

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'ORDRE A COURTE DISTANCE DANS LE SYSTEME COBALT/FER :DE L'ALLIAGE MASSIF A LA MULTICOUCHE

Jean-Philippe Jay

▶ **To cite this version:**

Jean-Philippe Jay. ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'ORDRE A COURTE DISTANCE DANS LE SYSTEME COBALT/FER :DE L'ALLIAGE MASSIF A LA MULTICOUCHE. Matière Condensée [cond-mat]. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 1995. Français. NNT : . tel-00003414

HAL Id: tel-00003414

https://theses.hal.science/tel-00003414

Submitted on 24 Sep 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
(Strasbourg I)

Spécialité:

PHYSIQUE DU SOLIDE

Par

Jean-Philippe JAY

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'ORDRE A COURTE DISTANCE DANS LE SYSTEME COBALT/FER : DE L'ALLIAGE MASSIF A LA MULTICOUCHE

Soutenue le 27 septembre 1995 devant la Commission d'Examen

MM.	**C. BERTHIER**	Président - Rapporteur externe
	D. RAOUX	Rapporteur externe
Mme	**M.C. CADEVILLE**	Rapporteur interne
MM.	**F. GAUTIER**	Examinateur
	P. PANISSOD	Directeur de Thèse
	G. LANGOUCHE	Invité

RESUME

Un spectre RMN reflète la distribution des probabilités d'occurrence des divers environnements locaux autour du noyau sondé et permet donc une analyse fine de l'ordre à courte distance. Dans ce mémoire nous présentons une telle étude pour le système cobalt/fer sous forme d'alliages massifs, d'alliages en couches minces et de multicouches.

L'analyse détaillée des spectres d'échantillons massifs de référence a permis d'affiner la connaissance de l'ordre à courte distance grâce à des simulations Monte Carlo.

L'étude d'alliages co-déposés en couche mince sous ultravide, montre que la limite de stabilité de la phase cubique centrée (cc) est repoussée jusqu'à 90% de cobalt, alors que, dans le massif, celle-ci est 75%. L'existence de phases ordonnées inédites, mais théoriquement prévues, a été observée. Ces structures, également présentes dans des composites métal-spinelle préparés par chimie douce à basse température, ont été reproduites par simulation. Cet ordre à courte distance particulier est lié aux méthodes de préparation et aux faibles températures de dépôt : les atomes trouvent ainsi leur position la plus favorable selon des critères d'énergies de surface.

L'analyse des multicouches montre que 20 Å est la limite de stabilité de la phase métastable cc du cobalt. Cependant seuls 6 Å forment des plans continus purs, 5 Å se trouvent sous forme d'amas au milieu d'un alliage cubique centré, le reste est dans un alliage cc assez homogène $Co_{75\%}Fe_{25\%}$.

L'une des conclusions de cette étude est que l'extension de la stabilisation de la phase cc au-delà de la limite de 75% qui correspond dans le massif à l'apparition de la phase cubique faces centrées, se fait grâce au mélange d'un alliage cc à 75% de cobalt et de grains de cobalt cc pur. Cette concentration de 75% apparaît donc comme une limite commune au mélange cobalt/fer en phase cc pour l'ensemble des systèmes étudiés.

ABSTRACT

An NMR spectrum reflects the configuration environment probabilities around the probed nucleus, the technique is thus powerful for detailed analysis of the short range order and has been applied to the cobalt/iron system. Bulk alloys, thin film alloys and multilayers studies are presented in this work.

Detailed bulk sample analysis allowed refinement of the short range order knowledge in bulk alloys using Monte Carlo simulations.

Thin film alloys study shows that the body cubic centred (bcc) concentration limit is shifted up to 90% cobalt, whereas in bulk alloys, the face cubic centred phase appears above 75%. New ordered structures are also observed. These phases, theoretically predicted, are also visible in metal-spinel composites made at low temperature by soft chemical methods. These ordered phases could be reproduced using Monte Carlo simulations. This particular short range order is connected to the preparation methods and to the low deposition temperature : atoms can find their most favourable position according to surface energies criteria.

Multilayers analysis have shown that 20 Å is the limit thickness for metastable bcc cobalt. However, only 6 Å build up continuous pure cobalt planes, 5 Å are clustered in mixed planes and the rest is contained in a rather homogeneous $Co_{75\%}Fe_{25\%}$ bcc alloy.

One main conclusion of this study is that the stabilisation extension of the bcc phase beyond the 75% limit which corresponds in bulk alloys to the appearance of the face cubic centred phase, is realised through the mixture of bcc $Co_{75\%}Fe_{25\%}$ alloy and pure bcc cobalt. This 75% concentration seems a common limit for the cobalt iron system in the bcc phase.

SOMMAIRE

CHAPITRE I: INTRODUCTION 1

CHAPITRE II: RMN PRINCIPES ET METHODOLOGIE.....7

1- INTRODUCTION.....9

2- CHAMP HYPERFIN 11

3- MOUVEMENT D'UN SPIN DANS UN CHAMP MAGNETIQUE 12

3-1 Equations du mouvement..... 12

3-2 RMN pulsée..... 13
3-2-1 Réponse à un pulse 14
3-2-2 Réponse à une séquence de deux pulses 15
3-2-3 Influence de la relaxation - Durée des pulses..... 18

4- RMN EN CHAMP NUL DANS LES FERROMAGNETIQUES.....19

4-1 Coefficient d'augmentation..... 19
4-1-1 Expression du coefficient d'augmentation 19
4-1-2 Distribution du coefficient d'augmentation..... 21
4-1-2-1 Sources de la distribution 21
4-1-2-2 Calcul de la fonction de distribution..... 23

4-2 Réponse RMN en fonction de l'intensite de l'induction radio-fréquence..... 24

4-3 Détermination experimentale du champ radio-fréquence optimum..... 28

5- MONTAGE EXPERIMENTAL 30

6- METHODOLOGIE.....32

6-1 Nécessité des réferences..... 32

6-2 Analyse des spectres RMN d'échantillons références..... 32
6-2-1 Alliages dilués..... 32
6-2-2 Alliages concentrés..... 33

6-3 Limites de l'utilisation de références..... 35

CHAPITRE III: ALLIAGES MASIFS
Attribution fréquence - configuration locale 37

1- INTRODUCTION.....39

2- MODELE DE CHAMP HYPERFIN 44

2-1 Observations 44

2-2- Modèle 49

2-3 Ajustement des spectres expérimentaux..... 52

3 COHERENCE DU MODELE DE CHAMP HYPERFIN 53

3-1 Introduction 53

3-2 Alliages bruts de trempe..... 56

3-3 Alliages ordonnés..... 58

4- ANALYSE QUANTITATIVE - ETUDE STRUCTURALE DES ECHANTILLONS ORDONNES.....62

4-1 Introduction 62

4-2 Influences respectives des énergies d'ordre entre deuxièmes et troisièmes voisins..... 63

4-3 Simulations Monte Carlo: influence de J_{II}/J_1 64

4-4 Influence de légères variations de concentration 67

4-5 Influence de la température de recuit 67

4-6 Simulations avec un jeu commun d'énergies d'ordre J_i, pour C_{Fe}=30, 40, 50% 72

4-7 Arrangements atomiques les plus probables des atomes de cobalt et de fer 80

5- CINETIQUE DE LA MISE EN ORDRE.....82

6- CONCLUSION 86

ANNEXE I.....88

Description du programme de simulation Monte Carlo

ANNEXE II.....90

Relation entre la température critique et les énergies d'ordre dans le cadre de l'approximation de Bragg-Williams

CHAPITRE IV: ALLIAGES EN COUCHES MINCES.....91

1- INTRODUCTION.....93

2- ECHANTILLONS ETUDIES.....93

3- ANALYSE QUALITATIVE.....94

3-1 Série à différentes concentrations de fer..... 94
3-1-1 Limite de stabilité de la phase cubique centrée..... 94
3-1-2 Analyse qualitative de l'ordre à courte distance dans les alliages cubiques centrés 98

3-2 Série à différentes températures de croissance.....101

3-3 Influence du substrat et de son orientation 104

4- ANALYSE QUANTITATIVE.....105

4-1 Introduction 105

4-2 Premier modèle.....108
4-2-1 Présentation du modèle.....108
4-2-2 Adaptation du modèle parfait.....108
4-2-3 Résultats.....110

4-3 Second modèle.....115
4-3-1 Introduction.....115
4-3-2 Composé ordonné à 25% de fer.....117
4-3-3 Etude à la concentration C_{Fe}=25% 123
4-3-4 Etude à la concentration C_{Fe}=14% 126
4-3-5 Etude à la concentration C_{Fe}=40% 130

4-4 Conclusion.....133

5- CONCLUSION - DISCUSSION.....134

CHAPITRE V: COMPOSITES METAL SPINELLE.....137

1- INTRODUCTION.....139

2 ANALYSES DES SPECTRES RMN.....140

2-1 Composite non recuit 140

2-1 Recuits sous air 142

2-2 Recuits sous vide 146

3- CONCLUSION 150

CHAPITRE VI: MULTICOUCHES.....151

1 INTRODUCTION.....153

2- PREPARATION DES ECHANTILLONS.....153

3- RESULTATS QUALITATIFS.....154

3-1 Diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante (RHEED).....154

3-2 Multicouches à épaisseur constante de fer.....154

3-2 Multicouches à épaisseur constante de cobalt.....156

4- RESULTATS QUANTITATIFS.....158

4-1 Influence de l'environnement en fer sur le champ hyperfin du cobalt.....158

4-2 Conséquence directe sur la structure des interfaces.....159

4-3 Modèle quantitatif pour la série (110).....161

4-4 Série sur MgO(100).....170

5- MULTICOUCHES COBALT/CUIVRE DOPEES A L'INTERFACE PAR UNE FINE COUCHE DE FER.....172

5-1 Introduction.....172

5-2 Echantillons étudiés.....172

5-3 Analyse des spectres RMN.....172

6- CONCLUSIONS.....176

CHAPITRE VII: CONCLUSION.....179

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....185

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été préparée au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Métalliques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Je remercie Monsieur le Professeur Gautier, directeur de l'Institut et Monsieur Parlebas, responsable du GEMME, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je remercie Madame M.C. Cadeville, Messieurs C. Berthier et D. Raoux, Directeurs de Recherches au CNRS, pour l'honneur qu'ils me font de s'être intéressés à ce travail et d'avoir accepté d'en être les rapporteurs. Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Gautier qui a bien voulu participer au jury de cette thèse ainsi qu'à Monsieur le Professeur G. Langouche qui a accepté d'y prendre part en qualité d'invité.

Mes remerciements les plus sincères vont à Monsieur P. Panissod qui a dirigé mes travaux. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués et pour les nombreuses discussions que nous avons eues pendant ces trois ans.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Monsieur M. Wójcik, de l'Académie des Sciences de Varsovie, qui a collaboré pour une grande part à ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon plaisir d'avoir travaillé avec lui. Je remercie également Madame E. Jedryka d'avoir pris part à ce travail.
Que J. Dekoster, de l'Université Catholique de Leuven, soit remercié pour m'avoir fourni les nombreux échantillons d'alliages et de multicouches préparés par épitaxie par jet moléculaire. Ma gratitude va également à Monsieur G. Schmerber qui n'a pas ménagé son temps pour préparer les alliages massifs, effectuer les très nombreux recuits et les expériences de diffraction des rayons X.

Je remercie également C. Mény, pour la gentillesse qu'il a eue de m'avoir initié au bonheur de la RMN, pour ses encouragements constants et pour les discussions enrichissantes que nous avons eues.
Je remercie chaleureusement D. Stoeffler qui m'a permis d'économiser de nombreuses et précieuses heures de simulations sur ordinateur.
Mes remerciements s'adressent également à Madame G. Pourroy et à A. Malats i Riera pour leur coopération dans l'étude des composites.

Mes plus vifs remerciements s'adressent aussi à Monsieur G. Wurtz qui a toujours réussi à me pourvoir en hélium liquide. Que les autres membres du Groupe, en particulier tous les "thésards" soit remerciés pour leur sympathie et pour la bonne ambiance qu'ils contribuent à créer au sein du "labo".

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Depuis les progrès réalisés il y a une quinzaine d'années dans le domaine de l'ultravide, la préparation de phases cristallographiques métastables ou contraintes a suscité un grand intérêt [Pri 91], [Cad 94]. On peut en effet stabiliser dans des couches minces ou des multicouches des phases qui ne sont que difficilement accessibles dans le massif (hautes températures et pressions), c'est ainsi que le fer, de structure cubique centrée à température et pression ambiantes, a pu être stabilisé en phase cubique faces centrées ou hexagonale compacte [Pes 87], [Mau 89]. En outre, la possibilité de stabiliser des phases qui n'existent pas dans le massif offre un champ de recherches passionnant.

Les faibles températures de dépôts généralement utilisées autorisent une mobilité des atomes en surface suffisamment importante pour que ceux-ci trouvent leur position la plus favorable en fonction des énergies de surface mais sont suffisamment faibles pour que les échanges ultérieurs dans le coeur des couches soient rares. Ces phases sont donc inaccessibles par des techniques de préparation plus conventionnelles dans lesquelles la mobilité atomique est bloquée par des raisons de cinétique.

Cette mobilité de surface permet donc d'accéder éventuellement à des phases ordonnées qui ne sont pas observables dans les alliages massifs et qui peuvent présenter des propriétés magnétiques intéressantes telles que l'anisotropie magnétique pour des applications magnéto-optiques: c'est ainsi le cas du système cobalt/platine dans lequel une phase hexagonale ordonnée Co_3Pt a été synthétisée [Har 93], [Mar 95].

L'intérêt fondamental de ces recherches est de comprendre la stabilité de ces phases et d'en étudier les propriétés. L'un des sujets les plus intéressants est de savoir quelle structure cristalline émergera de la croissance sur tel ou tel substrat à telle ou telle température de croissance.

Parmi ces nouvelles phases, celles que l'on peut espérer stabiliser dans des métaux magnétiques sont particulièrement étudiées car leurs propriétés magnétiques dépendent fortement de la structure [Gau 90], [Stoe 92]. C'est par exemple le cas du fer qui, selon les structures, peut être ferromagnétique, antiferromagnétique ou non magnétique [Pri 91]. Le magnétisme de ces phases peut se révéler riche en propriétés nouvelles telles que l'apparition

ou la modification du moment magnétique. La nature bidimensionnelle de films ultra-minces permet également d'étudier les effets de surface et d'interface sur le magnétisme.

La phase cubique centrée du cobalt apparaît comme un exemple particulièrement intéressant de phase métastable. Bien que non présente dans le diagramme de phase, cette phase métastable a été prédite théoriquement [Bag 83], [Mor 86]. Les calculs de structure électronique montrent que le cobalt cubique centré possède une structure de bande particulière ne contenant que peu d'états de spin majoritaires vides [Bag 83], [Lee 86], [Pri 85b].

La première tentative de fabrication de cobalt cubique centré a été réalisée par Prinz [Pri 85a], sur un substrat de GaAs (110), même s'il est suspecté que le cobalt contenait une quantité non négligeable de gallium ou d'arsenic. L'étude sur GaAs a été ensuite reprise par Y.U. Idzerda [Idz 89], [Idz 90] et a montré la stabilisation de la phase cubique centrée par EXAFS.

L'étude détaillée de films ultra-minces de cobalt sur la face (100) d'un monocristal de chrome a été faite par F. Scheurer [Sch 91], [Sch 92], [Sch 93]. Le cobalt ainsi déposé adopterait la structure cubique centrée du chrome jusqu'à une épaisseur d'une vingtaine de couches.

Le faible désaccord de maille entre le paramètre du fer cubique centré et celui du cobalt cubique centré déduit par extrapolation des paramètres des alliages CoFe [Pri 85a], [Ell 41], laissait espérer l'épitaxie possible du cobalt cubique centré sur le fer, c'est ce qui a été observé pour la première fois par Li et Tonner [Li 89].
La phase cubique centrée du cobalt a ensuite été confirmée dans des multicouches cobalt/fer préparées par pulvérisation [Hou 91], [Boh 92].
Des multicouches cobalt/fer préparées par épitaxie par jet moléculaire ont également permis de stabiliser la phase cubique centrée du cobalt [Dek 93]. L'épaisseur sur laquelle cette phase peut être maintenue est d'ailleurs très proche de celle obtenue par pulvérisation (une dizaine de couches atomiques).
Le fer s'est donc révélé être un bon candidat pour l'épitaxie du cobalt cubique centré. De plus le système cobalt/fer est encore très étudié pour ses propriétés magnétiques. En effet, ce système est technologiquement important car il est possible d'obtenir de grandes gammes de moments à saturation, d'anisotropies magnétocristallines, de perméabilité et d'effet Kerr en modifiant la concentration de l'alliage [Gut 92], [Chi 80], [Bar 69].

Dans ce contexte, nous nous proposons d'exposer dans ce mémoire de thèse, les résultats obtenus lors de l'étude du système cobalt/fer réalisée grâce à la technique de résonance magnétique nucléaire (RMN) du noyau de cobalt. La RMN est sensible à l'ordre local (nombre et nature des atomes autour du noyau résonant, distances et symétrie de site),

elle permet donc une étude très détaillée de l'ordre à courte distance et de la morphologie des interfaces dans les multicouches. Les informations ainsi obtenues sont complémentaires de celles déduites des techniques de diffraction qui renseignent sur des échelles de grandeur plus importantes (ordre à longue distance). La RMN est l'une des seules techniques qui permette une étude des interfaces enfouies car les autres techniques de caractérisation ne renseignent que sur la surface en cours de construction, non encore recouverte.

L'intérêt de la RMN dans l'étude de la nanostructure de multicouches a été montré par C. Mény [Mén] ainsi que par les études de De Gronkel [Gro] et de Le Dang [Dan]. Ces études ainsi que celles de Inomata [Ino 93], Yasuoka [Yas 94], ont pu montrer les corrélations entre structures et propriétés de transport (magnétorésistance).

La motivation de l'étude du système cobalt/fer a été de (i) mieux comprendre la stabilité de la phase cubique centrée du cobalt, (ii) étudier la nature des phases pouvant se présenter dans des échantillons préparés par co-évaporation et dépôt à basse température, (iii) préciser la nanostructure de l'interface entre cobalt et fer dans les multicouches. De plus et dans ce but, l'étude d'alliages massifs désordonnés et ordonnés s'est avérée indispensable, ces composés ont ainsi servi de références.

Ce mémoire est donc organisé de la manière suivante:

Dans le chapitre II qui suit immédiatement cette introduction, nous rappelons les principes et les particularités de la RMN en champ nul et présentons la méthodologie nécessaire à une étude structurale par RMN.

Le chapitre III explique en détail la méthodologie utilisée dans le cas particulier du système cobalt/fer avec l'étude pour référence d'alliages massifs. Ce chapitre fait également l'objet d'une analyse détaillée de l'ordre à courte distance présenté par ces alliages massifs. Pour cela, l'ordre à courte distance observé expérimentalement est comparé à celui prédit par des simulations de type Monte Carlo que nous avons menées.

Au chapitre IV, nous présentons les résultats obtenus sur des alliages co-déposés en couches minces. Nous montrerons que les conditions de dépôt favorisent l'apparition de phases ordonnées inédites mais théoriquement prévues.

Le chapitre V est consacré à l'étude de composites métal-spinelle préparés par chimie douce dont la partie métallique s'est révélée très semblable aux alliages co-déposés.

Dans le chapitre VI, nous présentons l'étude de la structure de l'interface entre cobalt et fer dans les multicouches cobalt/fer et précisons l'origine de la surstabilisation observée de la

phase cubique centrée dans les super-réseaux par rapport à la couche libre de cobalt déposée sur le fer.

Enfin, le chapitre VII présente les principales conclusions de ce travail et en donne les perspectives possibles.

CHAPITRE II

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

PRINCIPES ET METHODOLOGIE

1- INTRODUCTION

La technique expérimentale utilisée dans le cadre de cette thèse est la Résonance Magnétique Nucléaire. La RMN couvre des domaines d'applications très variés, physique et chimie de la matière condensée, analyse chimique et biologique, imagerie médicale.

Le principe de base est l'absorption résonante d'un photon qui permet la transition entre niveaux d'énergies nucléaires adjacents dont la dégénérescence est levée par un champ magnétique (effet Zeeman) [Abr 61], [Sli 80]. La fréquence de résonance est reliée simplement au champ magnétique vu par les noyaux. Ce champ magnétique dépend de la symétrie et de la nature de l'environnement local du noyau sondé. La forme d'un spectre donne des informations sur la symétrie locale, le gradient de champ électrique, l'anisotropie magnétique locale [Dan 93], [Alp 93], [Alp 94], [Gro 94]. Les positions des raies du spectre renseignent sur le magnétisme local (dans notre cas particulier de RMN en champ nul dans des matériaux métalliques, il s'agit du moment et de la susceptibilité atomique), le nombre et la nature des voisins du noyau résonant. L'intensité d'une raie permet de quantifier la probabilité d'occurrence d'une configuration atomique donnée ou la proportion d'une phase cristallographique.

La position, l'intensité et la forme des raies d'un spectre de RMN permettent donc d'accéder à de nombreuses informations.

Les phénomènes de relaxation, l'étude des temps de relaxation spin/réseau et spin/spin permettent d'atteindre la susceptibilité électronique, la densité locale d'états, les fluctuations de spin électronique ou bien encore la mobilité atomique et la diffusion, la cohérence structurale.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux informations structurales que permet d'atteindre la RMN afin de faire une étude détaillée de l'ordre chimique à courte distance. C'est la RMN du ^{59}Co qui a été utilisée dans ce travail, le cobalt est en effet un noyau particulièrement bien adapté à cette technique.

Nous pourrons ainsi atteindre des informations sur les différentes phases présentes dans le système cobalt fer étudié, ainsi que l'arrangement atomique local autour du cobalt.

Il est également possible de préciser les contraintes mécaniques existant notamment dans les structures artificielles multicouches [Gro 93], [Gro 91a], [Gro 91b].

La RMN est une technique d'investigation structurale complémentaire des techniques de diffraction des rayons X ou des électrons et de la microscopie qui donnent des informations sur l'ordre à longue distance. La RMN, quant à elle, permet de sonder l'ordre à courte distance puisque le champ hyperfin (le champ magnétique vu par les noyaux) est sensible à l'environnement des premières couches de voisins. En terme de distance sondée et de sélectivité, la RMN peut être comparée à l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure); bien que ne donnant pas d'information sur les distances atomiques, la RMN renseigne de façon très détaillée sur les configurations atomiques locales. Un spectre RMN peut en effet être considéré comme un histogramme d'ordre à courte distance (distribution des probabilités de configuration) reflétant la structure atomique locale. La RMN est donc particulièrement précieuse chaque fois que la symétrie de translation est absente, rendant difficile l'utilisation des techniques de diffraction. La RMN est d'autant plus utile qu'elle permet dans les structures artificielles, de sonder les couches une fois recouvertes et de caractériser ainsi les interfaces enfouies alors que la plupart des autres techniques utilisées en cours de préparation ne renseignent que sur la surface libre non encore recouverte (RHEED, LEED…). Or la structure des couches une fois recouvertes peut être notablement différente de celle qu'on observe sur une surface libre. On verra par exemple, l'influence de la couche de recouvrement dans les multicouches cobalt/fer.

Dans les matériaux magnétiques, comme c'est le cas des matériaux que nous avons caractérisés, deux techniques de mesures sont possibles. La première est la RMN en champ nul, c'est celle que nous avons utilisée. Le champ magnétique vu par les noyaux n'est alors que le champ magnétique intrinsèque (champ hyperfin), aucun champ magnétique extérieur n'est appliqué. La deuxième est la RMN sous champ dans laquelle l'aimantation des matériaux étudiés est saturée par un champ magnétique extérieur [Gro] et [Dan]. En RMN en champ nul, le champ radiofréquence vu par les noyaux n'est pas celui directement appliqué, celui-ci est amplifié par la mobilité des moments magnétiques locaux [Gos 59], [Por 60]. Pour obtenir des spectres dont l'intensité soit réellement proportionnelle au nombre d'atomes résonants à une fréquence donnée, c'est-à-dire dans un environnement particulier, il faut tenir compte de ce coefficient d'augmentation ce qui complique la procédure d'obtention des spectres [Mén 94] mais donne plus d'informations utilisables d'une part pour la caractérisation structurale (différenciation de phases ou de zones inhomogènes) et permet d'autre part d'accéder à certaines propriétés magnétiques.

Nous reviendrons plus en détail sur les particularités de la RMN en champ nul et sur le procédé de correction du coefficient d'augmentation dans un prochain paragraphe.

2- CHAMP HYPERFIN

Le champ magnétique interne vu par les noyaux, le champ hyperfin B_{hf}, peut se décomposer en trois contributions principales [Dan 75], [Pan 86], [Aka 90]:

$$B_{hf} = B_{cont} + B_{ani} + B_{macro}$$

B_{cont} est le terme de contact, il est dû à la densité de probabilité des électrons "s" au niveau du noyau. Ce terme est constitué d'une contribution locale provenant du moment magnétique porté par l'atome considéré et d'une contribution transférée provenant des moments magnétiques portés par les atomes voisins. Ces deux contributions traduisent respectivement la polarisation des électrons "s" du coeur et de la bande de conduction par les électrons "d" qui portent majoritairement le moment magnétique.

B_{ani} est un champ anisotrope qui provient d'une contribution orbitale résultant de la partie non bloquée du moment orbital et d'une contribution dipolaire provenant de l'interaction entre le spin nucléaire de l'atome observé et les spin des électrons "d" de celui-ci. Elles dépendent de la symétrie locale pour des sites de symétrie plus faible que la symétrie cubique.

B_{macro} est le terme macroscopique. Il provient de la contribution dipolaire due à l'interaction entre le spin nucléaire du noyau observé et les moments magnétiques des autres atomes du cristal. Cette contribution peut être vue comme la somme du champ démagnétisant et du champ de Lorentz. Elle contient donc le terme d'anisotropie de forme. A cette contribution s'ajoute éventuellement la contribution du champ statique extérieur dans le cas de mesures de RMN sous champ.

La contribution prédominante au champ hyperfin est le terme de contact qui provient de l'importance de la densité de probabilité des électrons "s" sur le site du noyau. Du fait de la polarisation des électrons "s" de coeur et de la bande de conduction par les bandes "d", il y a généralement un excès d'électrons de spin minoritaire sur le noyau. Le champ hyperfin est donc négatif pour les métaux de la série 3d.

3- MOUVEMENT D'UN SPIN DANS UN CHAMP MAGNETIQUE

3-1 Equations du mouvement.

Un spin libre de moment cinétique $\eta\mathbf{I}$ et de moment magnétique $\mathbf{m}=\gamma\eta\mathbf{I}$ placé dans une induction magnétique **B**, subit un couple $\mathbf{C}=\mathbf{M}\wedge\mathbf{B}$.
On a donc

$$\mathbf{C}=\frac{d(\eta\mathbf{I})}{dt} \qquad \text{d'où}$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt}=\gamma\,\mathbf{M}\wedge\mathbf{B} \qquad (1)$$

Le spin est donc animé d'un mouvement de rotation autour de B avec une vitesse angulaire $\omega=-\gamma\,\mathbf{B}$ (précession de Larmor).
En se plaçant dans un référentiel tournant (S) à la vitesse angulaire ω par rapport au référentiel du laboratoire(S'), on a:

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_{(S)}=\gamma\mathbf{M}\ \wedge\ (\mathbf{B}+\frac{\omega}{\gamma}) \qquad (2)$$

Cette équation (2) a même forme que (1), il suffit de remplacer **B** par une induction effective $\mathbf{B_e}=\mathbf{B}+\omega/\gamma$ (ω/γ est la correction de Coriolis).

Si l'induction est la somme d'une induction statique $\mathbf{B_0}$ et d'une induction tournante $\mathbf{B_1}$ à la vitesse angulaire ω, telle que

$\mathbf{B_0}=B_0\,\mathbf{z}=-(\omega_0/\gamma)\,\mathbf{z}$ et

$\mathbf{B_1}=B_1\,\mathbf{x}=-(\omega_1/\gamma)\,\mathbf{x}$ (**x**, **y**, **z**) sont les vecteurs unitaires dans le référentiel du laboratoire.

On a alors:

$$\mathbf{B_e}=(B_0+\omega/\gamma)\,\mathbf{z}+B_1\,\mathbf{x}=-\omega_e/\gamma \text{ avec } \omega_e=\sqrt{\omega_1^2+\Delta\omega^2}=\omega_1\sqrt{1+c^2}$$

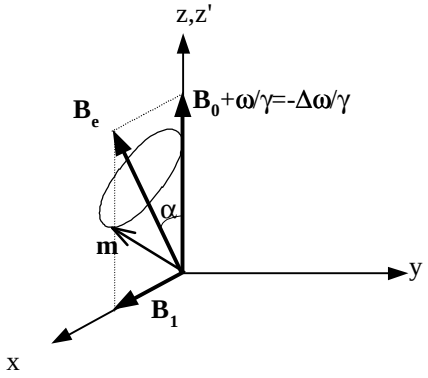
avec

$\Delta\omega=\omega_0-\omega$

$c=\Delta\omega/\omega_1$

Dans le référentiel tournant, le moment magnétique précesse autour de $\mathbf{B_e}$ avec la vitesse angulaire $\omega_e=-\gamma\mathbf{B_e}$.
L'angle α que fait $\mathbf{B_e}$ avec $\mathbf{B_0}$ est donné par:

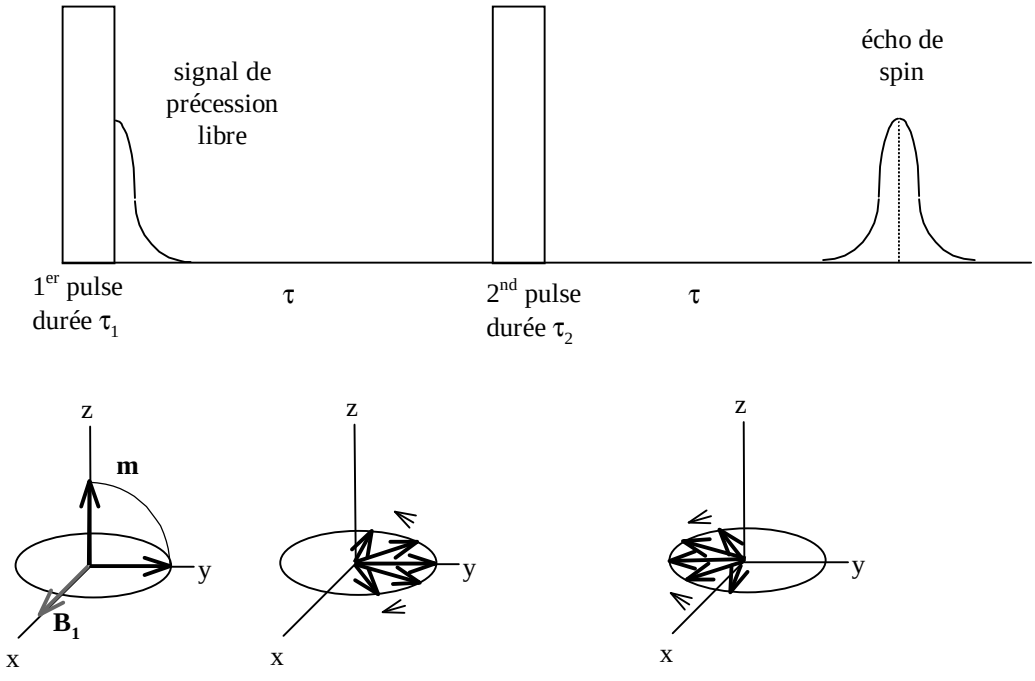
$$\sin\alpha=\frac{1}{\sqrt{1+c^2}} \qquad\qquad \cos\alpha=\frac{c}{\sqrt{1+c^2}}$$



La position de **m** ne diffère significativement de sa position d'équilibre, le long de l'axe z, que si α est différent de 0. Comme l'induction tournante $\mathbf{B_1}$ est très faible par rapport à $\mathbf{B_0}$, cette condition n'est réalisée qu'à la résonance, c'est à dire lorsque $\Delta\omega=0$ (x=0 et $\alpha=\pi/2$).
En réalité l'induction $\mathbf{B_1}$ est alternative. Comme un champ alternatif peut toujours se décomposer en la somme de deux champs tournants avec des vitesses angulaires opposées, ce que l'on vient de voir est valable pour l'une des deux composantes. On peut montrer que l'effet de l'autre composante est négligeable [Abr 61].

3-2 RMN pulsée.

La technique utilisée lors de ce travail est la RMN dite pulsée dans laquelle l'induction tournante n'est appliquée que pendant des durées très courtes ("pulses").
Une séquence typique de pulses ("écho de spin") est schématisée sur le dessin ci-dessous:



L'induction B_1 est appliquée pendant un premier pulse de durée τ_1 à la fréquence de résonance, les spins nucléaires initialement alignés selon B_0, tournent alors autour de B_1. A la fin de ce premier pulse, l'angle entre l'induction B_0 et m est $\theta_1=\gamma B_e\tau_1$ (= $\gamma B_1\tau_1$ à la résonance). Si τ_1 est tel que $\theta_1 =\pi/2$, **m** est dans le plan transverse (x, y) le flux à travers la bobine (le signal détecté) est maximum. C'est le signal de précession libre.
Si les spins étaient réellement libres, le signal durerait infiniment mais des phénomènes de relaxation ont lieu et l'aimantation transverse décroît en un temps caractéristique T_2. Les interactions spin-spin et les fluctuations de champ hyperfin tendent à rétablir l'équilibre thermodynamique dans le plan transverse. Ceci revient à considérer une "dispersion" des moments dans le plan transverse (voir schéma ci-dessus).

Certaines des fluctuations de champs hyperfins sont dépendantes du temps, d'autres sont indépendantes du temps. Ces dernières sont donc réversibles, on peut ainsi espérer pouvoir refocaliser les spins nucléaires dans le plan transverse. C'est ce qui est réalisé lors de la deuxième impulsion. On renverse les spins en appliquant un deuxième pulse de durée double du premier (pulse de π). Au bout d'un temps égal au délai entre les deux impulsions, les spins refocalisent et induisent un second signal dit "écho de spin".

3-2-1 Réponse à un pulse.

A partir de l'équation (2), on montre facilement que:

$$\begin{bmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin^2\alpha + \cos^2\alpha\cos(\omega_e t) & -\cos\alpha\sin(\omega_e t) & \cos\alpha\cos\alpha[1-\cos(\omega_e t)] \\ \cos\alpha\sin(\omega t) & \cos(\omega_e t) & -\sin\alpha\sin(\omega_e t) \\ \cos\alpha\sin\alpha[1-\cos(\omega_e t)] & \sin\alpha\sin(\omega_e t) & \cos^2\alpha+\sin^2\alpha\cos(\omega_e t) \end{bmatrix} x \begin{bmatrix} m_x^i \\ m_y^i \\ m_z^i \end{bmatrix}$$

m_x^i, m_y^i, m_z^i sont les composantes initiales de l'aimantation dans le référentiel tournant.
Pour un champ radio-fréquence B_1 appliqué selon la direction x du référentiel tournant, on a donc:

$$\mathbf{m}= A_x(t)\ \mathbf{m^i} \quad \text{avec} \qquad A_x(t)=\begin{bmatrix} a & -b & c \\ b & e & -d \\ c & d & f \end{bmatrix}$$

La réponse à un pulse d'induction B_1 à la fréquence de résonance, de durée τ_1 appliqué selon la direction x est donc (on ne s'intéresse qu'aux composantes dans le plan transverse (x, y)):

$m_x=0$

$m_y=-\sin\theta_1 m^i$ avec $\theta_1=\omega_e\tau_1$

On suppose qu'initialement m est selon B_0: $\mathbf{m^i}=m^i\,\mathbf{z}$

3-2 2 Réponse à une séquence de deux pulses [Hahn 50], [Blo 55], [Jay 55], [Mim 65]

On peut maintenant calculer au temps $t=\tau_1+\tau+\tau_2+\tau$ (instant d'observation de l'écho de spin, noté o) la réponse à la séquence de pulses indiquée précédemment.
Les deux pulses sont appliqués suivant la direction x du référentiel tournant, le premier pendant une durée τ_1 le second pendant une durée τ_2.
On a ainsi en utilisant ce qui précède:

$$\mathbf{m}(o)= R(\Delta\omega\,\tau)\, A_x(\tau_2)\, R(\Delta\omega\,\tau)\, A_x(\tau_1)\mathbf{m}^i$$

La matrice $A_x(t)$ a été définie précédemment et la matrice $R(\Delta\omega\,\tau)$ correspond à la rotation de m en l'absence de B_1 pendant le temps τ (entre les pulses et après le second pulse).

$$R(\Delta\omega\,\tau)=\begin{bmatrix} \cos(\Delta\omega\tau) & -\sin(\Delta\omega\tau) & 0 \\ \sin(\Delta\omega\tau) & \cos(\Delta\omega\tau) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

On ne s'intéresse qu'aux composantes transverses $m_x(o)$ et $m_y(o)$.
Après calcul on trouve, en notant: $\theta_1=\omega_e\tau_1$ et $\theta_2=\omega_e\tau_2$

$$\begin{aligned} m_x(o)=m^i\,[& \\ & \sin^3\alpha\cos\alpha\,(1-\cos\theta_1)\,(1-\cos\theta_2)/2+ \\ & \{\sin\alpha\cos\alpha\,[(1-\cos\theta_1)[\cos\theta_2+\sin^2\alpha(1-\cos\theta_2)/2]+\sin\theta_1\sin\theta_2]\}\cos(2\Delta\omega\tau)+ \\ & \{\sin\alpha\,[\sin\theta_1(\cos\theta_2+\sin^2\alpha(1-\cos\theta_2)/2)-\cos^2\alpha\sin\theta_2(1-\cos\theta_1)]\}\sin(2\Delta\omega\tau)+ \\ & \{\sin\alpha\cos\alpha\,[1-\sin^2\alpha\,(1-\cos\theta_1)]\,(1-\cos\theta_2)\}\cos(\Delta\omega\tau)+ \\ & \{\sin\alpha\,[1-\sin^2\alpha\,(1-\cos\theta_1)]\sin\theta_2\}\sin(\Delta\omega\tau)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{et } m_y(o)= m^i\,[& \\ & \sin^3\alpha\sin\theta_1\,(1-\cos\theta_2)/2+ \\ & \{-\sin\alpha\,[\sin\theta_1(\cos\theta_2+\sin^2\alpha(1-\cos\theta_2)/2)+\cos^2\alpha\sin\theta_2(1-\cos\theta_1)]\}\cos(2\Delta\omega\tau)+ \\ & \{\sin\alpha\cos\alpha\,[(1-\cos\theta_1)[\cos\theta_2+\sin^2\alpha\,(1-\cos\theta_2)/2]+\sin\theta_1\sin\theta_2]\}\sin(2\Delta\omega\tau)+ \\ & \{\sin\alpha\,[1-\sin^2\alpha(1-\cos\theta_1)]\sin\theta_2\}\cos(\Delta\omega\tau)+ \\ & \{\sin\alpha\cos\alpha\,[1-\sin^2\alpha(1-\cos\theta_1)]\,(1-\cos\theta_2)\}\sin(\Delta\omega\tau)] \end{aligned}$$

Les termes principaux (non dépendants de τ) constituent l'écho de spin.
Les termes en $\cos(2\Delta\omega\tau)$ ou $\sin(2\Delta\omega\tau)$ sont des termes résiduels de précession libre du premier pulse ou de la contribution des deux pulses.
Les termes en $\cos(\Delta\omega\tau)$ ou $\sin(\Delta\omega\tau)$ sont des termes de précession libre du second pulse.

On peut s'affranchir, comme on va maintenant le voir, de ces termes de précession libre qui interfèrent négativement avec l'écho de spin, en combinant les quatre directions possibles pour le deuxième pulse: x, -x, y, -y.
On trouve facilement, à partir de la matrice $A_x(t)$, les trois autres matrices $A_{-x}(t)$, $A_y(t)$ et $A_{-y}(t)$ qui correspondent aux pulses appliqués selon les trois autres directions -x, y, -y:

$$A_x(t)=\begin{bmatrix} a & -b & c \\ b & e & -d \\ c & d & f \end{bmatrix} \qquad A_{-x}(t)=\begin{bmatrix} a & -b & -c \\ b & e & d \\ -c & -d & f \end{bmatrix}$$

$$A_y(t)=\begin{bmatrix} e & -b & d \\ b & a & c \\ -d & c & f \end{bmatrix} \qquad A_{-y}(t)=\begin{bmatrix} e & -b & -d \\ b & a & -c \\ d & -c & f \end{bmatrix}$$

Posons:

$$B(t)=\frac{1}{4}\left[A_x(t) + A_{-x}(t) - A_y(t) - A_{-y}(t)\right]$$

On a alors

$$B(\tau_2)=\begin{bmatrix} \frac{a-e}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{e-a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} (\sin^2\alpha)(\sin^2\frac{\theta_2}{2}) & 0 & 0 \\ 0 & (\sin^2\alpha)(\sin^2\frac{\theta_2}{2}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Avec cette combinaison des directions d'application du deuxième pulse, on obtient:

$$\mathbf{m}(o)= R(\Delta\omega\,\tau)\,B(\tau_2)\,R(\Delta\omega\,\tau)\,A_x(\tau_1)\,\mathbf{m}^i$$

Soit :

$$m_x(o)= m^i \{2\sin^3\alpha\cos\alpha\sin^2(\theta_1/2)\sin^2(\theta_2/2)\}$$
$$m_y(o)= m^i \{2\sin^3\alpha\sin(\theta_1/2)\cos(\theta_1/2)\sin^2(\theta_2/2)\}$$

Les termes de précession libre dus aux deux pulses se sont donc bien annulés, il ne reste donc que le terme d'écho de spin.

Deux types de séquences de pulses sont généralement employés, nous allons maintenant détailler ces deux cas:

1er type: le second pulse est appliqué pendant une durée double du premier, soit:

$\theta_2=2\theta_1=2\theta$ (séquence dite "T-2T").

Dans ce cas, les composantes de **m(o)** deviennent alors:

$m_x(o)= m^i \{\sin^3\alpha \cos\alpha \sin^2(\theta/2) \cos(\theta/2)\}$

$m_y(o)= m^i \{\sin^3\alpha \sin^3\theta\}$

Le signal est maximum lorsque $\theta=\pi/2$, c'est la séquence ($\theta_1=\pi/2$, $\theta_2=\pi$) décrite dans le paragraphe précédent.

A la résonance, ce signal est $m_y(o)=m^i$.

2ème type: les deux pulses ont des durées égales, soit:

$\theta_2=\theta_1=\theta$ (séquence dite "T-T").

Les composantes de **m(o)** deviennent alors:

$m_x(o)= m^i \{2\sin^3\alpha \cos\alpha \sin^4(\theta/2)\}$

$m_y(o)= m^i \{2\sin^3\alpha \cos(\theta/2) \sin^3(\theta/2)\}$

Le signal est maximum lorsque $\theta=2\pi/3$. A la résonance il vaut

$$m_y(o)=\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 m^i \approx 0.65\ m^i.$$

A la résonance, selon le type de séquence de pulses, la réponse des spins au champ radiofréquence B_1 sera

$R(B_1)= m^i \sin^3\theta = m^i \sin^3(\tau\gamma B_1)$ pour un séquence T-2T.

$R(B_1)= 2\ m^i \cos(\frac{\tau\gamma}{2} B_1) \sin^3(\frac{\tau\gamma}{2} B_1)$ pour un séquence T-T.

La figure suivante (figure I-1) présente les réponses $R(B_1)$ pour les deux types de séquence:

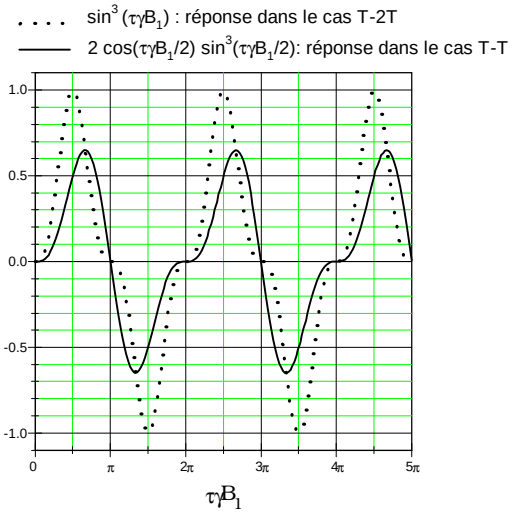


Figure I-1

Ces réponses sont valables pour une assemblée de spins résonants tous à la même fréquence et tous soumis au même champ radiofréquence B_1. En fait, les inévitables inhomogénéités de B_0 et de B_1 conduisent à des pertubations de la réponse $R(B_1)$ que nous examinerons plus loin.

3-2-3 Influence de la relaxation - Durée des pulses.

Compte tenu des phénomènes de relaxation qui tendent d'une part à rétablir un moment magnétique nul dans le plan transverse et d'autre part à ré-aligner ce moment selon la direction du champ B_0, les différentes durées caractéristiques d'une séquence de pulse doivent être choisies telles que:

- la durée d'un pulse soit inférieure au temps de relaxation spin-spin T_2 qui caractérise le temps au bout duquel le moment global dans le plan transverse est nul, et inférieure au temps de relaxation spin-réseau T_1 qui caractérise le temps au bout duquel le système de spins relaxe le long de la position de l'induction statique B_0.

- la durée τ entre les deux pulses soit très inférieure au temps de relaxation spin-spin T_2.

- enfin, comme la séquence de pulse est appliquée pour chaque fréquence de l'induction radio-fréquence B_1, il faut, avant d'appliquer une séquence à une nouvelle fréquence, attendre suffisamment pour que les spins aient eu le temps de relaxer le long de B_0. Il faut donc que la période de répétition de la séquence de pulse soit grande devant T_1.

Il existe un compromis pour le rapport signal/bruit car plus les séquences sont espacées dans le temps, plus fort sera le signal mais plus le nombre de mesures par unité de temps sera faible.
L'effet de la relaxation spin-réseau implique que le signal varie comme $1-\exp(-t/T_1)$, le bruit varie comme $(t/T_1)^{1/2}$. Il est aisé de calculer que l'optimum signal/bruit est réalisé pour $t \approx 1.26\ T_1$.
Toutefois, on utilisera généralement une période plus longue, de l'ordre de quelques T_1, car, à moins que le temps de relaxation T_1 soit identique pour tous les noyaux d'un système inhomogène, la forme du spectre risque d'être notablement modifiée par les effets de relaxation si la période de répétition est de l'ordre de T_1.
Expérimentalement, nous avons utilisé la séquence de pulse "T-T" avec les durées suivantes:
- durée des pulses: 4.2 μs.
- durée entre pulse: 2 μs (durée imposée par le temps de relaxation spin-spin très court dans les métaux).
- période de répétition entre séquences de pulses: 25 ms. Cette valeur a été choisie après avoir vérifié que la forme des spectres n'était pas modifiée par rapport à des périodes plus longues.

D'autre part, comme le signal observé est inversement proportionnel à la température (il suit une loi de Curie), on a intérêt à travailler à basse température. L'échantillon est donc placé dans un cryostat contenant de l'hélium liquide ce qui permet d'atteindre 4.2 K. Pour obtenir un bon rapport signal/bruit pour des échantillons de faible masse ou lorsqu'on étudie les parties interfaciales des multicouches (quelques 10^{15} atomes concernés), on doit descendre à des températures plus basses en pompant sur le bain d'hélium, on arrive ainsi jusqu'à 1.5 K.

4- RMN EN CHAMP NUL DANS LES FERROMAGNETIQUES

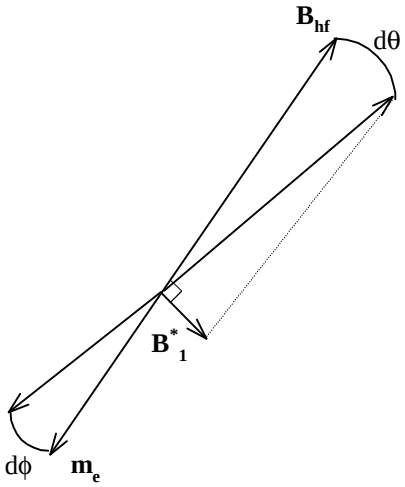
4-1 COEFFICIENT D'AUGMENTATION [Mén 94], [Pan 91], [Zal 76)]

4-1-1 Expression du coefficient d'augmentation

Dans les matériaux magnétiques, l'induction radio-fréquence perçue par les noyaux n'est pas l'induction radio-fréquence extérieure appliquée B_1, mais une induction plus forte, B_1^*, due à la rotation des moments électroniques locaux lorsque l'induction B_1 est appliquée.
Cette particularité a été expérimentalement observée la première fois par Gossard et Portis [Gos 59], [Por 60] sur un échantillon de cobalt massif. Le signal qu'ils ont observé était beaucoup plus fort que ce qu'ils attendaient.
Pour une induction B_1 donnée, plus la rotation des moments électroniques est importante, plus l'induction interne B_1^* sera forte. On traduit cet effet par un coefficient d'augmentation η [Win 62] tel que

$$\eta=\frac{dB_1^*}{dB_1}=\frac{B_1^*}{B_1}$$ (dans le cadre d'une réponse linéaire)

Lorsque l'induction extérieure B_1 est appliquée, la rotation $d\phi$ du moment électronique induit une rotation $d\theta$ du champ hyperfin B_{hf} qui produit l'induction B_1^* perpendiculaire à B_{hf} (voir dessin).



On a alors $dB_1^*=B_{hf}\,d\theta$ et η s'écrit:

$$\eta=B_{hf}\frac{d\theta}{dB_1}=B_{hf}\frac{d\theta}{d\phi}\frac{d\phi}{dB_1}$$

On peut noter que, comme on est à champ nul (pas de champ autre que le champ hyperfin), $d\phi/dB_1$ est proportionnel à la perméabilité initiale de l'échantillon.
Comme $B_{hf}=\omega_0/\gamma$, le coefficient d'augmentation s'écrit alors:

$$\eta=\frac{\omega_0}{\gamma}\frac{d\theta}{d\phi}\frac{d\phi}{dB_1}$$

Cette description de η est valable lorsque l'induction agit directement sur les moments électroniques comme c'est le cas dans les domaines magnétiques, ce régime d'excitation correspond à une rotation cohérente des moments.
Dans les parois de Bloch, le coefficient d'augmentation η s'écrit différemment. En effet, l'induction magnétique provoque un déplacement de parois. La rotation des moments magnétiques dépendra donc de leur position à l'intérieur même de la paroi. Le coefficient d'augmentation s'écrit dans ce cas:

$$\eta_p=\frac{\omega_0}{\gamma}\frac{d\theta}{d\phi}\frac{d\phi}{dx}\frac{dx}{dB_1}$$

$\frac{d\phi}{dx}$ dépend de la géométrie de la paroi et de la position de l'atome dans celle-ci.

Dans le cas le plus simple de parois à 180°, $\frac{d\phi}{dx} = \frac{\sin\phi}{\delta}$ [Zal 76]

δ caractérise l'extension de la paroi (largeur de paroi).

$\frac{dx}{dB_1}$ est le déplacement de la paroi provoquée par l'induction radiofréquence.

On peut décomposer le coefficient d'augmentation en un coefficient d'augmentation macroscopique η_M et en un coefficient microscopique η_m tel que $B_1^* = \eta_M \eta_m B_1$. On a alors
- dans le cas des parois:

$$\eta_M = \varepsilon_p \frac{dx}{dB_{1\ max}} \text{ et } \qquad \eta_m = \frac{\omega_0}{\gamma} \frac{d\theta}{d\phi} \frac{d\phi}{dx}$$

- dans le cas des domaines:

$$\eta_M = \varepsilon_d \frac{d\phi}{dB_{1\ max}} \qquad \text{et} \qquad \eta_m = \frac{\omega_0}{\gamma} \frac{d\theta}{d\phi}$$

Les coefficients ε traduisent la réduction des mouvements des moments électroniques dans l'échantillon par rapport à leurs valeurs maximales. Comme on le verra, ces coefficients sont distribués entre 0 et 1 en raison des divers facteurs d'inhomogénéité de la réponse des moments électroniques au champ radiofréquence.

4-1-2 Distribution du coefficient d'augmentation

4-1-2-1 Sources de la distribution

Le coefficient d'augmentation macroscopique peut s'écrire de façon générale:

$\eta_M = \varepsilon \eta_0$ où η_0 est le coefficient d'augmentation macroscopique maximum.

Le facteur ε se décompose en plusieurs contributions ε_i telles que

$$\varepsilon = \varepsilon_c\ \varepsilon_o\ \varepsilon_{ep}\ \varepsilon_{dm}\ \varepsilon_d$$

où:

ε_c: reflète la distribution d'induction à l'intérieure de la bobine dans laquelle est placé l'échantillon.

ε_o: reflète la distribution de l'orientation des parois et des domaines par rapport à la direction de l'induction B_1.

ε_{ep}: les échantillons étant métalliques, l'induction ne pénètre dans l'échantillon que sur une certaine épaisseur (épaisseur de peau). Il y a donc une distribution d'induction sur l'épaisseur de l'échantillon.

L'épaisseur de peau, δ, est donnée par la relation:

$$\delta=\sqrt{\frac{2\rho}{2\pi\mu\nu}}$$

où ρ résistivité en Ωcm
μ la perméabilité du matériau
ν fréquence en Hz

En prenant des valeurs typiques pour les échantillons étudiés, c'est à dire:

ρ de 2 à 10 $\mu\Omega$ cm

$\mu \approx 100\ \mu_0$

$\nu \approx$ 200 MHz (ordre de grandeur des fréquences de résonance du cobalt),

on trouve des valeurs de δ de l'ordre du micromètre.

ε_{dm}: reflète la distribution de B_1 due à la forme des échantillons placés dans la bobine (champ démagnétisant).

ε_d: effet du déplacement des parois. L'amplitude de leur déplacement est faible près des défauts qui piègent les parois alors que l'amplitude est plus forte loin de ces défauts. dx/dB_1 dépend alors de la position des atomes dans le plan de la paroi [Ste 67].

Les distributions de ces différents coefficients sont présentées dans la thèse de C. Mény. La décomposition de ε présentée ci-dessus n'est pas forcément exhaustive, selon le système, il peut exister d'autres coefficients d'atténuation.

