

**ETUDE STRUCTURALE ET MAGNETIQUE  
DE MONOCRISTAUX D'ALLIAGES Co-Pt  
MASSIFS ET EN COUCHES MINCES :  
ASPECTS STATIQUES ET DYNAMIQUES.**

**Véronique PARASOTE**



**INSTITUT DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX DE STRASBOURG  
GROUPE D'ETUDE DES MATERIAUX METALLIQUES  
23 RUE DU LOESS 67037 STRASBOURG**

## **PARTIE A : Etude structurale et magnétique des couches minces de CoPt**

### Chapitre I **Elaboration des échantillons**

### Chapitre II **Etude structurale de la phase L1<sub>0</sub>**

**Diffraction de rayons X**      Mesure des épaisseurs par réflectivité  
Directions de croissance : texture  
Paramètre d'ordre à longue distance ( $\eta$ )

**Microscopie électronique en transmission (MET)**

### Chapitre III **Etude du magnétisme des couches d'alliage**

Détermination de l'anisotropie  
Détermination du champ coercitif  
Taille des domaines magnétiques

## **PARTIE B : Etude du monocristal CoPt<sub>3</sub> massif par diffusion de neutrons**

### Chapitre IV **Détermination des énergies d'interaction de paires (diffusion diffuse)**

Formulation de Borie et Sparks de la section efficace  
La méthode de variation des amas (CVM)  
Valeurs des énergies d'interaction de paires effectives

### Chapitre V **Etude de la mobilité atomique (diffusion inélastique)**

Courbes de dispersion de phonons  
Calcul des constantes de force  
Densité d'états de phonons et enthalpie de migration

## PLAN DE L'EXPOSE

### ☞ **Motivation de l'étude des couches minces de CoPt**

échantillons étudiés / préparation

### ☞ **Etude structurale**

informations : diffraction de rayons X / microscopie électronique en transmission

définitions des grandeurs déduites de la diffraction de rayons X

épaisseurs déposées et orientations de croissance observées

caractérisation des grains [111]

grains [002] : mise en ordre et distribution des phases

mode de croissance de la phase  $L1_0$  : simulation et discussion

étude structurale : bilan

### ☞ **Etude du magnétisme**

grandeurs mesurées

aimantation et anisotropie - discussion de l'évolution de l'anisotropie

taille des domaines

champ coercitif et discussion de la coercivité

### ☞ **Conclusion couches minces**

### ☞ **Perspectives**

# POURQUOI LE CoPt L<sub>1</sub><sub>0</sub> EN COUCHE MINCE ?

☞ matériaux à aimantation perpendiculaire pour l'enregistrement magnéto-optique :

## propriétés recherchées

- Forte anisotropie ( $K_{\text{eff}} = K_u - 2\pi M_S^2 \gg 0$ )
- Forte réponse Kerr aux faibles longueurs d'onde → faible bruit
- Forte coercivité → stabilité
- Petits domaines magnétiques → grande densité d'enregistrement
- Faible température de Curie → réécriture

☞ énergie d'anisotropie du **CoPt L<sub>1</sub><sub>0</sub>** massif :

$$K_u \approx 50 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$$

☞ Or **CoPt L<sub>1</sub><sub>0</sub> en couche mince** :

- énergie de champ démagnétisant

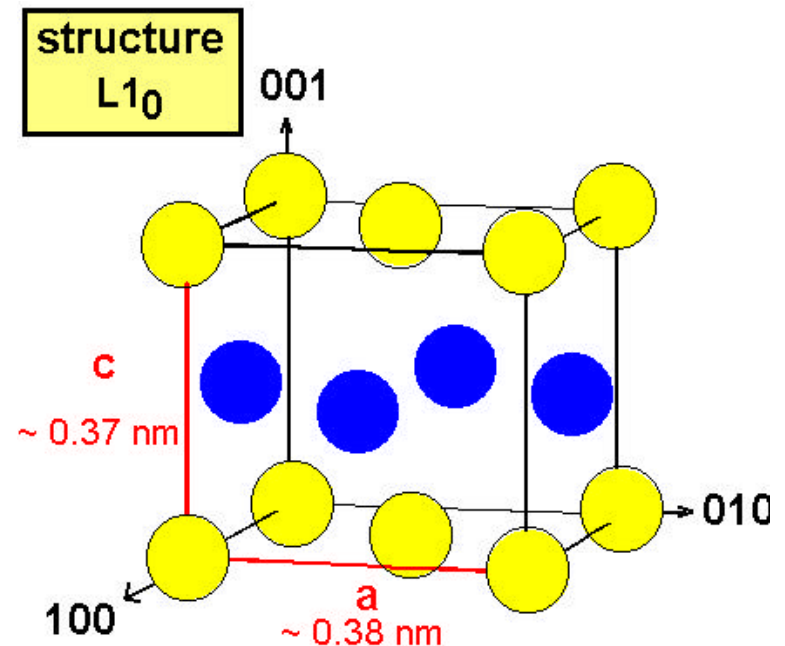
$$E_D = 2\pi M_S^2 \approx 4 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3} \ll K_u$$

$$\Rightarrow K_{\text{eff}} \gg 0$$

- possibilité de n'avoir qu'**un seul variant** [001]

😊 idée

couches minces CoPt L<sub>1</sub><sub>0</sub>  
monovariant  
d'axe de croissance [001]



# ECHANTILLONS

☞ **substrat** de **symétrie 4** **® MgO(001)**

☞ **couche d'alliage CoPt** : **croissance selon l'axe [001]** et structure **L1<sub>0</sub>**

- **température** de croissance optimale : ?
- **méthode de dépôt** la plus favorable : ?

📖 **couche tampon nécessaire** :

**épitaxie sur MgO(001)**, **non magnétique**, de paramètre de maille proche du paramètre de maille dans le plan du CoPt L1<sub>0</sub> (0.38 nm) **® Pt**

- **température** de croissance optimale : 📖 ~ **700 °C**
- **épaisseur** minimale nécessaire : ?

📖 **co-pulvérisation de CoPt** :

$K_u \sim 15 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3} < K_u \text{ CoPt massif } (50 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3})$

😊 **idée** **utiliser la diffusion et les interactions de surface** pour favoriser l'alternance de couches de Co et de couches de Pt

**➤ co-dépôt en Epitaxie par Jet Moléculaire.**

😊 **but**

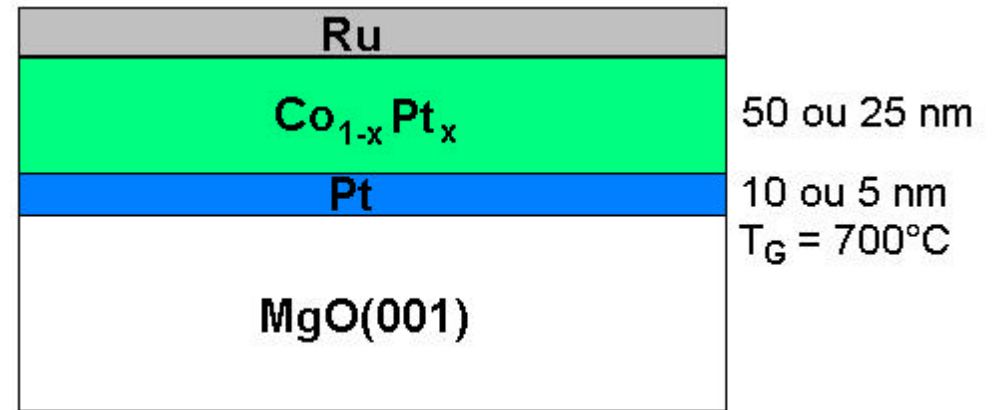
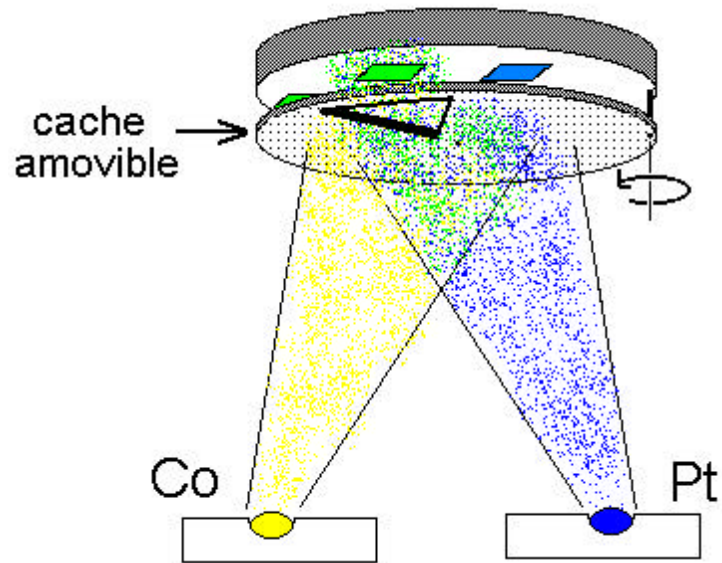
**influence de** l'épaisseur de la couche tampon de **Pt**,

