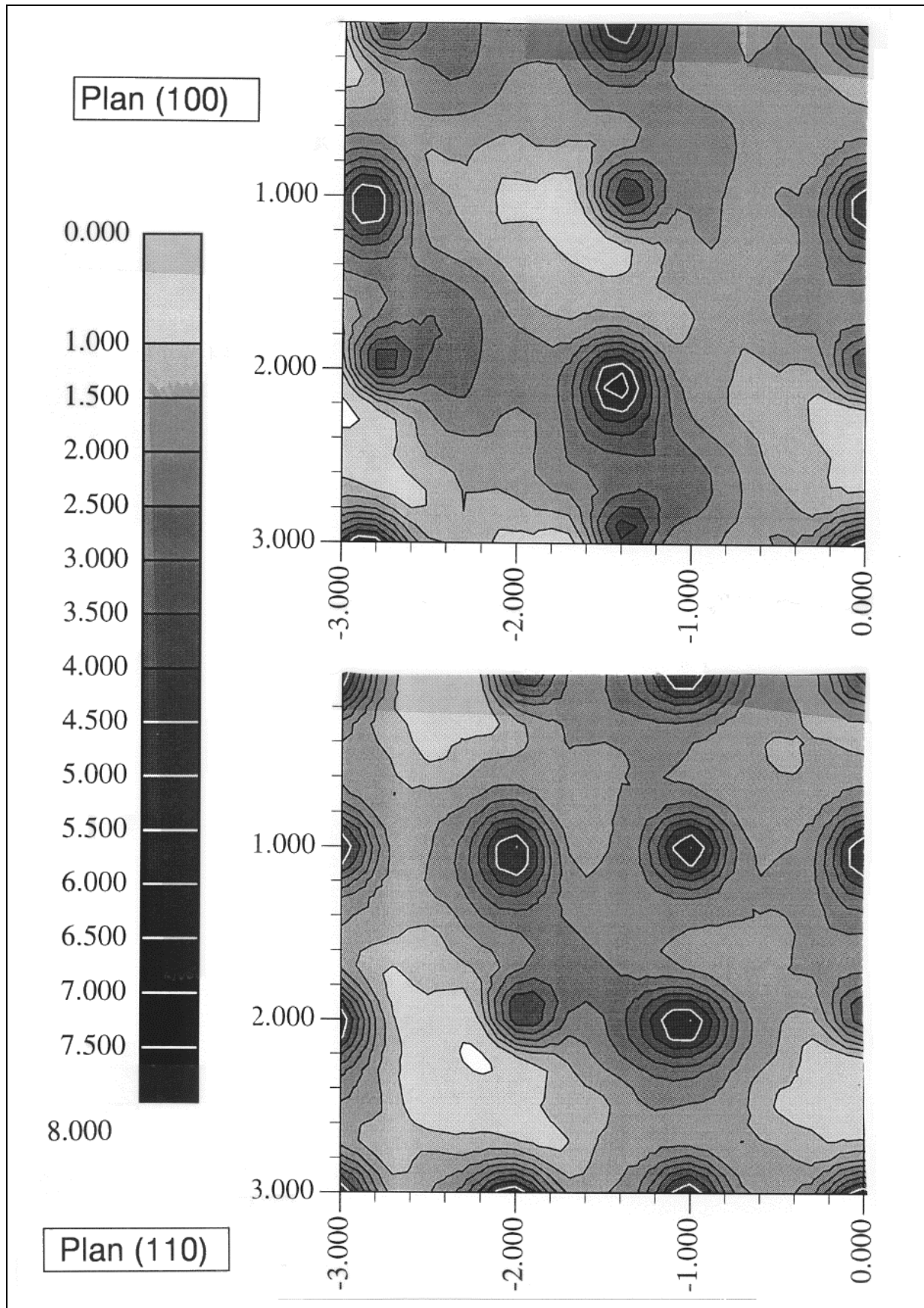


Figure IV.7 : Intensités calculées à partir des paramètres ajustés, dans les plans (110) et (100).

La figure IV.8 représente l'évolution des paramètres d'ordre à courte distance en fonction de la distance à l'atome d'origine dans l'alliage  $\text{CoPt}_3$  à 810 °C (1083 K -  $T/T_c = 1.14$ ), et dans les alliages  $\text{Co}_3\text{Pt}$  à 575 °C (850 K -  $T/T_c = 0.92$ ) et  $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$  à 650 °C (925 K) ( $T/T_c = 1.02$ ) étudiés par Y. Calvayrac et S. Lefebvre. Les signes et les ordres de grandeur des paramètres d'ordre à courte distance obtenus dans  $\text{CoPt}_3$  et  $\text{Co}_3\text{Pt}$  sont comparables même si une comparaison en terme de paramètres d'ordre n'a guère de sens, étant donné que les températures de mesure sont très différentes.

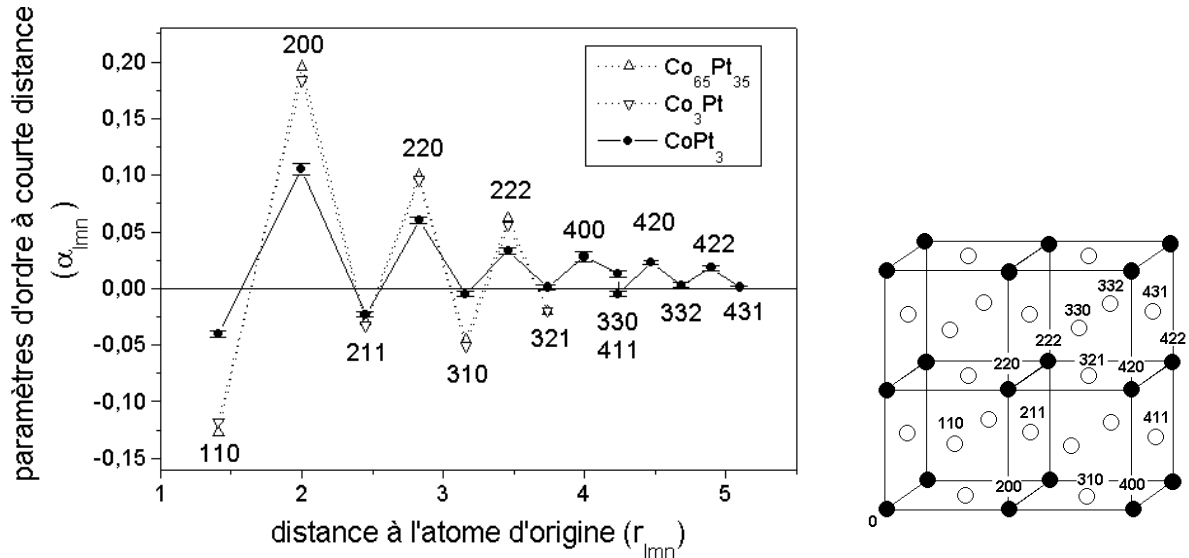


Figure IV.8 : Evolution des paramètres d'ordre à courte distance avec la distance dans  $\text{CoPt}_3$ , comparée à celle observée dans  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [But 89] et  $\text{CuAu}_3$  [Bes 86].

## IV.DETERMINATION DES ENERGIES D'INTERACTION DE PAIRES EFFECTIVES.

Après une brève description de la méthode de variation des amas, qui permet de calculer de manière approchée la configuration d'équilibre d'un système à partir des interactions de paires effectives, je décrirai la formulation de la méthode inverse de variation des amas permettant de déterminer les énergies d'interaction de paires à partir de la mesure de l'ordre à courte distance. Puis, j'exposerai les résultats du calcul des énergies d'interaction de paires dans  $\text{CoPt}_3$  et je les discuterai.

### 4.1 LA METHODE DE VARIATION DES AMAS (CVM).

#### 4.1.1 Principe.

La méthode de variation des amas (Cluster Variation Method), due à Kikuchi [Kik 51, Kik 77], est une méthode de calcul approchée de l'énergie libre de configuration ( $F_C$ ) : les corrélations à l'intérieur d'un amas maximal sont traitées exactement, mais les corrélations extérieures sont moyennées. Elle consiste à décrire l'état d'ordre du système par les probabilités d'occupation de l'amas maximal, puis à minimiser la fonctionnelle d'énergie libre à la température  $T$  ( $F_C = U_C - T S_C$ ) par rapport aux probabilités de configuration de l'amas maximal, les probabilités d'occupation des

amas plus petits étant des combinaisons linéaires de celles de l'amas maximal [San 78, San 84].

L'énergie interne de configuration ( $U_C$ ) s'écrit comme une somme d'énergies de configuration de l'amas maximum, qui peuvent être décomposées en termes de paires, dans le modèle d'Ising. Dans les alliages de métaux de transition, il a été montré par A. Bieber et F. Gautier [Bie 84] que la somme des termes correspondant aux paires les plus proches est une bonne approximation de l'énergie. On considère l'hamiltonien d'Ising :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ n,m}} V_{ij}^{nm} \cdot p_i^n \cdot p_j^m \quad (\text{Eq IV.34}) \text{ où } p_i^n \text{ est}$$

l'opérateur d'occupation du site  $i$  par un atome  $n$  (paragraphe 1.2.1) ,  $V_{ij}^{nm}$  est l'énergie d'interaction entre les atomes  $n$  et  $m$  occupant les sites  $i$  et  $j$  respectivement. En posant  $p_i = p_i^B$  et en utilisant les opérateurs de corrélation  $s_i = 2(p_i - c)$  (paragraphe 1.2.1), l'hamiltonien de configuration s'écrit (à une constante près) en fonction des énergies d'interaction de paires effectives  $V_{ij}$  :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \cdot \sigma_i \cdot \sigma_j \quad \text{où} \quad V_{ij} = \frac{1}{4} (V_{ij}^{AA} + V_{ij}^{BB} - 2V_{ij}^{AB}) \quad (\text{Eq IV.35})$$

De même, l'entropie de configuration ( $S_C$ ) s'écrit comme une somme d'entropies de configuration de tous les amas contenus dans l'amas maximum. L'expression de l'entropie obtenue est alors fonction des seules probabilités de l'amas maximum, car les probabilités d'amas et de sous-amas sont liées.

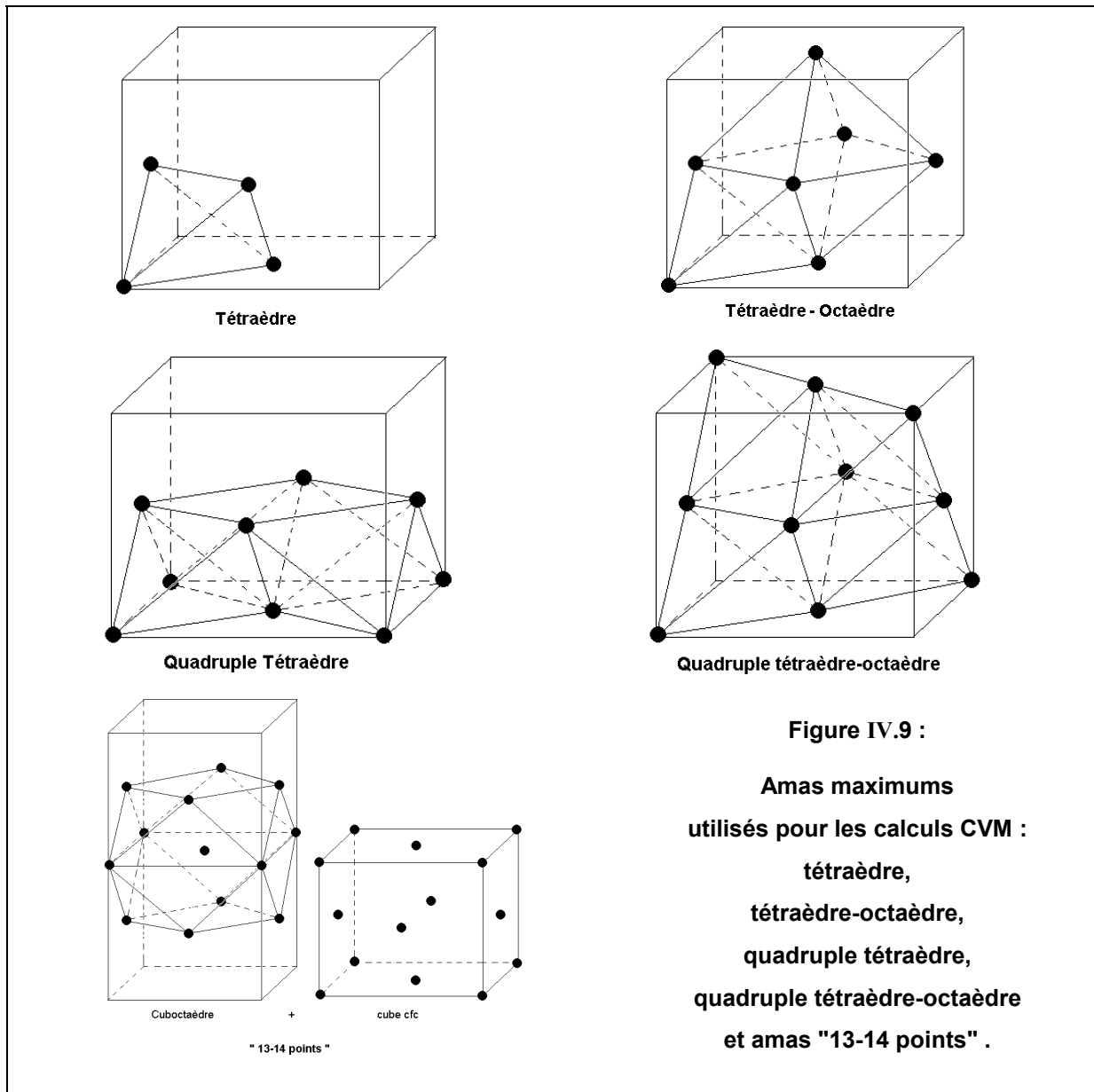
La qualité de l'approximation CVM dépend de l'amas maximal choisi. Sa taille est déterminante, mais il faut surtout qu'il contienne les sous-amas auxquels sont associées les interactions non nulles [Fin\_Th 87]. On peut également choisir simultanément deux ou plusieurs types d'amas maximums (non inclus les uns dans les autres). Les amas maximums couramment utilisés pour décrire les interactions de paires dans un réseau cubique à faces centrées sont représentés sur la figure IV.9. Le tétraèdre ne tient compte que des plus proches voisins (PPV), le tétraèdre-octaèdre tient compte des interactions jusqu'aux troisièmes PPV, le quadruple tétraèdre et le quadruple tétraèdre-octaèdre permettent d'intégrer toutes les interactions jusqu'aux quatrièmes PPV. L'approximation utilisée ici est celle de l'amas maximal "13-14 points" qui est basé sur le calcul des interactions constitué d'un atome central, de ses 12 plus proches voisins (cuboctaèdre : 13 points) et de la cellule unitaire cfc (14 points), cet amas permet d'intégrer les interactions jusqu'aux sixièmes PPV, mais les cinquièmes PPV ( $l_{mn} = 310$ ) ne peuvent être pris en compte car ils n'appartiennent ni au cuboctaèdre ni à la cellule unitaire cfc.