Le champ radiofréquence réellement vu par un noyau est donc:

$$B_1^*=\eta_M\eta_m\ B_1=\varepsilon\ \eta_0\eta_m\ B_1=\varepsilon_c\ \varepsilon_o\ \varepsilon_{ep}\ \varepsilon_{dm}\ \varepsilon_d\ \eta_0\eta_m\ B_1$$

Les différents coefficient ε_i sont distribués donc B_1^* l'est aussi.

4-1-2-2 Calcul de la fonction de distribution

ε est une variable distribuée, produit de variables distribuées ε_i:

$$\varepsilon=\prod_i\ \varepsilon_i$$

Sachant que les différentes variables ε_i sont indépendantes et que la distribution d'une somme de variables aléatoires indépendantes est le produit de convolution des distributions individuelles, on a intérêt à se placer en représentation logarithmique.
Soit donc:

$$x=\ln\varepsilon \text{ et } x_i=\ln\varepsilon_i$$

Appelons $A(\varepsilon_i)$ la distribution de ε_i et $\alpha(x_i)$ la distribution de x_i.
Par définition

$$A(\varepsilon_i)= \frac{dN}{d\varepsilon_i}$$

On a alors

$$\alpha(x_i)= \frac{dN}{dx_i} = \frac{dN}{d\varepsilon_i}\frac{d\varepsilon_i}{dx_i} \quad = \varepsilon_i\, A(\varepsilon_i)=\exp(x_i)\ \mathcal{A}\ (x_i)$$

où $\mathcal{A}\ (x_i)$ n'est pas une fonction de distribution mais la représentation en échelle logarithmique de $A(\varepsilon_i)$.

La distribution $\alpha(x)$ s'écrit alors:

$\alpha(x)=\exp(x)A(\varepsilon)=\overset{\otimes}{\prod}\ \alpha(x_i)$ où $\overset{\otimes}{\prod}$ désigne le produit de convolution.

A ce stade du calcul, il convient de faire une remarque:
Soit la variable aléatoire ε_0 telle que:

$\varepsilon_0=\varepsilon_1\ \varepsilon_2$

En appelant

W la fonction de distribution de ε_0	Ω la fonction de distribution de $x_0= \ln(\varepsilon_0)$
B la fonction de distribution de ε_1	β la fonction de distribution de $x_1= \ln(\varepsilon_1)$
C la fonction de distribution de ε_2	χ la fonction de distribution de $x_2= \ln(\varepsilon_2)$

on a:

$$\Omega(x_0) = \beta(x) \otimes \chi(x)=\int_{-\infty}^{+\infty} \beta(x)\,\chi(x-x_0)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(x)\ \mathcal{B}\ (x)\ \exp(x-x_0)\mathcal{C}\ (x-x_0)\,dx$$

$$= \exp(x_0)\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{B}\ (x)\ \exp(x-x_0)\mathcal{C}\ (x-x_0)\,dx = \exp(x_0)\ \mathcal{B}\ (x) \otimes \mathcal{C}\ (x)$$

Comme $\Omega(x_0)=\exp(x_0)\ \mathcal{W}\ (x_0)$, on en déduit que $\mathcal{W}\ (x_0)= \mathcal{B}\ (x) \otimes \mathcal{C}\ (x)$.

Bien que les fonctions $\mathcal{A}\ (x_i)$ ne soient pas de vraies distributions (ce sont les représentations des distributions de ε_i en échelle logarithmique), elles se comportent comme telles.

On en déduit donc que

$$\mathcal{A}\ (x)=\overset{\otimes}{\prod}\ \mathcal{A}\ (x_i)$$

La distribution en échelle logarithmique de ε sera le produit de convolution des distributions en échelle logarithmique des ε_i.

Le théorème de la limite centrale permet de dire que la distribution de ε suit une loi normale en représentation logarithmique, c'est à dire une loi log-normale en échelle linéaire.

4-2 REPONSE RMN EN FONCTION DE L'INTENSITE DE L'INDUCTION RADIO-FREQUENCE

Nous avons déjà vu qu'à l'émission, l'induction radiofréquence perçue par les noyaux n'était pas l'induction radiofréquence B_1. Cette dernière est amplifiée par un coefficient d'augmentation η.

A la réception, le signal RMN des spins nucléaires est encore médiatisé par les moments électroniques. La réponse RMN aura donc la forme générale:

$$E(B_1, \omega_0)=\eta(\omega_0)\, R(B_1^*)\, \frac{dN(\omega_0)}{\omega_0}\, I(\omega_0)$$

- $I(\omega_0)$ est la réponse en fréquence de l'instrument, dans notre cas:

- le signal est un signal d'induction donc il est proportionnel à ω_0 (signal proportionnel à $dm^i/dt = \omega_0 m^i$).
- le champ radio-fréquence est proportionnel à l'intensité du courant, la tension aux bornes de la bobine est constante, le champ dans la bobine varie donc en $1/\omega_0$.

Globalement $I(\omega_0)$ est donc indépendant de ω_0.

- $\frac{dN(\omega_0)}{\omega_0}$ est la densité de noyaux résonants à la fréquence ω_0 (le vrai spectre).

- $R(B_1^*)$ est la réponse des spins à B_1^* (voir paragraphe 3-2-2).

Posons

$$S(B_1, \omega_0)=\eta\, R(B_1^*)=\eta_M\, \eta_m R(\eta_M\, \eta_m\, B_1)$$

C'est le signal RMN pour une valeur donnée de η. En fait, nous avons vu que η_M est une variable distribuée, pour avoir la dépendance en champ du signal RMN, il faut donc prendre en compte cette distribution notée $A(\eta_M)$.

η_m ne dépendant pas de B_1, il sera omis dans l'écriture de $S(B_1, \omega_0)$

On a donc:

$$S(B_1, \omega_0)=\int_0^\infty \eta_M\, A(\eta_M) R(\eta_M)\, d(\eta_M)$$

η_0 étant indépendant de B_1, on peut écrire $A(\eta_M)=(1/\eta_0)\, A(\eta_M/\eta_0)$

$$S(B_1, \omega_0)=\eta_0 \int_0^{\infty} A\left(\frac{\eta_M}{\eta_0}\right) R(\eta_M) \left(\frac{\eta_M}{\eta_0}\right)^2 \frac{d\eta_M}{\eta_M}$$

En posant $x=\ln(\eta_M)$et $x_0=\ln(\eta_0)$, on a:

$$S(B_1, \omega_0)=\eta_0 \int_{-\infty}^{+\infty} A[\exp(x-x_0)]\, R[\exp(x)]\, \exp[2(x-x_0)]\, dx$$

On rappelle que

$\alpha(x)= \eta_M\, A(\eta_M)= \exp(x)\, \mathcal{A}\, (x)$

où α est la fonction de distribution de x, et $\mathcal{A}$ la distribution de A en échelle logarithmique.
$R(\eta_M)$ n'est pas une fonction de distribution, on peut cependant écrire formellement, le même type de relation que pour $\alpha(x)$, soit:

$\rho(x)= \eta_M\, R(\eta_M)= \exp(x)\, \mathcal{R}\, (x)$

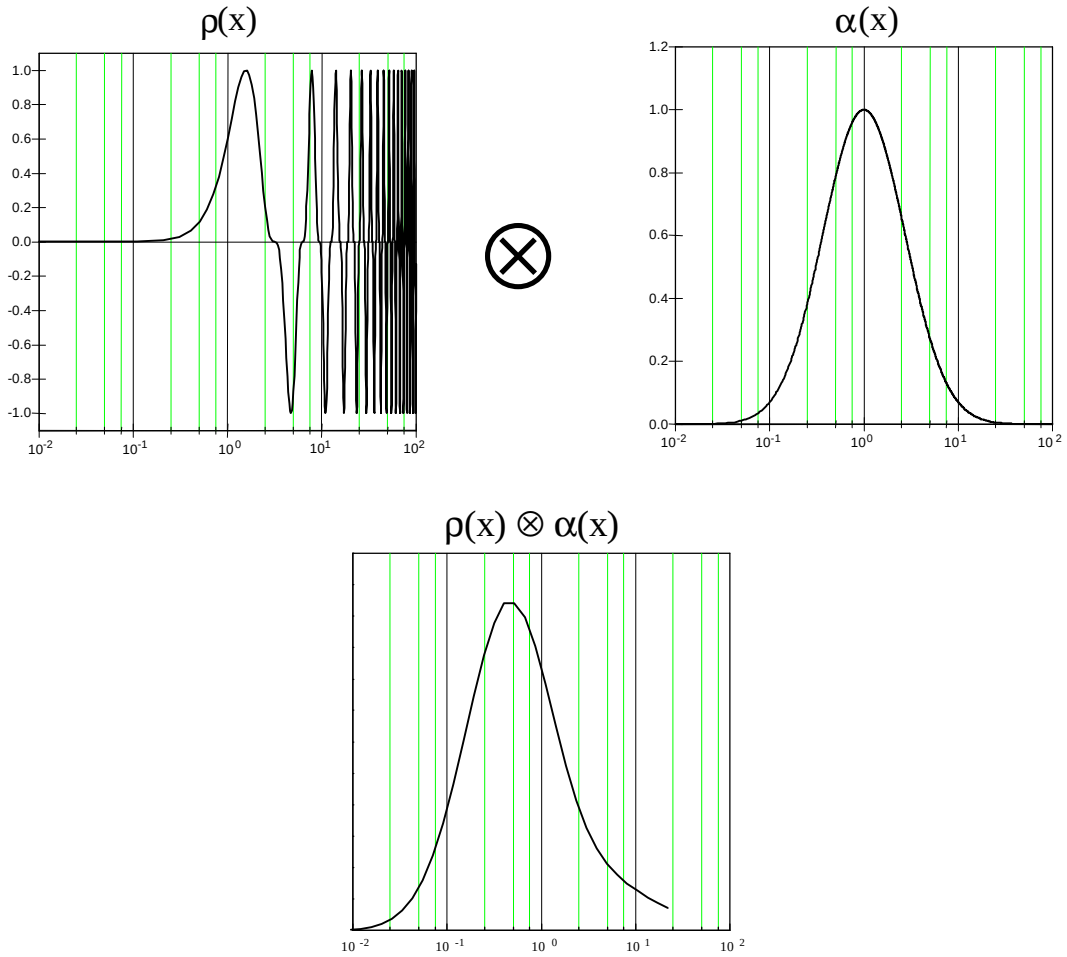
$S(B_1, \omega_0)$ s'écrit alors:

$$S(B_1, \omega_0)= \eta_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{A}\, (x-x_0)\, \mathcal{R}\, (x)\, \exp[(2(x-x_0)]\, dx$$

$$S(B_1, \omega_0)= \eta_0 \exp(-x_0) \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(x-x_0)\, \rho(x)\, dx$$

$$S(B_1, \omega_0)= \eta_0 \exp(-x_0)\, [\alpha(x) \otimes \rho(x)]_{(x = x_0)}$$

Nous avons vu précédemment que $\alpha(x)$ est elle-même le produit de convolution des fonctions de distribution des coefficients $x_i=\ln(\varepsilon_i)$.
Même si $\rho(x)$ n'est pas à proprement parler une fonction de distribution, on peut espérer que du fait de son caractère oscillant (en $\sin^3$) et du fait qu'elle intervient en représentation logarithmique dans le produit de convolution, le théorème de la limite centrale soit encore applicable. En fait, seul le premier maximum de $\rho(x)$ sera dominant car les autres oscillations positives et négatives, de plus en plus proches dans l'espace logarithmique se moyennent à zéro dans la convolution (voir figure ci-après).



Ainsi, la dépendance du signal RMN peut se décrire, tout au moins près de son maximum par une loi log-normale:

$$S(B_1, \omega_0)=\eta_0 I_0 \exp\left[\frac{-\left(\mathrm{Log}\left(\frac{B_1}{B_{opt}}\right)\right)^2}{2\sigma^2}\right]$$

où

I_0 est l'amplitude

B_{opt} est la valeur de B_1 pour laquelle le signal est maximum

σ est la largeur de la gaussienne

Cette dépendance gaussienne en représentation logarithmique est bien celle observée expérimentalement comme le montre la figure I-2 présentant le spectre RMN d'un alliage en couche mince CoFe en fonction de l'intensité de l'induction radio-fréquence et en fonction de la fréquence.

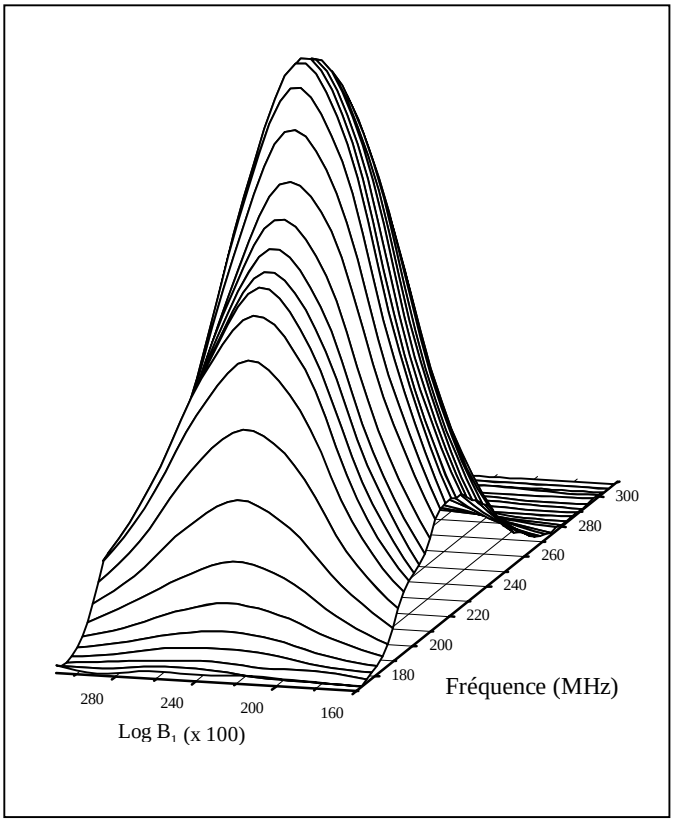


Figure I-2

La prise en compte de cette dépendance du signal RMN a été développée pour la première fois par C. Mény dans sa thèse. Cette procédure permet de déterminer pour chaque fréquence un coefficient d'augmentation et ainsi de corriger l'intensité de chaque point. Les intensités des raies représentatives d'un environnement particulier sont alors bien proportionnelles aux nombres de noyaux dans l'environnement considéré. Ce n'est que dans cette condition qu'une étude détaillée de l'ordre à courte distance des échantillons est possible.

4-3- DETERMINATION EXPERIMENTALE DU CHAMP RADIO-FREQUENCE OPTIMUM

Pour chaque échantillon, nous enregistrons le spectre RMN pour au moins 5 valeurs différentes de l'intensité de l'induction radio-fréquence. Par une procédure de minimisation des moindres carrés, la meilleure gaussienne en $Ln(B_1)$ est déterminée pour chacune des fréquences. Celle-ci est caractérisée par son centre $B_{opt}(\omega_0)$, son intensité $I_0(\omega_0)$ et sa largeur $\sigma(\omega_0)$.

A partir de l'expression de $S(B_1,\omega_0)$, on en déduit alors $S(\omega_0)$ car la dépendance en B_1 est connue, c'est une loi log-normale. Sachant que l'aire d'une gaussienne est proportionnelle à sa largeur σ et que le coefficient d'augmentation η_0 est proportionnel à l'inverse de B_{opt}, on a:

$$S(\omega_0) \propto \frac{1}{B_{opt}(\omega_0)} \; I_0(\omega_0) \; \sigma(\omega_0)$$

La prise en compte du coefficient d'augmentation permet donc de calculer le spectre corrigé pour chaque fréquence.

Le problème qui peut évidemment se poser est que le maximum ne puisse pas être expérimentalement atteint si les moments magnétiques locaux sont magnétiquement trop durs. La puissance dont nous disposons peut alors ne pas être suffisante pour faire tourner ces moments et donc pour obtenir un signal de RMN.

La variation log-normale est surtout valable près du maximum, l'intensité absolue du spectre ne sera donc correcte que si le maximum est atteint expérimentalement. Cependant, nous estimons que si le point d'inflexion de la distribution gaussienne est atteint, les intensités relatives des raies du spectre sont correctes même si les intensités absolues ne le sont pas.

Outre sa nécessité pour déterminer les intensités spectrales réelles, cette méthodologie fournit pour chaque fréquence ou gamme de fréquences le coefficient d'augmentation et donc une information sur la mobilité des moments dans une zone ou une phase donnée d'un échantillon inhomogène. Ceci permet donc de corréler structure et douceur/dureté magnétique. L'analyse des spectres RMN tridimensionnels tel que celui présenté figure I-3, peut aider à la discrimination de phases. En effet, si la symétrie cristalline de deux phases n'est pas la même, les inductions radio-fréquences optimales sont généralement distinctes pour ces deux phases. C'est ce qu'on observe sur le spectre d'un échantillon de cobalt massif: on voit clairement plusieurs maxima bien différenciés en fréquence et en induction, ces maxima sont encore plus nettement visibles sur la représentation des iso-amplitudes. Le maximum principal correspond au cobalt de symétrie hexagonale compacte, une deuxième contribution à plus faible fréquence et plus haut champ provient du cobalt en phase cubique faces centrées. Entre ces deux

contributions principales se trouvent les contributions attribuées aux fautes d'empilement. De plus amples détails sur ce type d'analyses sont donnés dans la thèse de C. Mény.

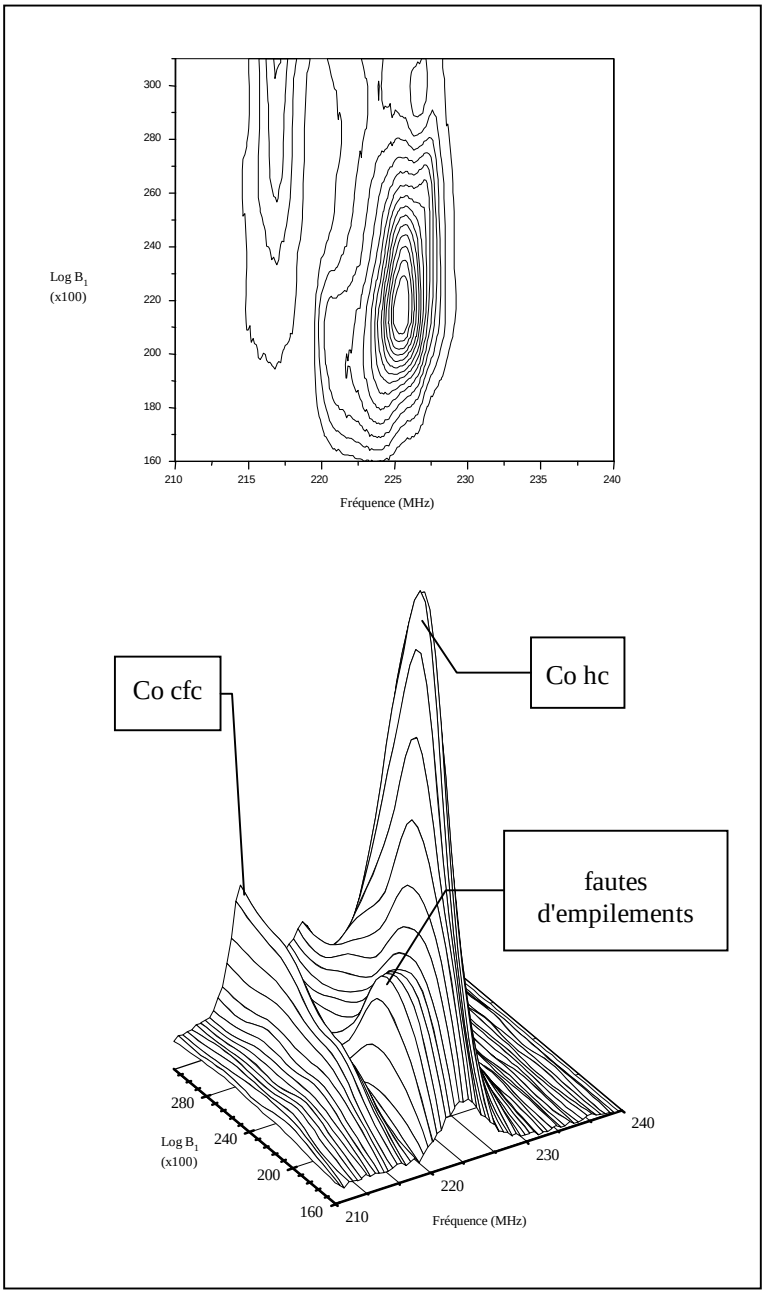


Figure I-3: Spectre tridimensionnel et représentation des iso-amplitudes d'un échantillon de cobalt massif.

5- MONTAGE EXPERIMENTAL

Le schéma du montage expérimental est présenté figure I-4.

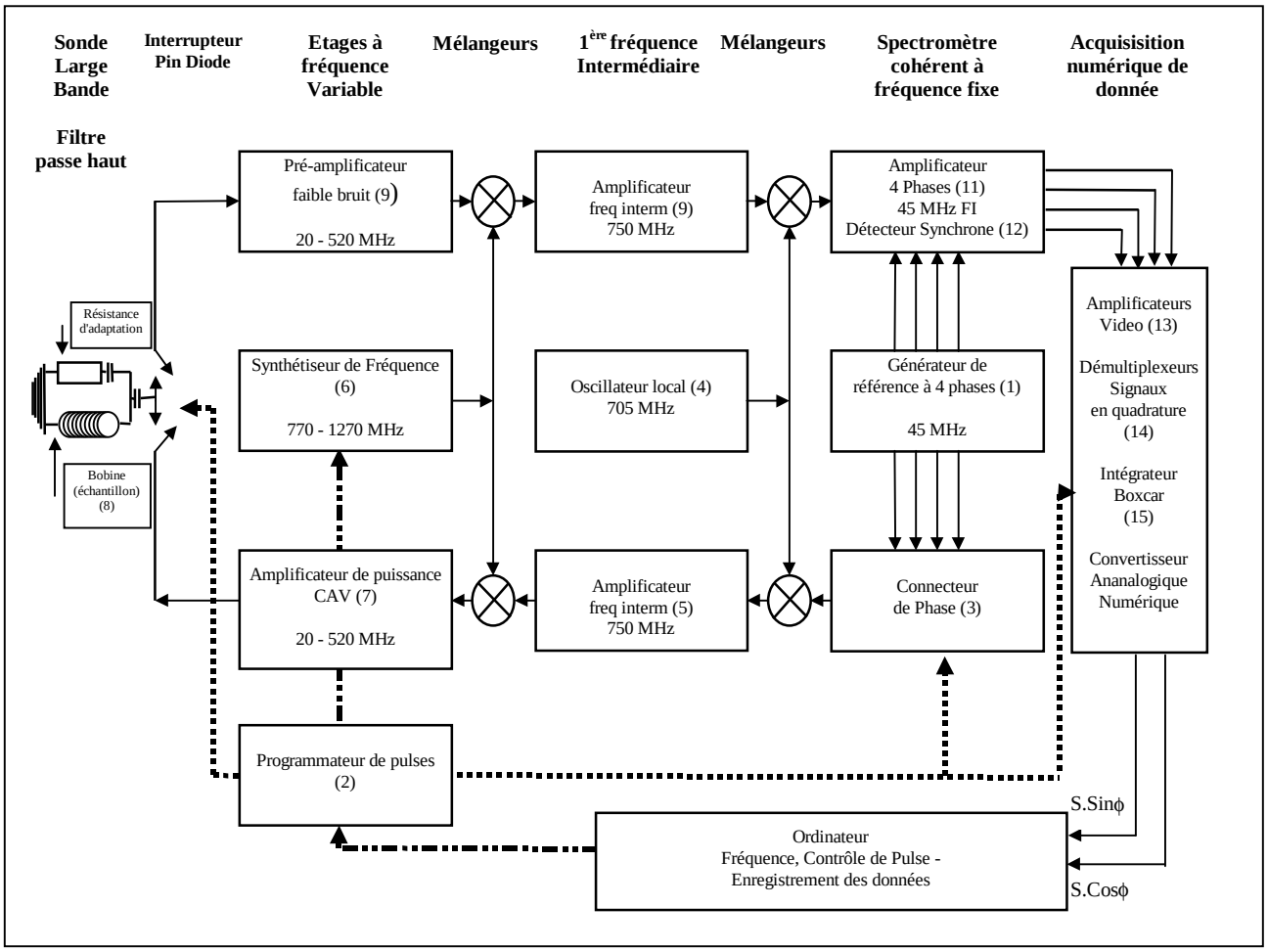


Figure I-4: Schéma du montage expérimental

Le générateur radio-fréquence (1) fournit un signal continu de haute stabilité à la fréquence de 45 MHz. Ce signal est transmis à l'émetteur (3), (5), (7) par des portes pilotées par un générateur d'impulsions (2). Le générateur haute fréquence peut émettre un signal dont la phase correspond au direction x, -x, y, -y du référentiel tournant.

L'onde radiofréquence est portée à la fréquence désirée en deux étapes.

La première consiste à amener sa fréquence à 750 MHz en mélangeant l'onde issue du générateur d'onde radio-fréquence à celle d'un premier oscillateur (4) générant une fréquence de 705 MHz.

Le signal à 750 MHz est ensuite amplifié par l'amplificateur (5) de largeur de bande 20 MHz. Le signal résultant est alors amené à la fréquence souhaitée en le mélangeant à celui issu d'un synthétiseur de fréquence variable pouvant générer des fréquences de 770 à 1270 MHz, par

pas de 40 kHz. On a alors une onde radiofréquence dont la fréquence peut varier entre 20 et 520 MHz. L'onde radio-fréquence est ensuite amplifiée par l'amplificateur (7) de puissance de sortie 1 Watt, soit un champ de 0.1 Gauss à 200 MHz. Un commutateur permet ensuite de diriger l'onde soit vers la bobine dans laquelle est placée l'échantillon (8), soit de diriger le signal provenant de l'échantillon vers le circuit de réception.
L'écho de spin est ensuite ramené à 45 MHz en suivant la procédure inverse.
Cette double transposition de fréquences permet de rejeter en dehors de la plage en fréquence du spectromètre des spectres "fantômes" provenant d'harmoniques de la fréquence fondamentale de résonance.
Le démodulateur (12) permet d'obtenir les composantes de l'écho de spin suivant les quatre directions x, -x, y, -y. Le multiplexeur (13) connecte les quatre canaux du démodulateur sur les quatre phases correspondantes (0, 90°, 180°, 270°). L'écho de spin est ensuite intégré par un intégrateur boxcar à quatre canaux (15). Les signaux à 0° et 180° sont soustraits, ainsi que ceux à 90° et 270°, ceci fournit les signaux RMN en quadrature selon les directions x et y du référentiel tournant. Cette procédure associée à la rotation de phase des impulsions d'émission permet, comme on l'a vu au paragraphe 3-3, de supprimer les signaux résiduels de précession libre des deux pulses. Les signaux x et y sont enregistrés et on en déduit le module de l'aimantation tournante en fonction de la fréquence (le spectre). Le signal analogique est ensuite converti en signal numérique pour pouvoir être utilisé dans tout le traitement informatique d'analyse des spectres.

La procédure de correction des spectres qui prend en compte, pour chaque fréquence, l'effet du coefficient d'augmentation, permet d'obtenir des intensités de raies proportionnelles aux nombres d'atomes dans l'environnement considéré. Le spectre RMN ainsi corrigé est donc la distribution des probabilités de configuration des différents environnements de l'atome de cobalt (histogramme d'ordre à courte distance).
Avant de pouvoir exploiter cet histogramme d'ordre à courte distance, c'est-à-dire le comparer à celui résultant de modèles géométriques d'arrangements des atomes, il faut bien évidemment connaître la correspondance entre fréquence et configuration atomique locale. Nous allons maintenant voir comment l'attribution d'une fréquence à un environnement donné est réalisée.

6- METHODOLOGIE

6-1 Nécessité des références

Afin d'attribuer à une fréquence donnée une configuration atomique locale, il faut étudier des systèmes références dont la structure est a priori connue. En effet, la connaissance de la structure atomique fixe les probabilités d'occurrence des diverses configurations et donc les intensités de raies du spectre RMN. Les probabilités de configuration étant connues, il est alors possible de faire correspondre une fréquence à un environnement autour du noyau de cobalt. C'est seulement une fois cette attribution faite qu'il est possible d'analyser les spectres RMN de systèmes de structure inconnue. Une telle étude est nécessaire car les calculs théoriques de champs hyperfins ne permettent pas encore de déterminer les fréquences de résonance du cobalt en fonction de son environnement [Aka 90], [Ebe 90]. Des études de RMN sur des alliages de cobalt ont déjà été effectuées mais pour la plupart, il s'agit de mesures réalisées avec des spectromètres de conception ancienne [Koi 61], [Kob 66], [Kaw 76], [Dur 73], [Dur 71], [Rie 67], [Rie 69], [Sta 74]. De plus, les différents auteurs ne donnent pas des interprétations en accord les unes avec les autres [Mén 93]. L'étude de références est également nécessaire afin de mesurer ensuite dans les mêmes conditions expérimentales les spectres de multicouches ou d'alliages co-déposés.

L'étude de références doit être menée pour chaque couple cobalt/métal car la fréquence de résonance du cobalt entouré d'atomes d'impureté est différente selon la nature de l'impureté et selon la symétrie cristalline.
Les références utilisées sont des alliages massifs car leur structure est en général bien connue.

6-2 Analyse des spectres RMN d'échantillons références

D'une manière générale, chaque impureté dans la couche de premiers voisins modifie le champ hyperfin (donc la fréquence de résonance) produisant une nouvelle raie appelée satellite. Chaque configuration de premiers voisins avec 1, 2, 3, … atomes d'impureté donnera lieu à un satellite différent. Habituellement l'influence des couches de voisins plus éloignés décroît rapidement avec la distance et ne contribue qu'à l'élargissement des raies dues au premiers voisins.

6-2-1 Alliages dilués

Lorsque cela est possible, on a intérêt à analyser des échantillons de concentration faible en impureté car les spectres sont alors bien résolus (la résolution des satellites diminue rapidement lorsque le désordre chimique augmente). Il est alors facile d'attribuer une configuration à chaque satellite.

Dans de nombreux systèmes, l'effet des atomes d'impureté est additif et l'écart en fréquence entre satellite est quasi constant. C'est ce qu'a montré C. Mény dans les alliages riches en cobalt Co/Cu, Co/Cr, Co/Ru et Co/Fe cubiques faces centrées [Mén 93], [Mén 94].

Dans le cas d'éléments formant de bonnes solutions solides, on compare alors les évolutions des intensités des différentes raies en fonction de la concentration avec la loi binomiale pour assigner sans ambiguïté les satellites qui apparaissent successivement lorsque la concentration augmente. La figure I-5 présente le cas d'alliages cobalt/fer cubiques faces centrées. Cette étude a ainsi permis de trouver un écart entre satellites de +9 MHz.

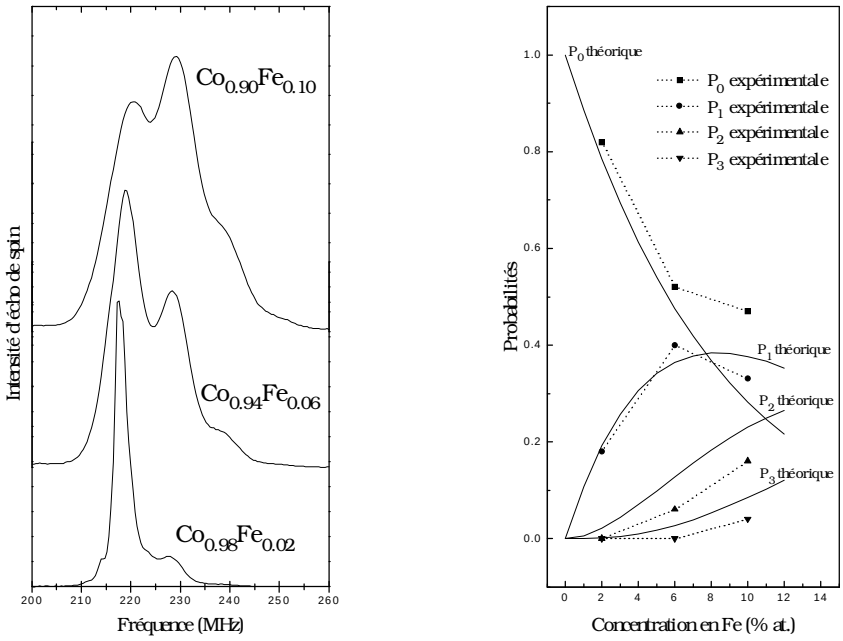


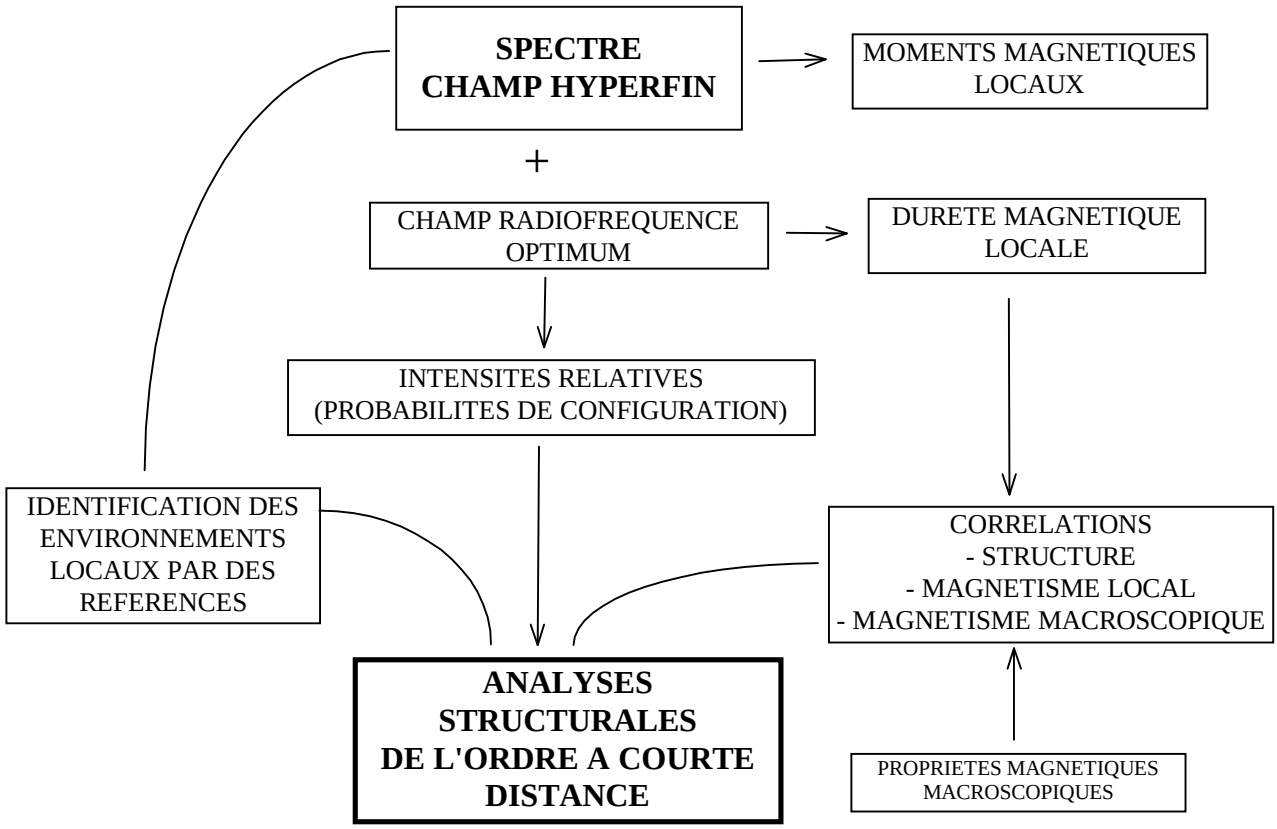
Figure I-5: Spectres RMN d'alliages Co_xFe_{1-x} cubiques faces centrées (x=2, 6,10%) et comparaison des intensités des satellites avec la loi binomiale.

6-2-2 Alliages concentrés

Il n'est pas toujours possible d'obtenir des alliages de faible concentration dans la structure cristalline désirée. C'est notamment le cas des alliages cobalt/fer cubiques centrés (cette phase cristalline n'est atteinte que pour une concentration en fer supérieure à 25%). Il faut alors étudier les spectres d'alliages suffisamment concentrés. Dans ce cas là, les spectres de ces alliages désordonnés ne sont pas structurés (spectres larges sans satellites). Il n'est donc pas possible d'attribuer clairement une fréquence à un environnement. L'évolution de la position du centre de gravité de chacun des spectres avec la concentration permet cependant de déterminer l'écart moyen entre satellites si on suppose que les alliages sont complètement désordonnés.

L'information apportée par les spectres d'échantillons désordonnés n'est pas suffisante pour attribuer avec précision une fréquence à une configuration locale. Il faut alors étudier les spectres RMN de composés ordonnés.
A la composition stoechiométrique, le nombre d'environnements est réduit (très souvent unique), le spectre RMN est alors très simple et l'attribution du (éventuellement des) raie(s) facile.
Du fait du nombre réduit d'environnements, l'étude d'un composé stoechiométrique ne donne que peu d'informations. Les spectres RMN de composés hors stoechiométrie se révèlent alors indispensables. En effet, le déficit ou l'excès d'un des deux éléments crée de nouveaux environnements. Le spectre RMN devient ainsi plus complexe, l'attribution des nouveaux satellites ne peut alors se faire que si la structure atomique locale est parfaitement bien connue. Une simulation de l'ordre à courte distance est alors nécessaire pour attribuer sans ambiguïté les satellites présents sur les spectres.
Une telle étude est présentée dans le chapitre III pour le système cobalt/fer en phase cubique centrée.

En résumé, le schéma suivant présente la méthodologie utilisée et les informations accessibles grâce à la RMN. Dans notre travail, c'est essentiellement l'information structurale que nous avons exploitée.



6-3 Limitation de l'utilisation de références

L'utilisation de références doit tout de même se faire sous certaines précautions pour les études d'échantillons de structure inconnue (notamment les multicouches).
La première concerne l'écart identique entre satellites: il n'est souvent vérifié que pour les 2 ou 3 premiers satellites observés dans les alliages riches en cobalt. Pour un nombre plus important d'atomes d'impureté, l'effet peut ne plus être linéaire (disparition locale du moment par exemple).
Il faut aussi noter que, dans le cas des alliages plus concentrés en impureté, l'extrapolation des positions des centres de gravité des spectres d'échantillons de diverses concentrations doit rester prudente comme on le verra au chapitre III.

D'autre part, bien que la modification de champ hyperfin soit intimement liée aux nombres d'atomes d'impureté dans l'environnement du noyau sondé, cette modification peut être notablement différente à l'interface entre deux métaux de ce qu'elle est dans un alliage pour la même coordination chimique. Les raisons de cette différences sont les suivantes:

i) Même si le désordre chimique peut être important à l'interface, il n'est pas isotrope du fait du gradient de concentration, contrairement aux alliages [Hen 93]. On verra ainsi dans le chapitre VI, que la même coordination chimique donne des fréquences de résonance légèrement différentes dans le cas de multicouches et dans le cas d'alliages, même ordonnés.

ii) S'il existe un désaccord de maille entre les deux métaux, ce qui est souvent le cas, les couches peuvent être contraintes et les distances atomiques différentes de celles qu'elles sont dans les alliages. De plus, les contraintes peuvent aussi induire une anisotropie, comme la tétragonalisation d'une structure initialement cubique.

iii) Une autre différence peut être un déplacement global de l'ensemble du spectre de multicouches par rapport aux alliages à cause d'une différence d'aimantation moyenne et des effets à longue distance des champs dipolaires.

Heureusement ces différences ne peuvent pas vraiment induire d'erreurs dans l'analyse des spectres de multicouches. En fait, les systèmes références ne sont réellement indispensables que dans le cas d'interfaces très mélangées pour lesquelles les raies ne sont pas bien résolues. Il est donc légitime de penser dans ce cas que les structures électroniques à l'interface et dans les alliages sont très semblables ainsi que les champs hyperfins.
Pour des interfaces plus parfaites, les raies des diverses configurations atomiques sont mieux résolues et une connaissance grossière de leur positions relatives suffit pour l'analyse. Dans le cas d'une interface parfaite, c'est à dire lorsque les différences seraient les plus importantes

comparées aux alliages, le spectre est alors bien résolu et ne présente qu'une seule raie d'interface et l'utilisation de référence est inutile pour l'assigner à l'environnement unique de l'interface parfaite.

CHAPITRE III

ALLIAGES MASSIFS

ATTRIBUTION FREQUENCE - ENVIRONNEMENT LOCAL

1- INTRODUCTION.

La motivation de l'étude d'alliages massifs $Co_{1-x}Fe_x$ est double. Tout d'abord, avant de pouvoir étudier convenablement les multicouches ou les alliages en couches minces Co/Fe, il est nécessaire d'avoir des références de structure connue afin de pouvoir attribuer à une fréquence du spectre RMN une configuration d'environnement autour du noyau de cobalt. En effet l'information structurale donnée par la RMN est indirecte. Un spectre RMN reflète au travers du champ hyperfin le magnétisme local, et c'est celui-ci qui dépend de la structure locale. Avant de faire une étude structurale, il faut donc établir une relation entre champ hyperfin (ou fréquence de résonance) et configuration atomique locale. Or dans des systèmes tels que les multicouches ou les alliages en couches minces, la structure est évidemment inconnue a priori mais aussi la distribution de champs hyperfins en fonction de l'environnement local. L'étude de composés de structure connue s'impose donc.
Le deuxième intérêt est de connaître précisément la structure à courte distance de ces alliages. Des études RMN ont déjà été menées sur le système CoFe mais elles sont déjà anciennes et ne concernent généralement que le composé stoechiométrique $Co_{50}Fe_{50}$ [Jac 64], [Rub 68], [Str 71], [Sta 71], [Mur 76].

Préparation des échantillons.

Les échantillons que nous avons étudiés sont une série $Co_{1-x}Fe_x$ avec x=30, 40, 50% (concentrations atomiques).
Dans cette gamme de concentrations, les alliages sont cubiques centrés comme le montre le diagramme de phase présenté figure III-1.

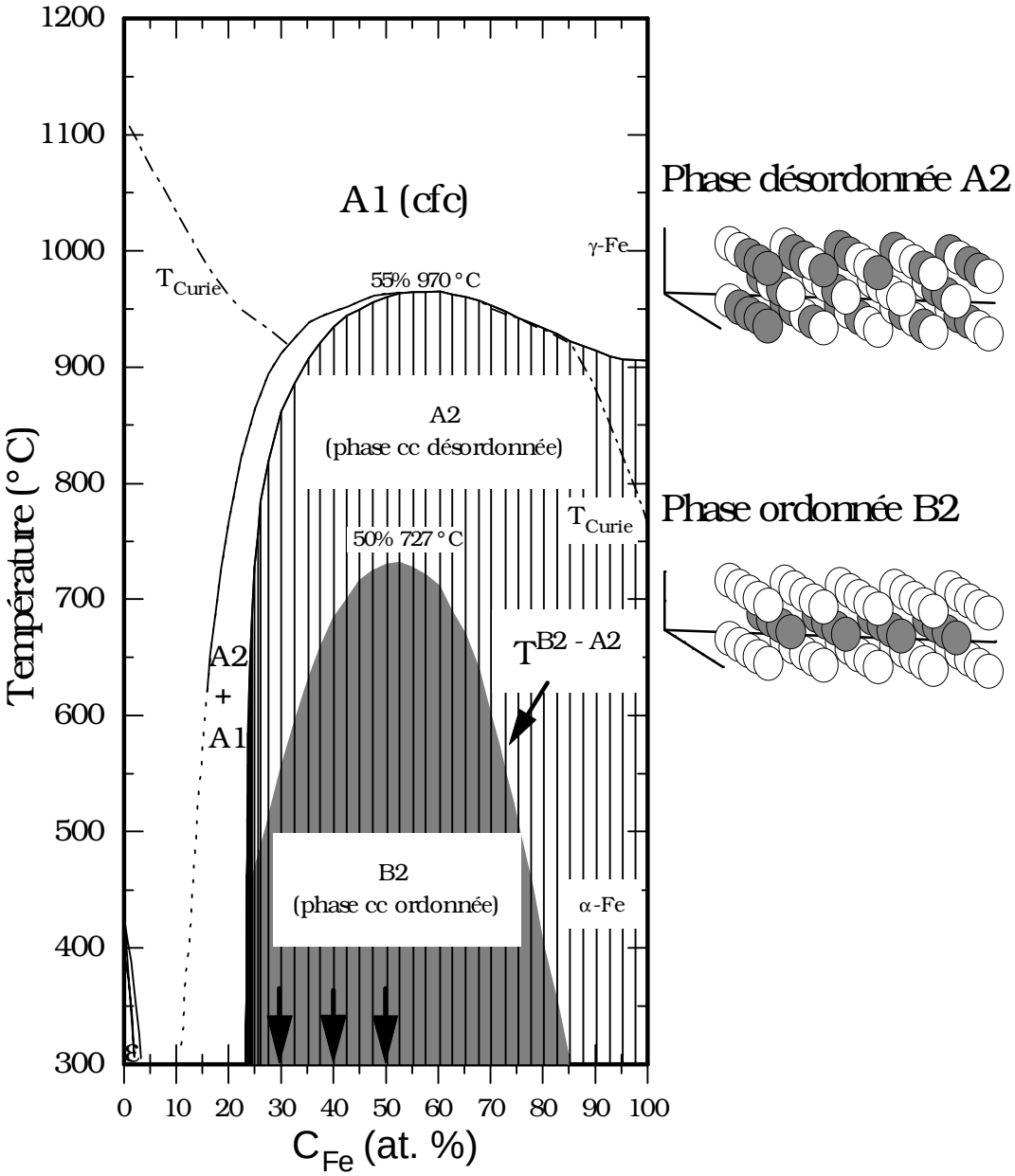


Figure III-1: Diagramme de phase du système CoFe.

Les échantillons ont été préparés dans un four à arc, sous atmosphère d'argon, à partir de lingots de cobalt et de fer purs à 99.99%. Les alliages ont été initialement trempés depuis 800°C de façon à obtenir des solutions solides aussi désordonnées que possible.

Pour les mesures de RMN, les échantillons ont été découpés sous formes de lamelles d'environ 0.2 mm d'épaisseur plutôt que d' être mis en poudre. En effet, la formation de la phase cubique faces centrées est souvent favorisée lorsque les échantillons se présentent sous forme de poudre [Dur 73]. Ceux-ci ont ensuite subit une série de recuit pendant 2, 4, 10 et 14 semaines à 400°C pour l'alliage à 30% de fer et à 550°C pour les deux autres (les températures de recuit ont été choisies pour se situer juste en dessous de la température de transition ordre/désordre de façon à les ordonner conformément à ce que prédit le diagramme de phase [Kub 82], [Oye 77].

Pour la composition de 40% en fer, les spectres des deux recuits de 10 et 14 semaines ne sont pas superposés (voir figure III-3), un recuit supplémentaire de 4 semaines a été réalisé pour essayer d' obtenir un état stable à la température de recuit considérée.

Après les recuits, les échantillons ont été passés dans de l'eau régale (mélange 2/3 acide chlorhydrique, 1/3 acide nitrique) pour enlever la couche d'oxyde qui aurait pu éventuellement se former en surface.

On dispose ainsi de références de compositions et de structures différentes:
- les alliages de départ bruts de trempe, qui sont désordonnés et dont la distribution des probabilités de configuration est facile à calculer, c'est a priori une distribution binomiale.
- les alliages recuits qui s'ordonnent selon une structure appelée B2. Dans une telle structure les deux sous-réseaux cubiques simples imbriqués formant le réseau cubique centré sont préférentiellement occupés l'un par les atomes de cobalt, l'autre par les atomes de fer.

Le composé stoechiométrique $Co_{50}Fe_{50}$, ordonné parfaitement suivant cette phase B2 est ainsi constitué par l'empilement successif, selon la direction <001>, de plans purs de cobalt et de plans purs de fer (les deux sous-réseaux sont l'un pur en cobalt, l'autre pur en fer). Dans ce cas idéal, la distribution des probabilités de configuration est immédiate: tous les atomes de cobalt sont entourés de 8 atomes de fer en premiers voisins et de 6 atomes de cobalt en seconds voisins. La figure III-1 présente les deux phases ordonnée et désordonnée dans le cas C_{Fe}=50%.

La figure III-2 (sur laquelle seuls les atomes de fer sont représentés), montre un cas obtenu par simulation, moins idéal que celui décrit précédemment. Sur cette figure, quatre plans successifs (001), deux de chacun des sous-réseaux, sont présentés selon les directions Y (partie gauche) et Z (partie droite) montrant deux types de défauts qui perturbent l'ordre parfait.

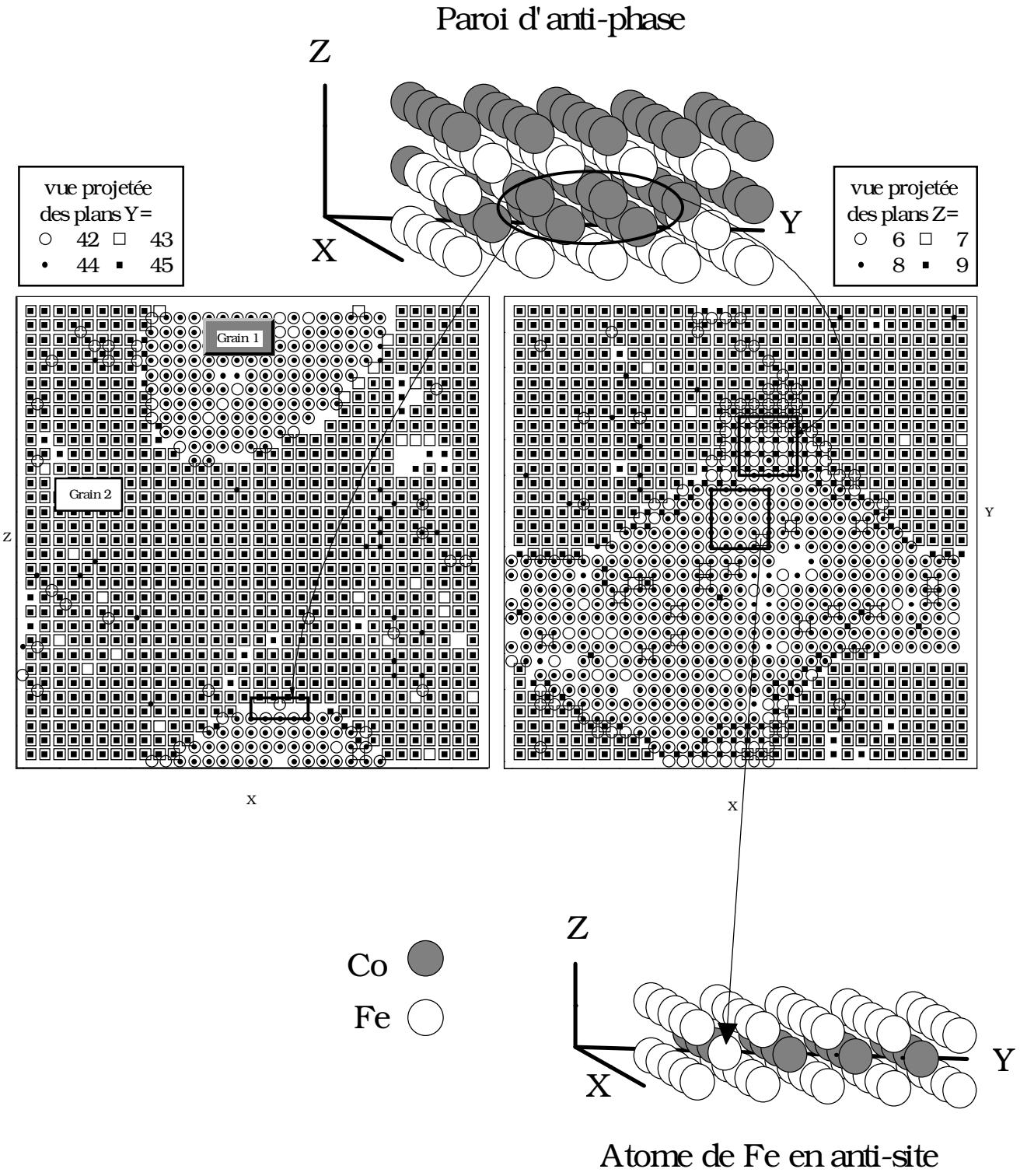


Figure III-2: Présentation des défauts possibles: anti-site et anti phase (pour les deux vues projetées seuls les atomes de Fe sont représentés).

Dans la réalité en effet, des défauts comme les anti-sites et les parois d'anti-phases peuvent exister. Un atome en anti-site est un atome qui se trouve sur le sous-réseau occupé normalement par l'autre élément. L'atome de fer en anti-site présenté sur la figure III-2 est ainsi entouré de 8 Fe premiers voisins alors que l' environnement régulier est de 8 Co premiers voisins. Ce type d'atome crée pour le cobalt un environnement à 8 Fe premiers voisins et 1 Fe second voisin. Cet environnement particulier a été observé sur les spectres RMN, nous détaillerons l'effet de cet atome de fer en anti-site sur la fréquence de résonance du cobalt dans le paragraphe suivant.
Dans un échantillon, plusieurs grains ordonnés peuvent coexister mais pour certains de ces grains, un des sous-réseaux sera pur en cobalt, pour les autres, ce même sous-réseau sera pur en fer (grains 1 et 2 figure III-2). Une paroi d'anti-phase réalise la "jointure" entre ces deux grains. La partie gauche (respectivement droite) de la figure III-2 montre une vue en coupe (respectivement dans le plan) d'une telle paroi. Selon la direction Z, on a la succession:
…/$Co_{réseau\ 1}$/$Fe_{réseau\ 2}$/$Co_{réseau\ 1}$/$Co_{réseau\ 2}$/$Fe_{réseau\ 1}$ /$Co_{réseau\ 2}$/$Fe_{réseau\ 1}$/…

La phase B2 existe sur une grande plage de concentrations ($25\% < C_{Fe} < 85\%$ à 500°C); dans le cas hors stoechiométrique, les atomes excédentaires se placent sur le sous-réseau de l'élément minoritaire, on a ainsi un sous-réseau pur en élément majoritaire et un sous-réseau mélangé.
Pour des phases B2 hors stoechiométriques, la distribution des configurations de probabilités n'est plus aussi simple à calculer, en effet l'ordre dans le sous-réseau mixte n'est pas forcement aléatoire, et le sous-réseau "pur" peut ne pas l' être complètement. Le calcul direct des probabilités de configuration n'est alors pas possible. Il faut également noter que même dans le cas d'un composé stoechiométrique, en dehors du cas idéal où l'ordre est parfait, (ordre non complet, présence de parois d'antiphases,…) la distribution des probabilités de configuration n'est pas immédiate.
C'est pour ces raisons que nous avons développé un programme de type Monte Carlo permettant de simuler la mise en ordre et de calculer les distributions de probabilités, dont le principe est exposé dans l' annexe I.