la **composition de l'alliage** autour de la stoechiométrie 50-50

la **température de croissance** de l'alliage

# PREPARATION DES ECHANTILLONS

Dépôt par **épitaxie par Jet moléculaire**

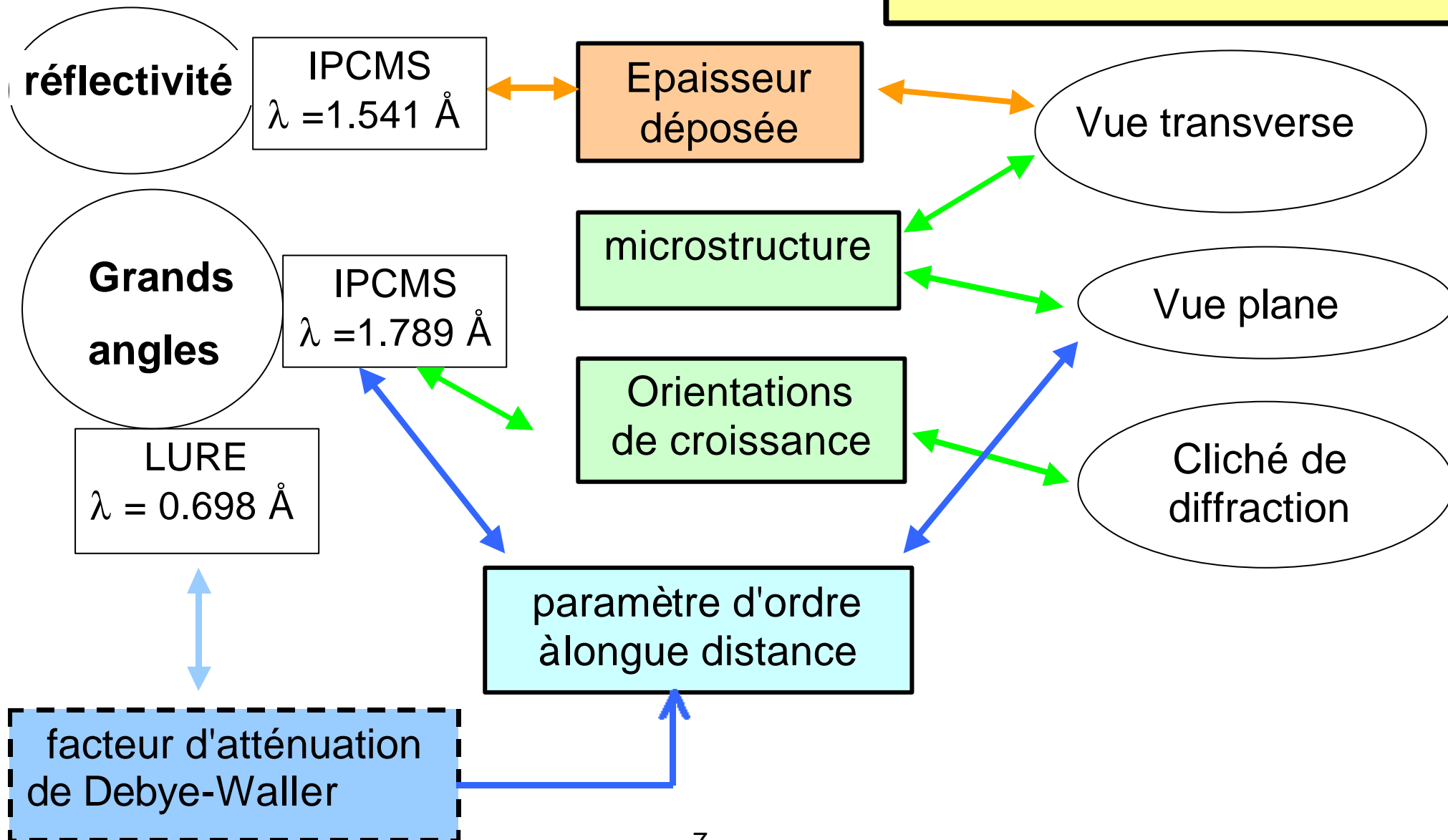


	<b>Série 1</b> ( W. Grange, J.-P. Kappler )	<b>Série 2</b> ( V. Parasote, M.-C. Cadeville )
<b>Pt</b> (700°C)	<b>10 nm</b>	<b>5 nm</b>
<b>CoPt</b>	<b>Co<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub></b> (50 nm)  T <sub>G</sub> = 530°C  x = <b>44 50 56</b> %at. Pt	<b>Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub></b>  T <sub>G</sub> = <b>510°C</b> (25 nm) <b>410°C</b> (50 nm) <b>300°C</b> (50 nm) <b>205°C</b> (50 nm) <b>120°C</b> (50 nm)

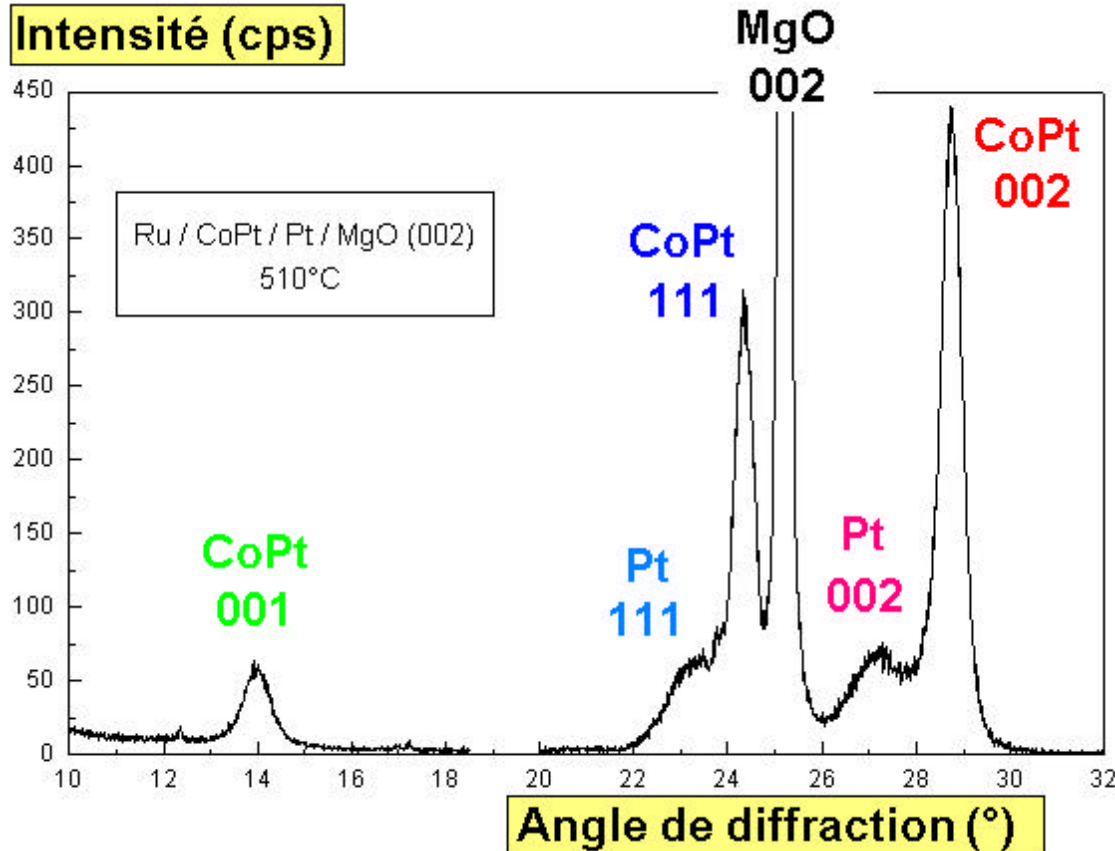
# ETUDE STRUCTURALE

**Diffraction de rayons X**

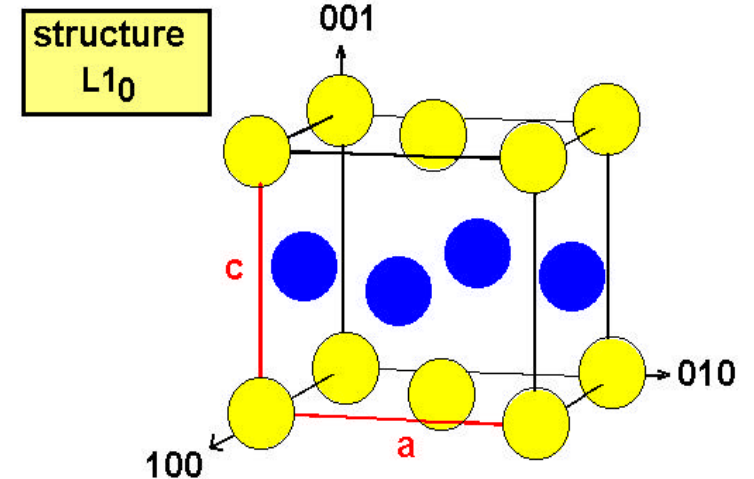
**Microscopie électronique en transmission**



# DIFFRACTION DE RAYONS X : DEFINITIONS



## pic de surstructure 001



→ **Ordre chimique** dans la couche d'alliage :

$$\eta = 2 \cdot (p_{Pt}^{(1)} - x_{Pt})$$

🖱️ **2 directions de croissance** : [002] et [111]  
 Ⓜ️ **Orientation** des grains par rapport à la couche