#### 4.1.2 CVM inverse dans l'espace réel.

La procédure de "CVM inverse" permet de calculer les énergies d'interaction de paires à partir de la mesure de l'ordre à courte distance, par itérations successives. A partir d'un premier ensemble d'énergies d'interaction de paires effectives arbitraire  $= \{V_i\}$ , l'énergie libre est minimisée en CVM, donnant un ensemble de paramètres d'ordre à courte distance  $\alpha^{CVM} = \{\alpha_i\}$ . La variation  $\Delta V$  à appliquer à l'ensemble  $V$  initial est ensuite déduite de l'écart entre les paramètres calculés et expérimentaux

$\Delta\alpha = \alpha^{exp} - \alpha^{CVM}$  par la relation linéaire  $\chi \cdot \Delta V = \Delta\alpha$  où  $\chi$  est la matrice des coefficients  $\chi_{ij} = \delta\alpha_i / \delta V_j$ . La minimisation est reprise avec  $(V + \Delta V)$  jusqu'à ce que  $\Delta\alpha$  soit inférieur à l'incertitude expérimentale sur les paramètres d'ordre à courte distance.

La CVM permet de reproduire les premiers paramètres d'ordre à courte distance dans l'espace réel obtenus par ajustement dans le modèle de Sparks et Borie. Elle peut également être formulée pour obtenir les énergies d'interaction de paires effectives à partir de l'intensité d'ordre à courte distance mesurée dans l'espace réciproque [San 95]. Cette méthode permet d'éliminer le principal inconvénient de la CVM dans l'espace réel : ne considérer qu'un petit nombre de paramètres d'ordre à courte distance, d'où une intensité reconstruite peu conforme à l'intensité mesurée.



#### 4.2 VALEURS DES ENERGIES D'INTERACTION DE PAIRES EFFECTIVES.

Les calculs de CVM inverse (CVMI) dans l'espace réel ont été faits par J. - M. Sanchez (Université du Texas, Austin). Les énergies d'interaction de paires effectives ont été ajustées en CVMI dans l'approximation du cluster "13-14 points" sur les cinq premiers paramètres d'ordre à courte distance dans l'espace réel (tableau IV.6) où les valeurs obtenues pour les alliages  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$  (étudiés par Y. Calvayrac et S. Lefebvre) sont également reportées. La figure IV.10 illustre ces données.

	i	$\text{CoPt}_3$ (meV)	$\text{Co}_3\text{Pt}$ (meV)	$\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ (meV)
T (K)		1083	850	925
T/T <sub>c</sub>		1.14	0.92	1.02
$V_{110}$	1	3.3 (6)	13.81	13.52
$V_{200}$	2	-7.5 (9)	-6.21	-7.15
$V_{211}$	3	1.2 (5)	1.31	0.87
$V_{220}$	4	-3.0 (5)	-0.73	-0.24
$V_{310}$	5	x	x	x
$V_{222}$	6	-0.5 (6)	0.51	-0.08

Tableau IV.6 : Energies d'interaction de paires obtenues par CVMI dans l'espace réel.

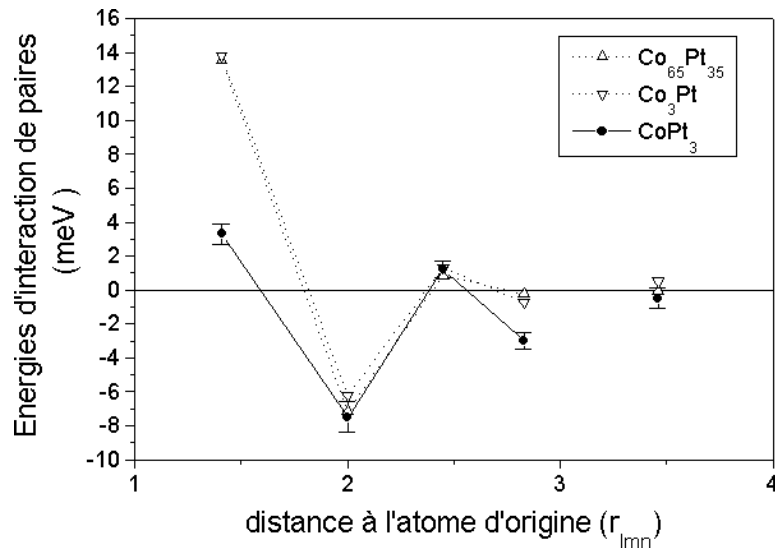


Figure IV.10 : Evolution des énergies d'interaction de paires avec la distance à l'atome d'origine.

### 4.3 DISCUSSION.

Comme le montre la figure IV.10, l'évolution des interactions est typiquement celle d'une structure ordonnée  $L1_2$  pour l'alliage  $\text{CoPt}_3$  et pour les alliages  $\text{Co}_{-3}\text{Pt}$  :

- interactions attractives entre premier et troisième voisins ( $V_{110}$  et  $V_{211}$  positives),  
c'est-à-dire tendance d'un atome à s'entourer d'atomes de l'autre espèce chimique.
- interactions répulsives entre deuxième et quatrième voisins ( $V_{200}$  et  $V_{220}$  négatives),  
c'est-à-dire tendance à former des paires d'atomes de même espèce chimique.

Cependant, les intensités des interactions diffèrent essentiellement pour l'interaction entre premiers voisins. La différence notable d'intensité des interactions de premiers voisins entre les deux compositions  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et  $\text{CoPt}_3$  paraît d'autant plus surprenante qu'elle est de sens inverse à ce que l'on pourrait attendre en considérant qualitativement le magnétisme des échantillons. En effet, la mesure se fait en dessous de la température de Curie pour l'alliage  $\text{Co}_3\text{Pt}$ , c'est-à-dire dans l'état ferromagnétique, mais au dessus de la température de Curie pour l'alliage  $\text{CoPt}_3$ , c'est-à-dire dans l'état paramagnétique. En l'absence de toute dépendance en concentration due à la structure électronique (hors magnétisme), l'effet du magnétisme [Pier-Th 88, Pier 86, Pier 91, C'est-à-dire 87] devrait être une interaction de paire entre premiers voisins positive (proximité d'atomes d'espèces différentes) plus forte pour l'alliage  $\text{CoPt}_3$  (non magnétique) que pour l'alliage  $\text{Co}_3\text{Pt}$  (magnétique). En effet, rapprocher les atomes de cobalt permet de gagner de l'énergie magnétique par couplage de leurs moments et le magnétisme s'oppose donc à l'ordre chimique dans ce cas. Les couplages magnétiques ayant lieu essentiellement à très courte distance, on s'attend à un effet notable seulement sur les premiers voisins. Ce n'est pas ce que nous observons.

La prépondérance des interactions entre premiers voisins dans les alliages de métaux de transition est une tendance générale mise en évidence par les travaux de Bieber et Gautier [Bieb 87] qui ont calculé la variation des différentes interactions avec le niveau de remplissage de la bande de conduction (qui varie avec la composition de l'alliage). Ce calcul basé sur une méthode de liaisons fortes pour des systèmes non magnétiques a montré le caractère oscillant de la variation des différentes énergies d'interaction de paires en fonction du nombre moyen d'électrons de conduction (ainsi que cela est représenté pour un réseau fcc sur la figure IV.12). Cette courbe a une amplitude nettement plus forte pour les premiers voisins que pour les suivants, ce qui implique, dans le cas général, que les interactions entre premiers voisins sont prédominantes. Cependant, pour les compositions d'alliage pour lesquelles l'interaction entre premiers voisins est très faible, elle peut être inférieure à l'interaction entre deuxièmes - voire troisièmes - voisins. Il n'est pas possible d'appliquer ce schéma aux alliages  $\text{CoPt}$ , sauf en considérant que l'on reste dans un état paramagnétique pour les compositions. Dans ce cas, le nombre moyen d'électrons  $d$  est de 8.25 pour l'alliage  $\text{Co}_3\text{Pt}$  et de 8.75 pour l'alliage  $\text{CoPt}_3$ . En reportant ces valeurs dans la figure IV.12, il apparaît clairement que les

énergies d'interaction de paires entre premiers voisins attendues sont toutes deux faibles par rapport à la valeur maximale, de l'ordre de 90 meV et que la valeur attendue pour l'alliage  $\text{CoPt}_3$  est effectivement plus faible que pour l'alliage  $\text{Co}_3\text{Pt}$ .

Dans le cas des alliages  $\text{CoPt}$ , le nombre moyen d'électrons  $d$  varie entre 8 et 9, c'est-à-dire dans un intervalle où la variation de  $V_1$  (notre  $V_{110}$ ) est très rapide. L'intensité de l'interaction étant très variable et éventuellement inférieure à l'interaction entre deuxièmes - voire troisièmes - voisins, il est indispensable de considérer plusieurs ensembles d'énergie d'interaction, en fonction de la composition, pour obtenir une simulation pertinente du diagramme de phases.

Cette simulation représentant un travail conséquent, elle sera effectuée dans l'avenir en dehors de ce travail de thèse.

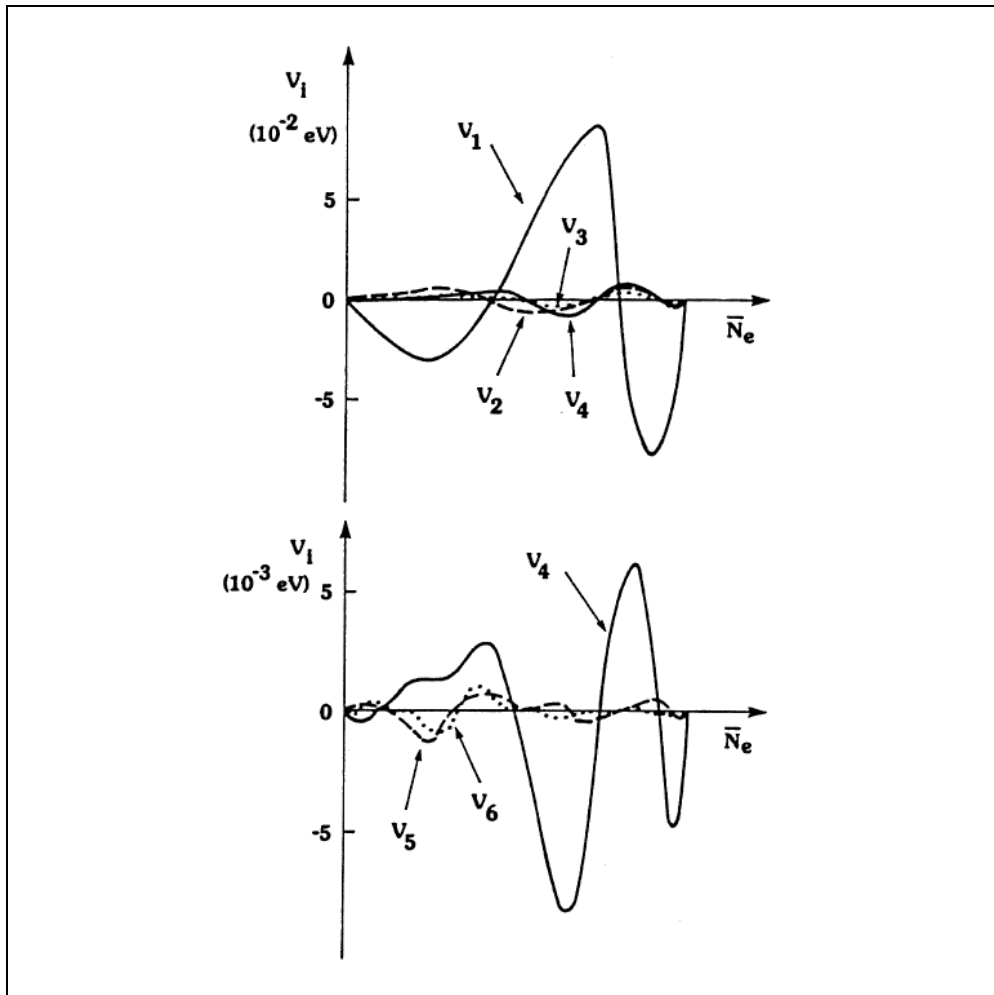


Figure IV.11 : Interactions de paires pour un réseau fcc [Bie 87].

**partie B**

**ETUDE**

**DU MONOCRISTAL  $\text{CoPt}_3$**

**Chapitre IV :**

**Etude de la mobilité atomique**  
**par diffusion inélastique de neutrons**

Dans les métaux cubiques, le mécanisme de base de la mobilité atomique consiste en des sauts d'atomes vers des lacunes (sites inoccupés) plus proches voisines. Les quantités thermodynamiques importantes pour la mobilité sont donc l'enthalpie de formation des lacunes ( $H_F$ ), qui détermine leur concentration, et leur enthalpie de migration ( $H_M$ ). L'un des moyens de déterminer l'enthalpie de migration des lacunes dans un matériau est la mesure du spectre de phonons par diffusion inélastique de neutrons, que l'on interprète ensuite selon le modèle de Schober *et al.* [Scho 92] a donné un très bon accord entre les valeurs mesurées et calculées de l'enthalpie de migration dans les métaux cubiques à faces centrées.

Après quelques rappels sur la dynamique des vibrations cristallines dans l'approximation harmonique, les principaux résultats de la diffusion inélastique des neutrons par un cristal sont présentés dans l'approche classique, puis dans l'approche quantique qui est nécessaire pour décrire les interactions des neutrons avec les modes normaux de vibration [Ash 76]. Je décrirai ensuite la procédure expérimentale utilisée pour obtenir des spectres de phonons. Puis, j'exposerai les résultats des mesures et leur simulation dans un modèle de Born-von Kàrmàn.