Nous nous proposons à présent d' établir un modèle reliant champ hyperfin et configurations locales à partir des spectres de références que sont ces alliages et ces composés massifs. Dans un premier temps, sur la base de la connaissance générale que nous avons de ces échantillons (alliage binomial pour les échantillons bruts de trempe et ordre B2 pour les échantillons ordonnés) et en analysant les différentes raies observées sur les spectres, nous pourrons assigner à chaque configuration autour du cobalt une position en fréquence dans le spectre RMN. Dans un deuxième temps, et avant de s' attaquer à l' investigation structurale de composés inconnus, nous appliquerons ce modèle aux spectres des échantillons références eux-

mêmes, nous verrons alors que leur structure détaillée est plus complexe que celle présupposée mais ne remet pas en cause le modèle de champ hyperfin. Dans un troisième temps, nous ferons donc une analyse détaillée de l'ordre à courte distance présent dans ces échantillons massifs.

2- MODELE DE CHAMP HYPERFIN.

Le but est ici de préciser la relation entre la composition du voisinage immédiat d'un atome de cobalt et son champ hyperfin et de voir si une telle relation peut être valide pour une large gamme de concentrations et pour divers types d'ordre à longue distance. Moyennant quelques précautions, on pourra ensuite utiliser cette relation pour affiner l'étude de la structure locale pour ces alliages massifs et aussi pour les alliages en couches minces ou les multicouches (voir chapitres IV et VI).

2-1 Observations.

Dans tout le chapitre, les spectres expérimentaux, sauf indication contraire, ont été normalisés à une aire unité de façon à pouvoir comparer plus facilement les formes des spectres.

La figure III-3 présente les spectres RMN obtenus sur l'ensemble des échantillons au cours des recuits.

Nous nous intéresserons, pour commencer, aux états extrêmes, c'est-à-dire aux alliages bruts de trempe et aux alliages recuits 14 semaines pour lesquels l'état final à la température choisie de recuit est supposé atteint puisque les spectres sont très peu différents de ceux obtenus lors du recuit précédent. Pour la composition de 40% en fer, les spectres des échantillons recuits 6 et 14 semaines sont identiques, ceux des recuits de 10 et 18 semaines aussi mais différents des deux précédents. L'équilibre varie donc entre ces deux séries de recuits. Une explication à cette différence sera proposée plus loin dans ce chapitre. Les analyses qui suivent portent sur le recuit de 14 semaines.

L'échantillon ordonné stoechiométrique est conforme à un ordre B2. En effet, dans le cas d'ordre parfait, un seul environnement du cobalt existe, celui à 8 atomes de fer premiers voisins. C'est bien ce qu'on observe puisque le spectre est principalement constitué d'une seule raie à ~287 MHz qui correspond donc à cet arrangement atomique.

Les spectres des échantillons ordonnés non stoechiométriques présentent un plus grand nombre de raies car le déficit d'atomes de fer crée des environnements supplémentaires pour le cobalt. Sachant que la raie à plus haute fréquence (287-290 MHz) qui est toujours résolue pour les échantillons à 30 et 40% de fer est celle du cobalt entouré de 8 atomes de fer premiers voisins.

On attribue les satellites successifs aux plus basses fréquences aux environnement à 7,6,… jusqu'à 0 atomes de fer premiers voisins du cobalt pour la raie la plus basse en fréquence.

70% 30%

recuit 0°C

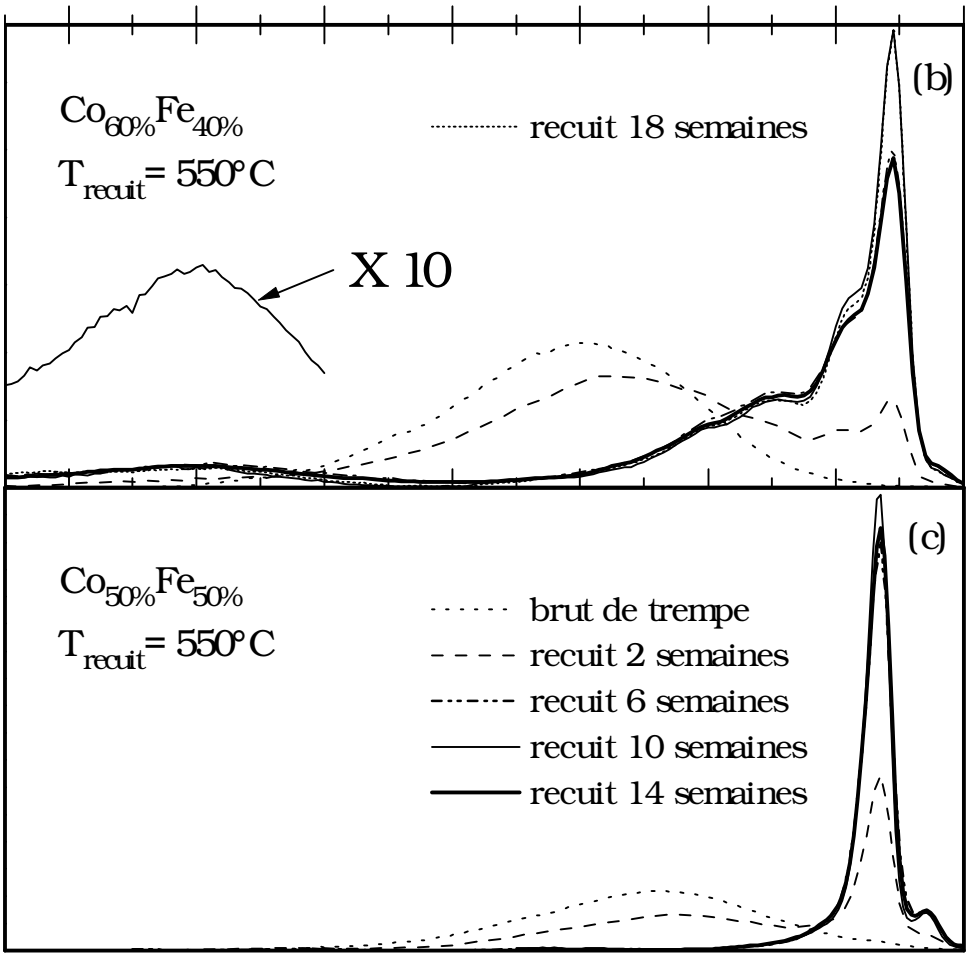


Figure III-3: Evolution des spectres RMN des trois échantillons au cours des recuits.

La figure III-4 montre plus en détail cette attribution pour le spectre de l'échantillon à 30% de fer pour lequel le nombre de raies visibles est le plus grand puisque c'est l'échantillon le plus "hors stoechiométrique".

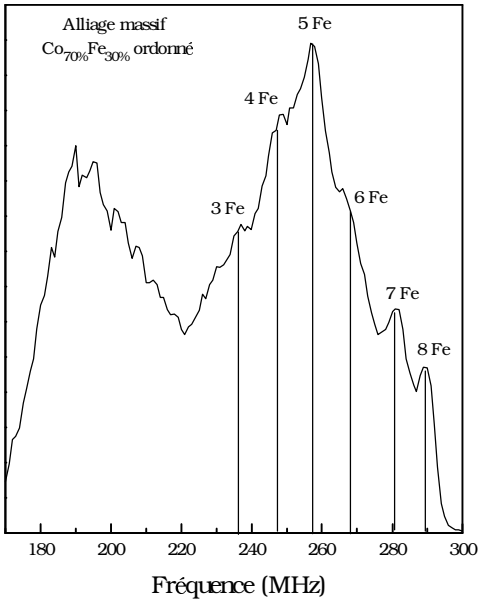


Figure III-4: Spectre RMN de l'alliage ordonné à 30% de fer montrant la succession régulière de satellites et leurs attributions en nombre d'atomes de Fe 1ers voisins.

Sur la figure III-5, nous avons reporté en fonction du nombre d'atome de fer premiers voisins les positions des différentes raies qui sont résolues pour les trois échantillons ordonnés.

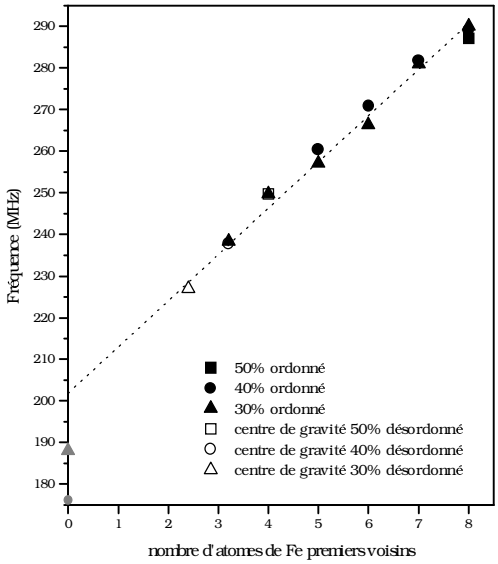


Figure III-5: Position des satellites visibles sur les spectres des alliages ordonnés et des centres de gravité des spectres des alliages désordonnés en fonction du nombre d'atomes de Fe premiers voisins du noyau de Co.

Les spectres des échantillons bruts de trempe donnent également des informations sur les champs hyperfins. Si on suppose que le désordre est complet, les distributions de probabilités suivent une loi binomiale aux concentrations des trois échantillons. Les centres de gravité des trois spectres correspondent alors au nombre moyen d'atomes de fer premiers et seconds voisins, soit pour C_{Fe}=50%, 4 premiers voisins et 3 seconds voisins; 3.2 premiers voisins et 2.4 seconds voisins pour C_{Fe}=40% et 2.4 premiers voisins et 1.8 seconds voisins pour C_{Fe}=30%. Ces positions sont également portées sur la figure III-5.
On constate que les positions des satellites sont assez régulièrement espacées. Cette variation pratiquement linéaire de la fréquence de résonance du cobalt avec le nombre d'atomes d'impureté dans la couronne de premiers voisins a déjà été observée par C. Mény dans de nombreux alliages: CoCu, CoRu, CoCr et même CoFe cubique faces centrées [Mén 94], [Mén 93].

Il faut tout de même noter que les points en fréquence qui ont été attribués a 0 atome de fer autour du noyau de cobalt pour 30 et 40% de fer sont situés très largement plus bas en fréquence que la meilleure droite d'ajustement des autres points. Nous allons voir que ce décalage est dû aux effets de seconds voisins.

En effet, dans la structure cubique centrée, les seconds voisins ne sont guère plus éloignés que les premiers voisins de l'atome central ($a\sqrt{3}/2$ pour les premiers voisins et a pour les seconds, où a est le paramètre de réseau). L'influence de ces derniers ne peut donc pas être négligée comme l'avaient déjà suggéré des études antérieures [Mur 76].

Supposons que les échantillons recuits 14 semaines soient ordonnés selon la phase B2 avec un sous-réseau pur en cobalt et un sous-réseau mixte aléatoirement mélangé. Les atomes de cobalt du sous-réseau pur ont des atomes de fer premiers voisins mais aucun en seconds voisins. Les atomes de cobalt du sous-réseau mixte (atomes de cobalt en anti-site) n'ont pas de fer premiers voisins mais ils ont des atomes de fer seconds voisins.

Les largeurs de raie reflètent les largeurs des distributions de configuration atomique, on comprend alors que la raie à 0 atome de fer premier voisin soit plus large que les autres raies puisque c'est seulement pour 0 atome de fer premier voisin qu'il existe une distribution de seconds voisins, les atomes de cobalt ayant au moins 1 atome de fer premier voisin n'ont pas de fer seconds voisins, c'est leur unique configuration de seconds voisins, d'où une largeur faible pour les raies à haute fréquence.

En supposant que ce sous-réseau mixte est aléatoirement mélangé, il est facile de calculer la distribution des environnements de seconds voisins pour ces atomes de cobalt du sous-réseau mixte. Cette distribution est alors centrée sur 3.6 atomes de fer seconds voisins pour C_{Fe}=30% et 4.8 atomes de fer seconds voisins pour C_{Fe}=40%. On remarque que le centre de cette distribution se déplace vers un nombre élevé de premiers voisins lorsqu'on se rapproche de la stoechiométrie.

A la stoechiométrie, ce nombre atteindrait 6 atomes de fer pour les rares atomes de cobalt pouvant être en anti-site. Cette remarque est en accord avec ce qui est observé puisque la position du centre de gravité de cette raie à 0 atome de fer premiers voisins du cobalt est plus basse en fréquence pour l'échantillon à 40% de fer que pour celui à 30%.
On peut également vérifier que l'intensité de cette raie à 0 atome de fer premier voisin est en accord avec ce qu'il est facile de calculer dans le cadre de ce modèle. L'intensité de cette raie (la probabilité qu'un atome de cobalt ne soit entouré que de cobalt en premier voisin) est alors la proportion d'atome de cobalt en excès sur le sous-réseau du fer. C'est-à-dire 28.6% à pour C_{Fe}=30% et 16.7% pour C_{Fe}=40%. En toute rigueur, il faut ajouter à cette probabilité celle provenant des atome de fer sur le sous-réseau pur qui peuvent également n'avoir que des atomes de cobalt premiers voisins mais en proportion très faible (0.06% pour 30% de fer et 2.6 10^{-6} pour 40% de fer.

Toutes ces remarques permettent donc de confirmer que cette raie large à basse fréquence visible sur les deux échantillons hors stoechiométrie doit être attribuée au cobalt entouré que de cobalt en premiers voisins mais avec du fer dans la couronne de seconds voisins. Nous allons maintenant quantifier ces effets ainsi que ceux des premiers voisins.

La pente de la meilleure droite ajustée sur les positions des satellites (figure III-5) permet de trouver l'effet d'un atome de fer premier voisin sur la fréquence de résonance du cobalt, on a ainsi +11 MHz/atome de fer. On verra dans le chapitre VI, que les spectres de certaines multicouches présentent des satellites bien résolus qui sont espacés d'une valeur très semblable à ce qui a été déterminé ici (voir la figure VI-4 du chapitre VI).
Il faut noter l'écart très semblable (+9 MHz/atome de fer) trouvé pour des alliages cobalt fer cubiques faces centrées (voir chapitre II ou [Mén 93]).

L'ordonnée à l'origine de la meilleure droite ajustée sur les positions des satellites (figure III-5) donne une première évaluation de la fréquence de résonance du cobalt entouré de 0 atome de fer premiers voisins et de 0 atome de fer seconds voisins, soit 202 MHz.
Cette position de base ($F_{0,0}$) est également proche de la raie principale des multicouches attribuée au cobalt pur cubique centré.

A partir de la valeur de la fréquence de résonance du cobalt cubique centré entouré de 0 atome de fer en premiers voisins et seconds voisins, on peut quantifier l'effet des seconds voisins fer sur la fréquence de résonance d'un noyau de cobalt entouré de cobalt seulement en premiers voisins.

On obtient alors à partir de la position de la raie à 0 atome fer premier voisin de l'échantillon à 30% de fer:

(188-202)/3.6 atome de fer =-3.9 MHz par atome de fer seconds voisins

et à partir de la position de la raie à 0 atome de fer de l'échantillon à 40% de fer:

(176-202)/4.8=-5.4 MHz par atome de fer seconds voisins

Ces deux chiffres donnent une fourchette de valeur pour une première estimation des champs hyperfins, on prend alors une valeur moyenne de -4.7 MHz.

L'effet des seconds voisins est également visible sur le composé stoechiométrique ordonné pour lequel un satellite de la raie principale à 287 MHz (correspondant aux atomes de cobalt dans leur environnement normal et unique en phase B2: entourés de 8 Fe premiers voisins) est clairement observé à 294 MHz comme le montre la figure III-3-c. Conformément à Muraoka [Mur 76], ce satellite est attribué à l'effet sur le cobalt des atomes de fer se trouvant sur le sous-réseau de cobalt (atomes en anti-site), c'est à dire à un atome de fer second voisin de l'atome de cobalt entouré d'une couronne de premiers voisins pure en fer (se reporter à la figure III-2 qui montre un tel anti-site).

Pour une couronne de premiers voisins pure en fer l'effet d'un atome de fer second voisin est donc un décalage de +7 MHz.

2-2 Modèle.

Les observations précédentes permettent de quantifier les effets de premiers et seconds voisins de fer sur la fréquence de résonance du cobalt situé dans un environnement pur.
L'espacement régulier des satellites de 11 MHz donne ainsi le décalage de fréquence par atome de fer premier voisin d'un atome de cobalt.

En résumé, l'effet des atomes de fer seconds voisins pour un atome de cobalt est positif (+7 MHz par second voisin de fer) pour les atomes de cobalt n'ayant que des atomes de fer en premiers voisins, et négatif (environ -4.7 MHz par second voisin de fer) pour les atomes de cobalt n'ayant pas de fer en premiers voisins. N'ayant aucune information sur les raies intermédiaires entre ces deux extrêmes, nous avons supposé une variation linéaire de l'effet de second voisin entre -4.7 MHz (pour 0 Fe 1er voisin) et +7 MHz (pour 8 Fe 1ers voisins).
La variation de la fréquence pour n premiers voisins et m seconds voisins s'écrit alors dans ce modèle:

$F_{n,m} = F_{0,0} + n\Delta f_1 + m(\Delta f_2 + n\Delta f_2^{'})$ avec:

$F_{0,0}$ = 202 MHz : fréquence de résonance du cobalt dans la phase cubique centrée.

Δf_1 = +11 MHz :effet des premiers voisins.

$\Delta f_2 \approx$ -4.7 MHz s
$\Delta f_2^{'} \approx$ +1.46 MHz } effet des seconds voisins

Ce modèle donne un cadre général qui permettra de situer les raies correspondant à chaque configuration dans les systèmes cobalt/fer de structure inconnue. Toutefois, il est

évident qu'il ne doit cependant pas rester trop rigide; en effet, pour des spectres présentant des raies fines et bien résolues, la position de la raie est sans ambiguïté, et si elle diffère légèrement du modèle, les reconstructions de spectre devront s'y adapter.
D'ailleurs, la stricte linéarité du modèle n'est pas vérifiée, en effet, on peut remarquer que l'écart entre la raie numéro 7 et la raie numéro 8 est inférieur aux autres écartements pour les spectres des alliages ordonnés. Nous avons donc laissé une certaine liberté d'ajustement pour cette raie très étroite afin de tenir compte de cette déviation à la stricte linéarité du modèle.
La figure III-6 présente la reconstruction du spectre de l'alliage à 40% de fer ordonné avec (figure III-6-a) et sans (figure III-6-b) cet écart à la linéarité, on voit clairement l'amélioration apportée en introduisant cet écart.

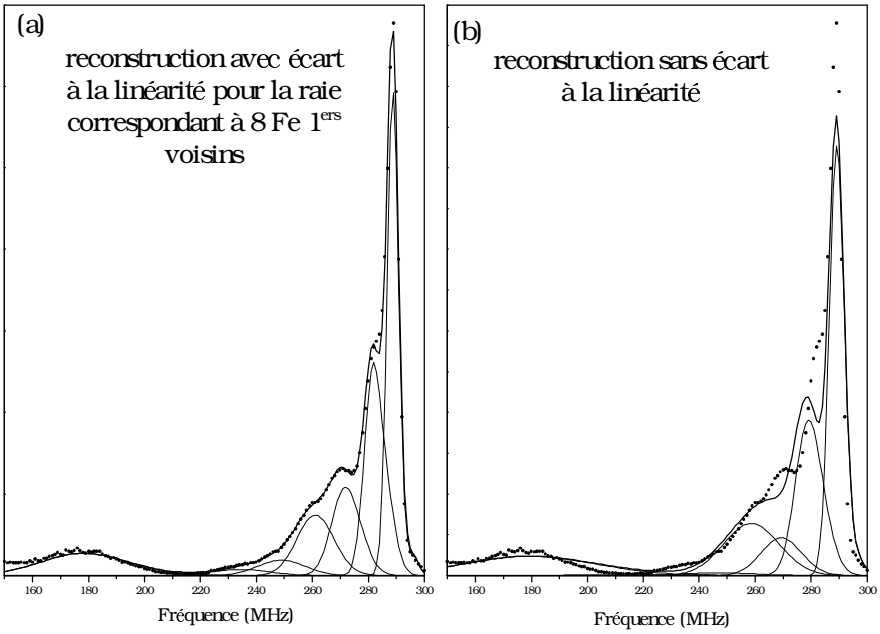


Figure III-6

On peut justifier l'introduction de ce degré de liberté supplémentaire car l'environnement à 8 fers est bien particulier (couronne de premiers voisins pure) correspondant à un ordre B2 localement parfait, donnant lieu à une raie très bien résolue.
L'évolution du champ radiofréquence optimum en fonction de la fréquence présentée figure III-7 conforte cette remarque. En effet, on constate que pour les échantillons les plus ordonnés, le champ radiofréquence optimum présente un pic pour les fréquences caractéristiques de l'environnement du cobalt à 8 atomes de fer premiers voisins (~ 290 MHz) indiquant que les domaines ayant ce type d'environnement sont relativement étendus; dans le cas de petits domaines, le couplage magnétique dans l'échantillon moyennerait les inhomogénéités de dureté magnétique et on ne distinguerait pas de différence dans le comportement du champ optimum en fonction de la fréquence comme c'est le cas pour les alliages désordonnés. L'effet mentionné précédemment est d'autant plus marqué que l'écart à

la stoechiométrie est faible (pour le composé stoechiométrique on n'a pratiquement que le seul environnement à 8 atomes de fer premiers voisins pour le cobalt).

L' écart à la linéarité a été trouvé d'autant plus grand que la concentration est proche de la stoechiométrie (décalage par rapport à la linéarité de -5.5 MHz pour C_{Fe}=50%, -4 MHz pour C_{Fe}=40% et -2.3 MHz pour C_{Fe}=30%). L'écart à la linéarité est donc plus fort lorsque les domaines en phase B2 purs sont gros. Le paramètre de maille du fer cubique centré étant plus grand que celui du cobalt cubique centré (paramètre extrapolé à partir des alliages [Pri 85]), le cobalt entouré de 8 atomes de fer se trouve ainsi dans une structure d'autant plus dilatée que les amas B2 sont importants. D'après J.F. Janak [Jan 79], le champ hyperfin du cobalt diminue lorsque le volume atomique augmente (valable pour structure compacte, mais effet sans doute similaire pour structure cubique centrée), cette remarque peut alors expliquer nos observations.

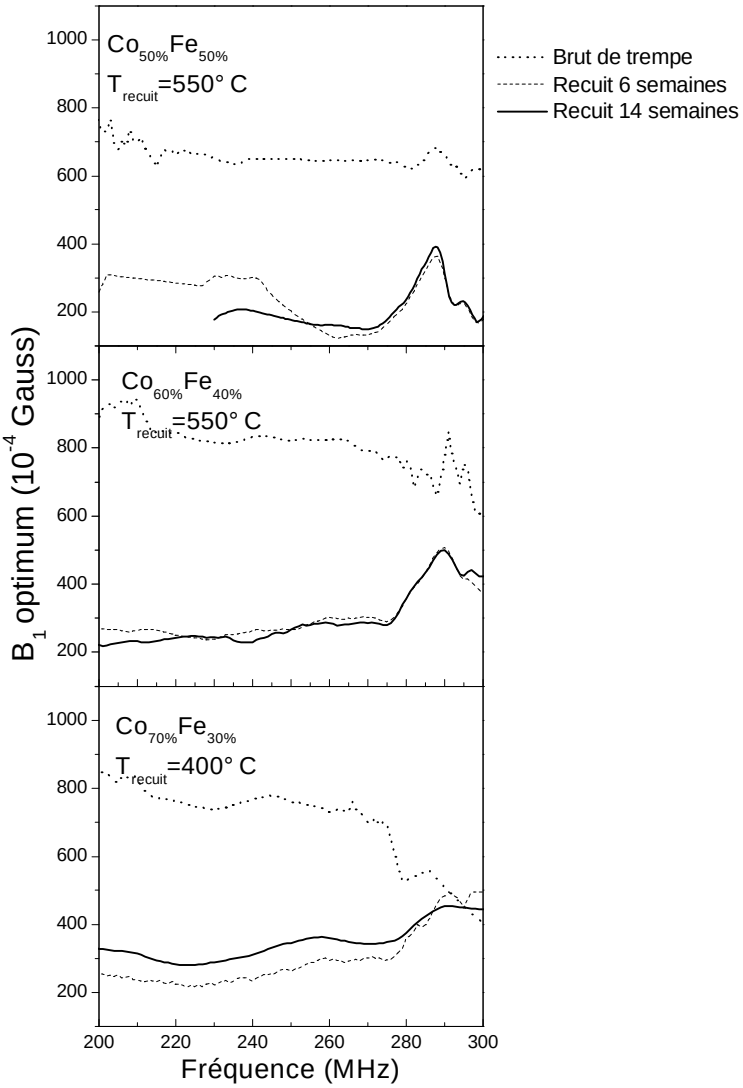


Figure III-7: Variation du champ radiofréquence optimum avec la fréquence.

2-3 Reconstruction des spectres expérimentaux.

Le modèle décrit ci-dessus fournit la position des raies construisant les spectres. En tenant compte de l'effet des premiers et seconds voisins, on a 9x7 configurations atomiques possibles autour du noyau de cobalt, le spectre RMN est alors constitué par la somme de 63 raies.

Les positions de chacune de ces raies sont données par le modèle de champ hyperfin développé précédemment. La position de la raie correspondant à n premiers voisins et m seconds est:

$$F_{n,m} = F_{0,0} + n\Delta f_1 + m(\Delta f_2 + n\Delta f_2^{'})$$

avec de plus le décalage à la linéarité pour n=8 décrit auparavant.

Ayant choisi, comme il est d'usage, de décrire les raies individuelles de chaque configuration par des gaussiennes, on a ainsi 63 paramètres d'intensité.

Un aussi grand nombre de paramètres indépendants n'est pas raisonnable car il n'est pas possible d'attribuer un réel sens physique à chacun d'eux.

L'information sur les premiers voisins étant la plus déterminante et la plus visible sur les spectres, les paramètres principaux sont les probabilités de configurations de premiers voisins, les 9 paramètres d'intensités de la distribution de premiers voisins sont donc indépendants.

L' information sur les seconds voisins est moins directe et moins visible que celle sur les premiers voisins; afin de réduire le nombre de paramètres décrivant la distribution des seconds voisins, nous avons imposé une distribution gaussienne de seconds voisins. Le nombre de paramètres décrivant les intensités des raies se réduit alors. Pour une configuration de premiers voisins donnée, la distribution des seconds voisins est décrite par la largeur et par la position du centre de cette distribution, l' intensité étant bien sûr fixée par la loi marginale de premiers voisins. On passe ainsi de 63 à 9+2x9 paramètres d'intensité.

Cette limitation ne s'est pas montrée suffisante, en effet le maximum (et/ou la largeur) de la distribution de seconds voisins en fonction du nombre de premiers voisins peut suivre, même dans cette restriction, un comportement tout à fait irrégulier dont nous n'avons aucune évidence expérimentale sur les spectres et qui ne correspond pas à ce que prévoit l' ordre de type B2. Nous avons déjà vu que dans cette phase ordonnée, la distribution de seconds voisins est large et centrée sur un nombre important de seconds voisins pour 0 atome de fer premier voisin alors que la distribution est étroite et centrée sur 0 atome de fer second voisin pour un environnement de premiers voisins plus riche en fer. Nous avons donc imposé une certaine régularité dans le comportement du centre et de la largeur de la distribution de seconds voisins en fonction du nombre de premiers voisins en faisant varier ces deux grandeurs selon une courbe analytique décrite par trois paramètres (nous avons pris une courbe gaussienne qui a pour avantage de pouvoir décrire des comportements assez divers allant de la distribution

uniforme en prenant une largeur grande à une distribution très "piquée" en prenant une largeur faible).
On n'a alors plus que 15 (9 + 2x3) paramètres au lieu de 63 initialement pour décrire les intensités des 63 raies.

Les largeurs de raies ont également été contraintes: la largeur d'une quelconque des 6 raies décrivant la distribution des seconds voisins est a priori proportionnelle à la distribution des troisièmes voisins. Les deuxièmes et troisièmes voisins étant sur le même sous-réseau, la distribution des $3^{èmes}$ voisins est de même nature que celle des seconds. La largeur d'une raie individuelle a ainsi été choisie proportionnelle à la largeur de la distribution de seconds voisins à laquelle s'ajoute une largeur "intrinsèque" commune.

3 COHERENCE DU MODELE DE CHAMP HYPERFIN

3-1 Introduction.

Grâce à la connaissance a priori de la structure des composés étudiés (alliage binomial pour les échantillons bruts de trempe, ordre B2 pour les composés ordonnés) et à l' analyse des spectres RMN, nous avons déduit un modèle de champ hyperfin en fonction de l' environnement autour du noyau de cobalt. On entend appliquer ce modèle à l' étude de systèmes inconnus. Toutefois, il convient avant tout de vérifier la validité des différentes hypothèses qui ont aboutit à ce modèle. Pour cela, on peut dès ici appliquer ce dernier aux échantillons de référence eux-mêmes. C' est ce qui va maintenant être présenté. Nous verrons que l' ordre à courte distance réel est plus complexe que celui des structures présupposées sans toutefois remettre en cause le modèle de champ hyperfin. Nous ferons alors dans une prochaine section une étude détaillée de la complexité de l' ordre à courte distance observé.

La figure III-8 présente les reconstructions des spectres des alliages bruts de trempe et les histogrammes d' ordre à courte distance qui s' en déduisent. Sur la figure III-9, les mêmes résultats sont présentés pour les alliages ordonnés.

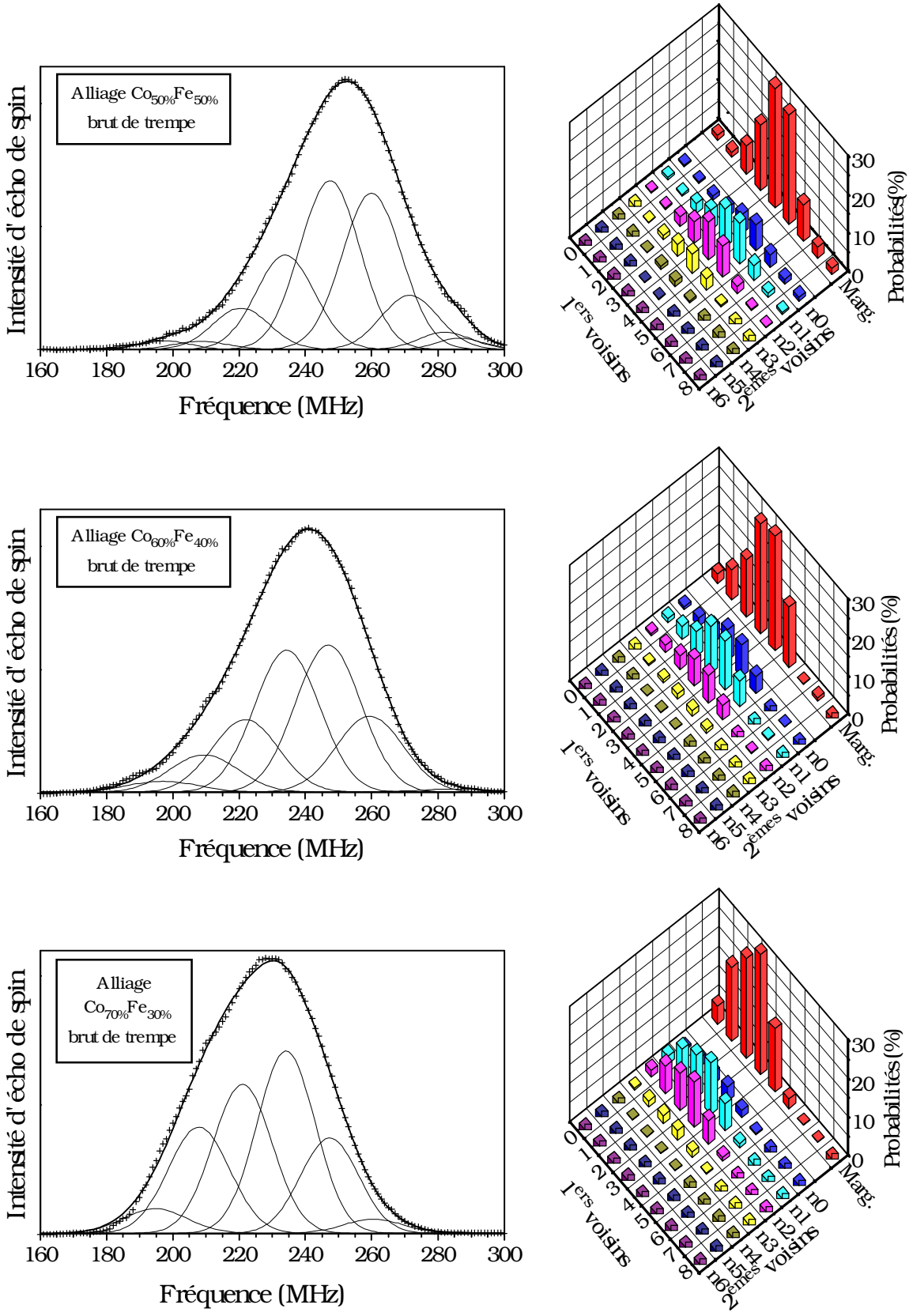


Figure III-8: Reconstruction des spectres des alliages bruts de trempe et histogrammes d'ordre à courte distance qui s'en déduisent.

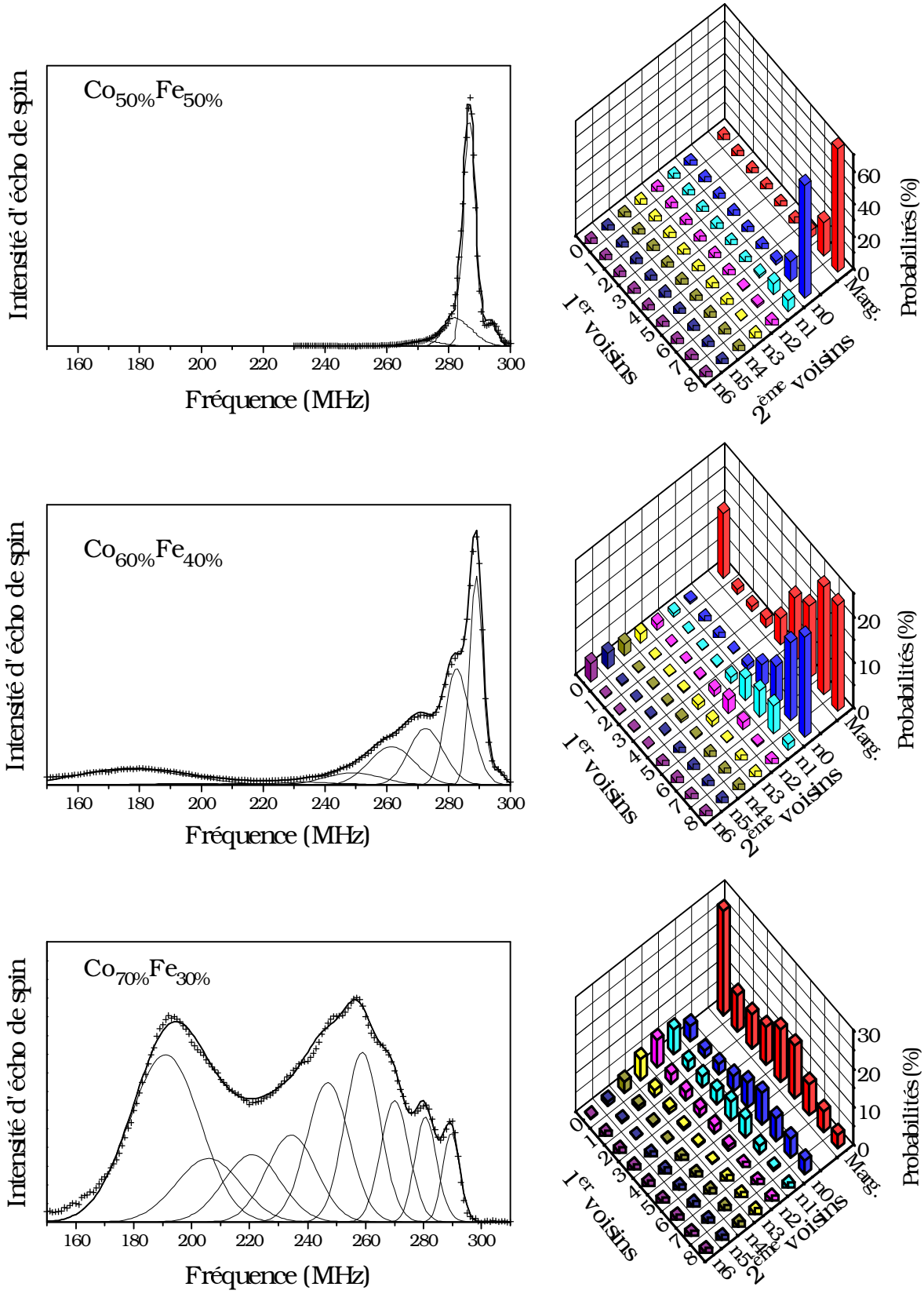


Figure III-9: Reconstruction des spectres des alliages recuits 14 semaines et histogrammes d'ordre à courte distance qui s'en déduisent.

3-2 Alliages bruts de trempe.

La figure III-10 compare les histogrammes d'ordre à courte distance déduits des ajustements des spectres avec les paramètres hyperfins du modèle décrit dans le paragraphe précédent et ceux prédits par une distribution binomiale pour les trois concentrations considérées.

Globalement, l'accord est correct, cependant de légères disparités sont visibles. La loi marginale déduite des spectres expérimentaux est décalée vers un plus grand nombre de premiers voisins par rapport à la distribution binomiale, la distribution de seconds voisins est moins large dans les échantillons que ne le prédit une répartition aléatoire des atomes.
Il faut alors se demander si des paramètres hyperfins différents de ceux utilisés permettraient de mieux faire correspondre expérience et modèle.

Il est certain qu'en prenant un écart entre satellites plus faible, le centre ainsi que la largeur de la distribution "expérimentale" seraient en meilleur accord avec ceux de la distribution binomiale pour chacune des concentrations individuelles. Mais alors cet écart plus faible ne permettrait pas de rendre compte de l'écart entre les centres de gravité des spectres des trois alliages. Cette incohérence montre qu'il n'est pas possible de modifier les paramètres hyperfins initialement trouvés.

Le désaccord remarqué est bien plutôt physique et non pas dû à des artefacts de positions de raies: les échantillons sont déjà un peu ordonnés. L'ordre tend en effet à favoriser les environnements de premiers voisins riches en fer (celui de la phase B2), et l'alternance de plans riches et pauvres en cobalt (aussi caractéristique de l'ordre B2) rétrécit la distribution des seconds voisins pour les atomes de cobalt ayant au moins un atome de fer premier voisin.

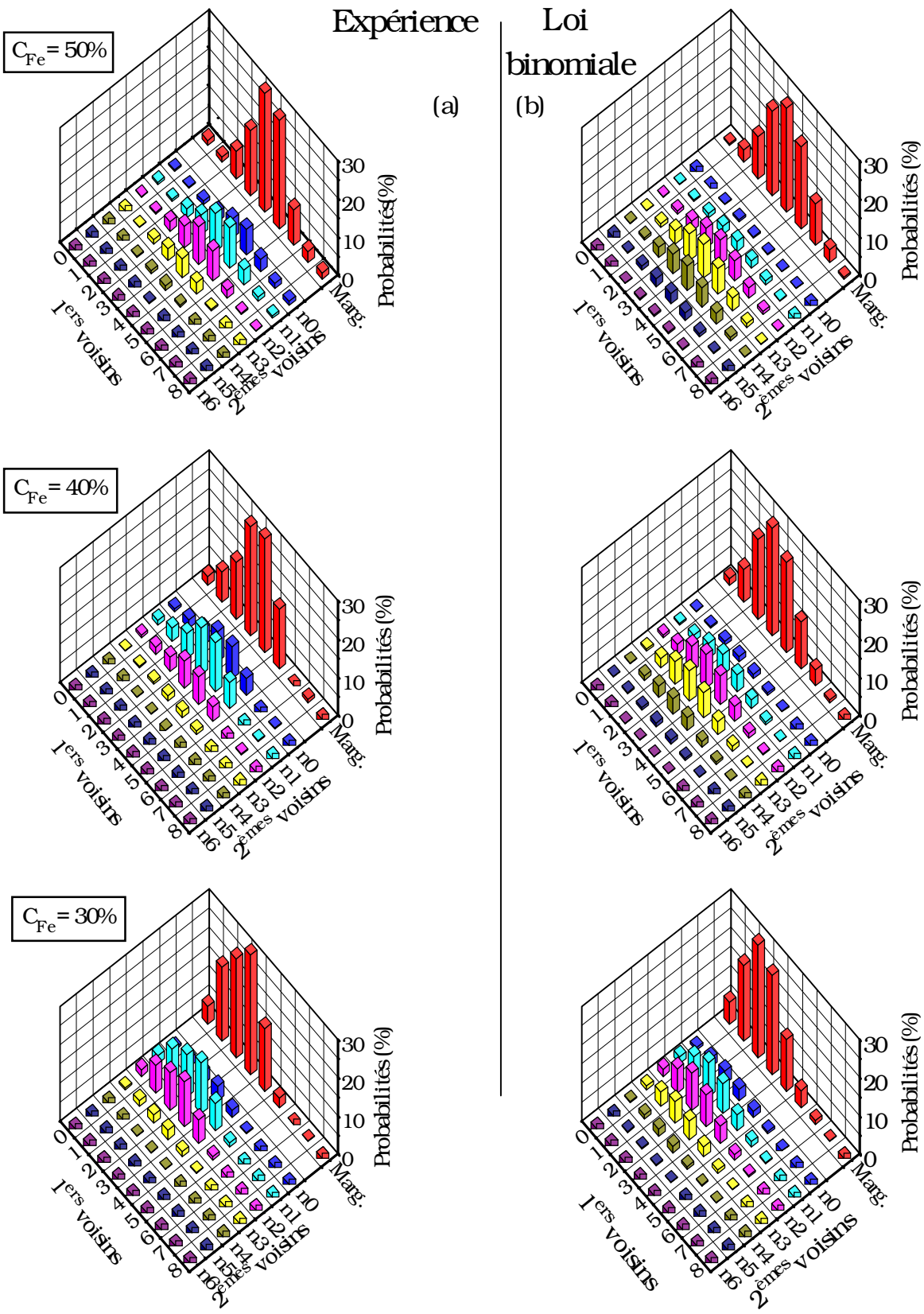


Figure III-10: Comparaison des histogrammes déduits de l'ajustement des spectres des alliages bruts de trempe (a) avec ceux prédits par la distribution binomiale (b).

3-3 Alliages ordonnés.

La figure III-11 compare les histogrammes d'ordre à courte distance déduits de l'ajustement des spectres des alliages recuits 14 semaines et ceux que prédisent un ordre B2 pour lequel l'un des sous-réseaux est pur, l'autre aléatoirement mélangé.
L'accord entre l'expérience et cette connaissance pré-supposée de l'ordre à courte distance est globalement correct mais les détails ne sont pas reproduits comme on va maintenant le montrer.

Dans le modèle, pour une concentration globale de 50%, la phase B2 est parfaite, 100% des atomes de cobalt sont entourés de 8 atomes de fer premiers voisins et 0 atome de fer second voisin. L'échantillon à 50% n'est pas aussi parfait, mais cela ne remet pas en cause la position de la raie puisqu'elle est très clairement définie.

A 40% de fer, on remarque que les environnements du cobalt à 8 atomes de fer premiers voisins sont plus probables que ne le prédit ce modèle, là encore on ne peut pas mettre en cause la position de la raie qui est bien résolue.

A 30% de fer le même désaccord est présent pour la probabilité du cobalt à 8 atomes de fer premiers voisins, mais là encore, la position est fixée par ce qui est visible sur le spectre. Un autre désaccord existe pour les intensités des raies correspondant à 1 et 2 atomes de fer premiers voisins, le modèle prévoit des probabilités quasi nulles pour ces environnements alors que l'histogramme d'ordre à courte distance déduit du spectre expérimental montre que ces environnements existent.
Même si ces environnements correspondent à des fréquences où le spectre est peu structuré et pour lesquelles les positions sont donc les moins bien déterminées, on ne peut pas mettre en cause les positions données par le modèle car le spectre de l'échantillon désordonné de même concentration montre des intensités fortes à ces fréquences-là et fixe ainsi les positions correspondantes.

En conclusion, les désaccords observés doivent être attribués non pas aux paramètres hyperfins déterminant les positions des raies mais à des différences entre l'ordre à courte distance réel et l'ordre présupposé. Il n'est donc pas possible, en revenant sur les paramètres décrivant le modèle de champ hyperfin, de faire coïncider histogramme expérimental et histogramme présumé de l'ordre à courte distance. L'analyse des différences observées fera l'objet de la section suivante de ce chapitre.

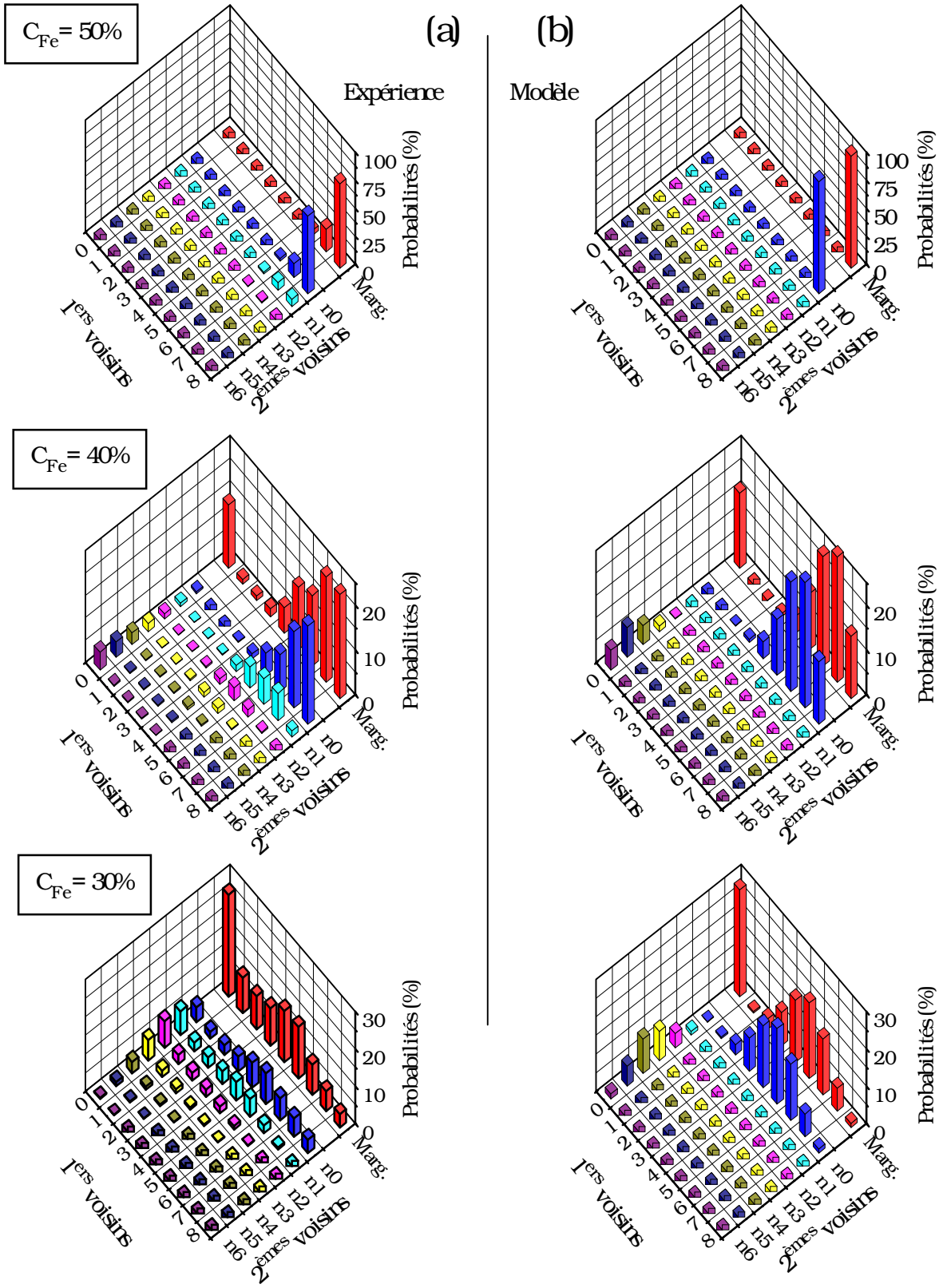


Figure III-11: Comparaison des histogrammes déduits de l'ajustement des spectres des alliages recuits 14 semaines (a) avec ceux prédits pour un sous-réseau pur, l'autre aléatoirement mélangé (b).

Nous adopterons donc définitivement le modèle reliant fréquence de résonance et configuration locale pour l'étude des autres systèmes cobalt/fer.

La figure III-12 présente graphiquement le modèle de champ hyperfin utilisé, sont également portées les positions des raies qui ont permis de construire ce modèle. Seul l'écart dû aux seconds voisins a été raffiné par rapport à la valeur initiale pour obtenir des ajustements de meilleure qualité. La raie du cobalt entouré de n atomes de fer premiers voisins et m atomes de fer seconds voisins est:

$F_{n,m} = F_{0,0} + n\Delta f_1 + m(\Delta f_2 + n\Delta f_2^{'})$ avec:

$F_{0,0}$ = 202 MHz : fréquence de base (celle du cobalt entouré de cobalt seulement en premiers et seconds voisins)

Δf_1 = +11 MHz :effet des premiers voisins.

Δf_2 = -5.1 MHz

$\Delta f_2^{'}$ = +1.51 MHz } effet des seconds voisins

Il faut souligner que ces paramètres de champ hyperfin sont compatibles pour les trois concentrations et les deux types d'ordre étudiés.

Le but premier de l'étude de composés de référence de structure connue est donc atteint, on a déterminé la fréquence de résonance correspondant à chaque configuration autour du noyau de cobalt en symétrie cubique centrée. Le jeu de paramètre présenté ci-dessus a été utilisé pour l'analyse des alliages en couches minces ainsi que pour celle des multicouches. Dans ces deux analyses, de légers écarts ont tout de même été autorisés de manière à obtenir de meilleurs ajustements.

Sur l'ensemble des systèmes étudiés dans cette thèse, on a utilisé les valeurs suivantes:

$F_{0,0}$ = 200 ± 2 MHz

Δf_1 = 10.7 ± 0.5 MHz

Δf_2 = -5.1 MHz

$\Delta f_2^{'}$ = +1.51 MHz

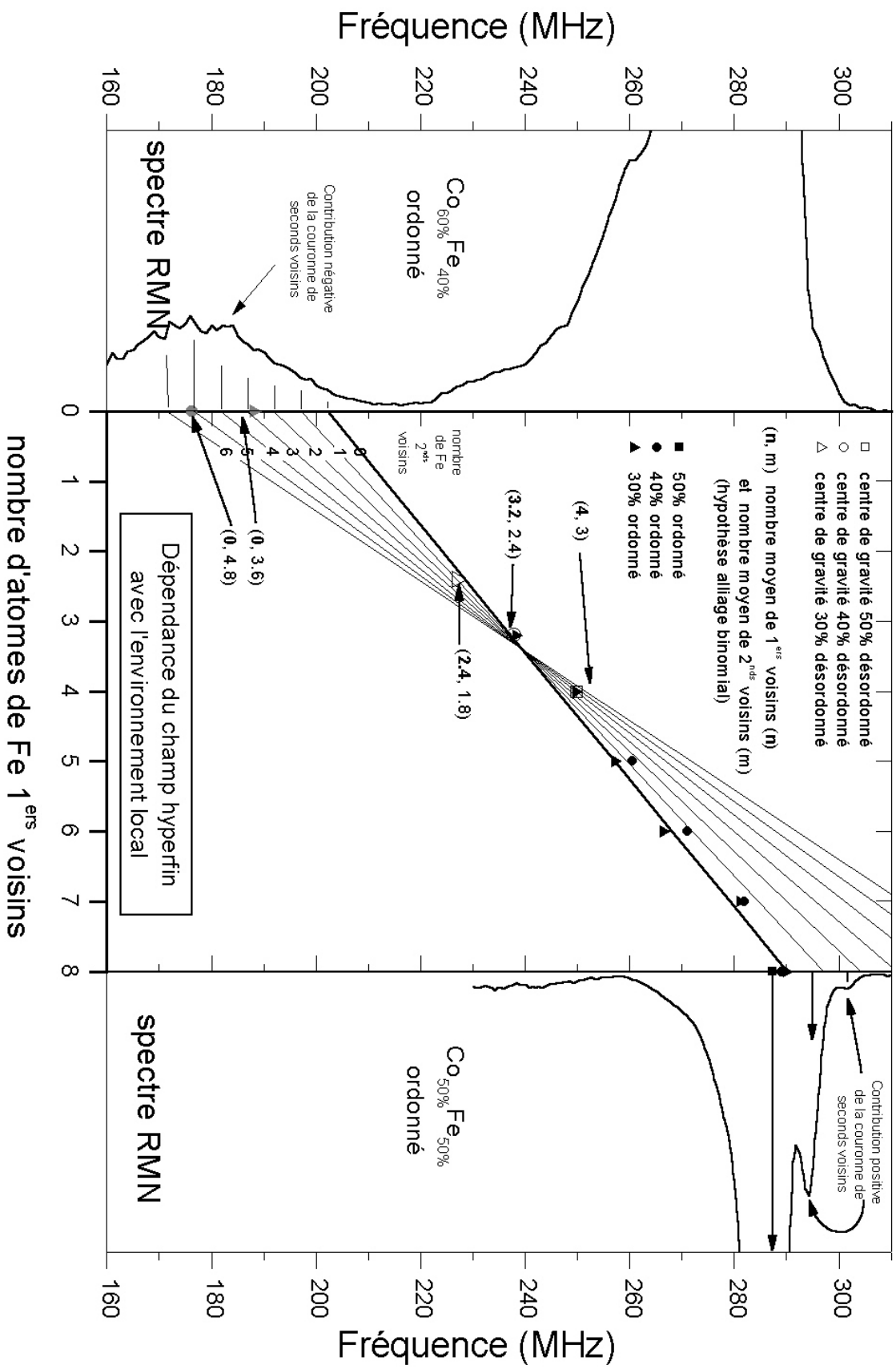


Figure III-12: Modèle de champ hyperfin.