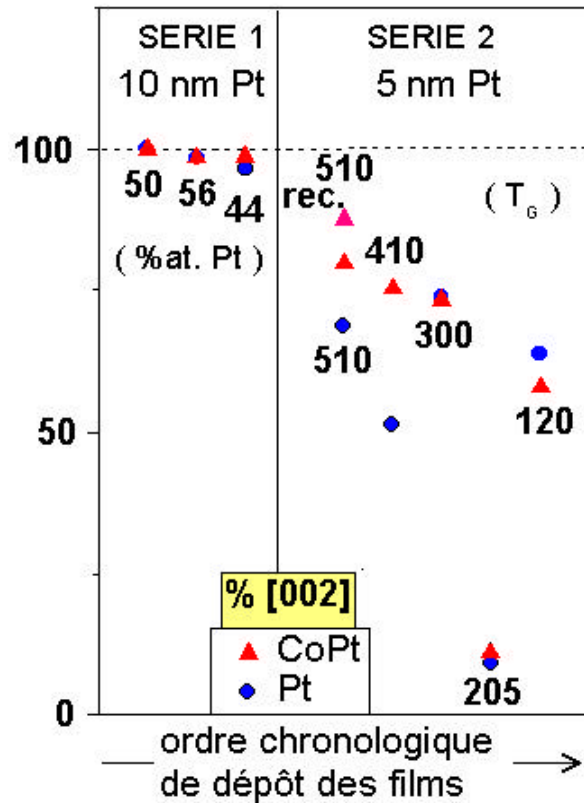
$$texture = \frac{[002]}{[002] + [111]}$$

😊 but  
**croissance 100% [002]**  
**monovariant**  
**ordre chimique h = 1**

# EPAISSEURS DEPOSEES ET TEXTURE

Epaisseurs déposées (réflectivité) **série 1** 9 nm Pt 37 nm CoPt  
**série 2** 4 nm Pt 29 nm CoPt

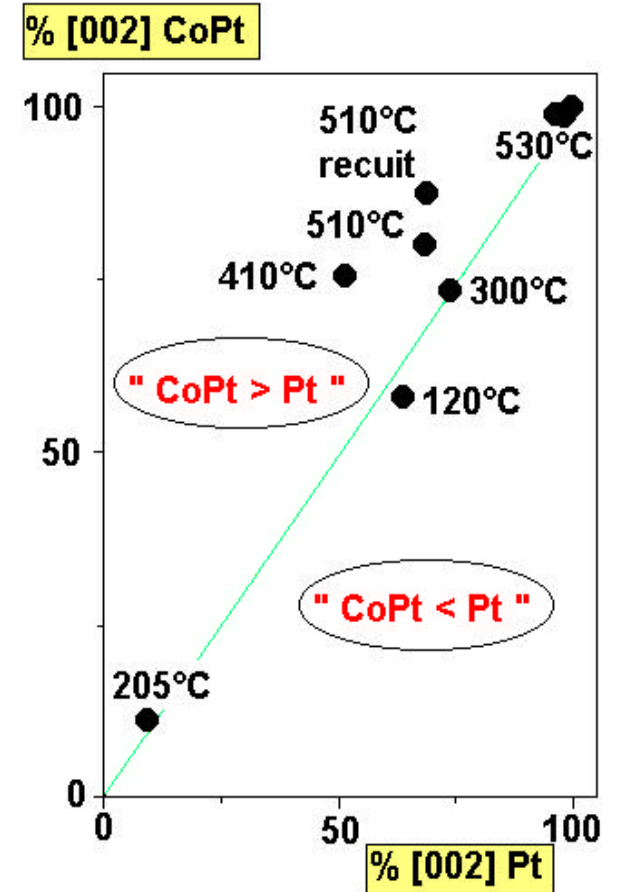
## Texture



**% [002]**

**10 nm de Pt**  
 Pt ~ 100%  
 CoPt ~ 100%

**5 nm de Pt**  
 Pt ~ 75%  
 CoPt ≥ 75%



- ⇒ **couche tampon** 10 nm : très nette orientation [002] du Pt et du CoPt  
 5 nm : présence de grains [111]
- ⇒ **CoPt haute température** : amélioration de sa texture par rapport à celle du Pt

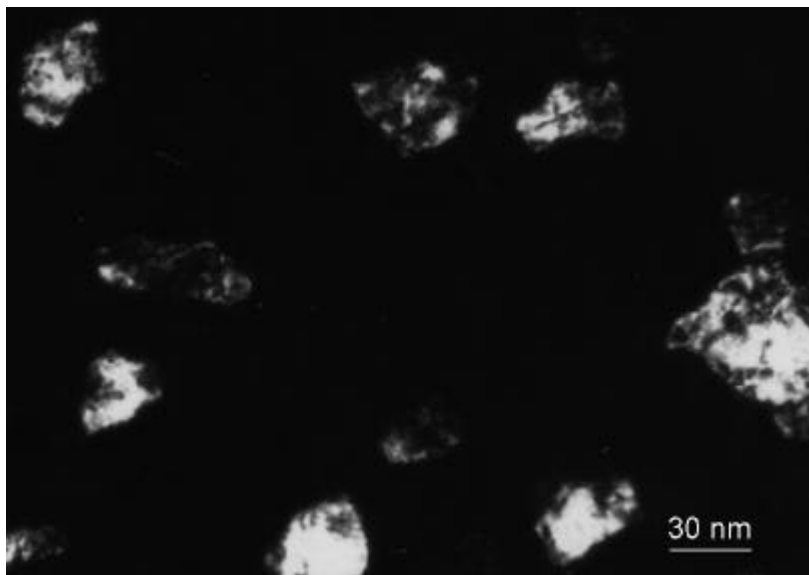
## GRAINS [111]

(~ 25% des couches Pt et CoPt pour les échantillons de la 2<sup>e</sup> série (5 nm Pt))

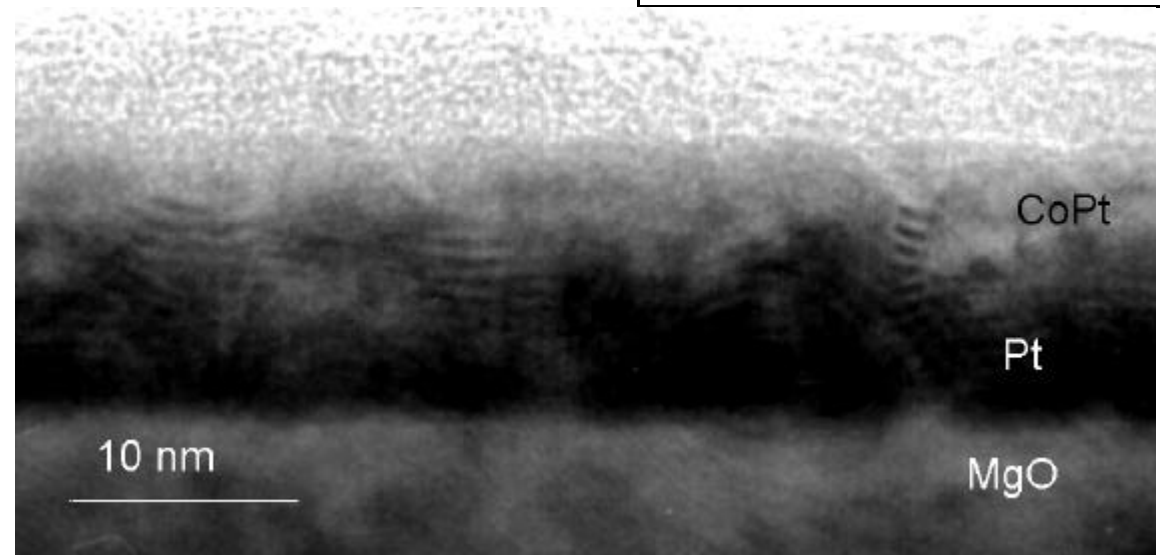
☞ **diffraction X** : longueurs de cohérence parallèles et mosaï cité similaires  
⇒ **croissance** de grains **CoPt [111]** **directement liée** aux grains **Pt[111]**

☞ **microscopie électronique (CoPt  $T_G = 410^\circ\text{C}$   $h \sim 0.4$ )**

- vue plane
- moirés de la vue transverse  
(interférences des diffractions [002] et [111])  
⇒ **grains CoPt [111] colonnaires**