## I. DIFFUSION INELASTIQUE DE NEUTRONS PAR UN CRISTAL.

### 1.1 RAPPELS SUR LA DYNAMIQUE DES VIBRATIONS CRISTALLINES.

#### 1.1.1 Approche classique.

Dans un cristal contenant  $N$  cellules élémentaires et  $n$  atomes par cellule, en supposant que l'amplitude de vibration de chaque atome est petite devant la distance entre atomes plus proches voisins (approximation harmonique), l'équation du mouvement de l'atome  $\lambda$  dans la cellule élémentaire  $m$ , autour de sa position d'équilibre  $\mathbf{u}(m,\lambda)$ , est donnée par :

$$M_\lambda \frac{d^2 \mathbf{u}(m,\lambda)}{dt^2} = - \sum_{m'\lambda'} \Phi(m,\lambda;m',\lambda') \mathbf{u}(m',\lambda') \quad (\text{Eq. V.1})$$

où  $M_\lambda$  est la masse de l'atome  $\lambda$  ( $\lambda = 1$  à  $n$ ) et  $\Phi(m,\lambda;m',\lambda')$  est la matrice  $3 \times 3$  des dérivées secondes, prises aux points d'équilibre  $\mathbf{u}(m,\lambda)$  et  $\mathbf{u}(m',\lambda')$ , de l'énergie potentielle du cristal par rapport aux trois composantes de  $\mathbf{u}(m,\lambda)$  et de  $\mathbf{u}(m',\lambda')$  [Lov 84].

Les équations V.1 forment un système de  $3n \times N$  équations différentielles couplées. On peut réduire le nombre d'équations à résoudre simultanément en cherchant les solutions sous la forme d'ondes planes :

$$\mathbf{u}(m,\lambda,\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\lambda}} \mathbf{e}_\lambda(\mathbf{q}) \cdot e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r}_m - \omega(\mathbf{q})t)} \quad (\text{Eq. V.2})$$

où  $\mathbf{u}(m,\lambda,\mathbf{q})$  est l'onde plane de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et de vecteur de polarisation  $\mathbf{e}_\lambda(\mathbf{q})$  et  $\mathbf{r}_m$  est la position de la cellule  $m$  par rapport à l'origine du réseau. Notons ici que  $\mathbf{e}_\lambda(\mathbf{q})$ , qui décrit la direction du mouvement de l'atome  $\lambda$ , est indépendant de la cellule  $m$  et de l'instant  $t$ . On montre facilement que  $\mathbf{u}(m,\lambda,\mathbf{q})$  est solution de l'équation du mouvement (équation V.1) si  $\mathbf{e}_\lambda(\mathbf{q})$  est solution de :

$$\omega^2(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{e}_\lambda(\mathbf{q}) = \sum_{\lambda'=1}^n \mathbf{D}_{\lambda,\lambda'}(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\lambda'}(\mathbf{q}) \quad (\text{Eq. V.3})$$

$$\text{avec } \mathbf{D}_{\lambda,\lambda'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\lambda M_{\lambda'}}} \sum_{m'=1}^N \Phi(m\lambda; m' \lambda') e^{i\mathbf{q}(r_{m'} - r_m)} \quad (\text{Eq. V.4})$$

Le problème est ainsi réduit à la résolution d'un système linéaire de  $3n$  équations pour chacune des  $N$  valeurs possibles de  $\mathbf{q}$  dans la première zone de Brillouin. En considérant la matrice dynamique du système  $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ , construite à partir des  $n \times n$  matrices  $3 \times 3$   $\mathbf{D}_{\lambda,\lambda'}(\mathbf{q})$ , et le vecteur colonne  $\mathbf{e}(\mathbf{q})$ , construit à partir des  $n$  vecteurs colonne  $\mathbf{e}_\lambda(\mathbf{q})$ , on obtient l'équation matricielle aux valeurs propres suivante :

$$\omega^2(\mathbf{q}) \mathbf{e}(\mathbf{q}) = \mathbf{D}(\mathbf{q}) \mathbf{e}(\mathbf{q}) \quad (\text{Eq. V.5})$$

Pour chaque vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ , cette équation a  $3n$  solutions ( $\omega_s^2(\mathbf{q})$ ,  $\mathbf{e}_s(\mathbf{q})$ ), que l'on appelle les modes normaux de vibration, le mouvement effectif des atomes est donc une combinaison linéaire de ( $3n \times N$ ) modes de vibration. Parmi les  $3n$  relations reliant les pulsations  $\omega_s$  et le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  de l'onde plane (relations de dispersion), on distingue les 3 relations de dispersion acoustiques (dont les branches sont caractérisées par l'annulation de  $\omega_s$  en  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  et par une variation linéaire de  $\omega_s$  lorsque  $\mathbf{q}$  tend vers 0) et les ( $3n-3$ ) relations de dispersion optiques, ne s'annulant pas en  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ .

$\mathbf{D}(\mathbf{q})$  ayant la périodicité du réseau réciproque, il en est de même pour ses valeurs propres  $\omega_s^2(\mathbf{q})$  et ses vecteurs propres  $\mathbf{e}_s(\mathbf{q})$ . De plus,  $\mathbf{D}(\mathbf{q})$  étant hermitique ( $\mathbf{D}_{\lambda,\lambda'}(\mathbf{q}) = \mathbf{D}_{\lambda',\lambda}^*(\mathbf{q})$ ), ses valeurs propres sont réelles et ses vecteurs propres peuvent être choisis tels que :

$$\sum_{\lambda=1}^n \mathbf{e}_{\lambda,s}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{e}_{\lambda',s'}^*(\mathbf{q}) = \mathbf{1}_{ss'} \quad (\text{Eq. V.6})$$

Les trois composantes de  $\mathbf{e}_{\lambda,s}(\mathbf{q})$  peuvent être choisies orthogonales deux à deux, l'une d'elles étant parallèle à  $\mathbf{q}$ . La composante parallèle à  $\mathbf{q}$  est alors appelée mode normal longitudinal et les deux autres composantes (perpendiculaires à  $\mathbf{q}$ ) modes normaux transverses.

### 1.1.2 Approche quantique

Les états stationnaires du cristal harmonique contenant  $n \times N$  atomes sont donnés par les valeurs et les vecteurs propres de l'hamiltonien suivant :

$$H = \sum_{m\lambda} \frac{\mathbf{P}^2(m,\lambda)}{2M_\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{m\lambda,m'\lambda'} \mathbf{U}(m,\lambda) \Phi(m\lambda; m' \lambda') \mathbf{U}(m', \lambda') \quad (\text{Eq. V.7})$$

où  $\mathbf{U}(m,\lambda)$  et  $\mathbf{P}(m,\lambda)$  sont respectivement les opérateurs de position et de quantité de mouvement de l'atome  $\lambda$  dans la cellule élémentaire  $m$ .

L'état stationnaire du cristal est décrit comme un ensemble de  $3n \times N$  oscillateurs indépendants dont les fréquences et les vecteurs de polarisation sont ceux des  $3n \times N$  modes normaux classiques

obtenus dans la section précédente. L'énergie d'un mode normal particulier de fréquence  $\omega_s(\mathbf{q})$  ne peut prendre que l'une des valeurs suivantes :

$$(n_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\mathbf{q}) \quad (\text{Eq. V.8})$$

où  $n_{\mathbf{q},s}$ , l'indice du niveau d'excitation du mode normal, ne peut prendre que des valeurs entières positives. L'état du cristal entier est donné par les indices des niveaux d'excitation de chacun des  $3n \times N$  modes normaux et l'énergie totale est la somme des énergies des différents modes normaux :

$$E = \sum_{\mathbf{q},s} (n_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\mathbf{q}). \quad (\text{Eq. V.9})$$

On utilise ici une description en termes de niveaux d'excitation  $n_{\mathbf{q},s}$  du mode normal de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  de la branche  $s$ . La description des processus où il y a échange d'énergie entre modes normaux, ou entre les modes normaux et d'autres systèmes comme des neutrons incidents, utilise plutôt une description corpusculaire : le mode normal de la branche  $s$ , de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ , dans l'état d'énergie  $(n_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\mathbf{q})$  est décrit par  $n_{\mathbf{q},s}$  phonons de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ .

## 1.2 EXPRESSION DE LA SECTION EFFICACE DE DIFFUSION INELASTIQUE.

Dans le cas d'un cristal harmonique, l'interaction neutron - matière peut entraîner la création ou l'annihilation d'un phonon dans le cristal. Considérons un neutron incident de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et d'énergie  $E = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ , diffusé par le cristal avec un vecteur d'onde  $\mathbf{k}'$  et une énergie  $E' = \hbar^2 \mathbf{k}'^2 / 2m$ , la section efficace différentielle cohérente de diffusion inélastique des neutrons s'écrit :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh}^{inel}(\mathbf{q}, \omega) = N \frac{(2\pi)^3}{2V} \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} \sum_{s,\mathbf{K}} \frac{|F_s(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2}{\omega_s(\mathbf{q})} (\Delta_- + \Delta_+) \quad (\text{Eq. V.10})$$

où

•  $\Delta_- = (n_{\mathbf{q},s} + 1) \cdot \delta(\omega - \omega_s(\mathbf{q})) \cdot \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \mathbf{K})$  et  $\Delta_+ = n_{\mathbf{q},s} \cdot \delta(\omega + \omega_s(\mathbf{q})) \cdot \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \mathbf{K})$  sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un phonon ( $n_{\mathbf{q},s}$  est le nombre d'occupation de Bose :

$n_{\mathbf{q},s} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1}$  avec  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température en K.

- $V$  est le volume de la cellule élémentaire,
- $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  est le vecteur de diffusion (également appelé transfert de moment),
- $\mathbf{K}$  est un vecteur de translation du réseau réciproque,
- $\hbar\omega = E - E'$  est le transfert d'énergie,
- $F_s(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$  est le facteur de structure dynamique :

$$F_s(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \sum_{\lambda=1}^n \frac{b_\lambda}{\sqrt{M_\lambda}} e^{-W_\lambda \mathbf{Q}^2} \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_\lambda} \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\lambda,s}(\mathbf{q})} \quad (\text{Eq. V.11})$$

avec  $b_\lambda$  est la longueur de diffusion cohérente du noyau  $\lambda$ ,  $\mathbf{d}_\lambda$  la position de l'atome  $\lambda$  dans la cellule élémentaire et  $W_\lambda = \langle u_\alpha(\lambda)^2 \rangle / 2$  où  $\langle u_\alpha(\lambda)^2 \rangle$  est le déplacement carré moyen de l'atome  $\lambda$  dans la direction  $\alpha$  ( $\alpha=x, y$  ou  $z$ ).

L'équation V.10 implique que les modes d'énergie élevée sont moins intenses (facteur  $1 / \omega_s(\mathbf{q})$ ) que les modes de faible énergie et que tout le spectre de phonons peut être mesuré en plusieurs endroits de l'espace réciproque (somme sur tous les vecteurs de translation du réseau réciproque  $\mathbf{K}$ ). D'autre part, d'après le facteur de structure dynamique, le nombre de neutrons détectés augmente avec le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  (si l'atténuation de Debye-Waller n'est pas trop forte). Pour mesurer un phonon avec le plus d'efficacité possible et pour savoir exactement quel phonon est mesuré, il faut donc choisir  $\mathbf{K}$  pour avoir un facteur de structure plus intense que les facteurs de structure des phonons de fréquence et vecteur d'onde proches.

L'expression du facteur de structure annule également l'amplitude d'un phonon de polarisation  $\mathbf{e}_{\lambda,s}(\mathbf{q})$  perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  : si  $\mathbf{Q}$  est parallèle à  $\mathbf{q}$ , on ne peut mesurer que les modes longitudinaux et inversement, si  $\mathbf{Q}$  est perpendiculaire à  $\mathbf{q}$ , seuls les modes transverses sont visibles.

## II. ASPECTS EXPERIMENTAUX.

### 2.1 PREPARATION DE L'ECHANTILLON.

#### 2.1.1 Caractéristiques de l'échantillon.

Le monocristal  $\text{CoPt}_3$  que nous avons utilisé est un cylindre de 11 mm de long et 9 mm de diamètre dont l'axe est parallèle à l'axe cristallographique [111]. Sa mosaïcité, mesurée par diffraction de rayons X, est de  $0.5^\circ$  en  $2\theta$ . La concentration atomique en cobalt a été évaluée à  $(26 \pm 1) \%$ .

#### 2.1.2 Etat d'ordre de l'alliage $\text{CoPt}_3$ .

La température de transition ordre-désordre ( $T_c$ ) de l'alliage  $\text{CoPt}_3$  est de 1020 K ( $750^\circ\text{C}$ ). Au delà de  $T_c$ , sa structure est cubique à faces centrées. En dessous de  $T_c$ , sa structure ordonnée est la phase  $L1_2$  (figure 1 du chapitre d'introduction). Son état d'ordre à longue distance est décrit à partir de sa composition atomique ( $c_{\text{Co}}$ ) et des probabilités d'occupation de l'un des quatre sous-réseau  $i$  ( $p_{\text{Co}}^i$ ) :

$$\eta = \frac{p_{\text{Co}}^i - c_{\text{Co}}}{1 - \nu} = \frac{4}{3} (p_{\text{Co}}^i - c_{\text{Co}}) \quad (\text{Eq. V.12})$$

où  $\nu$  est le nombre relatif de sites de type  $i$  ( $1/4$ , pour la phase  $L1_2$ ).

Le but de cette mesure est de déterminer l'enthalpie de migration des lacunes dans l'alliage  $\text{CoPt}_3$ , dans ses phases ordonnée et désordonnée. La situation idéale est de pouvoir faire ces deux mesures à température ambiante, car l'approximation harmonique dans laquelle sont interprétées les données devient critiquable à haute température. A température ambiante, un état ordonné satisfaisant de l'échantillon peut être obtenu par recuits successifs, mais l'obtention de l'état désordonné nécessite de porter l'échantillon à une température supérieure à  $T_c$ , puis de le tremper de

manière suffisamment efficace pour le maintenir en l'état désordonné. Dans le cas de monocristaux massifs, le volume conséquent de l'échantillon est un obstacle majeur, ainsi que nous l'avons constaté lors d'une campagne de mesure préparatoire. L'effet de trempe avait été manifestement limité à la surface de l'échantillon et le cœur de l'échantillon s'était partiellement ordonné.

Nous avons donc choisi de faire la mesure dans l'état ordonné à température ambiante, puis dans l'état désordonné en se plaçant à une température supérieure à  $T_c$ . Pour pouvoir estimer l'effet de la différence de température entre les deux mesures, nous avons effectué une mesure intermédiaire, dans l'état ordonné à une température juste inférieure à  $T_c$ .