4- ANALYSE QUANTITATIVE - ETUDE STRUCTURALE DES ECHANTILLONS ORDONNES.

4-1 Introduction.

Nous avons vu précédemment que pour les composés ordonnés, les détails de l'ordre à courte distance ne peuvent pas être décrits avec un sous-réseau pur en cobalt, l'autre aléatoirement mélangé. En effet, l'histogramme d'ordre à courte distance correspondant montre des différences avec l'ordre à courte distance observé. Dans cette structure de base, le type d'ordre correspond à celui obtenu en ne considérant que l'énergie d'ordre entre premiers voisins (J_1) qui assure la modulation de concentration d'un sous-réseau à l'autre, trait dominant de l'ordre B2. Les seconds et troisièmes voisins se trouvant sur le même sous-réseau que l'atome central, l'arrangement aléatoire dans le sous-réseau mixte correspond donc à des énergies d'ordre nulles entre seconds (J_2) et troisièmes voisins (J_3) puisque qu'un atome est indifférent à la présence d'un atome identique ou non parmi ses deuxièmes ou troisièmes voisins.

Ce premier modèle étant grossier, il semble donc que l'effet des énergies d'ordre J_2 et J_3 ne puisse pas être négligé puisque c'est l'interaction entre deuxièmes (et troisièmes) voisins qui permet, si elle favorise les paires identiques (J_2 et J_3 négatifs pour la phase B2), de rassembler les atomes de fer du même sous-réseau augmentant ainsi la probabilité de l'environnement à 8 fer premiers voisins pour le cobalt comme expérimentalement observé. La probabilité de cet environnement est forte, elle est le reflet de zones parfaitement ordonnées selon la phase B2 stoechiométrique comme le confirme l'anomalie du comportement du champ radiofréquence optimum aux fréquences correspondantes (cf paragraphe 2-2 et figure III-7).

Afin de faire une analyse quantitative, nous avons été amenés à écrire un programme de type Monte Carlo pour simuler les différentes structures et les comparer à celles observées expérimentalement. Le principe de la simulation Monte Carlo est exposé en annexe I. Nous avons donc mené une campagne de simulations Monte Carlo afin de connaître quelles valeurs de J_2 et de J_3 permettent de reproduire au mieux les histogrammes expérimentaux d'ordre à courte distance.

Un paramètre également important dans les simulations est la température. Afin de simuler le plus fidèlement possible la réalité, il faut évidemment se placer à des températures correspondantes aux températures réelles de recuit.
L'approximation de Bragg-Williams permet d'établir une relation entre les énergies d'ordre (J_i) et la température critique (voir annexe II):

$$T_c^{BW} = c(1-c)[8J_1/k_B - 6J_2/k_B - 12J_3/k_B]$$

où c est la concentration et k_B la constante de Boltzmann.

Inden [Ind 75] montre que la température critique réelle T_C est inférieure à celle trouvée dans l'approximation de Bragg-Williams. Pour lever ce désaccord, il propose l'introduction d'un

facteur de correction κ tel que $T_C=\kappa T_c^{BW}$. Ce facteur de correction κ dépend de l'intensité et du signe du rapport J_2/J_1: $0.57 \leq \kappa \leq 0.84$. Nous avons choisi $\kappa=0.8$, valeur qui semble la plus raisonnable d'après Inden, compte tenu que nous avons toujours pris un rapport J_2/J_1 négatif dans les simulations.

Les valeurs des températures critiques sont données dans la littérature [Oye 77] ou [Kub 82], à savoir:

C_{Fe} % at.	Température critique T_C(K)	Température de recuit T_R(K)	T_C/T_R
30	823	673	1.223
40	948	823	1.152
50	1000	823	1.215

Pour ces simulations Monte Carlo, nous avons utilisé des valeurs de J_i telles que, pour chacune des trois concentrations:

$$0.8\ T_c^{BW}/T = 0.8\ c(1-c)[8J_1/k_BT - 6J_2/k_BT - 12J_3/k_BT] = T_C/T_R$$

4-2 Influences respectives des énergies d'ordre entre deuxièmes et troisièmes voisins.

On peut a priori penser que les énergies d'ordre J_2 et J_3 jouent des rôles très similaires puisque les deuxièmes et troisièmes voisins sont situés sur le même sous-réseau et que, dans le cadre de l'ordre B2, les atomes de même nature ont tendance a se regrouper chacun sur un des deux sous-réseaux. Les énergies d'ordre J_2 et J_3 sont toutes deux ségrégatives, elles favorisent les paires d'atomes identiques en deuxièmes et troisièmes voisins. On peut d'ailleurs noter que dans la relation de Bragg-Williams ces deux paramètres contribuent avec le même signe. Nous avons donc tenté de confirmer cette hypothèse. Pour cela deux types de simulations ont été menées.

Dans le premier cas, nous avons gardé le rapport J_2/J_3 constant ($J_2/J_3=0.5$) et fait varier J_1/J_2, (J_1/J_2= 0, -0.5, -1, -1.5, -2, -3, -5). Dans le deuxième cas, J_1/J_2 a été maintenu constant (J_1/J_2=-1), et nous avons fait varier le rapport J_2/J_3 (J_2/J_3=0, 0.5, 1, 2, 5).

Les énergies d'ordre J_i sont de plus contraintes par la relation de Bragg-Williams corrigée, le rapport T_C/T est fixé grâce à la température critique et à la température de recuit qui sont connues.

La figure III-13 présente les évolutions des probabilités d'environnement du cobalt à 0,…8 atomes de fer (P_0,…P_8) dans les deux cas. Ces probabilités sont portées en fonction de J_{II}/J_1. J_{II}, défini par $J_{II}=(6J_2+12J_3)/18$, énergie d'ordre pondérée du nombre de seconds et de troisièmes voisins, est le paramètre pertinent pour juger de l'équivalence de J_2 et de J_3.

Comme on peut le voir pour les concentrations étudiées, les probabilités suivent des évolutions très similaires dans les deux cas. On peut donc affirmer que la façon dont l'énergie d'ordre entre

deuxièmes et troisièmes voisins se répartit sur l'une plutôt que sur l'autre n'importe pas. Ces deux énergies d'ordre n'entrent pas en compétition puisqu'elles sont toutes deux ségrégatives. Il n'y a donc pas lieu de distinguer dans le cas de l'ordre B2, les énergies d'ordre entre deuxièmes et troisièmes voisins. Compte tenu de ce résultat, nous parlerons désormais de l'énergie d'ordre J_{II}.

4-3 Simulations Monte Carlo: influence de J_{II}/J_1.

Voyons maintenant les évolutions des différentes probabilités avec le rapport $|J_{II}|/J_1$ pour chacune des concentrations.

Pour le composé stoechiométrique, quel que soit le rapport $|J_{II}|/J_1$, les probabilités restent constantes. C'est assez compréhensible dans la mesure où, à la stoechiométrie, J_1 à lui tout seul assure la structure B2 et que J_{II} n'apporte rien de plus. Pour les composés à 30 et 40%, comme attendu, une énergie d'ordre J_{II} importante par rapport à J_1, favorise les environnements à 8 fer premiers voisins et conjointement ceux à 0 fer puisque le rassemblement des atomes de fer en plaques laisse forcément des zones pures en cobalt. On peut même remarquer que la probabilité P_0 qu'un atome de cobalt ne soit entouré que de cobalt dépasse, lorsque $|J_{II}|/J_1$ est fort, ce qu'on peut calculer facilement si l'un des sous-réseaux est pur et l'autre rempli aléatoirement (P_0=0.285 pour C_{Fe}=30%). On a alors un mélange de grains dans une structure B2 parfaite et de grains purs en cobalt.

Les meilleurs accords entre histogrammes d'ordre à courte distance déduits des spectres RMN et ceux obtenus à partir des simulations correspondent à $|J_{II}|/J_1 \approx 0.67$ pour C_{Fe}=30% et à $|J_{II}|/J_1 \approx 3.33$ pour C_{Fe}=40%.

Pour l'échantillon à 50 % l'accord n'est pas très bon car l'expérience fait apparaître un état plus ordonné que ce que prédit la simulation Monte Carlo à la température du recuit (plus d'atomes de cobalt dans un environnement pur en fer). La figure III-14 présente la comparaison entre les histogrammes d'ordre à courte distance expérimentaux et ceux correspondant aux situations précédemment décrites.

A la concentration de 30% en fer, le rapport $|J_{II}|/J_1$ qui permet le meilleur accord avec l'expérience semble raisonnable, par contre pour 40% de fer, il paraît fort.

Le problème majeur entre expérience et simulation est d'obtenir une probabilité P_8 forte. Pour cela, nous avons vu qu'il fallait que $|J_{II}|$ soit grand devant J_1. En augmentant la concentration en fer, le nombre d'atomes de cobalt qui ne sont entourés que de fer est évidemment plus important. Nous avons donc mené le même type d'étude que celle précédemment présentée pour des concentrations légèrement supérieures aux concentrations nominales.

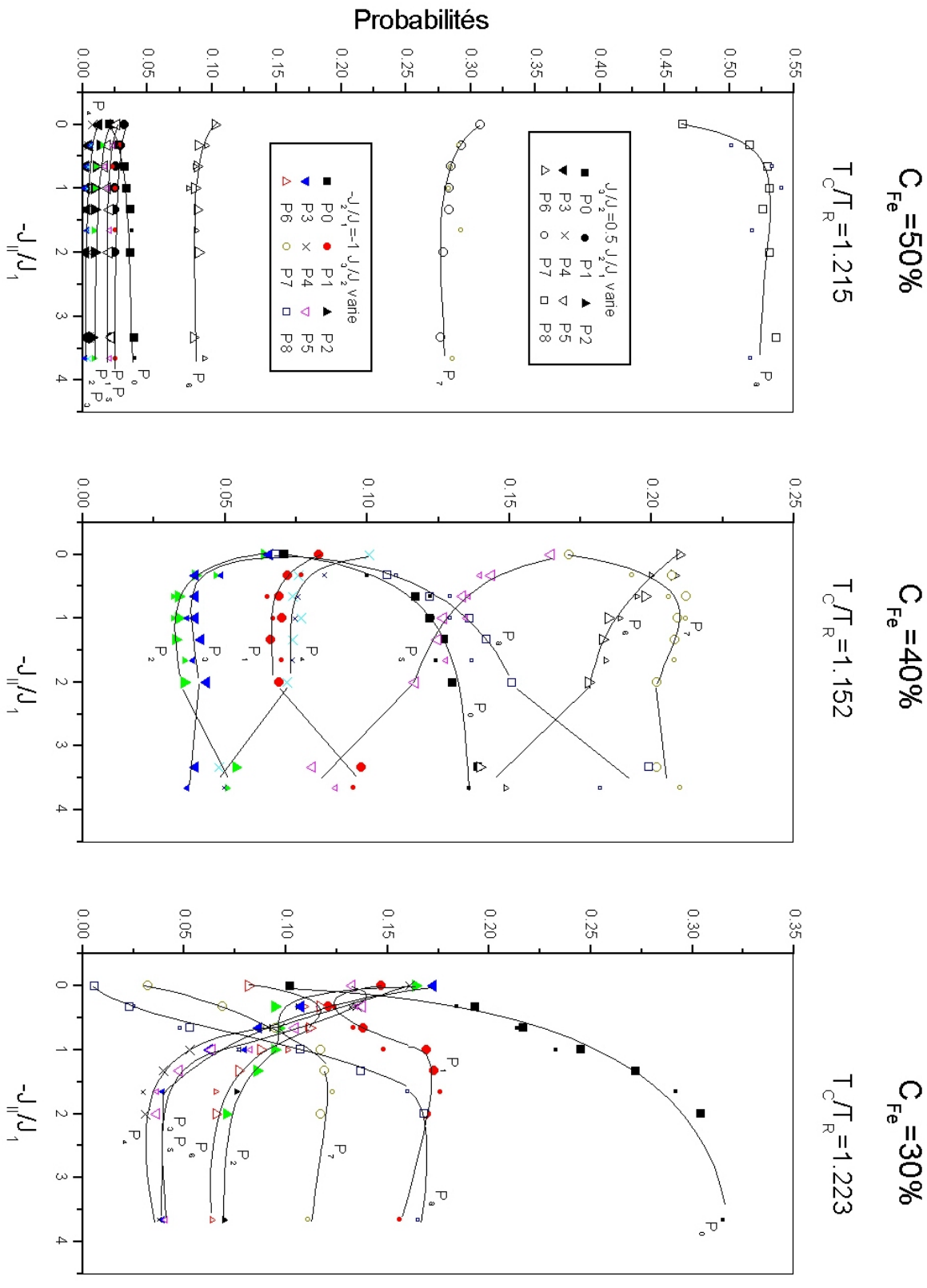


Figure III-13: Evolution des probabilités d'environnement du Co à 0, 1,…8 Fe 1ers voisins (P_0,...,P_8)en fonction de J_{II}/J_1 dans les deux cas mentionnés.

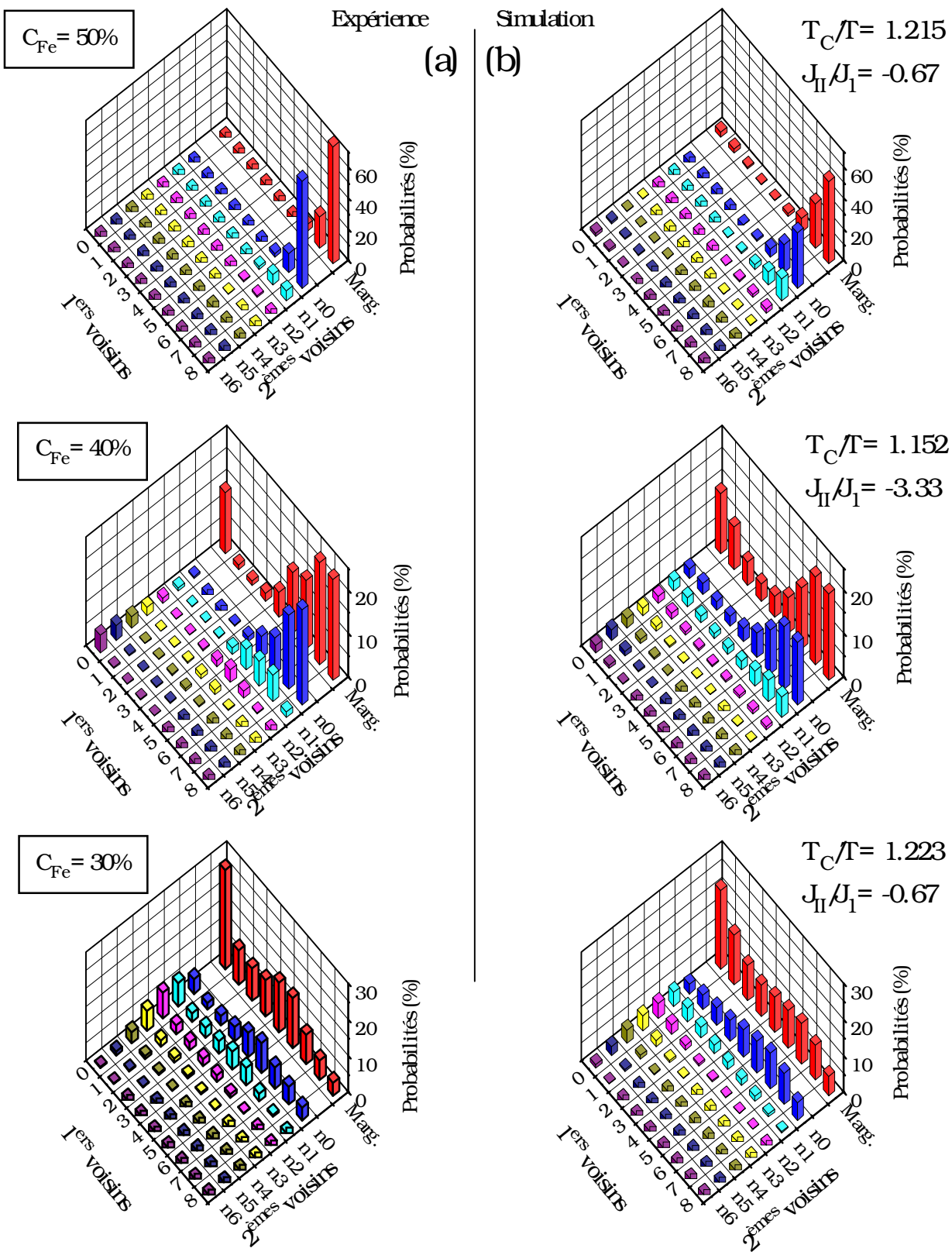


Figure III-14: Comparaison des histogrammes déduits de l'ajustement des spectres des alliages recuits 14 semaines (a) avec ceux obtenus par Monte Carlo à la température réelle de recuit (b).

4-4 Influence de légères variations de concentration.

Dans les mêmes conditions de températures ($\kappa T_c^{BW}/T$ égale à T_C/T_{Recuit}), pour C_{Fe}=32, 42 et 52%, des rapports $|J_{II}|/J_1$ plus faibles permettent-ils de reproduire aussi bien l'expérience ?

Les résultats pour ces concentrations (C_{Fe}=32, 42 et 52%) présentés figure III-15, montrent que la probabilité P_8 pour la composition de 52% est effectivement plus forte mais pas suffisamment pour rendre compte de l'expérience.

A 32 et 42% en fer, il n'y a pas de différence importante par rapport à ce que l'on obtient pour les concentrations nominales. Pour obtenir des résultats sensiblement différents, il faudrait utiliser des concentrations notablement différentes des concentrations nominales, ce qui est peu raisonnable car la préparation de ces alliages est très bien contrôlée.

4-5- Influence de la température de recuit.

Dans le même esprit que celui qui a motivé les simulations à des concentrations plus élevées que les concentrations nominales et comme il semble que les échantillons soient plus ordonnés que ne le prédit la simulation Monte Carlo, nous avons fait une étude en utilisant des températures de recuit 10% plus basses que les températures réelles de recuit.

Les résultats obtenus sont présentés figure III-16, on remarque que les évolutions des probabilités P_0,….,P_8 avec le rapport $|J_{II}|/J_1$ sont plus rapides avec ces températures, ce qui permet d'obtenir des accords tout aussi bons que ceux déjà obtenus pour, cette fois, des rapports $|J_{II}|/J_1$ plus faibles (entre 1.3 et 2 pour C_{Fe}=40%, entre 0.3 et 0.6 pour 30%). La figure III-17 compare les histogrammes d'ordre à courte distance déduits de l'expérience et ceux produits par la simulation dans les conditions précisées ci-dessus.

A 50% les résultats sont légèrement meilleurs mais la probabilité P_8 reste cependant inférieure à ce qu'on observe expérimentalement.

On voit ainsi que même avec un écart élevé (de 70 à 80 K) par rapport aux températures en principe utilisées, écart peu probable compte tenu de la calibration des fours, il faut encore un rapport $|J_{II}|/J_1$ grand pour reproduire l'expérience.

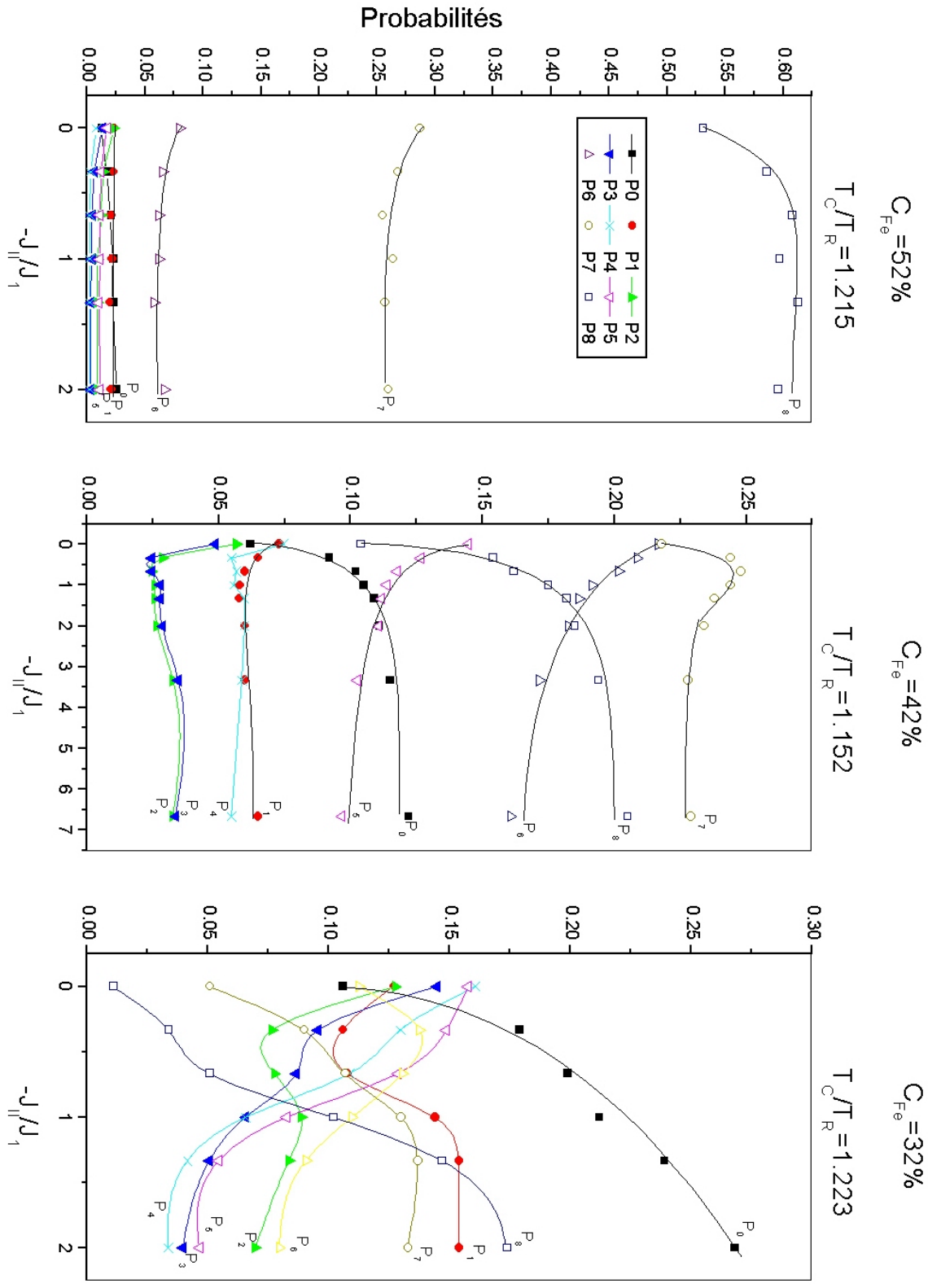


Figure III-15: Evolution des probabilités d'environnement du Co à 0, 1,…8 Fe 1ers voisins (P_0,...,P_8) en fonction de J_{II}/J_1 aux concentrations 32, 42, 52% pour des températures correspondantes à celles des recuits.

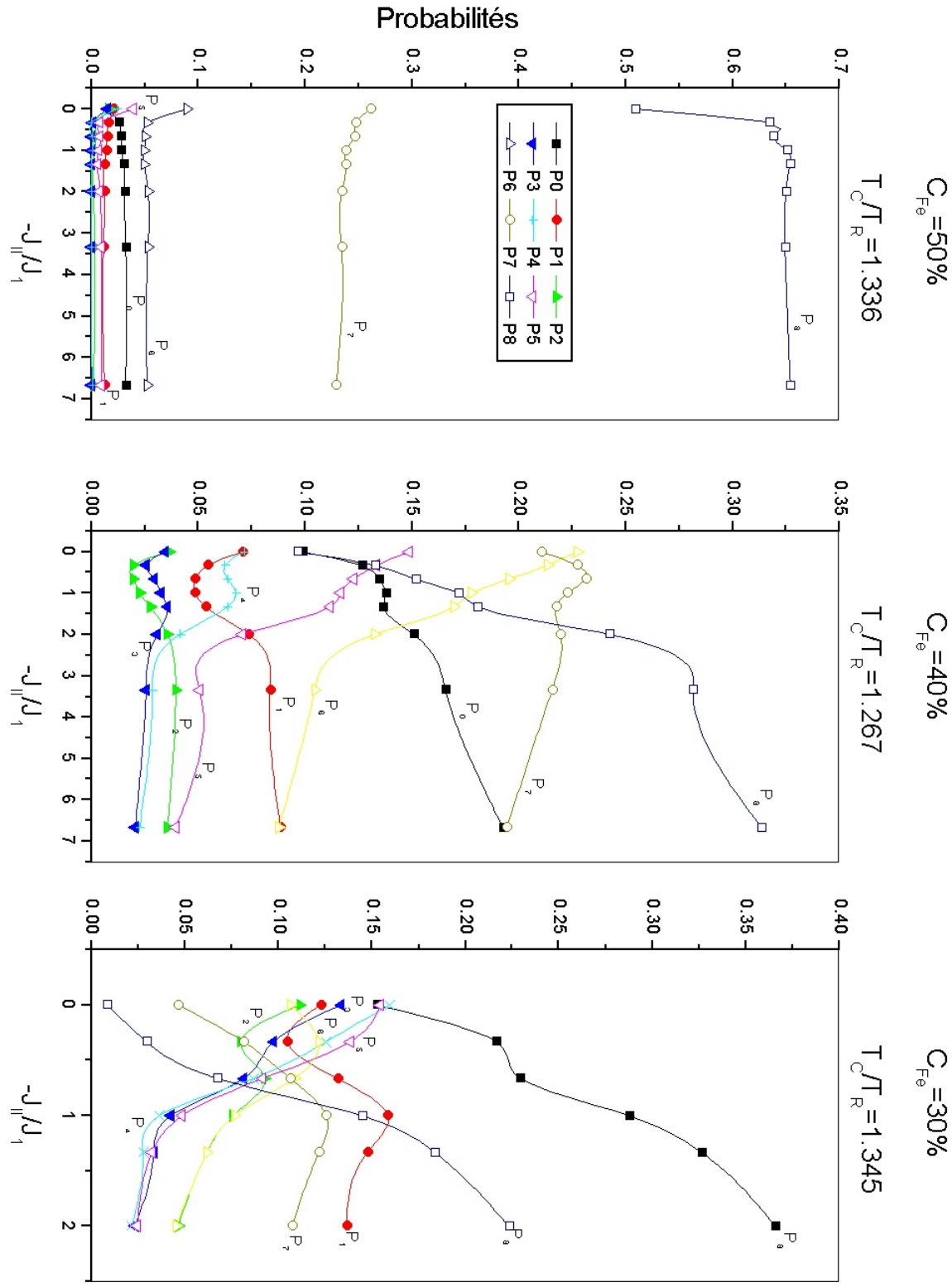


Figure III-16: Evolution des probabilités d'environnement du Co à 0, 1,…8 Fe 1ers voisins (P_0,...,P_8) en fonction de J_{II}/J_1 pour des températures 10% plus faibles que les température réelles de recuit.

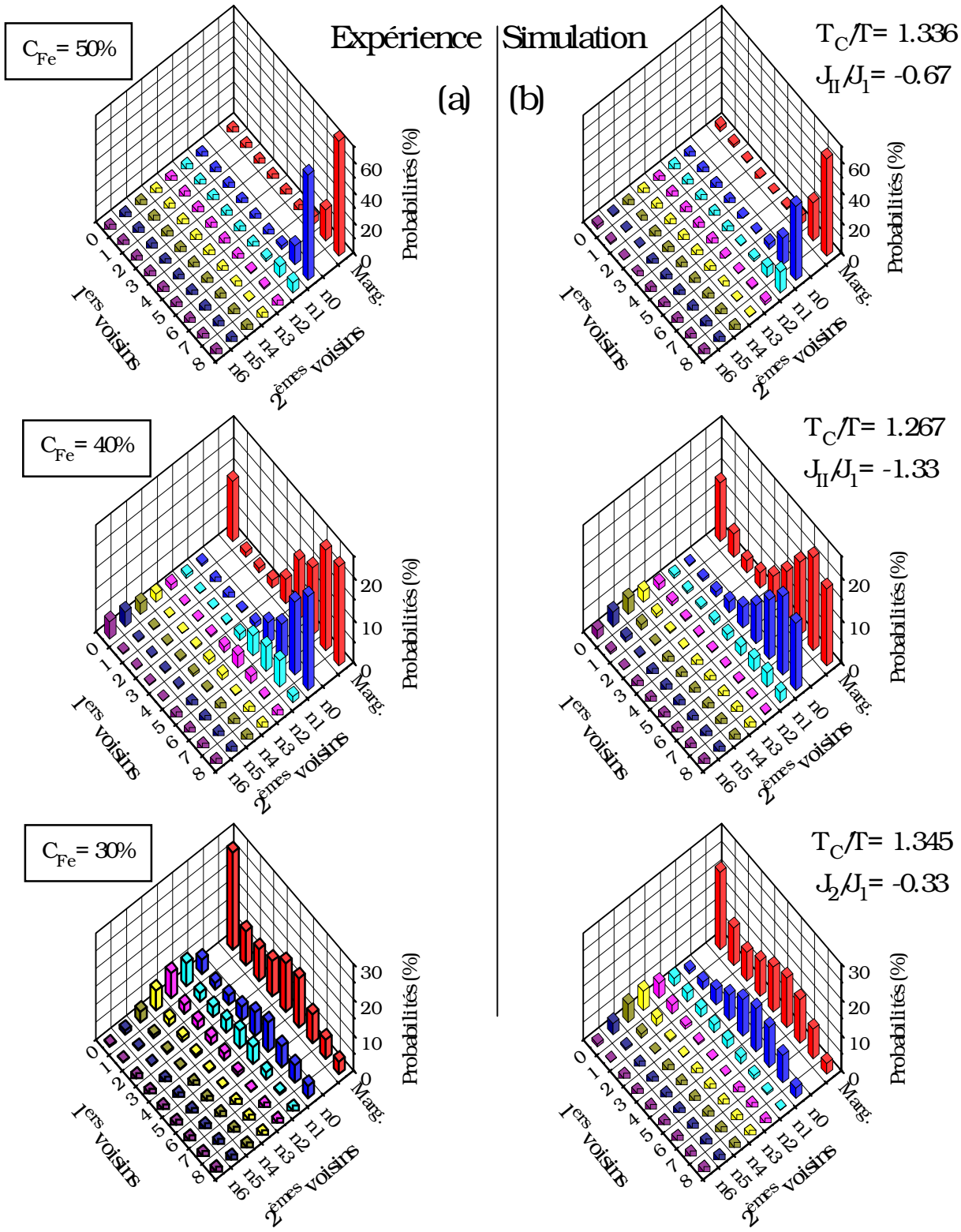


Figure III-17: Comparaison des histogrammes déduits de l'ajustement des spectres des alliages recuits 14 semaines (a) avec ceux obtenus par Monte Carlo à des températures 10% plus faibles que les températures réelles de recuit (b).

A partir des rapports J_{II}/J_1 qui permettent d'obtenir le meilleur accord avec l'expérience et du rapport T_C/T qui est fixé par la température critique et la température de recuit, on en déduit les valeurs individuelles de J_1 et de J_{II}. Celles-ci sont présentées dans le tableau 2.

C_{Fe} % at.	J_1 (1k = 13.8 x10^{-24} J = 8.6 10^{-5}eV)	J_{II} (1k = 13.8 x10^{-24} J = 8.6 10^{-5}eV)
30	245 k	-163 k
40	73 k	-243 k
50	625 k	0

Tableau 2

Il faut rappeler qu'à la concentration stoechiométrique de 50%, les résultats sont indépendants du rapport J_{II}/J_1, les valeurs données dans le tableau correspondent au cas $J_{II}=0$.

Les études qui viennent d'être exposées montrent que pour $C_{Fe}=40\%$, si l'équilibre thermodynamique a été atteint (alors la simulation Monte Carlo correspond bien à la réalité physique), il faut admettre un rapport J_{II}/J_1 fort. Ce n'est en effet que dans cette condition que la probabilité P_8 expérimentalement élévée est convenablement reproduite dans la simulation.
A la concentration de 30%, l'accord entre expérience et théorie est atteint pour une valeur plus "raisonnable" de J_{II}/J_1 à la température réelle de recuit.

4-6 Simulations avec un jeu commun d'énergies d'ordre J_i, pour C_{Fe}=30, 40, 50%.

Nous avons alors voulu connaître quel rapport T_C/T_R serait nécessaire pour reproduire les histogrammes d'ordre à courte distance expérimentaux en utilisant un rapport J_{II}/J_1 "raisonnable". Pour cela, nous avons utilisé un jeu d'énergies d'ordre qui permet de reproduire fidèlement l'expérience pour C_{Fe}=30%:

J_1= 270 k, J_{II}/J_1=- 0.57 (1k =13.8 10^{-24} J = 8.6 10^{-5} eV)

et fait varier la température de recuit.

Cette étude en température permet de repérer le point critique. La figure III-18 montre l'évolution du paramètre d'ordre à longue distance L avec le rapport T/T_c^{BW}

où T_c^{BW} = c(1-c) {8 J_1/k_B+ 18 J_{II}/k_B}

Le paramètre d'ordre à longue distance, L, pour un ordre de type B2 est défini par:

$$L = \frac{|C_2 - C_1|}{2C}$$

où C est la concentration atomique globale en A de l'alliage

C_1 est la concentration atomique en A sur le sous-réseau 1.

C_2 est la concentration atomique en A sur le sous-réseau 2.

Pour un alliage désordonné C_1=C_2, L=0.

Pour un alliage parfaitement ordonné B2, C_2 = 0, C_1 =2C (ou C_1 =0, C_2=2C), L=1.

La position du point critique permet de vérifier a posteriori la valeur du coefficient de correction κ, puisque T/T_c^{BW} = κ $T/T_C^{réelle}$. Le point critique, choisi au point d'inflexion car la transition A2/B2 est du deuxième ordre, donne:

κ=0.80 pour C_{Fe}=30%

κ=0.82 pour C_{Fe}=40%

κ=0.83 pour C_{Fe}=50%

Les valeurs ainsi déterminées sont très voisines de celle utilisée a priori (κ=0.80) pour déterminer les températures de recuit à utiliser dans les simulations.

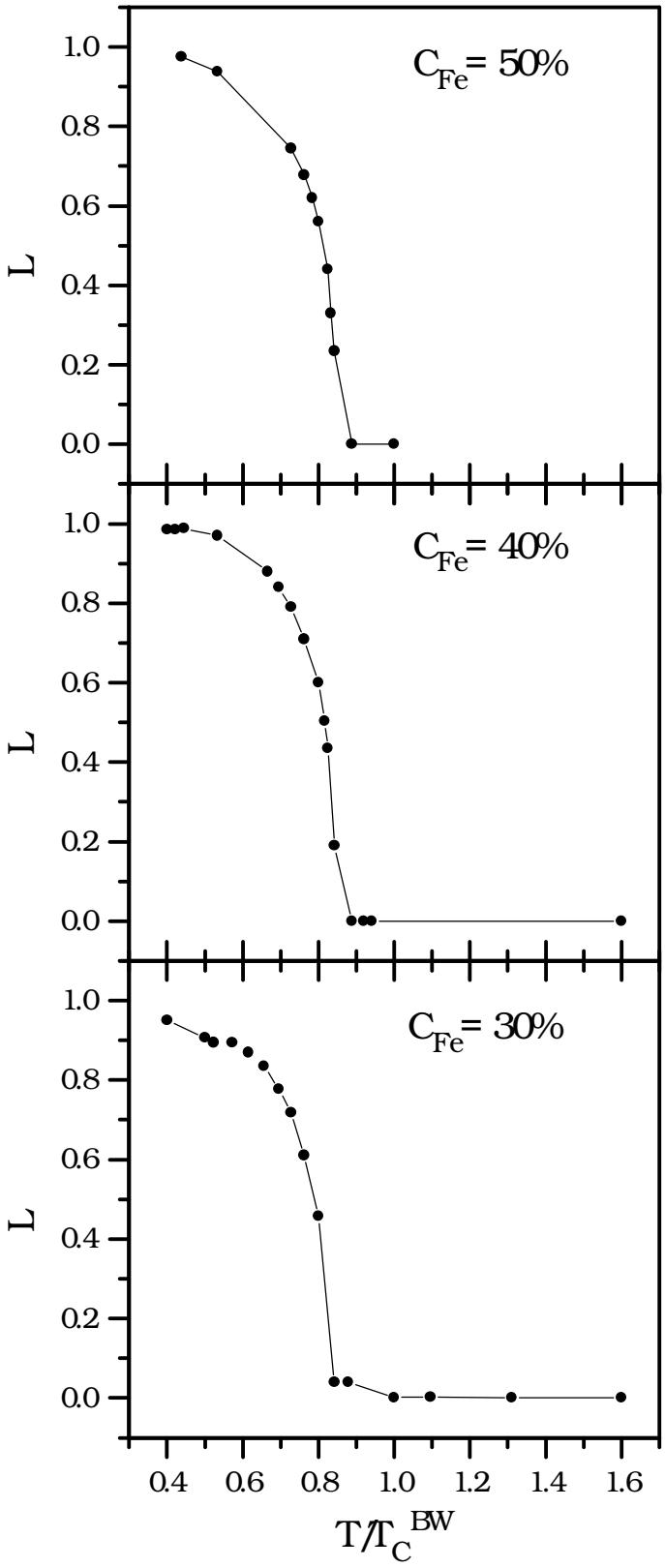


Figure III-18: Evolution du paramètre d'ordre à longue distance L avec la température.

La figure III-19 présente les évolutions des probabilités d'environnement du cobalt à 0,1,…8 atomes de fer (P_0, P_1,…P_8) avec la température; nous avons alors repéré sur ce diagramme la température qui permet de reproduire au mieux les probabilités expérimentales:
A 40 et 50%, il faut choisir des températures de recuit nettement inférieures à celles réellement utilisées.
A C_{Fe}=40%, on doit prendre $T_C/T \approx 1.8$ ($T_C/T_{réelle} = 1.15$).
A C_{Fe}=50% l'accord n'est bon que pour $T_C/T \approx 1.5$ ($T_C/T_{réelle} = 1.21$).
La figure III-20 présente les comparaisons des histogrammes d'ordre à courte distance expérimentaux et ceux obtenus à partir de ces simulations.

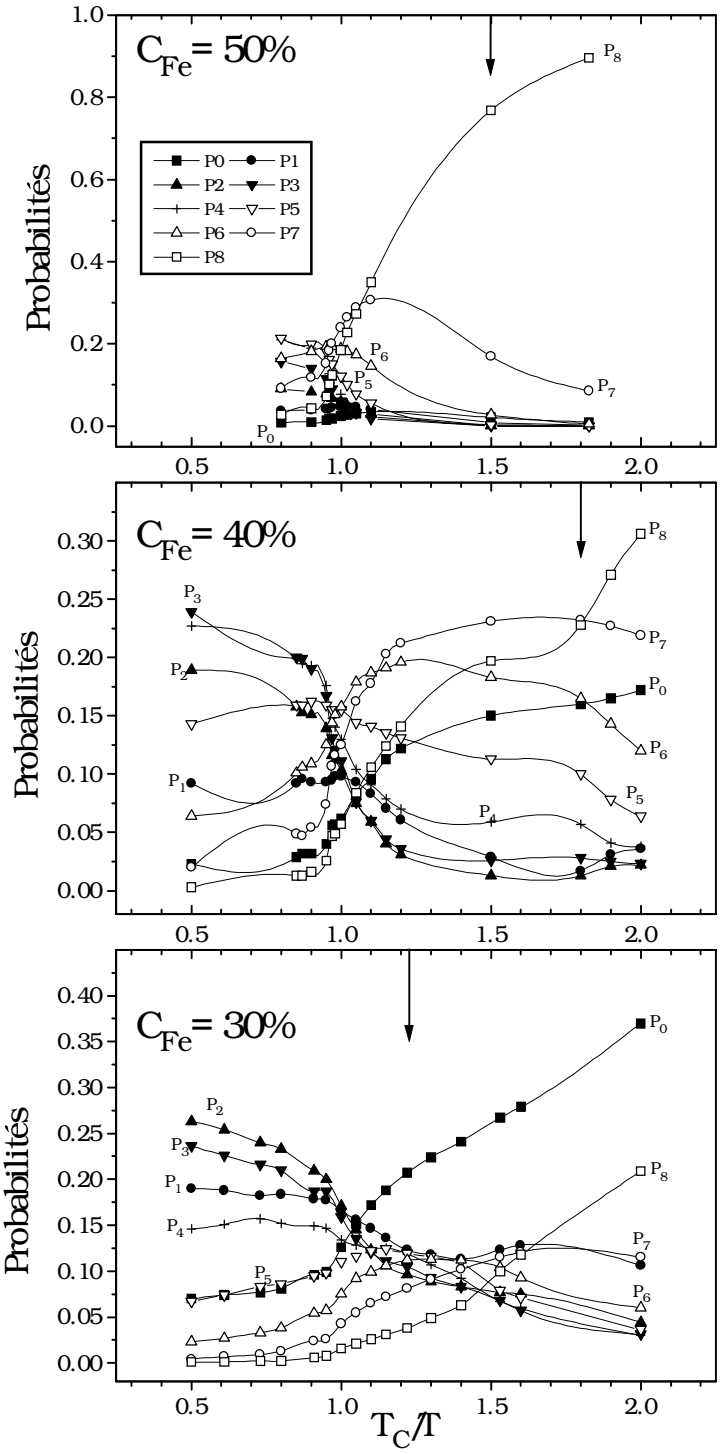


Figure III-19: Evolution des probabilités d'environnement du cccCo à 0, 1,…8 Fe 1ers voisins (P_0,...,P_8) en fonction de la température pour un jeu commun d'énergie d'ordre J_i. Les flèches verticales indiquent les rapports T_C/T nécessaires à l'accord avec l'expérience.

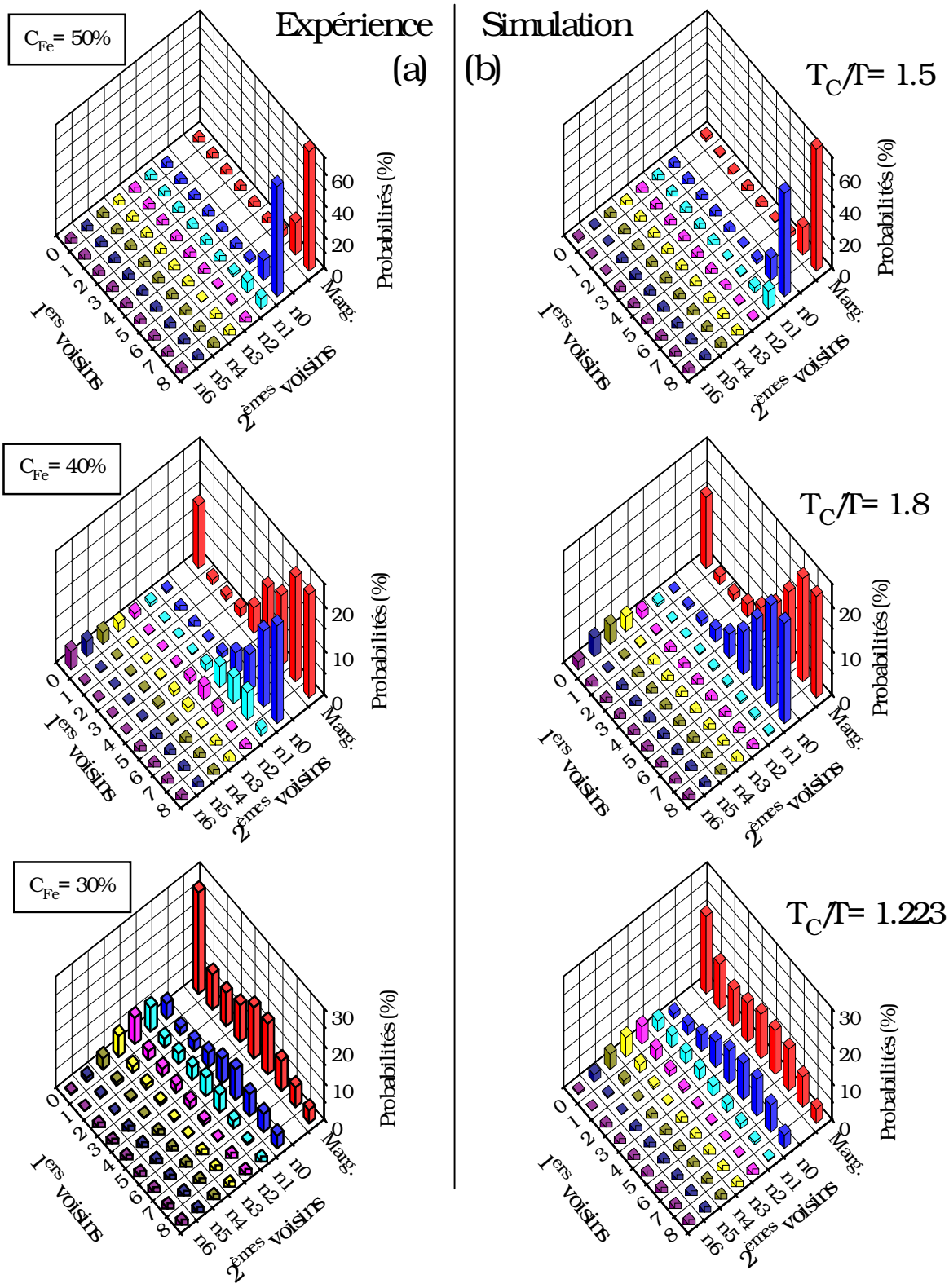


Figure III-20: Comparaison des histogrammes déduits de l'ajustement des spectres des alliages recuits 14 semaines (a) avec ceux obtenus par Monte Carlo utilisant un jeu commun de paramètres pour les trois concentrations J_1=-270 k, J_{II}/J_1=-0.57.

On peut remarquer que pour des température faibles, à 30 et 40% il y a tendance à ségréger des grains de cobalt pur et des grains dans une phase B2 stoechiométrique comme le montre la figure III-21 qui présente 4 plans successifs (100) pour C_{Fe}=30% et T_C/T=2 sur laquelle on voit clairement d'importantes zones de cobalt pur. Cette constatation est normale puisque qu'à la limite des températures nulles (T_C/T tendant vers l'infini) l'état de base ne peut être constitué que de deux phases qui ségrègent: du cobalt pur d'une part et la phase ordonnée B2 dans des proportions correspondant à la concentration [Fin 87].

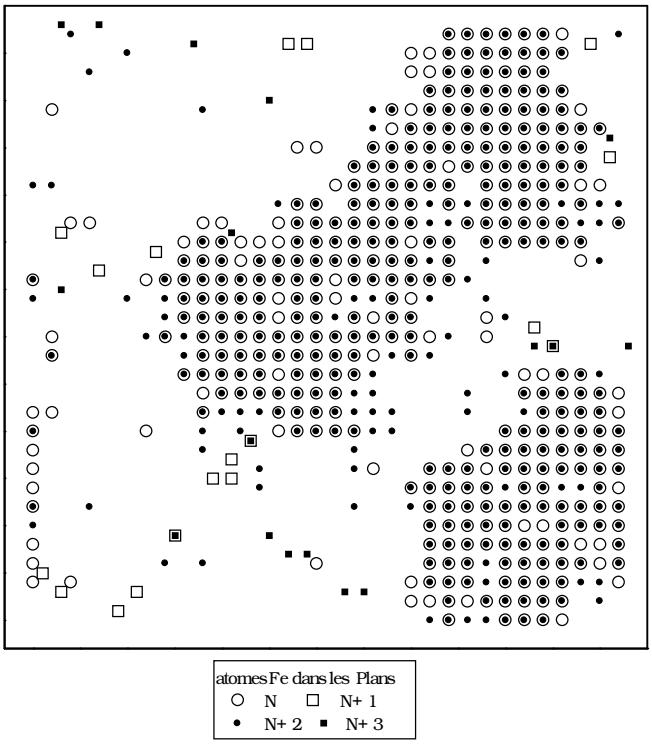


Figure III-21: 4 plans successifs (001) montrant la présence de grains pur en Co et de grains ordonnés selon la phase B2 stoechiométrique.
(Seuls les atomes de Fe sont représentés).

A ce point de l'étude, nous avons vu que:

- l'histogramme "expérimental" de l'échantillon à 30% pouvait être reproduit par simulation à une température correspondante à celle du recuit, avec un rapport J_{II}/J_1 de l'ordre de 0.6.
- pour 40%, seule une température nettement plus basse que celle du recuit permet de reproduire l'expérience si l'on veut conserver un rapport J_{II}/J_1 petit. En se plaçant à la température réelle de recuit, le rapport J_{II}/J_1 doit être choisi grand (de l'ordre de 3).
- pour 50%, les résultats sont indépendants du rapport J_{II}/J_1, pour faire correspondre expérience et simulation, il faut cependant utiliser une température beaucoup plus faible que la température de recuit.

A partir de ces constatations, une dernière étude visant à utiliser les mêmes paramètres d'énergie d'ordre pour les trois concentrations et des températures de recuit proches de celle expérimentalement employées a été tenté. Nous avons fixé le rapport $|J_{II}/J_1|$ à 1. Afin d'espérer un bon accord pour les échantillons à 40 et 50%, nous nous sommes placés à des concentrations légèrement supérieures (42 et 52%) qui devraient favoriser les environnements du cobalt à 8 atomes de fer premiers voisins expérimentalement observés. Nous avons pris des températures 40 K plus faibles que celles des recuits pour les mêmes raisons.

Pour l'échantillon à 30% de fer, le rapport choisi $|J_{II}/J_1| = 1$, est un peu supérieur à celui qui permet un bon accord avec l'expérience. Pour contrebalancer cet effet, nous nous sommes placés à une température 40 K plus forte que le recuit et à la concentration de 28%.
Ces écarts aux concentrations nominales et aux températures de recuit sont à la limite de l'acceptable, compte tenu de la méthode de préparation des échantillons et de la calibration des fours en température.

Les résultats de ces simulations et leurs comparaisons avec l'expérience sont présentés figure III-22. A C_{Fe}=50%, la simulation permet de reproduire assez bien l'expérience même si la probabilité P_8 reste encore inférieure à celle observée expérimentalement. Ce désaccord est également présent pour la simulation de l'échantillon à 40%. Pour le dernier cas, celui à 30%, l'accord n'est pas aussi bon, la distribution des premiers voisins est trop étalée par rapport à l'expérience qui montre un maximum pour 4 atomes de fer premiers voisins.

Parmi les simulations menées, nous favorisons la série utilisant un jeu commun d'énergie d'ordre (paragraphe 3-6) avec J_{II}/J_1 = -0.57. En effet, bien que dans ce cas là, il faille choisir des rapports T_C/T (pour C_{Fe}=40% et 50%) bien supérieurs aux valeurs calculées à partir des températures de recuit utilisées et des températures critiques données dans la littérature, l'accord avec l'expérience, notamment pour 40%, est meilleur que dans le cas où T_C/T est fixé à la valeur "réelle" et J_{II}/J_1 doit être choisi fort. En effet, dans ce dernier cas, la probabilité P_8 est certes grande, comme observée expérimentalement, car de gros grains de phase B2 permettent de favoriser cet environnement, mais conjointement de gros grains de cobalt pur existent (atomes de cobalt entourés seulement de cobalt en premiers et seconds voisins) ce qui conduit à une distribution de seconds voisins pour 0 Fe premier voisin dont le centre est trop proche de 0 atome de fer seconds voisins.