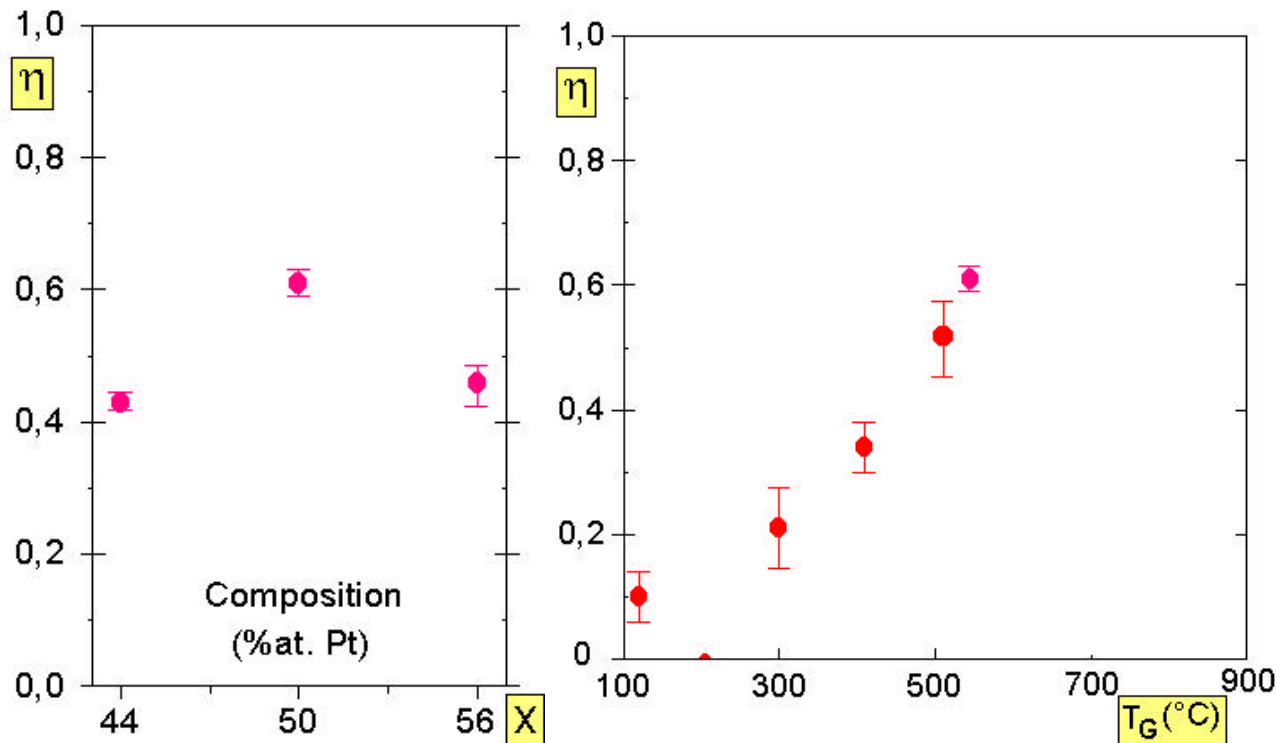


vue plane (champ sombre  $\underline{110}$ )

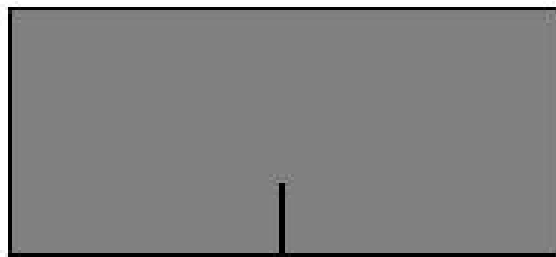
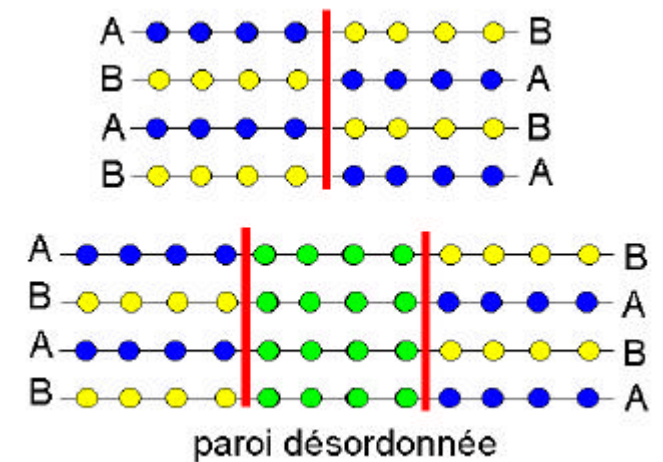


vue transverse

# GRAINS [002] : DEGRE D'ORDRE ET DISTRIBUTION



**degré d'ordre  $\eta$**   
 maximal pour  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$   
 augmente **continûment** avec  $T$



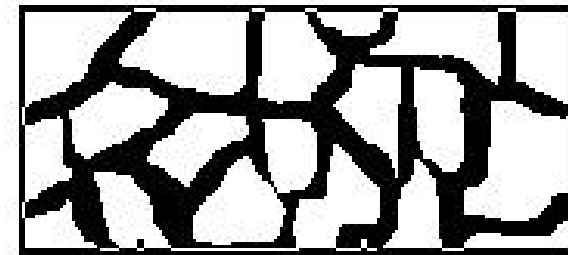
$$\eta = \eta_{app}$$

**Ordre homogène**



$$\eta = 1 \quad \eta = 0$$

**Biphase**



$$\eta = 1 \quad \eta = 0$$

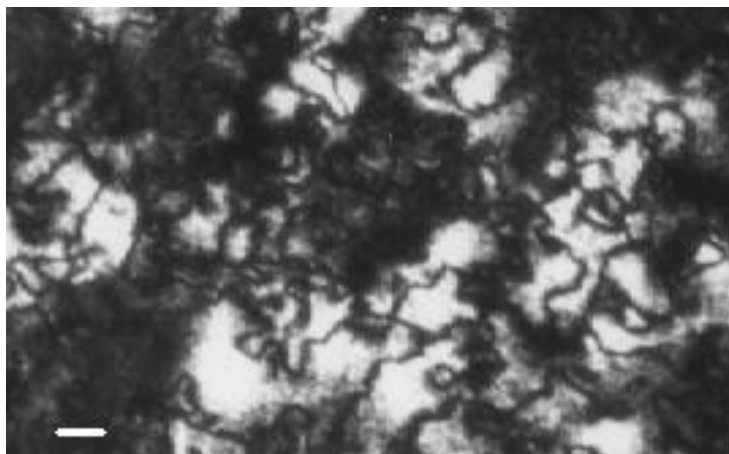
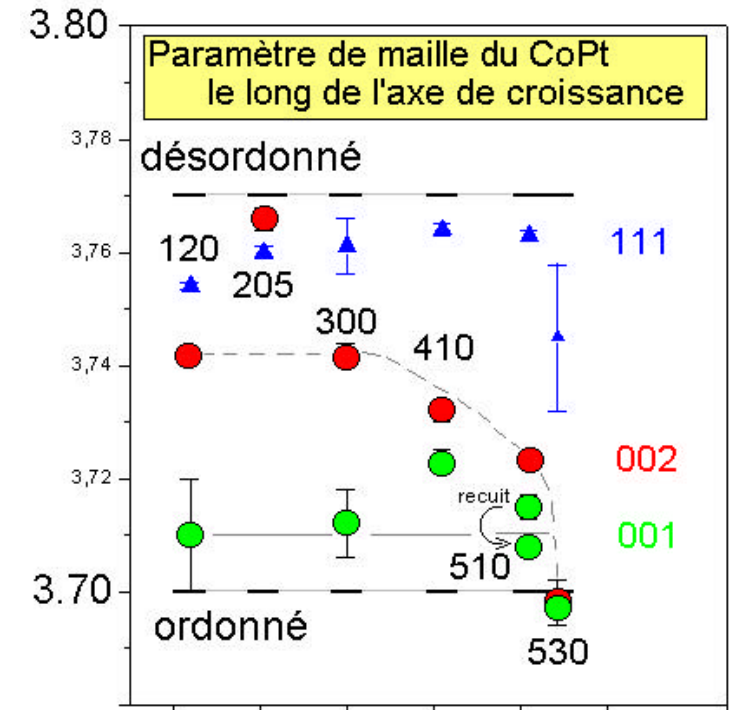
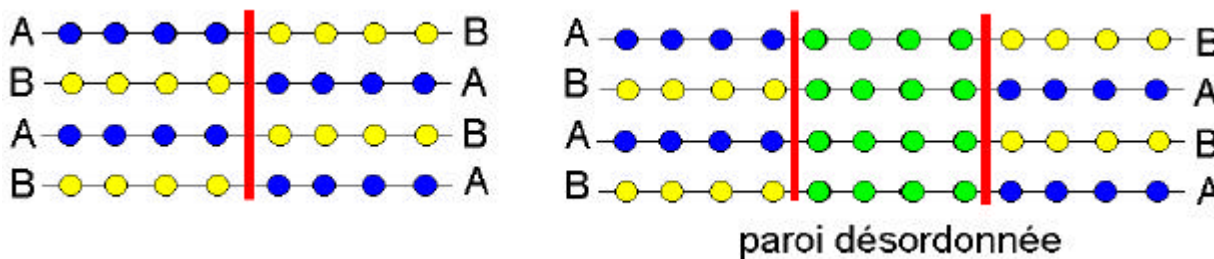
**Désordre sur les parois**