L'échantillon a été ordonné par recuits successifs (tableau V.1), en nous basant sur les mesures de cinétiques de mise en équilibre de l'ordre à courte et à longue distance de Leroux *et al.* [Ler 90], pour obtenir un paramètre d'ordre à longue distance final supérieur à 0.95. Le temps de recuit à chaque température est au moins égal à 10 fois le temps de relaxation de l'ordre pour chaque température. Pour éviter leur oxydation lors du recuit, les échantillons sont entourés d'une feuille de tantale et enfermés dans une ampoule de quartz sous vide secondaire (pression résiduelle de  $10^{-6}$  torr).

Température (°C)	Durée du recuit
600	1 h 45
550	24 h
500	16 jours
480	53 jours

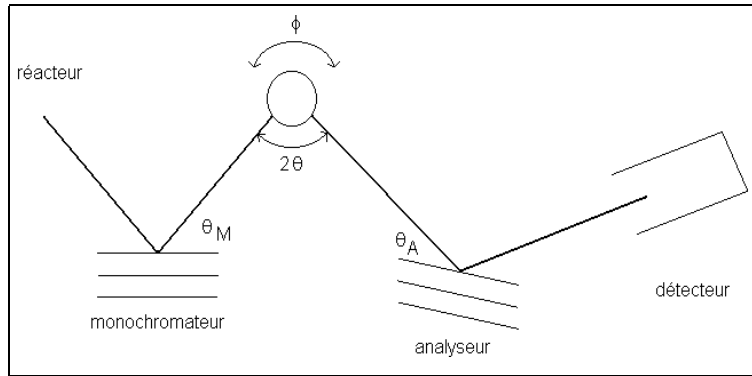
Tableau V.1 : Températures et temps de recuit du monocristal  $\text{CoPt}_3$ .

## 2.2 MESURE DE LA DIFFUSION INELASTIQUE DE NEUTRONS.

### 2.2.1 Description de l'instrument

Les mesures des spectres de phonons par diffusion inélastique de neutrons ont été faites au Laboratoire Léon Brillouin (LLB), à Saclay, sur le spectromètre 3 axes 1T, sous la responsabilité de B. Hennion. Le principe du spectromètre est schématisé sur la figure V.1.

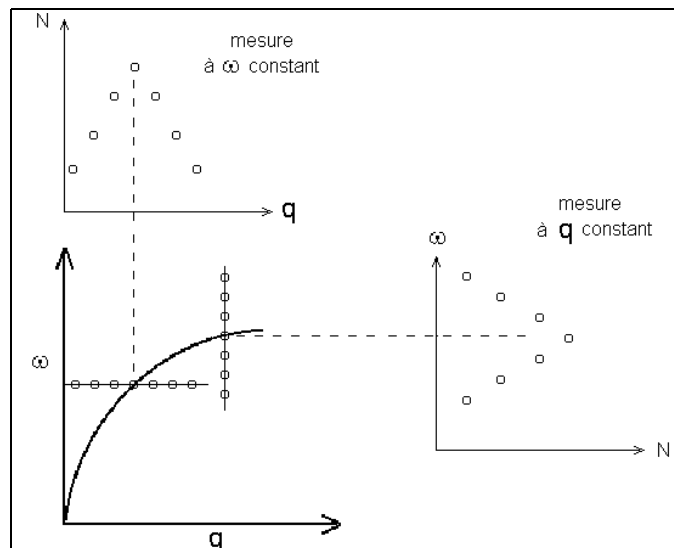
Le monochromateur (angle  $\theta_M$ ) permet de sélectionner les neutrons d'énergie  $E$  et de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  du faisceau de neutrons issu du réacteur nucléaire. Les neutrons diffusés par l'échantillon dans une direction donnée (angle  $2\theta$ ) sont analysés en énergie par réflexion de Bragg sur un monocristal analyseur (angle  $\theta_A$ ). La position de l'échantillon est repérée par l'angle  $\phi$  entre l'un de ses axes cristallographiques et le faisceau incident. Un point ( $\mathbf{Q}$ ,  $\hbar\omega$ ) est parfaitement défini par la donnée des angles  $\theta_M$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$  et  $\theta_A$ . Tous ces mouvements sont calculés et pilotés par un ordinateur couplé au spectromètre.



**Figure V.1 : Schéma de principe du spectromètre 3 axes.**

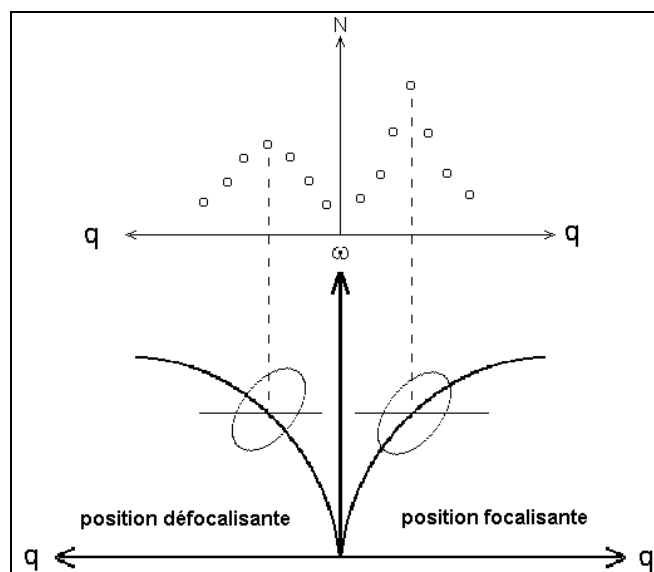
Lors de la mesure, les mouvements de l'échantillon, de l'analyseur et du monochromateur se font dans le plan horizontal (plan de diffraction). De ce fait, seules deux des trois composantes du transfert de moment  $\mathbf{Q}$  varient. La relation entre les valeurs des quatre angles  $\theta_M$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$  et  $\theta_A$  du dispositif expérimental et les valeurs de  $Q_x$ ,  $Q_y$ ,  $Q_z$  et  $\hbar\omega$  n'étant pas univoque, une contrainte est nécessaire pour choisir la géométrie expérimentale. On impose généralement :  $|\mathbf{k}|$  ou  $|\mathbf{k}'|$  constant (c'est-à-dire  $\theta_M$  ou  $\theta_A$  constant).

Lors de la mesure en un point ( $\mathbf{Q} = \mathbf{K} + \mathbf{q}, \omega$ ), où  $\mathbf{K}$  est un vecteur du réseau réciproque, le nombre de neutrons diffusés mesuré est supérieur au bruit de fond si le point ( $\mathbf{q}, \omega$ ) vérifie la loi de dispersion  $\omega = f(\mathbf{q})$  de la dynamique de l'échantillon et si l'amplitude correspondante est suffisante. L'expérience consiste à faire une série de comptages sur un ensemble de points ( $\mathbf{q}_i, \omega_i$ ) définissant un chemin dans l'espace des vecteurs d'onde et des pulsations. *A priori*, tous les chemins expérimentaux peuvent être suivis. Mais, en pratique, on maintient constant soit  $\omega$  (si le gradient de la courbe de dispersion est élevé, près d'un pic de Bragg par exemple) soit  $|\mathbf{q}|$  (si ce gradient est faible) (figure V.2).



**Figure V.2 : Schéma d'une courbe de dispersion et du nombre N de neutrons mesurés, à  $\omega$  constant et à  $q$  constant.**

Ainsi que le représente la figure V.2, les courbes obtenues sont des pics larges, assez éloignées de fonction de Dirac. Dans un cristal harmonique parfait, des neutrons ne devraient être détectés que lorsque le point  $(\mathbf{q}, \omega)$  est un point de la courbe de dispersion. Ceci est dû aux imperfections du dispositif expérimental (divergences angulaires horizontale et verticale, mosaïcité des cristaux du monochromateur et de l'analyseur) : la mesure se fait sur un volume centré en  $(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$ , et non exactement en un point  $(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$ . Lorsqu'un neutron est détecté, il n'a pas forcément subi le transfert  $(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$ , mais a une probabilité  $R(\mathbf{Q}, \omega)$  d'avoir subi un transfert  $(\mathbf{Q}_0 + \mathbf{Q}, \omega_0 + \omega)$  différent de  $(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$ . L'intensité détectée pour une position donnée du spectromètre est le résultat de la convolution de cette fonction de résolution  $R(\mathbf{Q}, \omega)$  du spectromètre, avec la section efficace de diffusion inélastique des neutrons. Les surfaces d'équiprobabilité de la fonction de résolution ( $R(\mathbf{Q}, \omega) = \text{constante}$ ) sont des ellipsoïdes centrés sur  $(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$  [Hen 74] dont les paramètres (grand axe et petit axe) dépendent des paramètres quantifiant les imperfections du spectromètre et de sa configuration. La mesure d'un phonon consiste à faire une série de comptages en déplaçant l'ellipsoïde de résolution pas à pas. La largeur de la courbe expérimentale est minimale et d'intensité maximale en son centre si le grand axe de l'ellipsoïde est parallèle à la surface de dispersion et si la traversée de cette surface se fait suivant le petit axe. On parle alors de position focalisante (figure V.3).



**Figure V.3 : Schéma d'une courbe de dispersion et du nombre N de neutrons mesurés, à  $\omega$  et à  $q$  constant.**

### 2.2.2 Méthode expérimentale.

Nous avons fait les mesures à module de vecteur d'onde final constant :  $|\mathbf{k}| = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\theta_A$  constant), en création de phonon ( $|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}'|$ ). Le plus grand transfert de moment compatible avec la géométrie du spectromètre est de l'ordre de  $6 \text{ \AA}^{-1}$ . Les mesures ont été effectuées pour les directions [100], [110] et [111], à 300 K, 930 K et 1060 K (voir paragraphe 2.1.2). Deux thermocouples indépendants, placés à proximité de l'échantillon, permettent le contrôle de la température.

La plupart des phonons ont été mesurés avec le vecteur de diffusion situé dans le plan (110). Toutefois, les branches transverses de polarisation [1-10] dans la direction [110] ont été mesurées dans le plan de diffusion (120).

### 2.1.3 Dépouillement des données brutes.

La mesure de la position ( $\mathbf{q}$ ,  $\omega_s$ ) d'un mode de vibration  $s$  est un comptage sur un ensemble de points ( $\mathbf{Q}_i$ ,  $\omega_i$ ) définissant un chemin dans l'espace des vecteurs d'onde et des pulsations qui coupe une courbe de dispersion  $\omega = f(\mathbf{q})$  (figure V.2). Nous avons vu que le nombre de neutrons détectés en chaque point ( $\mathbf{Q}_i$ ,  $\omega_i$ ) est le produit de convolution de la section efficace de diffusion inélastique donnée par l'équation V.10 par la fonction de résolution du spectromètre :

$$I(\mathbf{Q}_i, \omega_i) = \int R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_i, \omega - \omega_i) \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}, \omega) d\mathbf{Q} d\omega. \quad (\text{Eq. V.13})$$

En supposant que le facteur de structure dynamique et le nombre d'occupation de Bose sont constants dans le domaine d'intégration où la fonction de résolution est importante, on peut écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}, \omega) = N\delta(\omega - f(\mathbf{Q})) \quad (\text{Eq. V.14})$$

où  $f(\mathbf{Q}) = f(\mathbf{q}) = \omega$  est l'équation de la courbe de dispersion. Cependant, à température non nulle, les cristaux réels sont anharmoniques et les phonons ne forment plus un gaz de bosons indépendants. L'interaction de ces quasiparticules entre elles déplace en énergie les courbes de dispersion et limite le temps de vie du phonon. La fonction  $\delta$  de l'équation V.14 peut alors être remplacée par une lorentzienne dépendant de  $\Gamma$ , l'inverse du temps de vie du phonon :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}, \omega) = N \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - f(\mathbf{Q}))^2} \quad (\text{Eq. V.15})$$

Une simplification supplémentaire des calculs consiste à assimiler la courbe de dispersion  $f(\mathbf{Q})$  autour du point ( $\mathbf{q}$ ,  $\omega_s$ ) à une droite de pente  $p$ ,  $\omega_s + p(|\mathbf{Q}| - |\mathbf{q}|)$ , déterminée de façon approximative après une première évaluation de la forme de la courbe de dispersion autour de ( $\mathbf{q}$ ,  $\omega_s$ ).

La section efficace s'écrit alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}, \omega) = N \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_s - p \cdot |\mathbf{Q}| + p \cdot |\mathbf{q}|)^2}. \quad (\text{Eq. V.16})$$

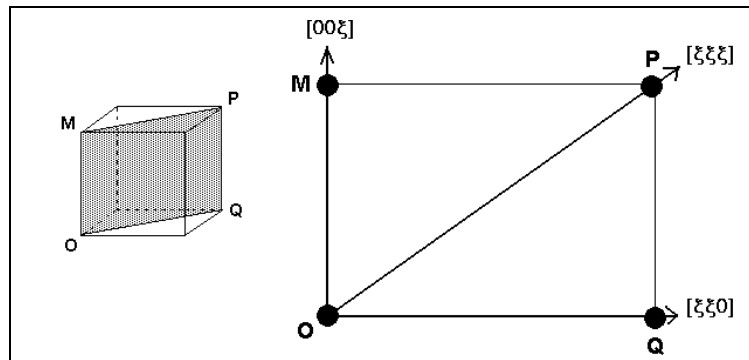
Les valeurs de  $\omega_s$ ,  $\mathbf{q}$ ,  $\Gamma$  et  $N$  sont déterminées en ajustant les intensités mesurées  $N(\mathbf{Q}_i, \omega_i)$  par la section efficace différentielle calculée à partir de l'expression V.16. Les spectres expérimentaux étant obtenus à  $\mathbf{q}$  ou  $\omega$  constant, seuls trois de ces paramètres sont ajustés. Les calculs d'ajustement ont été faits avec le programme "afit", écrit par Bernard Hennion.

### III. RESULTATS DES MESURES

L'ajustement des constantes de force, le calcul des facteurs de structure dynamique, de densités d'états de phonons et des constantes thermodynamiques reportés ici ont été faits en utilisant le programme "genax2", écrit par W. Reichardt (Forschung Centrum, Karlsruhe).