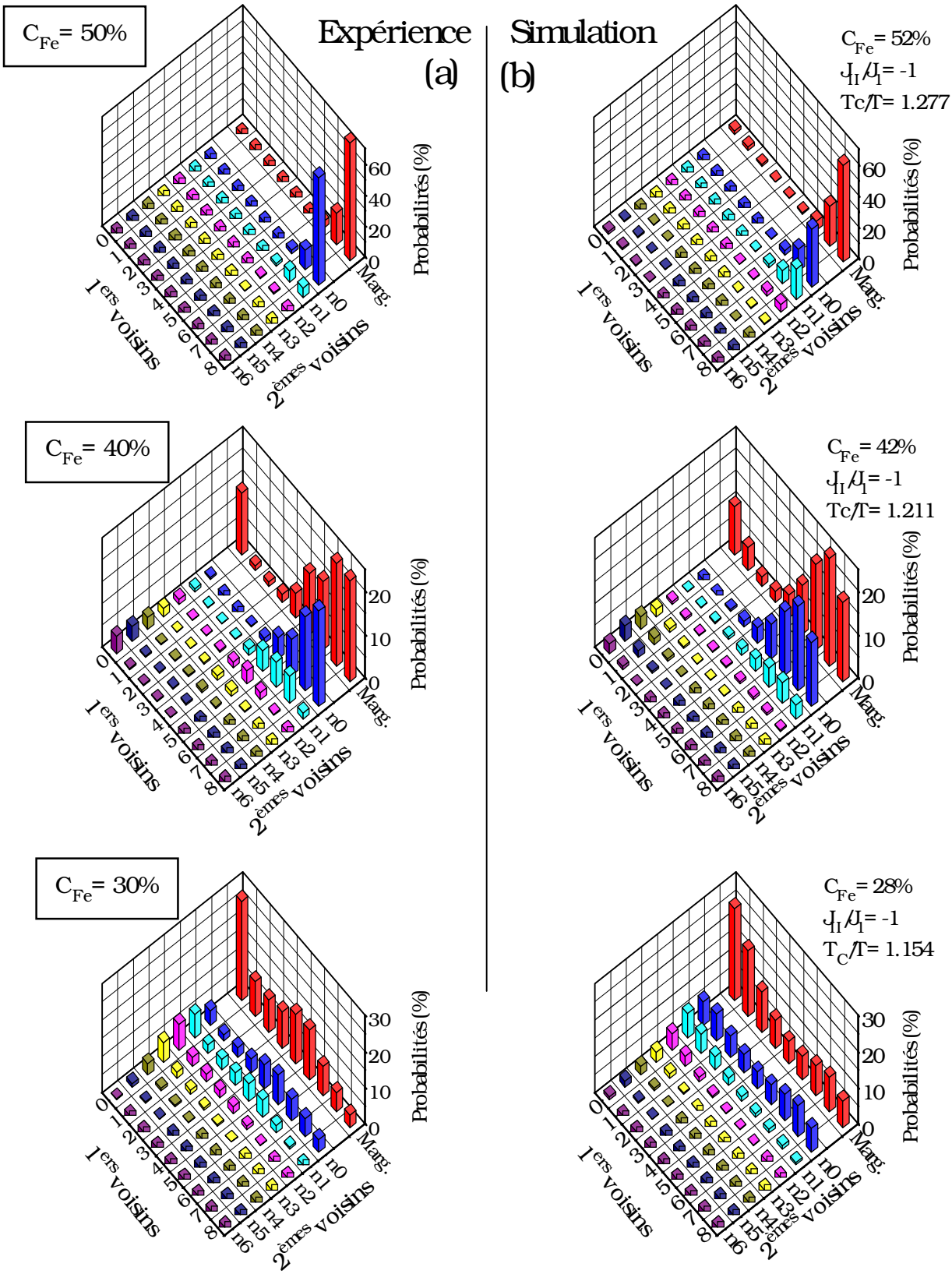


Figure III-22: Comparaison des histogrammes déduits de l'ajustement des spectres des alliages recuits 14 semaines (a) avec ceux obtenus par Monte Carlo utilisant le jeu de paramètres indiqués (b).

Ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement, puisque la raie correspondante à 0 atome de fer premier voisin est large et centrée sur des fréquences basses donc sur un nombre important d'atomes de fer seconds voisins. De plus, les probabilités P_1 et P_2 sont nettement mieux reproduites dans le premier cas contrairement à ce qu'on observe lorsque J_{II}/J_1 est grand (voir les figure III-14 et III-20). Pour C_{Fe}=50%, nous avons vu que les résultats sont indépendants du rapport J_{II}/J_1, par contre en prenant un rapport T_C/T plus grand que le rapport "réel" (1.5 au lieu de 1.21), on arrive à bien reproduire la probabilité P_8.

Ces remarques laissent donc penser que les valeurs de températures critiques et/ou des températures de recuits sont fortement erronées. Il ne faut pas non plus exclure que la simulation Monte Carlo ne reproduise pas fidèlement la réalité physique (voir la remarque qui suit).

Remarque générale sur la méthode de simulation.

Dans les simulations, les interactions se limitent à des interactions de paires, or nous avons vu que les échantillons semblent plus ordonnés que ne le prédisent les simulations à la température exacte de recuit. Dans la réalité, on peut penser que la couronne de premiers voisins autour du cobalt se remplit complètement en fer pour former la phase B2 plus facilement que ne le permet la simulation grâce aux interactions à n atomes qui ne sont pas prises en compte ici. Ceci pourrait expliquer pourquoi nous avons été contraints de prendre pour les simulations des températures de recuits plus faibles que les températures réelles.

4-7 Arrangements atomiques les plus probables des atomes de cobalt et de fer.

Les figures III-23-a, b et c montrent les arrangements atomiques les plus probables pour les trois échantillons ordonnés après recuits. On voit que pour C_{Fe}=50%, l'ordre B2 est presque parfait puisque les deux sous-réseaux sont l'un pratiquement pur en fer, l'autre pratiquement pur en cobalt, on distingue quelques atomes en anti-site qui sont responsables de l'environnement du cobalt à 8 atomes de fer premiers voisins et 1 atome de fer second voisin. A 40% et 30% de fer, l'influence de l'énergie d'ordre entre seconds et troisièmes voisins qui a du être choisie non nulle se manifeste par la présence de grains de cobalt pur (parties laissées en blanc sur les figures puisque seuls les atomes de fer y sont représentés) et par des zones de structures B2 stoechiométrique.

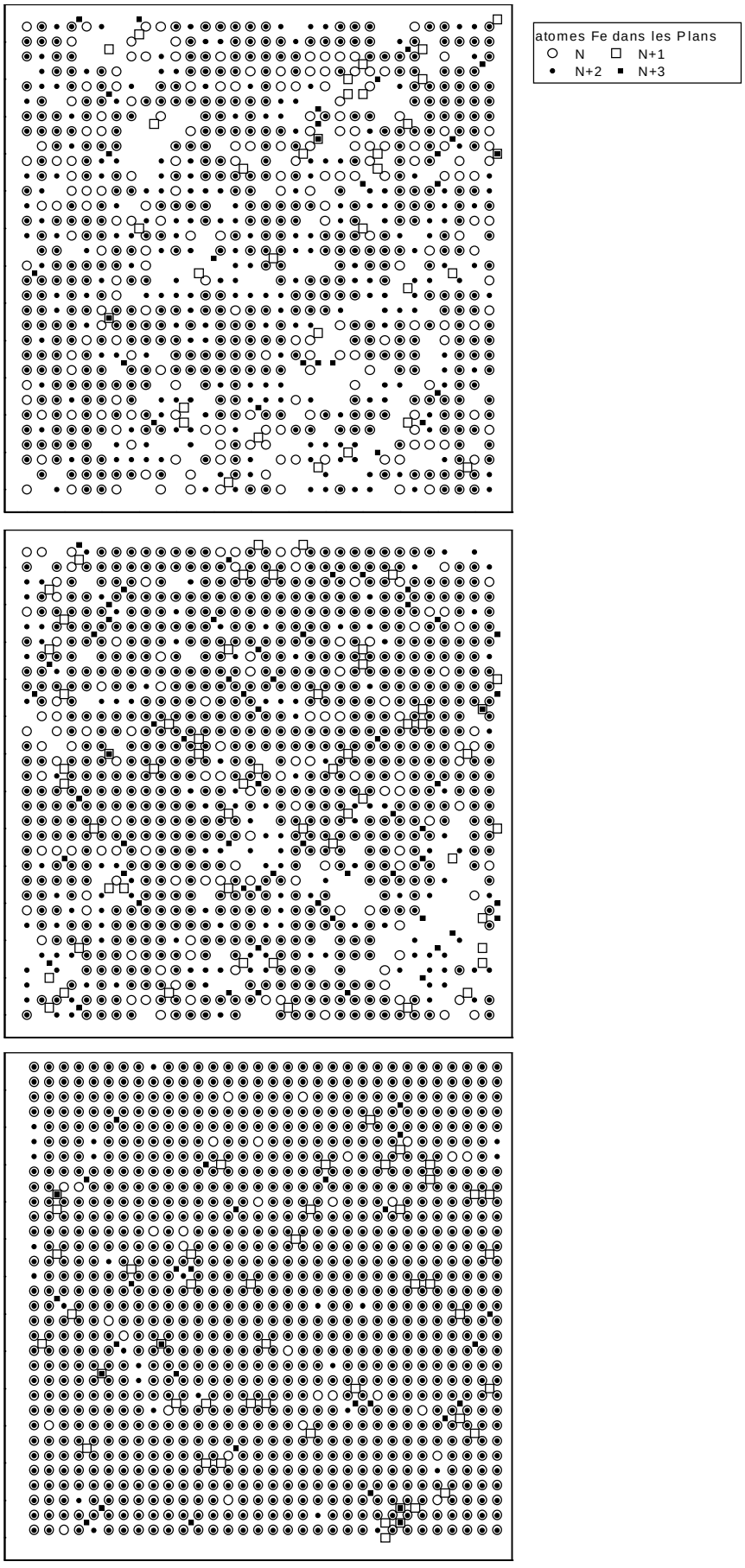


Figure III-23: 4 plans succesifs (001) montrant l'arrangement atomique le plus probable dans les échantillons recuits 14 semaines (seuls les atomes de Fe sont représentés).

5- CINETIQUE DE LA MISE EN ORDRE.

Si l'équilibre thermodynamique a été atteint dans les composés recuits, alors la simulation Monte Carlo correspond bien à cet équilibre et les énergies d'ordre utilisées pour reproduire au mieux l'histogramme expérimental ont un vrai sens physique, il faut alors admettre, comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, que l'interaction entre deuxièmes et troisièmes voisins est forte. Si, par contre, les échantillons sont "gelés" hors équilibre, ce qui est possible bien que les spectres des deux derniers recuits se superposent car la cinétique peut être très lente ou même bloquée, alors nous allons voir qu'on peut trouver une explication cinétique aux fortes probabilités P_8 expérimentalement observées.

Les spectres obtenus lors des recuits intermédiaires donnent une idée de l'évolution de l'ordre à courte distance au cours du temps. La simulation Monte Carlo utilisée, échangeant directement une paire A-B, prédit des états d'équilibre finaux corrects (identiques à une simulation dans laquelle les lacunes interviennent [Yal 91]), mais ne permet pas de faire d'étude cinétique de la mise en ordre.

Les spectres expérimentaux observés lors des recuits intermédiaires, après 2 et 6 semaines sont présentés figures III-24 et III-25 avec leurs reconstructions respectives et les histogrammes d'ordre à courte distance qui s'en déduisent.

Les spectres observés après le premier recuit peuvent se diviser en deux régions: une à haute fréquence avec une raie étroite qui correspond à l'environnement 8 atomes de fer premiers voisins du cobalt, et une à plus basse fréquence, large et très similaire aux spectres des alliages bruts de trempe. Ces deux parties sont également visibles sur les histogrammes, la distribution de seconds voisins se resserrant pour les raies correspondant à un nombre élevé d'atomes de fer premiers voisins. Dans l'échantillon, des régions déjà très fortement ordonnées selon la phase B2, coexistent avec des régions encore désordonnées.
Il semble donc que la mise en ordre se fasse selon un processus de germination et croissance plutôt que selon un mécanisme homogène.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons simulé les spectres de RMN qui résulteraient d'une mise en ordre homogène. Pour faire cette simulation, les deux sous-réseaux sont remplis aléatoirement en fonction du paramètre d'ordre à longue distance (fixant la concentration de chacun d'eux) [Ful 91]. On passe ainsi de l'alliage désordonné lorsque L=0, au composé ordonné selon la phase B2 lorsque L=1. Nous nous sommes limités au cas de l'échantillon stoechiométrique pour lequel la situation est la plus facile à comprendre et pour lequel nous disposons donc des deux extrêmes, échantillon complètement désordonné et échantillon presque parfaitement ordonné. Pour simuler les spectres nous avons utilisé le modèle de champ hyperfin pour fixer les positions des raies. Les paramètres de largeur sont identiques pour tous les spectres simulés.

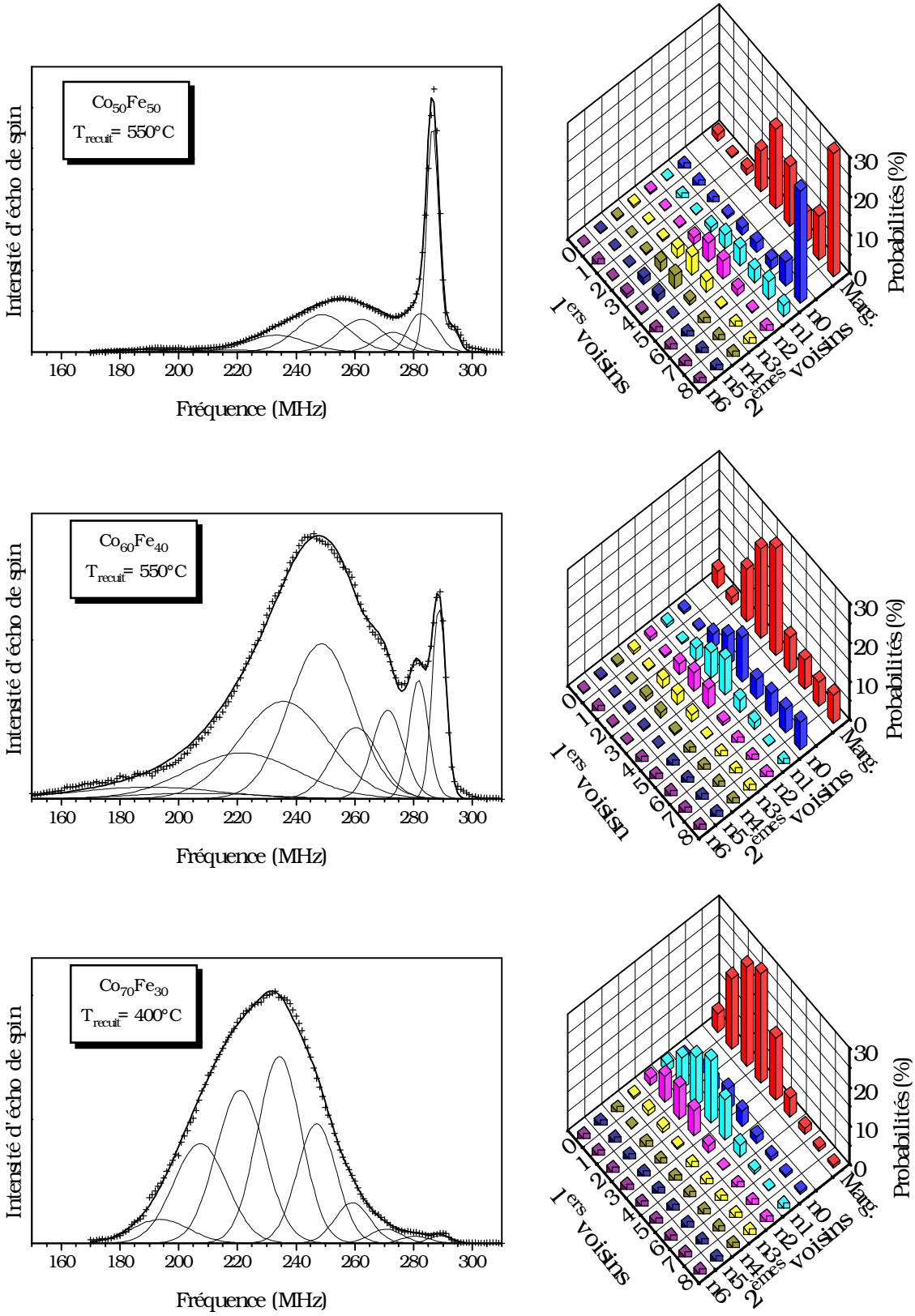


Figure III-24: Spectres des échantillons recuits 2 semaines avec leurs reconstructions et les histogrammes d'ordre à courte distance qui s'en déduisent.

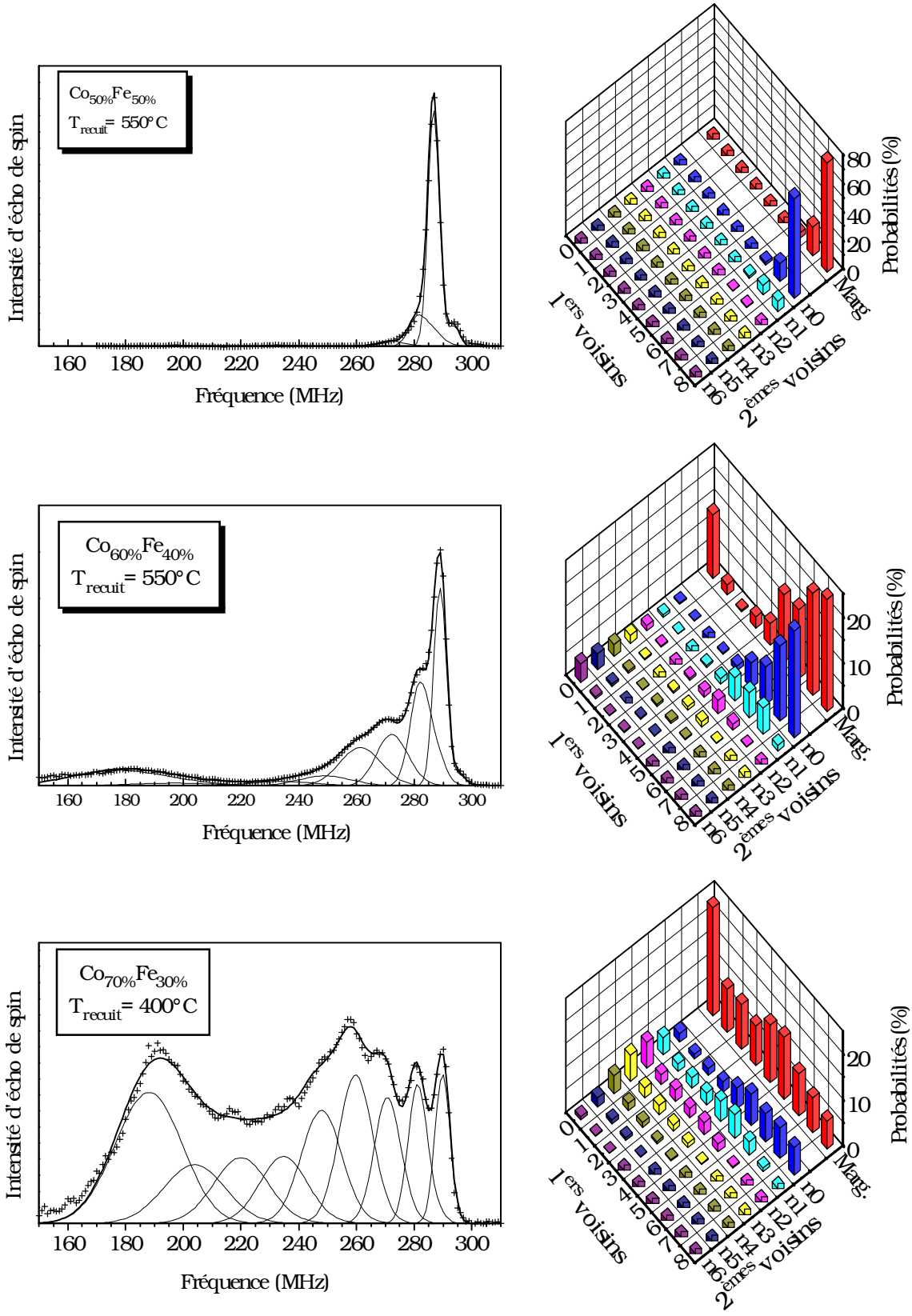


Figure III-25: Spectres des échantillons recuits 6 semaines avec leurs reconstructions et les histogrammes d'ordre à courte distance qui s'en déduisent.

La figure III-26 présente donc la comparaison des spectres expérimentaux de l'alliage à 50% au cours des recuits avec les spectres correspondant à différents cas d'ordre à longue distance dans l'hypothèse de mise en ordre homogène. Contrairement à ce qui se passe dans nos échantillons, l'évolution des spectres simulés est continue, lorsque le paramètre d'ordre à longue distance augmente, le centre de gravité des spectres se décale progressivement vers les hautes fréquence et la largeur des spectres se resserre.
Il faut donc conclure que, pour cette concentration au moins, la mise en ordre dans ces alliages n'est pas homogène.

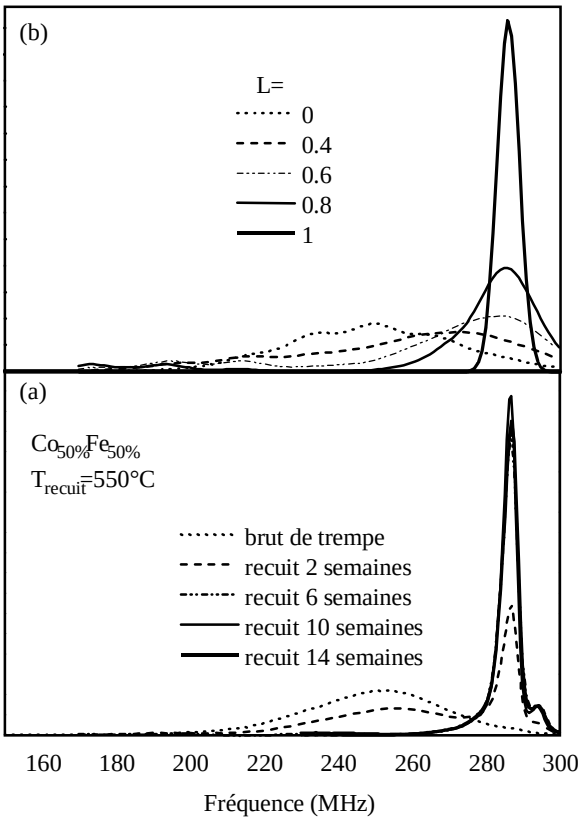


Figure III-26: Comparaison des spectres expérimentaux pour C=50% (a) avec ceux de simulations basées sur une mise en ordre homogène pour divers paramètres d'ordre à longue distance L (b).

Cette cinétique de mise en ordre expliquerait la forte probabilités P_8 expérimentalement observée pour l'échantillons à 40% de fer par la présence de grains de structure B2 stoechiométrique.
Pour cet échantillon à 40% de fer, la probabilité finale P_8 varie entre deux valeurs (recuits pendant 10 et 18 semaines et recuits pendant 6 et 14 semaines); cette variation pourrait

correspondre à des apparitions et disparitions de défauts (anti-phases par exemple) lors des recuits. Il faut aussi noter que, du fait du nettoyage chimique réalisé après chaque traitement thermique, une partie de l'échantillon est enlevée, la RMN ne sondant qu'environ 1 μm d'échantillon (épaisseur de peau) les parties analysées ne sont pas exactement les mêmes et peuvent alors être plus ou moins bien ordonnées, ce qui pourrait aussi expliquer ces différences.

En ce qui concerne l'échantillon à 30% de fer, le premier recuit ne modifie quasiment pas le spectre, le deuxième recuit fait apparaître une forte probabilité pour 8 premiers voisins de fer, celle-ci diminuant de moitié après le troisième traitement thermique.

On peut penser que tout se passe comme si des grains assez gros de structure B2 stoechiométrique commençaient par se former avant de diminuer de taille. Une explication possible est la suivante:

La présence de plaques de fer importantes dans les plans (001) crée forcément des zones pures en cobalt qui est l'élément majoritaire. Or cette ségrégation d'atomes de cobalt n'est pas stable, les atomes de fer se dispersent alors sur leur sous-réseau, faisant ainsi décroître la raie correspondant à 8 atomes de fer premiers voisins autour du cobalt. Il y a là compétition entre le terme J_{II} qui favorise les plaques de fer dans les plans (001) et par voie de conséquence les amas tridimensionnels de cobalt pur, et le terme J_1 qui interdit la ségrégation des atomes de cobalt puisqu'il favorise l'alternance de plans (001) riches puis pauvres en cobalt. Cette compétition ne va cependant pas jusqu'à créer un arrangement aléatoire dans les plans (001), ce qui correspond au cas $J_{II}/J_1=0$, ni à une ségrégation totale entre une phase B2 stoechiométrique et du cobalt pur cubique centré, cas qui correspond à la situation limite où J_{II}/J_1 tend vers l'infini. Il existerait donc une taille maximale des grains de structure B2 parfaite et des grains de cobalt cubique centré pur.

On peut remarquer que la dispersion des grains B2 stoechiométrique est plus facile dans l'échantillon à 30% de fer (P_8 décroit entre le deuxième et le troisième recuit) que dans l'échantillon à 40% de fer. La taille des grains B2 est plus petite dans l'échantillon de plus faible concentration en fer, le rappport surface/volume est donc plus important et les échanges avec les zones moins ordonnées sont plus faciles, la dispersion des grains ordonnés est donc plus aisée. On peut d'ailleurs noter que pour 30% de fer, l'accord entre expérience et simulation a été obtenu à la température du recuit et pour un rapport J_{II}/J_1 raisonnable.

6- CONCLUSION.

Le résultat important de cette étude structurale été de montrer que, si conformément au diagramme de phase, les alliages CoFe s'ordonnent suivant une phase B2, il existe en plus de cet ordre "interplan"(001), une ségrégation "intraplan" pour les composés non stoechiométriques. Cette ségrégation est nécessaire puisqu'une distribution aléatoire des atomes de cobalt et de fer sur le sous-réseau mixte ne permet pas de reproduire les spectres

expérimentaux. Si l'équilibre thermodynamique a été atteint dans ces échantillons, il faut pour obtenir un bon accord entre expérience et simulation, avoir recours à des énergies d'interaction entre deuxièmes et troisièmes voisins assez forte de façon à rassembler les atomes de fer en plaques dans les plans (001).
Les interactions entre deuxièmes et troisièmes voisins n'entrant pas en compétition puisqu'étant de même signe, nous avons vu que seule leur action globale avait de l'importance indépendamment de la part accordée à chacune des deux.

A partir de simulations Monte Carlo, nous avons réussi à obtenir des histogrammes d'ordre à courte distance très semblables à ceux obtenus à partir des spectres et à préciser ainsi la structure atomique locale des alliages ordonnés.

Il reste que, globalement, les composés étudiés apparaissent plus ordonnés que ne le suggèrent les simulations Monte Carlo sauf à utiliser des températures de recuit nettement plus basses que les températures réelles. Si les données de la littérature sur la température de transition ordre-désordre ne sont pas erronées (et il faudrait qu'elles le soient assez largement), on peut essayer de trouver une explication cinétique à ce résultat. En effet, la cinétique de mise en ordre observée s'apparente vraisemblablement à un phénomène de type germination croissance. Des grains ordonnés B2 stoechiométriques croissent d'abord dans un alliage désordonné. Il se pourrait que la cinétique de redistribution des atomes sur les sous-réseaux soit ensuite beaucoup plus lente, sinon bloquée. En effet, on peut remarquer que cette redistribution ne peut se faire qu'en deux étapes, via l'autre sous-réseau, puisque les échanges n'ont lieu qu'entre atomes premiers voisins. De plus, l'échange d'un atome dans un environnement B2 localement parfait n'est pas énergétiquement favorable. La redistributiuon des atomes de cobalt et de fer sur un même sous-réseau n'est donc pas facile ce qui laisse un fort pourcentage de zone B2 pure et une forte probabilité d'environnement du cobalt à 8 atomes de fer premiers voisins comme observé expérimentalement

Enfin, disposant ainsi de références de structure connue, nous avons pu préciser la relation entre environnement chimique local et champ hyperfin (position en fréquence des différentes raies) sans laquelle l'étude des alliages en couches minces et des multicouches n'aurait pas été possible. Il faut noter que le jeu de paramètres hyperfins décrivant les positions en fréquences des raies du spectre RMN est compatible pour les trois compositions et pour les deux types d'ordre étudiés ce qui nous permet d'aborder avec confiance l'étude de systèmes, où, a priori, l'ordre est inconnu.

ANNEXE I

Description du programme de simulation Monte Carlo

La taille du réseau tridimensionnel utilisé dans cette simulation est de $2x32^3$ atomes (2 sous-réseaux cubiques simples imbriqués constituant le réseau cubique centré) avec des conditions périodiques aux limites.

L'état initial est généralement choisi complètement désordonné, mais on a parfois choisi de partir d'un état ordonné (un sous-réseau pur, l'autre mélangé aléatoirement). L'état final d'équilibre ne dépend pas en principe de l'état initial. L'avantage de partir d'un état ordonné est d'éviter la formation de parois d'anti-phases (deux domaines ordonnés à 180° l'un de l'autre) qui donnent une fausse idée de l'ordre à longue distance. Celui-ci étant défini à partir de la différence de concentration d'un des éléments entre les deux sous-réseaux, la présence de grains désorientés conduit à des concentrations proches sur les deux sous-réseaux pouvant laisser croire à du désordre alors que chaque grain est individuellement totalement ordonné (voir figure I-3).

Une paire AB d'atomes premiers voisins est choisie aléatoirement et on tente d'échanger directement A et B selon des critères énergétiques. Les interactions de paires vont jusqu'aux troisièmes voisins.

La probabilité de Boltzmann d'échanger A et B est:

$$P = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta J}{k_B T}\right)}{1+\exp\left(-\frac{\Delta J}{k_B T}\right)}$$

où

k_B est la constante de Boltzmann.

T est la température absolue.

ΔJ est le gain en énergie de liaison résultant de l'échange.

$$\Delta J = \sum_{i=1,2,3} (\Delta N_i^{AA} V_i^{AA} + \Delta N_i^{BB} V_i^{BB} + \Delta N_i^{AB} V_i^{AB}) = \sum_{i=1,2,3} 2\Delta N_i^{AB} J_i.$$

avec

$N_i^{AA}, N_i^{BB}, N_i^{AB}$: nombres de liaisons A-A, B-B, A-B en $i^{èmes}$ voisins (i=1, 2, 3).

ΔN_i^{XY} est la différence du nombre de liaisons X-Y après et avant l'échange.

$V_i^{AA}, V_i^{BB}, V_i^{AB}$: énergies de liaison des paires A-A, B-B, A-B $i^{èmes}$ voisins.

$J_i = V_i^{AA} + V_i^{BB} - 2V_i^{AB}$: énergie d'ordre.

Pour $J_i = 0$, P=0.5; le système est indifférent à l'échange de la paire (l'énergie de deux paires A-A et B-B est la même que celle de deux paires A-B).
J_i positif favorise l'ordre entre voisins (paires A-B favorisées en $i^{èmes}$ voisins).
J_i négatif favorise la ségrégation (paires A-A ou B-B, favorisées en $i^{èmes}$ voisins).
P est alors comparée à un nombre aléatoire distribué uniformémént entre 0 et 1, si P est supérieure à ce nombre, l'échange est réalisé. On répète alors la séquence de tirage au sort d'une paire de premiers voisins, le calcul de la probabilité d'échange et sa comparaison à un nombre aléatoire pendant un nombre donné de pas. Nous avons toujours vérifié que le nombre de pas était assez grand pour que les probabilités de configuration calculées en fin de simulation aient atteint des valeurs stables.
Les paramètres d'entrée du programme se limitent à J_1/k_BT, J_2/k_BT, J_3/k_BT, et à la concentration.

Les intensités et les signes des paramètres J_i permettent de reproduire différentes structures:
- solution solide en prenant des interactions de paires faibles ou des températures élevées.
- ségrégation de phase ou composés ordonnés. Par exemple, pour "fabriquer" une phase B2, il faudra choisir J_1 positif, J_2 et J_3 négatifs. On peut se faire une idée des valeurs à utiliser grâce à la littérature [Fin 87], [Ind 77].

Le spectre RMN reflétant la distribution des probabilités de configuration, on calcule en fin de programme, l'histogramme d'ordre à courte distance, c'est-à-dire la distribution de premiers et seconds voisins autour du noyau de cobalt, correspondant à la structure simulée afin de le comparer à celui trouvé à partir du spectre expérimental.

ANNEXE II

Relation entre la température critique et les énergies d'ordre dans le cadre de l'approximation de Bragg-Williams

Dans le cadre de l'approximation de Bragg-Williams, la transformée de Fourier du paramètre d'ordre à courte distance $\alpha(\mathbf{k})$ est relié à la température T par:

$$\alpha(\mathbf{k})=[1+c(1-c)J(\mathbf{k})/k_BT]^{-1}$$ [Duc 91]

où $J(\mathbf{k})$ est la transformée de Fourier de $J(\mathbf{m}-\mathbf{n})=J(\mathbf{nm})= V_{nm}^{AA}+V_{nm}^{BB}- 2 V_{nm}^{AB}$, **n** et **m** étant des sites du réseau.

A la transition entre phase désordonnée et phase B2, la susceptibilité $\chi(\mathbf{k})$, reliée à $\alpha(\mathbf{k})$ par

$$k_BT\chi(\mathbf{k}) =c(1-c)\ \alpha(\mathbf{k})$$

diverge pour $\mathbf{k}= 2\pi/a[100]$.

On obtient ainsi en se limitant à des interactions entre premiers, seconds et troisièmes voisins comme nous l'avons fait:

$J(\mathbf{k}=2\pi/a[100])=-8J_1+6J_2+12J_3$, d'où :

$$T_c^{BW} = c(1-c)[8J_1/k_B - 6J_2/k_B -12J_3/k_B].$$

Inden [Ind 75] montre que la température critique réelle T_C est inférieure à celle trouvée dans l'approximation de Bragg-Williams T_c^{BW}. Pour lever ce désaccord, il propose l'introduction d'un facteur de correction κ tel que $T_C=\kappa T_c^{BW}$.

Ce facteur κ, dépend du rapport J_2/J_1 : $0.57 \leq \kappa \leq 0.84$.

CHAPITRE IV

ALLIAGES CO-DEPOSES EN COUCHES MINCES

1- INTRODUCTION.

La préparation de composés métalliques sous ultravide offre la possibilité de stabiliser des phases inaccessibles par les moyens de préparation de métallurgie classique dans lesquels les composés sont obtenus à partir du liquide et pour lesquels des problèmes cinétiques peuvent empêcher la formation de certaines phases, notamment à basse température. On peut ainsi stabiliser sur des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines ou milliers d' Angström, des phases métastables dont les propriétés physiques (magnétiques notamment) peuvent se révéler tout à fait nouvelles [Pri 91], [Harp 91], [Mar 95].

Dans cet esprit, la fabrication d'alliages cobalt/ fer en films minces (épaisseur de quelques centaines d'Angström), permet d'espérer la stabilisation de la phase cubique centrée pour des concentrations plus faibles en fer que ce qu'il est possible d'atteindre pour des alliages massifs [Kub 82], de clarifier le diagramme de phase pour des températures basses et des concentrations en fer faibles avec comme espoir final, de fabriquer du cobalt cubique centré, ou d'obtenir des phases jusque-là inobservées. Il semblerait que la stabilisation d'alliage $Co_{1-x}Fe_x$ en couches minces ait été réussie avec $0 \leq x < 0.3$ pour de faibles épaisseurs totales (30 à 180 Å) sur substrat ZnSe(001) [Idz 93], [Gut 93]. Le but de cette étude est donc de préciser l'ordre à courte distance dans ces systèmes nouveaux et de comprendre leur stabilité. Ces alliages co-déposés peuvent également servir de références pour l' analyse des multicouches fabriquées dans les mêmes conditions.

2- ECHANTILLONS ETUDIES.

Plusieurs séries d' échantillons ont été mesurées par RMN afin d'étudier l'influence de divers paramètres tels que la concentration en fer, la température de croissance, l'orientation du substrat.

Les échantillons ont été fabriqués à l'Université Catholique de Leuven par J. Dekoster. La méthode de préparation est l'épitaxie par jet moléculaire sous ultra vide. Les flux atomiques de cobalt et de fer sont ajustés de façon à obtenir la concentration voulue. Typiquement, selon les concentrations désirées, les flux sont de l'ordre de 0.1 à 0.3 Å/s pour le fer et 1.0 à 1.3 Å/s pour le cobalt. La croissance a été initialisée directement sur le substrat sans couche tampon

intermédiaire. Le substrat généralement utilisé ici est MgO (100), quelques essais ont été faits sur GaAs pour les deux orientations (001) et (110). Les relations d'épitaxie entre substrat et alliage sont décrites dans le chapitre VI concernant les multicouches préparées dans les mêmes conditions.

3- ANALYSE QUALITATIVE.

3-1- Série à différentes concentrations de fer.

Le but initial est de voir s'il est possible de fabriquer par épitaxie par jets moléculaires des alliages CoFe cubiques centrés, et le cas échéant, d'essayer de stabiliser une phase cubique centrée la plus riche possible en cobalt (tout au moins, plus riche que ne le permet la métallurgie traditionnelle).

Pour répondre à ces interrogations, nous avons disposé d'échantillons de concentrations atomiques C_{Fe}=11, 11.5, 14, 17, 20, 24, 26 et 40%. Toutes ces concentrations ont été déterminées par micro-analyse X, sauf celle de 40% qui est une concentration nominale.

Le substrat choisi est MgO et la direction de croissance <001>. La température de croissance est 200°C, température qui s'est révélée la plus adéquate pour favoriser la stabilité de la phase cubique centrée du cobalt dans les multicouches Co/Fe (voir chapitre VI et [Dek 93]).

3-1-1 Limite de stabilité de la phase cubique centrée.

Les mesures de diffraction des rayons X de trois alliages de concentration 14, 20 et 26% en fer (figure IV-1) montrent que l'alliage est purement cubique centré pour $C_{Fe} \geq 20\%$. A C_{Fe} =14%, l'alliage est très légèrement biphasé, la phase cubique faces centrées est présente mais très minoritaire (inférieure à 1%). Seuls les pics de diffraction correspondants aux plans (200) sont présents, ceux correspondants aux plans (110) dans le cas cubique centré ou (111) dans le cas cubique faces centrées sont absents ce qui montre que les échantillons sont de bonne qualité et ont une forte texture suivant la direction de croissance.

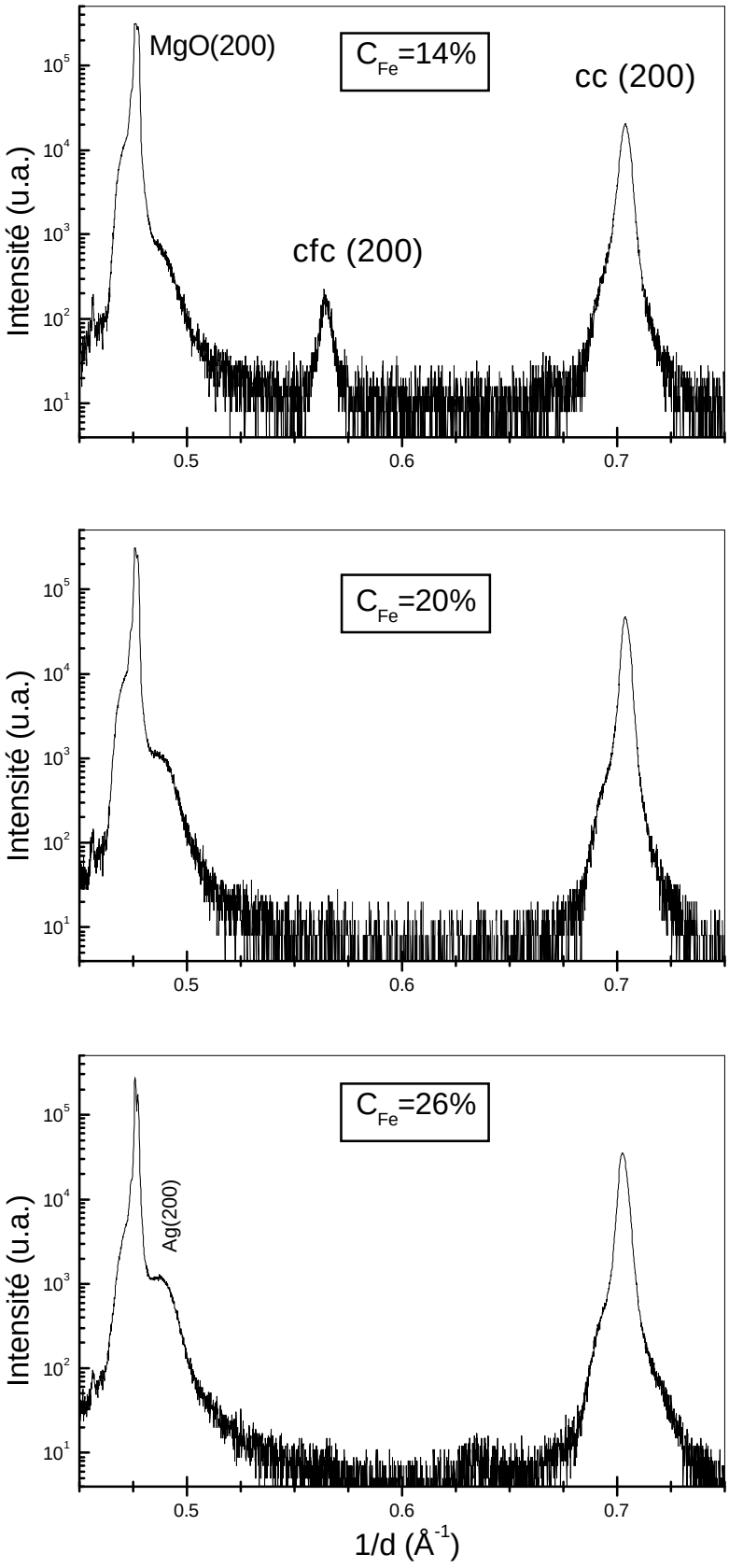


Figure IV-1: Spectres de diffraction des rayons X de trois alliages co-déposés de concentration en fer 14, 20 et 26% (noter l'échelle logarithmique des intensités).

Pour des concentrations en fer encore plus faibles, la situation est plus complexe. Deux parties du même échantillon de concentration 11.5% ont été analysées par diffraction des rayons X (figure IV-2-b et c). Les deux spectres présentent des caractéristiques différentes, l'un montre un mélange de la phase cubique centrée et de la phase cubique faces centrées; l'autre, par contre ne révèle que la phase cubique faces centrées. On constate donc que deux fractions différentes d'un même échantillon n'ont pas la même structure.
Le spectre RMN mesuré sur la partie d'échantillon purement cubique faces centrées selon les rayons X atteste bien que seule cette phase est présente (pas de raie du cobalt cubique centré à ~199 MHz). Il est caractéristique d'un alliage cubique faces centrées à une concentration voisine de la concentration nominale de 11.5%.

Le spectre de diffraction d'un échantillon de concentration très voisine (C_{Fe}=11%), montre que la phase cubique centrée est majoritaire cette fois-ci (figure IV-2-a) pour une concentration pourtant plus faible. La RMN confirme la présence de cette phase par la raie à 199 MHz caractéristique du cobalt en environnement cubique centré pur, en effet, cette position à 199 MHz correspond bien, selon les études menées sur les alliages massifs et sur les multicouches [Hou 91], [chapitre VI], [Mén 94] à la fréquence de résonance du cobalt cubique centré pur. Le pic à 218 MHz correspond au cobalt cubique faces centrées. L'épaulement à 220 MHz de cette raie est, quant à lui, dû au cobalt cubique centré environné de 2 atomes de fer premiers voisins puisque la comparaison avec la diffraction X montre que la phase cubique centrée est majoritaire. Toutefois, la position de cet épaulement à 220 MHz est un peu ambiguë, puisque le cobalt en phase hexagonale résonne à une fréquence voisine; ce point sera plus longuement discuté par la suite.

En fait, l'échantillon à 11% de fer a été réalisé à une température légèrement plus faible (175 °C au lieu de 200°C), ce qui peut expliquer la présence de la phase cubique centrée alors qu'elle est absente de l'échantillon réalisé à 200°C.
On vient de voir que des échantillons de concentrations très voisines ont des caractéristiques très différentes, on a même remarqué que deux parties du même échantillon n'étaient pas semblables.

Le diagramme de phase extrapolé aux températures inférieures à 500°C (cf figure III-1 du chapitre III), prédit que jusqu'à 11% de fer, l'alliage est purement cubique faces centrées, à 11% apparaît alors le premier grain d'alliage cubique centré puis la proportion de phase cubique centrée croît progressivement au détriment de la phase cubique faces centrées, et à 25% de fer la phase cubique faces centrées a disparu. Ce que nous observons ici est totalement différent, en effet, la phase cubique centrée se maintient jusqu'à 11%, ce n'est qu'en-dessous de cette concentration qu'apparaît brutalement la phase cubique faces centrées.

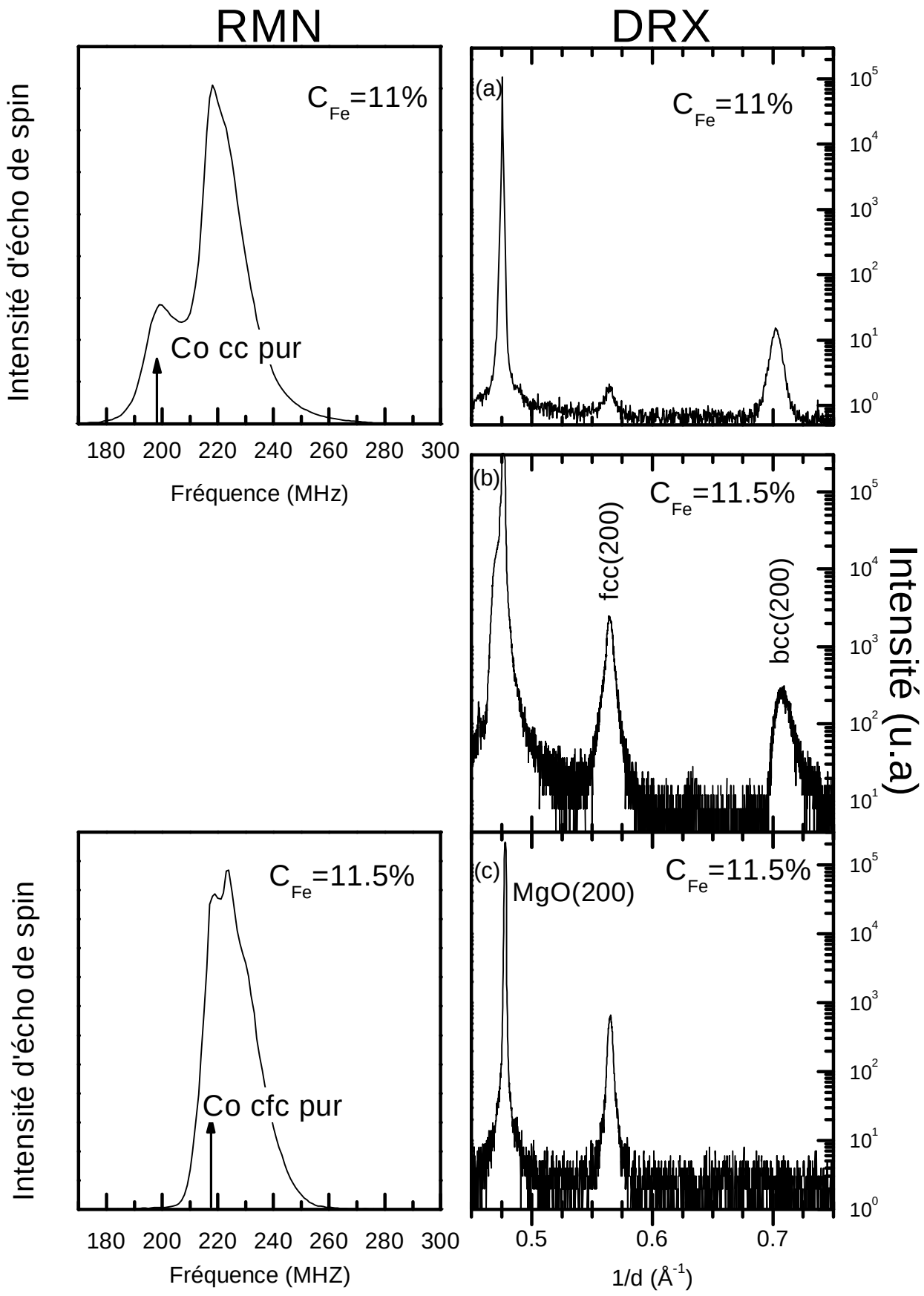


Figure IV-2: Spectres de diffraction des rayons X (noter l'échelle logarithmique des intensités) et spectres RMN d'un alliage de concentration C_{Fe}=11% (a) et de deux parties d'un même alliage de concentration C_{Fe}=11.5% (b) et (c).

Au vu de ces résultats, il apparaît donc que la fabrication d'alliages en couches minces de phase cubique centrée semble possible jusqu'à 86~89% de cobalt environ dans nos conditions de préparation. La limite de stabilité de la phase cubique centrée est ainsi repoussée vers les concentrations plus fortes en cobalt comparativement aux alliages massifs pour lesquels la phase cubique faces centrées apparaît en dessous de 25% de fer.

3-1-2 Analyse qualitative de l'ordre à courte distance dans les alliages cubiques centrés

La diffraction des rayons X est sensible à l'ordre à longue distance et a ainsi permis de préciser la structure des couches minces; la RMN apporte une information supplémentaire puisqu'elle va nous permettre de caractériser en plus l'ordre à courte distance.

La figure IV-3 présente les spectres RMN obtenus pour l'ensemble des concentrations. Pour ces échantillons de phase purement ou très majoritairement cubique centrée ($C_{Fe} \geq 14\%$), on constate que deux raies principales constituent le spectre, l' une à 198-199 MHz et l'autre à 219 ~ 220 MHz. Elles sont de plus en plus intenses et de mieux en mieux résolues lorsque la concentration tend vers la limite de 14% en-dessous de laquelle la phase cubique faces centrées apparaît.

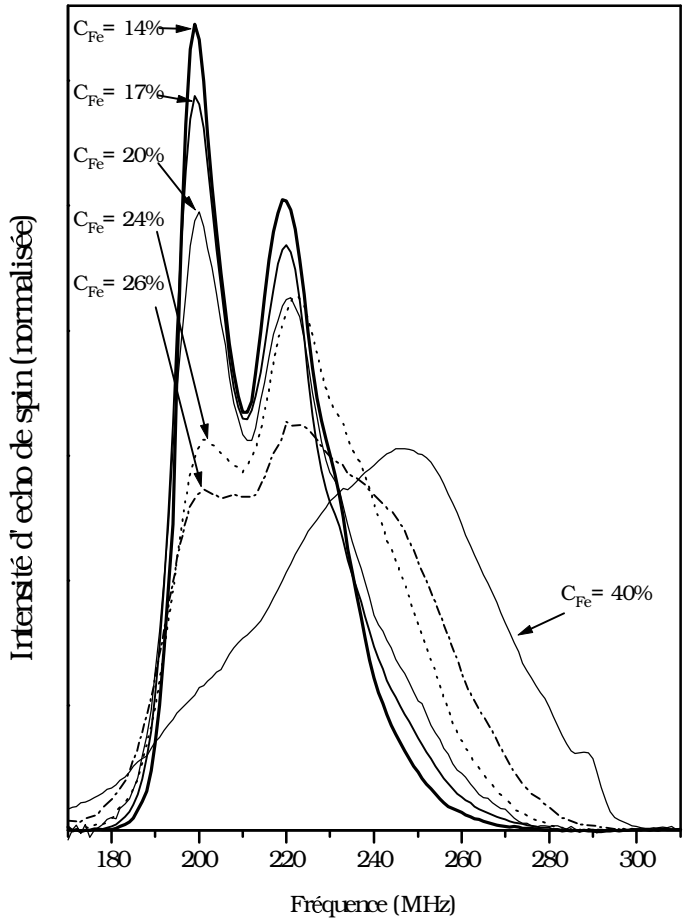


Figure IV-3: Spectres RMN des alliages cubiques centrés.

La figure IV-4 compare les spectres (normalisés à une aire unité) pour la couche mince à 26% de fer et ceux obtenus pour deux alliages massifs à 30%, l'un brut de trempe, l'autre ordonné. Les caractéristiques observées sont très distinctes montrant que, même si les alliages sont tous cubiques centrés, l'ordre chimique local est très différent. L'alliage en couche mince n'est pas désordonné mais l'ordre présent est différent de l'ordre de type B2 qui apparaît dans les alliages massifs (voir chapitre III). L'étude détaillée de cet ordre à courte distance particulier fera l'objet de la suite de ce chapitre.

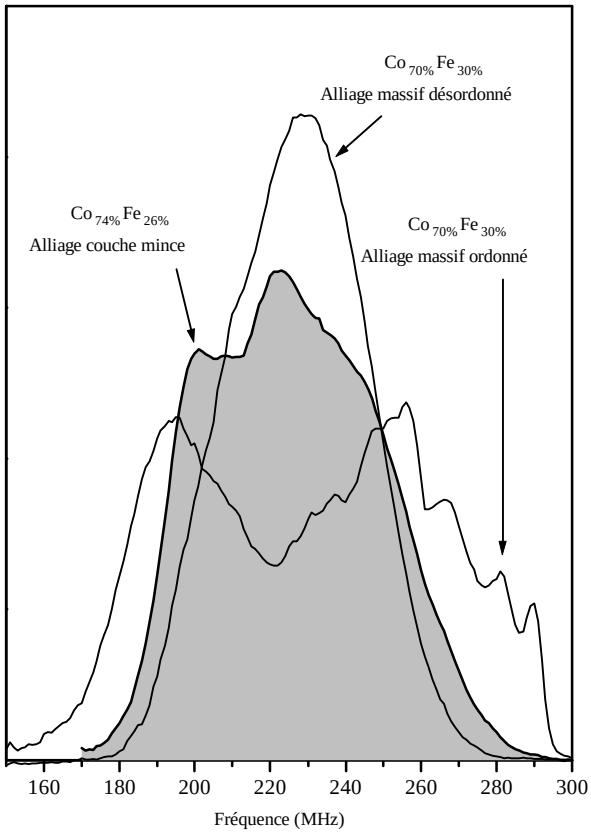


Figure IV-4: Comparaison des spectres des alliages massifs à 30% de Fe, l'un ordonné, l'autre désordonné avec celui d'un alliage co-déposé à 26% de fer.