☞ **RX** : le long de l'axe de croissance, **paramètre de maille**

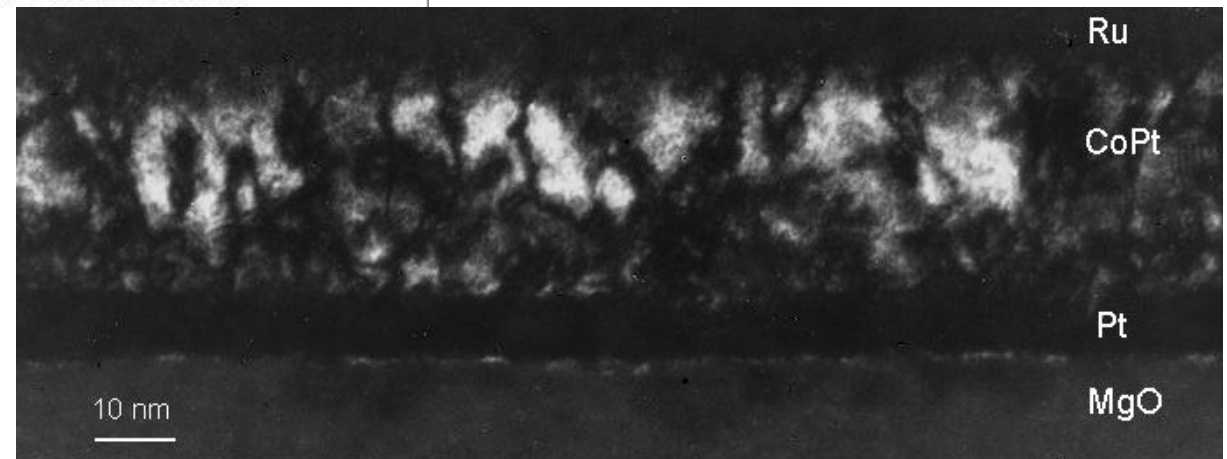
- **moyen** (pic 002) **variable avec  $T_G$**
  - **de la phase ordonnée** (pic 001) **quasi constant**
- ⇒ **ordre non homogène, mélange de phases**  
(mesure d'un paramètre d'ordre apparent)

☞ **Microscopie électronique (CoPt  $T_G = 530^\circ\text{C}$ ,  $h=0.6$ )**  
parois d'antiphase larges séparant les zones ordonnées  
(3 nm ~ 15 plans)

⇒ **parois d'antiphase mouillées par le désordre**



**vue plane** (champ sombre 110)



**vue transverse** champ sombre (100)

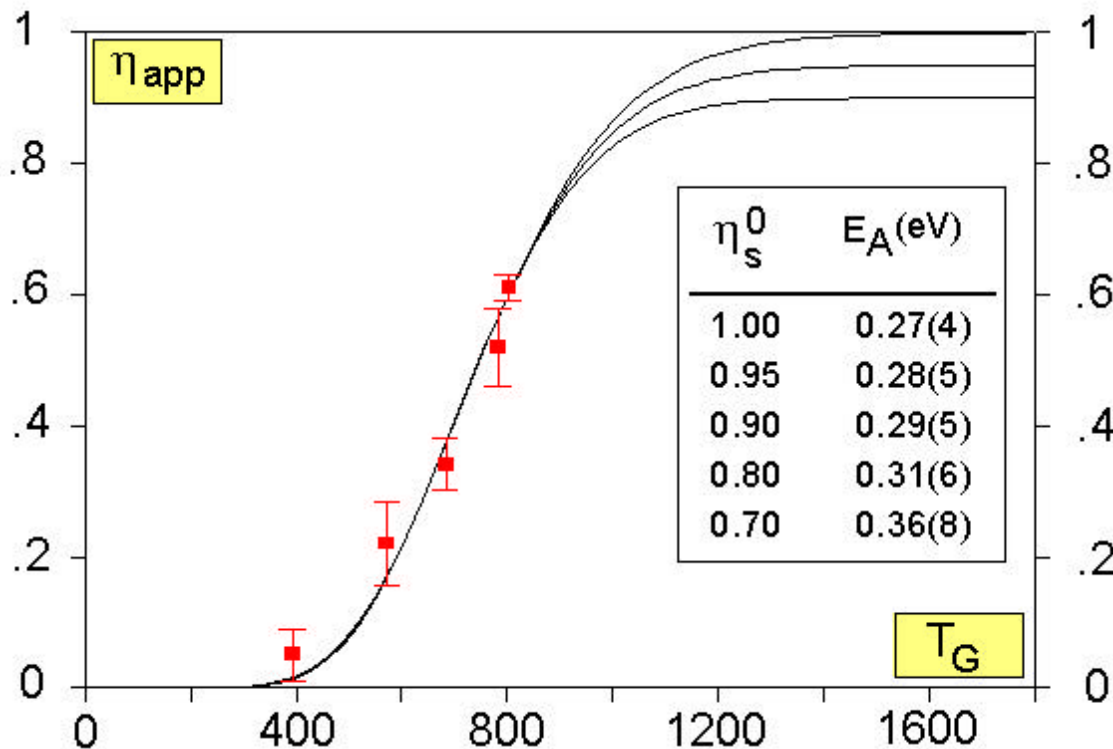
# MODE DE CROISSANCE DE LA PHASE L1<sub>0</sub>

## Simulation de la mise en ordre (thermo-activation)

$$\eta_s(t) = \eta_i + \eta_s^0 (1 - e^{-t/\tau})$$

$$\tau(T_G) = \tau_0 e^{E_A/kT_G}$$

- $\eta_i$  : ordre initial (= 0, dépôt aléatoire)
- $\eta_s^0$  : degré d'ordre à l'équilibre
- $t$  : temps de dépôt
- $\tau$  : temps de relaxation à la température  $T_G$
- $\tau_0$  : facteur pré-exponentiel
- $E_A$  : énergie d'activation



Energie d'activation :

**$E_A = 0.28 (5) \text{ eV}$**

🖱️ **CoPt<sub>3</sub> massif**

• **énergie de migration des lacunes** (diffusion inélastique de neutrons) **1.5 eV**

📖 **énergie d'activation** (thermo-activation) [Dahmani] **3.1 eV**

⇒ **E<sub>A</sub> = 0.28 eV** inférieure à toute énergie de mobilité en volume

🖱️ **couches minces Co<sub>3</sub>Pt, CoPt<sub>3</sub>, Co<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>**

📖 **énergie d'activation** [V. Pierron-Bohnes, M. Maret] **0.3 - 0.5 eV**

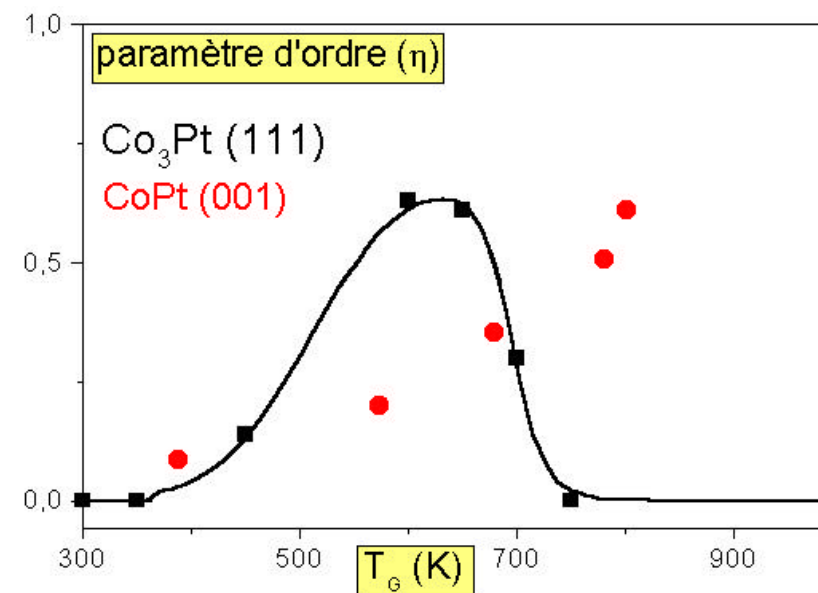
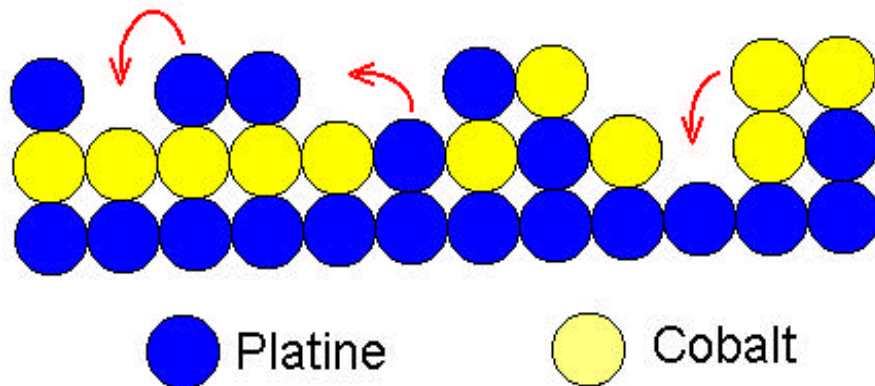
⇒ **processus de diffusion de surface**

📖 **alliages Co-Pt : tendance à la ségrégation en surface du platine**

pour les plans denses [Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois]

⇒ **force motrice de la mise en ordre**

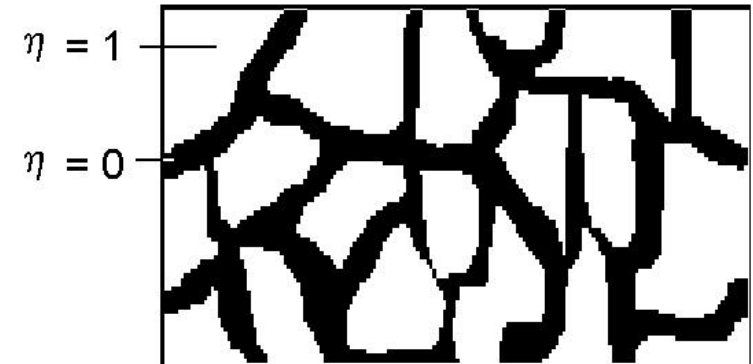
**La diffusion et les interactions de surface favorisent l'apparition et la stabilité de l'ordre de l'alliage sous forme de couches alternées**