#### 3.1 COURBES DE DISPERSION.

Les courbes de dispersion de phonons ont été mesurées dans trois directions de haute symétrie de l'espace réciproque :  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[111]$  (figure V.4), c'est-à-dire pour un vecteur de diffusion  $q$  de la forme  $[\xi 0 0]$ ,  $[\xi \xi 0]$  et  $[\xi \xi \xi]$  où  $\xi$  est exprimé en unité de réseau réciproque  $2\pi / a$ . Ainsi que nous l'avons souligné, il est parfois délicat d'attribuer un phonon mesuré à la branche à laquelle il appartient, surtout lorsque les différentes branches de la courbe de dispersion présentent de nombreuses intersections. Un grand nombre de mesures est nécessaire pour obtenir un maillage suffisamment étroit de l'espace réciproque, et "suivre" une branche d'après l'évolution du facteur de structure en partant d'un point où il n'y a aucun doute. Les données présentées ici doivent être complétées prochainement, mais les courbes mesurées permettent une première détermination des constantes de force.



**Figure V.4 : Illustration des trois directions de haute symétrie dans lesquelles ont été faites les mesures de dispersion de phonons.**

La figure V.5 représente les branches de phonons mesurées dans les trois directions  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[111]$  dans l'état ordonné, à 300 K, et dans l'état désordonné, à 1060 K. Nous n'avons pas pu faire la mesure de l'état ordonné à 960 K de façon complète dans les trois directions, cependant dans la direction  $[00\xi]$  les fréquences  $\nu(q)$  mesurées et attribuées avec certitude pour les trois températures de mesure sont reportées sur la figure V.6. Les branches optiques transverses et longitudinale étant très proches, nous n'avons pas pu les distinguer, elles sont donc simplement notées "O". Les deux premières courbes, qui correspondent à l'état ordonné à température ambiante, puis à 930 K (c'est-à-dire juste en dessous de  $T_c$ ) diffèrent principalement par la fréquence moyenne de la branche optique O2. Les deux branches acoustiques transverses sont soit dégénérées ( $[\xi 0 0]$ ) soit très proches ( $[\xi \xi 0]$  et  $[\xi \xi \xi]$ ) et ne sont donc pas discernables.

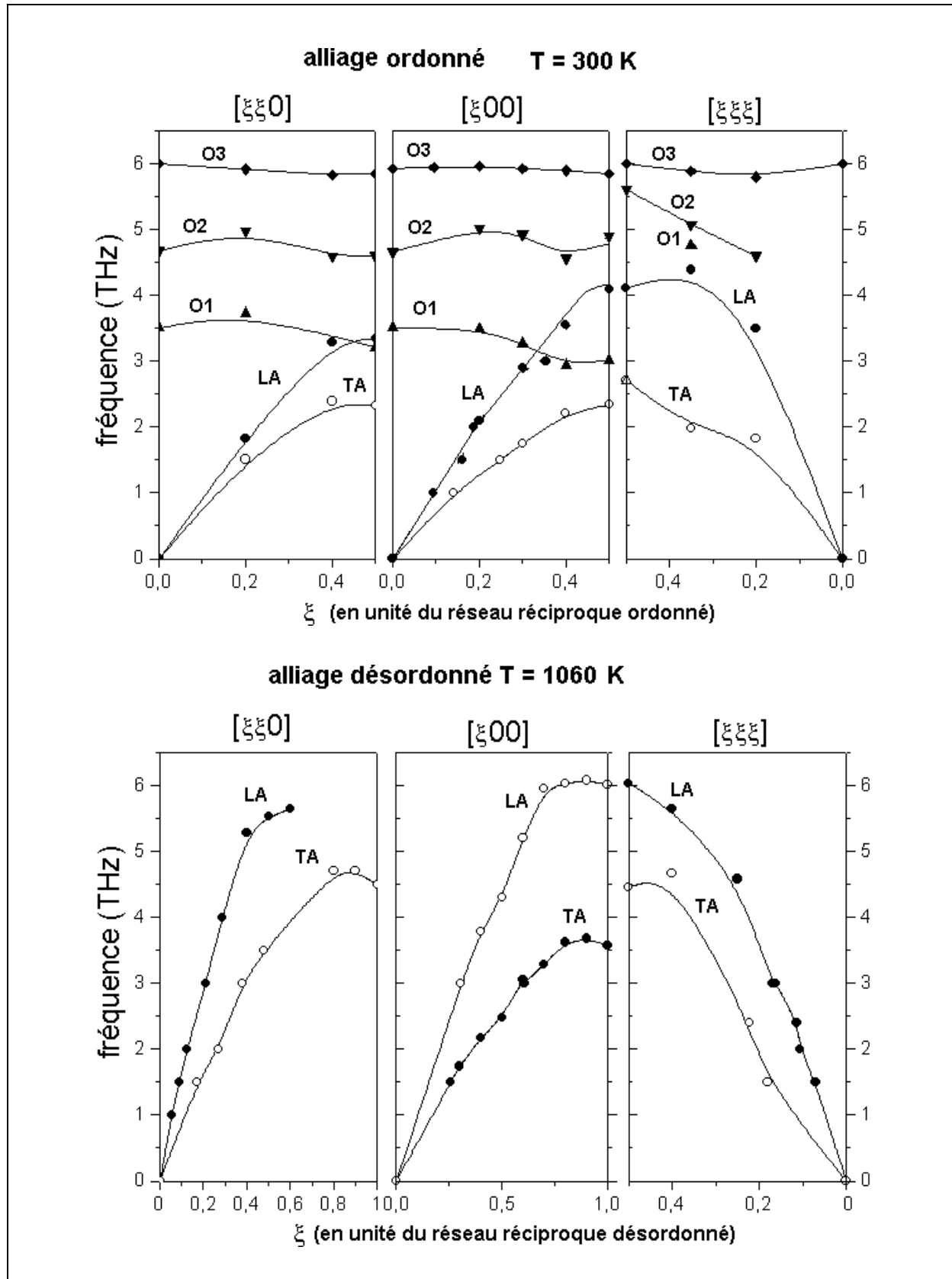


Figure V.5 : Courbes de dispersion de phonons mesurées dans  $\text{CoPt}_3$  à 300 K (état ordonné  $L1_2$ ) et à 1060 K (état désordonné cfc).

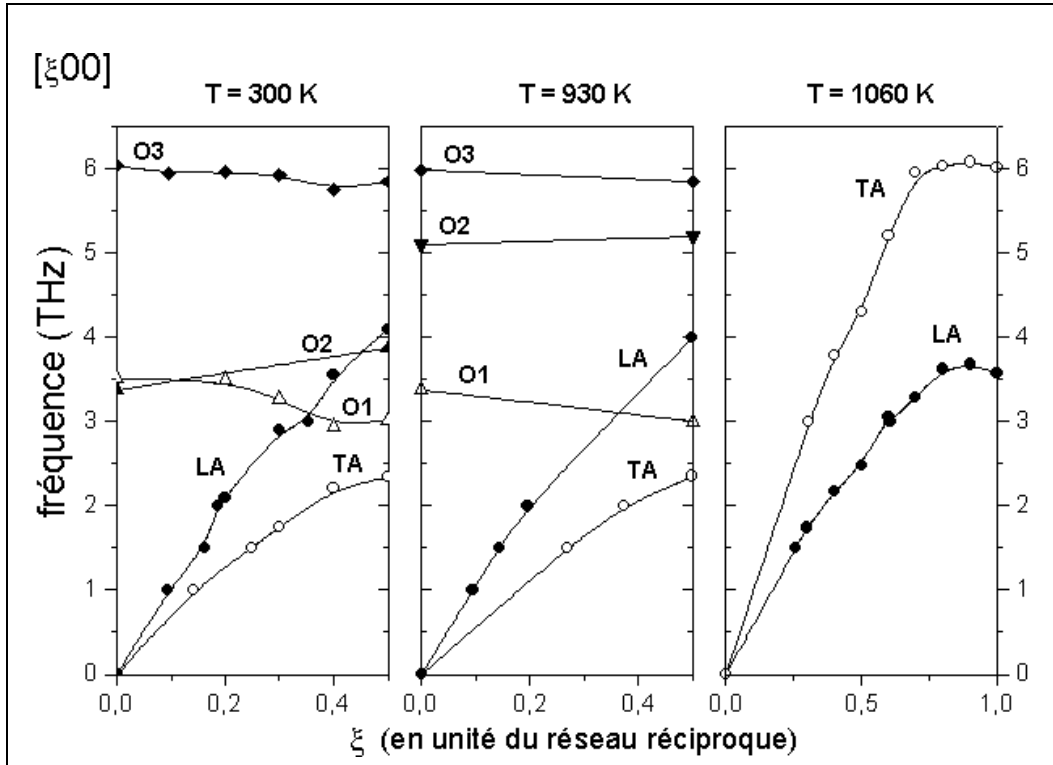


Figure V.6 : Courbes de dispersion des phonons dans la direction  $[00\xi]$  aux trois températures de mesure : 300 K et 930 K (état ordonné  $L1_2$ ) et 1060 K (état désordonné cfc).

### 3.2 CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE.

Les constantes de force  $F(m\lambda; m'\lambda')$  sont ajustées selon le modèle de "forces axiales symétriques", initialement développé par Lehman et al. [Leh 62] :

$$\phi(m\lambda, m'\lambda') = (T_n(\lambda\lambda') - L_n(\lambda\lambda')) \begin{bmatrix} r_x^2 & r_x r_y & r_x r_z \\ r_x r_y & r_y^2 & r_y r_z \\ r_x r_z & r_y r_z & r_z^2 \end{bmatrix} - T_n(\lambda\lambda') \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. V.17})$$

avec  $(r_x, r_y, r_z) = \frac{\mathbf{r}(m'\lambda') - \mathbf{r}(m\lambda)}{|\mathbf{r}(m'\lambda') - \mathbf{r}(m\lambda)|}$

où  $\mathbf{r}(m\lambda) = \mathbf{r}_m + \mathbf{u}(m\lambda)$  est la position de l'atome  $\lambda$  dans la cellule élémentaire  $m$ ,  $L_n(\lambda\lambda')$  et  $T_n(\lambda\lambda')$  sont les constantes de force longitudinale et transverses entre les atomes  $\lambda$  et  $\lambda'$ ,  $n$ -ièmes plus proches voisins.

Ce modèle de forces suppose que l'énergie potentielle du cristal est une somme de potentiels sphériques à deux corps sur toutes les paires d'atomes ( $m\lambda; m'\lambda'$ ), permettant ainsi de réduire le nombre de constantes de force à deux, quelle que soit la paire d'atomes considérée et quelle que soit la distance qui les sépare.

La principale difficulté de l'ajustement est d'attribuer correctement les phonons mesurés aux branches de phonons calculées dans ce modèle, des erreurs dans cette attribution pouvant entraîner des résultats trompeurs. Une bonne détermination des constantes de force nécessite donc un processus itératif : après la mesure d'un certain nombre de phonons facilement attribuables, un premier ajustement des constantes de force est effectué afin de calculer les facteurs de structure dynamique. La connaissance de ces facteurs de structure dynamique permet de trouver la région dans l'espace réciproque où les autres phonons peuvent être identifiés le plus clairement et mesurés avec la plus grande intensité. Les courbes de dispersion de phonons sont ainsi complétées peu à peu. Le nombre de constantes de force pris en compte a été fixé à 2 dans la phase désordonnée et 6 dans la phase ordonnée, car au delà l'incertitude sur leur valeur calculée devenait trop grande. Les différents résultats sont présentés dans le tableau V.1.

Le modèle de force utilisé étant basé sur l'approximation harmonique qui n'est strictement valable qu'à température inférieure à la température de Debye (~285 K pour  $\text{CoPt}_3$ ), il doit être considéré comme un modèle phénoménologique permettant de caractériser les relations de dispersion aux deux températures supérieures. Une interprétation physique des résultats en terme de constantes de force n'est valable qu'à 300 K, mais il est clair que les interactions entre premiers et troisièmes voisins (de nature chimique différente) sont prédominantes.

	$L_{12}$ $T \ll T_C : 300 \text{ K}$	$L_{12}$ $T \rightarrow T_C : 930 \text{ K}$	A2 $T > T_C : 1060 \text{ K}$
110	31 (2)	26 (2)	61 (1)
200	- 1.5 (1.3)	1.5 (1.1)	-8.1 (5)
211	64 (5)	63 (3)	
220	- 4 (1)	- 4.7 (7)	
320	7 (4)	2.8 (4)	
222	0 (non ajustée)	0 (non ajustée)	
321	9 (2)	11 (1)	

Tableau V.1 : Constantes de force (en N/m).

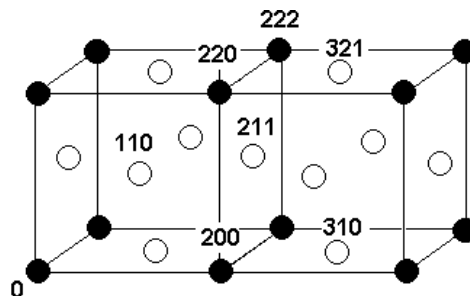


Figure V.7 : Illustration des positions des atomes entre lesquels les constantes de force ont été déterminées.

### 3.3 ENTHALPIE DE MIGRATION ET DENSITE D'ETATS DE PHONONS.

Le calcul de l'enthalpie de migrations peut se faire à partir de la densité d'états normalisée des phonons, généralement notée  $Z(\nu)$ , calculée par intégration des courbes de dispersion de phonons sur la première zone de Brillouin. Mais une première estimation de l'enthalpie de migration peut être faite dans le modèle de Flynn [Fly 68] reliant l'enthalpie de migration aux constantes élastiques dans les métaux cubiques (3.1.1). Les densités d'états de phonons obtenues seront ensuite présentées, ainsi que le principe de calcul des grandeurs qui s'en déduisent (3.3.2).

#### 3.3.1 Enthalpie de migration calculée dans le modèle de Flynn.

L'enthalpie de migration  $H_M$  a été estimée à partir des branches acoustiques  $[\xi\xi 0]$  transverses et longitudinale, dans le modèle de Flynn [Fly 68] reliant les constantes élastiques dans le métal à l'enthalpie de migration des lacunes.

Schober *et al.* [Scho 92] ont appliqué ce modèle aux métaux cubiques centrés et cubiques à faces centrées, purs ou intermétalliques [Ran\_Th 94, Ran 95], et ont obtenu un très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées de l'enthalpie de migration dans le cas des réseaux cubiques à faces centrées.