Bien que la position en fréquence de la raie du cobalt cubique faces centrées (218 MHz) corresponde au deuxième pic le plus visible pour les échantillons de concentration supérieure à 14%, cette raie ne provient pas de la phase cubique faces centrées mais de la phase cubique centrée puisque la diffraction des rayons X ne montre pas la présence de la phase dense. De plus, l'analyse des spectres RMN confirme également que cette raie ne peut pas provenir du cobalt cubique faces centrées. En effet, dans le cas contraire, les deux composantes principales des spectres de ces échantillons ne seraient dues qu'au cobalt dans un environnement pur, ce qui ne laisserait qu'une trop faible fraction des spectres correspondant à un environnement avec du fer, chose impossible aux concentrations considérées. A titre

d'exemple, la figure IV-5 montre le spectre simulé d'un hypothétique alliage cubique faces centrées binomial CoFe à 26% de fer (l'écart entre raie est de 9 MHz conformément à ce qui a été présenté au chapitre II pour le système CoFe cubique faces centrées).
On voit qu'à 25% de fer, le pic du cobalt cubique faces centrées à 218 MHz est très minoritaire et les composantes principales sont à plus haute fréquence.

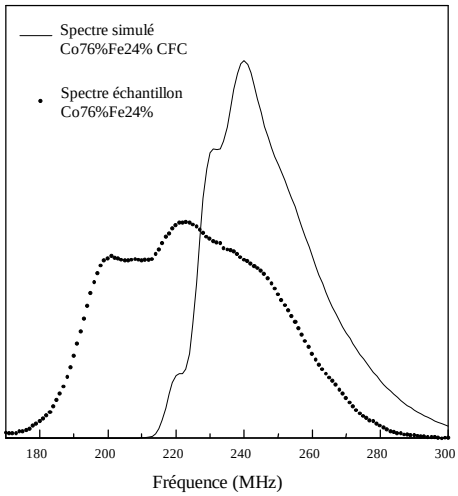


Figure IV-5

Cette raie à ~220 MHz correspond donc, sans ambiguïté, à la fréquence de résonance d'un noyau de cobalt entouré de deux atomes de fer premiers voisins, en symétrie cubique centrée selon le modèle de champ hyperfin développé dans le chapitre III.

La conclusion qui s'impose alors est que les atomes de cobalt, dans les échantillons cubiques centrés, sont préférentiellement entourés de 0, 2 et, dans une moindre mesure, 4 atomes de fer premiers voisins. L'environnement à 4 atomes de fer est lui aussi privilégié même si cela n'apparaît pas aussi directement. On le voit mieux sur la figure IV-6 qui présente les spectres des échantillons de composition $C_{Fe} \geq 17\%$ auxquels on a soustrait le spectre de l'échantillon à 14% de fer. On remarque clairement que l'environnement à 4 atomes de fer croît le long de la série alors que l'environnement à 3 fer est quasiment stable.
Ces environnements à nombre pair d'atomes de fer sont favorisés au détriment des environnements à nombre impair d'atomes de fer, notamment l'environnement à 1 atome de fer dont la raie correspondante se trouverait à 208 ~210 MHz ("trou" d'intensité sur les spectres RMN entre les deux raies principales).

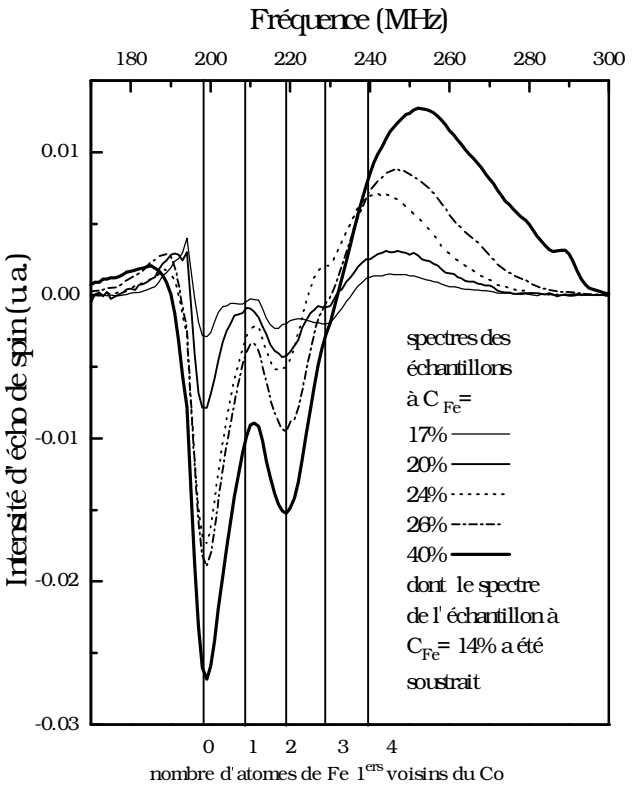


Figure IV-6: Mise en évidence des environnements favorisés du Co à 0, 2 et 4 Fe 1ers voisins.

Cet ordre à courte distance, très différent de celui des alliages massifs, est probablement lié à la faible température du dépôt et à la méthode de préparation. Lors de la fabrication de ces alliages co-déposés, on passe de la phase gazeuse à la phase solide lorsque les atomes se condensent sur le substrat tandis que dans la fabrication d'alliages massifs, on passe d'une phase liquide à une phase solide. De plus, aux températures de dépôt considérées (de l'ordre de 200°C), les mouvements atomiques dans le volume sont rares. En revanche, la mobilité des atomes en surface reste suffisamment élevée pour que ceux-ci trouvent la position la plus favorable en fonction des énergies de surface.

3-2- Série à différentes températures de croissance.

Trois échantillons de même concentration, $C_{Fe} \approx 27\%$, ont été préparés sur le même substrat, MgO (100) mais à des températures différentes, 300, 400 et 500°C. Les spectres de diffraction des rayons X (figure IV-7) montrent que ces trois échantillons sont cubiques centrés, celui préparé a 500°C présente quelques traces de phase cubique faces centrées (moins de 1 ‰). On voit sur les spectres RMN (figure IV-7) que la raie à 220 MHz est de plus en plus

favorisée lorsque la température de dépôt augmente pour représenter la majorité du spectre de l'échantillon à 500°C.

Pour l'alliage co-déposé à cette température-là, les atomes de cobalt sont presque tous dans un environnement unique, cubique centré, à 2 atomes de fer premiers voisins.

Ceci permet d'affirmer qu'à 500°C, une nouvelle structure ordonnée sur le réseau cubique centrée, de concentration voisine de 25%, a été décelée. Nous avons également trouvé ce composé ordonné dans des composites métal/spinelle préparés par des méthodes de chimie douce qui font l'objet du chapitre V. En effet, la partie métallique de ces composites, (la seule observable dans nos conditions expérimentales en RMN), a les mêmes spécificités que les spectres des alliages co-déposés. En recuisant ces composites, la partie métallique reste cubique centrée jusqu'à T=300°C mais les spectres RMN montrent que l'environnement à 2 atomes de fer premiers voisins du cobalt devient majoritaire, les spectres sont alors très semblables à celui obtenu pour l'alliage co-déposé à 500°C (voir figure V-9 chapitre V).

On reviendra plus en détail sur la particularité de cet ordre à courte distance dans la suite du chapitre.

Remarque:

La confrontation, pour cet alliage ordonné déposé à 500°C, de la RMN et de la diffraction des rayons X , constitue un argument supplémentaire pour affirmer, sans équivoque, que la position de 220 MHz doit être attribuée au noyau de cobalt ayant de 2 atomes de fer premiers voisins dans une structure cubique centrée.

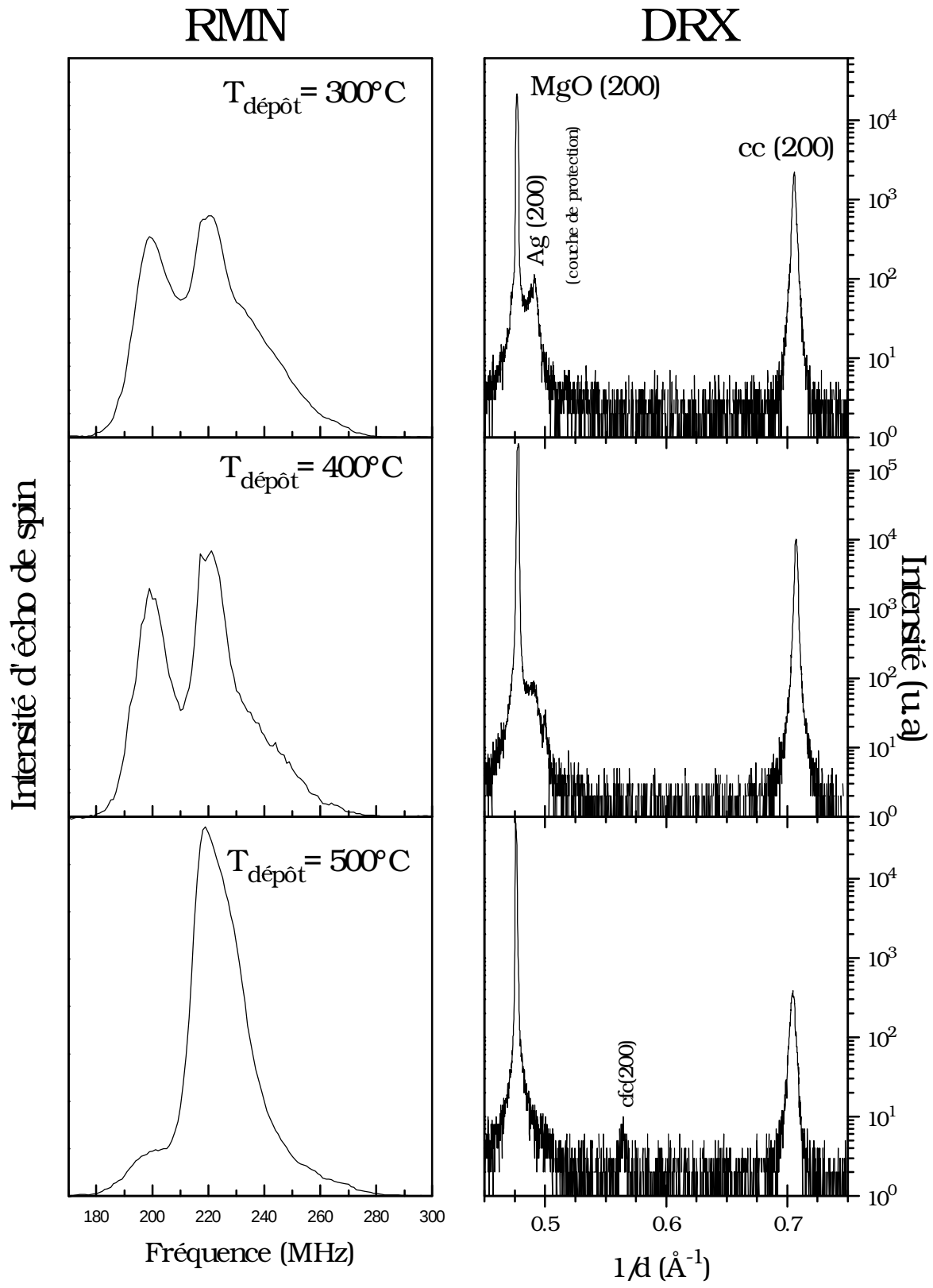


Figure IV-7: Spectres de diffraction des rayons X (noter l'échelle logarithmique des intensités) et spectres RMN de 3 alliages de même concentration (C_{Fe}=27%) mais déposés à des températures différentes.

3-3- Influence du substrat et de son orientation.

La figure IV-8 présente trois spectres RMN obtenus sur des échantillons préparés sur des substrats différents et pour deux orientations: MgO(100) et GaAs (100) et (110). Au vu de ces spectres il ne semble pas que l'influence du substrat ou de l'orientation sur l' ordre à courte distance soit importante, les légères différences observées ne sont probablement dues qu'à des fluctuations des conditions de préparation, les flux des cellules d'évaporation n' étant sans doute pas exactement les mêmes, les concentrations de ces trois échantillons ne sont donc pas exactement identiques expliquant alors les disparités d' intensités des raies RMN.

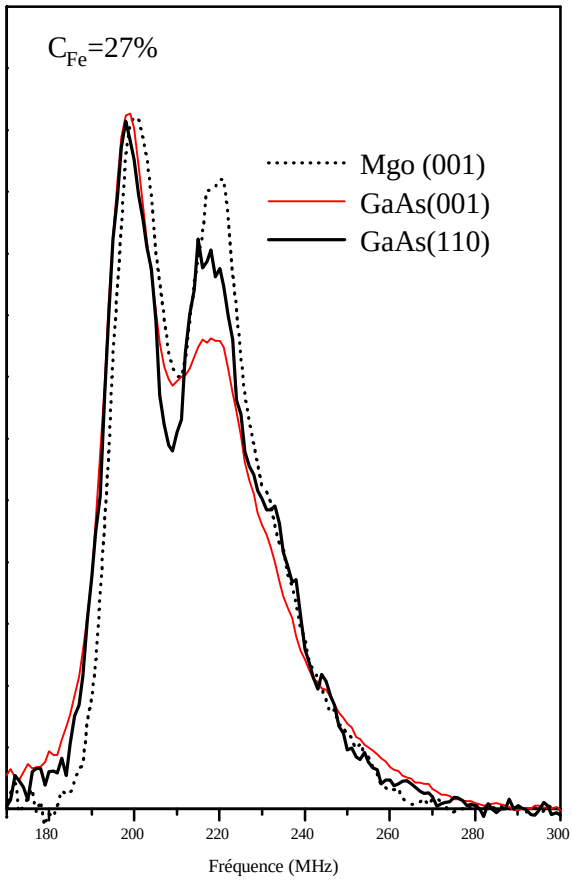


Figure IV-8: Spectres RMN d' alliages co-déposés de même concentration pour deux substrats et deux orientations différentes.

4- ANALYSE QUANTITATIVE.

4-1 Introduction.

L'analyse qualitative des spectres a montré que l'ordre à courte distance qui apparaît dans les alliages co-déposés est très particulier: ce sont les environnements du cobalt à 0, 2 et 4 atomes de fer premiers voisins qui sont favorisés au détriment des environnements à nombre impair d'atomes de fer.

Le point est alors de trouver la structure tridimensionnelle qui avantage ces environnements. Pour cela, nous comparons les histogrammes d'ordre à courte distance déduits de l'ajustement des spectres expérimentaux avec ceux obtenus à partir de modèles. Les histogrammes "expérimentaux" sont déterminés en utilisant le modèle de champ hyperfin développé dans le chapitre III. En voici rappelées les caractéristiques principales:

- la fréquence de base, celle du cobalt cubique centré pur est 200 ± 2 MHz.
- l'effet des premiers voisins fer est un décalage de 10.7 ± 0.5 MHz/atome de fer.
- l'effet des seconds voisins est positif (+7 MHz/atome de fer) pour une couronne de premiers voisins pure en fer, il est négatif (-5.1 MHz) pour une couronne de premiers voisins pure en cobalt.

Ici la structure est évidemment inconnue, les positions des raies sont donc fixées par le modèle de champ hyperfin, l'ajustement ne se fait que sur les intensités des raies et sur les paramètres secondaires déterminant les largeurs (voir chapitre III). Les reconstructions des spectres de l' ensemble des alliages cubiques centrés obtenus après ajustement sont présentées figures IV-9-a et IV-9-b avec les histogrammes d'ordre à courte distance qui s' en déduisent. Ces histogrammes seront comparés à ceux qui résultent de différents modèles.

Le but est donc de trouver une structure tridimensionnelle dont l' ordre à courte distance soit compatible avec celui observé expérimentalement, afin ensuite de visualiser l' arrangement des atomes de cobalt et de fer dans ces alliages co-déposés.

Plusieurs modèles vont être présentés, le premier est un modèle d'arrangement géométrique des atomes de fer et de cobalt, construit "à la main", le second se base sur des calculs théoriques d' A. Finel [Fin 83], [Fin 87], [Duc 91] prédisant les états de base sur un réseau cubique centré.

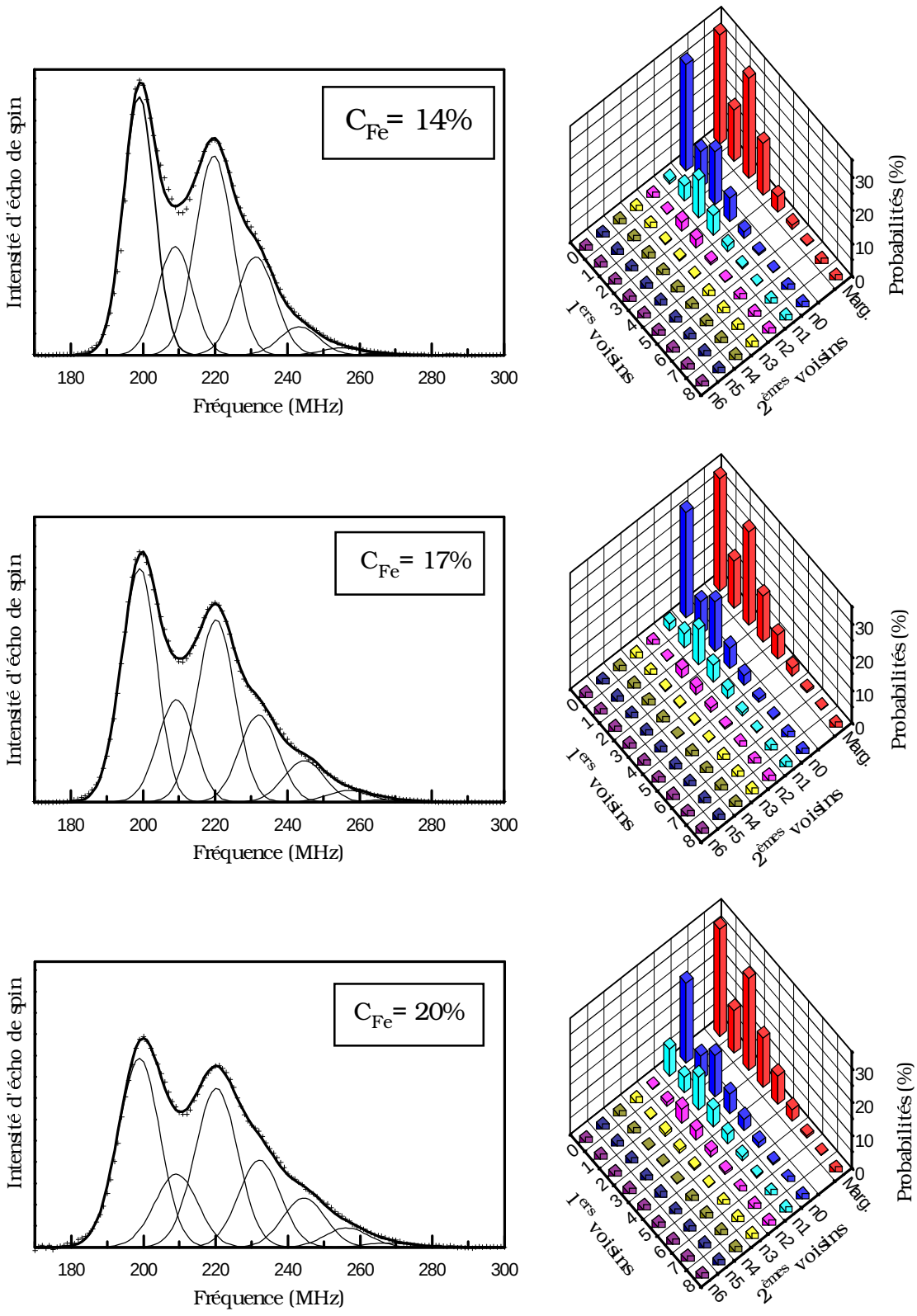


Figure IV-9-a: Reconstructions des spectres RMN et histogrammes d'ordre à courte distance qui s'en déduisent.

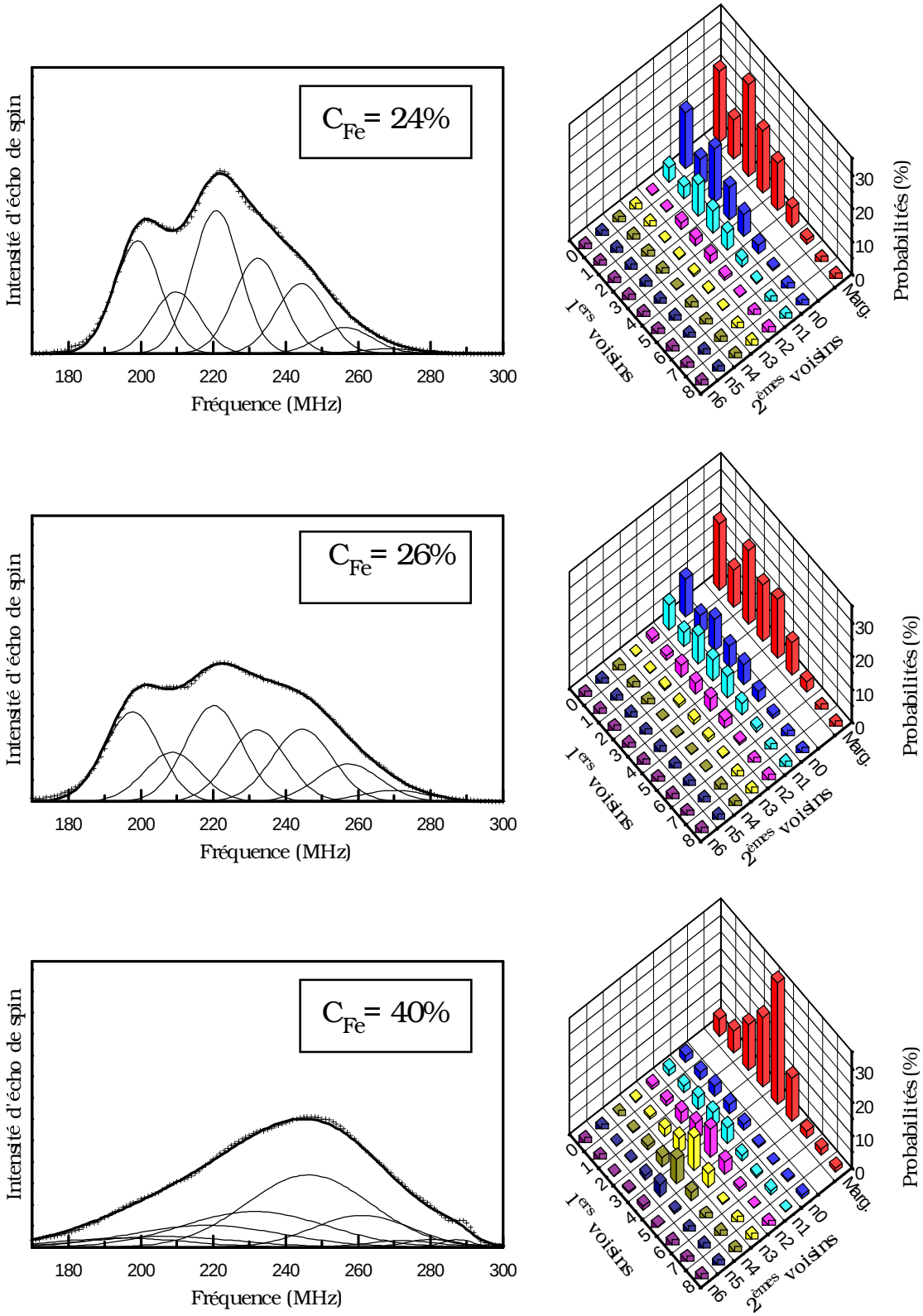


Figure IV-9-b: Reconstruction des spectres RMN et histogrammes d'ordre à courte distance qui s'en déduisent.

4-2 Premier modèle.

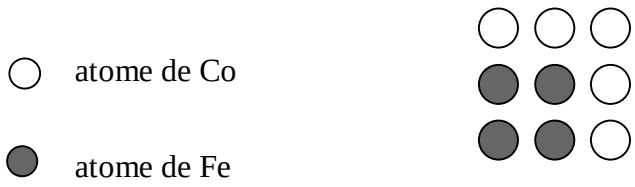
4-2-1 Présentation du modèle

Ce modèle est, au départ, basé sur l'expérience que nous avons des alliages massifs ordonnés selon la phase B2. Comment, en gardant la caractéristique principale de la phase B2, l'alternance de plans purs et mixtes suivant la direction <001>, arriver à favoriser les environnements à nombre pair d'atomes de fer?

En arrangeant, dans les plans mixtes les atomes de fer en petits carrés 2x2 isolés par des lignes de cobalt, on ne crée que des environnements à 0, 2, 4, et 8 atomes de fer pour le cobalt. La concentration stoechiométrique en fer, pour ce composé défini est alors de 2/9 (22.2%). La figure IV-10 présente l'arrangement géométrique proposé avec les environnements des différents types d'atomes de cobalt (ceux dans les plans mixtes n'ont pas d'atomes de fer premiers voisins, ceux dans les plans pur ont selon leur position par rapport aux carrés de fer situés dans les plans (001) dessus et dessous, 2, 4, ou 8 atomes de fer premiers voisins. L'histogramme d'ordre à courte distance correspondant est présenté à coté de cet arrangement géométrique.

4-2-2 Adaptation du modèle parfait

Ce modèle parfait donne une structure de départ, présentant les caractéristiques principales des spectres expérimentaux. Cependant, ce composé défini hypothétique aurait une concentration de 22.2% en fer. Expérimentalement, même pour des concentrations proches de cette stoechiométrie, les probabilités d'environnement à 0, 2 et 4 premiers voisins sont certes prédominantes mais ne sont pas les seules. Pour créer les environnements intermédiaires du cobalt, nous avons donc modifié cette structure parfaite en introduisant du désordre et en adaptant la concentration à celle des différents échantillons étudiés. Pour cela, nous avons conservé le motif de base de cet arrangement, présenté ci-dessous.



Nous avons ensuite distribué aléatoirement ces carrés 3x3 dans les plans (001) selon la concentration voulue. Afin d' avoir un degré de liberté supplémentaire, les concentrations sont indépendantes sur les deux sous-réseaux et un désordre supplémentaire peut être introduit en décalant aléatoirement ces carrés d'un sous-réseau à l'autre (on a le choix de superposer ou pas les carrés sur les sous-réseaux, c'est à dire de décaler les carrés 3x3 entre plans (001)).

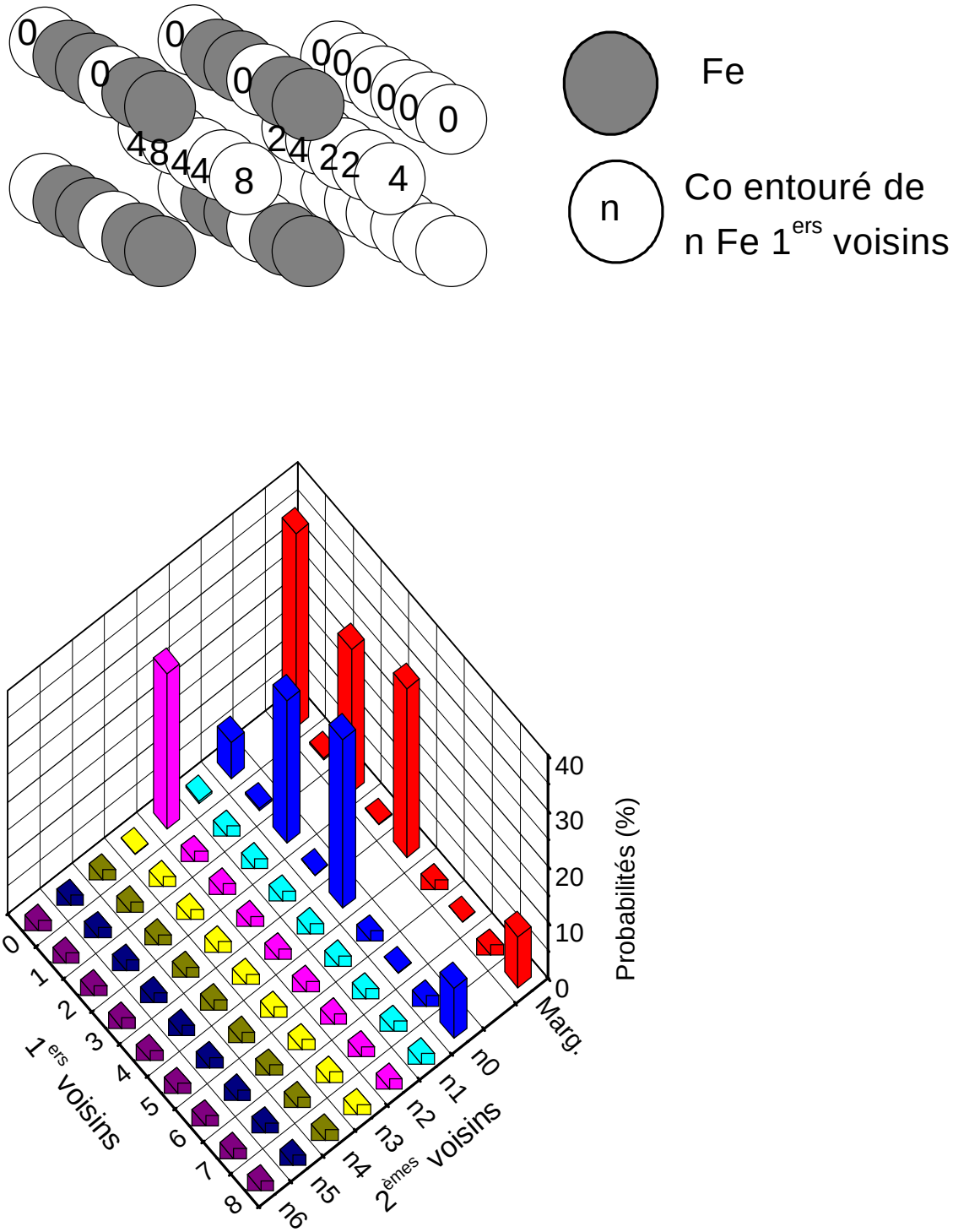


Figure IV-10: Modèle géométrique en carrés des atomes de Co et de Fe (cas parfait) et histogramme d'ordre à courte distance correspondant.

Pour déterminer les histogrammes d'ordre à courte distance provenant de ces structures dérivées du modèle initial, nous avons utilisé un cube de $2x32^3$ atomes, rempli par des carrés 3x3, selon les critères voulus (concentration sur chacun des sous réseau, décalage ou non des carrés entre plan (001)). Il faut préciser que dans ce cadre, la concentration limite sur un sous-réseau est légèrement supérieure à celle du modèle parfait du fait de la taille du cube, 32 n' étant pas multiple de 3, la concentration limite est ainsi de $4x11^2/32^2$=47.26% au lieu de 44.44%.

4-2-3 Résultats

Les histogrammes correspondant à diverses situations de désordre sont présentés figures IV-11, IV-12, IV-13, IV-14 pour des concentrations globales en fer de 14, 17, 24 et 40%. A 40% seul le cas où les deux sous-réseaux sont également remplis est possible à cause de la concentration limite.

Dans le cas de la modulation totale (un sous réseau pur en cobalt, l'autre mixte avec cet arrangement en carrés des atomes de fer), pour une concentration globale en fer proche de la stoechiométrie (C_{Fe}=24% figure IV-12) le décalage entre plans permet de créer l' environnement du cobalt à 3 atomes de fer premiers voisins. Ce décalage permet également de réduire l' environnement B2 (à 8 atomes de fer) qui n' est pas visible expérimentalement. Pour reproduire l' environnement à 1 fer premier voisin, défavorisé mais présent expérimentalement, il faut abandonner la modulation de concentration. Ces mêmes tendances persistent aussi pour les concentrations différentes de la stoechiométrie.

Finalement l' accord entre l' expérience et ce modèle est satisfaisant pour C_{Fe}=17 et 24%, lorsque les deux sous-réseaux cubiques centrés sont remplis équitablement et si les carrés 3x3 sont décalés aléatoirement entre plans (001). Il est nettement moins bon pour C_{Fe}=14% et 40%. La loi marginale de distribution des premiers voisins n' est pas reproduite de façon satisfaisante et on remarque que la distribution des seconds voisins est beaucoup trop étendue par rapport à l' expérience. En effet, comme on l' a déjà remarqué, la raie à 199 MHz est bien résolue et étroite pour les alliages co-déposés de concentrations voisines de 14%. Ceci est la marque d' une distribution de seconds voisins restreinte et centrée sur 0 atome de fer, contrairement aux cas des alliages massifs ordonnés pour lesquels la raie correspondante à une couronne de premiers voisins pure en cobalt est large et centrée sur une fréquence inférieure à 200 MHz (170 - 185 MHz) témoignant d' une distribution de second voisins typique de l' ordre B2 (voir chapitre III, figure III-3). Ainsi on peut dire que des grains de cobalt pur de symétrie cubique centrée existent et sont certainement assez gros. Cette remarque nous a suggéré un autre modèle qui va maintenant être décrit.

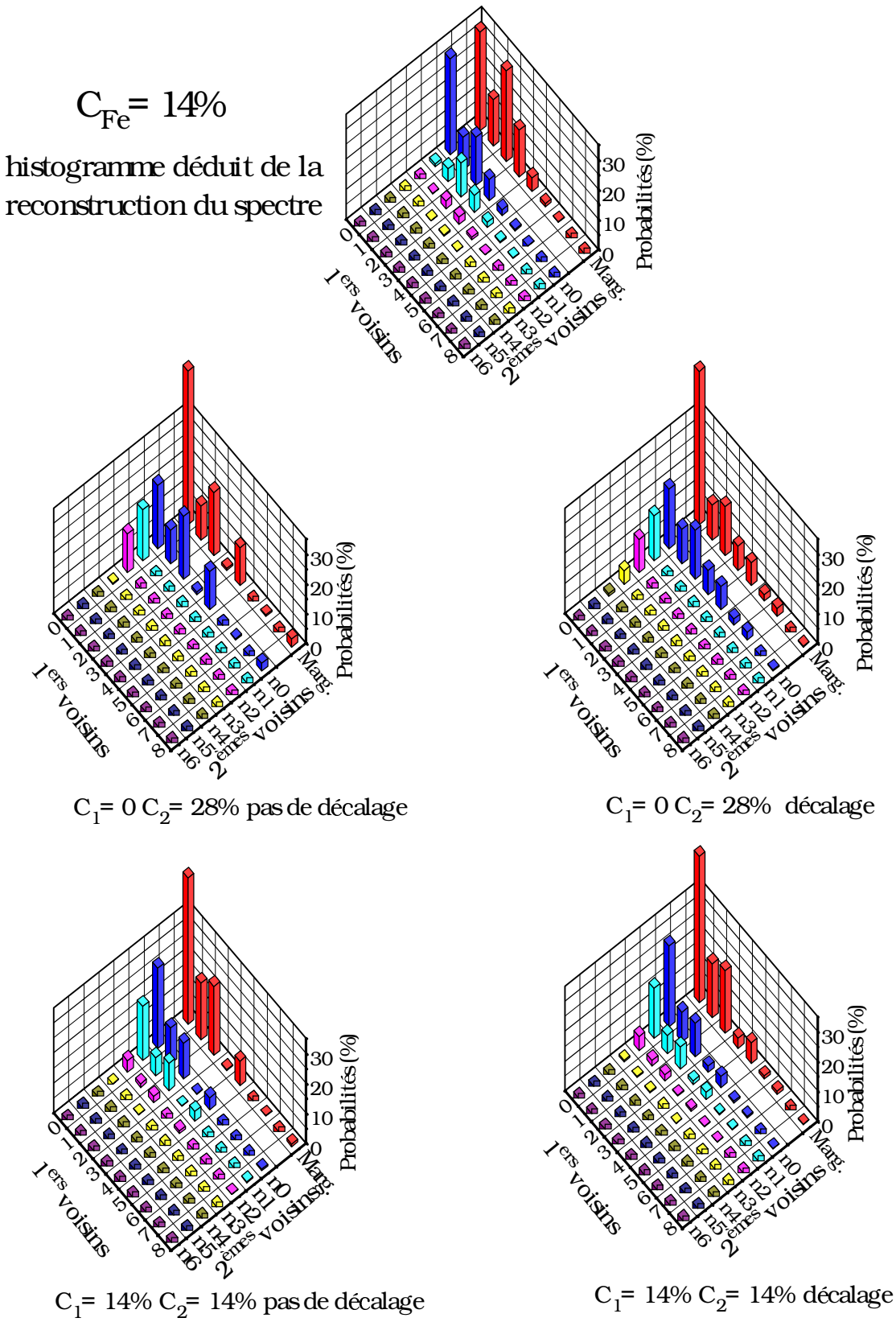
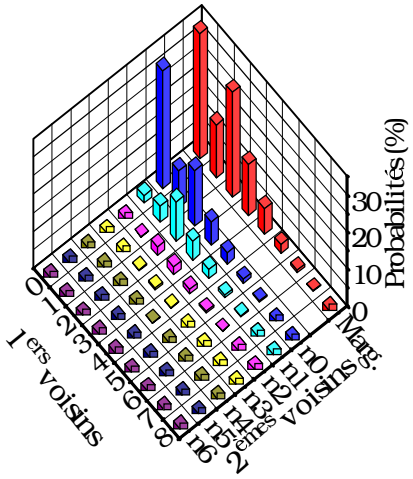
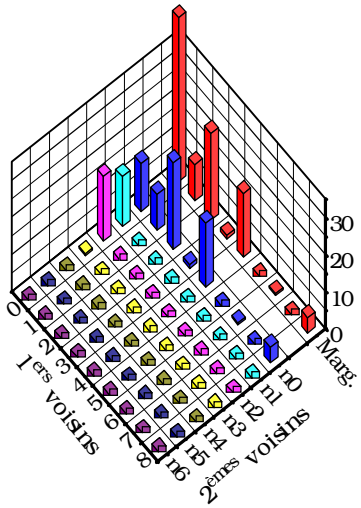


Figure IV-11: Comparaison de l'histogramme "expérimental" pour C_{Fe}=14% avec ceux du modèle d'arrangement en carrés des atomes de Fe dans différents cas de désordre.
C_1 et C_2 désignent les concentrations respectives sur les 2 sous-réseaux.

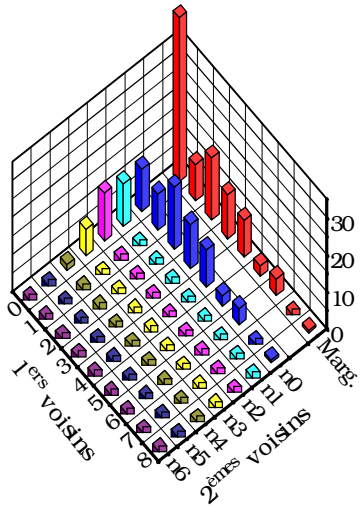
C_{Fe}= 17%

histogramme déduit de la reconstruction du spectre

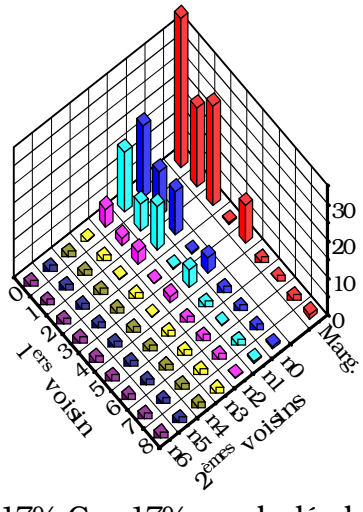




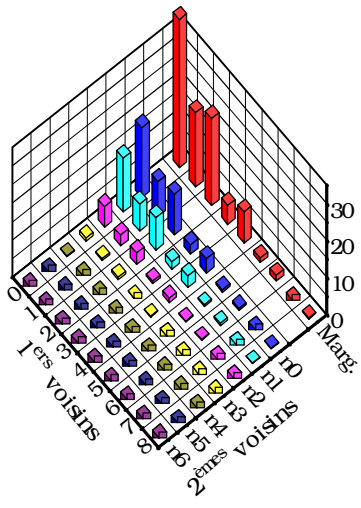
C_1= 34% C_2= 0% pas de décalage



C_1= 34% C_2= 0% décalage



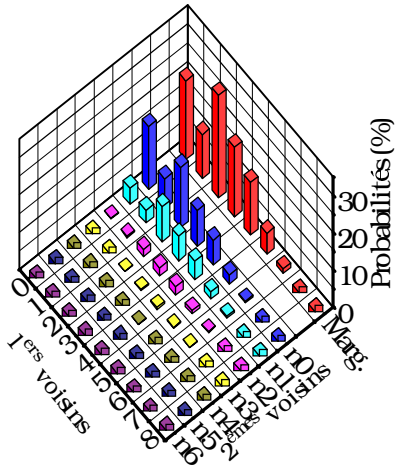
C_1= 17% C_2= 17% pas de décalage

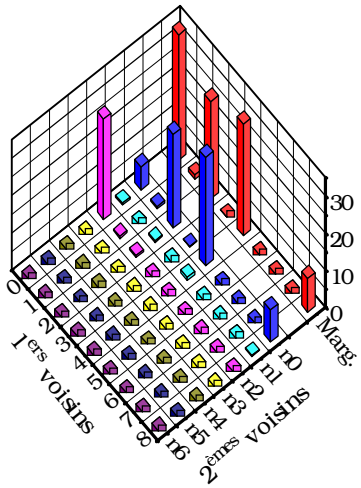


C_1= 17% C_2= 17% décalage

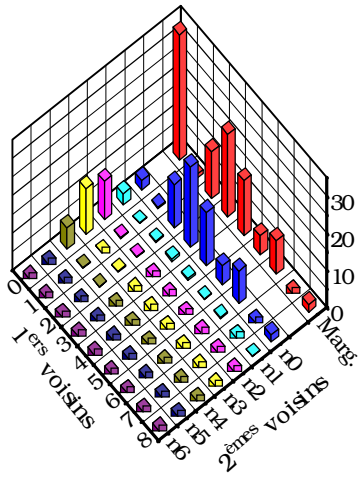
Figure IV-12: Comparaison de l'histogramme "expérimental" pour C_{Fe}=17% avec ceux du modèle d'arrangement en carrés des atomes de Fe dans différents cas de désordre.
C_1 et C_2 désignent les concentrations respectives sur les 2 sous-réseaux.

C_{Fe} = 24%
histogramme déduit de la reconstruction du spectre

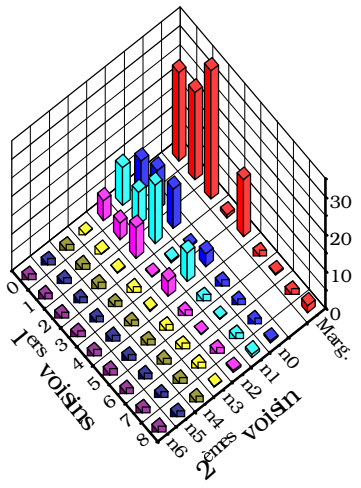




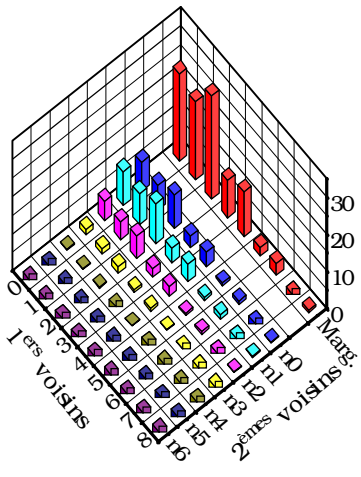
C_1= 47% C_2= 1% pas de décalage



C_1= 47% C_2= 1% décalage



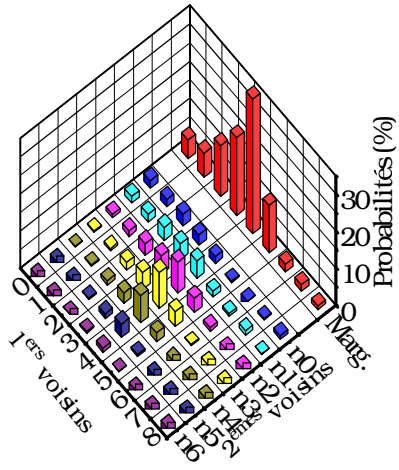
C_1= 24% C_2= 24% pas de décalage

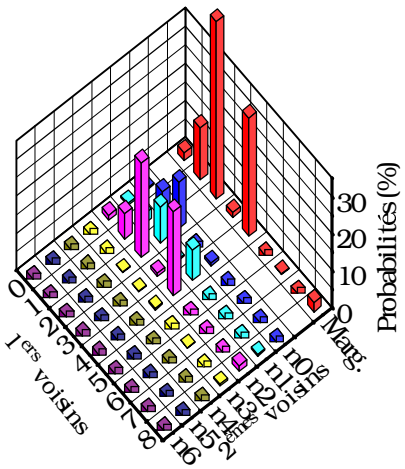


C_1= 24% C_2= 24% décalage

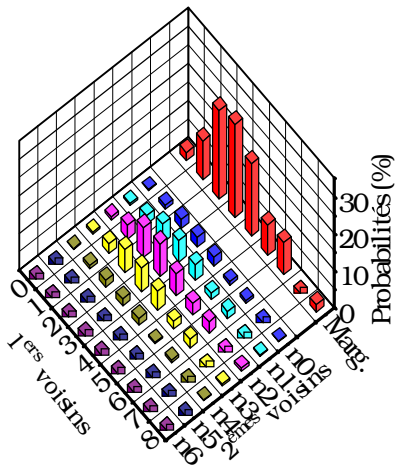
Figure IV-13: Comparaison de l'histogramme "expérimental" pour C_{Fe}=24% avec ceux du modèle d'arrangement en carrés des atomes de Fe dans différents cas de désordre.
C_1 et C_2 désignent les concentrations respectives sur les 2 sous-réseaux.

C_{Fe} = 40%
histogramme déduit de la reconstruction du spectre





C_1= C_2= 40% pas de décalage



C_1= C_2= 40% décalage

Figure IV-14: Comparaison de l'histogramme "expérimental" pour C_{Fe}=40% avec ceux du modèle d'arrangement en carrés des atomes de Fe dans différents cas de désordre.
C_1 et C_2 désignent les concentrations respectives sur les 2 sous-réseaux.

Compte tenu de ce qu'on vient de voir, et des résultats obtenus sur les multicouches, montrant une démixtion entre du cobalt cubique centré pur et un alliage CoFe (cf chapitre VI), nous avons tenté de modéliser les spectres des alliages co-déposés en utilisant deux contributions. La première est celle du cobalt cubique centré pur pour reproduire la raie étroite à 199 MHz, la deuxième celle d'un alliage désordonné cubique centré dont la concentration est ajustable de façon à obtenir la concentration totale exacte. En fait, ce modèle n'a pas permis de reproduire convenablement les spectres, la concentration devant être utilisée dans les simulations ne correspond pas du tout aux concentrations réelles. Le problème est qu'avec une partie importante de cobalt pur, il faut que l'autre partie, l'alliage désordonné, ait une concentration notablement plus forte que la concentration globale, ce qui entraîne une queue à haute fréquence des spectres reconstruits qui n'existe pas dans l'expérience.

L'alliage désordonné ne convient donc pas à l'ordre à courte distance présent dans ces alliages co-déposés. En fait, on remarque que la raie à 220 MHz est, elle aussi, bien résolue et aussi étroite que la raie du cobalt pur à 199 MHz; elle ne peut donc pas provenir d'un alliage désordonné, sinon sa largeur, reflétant la distribution de seconds voisins, serait plus grande. On ne peut donc pas reproduire l'expérience en utilisant un mélange de cobalt pur et d'alliage désordonné; l'idée de cobalt pur ne doit cependant pas être abandonnée, le problème venant de la partie alliée trop désordonnée. Un meilleur accord pourrait, semble-t-il, être obtenu si la partie alliée était ordonnée.

4-3 Second modèle.

4-3-1 Introduction.

A. Finel dans sa thèse [Fin 87], a calculé les états de base du modèle d'Ising sur un réseau cubique centré en considérant les interactions entre premiers, seconds et troisièmes voisins. Dix sept structures sont alors réalisables, elles sont présentées sur la figure IV-15 avec leurs environnements de premiers et seconds voisins.

Seules les structure n° 2-B2 (FeCo, CuZn, CsCl,…), n°3-B32 (NaTl), n°4-B11 (γ-TiCu), n°12-$C11_b$ ($MoSi_2$, $ZrPd_2$ $HfPd_2$) et n°14-DO_3 (Fe_3Al, Fe_3Si,…) ont été observées dans des composés de substitution. Pour le système CoFe, seule la phase ordonnée B2, à notre connaissance, a jusqu'à maintenant été décelée.

La quasi totalité de ces structures n'ont qu'un seul type d'environnement de premiers voisins et, hormis la structure n°10, le nombre d'atomes B (pour nous le fer) premiers voisins de A (pour nous le cobalt) est pair. Cette remarque est déjà un point favorable puisque comme nous l'avons déjà noté, les environnements dominants du cobalt sont ceux à 0, 2 et 4 atomes de fer premiers voisins. Ces environnements à nombre pair de premiers voisins qui pouvaient paraître surprenants au premier abord, semblent en réalité être spécifiques des structures ordonnées sur un réseau cubique centré.

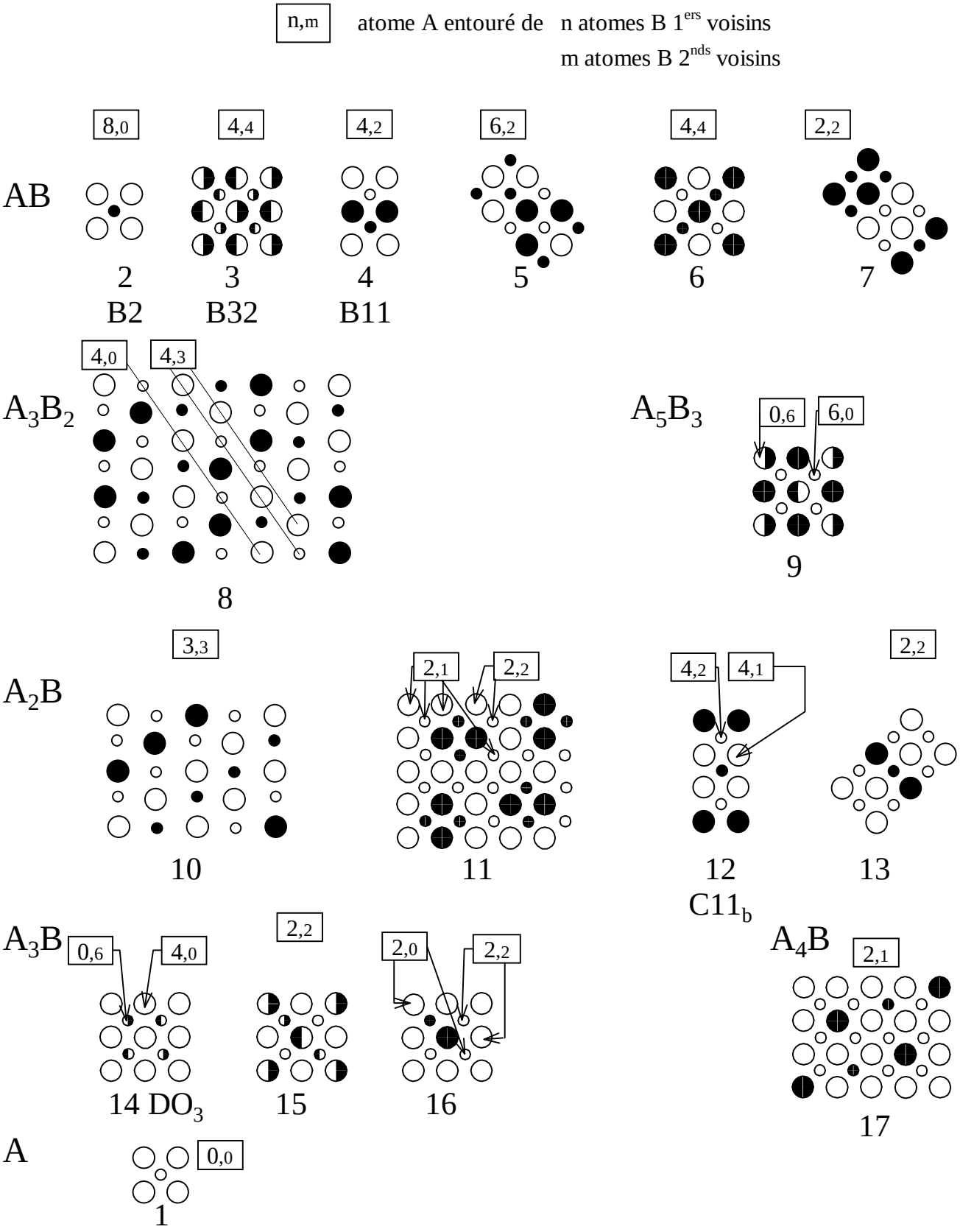


Figure IV-15: Structures ordonnées sur le réseau cubique centré (d'après A.Finel). Elles sont représentées en projection sur un plan (001) (sauf 8 et 10). Les grands (petits) cercles correspondent aux sites sur les plans (00n) n entier (sur les plans (0,0,n+1/2)). Un cercle vide (plein) représente un atome A (B); un cercle à 1/2 plein indique une alternance le long des axes [001]. Les structures n°8 et 10 sont projetées sur un plan (110): les grands (petits) cercles représentent les sites sur un plan (nn0) avec n pair (impair).

Les structures prédites par Finel concernent l'état de base pour des alliages massifs alors que les échantillons que nous avons étudiés sont probablement gelés hors équilibre. De plus, la méthode de préparation laisse penser que les mouvements atomiques ont principalement lieu lors du dépôt, lorsque la couche atomique est en construction et que les atomes trouvent leur position la plus favorable en fonction des énergies de surface, mais que les échanges ultérieurs, au sein des couches massives recouvertes, sont très rares.

Gardant à l'esprit ces conditions expérimentales différentes de celle du calcul de Finel, nous avons tout de même utilisé ses résultats afin de trouver un ordre à courte distance compatible avec ces structures prédites théoriquement dans le but de visualiser l'arrangement atomique du cobalt et du fer. Les énergies d'ordre mises en jeu ici ne sont que celles, qui dans le massif, reproduiraient les structures voulues.

4-3-2 Composé ordonné à 25% de fer.

La reconstruction du spectre de l'échantillon de concentration voisine de 25% (27% nominale) déposé à 500°C et l'histogramme d'ordre à courte distance qui s'en déduit sont montrés sur la figure IV-16, on y retrouve bien sûr confirmées les évidences directement visibles sur le spectre, la probabilité que le cobalt soit environné de 2 atomes de fer premiers voisins est proche de 60%.