## ETUDE STRUCTURALE : BILAN

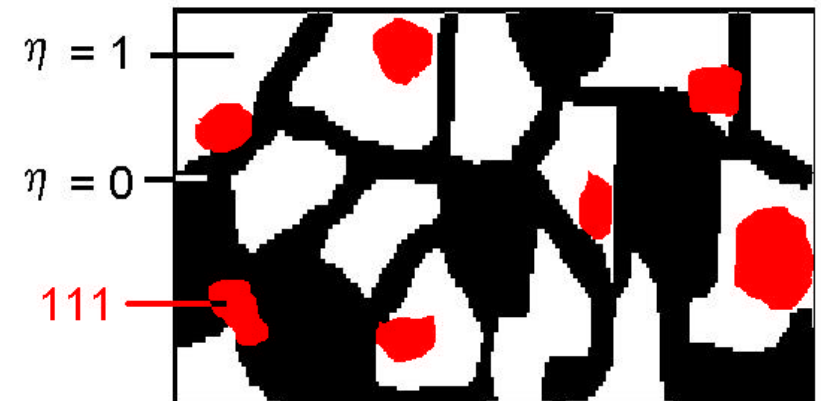
### ☞ couches ~ 100% [002]

- régions [002] ordonnées
- régions [002] désordonnées essentiellement sur les parois d'antiphase



### ☞ couches ~ 75% [002] + 25% [111]

- régions [002] ordonnées
- régions [002] désordonnées sur les parois d'antiphase
- distribution de zones [002] désordonnées
- grains [111] typiquement colonnaires



### ☞ Ordres de grandeurs typiques

régions [002] ordonnées	40 nm
parois d'antiphase	3 nm
grains [111]	15 nm

## ☞ **Magnétométrie à SQUID**

- aimantation en champ parallèle et perpendiculaire au plan de la couche
- ⇒ anisotropie magnétique

## ☞ **Effet Kerr magnéto-optique**

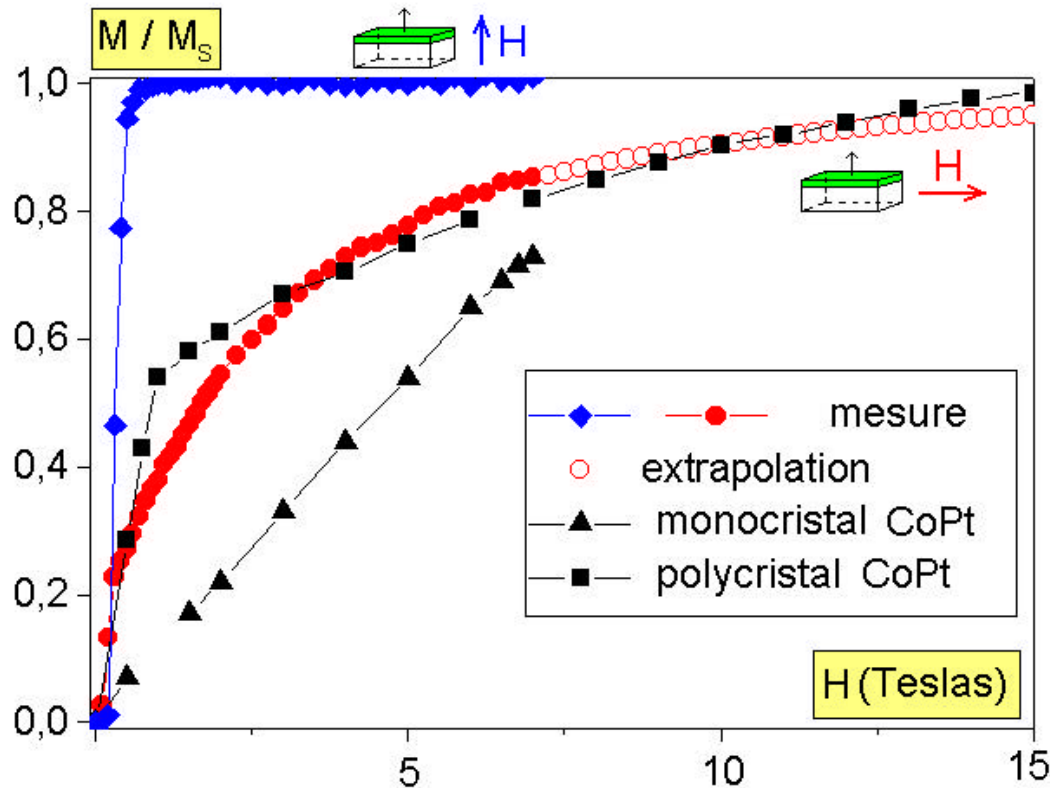
- cycle d'hystérésis
- ⇒ direction de l'aimantation par rapport au plan de la couche
- ⇒ champ coercitif

## ☞ **Microscopie à force magnétique**

- taille des domaines magnétiques

⇒ **Lien entre les propriétés magnétiques et la structure des couches**

# AIMANTATION ET ANISOTROPIE MAGNETIQUE



aimantation à saturation :  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

$x =$	44% at.Pt	$\rightarrow M_s =$	688 emu
	50%		740
	56%		799

aimantation :

- mesure en champ croissant jusqu'à 7 T (extrapolation au delà de 7T)

anisotropie magnétique effective :

Aire entre les courbes  $\Rightarrow$  constante d'anisotropie effective moyenne  $K_{\text{eff}}$

Calcul de la constante d'anisotropie uniaxiale moyenne  $K_u$  en tenant compte du champ démagnétisant :

$$K_u = K_{\text{eff}} + 2\pi M_s^2$$

Calcul de la constante d'anisotropie moyenne des grains [002] :  $K_u^{002}$

$$K_u = A^{002} K_u^{002} + A^{111} K_u^{111}$$

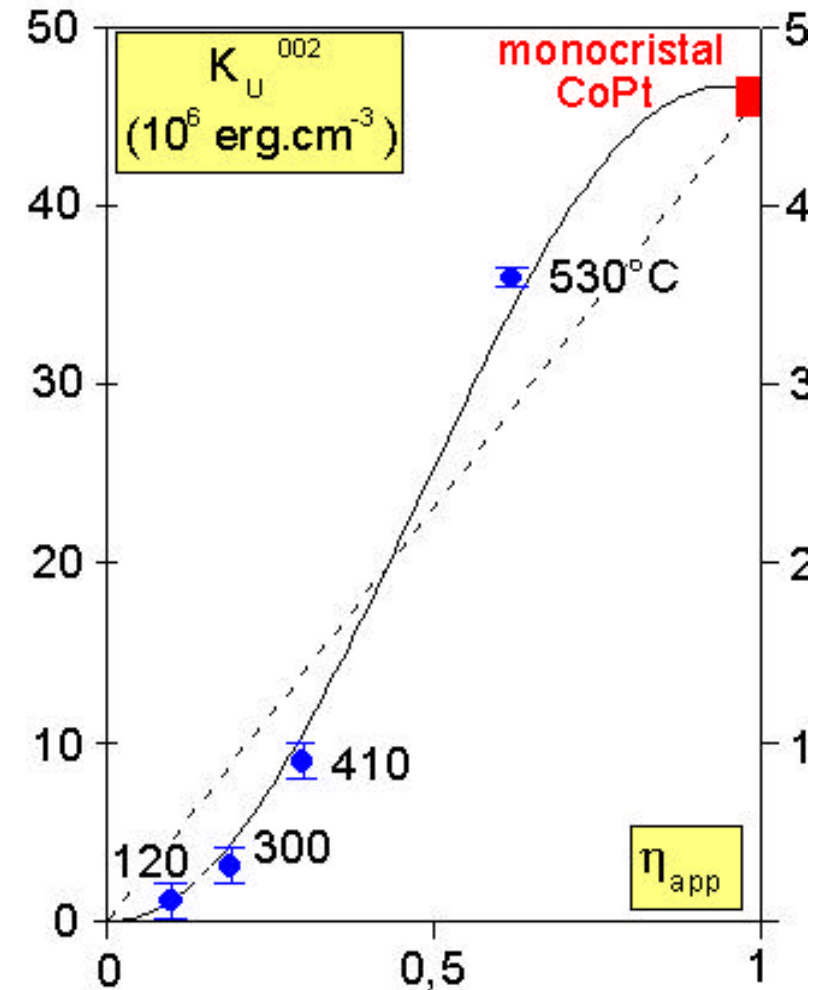
- $A^{002}$  et  $A^{111}$  : proportions de grains [002] et [111] déduites de la diffraction X
- $K_u^{111} \sim 2 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$   
 $K_u(\text{CoPt}, 205^\circ\text{C}) \quad 10 \text{ (5) \%[002]}$