L'enthalpie de migration est reliée aux trois constantes élastiques indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) par la relation :

$$H_M = \Omega \cdot \delta^2 \cdot C \quad (\text{Eq. V.18})$$

où  $\Omega$  est le volume atomique,

$\delta$  est une constante sans dimension qui dépend de la structure

et  $C$  est donné par :

$$\frac{15}{12C} = \frac{1}{C_{11}} + \frac{2}{C_{11} - C_{12}} + \frac{1}{C_{44}} \quad (\text{Eq. V.19})$$

Les constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont liées aux vitesses du son transverses ( $c_{T1}$  et  $c_{T2}$ ) et longitudinale ( $c_L$ ) dans le matériau. En première approximation, elles peuvent être déterminées à partir des pentes des courbes de dispersion des branches LA et TA  $[\xi\xi 0]$  à l'origine :

$$\frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) = \rho \cdot c_{T1}^2 \quad (\text{Eq. V.20})$$

$$C_{44} = \rho \cdot c_{T2}^2 \quad (\text{Eq. V.21})$$

$$\frac{1}{2} (C_{11} - C_{12} + C_{44}) = \rho \cdot c_L^2 \quad (\text{Eq. V.22})$$

où  $\rho$  est la masse volumique de l'alliage.

Ce système d'équations ne permet pas de déterminer la constante  $C_{11}$ , mais le fait qu'elle soit beaucoup plus grande que  $(C_{11} - C_{12})$  et  $C_{44}$  permet de négliger sa contribution au calcul de  $C$  [Scho 92]. D'autre part, dans  $\text{CoPt}_3$ , les branches transverses sont confondues (ou très proches) à l'origine et on peut alors admettre que les vitesses du son transverses  $c_{T1}$  et  $c_{T2}$  sont identiques, ce qui signifie que les constantes  $(C_{11} - C_{12}) / 2$  et  $C_{44}$  ont la même valeur.

Le calcul de  $C$  (Eq. V.19) se réduit donc ici à :

$$\frac{15}{12C} = \frac{2}{C_{44}} = \frac{2}{\rho \cdot c_T^2} \Rightarrow C = \frac{15}{24} \rho c_T^2 \quad (\text{Eq. V.23})$$

Dans le modèle initial, aucune valeur explicite de  $\delta$  n'est donnée. Mais, pour les réseaux cubiques à faces centrées, Schober *et al.* ont déterminé la valeur de  $\delta^2$  en ajustant les valeurs expérimentales et théoriques de l'enthalpie de migration pour plusieurs métaux cfc.

La valeur obtenue est  $\delta^2 = 0.081$ .

Les valeurs de l'enthalpie de migration ( $H_M$ ) obtenues à partir des relations V.18 et V.23 dans l'état ordonné (à température ambiante) et dans l'état désordonné (à 1060 K) sont données dans le tableau V.2.

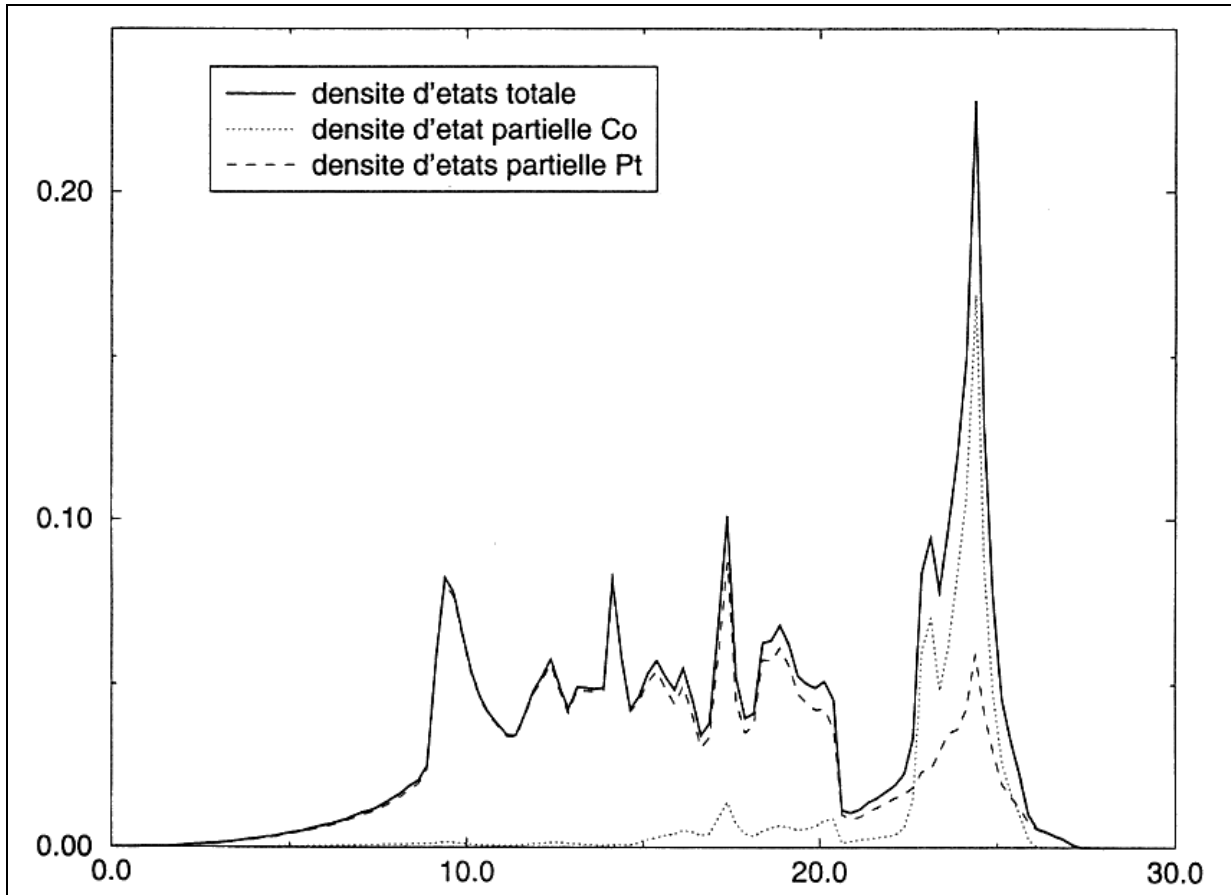
	Etat ordonné T = 300 K	Etat désordonné T = 1060 K
$H_M$ (eV)	1.61 (5)	1.47 (5)

**Tableau V.2 : Enthalpies de migration estimées d'après les courbes de dispersion.**

On observe l'effet attendu de l'augmentation de  $H_M$  dans l'état ordonné par rapport à l'état désordonné du fait de la contribution de l'énergie d'ordre. Les valeurs obtenues ont le bon ordre de grandeur puisque, par exemple, dans le platine pur, les enthalpies de formation et de migration des lacunes sont respectivement de 1.35 (5) et 1.43 (5) eV (ce qui correspond à une énergie d'activation de 2.78 eV). Elles sont trois fois supérieures à celles déterminées, par la même méthode, dans les alliages  $\text{Fe}_3\text{Al}$  ( $\sim 0.5$  eV) [Ken\_Th 96, Ken 96]. Dans les cfc, les enthalpies de formation des lacunes et de migration étant du même ordre de grandeur, ceci conduit à une énergie d'interaction de volume de l'ordre de 3 eV dans le  $\text{CoPt}_3$ , ce qui est en bon accord avec la valeur de 3.12 eV déduite expérimentalement des mesures de cinétique d'ordre [Dah 85]. LA valeur mesurée dans  $\text{CoPt}_3$  massif est clairement supérieure à la valeur de 0.28 eV que nous avons déterminée dans les couches minces d'alliages  $\text{CoPt}$ , ce qui confirme notre interprétation d'un effet dominant de la diffusion de surface dans la mise en ordre des couches minces.

### 3.3.2 Densités d'états de phonons partielles et totale.

La densité d'états normalisée des phonons, généralement notée  $Z(\nu)$ , peut être calculée par intégration des courbes de dispersion de phonons sur la première zone de Brillouin et permet ensuite le calcul du déplacement quadratique moyen des atomes, de l'entropie de vibration du système, ainsi que de l'enthalpie de migration. Les densités d'états des phonons partielles et totale calculée à partir des constantes de forces obtenues dans l'état ordonné à basse température sont représentées sur la figure V.8.



**Figure V.8 : Densités d'états de phonons totale et partielles de l'alliage CoPt<sub>3</sub>.**

Ces données seront utiles non seulement pour calculer l'énergie de migration dans le modèle de Schober, mais aussi pour calculer la contribution de l'entropie de vibration à la stabilité des phases ordonnées, quantité négligée jusqu'à présent dans les calculs de diagrammes de phases.

## Conclusion générale

L'étude des **couches minces CoPt** nous a permis de déterminer quelles sont les conditions de dépôt nécessaires à l'obtention d'une couche ordonnée de structure  $L1_0$ , dont l'axe 'c' de la structure tétragonale soit parallèle à la direction de croissance, et dont l'anisotropie magnétocristalline uniaxiale soit la plus proche possible de la valeur déterminée dans un monocristal massif, monovariant et bien ordonné ( $\sim 40.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ ).

La structure et la microstructure des échantillons, étudiées par diffraction de rayons X et MET, montrent que, dans le cadre d'un dépôt sur une couche tampon de platine déposée à 700 °C, les couches d'alliages déposées à 530 °C sur 10 nm de Pt sont majoritairement constituées de grains orientés [002], alors que les autres couches présentent un mélange d'orientation [002] et [111]. L'épaisseur minimale de platine doit être de 10 nm afin d'assurer une orientation de croissance majoritaire le long de l'axe de croissance [002] pour la couche tampon, car elle détermine fortement l'orientation de croissance de la couche d'alliage. L'apparition de grains de platine d'axe [111] est caractéristique de zones du substrat sur lesquelles il n'y a pas épitaxie : le paramètre de maille suggère plutôt une croissance incohérente sur la surface.

En ce qui concerne les couches d'alliage, la proportion de grains [002] est améliorée pour les températures de dépôt supérieures à 300°C. Les mosaïcités et les longueurs de cohérence observées trahissent la présence de deux tailles de grains différentes, tant dans le plan que le long de l'axe de croissance. Les valeurs du paramètre d'ordre à longue distance obtenues dans nos couches minces sont comprises entre 0 et 0.62 selon la température de croissance et ne sont donc pas compatibles avec l'existence d'une phase homogène d'équilibre de structure  $L1_0$ , dont le paramètre d'ordre ne peut varier que dans les limites 0.85 - 1. Le recoupement de diverses informations de rayons X (position et intensité des différentes raies) et de MET (images en champ sombre sur une tâche de surstructure et la fondamentale correspondante) permet d'affirmer que ce paramètre d'ordre n'est pas un degré d'ordre absolu mais un paramètre apparent, c'est-à-dire moyen et que les grains [002] sont formés de régions désordonnées et de domaines ordonnés distincts dont les parois d'antiphase sont mouillées par la phase désordonnée. La coexistence de phases ordonnée et désordonnée aux différentes températures de croissance est en accord avec le caractère fortement du premier ordre de la transition ordre-désordre.

L'évolution du paramètre d'ordre apparent avec la température de croissance est bien décrite par un modèle thermo-activé. La barrière de diffusion mise en jeu lors de l'élaboration des couches qui en est déduite est de 0.28 eV. Cette valeur est très faible par rapport aux énergies d'activation de la mise en ordre en volume (~ 3 eV) mais elle est compatible avec les valeurs des barrières de diffusion calculées pour des échanges d'atomes entre la surface et la couche sous-jacente. La comparaison avec d'autres études concernant des couches co-déposées de même structure (FePd) ou de structure différente ( $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x$  ou  $\text{CoPt}_3$ ) et divers calculs théoriques sont en accord avec le fait que, lorsque la température de dépôt est suffisante, la croissance de l'alliage se fait bicouche par bicouche, chaque bicouche étant composée d'un plan enrichi en Co et d'un plan enrichi en Pt. La force motrice de ce phénomène résulte du bilan des interactions chimiques et élastiques entre les atomes de Co et de Pt dans ces deux couches.

L'étude des propriétés magnétiques montre que les orientations de l'aimantation dans les domaines évoluent progressivement d'une orientation dans le plan (TG = 120°C), à une orientation hors du plan (TG  $\geq$  410°C). Au delà d'une température de croissance de l'alliage de 300 °C, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est largement supérieure à l'énergie de champ démagnétisant, d'où une direction de facile aimantation perpendiculaire au plan des couches, ce qui est la configuration recherchée pour l'enregistrement magnéto-optique perpendiculaire. L'énergie uniaxiale d'origine magnétocristalline des grains [002] ( $K_U^{002}$ ) augmente avec le degré d'ordre apparent (dont les variables implicites sont le temps et la température) selon une loi de forme sigmoïde. Une valeur très élevée de l'anisotropie (35.106 ergs/cm<sup>3</sup>) est obtenue pour un paramètre d'ordre de 0.62. Pour la série préparée à 530 °C, l'énergie d'anisotropie est maximale pour la composition 50-50, mais ne varie pas de manière symétrique avec les écarts à la stœchiométrie : elle est 2.5 fois plus élevée du côté riche en Pt (+ 6%) que du côté riche en Co (- 6%) bien que les paramètres d'ordre soient comparables. L'énergie d'anisotropie uniaxiale des zones désordonnées varie également avec la température de croissance du fait de l'apparition d'ordre à courte distance. L'ensemble des données sur l'anisotropie magnétocristalline de ces couches montre donc le lien entre l'arrangement chimique des atomes et l'anisotropie : l'anisotropie maximale correspond à un arrangement optimal d'alternance de plans purs de Co et de Pt le long de l'axe 'c' (c'est à dire à un maximum de liaisons Co-Pt hors du plan de croissance) et communément lié à un effet maximum de couplage spin-orbite via l'hybridation entre les états 'd' du Co et du Pt.

Les échantillons qui présentent un mélange de grains [002] et de grains [111] ont des champs coercitifs plus élevés que les échantillons totalement orientés selon l'axe [002]. Un champ coercitif maximum de 3.9 kOe est obtenu sur la couche préparée à 410°C dans laquelle les grains [111] ont un diamètre proche de l'épaisseur des parois de Bloch. Il est plus faible (2 kOe) sur la couche équiatomique préparée à 530°C qui présente une anisotropie 5 fois plus élevée mais est totalement orienté selon l'axe de croissance [002]. Les images MFM des échantillons dans l'état désaimanté montrent une structure en domaines de type labyrinthe caractéristique de systèmes à aimantation

perpendiculaire. La taille des domaines magnétiques est comprise entre 250 et 340 nm, selon les échantillons, et est en bon accord avec les valeurs calculées dans le modèle de Kooy et Enz.