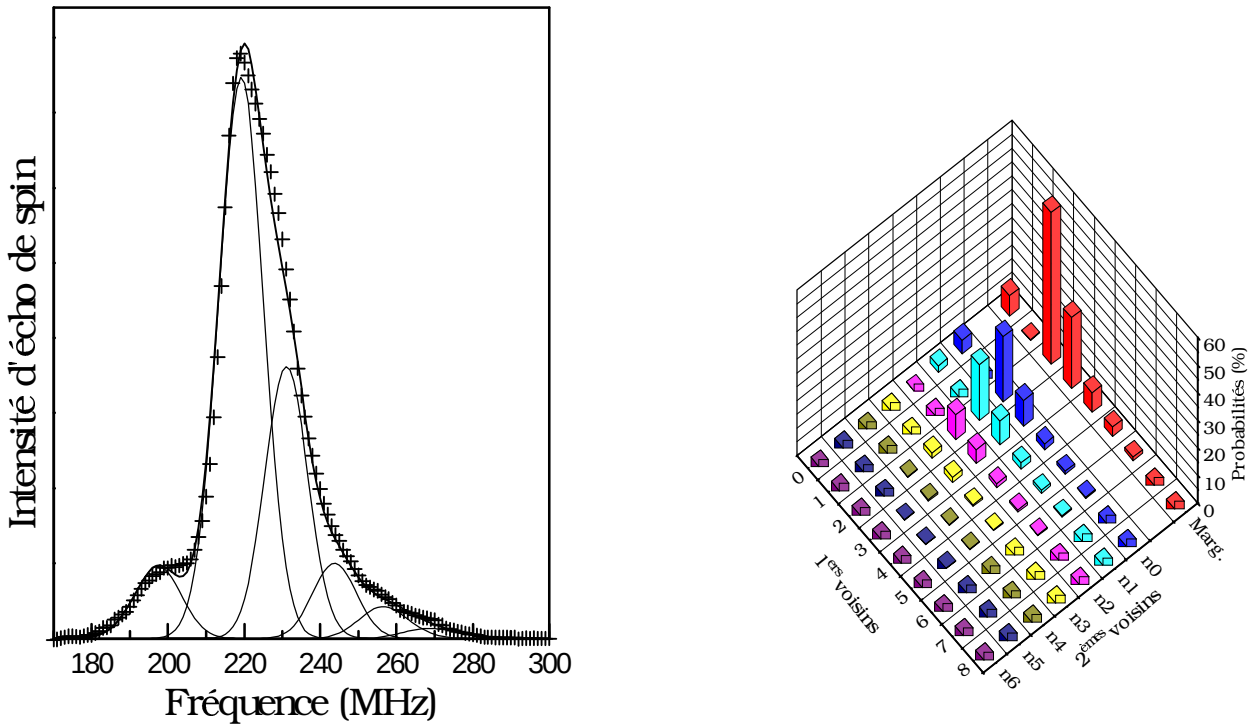


Figure IV-16: Reconstruction de l'alliage co-déposé de concentration 27% en fer déposé à 500°C et histogramme d'ordre à courte distance qui s'en déduit.

A. Finel présente les diagrammes des états de base avec les interactions de paires entre premiers (J_1), seconds (J_2) et troisièmes (J_3) voisins dans les deux cas $J_1>0$ et $J_1<0$, en fonction de J_2/J_1 et J_3/J_1, ainsi que les diagrammes qui s'en déduisent pour trois concentrations (25, 33.3 et 50%).

Pour la composition A_3B, deux structures, les n°16 et n°15, présentent la caractéristique de l'échantillon à 25% de fer préparé à 500°C, c'est-à-dire l'environnement unique du cobalt à 2 atomes de fer premiers voisins. Dans les diagrammes des états de base pour A_3B présentés par Finel, ces structures existent lorsque J_3 est positif. Dans les demi-plans J_3 négatifs, les phases B2 et A pure ou $D0_3$, ségrégation A et B ou mélange A et B32 sont présentes selon les signes de J_1 et de J_2 mais ne produisent pas les environnements requis. Nous avons donc tracé les diagrammes des états de base dans une autre représentation, en fonction de J_1/J_3 et J_2/J_3 pour J_3 positif comme présentés sur les figures IV-17 pour la composition A_4B, IV-18 pour la composition A_3B et IV-19 pour la composition A_3B_2.

A 25% de fer, les deux structures qui présentent l'environnement désiré, sont stabilisées aussi bien lorsque J_1 est positif que lorsque J_1 est négatif (figure IV-18). La structure n°15 est présente pour J_2 positif alors que la structure n°16 l'est pour J_2 négatif.
Le spectre RMN de l'échantillon préparé à 500°C ne permet pas de choisir l'une des structures plutôt que l'autre, en effet seule la distribution des seconds voisins les distingue. Dans la structure n°15 tous les atomes de cobalt ont 2 atomes de fer seconds voisins alors que dans la structure n°16 un tiers des atomes de cobalt n'ont aucun fer seconds voisins, deux tiers ont 2 atomes de fer seconds voisins. Cette nuance dans l'ordre à courte distance serait éventuellement détectable sur le spectre RMN d'un échantillon parfaitement ordonné. Malheureusement, l'échantillon dont nous avons disposé n'est pas parfait et l'influence des seconds voisins sur la fréquence de résonance du noyau de cobalt n'a été clairement établie que pour une couronne de premiers voisins pure en cobalt ou en fer (voir le chapitre III). La distribution des seconds voisins pour 2 atomes de fer premiers voisins du cobalt déduit de la reconstruction du spectre expérimental n'est donc pas suffisamment fiable pour trancher en faveur de la structure n°15 ou de la n°16.

Cependant, si on veut conserver des énergies d'ordre les plus semblables à celles utilisées pour les alliages massifs qui s'ordonnent selon la structure B2 (structure n°2 mélangée à la n°1 dans le cas où la concentration est différente de la concentration stoechiométrique de 50%), la structure n°16 est la plus proche dans le diagramme des états de base alors que la stabilisation de la structure n°15 nécessite une énergie d'ordre entre seconds voisins (J_2) positive (celle-ci doit être négative pour construire la phase B2).

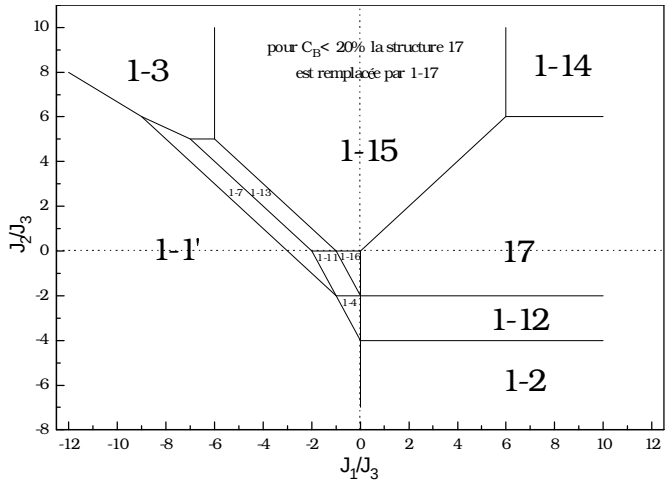


Figure IV-17: Diagramme des états de base pour la composition A_4B dans le cas $J_3>0$.

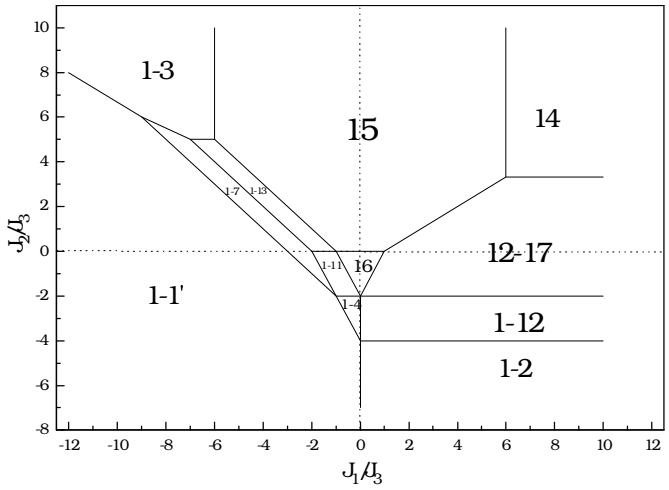


Figure IV-18: Diagramme des états de base pour la composition A_3B dans le cas $J_3>0$.

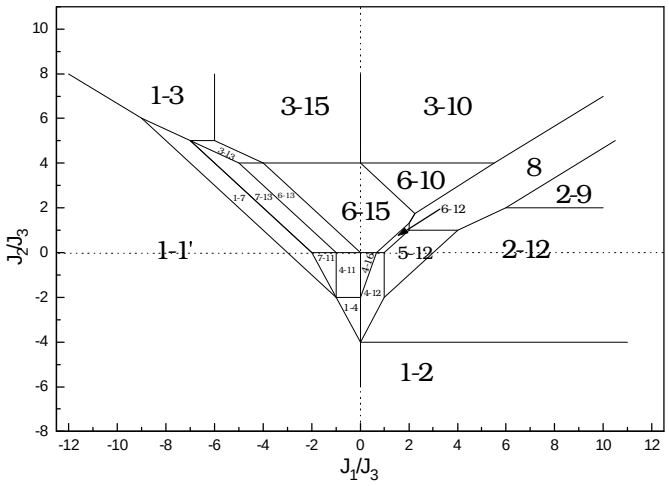


Figure IV-19: Diagramme des états de base pour la composition A_3B_2 dans le cas $J_3>0$.

En effet, même s'il faut rappeler que le mécanisme de mise en ordre de ces alliages co-déposés est certainement dû à des phénomènes de surface, alors que les paramètres J_i sont caractéristiques du massif, nous avons préféré garder le plus de points communs avec ce qui est connu.

Nous avons donc essayé de reproduire l'ordre à courte distance présent dans l'échantillon à ~27% de fer préparé à 500°C, grâce au programme de simulation Monte Carlo décrit dans le chapitre III, en utilisant des paramètres d'interaction de paires permettant de stabiliser la structure n°16.

Contrairement au cas de la mise en ordre selon la phase B2 pour laquelle la température de transition est connue expérimentalement et permet de fixer une référence dans l'échelle des températures, ces structures étant inédites, il n'est pas possible de repérer cette référence.

Afin de toujours se placer dans les mêmes conditions de température lors des simulations que nous avons menées, nous avons utilisé l'expression de Bragg-Williams corrigée (voir chapitre III) qui permet d'accéder à T_C/T où T_C est la température de transition.

$$T_C/T= \kappa\, c(1-c)x(8\,|\,J_1\,|+6\,|\,J_2\,|+12\,|\,J_3\,|)$$

Nous avons pris un coefficient κ de 0.8 comme dans le cas des alliages massifs.
Le rapport T_C/T permettant de reproduire au mieux l'histogramme d'ordre à courte distance s'est révélé être de l'ordre de 6.

La figure IV-20 présente la comparaison entre l'histogramme "expérimental" et ceux obtenus par simulations dans les trois cas $J_1<0$, $J_1>0$ et $J_1=0$. L'accord avec l'expérience est bon dans chacun des trois cas, on peut noter que pour J_1 nul, une température plus élevée que pour J_1 positif ou négatif est suffisante.

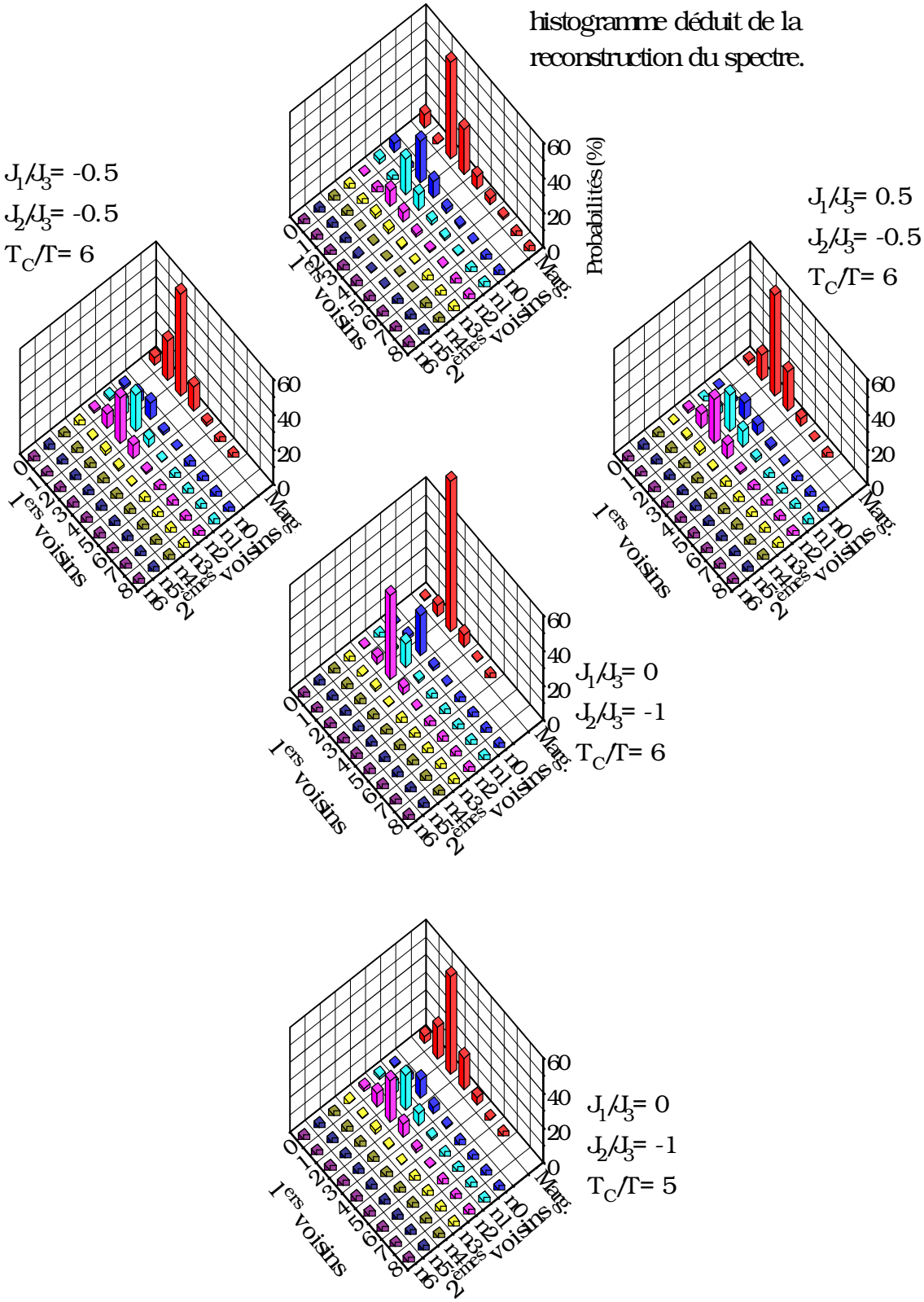


Figure IV-20: Comparaison de l'histogramme déduit de la reconstruction du spectre de l'alliage déposé à 500°C avec ceux obtenus par Monte Carlo (J_3>0, C_{Fe}=25%).

Quatre plans (001) sont représentés sur la figure IV-21, montrant l'arrangement des atomes qui donne lieu à cet ordre à courte distance. On y reconnaît bien la structure n°16 formée de lignes de fer dans les directions <001>.

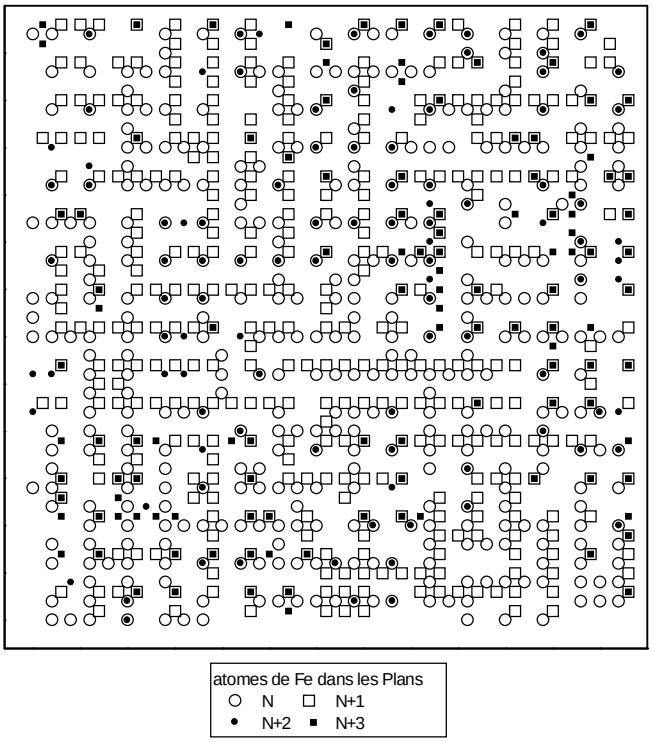


Figure IV- 21: 4 plans successifs (001) présentant l'arrangement atomique dans l'échantillon à 27% de fer déposé à 500°C (seuls les atomes de fer son représentés)

En utilisant le programme de simulation Monte Carlo, nous avons ensuite tenté de retrouver les histogrammes d'ordre à courte distance observés pour des échantillons préparés à des températures de dépôt plus faibles (200°C) dont le spectre RMN montre que l'environnement à 0 atome de fer premier voisin est également important. Nous rappelons que le but n'est pas de trouver les énergies d'ordre responsables de l'ordre à courte distance observé mais de visualiser l'arrangement atomique des atomes de cobalt et de fer responsables de cet ordre à courte distance.

4-3-3 Etude à la concentration C_{Fe}=25%.

A 25% de fer, nous avons essayé de rester dans une région du diagramme des états de base proche de celle qui permet d'obtenir la structure n°16, nous nous sommes donc restreint au demi-plan J_2 négatif. On veut ici obtenir en plus de l'environnement à 2 atomes de fer premiers voisins du cobalt, des grains de cobalt pur assez gros puisque la raie à 199 MHz est présente et étroite pour les échantillons préparés à 200°C. Il faut pour cela obtenir un mélange entre des structures présentant les caractéristiques désirées puisqu'individuellement, chacune de ces structures n'a qu'un seul type d'environnement de premiers voisins.

Dans le quadrant J_2 négatif, J_1 positif, seule la frontière entre les structures 12-17 et 1-12 (J_2/J_3=-2) permet d'espérer les environnements à 0, 2 et 4 voisins observés expérimentalement. La figure IV-22 présente les histogrammes d'ordre à courte distance pour J_2/J_3=-2 et différents rapport J_1/J_3. Dans le cas J_1 positif, l'accord avec l'expérience n'est pas bon, les environnements à 4 atomes de fer premiers voisins sont trop présents, et la distribution de seconds voisins pour une couronne de premiers voisins pure en cobalt est trop large, les grains de cobalt pur ne sont donc pas assez importants. Cet inconvénient disparaît lorsque J_1 est négatif puisque les paires de premiers voisins d'atomes identiques sont alors favorisées, créant ainsi des grains de cobalt pur plus gros; c'est bien ce que l'on obtient et on remarque que plus J_1 est négatif, plus la probabilité du cobalt de ne pas avoir de fer premiers voisins est grande et plus la distribution des seconds voisins pour cet environnement de premiers voisins est étroite et centrée sur 0 atome de fer seconds voisins.

Un accord raisonnable avec l'expérience ne peut donc être obtenu que pour J_1 négatif ou nul, dans ce dernier cas en effet, l'accord est encore acceptable. Il faut de toute façon que J_1 soit faible.

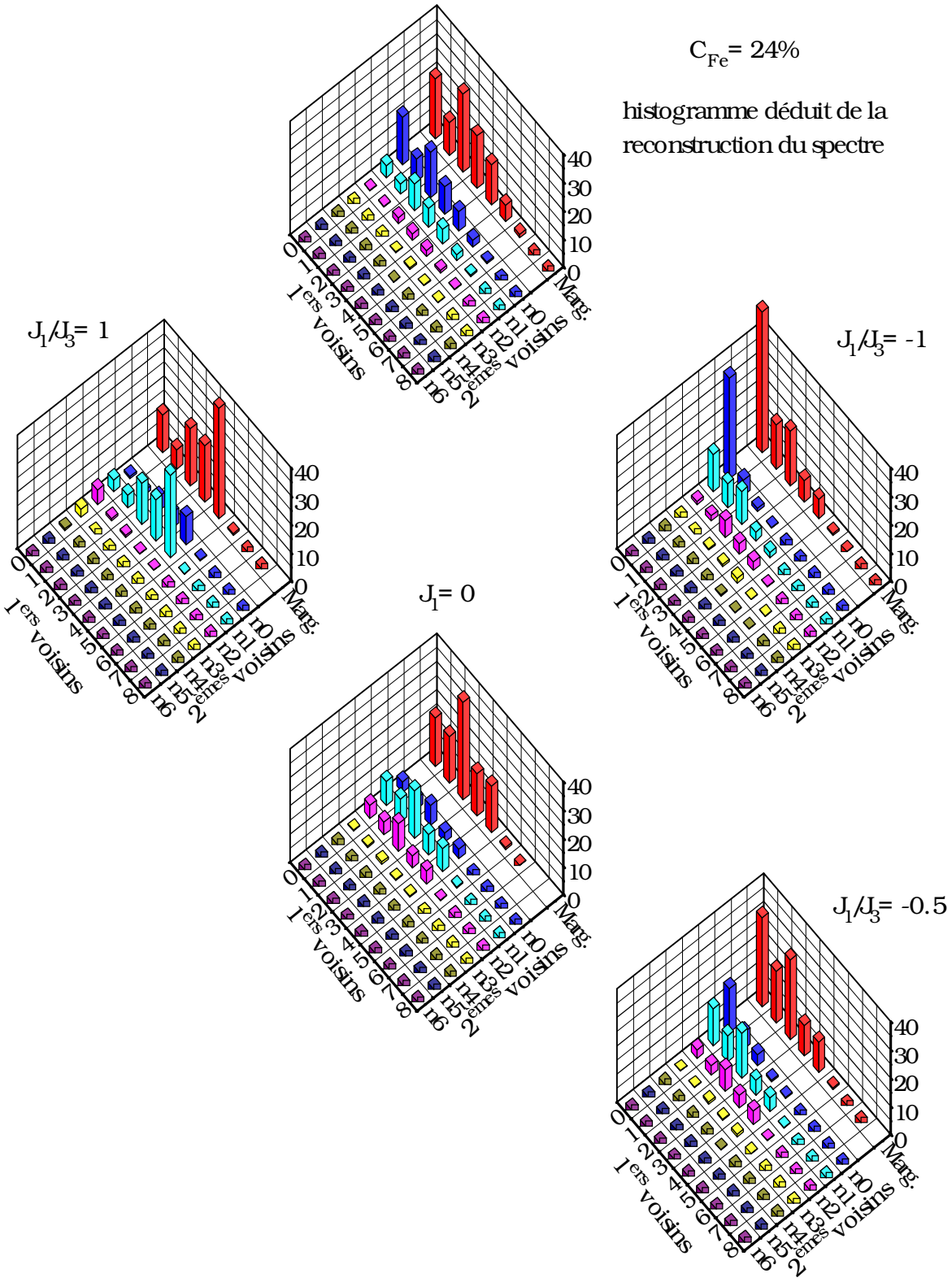


Figure IV-22: Comparaison de l'histogramme "expérimental" de l'alliage C_{Fe}=24% avec ceux obtenus par Monte Carlo (J_3>0, J_2/J_3=-2, T_C/T=6, C_{Fe}=25%).

La figure IV-23 montre quatre plans (001) présentant l'arrangement atomique le plus probable qui donne l'ordre à courte distance le plus similaire à l'expérience. On y reconnaît des régions de structures n°1 (cobalt pur, zones laissées blanches sur la figure car seuls les atomes de fer sont représentés), n°4 et n°11 comme attendu selon le diagramme des états de base.

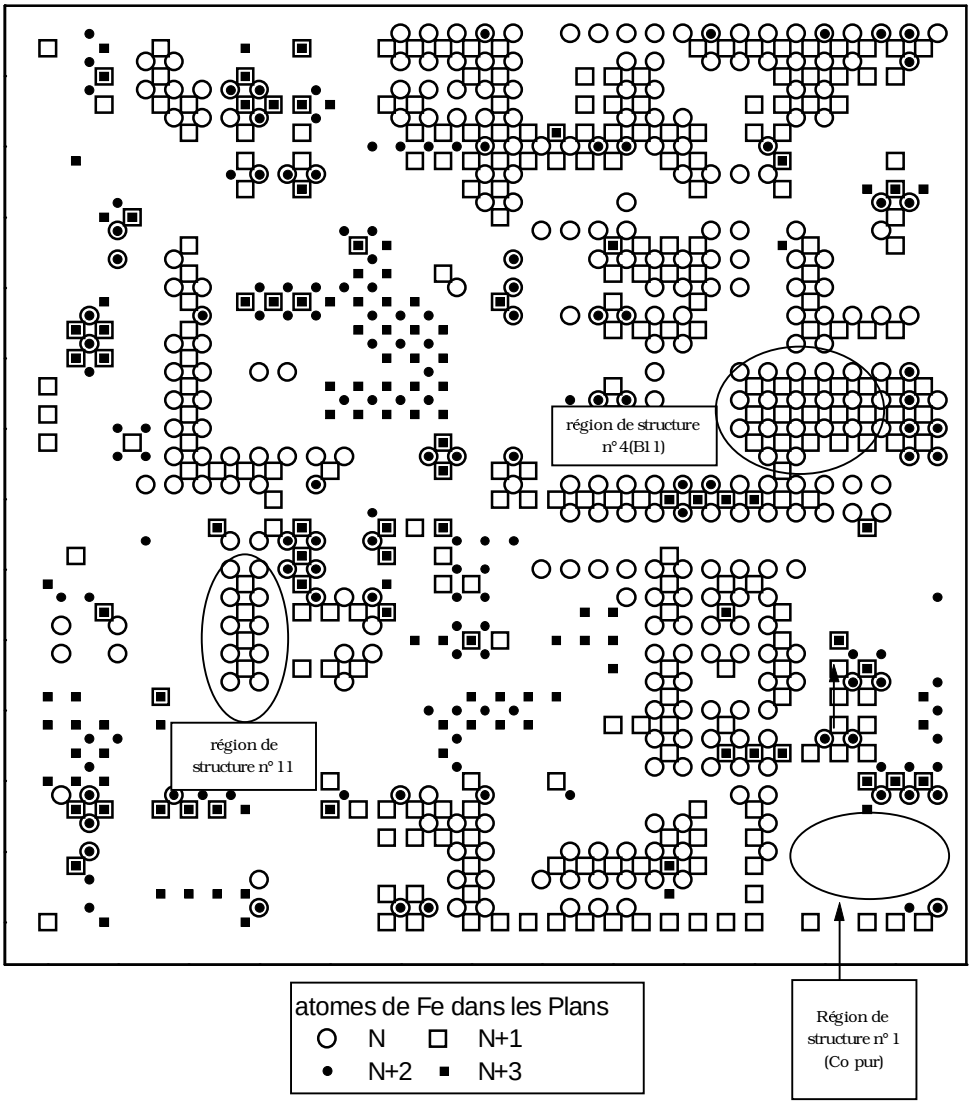


Figure IV-23: 4 plans successifs (001) présentant l'arrangement atomique le plus probable dans l'échantillon à 25% de fer déposé à 200°C (seuls les atomes de fer sont représentés).

4-3-4 Etude à la concentration C_{Fe}=14%

Pour des concentrations inférieures ou égales à 20% de fer, le diagramme des états de base (figure IV-17) est très similaire à celui pour 25%. Nous avons donc fait le même type de simulations avec J_2/J_3=-2, faisant varier J_1/J_3. Les histogrammes d'ordre à courte distance correspondant à différentes situations sont présentés figure IV-24. Cette fois-ci, pour J_1 positif, l'accord semble bon si on s'en tient à la distribution marginale des premiers voisins. Cependant, alors que la raie à 199 MHz du spectre est très bien résolue et très étroite, la distribution des seconds voisins produite par cette simulation est beaucoup trop large pour rendre compte de cette évidence expérimentale. Bien que l'accord semble moins bon pour J_1 négatif ou nul, la situation est sans doute en réalité plus proche de ce cas-là; la distribution des seconds voisins pour une couronne de premiers voisins pure en cobalt est cette fois-ci plus conforme à l'expérience. En fait, globalement, l'accord n'est pas si mauvais qu'il y paraît: les tendances sont simplement plus marquées que ne le laisse voir l'expérience (prépondérance des environnement à 0 et 2 atomes de fer premiers voisins au détriment de 1 atome de fer premier voisin).

Nous avons fait un essai avec J_2/J_3=0 permettant selon le diagramme des états de base de stabiliser, lorsque J_1/J_3=1, le mélange 1-17, ou lorsque J_1/J_3=-1 les mélanges 1-16, 1-15, 1-13, 1-11. Chacune de ces structures produisant individuellement les environnement à 0 et 2 atomes de fer premiers voisins pour le cobalt, on pouvait espérer reproduire convenablement l'expérience. Les histogrammes d'ordre à courte distance sont présentés figure IV-25, l'accord avec l'expérience n'est pas satisfaisant du tout. Les environnements du cobalt à 1 atome de fer premier voisin ne sont pas défavorisés comme le montre l'histogramme d'ordre à courte distance déduit du spectre expérimental.

Les meilleurs accords se situent donc dans la même région du diagramme des états de base que ce qui a été trouvé pour C_{Fe}=25%.

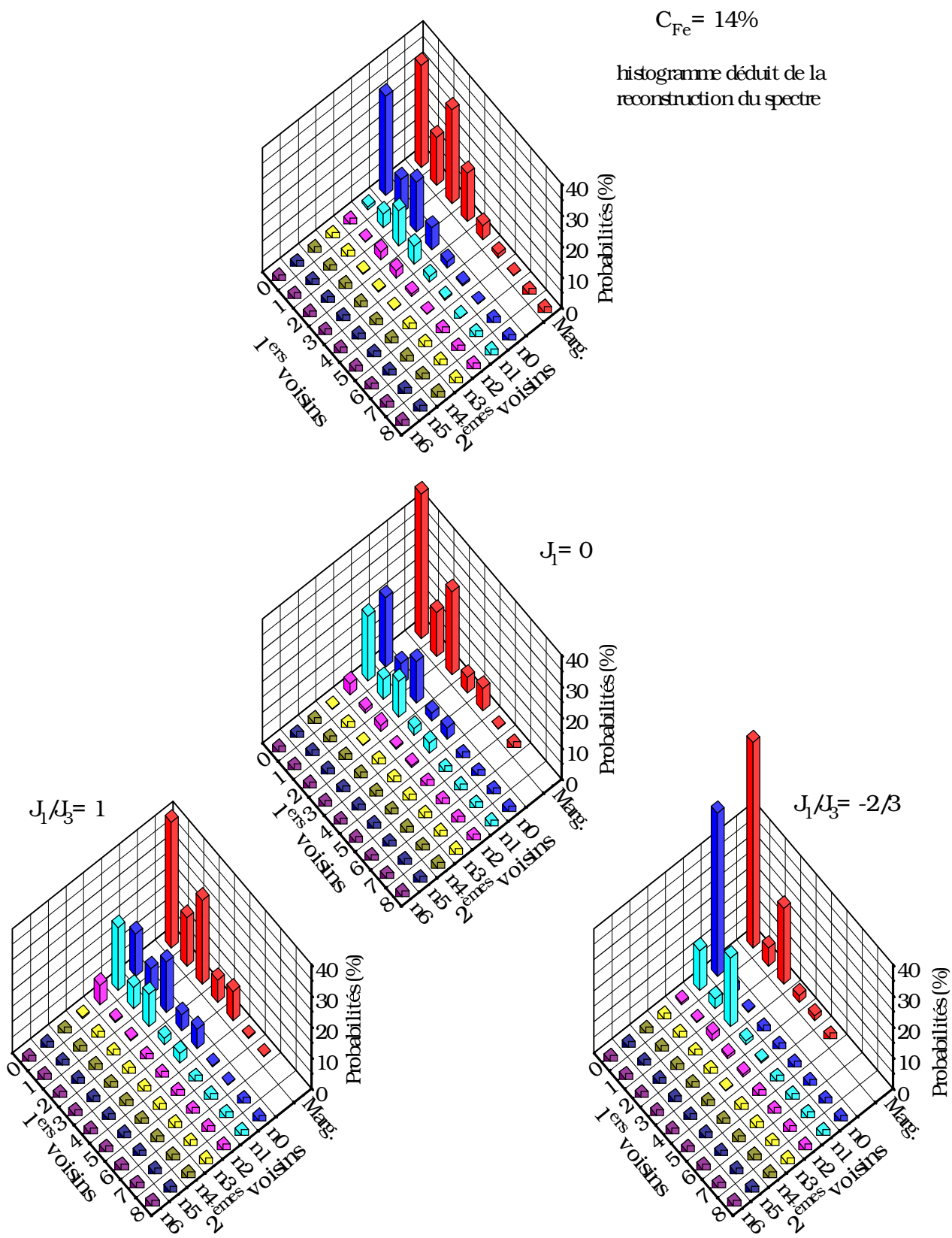


Figure IV-24: Comparaison de l'histogramme "expérimental" de l'alliage C_{Fe}=14% avec ceux obtenus par Monte Carlo (J_3>0, J_2/J_3=-2, T_C/T=6).

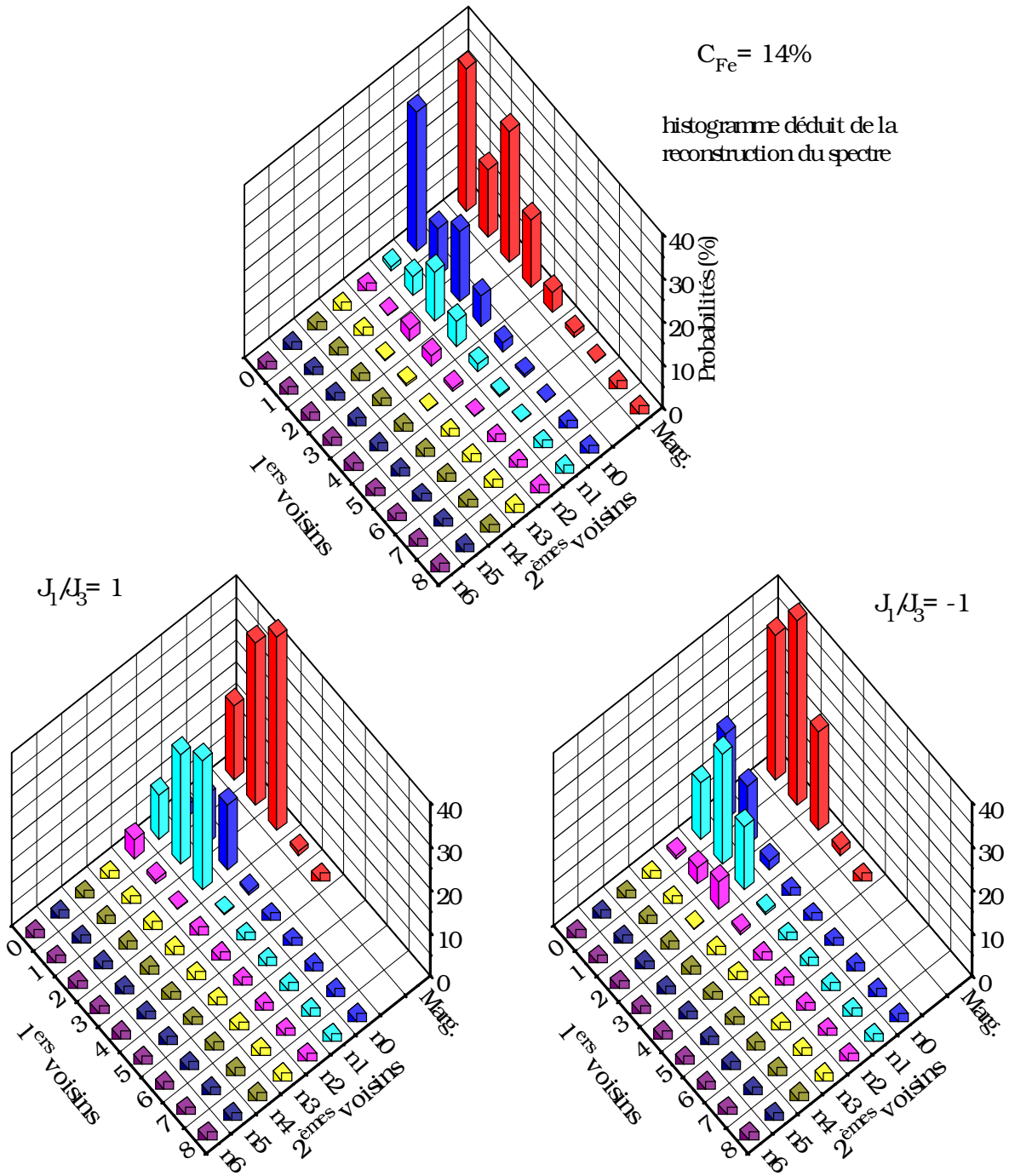


Figure IV-25: Comparaison de l'histogramme "expérimental" de l'alliage C_{Fe}=14% avec ceux obtenus par Monte Carlo (J_3>0, J_2/J_3=0, T_C/T=6).

L'arrangement atomique le plus probable dans cet alliage à 14% préparé à 200°C est présenté figure IV-26, on y reconnaît de larges zones de cobalt pur (structure n°1) et des régions de structure n°11 qui apparaissent différemment sur la figure selon leur orientation par rapport à cette coupe.

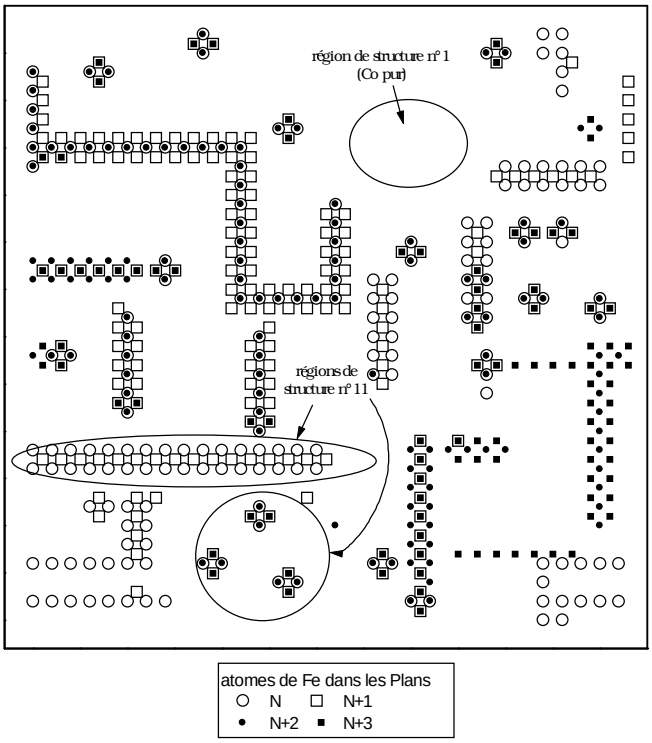


Figure IV-26: 4 plans successifs (001) présentant l'arrangement atomique le plus probable dans l'échantillon à 14% de fer déposé à 200°C (seuls les atomes de fer sont représentés).

4-3-5 Etude à la concentration C_{Fe}=40%.

Deux séries de simulations ont été faites, la première pour J_2/J_3=-2, la deuxième pour J_2/J_3=-1, avec dans les deux cas différents signes et valeurs du rapport J_1/J_3 Les histogrammes d'ordre à courte distance sont présentés respectivement figures IV-27 et IV-28.

Lorsque J_2/J_3=-2, pour J_1 négatif (J_1/J_3=-1), les environnements riches en cobalt sont beaucoup trop présents par rapport à l'expérience. En se référant au diagramme des états de base (figure IV-19) on constate en effet qu'on se trouve en ce point dans une zone où le cobalt pur est largement présent (frontière entre les structures **1**-4, **1**-1' et 4-11). Pour J_1 positif (J_1/J_3=1), l'asymétrie de la distribution des premiers voisins (loi marginale) n'est pas bonne par rapport à l'expérience: les environnements à nombre d'atomes de fer supérieur à 4 sont favorisés alors que ceux à nombre d'atomes de fer inférieur à 4 sont presque absents. C'est la situation inverse que l'on rencontre expérimentalement. En se referant de nouveau au diagramme des états de base, les structures présentes en ce point ont toutes des environnements avec au moins 4 atomes de fer premiers voisins du cobalt.

Le meilleur accord avec l'expérience est obtenu pour J_1/J_3=0, point pour lequel le diagramme théorique prédit un mélange des structures 1-4, 4-11, 4-12 et 4-16.

Lorsque J_2/J_3=-1, (figure IV-28) pour J_1 négatif (J_1/J_3=-0.5), le diagramme théorique prévoit un biphasage entre les structures n°4, produisant des environnements à 4 atomes de fer premiers voisins du cobalt, et n°11 à 2 atomes de fer premiers voisins du cobalt. L'histogramme est plus proche de l'expérience que dans le cas précédent mais l'accord n'est pas excellent.

Pour J_1 positif, l'histogramme est cette fois-ci assez semblable à l'expérience, l'asymétrie de la loi marginale est bien reproduite du côté des environnements pauvres en fer. Pour J_1 nul, l'accord avec l'expérience est également bon, les différences avec le cas J_2/J_3=-2 sont par ailleurs faibles.

En résumé, les meilleurs accords on été obtenus lorsque le rapport J_1/J_3 est nul ou très légèrement positif.

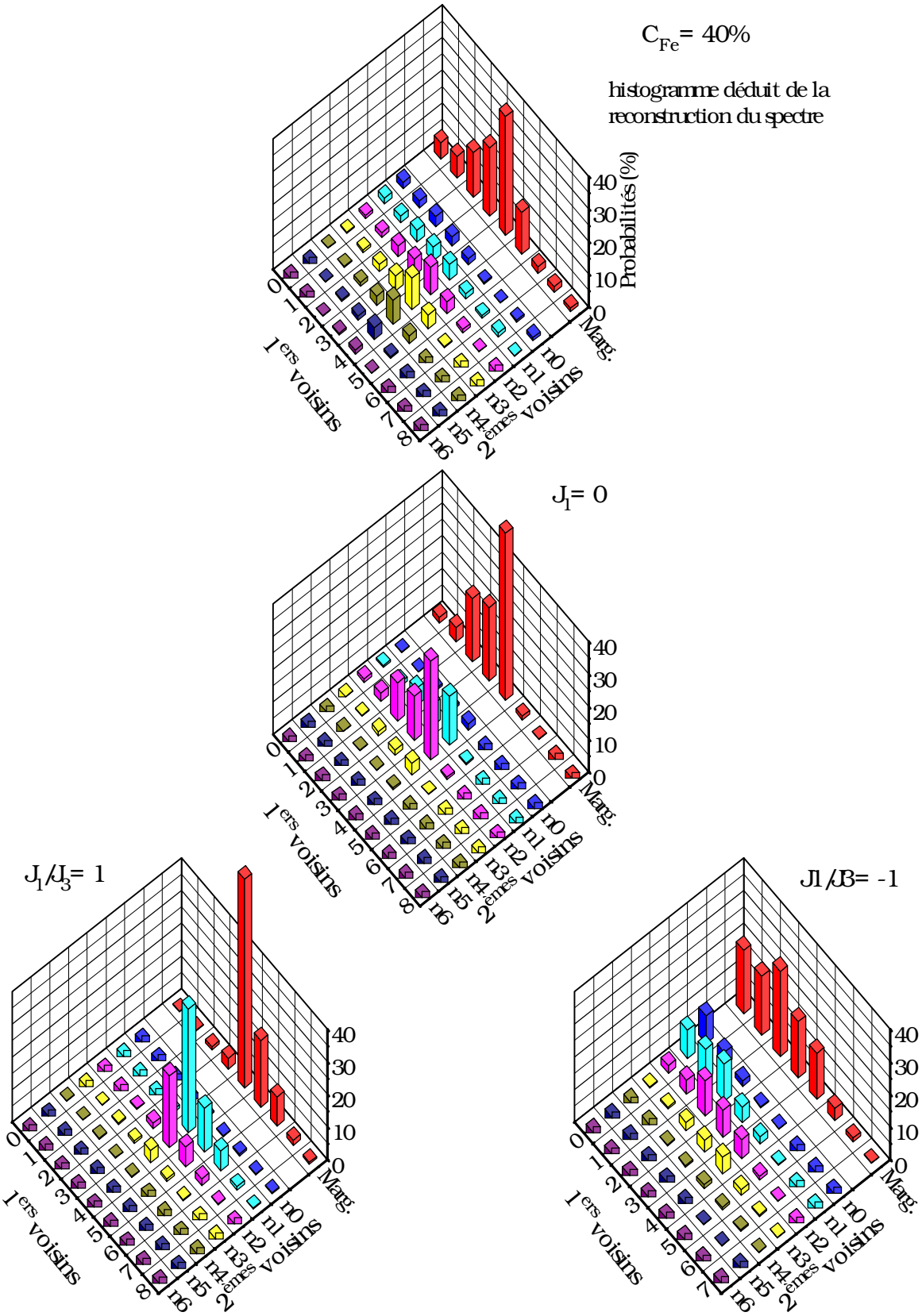


Figure IV-27: Comparaison de l'histogramme "expérimental" de l'alliage C_{Fe}=40% avec ceux obtenus par Monte Carlo (J_3>0, J_2/J_3=-2, T_C/T=6).

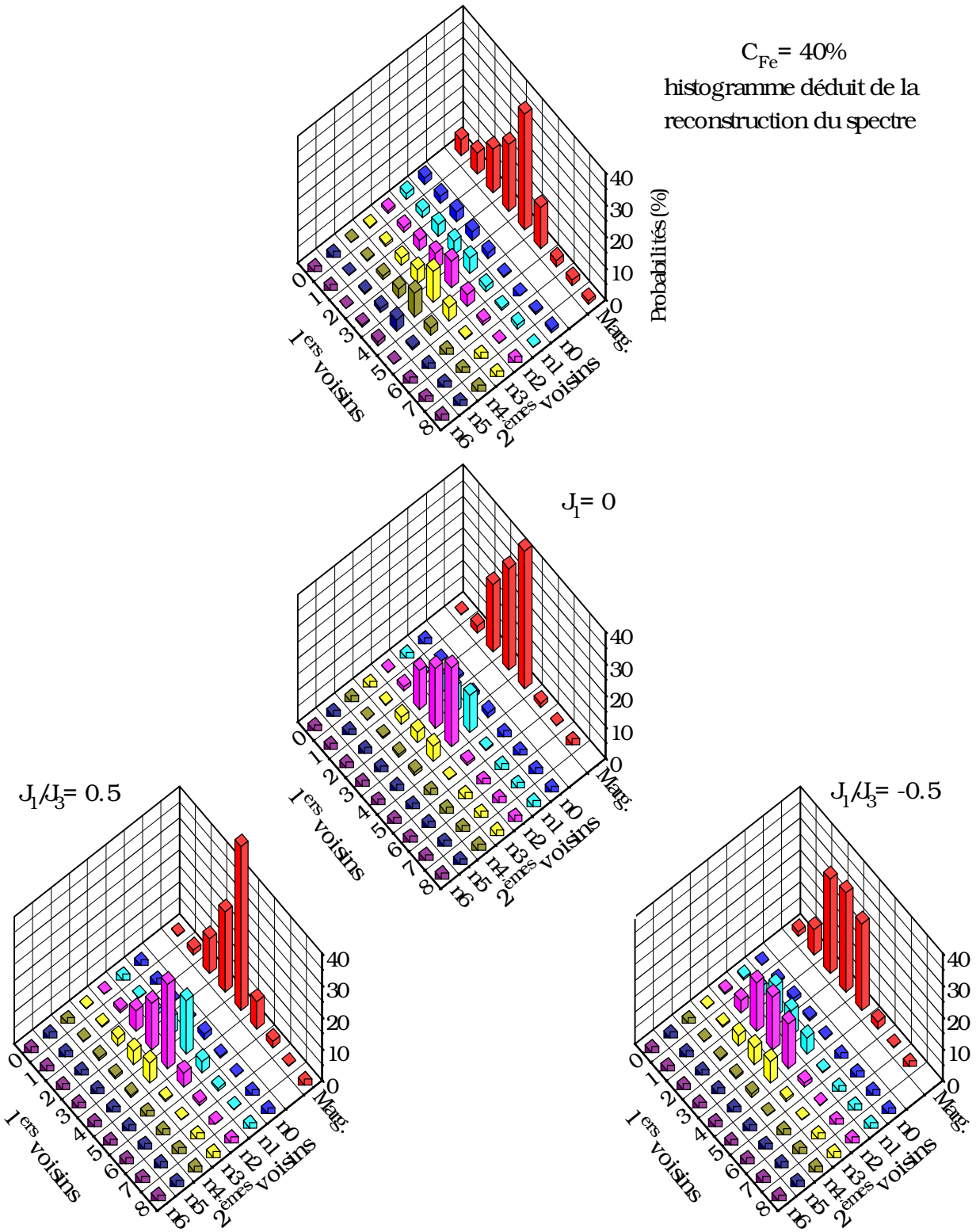


Figure IV-28: Comparaison de l'histogramme "expérimental" de l'alliage C_{Fe}=40% avec ceux obtenus par Monte Carlo (J_3>0, J_2/J_3=-1, T_C/T=6).

La figure IV-29 montre le type d'arrangement le plus probable des atomes de cobalt et de fer.

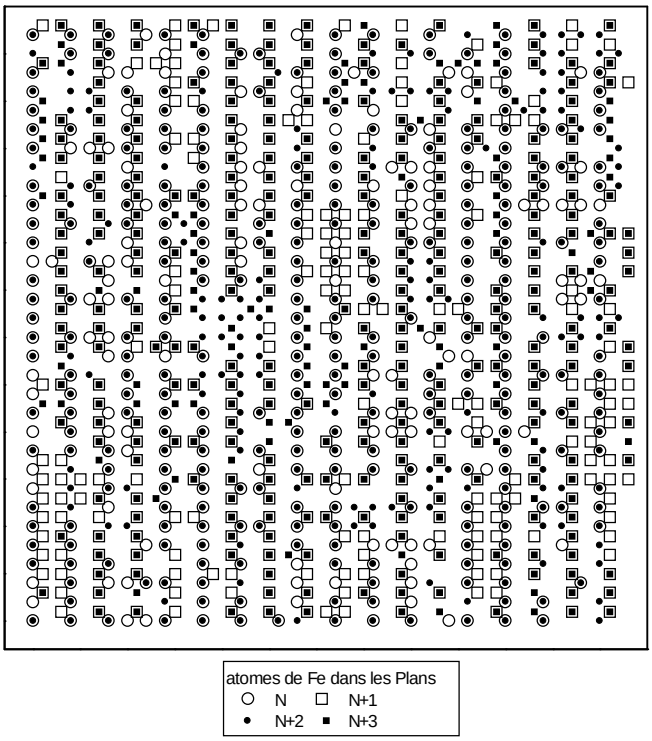


Figure IV-29: 4 plans successifs (001) présentant l'arrangement atomique le plus probable dans l'échantillon à 40% de fer déposé à 200°C (seuls les atomes de fer sont représentés).

4-4 Conclusion

Nous avons réussi à préciser l'ordre à courte distance présent dans ces alliages co-déposés. Deux structures tridimensionnelles sont compatibles avec l'ordre à courte distance observé dans les échantillons déposés à 200°C. La première est homogène, elle est constituée par l'arrangement aléatoire de carrés de fer de 2x2 atomes isolés par des lignes de cobalt. Ce premier modèle permet de reproduire l'ordre à courte distance présent dans les échantillons à 17 et 24% de fer mais pas celui des échantillons à 14 et 40% de fer.

La deuxième structure est inhomogène puisque c'est un mélange de phases ordonnées (de concentration au moins égale à 20% de fer) et de cobalt pur reproduites par simulation Monte Carlo. Ce modèle de structure permet de reproduire l'ensemble des ordres à courte distance observés sur la série d'échantillons.

La figure IV-30 situe sur le diagramme des états de base, pour 25%, la zone d'énergies d'ordre qui permet de reproduire les structures observées expérimentalement pour ces alliages en couches minces, en comparaison avec la zone qui correspond aux alliages massifs.

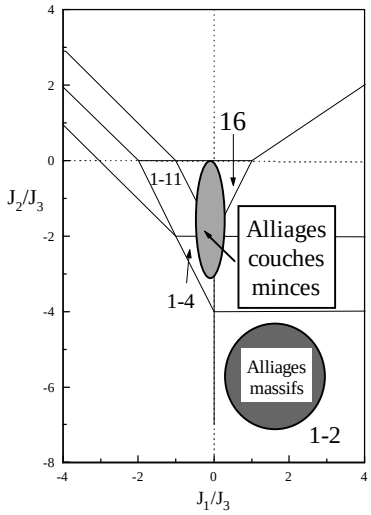


Figure IV-30

5- CONCLUSION - DISCUSSION.

Nous avons montré que dans nos conditions de préparation, la limite de stabilité de la phase cubique centrée du système cobalt/fer était repoussée jusqu'à ~90% de cobalt alors que celle-ci ne peut pas dépasser 75% dans les méthodes de métallurgie classique de préparation à partir du liquide.

Nous avons mis en évidence une nouvelle phase cubique centrée ordonnée à 25% de fer, stabilisée pour une température de dépôt de 500°C. Jusqu'alors, seule la phase B2 avait été caractérisée dans les alliages cobalt/fer, de plus, à notre connaissance cette phase constituée de lignes de fer, est inédite.

Deux structures tridimensionnelles sont compatibles avec l'ordre à courte distance observé dans les échantillons déposés à 200°C. La deuxième interprétation est plus plausible puisqu'elle repose sur des calculs théoriques d'états de base sur le réseau cubique centré et permet d'interpréter la phase ordonnée observée à 25% de fer. Dans ce cadre, les structures ont été reproduites par simulation Monte Carlo utilisant les énergies d'ordre indiquées dans le diagramme des états de base calculé par A. Finel.