Ⓜ augmentation de  $K_u^{002}$  avec  $h_{\text{app}}$

Ⓜ variation non linéaire :

or variation linéaire  $\leftrightarrow K_u^{002,D} = 0$

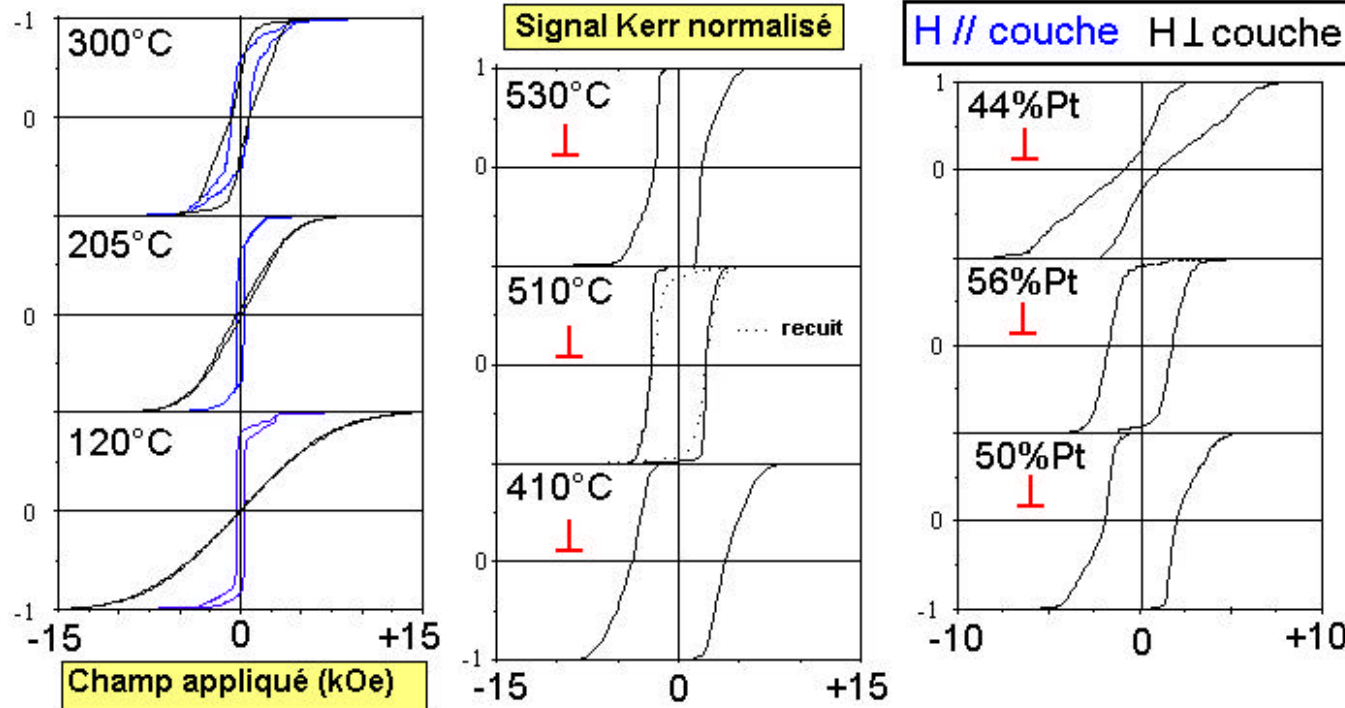
$\Rightarrow$  augmentation de  $K_u^{002,D}$  avec  $T_G$



Importance de l'ordre à longue distance  
 mais aussi de la mise en ordre à courte distance dans la phase désordonnée.

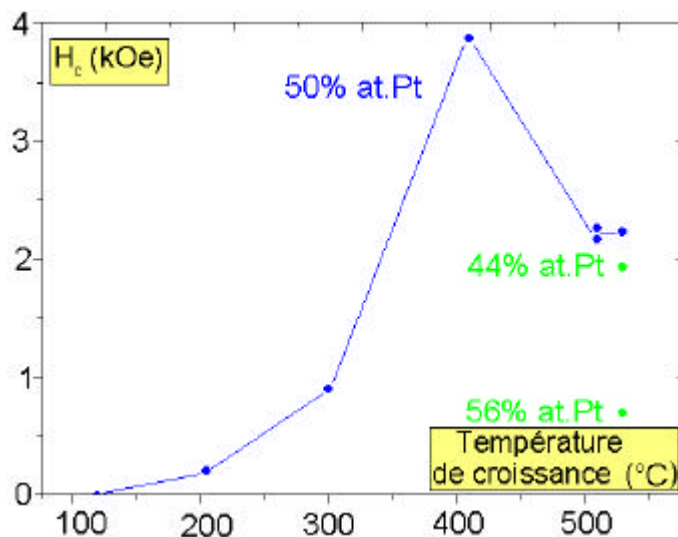
**P obtention d'un matériau à FORTE ANISOTROPIE**

# CYCLE D'HYSTERESIS



**⊥** aimantation perpendiculaire au plan de la couche pour  $T_G > 300^\circ\text{C}$

**⊥** fort couplage des domaines



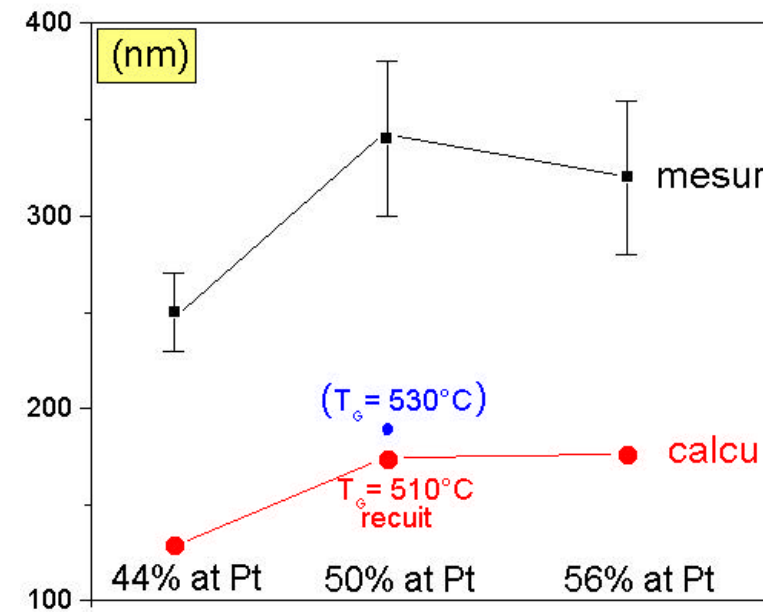
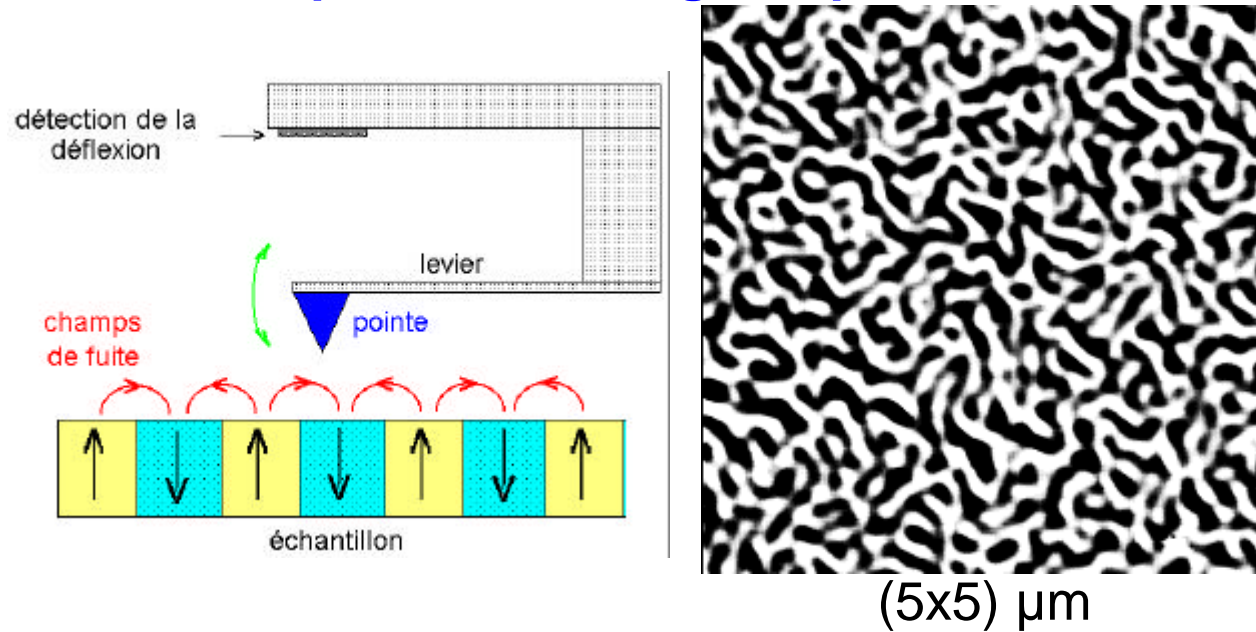
## coercivité

- maximale pour la couche CoPt déposé à  $410^\circ\text{C}$
- sensible à la composition
- variable avec la température de croissance pour CoPt

à partir de maintenant : échantillons à aimantation perpendiculaire ( $T_G \geq 400^\circ\text{C}$ )