L'étude du **monocristal massif CoPt<sub>3</sub>** nous a permis de déterminer les énergies d'interaction de paires par CVM inverse. Les valeurs obtenues sont comparables aux résultats obtenus sur l'alliage Co<sub>3</sub>Pt avec, cependant, une différence notable d'intensité pour l'énergie d'interaction de paires entre premiers voisins. Cette différence s'explique par le fait que le niveau moyen de remplissage électronique des alliages Co<sub>3</sub>Pt et CoPt<sub>3</sub> se trouvent dans un intervalle où cette énergie est relativement peu intense et en forte variation. En particulier, on montre que l'énergie d'interactions de paires entre premiers voisins ne peut suffire pour simuler le diagramme de phases de cet alliage car, selon la composition, l'énergie d'interaction de paires entre premiers voisins est inférieure à celle entre deuxièmes voisins, voire entre troisièmes voisins. La simulation pertinente du diagramme de phases des alliages Co-Pt nécessite donc de considérer plusieurs ensembles d'énergies d'interaction de paires en fonction de la composition.

Les résultats de diffusion inélastique nous ont permis d'estimer l'énergie de migration à  $(1.4 \pm 0.1)$  eV c'est-à-dire une valeur nettement plus élevée que celle obtenue pour une structure cubique centré (Fe<sub>3</sub>Al  $\sim 0.5$  eV) comme nous l'attendions pour une structure compacte. L'énergie de migration, nécessaire pour qu'un atome saute dans une lacune dans le volume, est nettement plus élevée que la barrière de diffusion concernant les échanges d'atomes au voisinage d'une surface, déterminée dans notre étude sur les couches minces, comme cela aussi était attendu.

En **conclusion**, les études sur les couches minces CoPt nous ont permis de déterminer les paramètres pertinents pour l'obtention de couches ordonnées de structure L1<sub>0</sub> et de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la croissance de ces couches par co-dépôt. La relation entre l'ordre chimique dans la couche et l'anisotropie magnétique est bien établie. Les autres propriétés magnétiques telles que la coercitivité, la forme et la taille des domaines magnétiques dans l'état désaimanté, sont compatibles avec les données structurales, d'une part, et les grandeurs magnétiques (énergies d'anisotropie, aimantations à saturation) qui ont été déterminées au cours de ce travail, d'autre part. Les résultats obtenus concernant l'énergie de migration dans le monocristal CoPt<sub>3</sub> ( $E_M = 1.5$  eV) montrent clairement que l'apparition de l'ordre chimique dans les couches d'alliages, qu'il s'agisse des couches étudiées ici ( $E_M = 0.28$  eV), des couches Co<sub>3</sub>Pt ( $E_M = 0.39$  eV) ou des couches CoPt<sub>3</sub> ( $E_M = 0.52$  eV), ne résulte pas d'un phénomène de diffusion en volume, mais de diffusion entre couches superficielles.

**A**

- [Ash 76] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, "Solid State Physics", Saunders College Publishing (1976)  
 [Asti 94] G. Asti et M. Solzi, "Applied Magnetism", Kluwer Academic Publishers 309 (1994)

**B**

- [Barb 78] B. Barbara, "Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys", Editions de Physique (1978)  
 [Barb\_Th 92] P. Barbéris, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI, Orsay (1992)  
 [Barr\_Th 93] M. Barrachin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI, Orsay (1993)  
 [Berg 72] H. Berg et J. B. Cohen, Metal. Trans. **3** 1797 (1972)  
 [Bes 86] M. Bessière, Y. Calvayrac, S. Lefebvre, D. Gratias et P. Cénédèse, J. Phys. **47** 1961 (1986)  
 [Bie 84] A. Bieber et F. Gautier, J. Phys. Soc. Jap. **53** 2061 (1984) et Z. Phys. B **57** 335 (1984)  
 [Ble 65] I.A. Blech et B.L. Averbach, Phys. Rev. **137** 1113 (1965)  
 [Bor 71] B. Borie et C.J. Sparks, Acta Cryst. A, **27** 198 (1971)  
 [Bou\_Th 93] L. Bouzidi, Thèse de Magistère algérien, Université de Sétif (Algérie) (1993)  
 [Bri 66] P. Brissonneau, A. Blanchard et H. Bartholin, IEE Trans. on Magn. Mag. **2** 479 (1966)  
 [Bro 57] W.F. Brown Jr., Phys. Rev. **105** 1479 (1957)  
 [Brub 92] M.E. Brubaker, E.R. Moog, C.H. Sowers, J. Zak et S.D. Bader, JMMM 103 L7 (1992)  
 [Brun 96] M. Brunel, J. Physique IV **C4** 321 (1996)  
 [Brus 89] A. Bruson, C. Dufour, B. George, M. Vergnat, Ph. Mangin,  
 [But 89] B. D. Butler et J. B. Cohen, J. Appl. Phys. **65** 2214 (1989)

**C**

- [Cab\_Th 96] E. Cabet-Deliry, Thèse de l'Université Denis Diderot, Paris VII (1996)  
 [Cad 86] M. C. Cadeville, C.E. Dahmani et F. Kern, JMMM **54-57** 1055 (1986)  
 [Cad 93] M.C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, L. Bouzidi et J.M. Sanchez, Physica Scripta T, 364 (1993).  
 [Cau 92] R. Caudron, M. Sarfati, M. Barrachin, A. Finel, F. Ducastelle et F. Solal, J. Physique I **2** 1145 (1992)  
 [Cha 94] R.W. Chantrell et K. O'Grady, "Applied Magnetism", Kluwer Academic Publishers 113 (1994)

**D**

- [Dah 85] C.E. Dahmani, M.C. Cadeville et V. Pierron-Bohnes, Acta Metall. **3** 369 (1985)  
 [Dah\_Th 85] C.E. Dahmani, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1985)

**E**

- [Eur 69] P. Eurin et J. Paulevé, IEE Trans. on Magn. Mag **5** 216 (1969)  
 [Eur\_Th 73] P. Eurin, Thèse de doctorat, USMG Grenoble (1973)

**F**

- [Fin\_Th 87] A. Finel, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (1987)  
 [Fis\_Th 95] H. Fischer, Thèse de l'Université de Nancy (1995)  
 [Fis1 98] R. Fischer, T. Leineweber et H. Kronmüller, Phys. Rev. B **57** 10723 (1998)  
 [Fis2 98] R. Fischer et H. Kronmüller, J. Appl. Phys **83** 3271 (1998)  
 [Fly 68] C. Flynn, Phys. Rev. **171** 682 (1968)

**G**

- [Gar\_Th 97] G. Garreau, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1997)  
 [Gau 89] F. Gautier, Cours de l'Ecole de Printemps de Mittelwihr, "Rayonnement synchrotron polarisé, électrons polarisés et magnétisme", Editions CNRS (1989)  
 [Gau 96] Y. Gauthier, Surf. Rev. Lett. **3** 1663 (1996)  
 [Geh 97] V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles et Y. Samson, Phys. Rev B, **55** 12552 (1997)  
 [Geh\_Th 97] V. Gehanno, Thèse de l'Institut National Polytechnique, Grenoble (1997)  
 [Gib 97] A. Gibaud, "Réflectivité des surfaces planes : théories dynamique et cinématique" cours de l'Ecole Française de réflectivité. Marseille-Luminy (1997)  
 [Gro\_Th 94] V. Grollier, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI, Orsay (1994)  
 [Gui 64] A. Guinier, "Théorie et technique de la radiocristallographie", éditions Dunod (1964)
-

**H**

- [**Had 70**] G. Hadjipanayis et P. Gaunt, J. Appl. Phys. **50** 2358 (1979)  
[**Han 58**] M. Hansen et K. Anderko, "Constitution of binary alloys",  
Ed. Mac Graw Hill Book Cy. Inc. (1958)  
[**Harp 93**] G.R. Harp, D. Weller, T.A. Rabedeau, R.F Farrow et R. Marks,  
Mat. Res. Symp. Proc. **313** 493 (1993)  
[**Harz 93**] J.V. Harzer, B. Hillebrands, I.S. Pogosova, M. Hermann, G. Güntherodt et D. Weller,  
Mat. Res. Symp. Proc. **313** 387 (1993)  
[**Hehn\_Th 97**] M. Hehn, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (1997)  
[**Hen 74**] B. Hennion, "Introduction à la spectrométrie neutronique", CEN-Saclay (1974)  
[**Her 68**] A. Herpin, "Théorie du Magnétisme" Presses Universitaires de France (1968)

**I**

- [**Int 68**] "International Tables for X-Ray cristallography", volume 3 (Lonsdale, 2ème édition) (1968)

**J**

- [**Jag 90**] T.Jagielinski, MRS Bulletin **15** 36 (1990)  
[**Judy 90**] J.H.Judy, MRS Bulletin **15** 63 (1990)

**K**

- [**Ken 96**] E. Kentzinger, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (1996)  
[**Kie 31**] I.Kiessig, Ann. Phys. **5** 715 (1931)  
[**Kik 51**] R. Kikuchi Phys. Rev. **81** 988 (1951)  
[**Kik 77**] R. Kikuchi Suppl. J. Phys. **C7** 307 (1977)  
[**Kit 46**] C. Kittel, Phys. Rev. **70** 965 (1946)  
[**Kle 95**] T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang et W.A. Soffa,  
Scripta Metall. Mater **33** 1793 (1995)  
[**Koo 60**] C. Kooy et U. Enz, Philips Res. Repts **15** 7 (1960)  
[**Kro 87**] H. Kronmüller, Phys. Stat. Solidi b **144** 385 (1987)  
[**Kry 94**] M. H. Kryder, "Applied Magnetism", Kluwer Academic Publishers **39** (1994)

**L**

- [**Lai 92**] B.M. Lairson, M.R. Visokay, R. Sinclair, S. Hagstrom et B. Clemens,  
Appl. Phys. Lett. **61** 1390 (1992)  
[**Lai1 93**] B.M. Lairson, M.R. Visokay, R. Sinclair et B.M. Clemens, JMMM **126** 577 (1993)  
[**Lai2 93**] B.M. Lairson, M.R. Visokay, E.E. Marinero, R. Sinclair et B. Clemens,  
J. Appl. Phys. **74** 1922 (1993)  
[**Lami 92**] J.-F. Lami, mémoire de DEA, Université Louis Pasteur (Strasbourg) (1992)  
[**Leh 62**] G.W. Lehman, T. Wolfram et R.E. De Wames, Phys. Rev. B **15** 1593 (1962)  
[**Lem 90**] J.U. Lemke, MRS Bulletin **15** 31 (1990)  
[**Ler 88**] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden et F. Hinz,  
J. Phys. F Met. Phys. **18** 2033 (1988)  
[**Ler 89**] C. Leroux, M.C. Cadeville et R. Kozubski, J. Phys : Cond. Matter **1** 6403 (1989)  
[**Ler 90**] C. Leroux, A. Loiseau, M.C. Cadeville et F. Ducastelle, Europhys. Lett. **12** 155 (1990)  
[**Ler 91**] C. Leroux, A. Loiseau, D. Broddin et G. Van Tendeloo, Phil. Mag. **64** 57 (1991)  
[**Ler\_Th 89**] C. Leroux, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (1989)  
[**Lin 93**] C.J. Lin, "High Density Digital Recording", édité par K.H.J. Bushow et al.,  
Kluwer Academic Publishers, Pays-Bas, 461 (1993)  
[**Lis 94**] P.H. Lissberger, "Applied Magnetism", Kluwer Academic Publishers 405 (1994)  
[**Lov 84**] S.W. Lovesey, "Theory of neutron scattering from condensed matter",  
volume 1 : nuclear scattering, Editions Clarendon Press - Oxford (1984)

**M**

- [**Mar 93**] E.E. Marinero, R.F.C. Farrow, G.R. Harp, R.H. Geiss, J.A. Bain et B.Clemens, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **313** 677 (1993)  
 [**Maret 93**] M. Maret,  
 [**Mcl 95**] P.C. McIntyre, C.J. Maggiore et M. Natasi, J. Appl. Phys. **77** 6201 (1995)  
 [**Men 66**] F. Menzinger et A. Paoletti, Phys. Rev. **143** 365 (1966)  
 [**Mic\_Th 95**] A. Michel, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg(1995)

**N**

- [**Néel 44**] L.Néel, Cah. Phys. **25** 21 (1944)  
 [**Néel 46**] L.Néel, Ann. Univ. Grenoble **22** 299 (1946)

**P**

- [**Per 96**] J.P. Perez, R. Carles et R. Fleckinger, "Electromagnétisme" (2e édition) - Editions Masson (1996)  
 [**Pier\_Th 88**] V. Pierron-Bohnes, Thèse de l'Université de Strasbourg (1988)  
 [**Pier 98**] V. Pierron-Bohnes, M. Maret, L. Bouzidi et M.C. Cadeville, Mat. Res. Symp. Proc. (1998) sous presse

**R**

- [**Ran 95**] Randl  
 [**Ran\_Th 94**] O. Randl, Thèse de l'Université de Vienne (1994)

**S**

- [**Sak 94**] A. Sakuma, J. Phys. Soc. Jap. **63** 3053 (1994)  
 [**San 78**] J.M. Sanchez et D. de Fontaine, Phys. Rev B **17** 2926 (1978)  
 [**San 84**] J.M. Sanchez, F. Ducastelle et D. Gratias, Physica A **128** 334 (1984)  
 [**San 88**] J.M. Sanchez, J.L. Moran-Lopez, C. Leroux, et M.C. Cadeville, J. Phys C **8** 107 (1988)  
 [**San 95**] J.M. Sanchez, V. Pierron-Bohnes et F. Mejia-Lira, Phys. Rev B **51** 3429 (1995)  
 [**Sar\_Th 92**] M. Sarfati, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI, Orsay (1992)  
 [**Sin 88**] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff et H.B. Stanley Phys. Rev. B **38** 2295, (1988)  
 [**Sch 95**] P.C. Scholten, JMMM **149** 57 (1995)  
 [**Scho 92**] H. R. Schober, W. Petry et J. Trampeneau J. Phys. : Cond. Matter **4** 9321 (1992)  
 [**Sea 92**] Sears (1992)  
 [**Sha 90**] M.P. Sharrock, MRS Bulletin **15** 31 (1990)  
 [**Ste 89**] D.G. Stearns, J. Appl. Phys., **65**(2) 491 (1989)  
 [**Sto 48**] E.C. Stoner et E.P. Wohlfarth Phil. Trans. Roy. Soc. **240** 599 (1948)  
 [**Stoe 92**] D. Stoeffler et F. Gautier, "Structural et phase stability of alloys", Plenum Press, New-York (1992)  
 [**Suz 95**] T. Suzuki, Scripta Metall et Mater **33** 1609 (1995)

**V**

- [**Van 64**] B. Van Laar, Le Journal de Physique **25** 600 (1964)  
 [**Vid 84**] B. Vidal et P. Vincent, Phys. Rev. B **38** 2297 (1984)  
 [**Vis 95**] M.R. Visokay et R. Sinclair, Appl. Phys. Lett. **66** 1692 (1995)

**W**

- [**War 68**] B.E. Warren "X-Ray diffraction" Addison-Wesley Publishing Company (1968)

**Z**

- [**Zha 94**] B. Zhang et W.A. Soffa, Scripta Metall et Mater **30** 683 (1994)
-

# ANNEXES

## ANNEXE 1 :

Détermination des paramètres de maille  
dans le plan et hors du plan  
par diffraction de rayons X (couches minces)

## ANNEXE A2 :

Définitions des grandeurs magnétiques utilisées  
et équations fondamentales.