# TAILLE DES DOMAINES MAGNETIQUES

## microscopie à force magnétique



## modèle de Kooy et Enz \*

$$d^2 = 2\pi^2 h \sigma_p \frac{1 + \sqrt{\mu}}{16M_s^2 \varepsilon} \quad \text{où } \sigma_p = 4\sqrt{A.K} \quad \Rightarrow$$

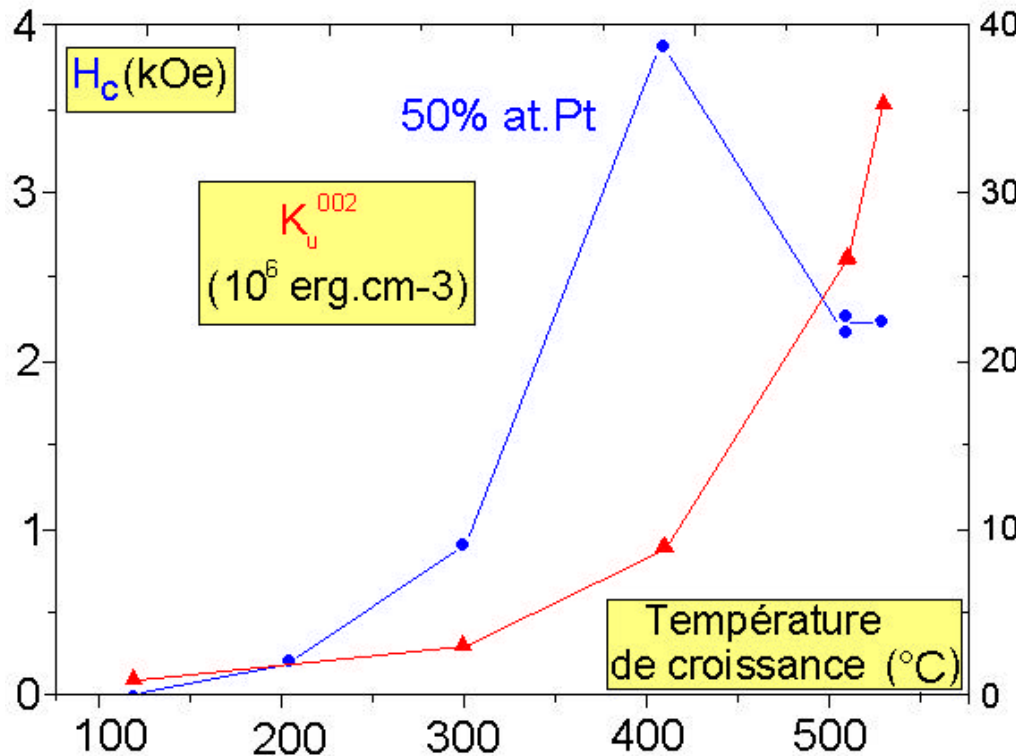
$$d^2 \propto \frac{\sqrt{K}}{M_s^2}$$

- P** facteur 2 entre mesure et calcul dans le modèle de Kooy et Enz
- P** taille des domaines plus petite pour alliage sous-stoechiométrie en Pt

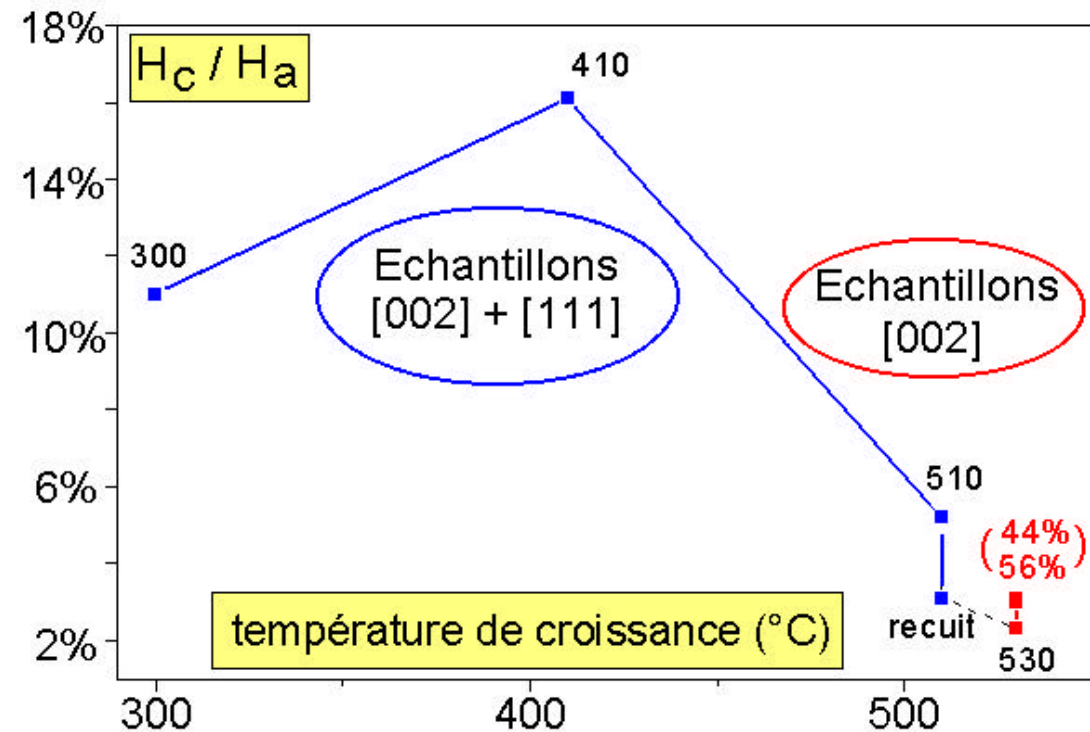
\* [C.Kooy et U.Enz, Philips Res. Repts 15 7 (1960) ]

# DISCUSSION DE LA COERCIVITE

## anisotropie et coercivité



## Champ d'anisotropie : $H_a = 2K_u^{002} / M_s$



- $(H_c / H_a)$  • faible pour échantillons déposés à haute température (~100%  $[002]$ )
  - élevé pour échantillons équiatomiques déposés entre 300 et 510 $^\circ\text{C}$  (~25%  $[111]$ )
- $\Rightarrow$  l'état d'ordre n'est pas seul déterminant de la coercivité, **importance des inclusions**

$\Rightarrow$  **Coercivité** pourrait être fonction de la **taille** et de la **fraction volumique des inclusions magnétiquement douces**  $[111]$  (modèle de Néel)

## CONCLUSION COUCHES MINCES CoPt

- **texture des couches**

très dépendante de la **qualité de la couche tampon**

⇒ **épaisseur minimale de Pt : 10 nm (pour  $T_G = 700^\circ\text{C}$ )**

- **anisotropie**

croissante avec le degré d'**ordre à longue distance** et sensible à la **mise en ordre à courte distance des grains [002] désordonnés**

importance des effets de surface et **mise en ordre lors du dépôt**

⇒ **composition 50-50** optimale pour mise en ordre satisfaisante

⇒ **température de dépôt du CoPt supérieure à  $500^\circ\text{C}$**

- **taille des domaines magnétiques**

sensible à l'**anisotropie** et à la valeur de l'**aimantation à saturation**

⇒ **composition sous stoechiométrique en Pt favorable à leur diminution**

- **coercivité**

sensible à la taille et à la fraction volumique des grains [111]  
(inclusions magnétiquement plus douces)

## PERSPECTIVES

### 🖱️ **amélioration des couches CoPt L1<sub>0</sub>**

- préciser les conditions d'obtention d'une **couche tampon** de platine **lisse** (température de croissance, épaisseur minimale, couche d'amorçage)
- déterminer l'**épaisseur idéale des couches d'alliages**  
≥ 50 nm ↔ durée de dépôt plus longue ⇒ meilleure mise en ordre

### 🖱️ **optimisation des propriétés magnétiques**

- **diminuer la taille des domaines magnétiques** :  
composition sous-stoechiométrique en platine  
nanostructures par irradiation
- **augmenter la coercivité**  
maîtriser les inclusions
- **diminuer la température de Curie** : alliages de type Co<sub>40</sub>Ni<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub>Pt<sub>50</sub>  
T<sub>c</sub> = 800K pour CoPt mais 0 K pour NiPt  
⇒ substitution de 5% de Co par du Ni  
(ajout de Fe pour compenser la perte d'anisotropie)

## COLLABORATIONS

- 🖱 **Préparation des échantillons**  
Jacek Arabski et Wilfried Grange
- 🖱 **Rayons X (LURE, ligne W22)**  
Jean-Pierre Lauriat et Eric Elkaï m
- 🖱 **Microscopie électronique en transmission :**  
Corinne Uhlaq-Bouillet et Véronique Pierron-Bohnes
- 🖱 **Effet Kerr magnéto-optique**  
Eric Beaurepaire et Guillaume Garreau
- 🖱 **Magnétométrie à SQUID (Lab. Physique des Matériaux, Nancy)**  
Christine Bellouard et Philippe Mangin
- 🖱 **Microscopie à force magnétique**  
Yves Henry et Victor DaCosta
- 🖱 **Diffusion diffuse de neutrons (Laboratoire Léon Brillouin, Saclay)**  
René Caudron, Brigitte Beuneu et Emmanuel Kentzinger
- 🖱 **Diffusion inélastique de neutrons (Laboratoire Léon Brillouin, Saclay)**  
Bernard Hennion et Emmanuel Kentzinger.