**ANNEXE 1 :**  
**DETERMINATION DES PARAMETRES DE MAILLE**  
**DANS LE PLAN ET HORS DU PLAN**  
**(COUCHES MINCES  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  / Pt / MgO).**

Cette annexe complète la détermination des paramètres de maille selon l'axe de croissance dans les couches minces d'alliages  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  (Partie A, chapitre II, paragraphe 1.4.3). Nous nous sommes plus particulièrement attachées à caractériser la structure adoptée par le platine lors de sa croissance sur le substrat de MgO car les mesures de diffraction en géométrie symétrique  $\theta/2\theta$  avaient montré un comportement inattendu du platine lors de sa croissance sur MgO(002).

Les paramètres de maille du platine et du substrat de MgO, dans un cristal massif, étant respectivement de 3.924 et 4.211 Å, on s'attend à une dilatation du platine dans le plan. Mais nous avons observé que le paramètre de maille du platine selon l'axe de croissance ( $a_{\perp}$ ) est supérieur à celui du platine massif ( $a_{\text{Pt}}^0$ ). Si on considère que le volume de la maille est une constante, ce résultat suppose que son paramètre de maille dans le plan ( $a_{\parallel}$ ) est, au contraire, inférieur à  $a_{\text{Pt}}^0$ . Nous avons voulu confirmer ce point et estimer la déformation de la maille de platine, car le fait que le platine présente une contraction dans le plan et non une dilatation est un résultat *a priori* surprenant.

Nous avons fait la mesure des paramètres dans le plan et hors du plan à partir des cartes d'intensité diffractée autour des pics 113 et  $\underline{11}3$  (figure A1.1), dans une zone assez large pour comprendre les pics du substrat, du platine et de l'alliage CoPt. Ces mesures sont faites en *rocking curve*, avec une géométrie asymétrique du spectromètre (figure A1.2).

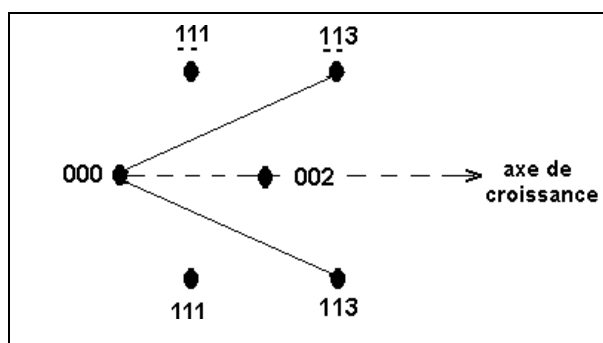


Figure A1.1 : Illustration des pics de Bragg autour desquels la carte d'intensité a été faite.

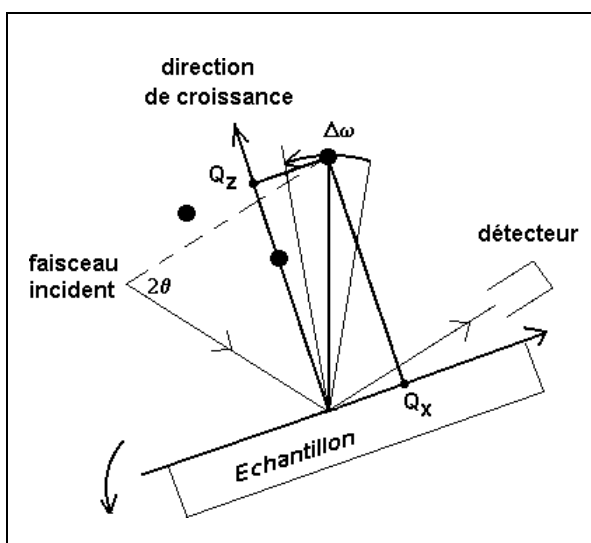


Figure A1.2 : Géométrie de la mesure en *rocking curve* asymétrique.

La figure A1.3 représente les cartes d'intensité obtenues. L'analyse de ces cartes permet de déterminer les paramètres dans le plan et hors du plan reportés dans le tableau A1.1. Le rapport des paramètres de maille mesurés du MgO et du platine ( $r = 1.0773$ ) correspond à l'empilement de 14 mailles de Platine sur 13 mailles de MgO ( $r = 1.0769$ ). Le même rapport, effectué avec la valeur des paramètres de maille d'équilibre du massif (platine non contraint) est de 1.0731, ce qui correspond à l'empilement de 15 mailles de Pt sur 14 mailles de MgO ( $r = 1.0714$ ).

Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, le paramètre de maille adopté par le platine n'est pas un compromis entre le paramètre de maille du substrat et la valeur du platine massif. La maille de Pt est comprimée dans le plan ( $\Delta a / a = -0.4\%$ ). Une étude des premiers stades de la croissance plus complète serait nécessaire pour déterminer les raisons de ce comportement du platine, mais l'observation de cette contrainte résiduelle dans une couche tampon relativement épaisse (10 nm) est une raison supplémentaire pour préconiser une épaisseur minimale de 10 nm pour la couche tampon de platine.

	$a^0$	$a_{//}$	$a_{\perp}$
MgO	4.211	4.209 (2)	4.213 (1)
Pt	3.924	3.907 (2)	3.963 (1)
CoPt		3.802 (2)	3.718 (1)

**Tableau A1.1 : Paramètres de maille dans le plan ( $//$ ) et hors du plan ( $\perp$ ), du massif ( $a^0$ ) et mesurés ( $a_{//}$ ,  $a_{\perp}$ ).**

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la contrainte du paramètre de maille du platine observée (mais il faudrait faire une étude détaillée pour en expliquer la raison effective, dans ce cas précis). On peut, par exemple, envisager que la croissance ait lieu de telle sorte que les sites d'adsorption du platine soient le plus éloigné possible des atomes d'oxygène du substrat (figure A1.4), mais cela n'est pas compatible avec le caractère épitaxial de la croissance (que nous avons confirmé par la microscopie électronique en transmission (figure II.33) sur un échantillon de la même série). Il peut également y avoir une reconstruction de surface du MgO, ou la formation d'un alliage mixte à l'interface.

Mais, il s'agit plus vraisemblablement d'un écart à la stoechiométrie 1:1 dans les couches de surface du substrat. Une déficience en atomes d'oxygène dans les couches superficielles du MgO pourrait mener à un paramètre de maille dans le plan plus petit en surface, ce qui expliquerait cette tendance. Lors d'expériences sur une thématique proche de celle-ci, nous avons observé par diffraction d'électrons Auger que les cycles de bombardements ioniques et recuits, nécessaires au nettoyage de la surface du substrat de MgO, induisent un déficit en oxygène. Ce déficit était suffisamment important pour que la forme du pic de diffraction du substrat soit modifiée par l'émergence d'un pic supplémentaire correspondant au Mg seul (l'appauvrissement des couches superficielles est généralement "réparée" par un ultime recuit à très haute température (1100 °C) sous flux d'oxygène

avant de débuter un dépôt sur ce substrat). Au cours de l'élaboration de nos couches (chapitre I de la partie A), nous n'avons pas bombardé la surface, mais le recuit à 350 °C par lequel nous avons fait désorber les contaminants de surface a peut être été suffisant pour modifier la stoechiométrie de surface.

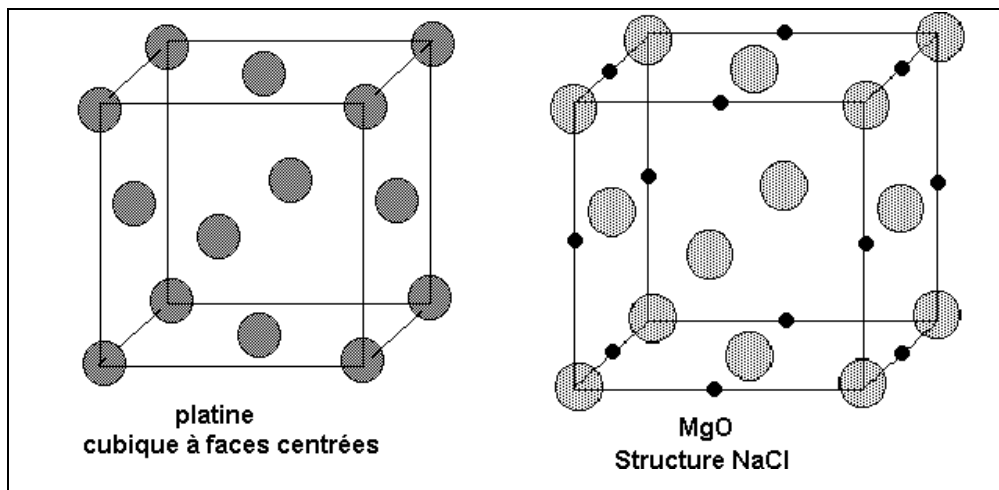


Figure A1.3 : Mailles élémentaires du platine et du MgO

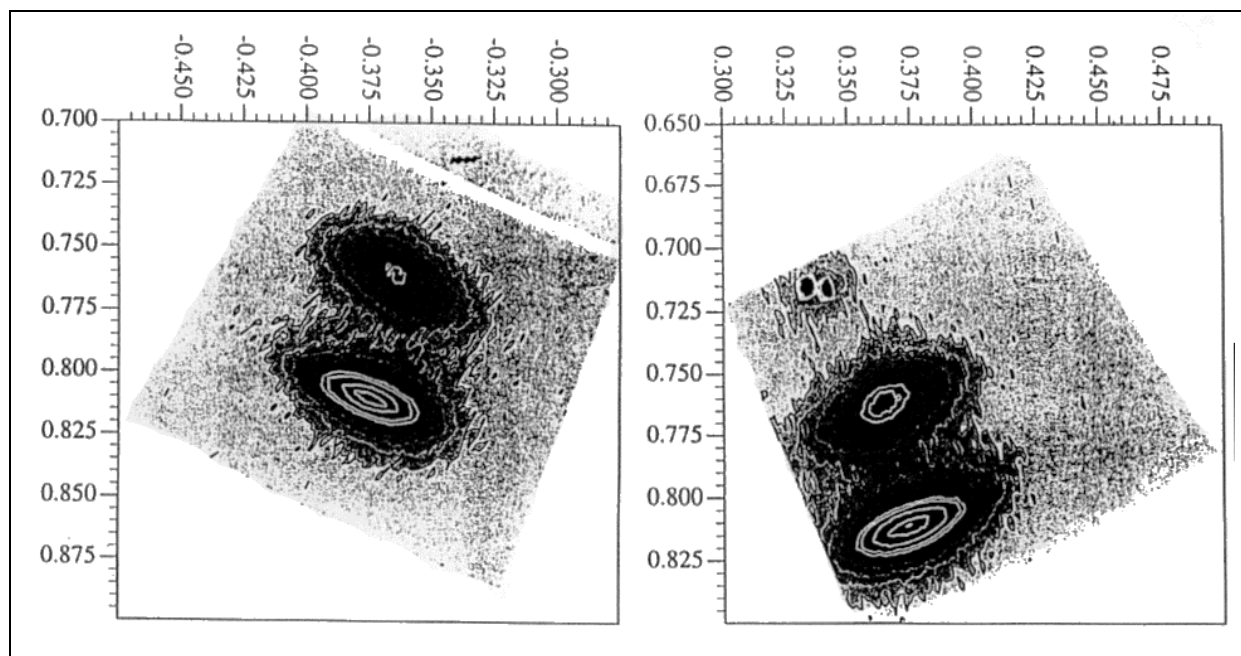


Figure A1.4 : Carte d'intensité autour des pics de Bragg 113 et  $\bar{1}\bar{1}3$ .

**ANNEXE 2 :**  
**DEFINITION DES GRANDEURS MAGNETIQUES UTILISEES**  
**ET EQUATIONS FONDAMENTALES.**

**A. GRANDEURS PHYSIQUES ( c.g.s. )**

aimantation à saturation	$M_s$	
aimantation ( en unités réduites )	$M$ $m$	$= M / M_s$ [1]
champ démagnétisant	$H_d$	$= 2\pi.M_s^2$ [erg.cm <sup>-3</sup> ]
constante d'anisotropie uniaxiale ( en unités réduites )	$K_u$ $k_u$	$= K_u / H_d$ [ 1] [erg.cm <sup>-3</sup> ]
constante d'anisotropie uniaxiale effective ( en unités réduites )	$K_{eff}$ $k_{eff}$	$= K_u - H_d$ [erg.cm <sup>-3</sup> ] $= k_u - 1$ [ 1]
permittivité magnétique	$\mu$	$= 1 + 1 / k_u$ [ 1]
taille caractéristique de la largeur de paroi de Bloch à 180°	$\partial$	$= ( J / K_u )^{1/2}$ [cm]
densité d'énergie d'une paroi de Bloch à 180°	$\sigma_p$	$= 4 ( J. K_u )^{1/2}$ [erg.cm <sup>-2</sup> ]
longueur dipolaire	$D_0$	$= \sigma_p / E_d$ [1]

**Tableau A2.1 : grandeurs physiques (cgs)**

**B. EQUATIONS FONDAMENTALES.**

	cgs	SI
<b>induction</b>	$B = 4\pi.M + H$	$B = M + \mu_0.H$
<b>aimantation</b>	$M = \chi H$	$M = \chi H$
<b>induction</b>	$B = \mu H$	$B = \mu H$
<b>champ démagnétisant</b>	$H_d = -N.M$	$H_d = -N.M / \mu_0$
<b>énergie magnétique</b>	$E_m = (B.H) / 8\pi$	$E_m = (B.H) / 2$

**Tableau A2.2 : équations fondamentales.**