Le moyen mis en oeuvre pour reproduire ces structures ne reflète pas la réalité physique, puisque la simulation est basée sur des échanges d'atomes dans le volume, alors que la méthode de préparation et les faibles températures de dépôt employées ne permettent sans doute que de très rares échanges d'atomes dans le coeur de l'échantillon, une fois que la couche

atomique en construction a été recouverte. La mise en ordre dans ces alliages co-déposés se fait grâce à la diffusion de surface.
Les paramètres d'interactions de paires utilisés dans les simulations sont ceux qui, dans le massif reproduiraient les structures observées. On peut supposer tout de même que les valeurs trouvées donnent les grandes tendances.

Dans tous les cas, les meilleurs accords entre histogrammes d'ordre à courte distance obtenus par la simulation et ceux déduits des ajustements des spectres expérimentaux ont été obtenus pour une valeur de l'énergie d'interaction de paires entre premiers voisins (J_1), nulle ou très faible par rapport à J_2 et J_3. Ceci semble montrer que ce sont les interactions entre deuxièmes et troisièmes voisins qui gouvernent la mise en ordre des atomes de cobalt et de fer.

Dans la structure cubique centrée, selon la direction <001>, il n'y a pas de premiers voisins dans le plan, alors qu'il y a quatre seconds et quatre troisièmes voisins dans le plan, les atomes s'arrangeant plutôt selon des critères d'énergie de surface, l'interaction entre premiers voisins n'interviendrait pas. Cependant, les spectres obtenus sur des échantillons dont la direction de croissance est <110> présentent les mêmes spécificités que ceux dont la direction de croissance est <001> (voir figure IV-6). Or, dans le cas de la direction <110>, il y a 4 premiers voisins, 2 seconds et 6 troisièmes voisins dans le plan de croissance. L'interaction entre premiers voisins est dans ce cas là bien présente même dans le plan de croissance, les faibles valeurs de J_1 trouvées ne seraient donc pas dues à l'absence de liaisons entre premiers voisins en surface, mais seraient intrinsèques. Il faut rappeler que, dans le cas des alliages massifs, pour lesquels les paramètres d'énergie d'ordre trouvés dans les simulations correspondent bien à la réalité physique, nous avons également trouvé une valeur de J_1 faible, $|J_1/J_{II}|$ doit être plus petit que 1 pour reproduire convenablement l'expérience.

Afin de reproduire plus fidèlement la réalité physique du dépôt, et d'obtenir des paramètres d'interactions plus réalistes nous envisageons d'adapter le programme Monte Carlo. Pour simuler la mise en ordre se faisant préférentiellement en surface, on autoriserait des échanges entre atomes seconds voisins d'un même plan (001) ou entre un atome du plan (001) et un atome premier voisin situé dans le plan inférieur(00-2) pendant un temps donné avant de recommencer pour le plan suivant.

Nos analyses montrent que tout se passe comme s'il y avait, aux températures considérées (autour de 200°C), une lacune de miscibilité entre du cobalt *cubique centré* pur et un alliage *cubique centré* de concentration supérieure ou égale à 20% avant que la phase cubique faces centrées n'apparaisse en dessous d'une concentration globale de 11% de fer environ. Cette hypothèse est confortée par les résultats des multicouches dans lesquelles nous avons montré que lorsque le cobalt cubique centré était majoritairement présent, il coexistait avec un alliage cubique centré de concentration en fer voisine de 20% (voir chapitre VI). Cette

étude permet donc de préciser le diagramme de phase du système cobalt/fer mal connu aux concentrations inférieures à 25% de fer, en dessous de 600°C.

Les nouvelles méthodes de préparation, telle l'épitaxie par jet moléculaire, offrent un champ de recherches jusqu'alors inaccessible et par conséquent encore très peu exploré: l'étude des alliages et de leur mise en ordre à basse température.

CHAPITRE V

COMPOSITES METAL SPINELLE

1- INTRODUCTION

Dans le but d'améliorer les propriétés magnétiques (aimantation à saturation et champ coercitif) de pigments magnétiques utilisés dans l'enregistrement magnétique, il semble intéressant de combiner les aimantations élevées de particules métalliques et la stabilité des oxydes vis à vis de l'oxydation. C'est ce qu'Antoni Malats i Riera a montré dans son travail de thèse [Mal 94a]. Pour cela, il a synthétisé des composites fer métal-magnétite puis des composites métal ferrites à base de cobalt. En effet la substitution du Fe par du Co est a priori intéressante car le cobalt présente une anisotropie magnétocristalline qui permet d'augmenter le champ coercitif.
Les composites préparés ont des aimantations à saturation de l'ordre de 100 Am^2/kg et des champs coercitifs de l'ordre de 1700 Oe.

Les composites métal ferrites à base de cobalt, sont synthétisés par des méthodes de chimie douce à basse température (100°C). Un mélange de chlorure de fer(II) et de chlorure de cobalt(II) est versé goutte à goutte dans une solution d'hydroxyde de potassium bouillante. Le précipité est ensuite filtré, le matériau ainsi obtenu se présente sous forme d'une fine poudre noire. Les détails de préparations et les propriétés magnétiques sont présentés dans [Mal 93a], [Mal 93c], [Mal 94a], [Mal 94b].

Le but de l'étude par RMN que nous avons conduite sur ces échantillons est de préciser la structure a priori complexe (mélange de deux phases, phase spinelle et phase métallique) de ces composites et de confirmer les résultats d'autres techniques de caractérisation.

Les échantillons initialement préparés ont subi ensuite des recuits sous air ou sous vide afin d'étudier leur stabilité thermique et les éventuelles modifications des propriétés magnétiques.

2 ANALYSES DES SPECTRES RMN.

Il s'est avéré que seule la partie métallique du composite (un alliage de cobalt et de fer) était observable par RMN. En effet, aucun signal RMN n'a pu être observé sur des composites "lavés" au sulfate de cuivre, c'est-à-dire débarrassés de la phase métallique. On peut penser que la dureté des moments magnétiques de la phase spinelle est trop forte pour que la puissance dont nous disposons avec notre spectromètre soit suffisante pour faire tourner les moments magnétiques, c'est-à-dire pour obtenir un signal de RMN.
Toutes les analyses qui suivent ne concernent donc que la phase métallique de ces composites.

2-1 Composite non recuit

La diffraction des rayons X présentée figure V-1, montre que la phase métallique (alliage cobalt/fer) est cubique centrée, les raies non indexées sur la figure se rapportent à la phase spinelle.

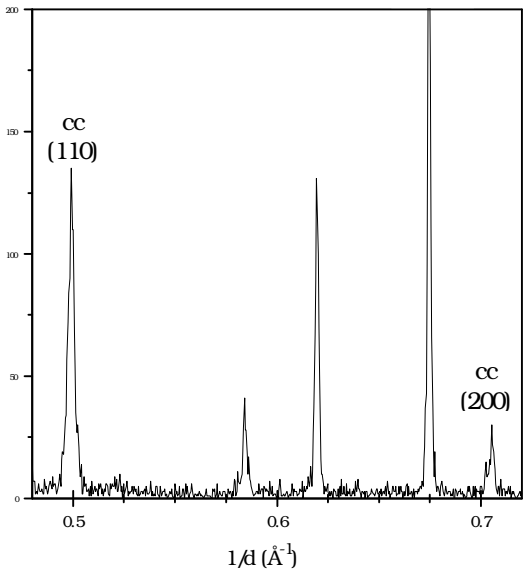


Figure V-1

Le spectre RMN obtenu pour cet échantillon (figure V-2) montre une structure de raies très voisine de celle observée sur des alliages cobalt fer co-déposés en couches minces de structure cubique centrée. Le spectre est en effet constitué de deux raies bien résolues, l'une à ~198 MHz, l'autre à ~220 MHz comme c'est le cas des spectres des alliages co-déposés. La phase cubique centrée est donc confirmée par le spectre RMN.
Sur la figure V-2 nous avons également reporté les spectres d'alliages cobalt fer co-déposés pour différentes concentrations. En considérant la succession des spectres RMN, le spectre de l'échantillon étudié s'intercale bien dans la série, on peut alors estimer la concentration en fer de l'alliage à 20~22%. Cette estimation est en excellent accord avec la formule chimique proposée

par A. Malats i Riera, qui donne une concentration en fer pour l'alliage de 20% ou celle déduite des études par spectroscopie Mössbauer [Dor 94].

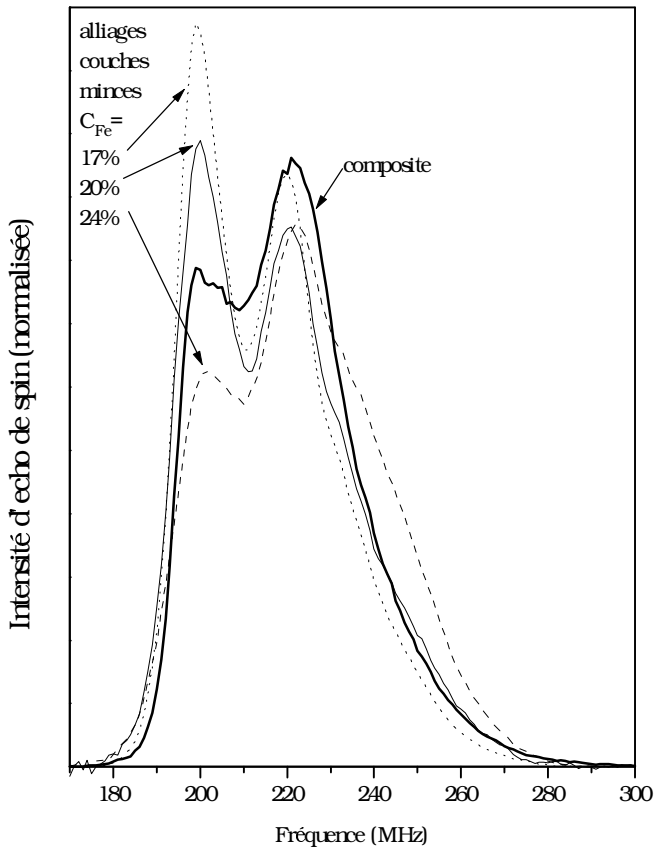


Figure V-2: Comparaison des spectres RMN d'alliages en couches minces de différentes concentrations avec celui du composite non recuit.

L'intensité globale d'un spectre RMN est proportionnelle au nombre d'atomes de cobalt qui résonnent dans l'échantillon (voir chapitre II). Afin de faire une étude quantitative des intensités des spectres de ces composites, nous avons étalonné le spectromètre avec un alliage cobalt/fer de concentration et de masse bien déterminées. Le rapport entre la quantité de cobalt dans la phase métallique déduite de l'intensité du spectre RMN à la masse totale de composite placée dans la bobine du spectromètre permet de déterminer la proportion relative du cobalt dans la phase métallique. On trouve ainsi:

$$\frac{\text{masse de Co dans la phase métal}}{\text{masse totale de composite}} = 14\%.$$

D'après la composition chimique $(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.8}$ (Phase métallique) . $(Fe_{2.36}Co_{0.62}\ _{0.02}O_4)$ (phase spinelle) [Mal 93b]

on trouve pour ce rapport, 13.5%.

L'accord est très bon, ce qui confirme la validité de la méthode de correction qui prend en compte l'effet du coefficient d'augmentation (voir chapitre II).

La structure atomique locale dans cet alliage est donc la même que celle observée dans les alliages préparés par co-déposition à 175°C. Selon l'étude présentée dans le chapitre IV, cet alliage serait constitué par le mélange de phases cubiques centrées: cobalt cubique centré pur et structures ordonnées.

Il peut paraître assez surprenant au premier abord que les spectres RMN obtenus pour les alliages co-déposés et cet échantillon soient si proches. En fait, les deux techniques de préparations, même si elles sont différentes, ont en commun la faible température de dépôt. Dans le cas des alliages co-déposés, les atomes se condensent sur la surface depuis la phase gazeuse; dans les composites, la précipitation depuis le mélange des chlorures de cobalt et de fer, s'apparente au même phénomène. Dans les deux cas, les atomes se déposent quasiment les uns après les autres contrairement à ce qui se passe dans le cas des alliages préparés à partir du mélange liquide à haute température.

2-1 Recuits sous air

Le composite "lavé" non recuit n'est pas décelable par RMN, il en est de même pour un composite "lavé" puis recuit. Cette expérience était nécessaire car il fallait vérifier que l'étude portait bien sur la même phase métallique.

Trois recuits de deux heures ont été réalisés à 200°C, 300°C et 400°C.

La diffraction des rayons X (figure V-3) montre que l'échantillon est encore complètement cubique centré après le recuit à 200°C. A 300°C la phase cubique faces centrées apparaît mais reste très minoritaire, à 400°C c'est la seule phase présente, la phase cubique centrée a complètement disparu.

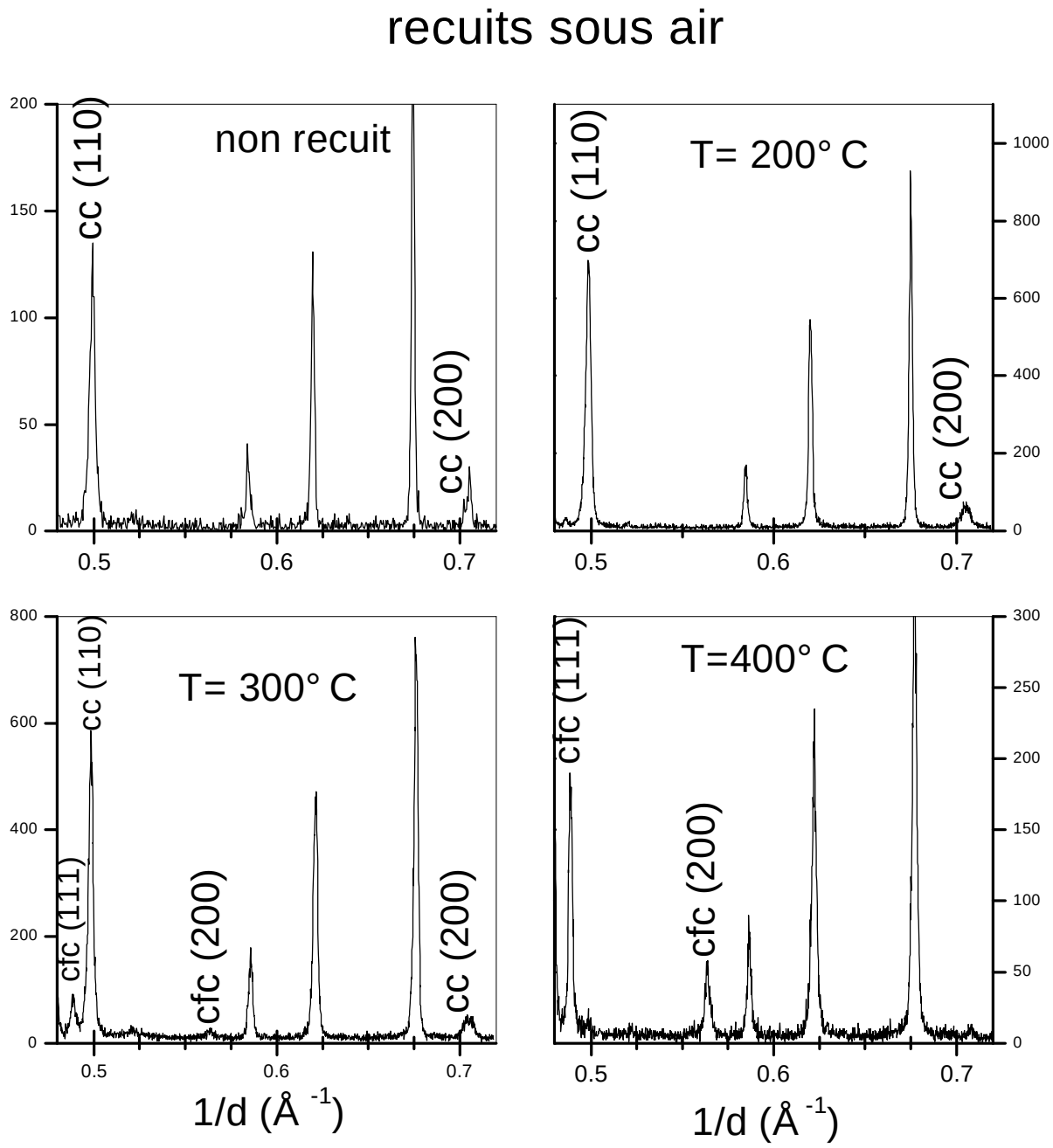


Figure V-3: Evolution des spectres de diffraction des rayons X avec la température de recuit sous air (les pics non indexés correspondent à la phase spinelle non décelée par RMN).

Les spectres RMN correspondants sont présentés figure V-4.

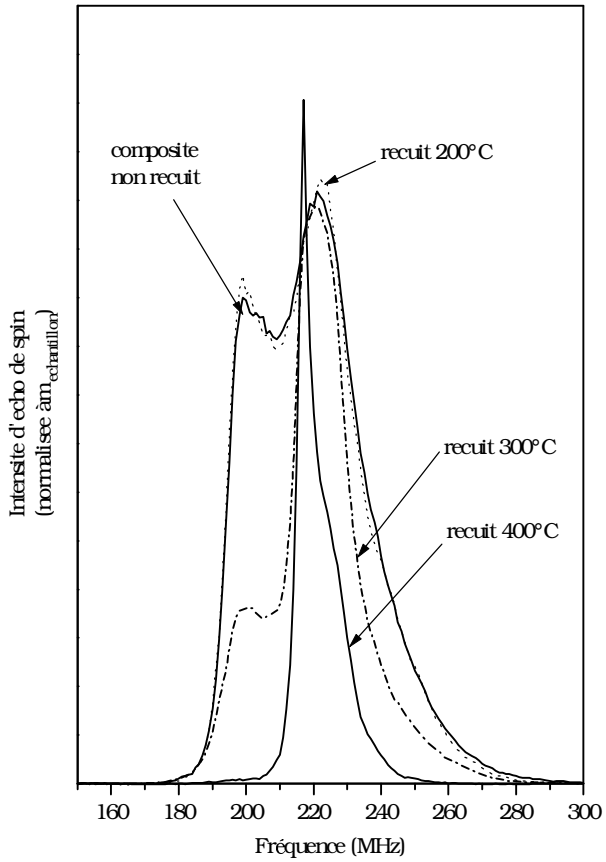


Figure V-4: Spectres RMN des composites recuits sous air

Le premier recuit à 200°C n'a pas du tout modifié l'ordre à courte distance initialement présent.

Le recuit à 300°C ne modifie pas la nature de la phase cristalline puisque la diffraction des rayons X montre que l'échantillon est encore très majoritairement cubique faces centrées. L'ordre à courte distance est par contre affecté. La raie à 220 MHz, attribuée à l'environnement du cobalt cubique centré à deux atomes de fer premiers voisins se développe au détriment de la raie à 198 MHz et devient plus étroite. Le spectre est alors très similaire à celui d'un alliage co-déposé à 500°C étudié au chapitre IV. D'après l'étude de l'ordre à courte distance réalisée dans ce chapitre, l'échantillon recuit à 300°C est majoritairement constitué d'une phase ordonnée cubique centrée inédite formée de lignes de fer. On verra dans le prochain paragraphe que cette nouvelle phase ordonnée est également favorisée lors des recuits sous vide (voir la figure V-9).

A 400°C, le spectre RMN devient caractéristique du cobalt en symétrie cubique faces centrées par la présence d'une raie très étroite à 217 MHz.

Les épaulements à plus haute fréquence doivent probablement être attribués à des fautes d'empilements. On pourrait également penser que ces épaulements sont la marque d'un

alliage cobalt/ fer, si c'est le cas la concentration en fer serait faible, de l'ordre de 2 à 3%. Dans les deux hypothèses, la concentration de fer chute brutalement puisqu'elle était initialement d'environ 20%. Le fer disparaît donc de la phase métallique et réintègre la phase spinelle comme l'ont également montré d'autres techniques d'analyse [Mal 94].

L'évolution des intensités des spectres RMN permet de suivre l'évolution de la fraction (masse de cobalt dans la phase métallique)/(masse totale de composite) comme le montre la figure V-5. Les intensités des spectre diminuent fortement lors des recuits. Cette diminution est due à l'oxydation du composite comme proposée par A. Malats i Riera [Mal 94a]:

$(Co_{0.8}\,Fe_{0.2})_{0.8}.\,(Fe_{2.36}\,Co_{0.62}\,\square_{0.02}\,O_4) + 0.52O_2 \longrightarrow 1.26\ CoFe_2O_4$

L'oxyde, comme la spinelle n'est pas décelable avec notre spectromètre.

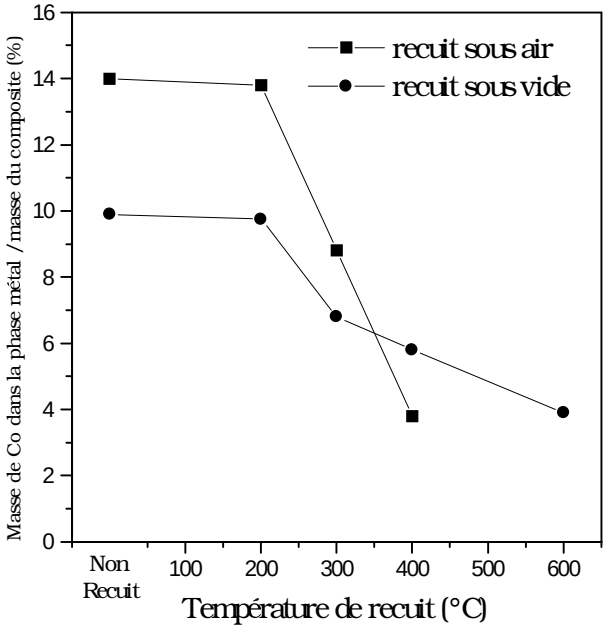


Figure V-5: Evolution au cours des recuits de la proportion de cobalt contenue dans la phase métallique.

2-2 Recuits sous vide

Le composite de départ utilisé pour les recuits sous vide à 200°C, 300°C, 400°C, 600°C et 800°C est légèrement différent du premier (figure V-6). La diffraction des rayons X montre dans cet échantillon la présence de la phase cubique faces centrées. Le spectre RMN est également différent de celui observé précédemment, on ne peut cependant pas distinguer de raie clairement attribuable à la phase cubique face centrée. La queue importante à haute fréquence témoigne d'une concentration plus élevée en fer.

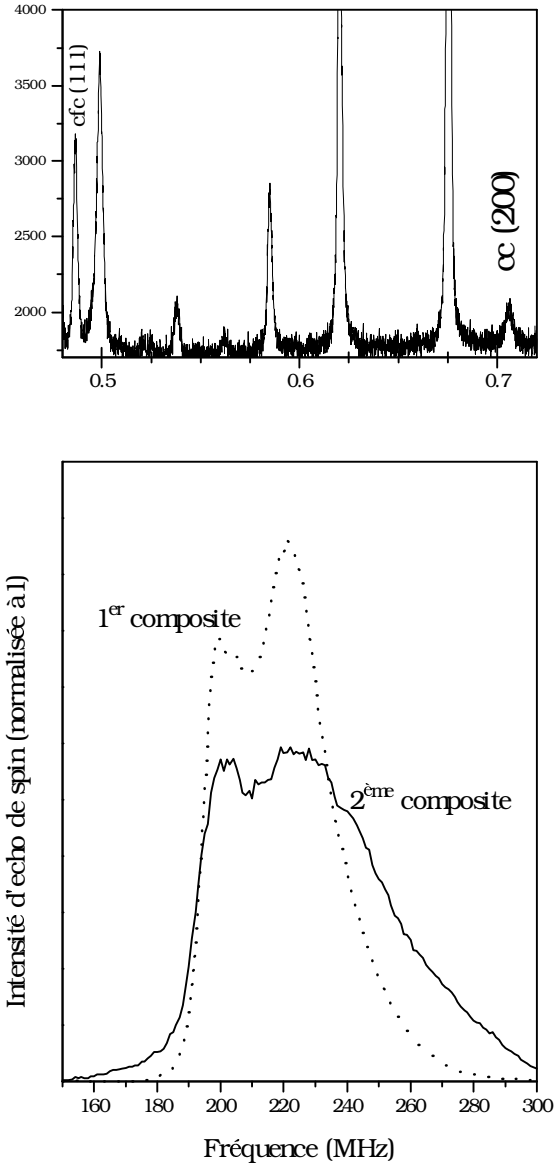


Figure V-6: Spectre de diffraction des rayons X du 2ème composite et spectre RMN des 2 composites.

Les spectres RMN et les résultats de diffraction des rayons X et des échantillons recuits sous vide sont présentés sur les figures V-7 et V-8.

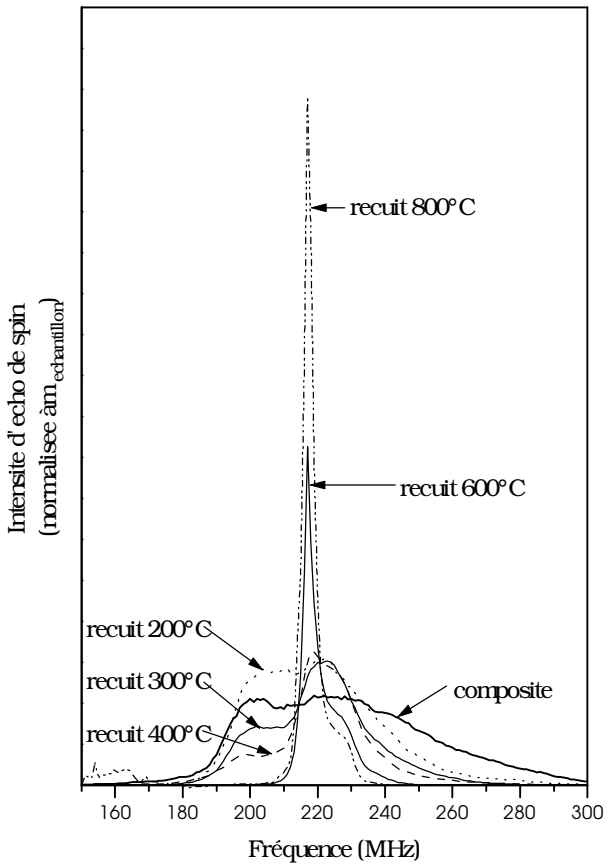


Figure V-7: Spectres RMN des composites recuits sous vide.

Le recuit à 200°C fait disparaître la phase cubique faces centrées et le spectre RMN est alors très semblable à celui du premier échantillon analysé. La phase cubique centrée est donc la plus stable à cette température-là puisque le recuit à cette température préserve cette phase si elle est initialement présente ou la renforce si les deux phases cubiques coexistent avant le recuit.

Jusqu'à 300°C la structure cubique centrée reste la seule présente, au-delà, la phase cubique faces centrées apparaît à 400°C, avant de représenter la totalité de l'échantillon à 600°C et 800°C.

L'évolution est donc similaire sous vide et sous air, mais la phase cubique centrée reste majoritaire à des températures de recuit plus élevée sous vide que sous air.

Avant le changement de la phase cubique centrée à la phase cubique faces centrée, les spectres RMN montrent une modification de l'ordre à courte distance dans la phase cubique centrée. Comme pour le recuit sous air, on voit que le recuit à 300°C favorise l'environnement du cobalt cubique centré à 2 atomes de fer premiers voisins.

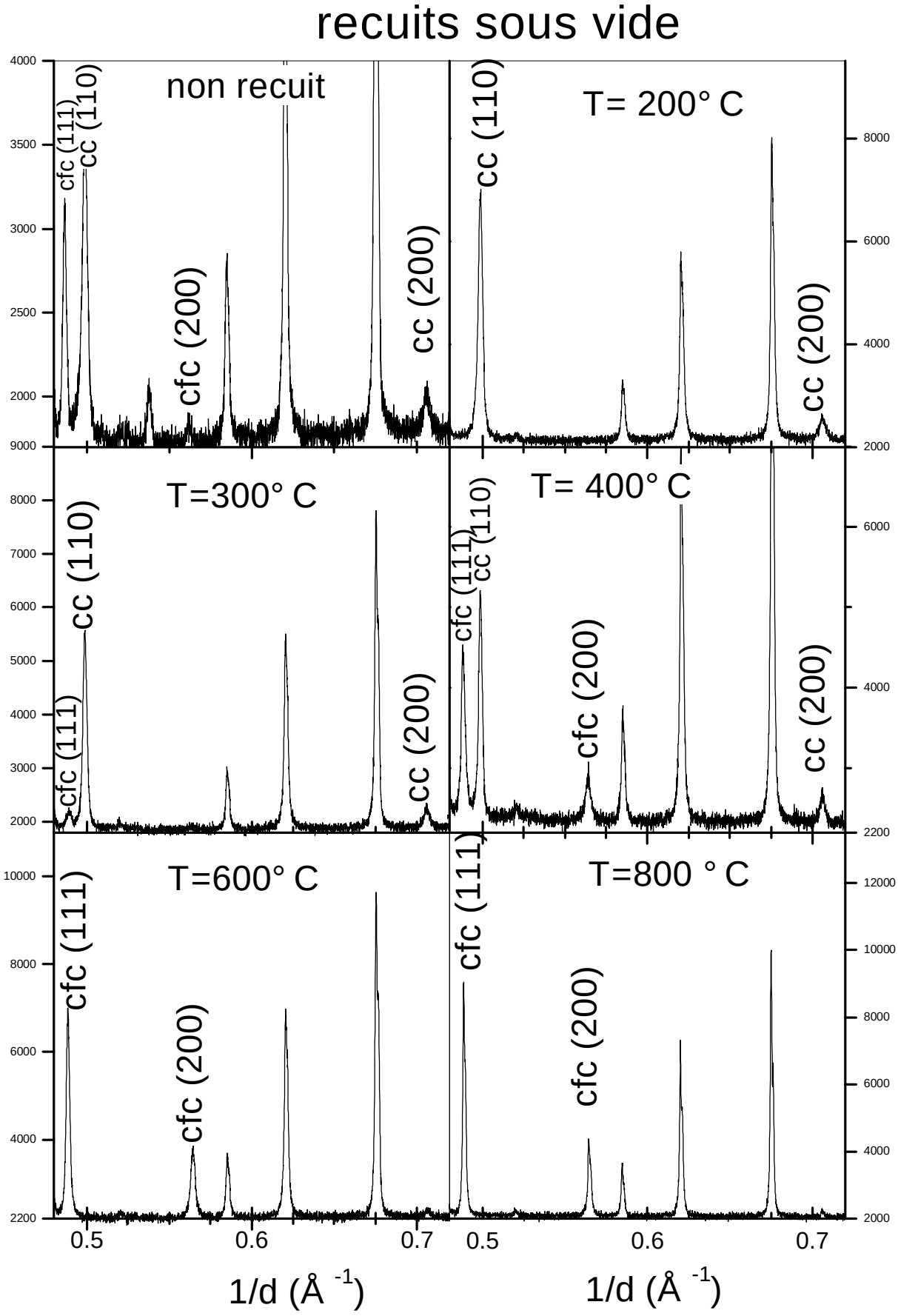


Figure V-8: Evolution des spectres de diffraction des rayons X avec la température de recuit sous vide. (Les pics non indexés correspondent à la phase spinelle non décelée par RMN).

Cet environnement particulier du cobalt a également été observé pour un alliage co-déposé à 500°C dont le spectre est présenté avec ceux obtenus pour ces composites figure V-9.
Après recuit sous air comme sous vide, la partie métallique de ces composites est majoritairement formée d'une phase ordonnée inédite.

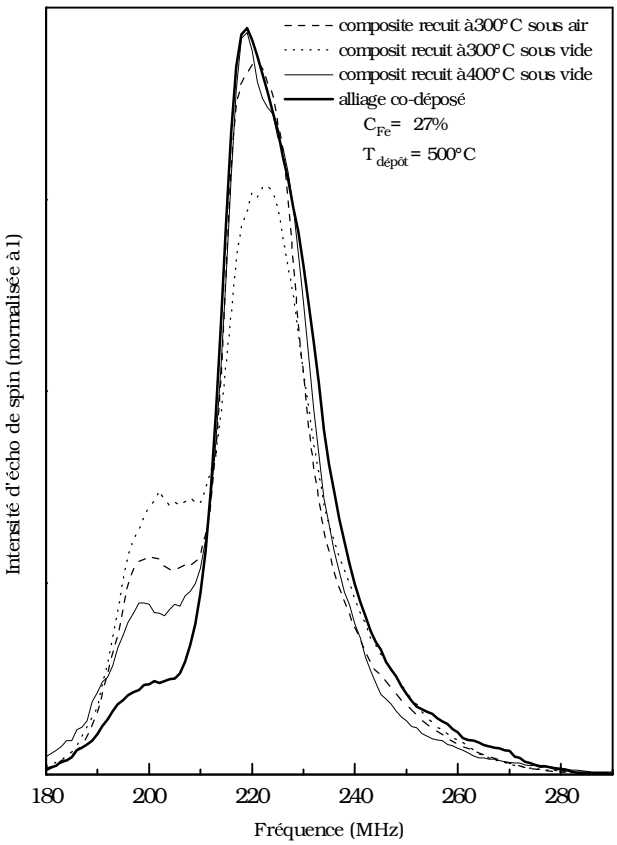


Figure V-9: Comparaison des spectres RMN des composites recuits avec celui d'un alliage en couche mince de concentration voisine de 25% déposé à 500°C.

Le recuit de ces composites permet d'ordonner l'alliage selon la structure déjà observée pour les alliages co-déposés sous ultravide. Des recuits d'alliages co-déposés ont alors été tentés afin de les ordonner selon cette phase. Pour l'instant, aucune modification sensible de l'ordre à courte distance n'a été observée.

Les modifications importantes observées dans les composites après de courts recuits à 300°C sont sans doute liées à une réorganisation structurale entre les phases métalliques et spinelles qui n'existe pas dans les alliages co-déposés ce qui expliquerait que dans ces échantillons les recuits jusqu'à présents réalisés n'aient pas eu d'effet.

Après les recuits à plus haute température, la phase dense cubique remplace la phase cubique centrée. Les spectres RMN obtenus après les recuits à 600°C et 800°C permettent d'affirmer que la phase métallique est alors pratiquement pure en cobalt. La présence de fer, en effet donnerait des spectres dont les queues à haute fréquence seraient beaucoup plus marquées.

L'évolution entre 600°C et 800°C montre que l'épaulement à 228 MHz caractéristique du cobalt hexagonal compact diminue d'intensité, en effet la phase stable du cobalt à haute température est la phase cubique faces centrées.

L'apparition de la phase dense lors des recuits est donc due à l'appauvrissement en fer de l'alliage, la phase cubique centrée pour le cobalt pur n'est plus stable, la phase cubique faces centrées la remplace donc.

Comme dans le cas des recuits sous air, nous avons suivi l'évolution du rapport (masse de cobalt dans la phase métallique)/(masse totale de composite). Ce rapport décroît au fur et à mesure des recuits comme c'était le cas aussi sous air, mais cette fois-ci l'évolution est plus douce (figure V-5).

En l'absence d'oxygène, cette diminution de la quantité de cobalt dans la phase métallique du composite est attribuée à un réarrangement cristallographique entre la phase métallique et la phase spinelle.

3- CONCLUSION

L'analyse de la phase métallique de ces composites (la phase spinelle n'est pas observable avec notre spectromètre) a permis de confirmer les résultats obtenus par d'autres techniques de caractérisation (rayons X, spectroscopie Mössbauer, analyse thermo-gravimétrique…): concentration en fer de l'alliage et proportion de la phase métallique. La diminution de la proportion de la phase métallique lors des recuits est associée à un réarrangement cristallographique entre les deux phases.

La RMN a montré que l'ordre à courte distance dans la phase métallique était très semblable à celui d'échantillons préparés par co-évaporation sous ultravide. La méthode de préparation est dans ce cas différente mais les deux techniques permettent un arrangement atomique inaccessible par les méthodes de métallurgie classique par fusion. Une phase cubique centrée ordonnée et inédite du système cobalt fer a ainsi été mise en évidence.

CHAPITRE VI

MULTICOUCHES

1 INTRODUCTION.

La préparation d'alliages cobalt fer co-déposés en couches minces a montré que dans les conditions de préparation utilisées, la structure cubique centrée pouvait être maintenue jusqu'à 86~89% de cobalt. Pour des concentrations plus fortes de cobalt, la phase dense cubique faces centrées apparaît. Il a paru intéressant de fabriquer, dans les mêmes conditions de préparation, des multicouches cobalt/fer pour tenter d'obtenir du cobalt cubique centré pur. Le fer apparaît comme un bon candidat pour espérer la stabilisation du cobalt cubique centré car la différence des valeurs des paramètres de maille du fer et du cobalt cubique centré extrapolé à partir des paramètres des alliages est faible (1.6%) [Pri 85]. Des études antérieures [Hou 91] ont montré que sur des multicouches fabriquées par pulvérisation, la phase cubique centrée pouvait être maintenue jusqu'à une vingtaine d'Angström de cobalt. Les études préliminaires de C. Mény ont montré [Mén 94], [Dek 93b] que cette limite était identique sur les échantillons préparés par épitaxie par jet moléculaire, mais que cette épaisseur limite était le double de celle déterminée par RHEED sur une couche de cobalt non encore recouverte, montrant ainsi l'influence de la couche de recouvrement de fer. L'étape suivante que nous avons développée a été de comprendre et d'analyser la nanostructure du cobalt dans ces multicouches. Parmi les 20 Å cubiques centrés, la totalité est-elle du cobalt pur ou une fraction est-elle alliée? Quel rôle joue exactement la couche de fer de recouvrement sur la couche adjacente de cobalt? Quelle est la structure de l'interface entre cobalt et fer? L'analyse quantitative des spectres RMN a permis de répondre à ces questions.

2- PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les multicouches Co_xFe_y avec des épaisseurs variant dans la gamme $5 Å \leq x \leq 42 Å$ et $24 Å \leq y \leq 40 Å$ ont été étudiées.

Deux types de substrats ont été choisis de façon à avoir deux orientations: MgO(100) et GaAs(110).

Pour la série sur GaAs, la croissance est initialisée en déposant directement la première couche de fer sur le substrat. L'épitaxie est possible grâce au faible désaccord paramétrique entre GaAs et une reconstruction (2x2) du fer sur GaAs [Pri 81]. La relation d'épitaxie est alors: $Fe(1\bar{1}0)<110>//GaAs\ (1\bar{1}0)<110>$.

L'épitaxie du fer cubique centré sur MgO est possible par une rotation de 45° de la cellule élémentaire. Le désaccord paramétrique est alors de 3.7%. La relation d'épitaxie est Fe(001)<110>//MgO(001)<100>.
La température de croissance est 175°C. Après les études par RMN, rétrodiffusion Rutherford et diffraction des rayons X [Dek 93] cette température s'est révélée être celle optimisant la formation de la phase cubique centrée métastable du cobalt.
Les échantillons ont été fabriqués par épitaxie par jet moléculaire à l'Université Catholique de Leuven. De plus amples détails sur la fabrication sont donnés dans [Dek 93].

3- RESULTATS QUALITATIFS

3-1 Diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante (RHEED)

La croissance initiale du cobalt sur le fer est pseudomorphique, c'est-à-dire que jusqu'à une épaisseur de 10 Å, le cobalt adopte la structure cubique centrée du fer. Au delà de 10 Å, on observe une bifurcation le long de l'azimut<110> interprétée comme une modification de la croissance du cobalt qui adopte alors une symétrie hexagonale compacte (ou cubique face centrée) [Pri 85], [Dek 93a]. Le dépôt d'une nouvelle couche de fer rétablit la structure cubique centrée.

Un autre résultat intéressant apporté par les diagrammes RHEED est que pour des épaisseurs importantes de cobalt, les barres du cliché RHEED deviennent plus larges montrant que la croissance du cobalt est rugueuse alors qu'au contraire, le dépôt de fer améliore la qualité de la surface puisque les barres du cliché RHEED restent étroites même pour des épaisseurs importantes.

3-2 Multicouches à épaisseur constante de fer.

Les spectres RMN obtenus pour les deux séries d'échantillons en fonction de l'épaisseur de cobalt sur GaAs(110) et MgO(100) sont présentés figures VI-1 et VI-2.
Dans les deux cas, les spectres pour les faibles épaisseurs de cobalt (5 et 6 Å) sont très larges témoignant d'un fort mélange entre cobalt et fer. Cependant, bien que le spectre sur GaAs (110) ne présente aucune structure particulière (trait typique d'un alliage désordonné), le spectre sur MgO(100) présente des raies bien résolues à haute fréquence (notamment pour une fréquence proche de 240 MHz). Ces satellites peuvent être la marque d'une tendance à un ordre de type B2, comme observé sur les alliages massifs. Ces structures à haute fréquence disparaissent cependant aux plus fortes épaisseurs de cobalt.

Pour des épaisseurs de cobalt entre 5 et 21 Å, les spectres présentent une certaine structure avec une raie principale à 198 MHz et un satellite très prononcé à 214 MHz. La fréquence de la raie à 198 MHz est clairement différente des fréquences de résonance du cobalt dans les phases compactes (217 MHz dans la phase cubique centrée, 220 et 228 MHz dans la phase hexagonale compacte).

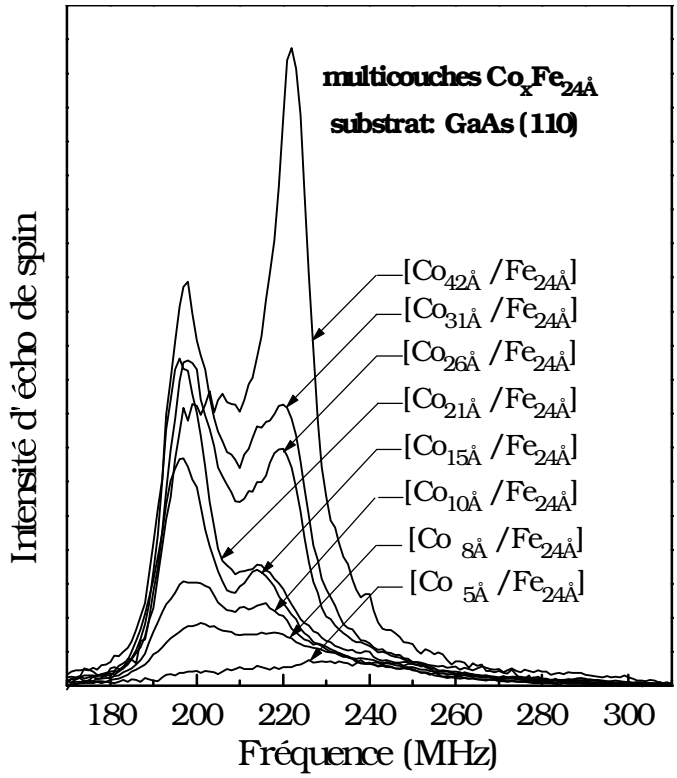


Figure VI-1: Spectres RMN des multicouches $Co_xFe_{24Å}$ sur GaAs (110) normalisés à l'épaisseur de cobalt.

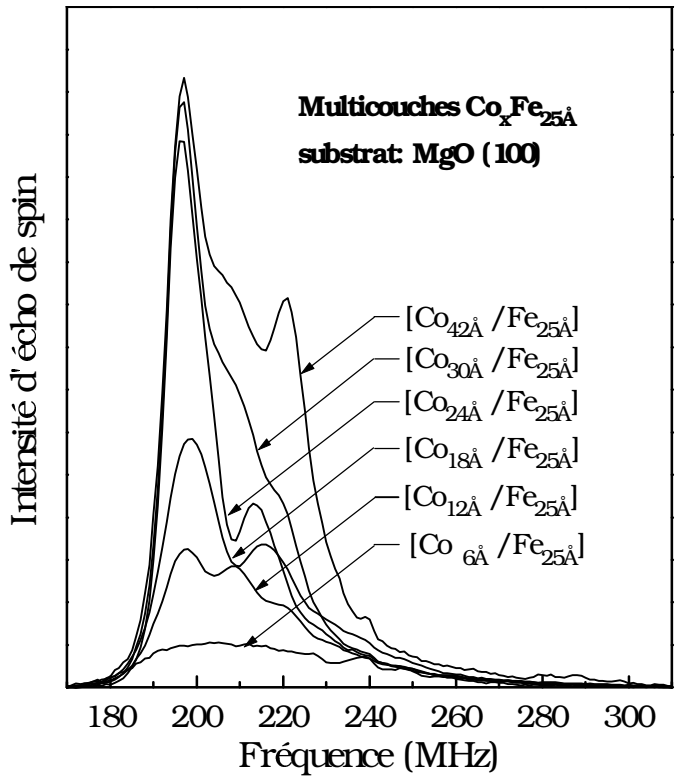


Figure VI-2: Spectres RMN des multicouches $Co_xFe_{25Å}$ sur MgO (100) normalisés à l'épaisseur de cobalt.

Cette fréquence a été clairement attribuée au cobalt dans la phase métastable cubique centrée [Hou 91] en accord avec les résultats de RHEED et de rétrodiffusion [Dek 93]. La raie à 214 MHz est proche de la fréquence de résonance du cobalt cubique faces centrées et pourrait être attribuée à du cobalt cubique faces centrées contraint comme cela a été observé dans des multicouches Co/Cu [Gro 91b]. Cependant, les contraintes sont beaucoup plus faibles dans nos échantillons car le désaccord paramétrique est moindre. En augmentant l'épaisseur de cobalt (lorsque les contraintes sont supposées relaxer), la position de cette raie est plus basse contrairement au cas des multicouches Co/Cu. Enfin et surtout, la diffraction des rayons X ne montre aucune trace de cobalt cubique faces centrées (ou hexagonal compact) pour ces échantillons d'épaisseur inférieure à 21 Å [Dek 93c]. Cette raie à 214 MHz doit donc être attribuée à la structure cubique centrée.

En plus de ces deux raies bien résolues, on voit apparaître pour la série sur MgO(100), un satellite intermédiaire à 209 MHz mais dont l'intensité fluctue d'échantillons à échantillons sans systématique claire. De façon identique, le satellite à 240 MHz visible pour l'échantillon à 6 Å de cobalt, réapparaît sans systématique dans cette série.

Au delà de 21 Å de cobalt, un nouveau pic apparaît à environ 222 MHz dans les deux séries. Cette raie est facilement attribuée à l'apparition de cobalt hexagonal pour des épaisseurs supérieures à 21 Å.

Il est intéressant de rappeler les résultats montrés dans la thèse de C. Mény. Le cobalt hexagonal n'apparaît qu'à partir de 21 Å alors que les observations des clichés RHEED sur une surface libre montrent une bifurcation vers la phase hexagonale pour 10 Å seulement. Ce doublement de l'épaisseur sur laquelle on arrive à stabiliser la phase cubique centrée montre l'influence de la couche de recouvrement de fer qui permet de transformer le cobalt hexagonal non recouvert. On reviendra plus en détail sur l'influence de la couche de recouvrement.

Il faut noter une différence importante entre les deux séries. Alors que la raie du cobalt cubique centré diminue rapidement au profit de la raie hexagonale qui devient dominante pour la série d'échantillons sur GaAs(110), la raie du cobalt cubique centré continue de croître et reste la plus importante dans la série sur MgO(100).

3-2 Multicouches à épaisseur constante de cobalt.

Pour étudier l'influence du fer sur la stabilisation de la phase cubique centrée du cobalt, nous avons étudié une série d'échantillons sur MgO(100) en faisant varier l'épaisseur de fer et en prenant une épaisseur de cobalt constante et proche de l'apparition de la phase hexagonale (22 Å). La figure VI-3 présente les spectres observés pour cette série.

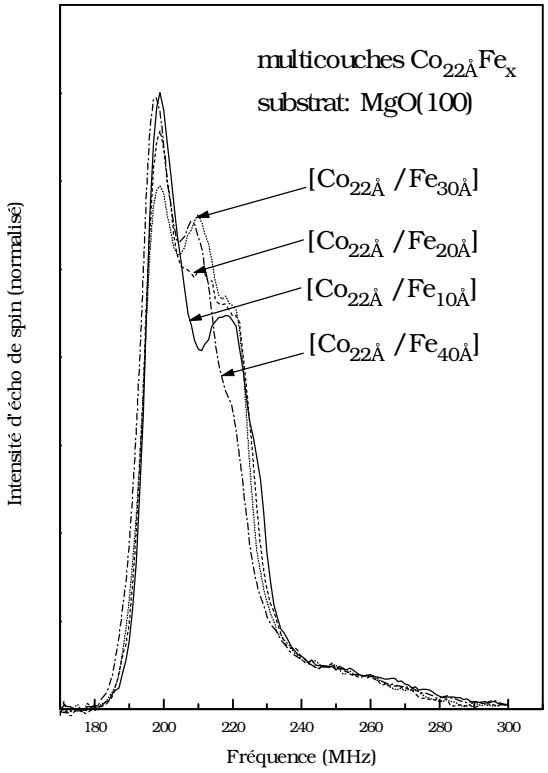


Figure VI-3: Spectres RMN des multicouches $Co_{22Å}/Fe_x$ sur MgO(100) normalisés à l'épaisseur de Co.

Le spectre de l'échantillon à plus forte épaisseur de fer (40 Å) montre une quantité plus faible de phase hexagonale conformément à ce qui était attendu puisque la stabilisation de la structure cubique centrée est gouvernée par les couches adjacentes de fer comme on l'a vu précédemment. Cet effet n'est cependant pas très important et n'est réellement visible que pour l'échantillon dont l'épaisseur de fer est la plus forte.

Une autre caractéristique est la présence du pic à 209 MHz dont l'intensité ne varie pas systématiquement comme déjà remarqué sur la série à épaisseur constante de fer. Cette dispersion d'intensité pour cette raie semble donc être un point commun pour cette direction de croissance.

Etant plus concernés par la structure du cobalt (qui est le noyau observé par RMN), les analyses porteront sur les séries à différentes épaisseurs de cobalt; les résultats présentés dans ce paragraphe servant à étayer les principaux arguments.

4- RESULTATS QUANTITATIFS.

4-1 Influence de l'environnement en fer sur le champ hyperfin du cobalt.

Afin d'interpréter quantitativement les spectres observés sur ces multicouches, il faut connaître la relation entre environnement et fréquence de résonance, c'est-à-dire connaître quantitativement l'effet d'un nombre donné de voisins de fer autour du cobalt sur le champ hyperfin de celui-ci.

Cette étude a été présentée dans le chapitre III concernant les alliages massifs où connaissant à priori la structure de ces alliages, la correspondance entre environnement et fréquence a pu être déterminée.

Voici rappelés les principaux résultats de cette étude qui serviront pour l'analyse des spectres des multicouches. La fréquence de résonance d'un atome de cobalt entouré de n atomes de fer premiers voisins et m atomes de fer seconds voisins en symétrie cubique centré est:

$$F_{n,m} = F_{0,0} + n\Delta f_1 + m(\Delta f_2 + n\Delta f'_2).$$

$F_{0,0}$ est la fréquence de résonance du cobalt cubique centré dans un environnement pur en cobalt, $F_{0,0} = 200 \pm 2$ MHz.

Δf_1 représente l'effet des premiers voisins: chaque fer se substituant à un cobalt dans la couronne de premiers voisins ajoute à la fréquence de base ($\Delta f_1 = 10.7 \pm 0.5$ MHz).

L'effet de la substitution du fer dans la couronne de seconds voisins dépend du nombre d'atomes de fer dans la couronne de premiers voisins: -5.1 MHz par atome de fer seconds voisins si la couronne de premiers voisins est pure en cobalt, +7 MHz par atome de fer second voisins si la couronne de premiers voisins est pure en fer. Ceci correspond à

$\Delta f_2 = -5.1$ MHz et $\Delta f'_2 = +1.5$ MHz.

Cette analyse confirme la position de la raie du cobalt cubique centré observée à 198 MHz et explique l'espacement régulier d'une dizaine de MHz observé sur toute la gamme de fréquence pour les échantillon de la série sur MgO (100) de plus faibles épaisseurs en cobalt (Figure VI-4).

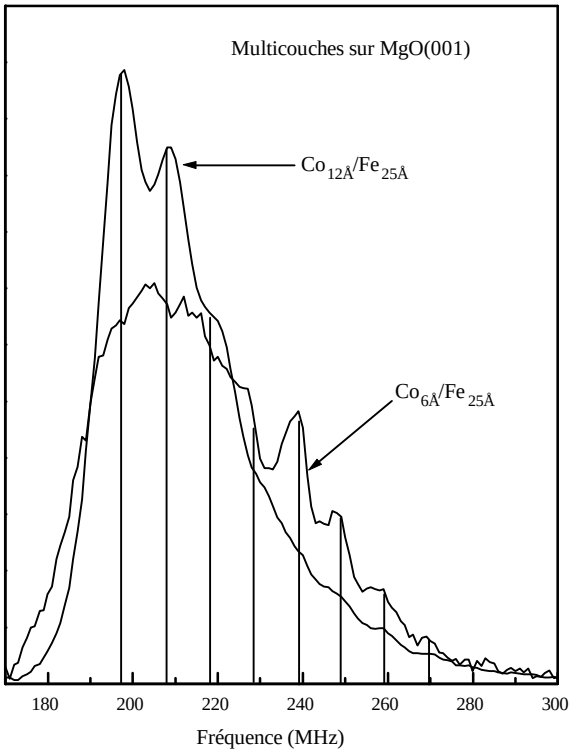


Figure VI-4: Spectres des multicouches de plus faibles épaisseurs sur MgO(100) montrant la succession des satellites.

Cette description montre également que le satellite principal observé à 214 MHz correspond à un atome de cobalt entouré de 2 atomes de fer premiers voisins et 2 atomes de fer en seconds voisins. On peut noter que la position de cette raie numéro 2, attribuée au cobalt entouré de 2 atomes de fer premiers voisins est à ~ 220 MHz dans l'échantillon à 12 Å de cobalt déposé sur MgO(100). On proposera dans un paragraphe suivant, une explication à cet écart de position.
L'attribution de la raie à 214 MHz au cobalt entouré de 2 atomes de fer premiers voisins et de quelques atomes de fer seconds voisins permet déjà de tirer des informations sur la structure des interfaces.

4-2 Conséquence directe sur la structure des interfaces.

Considérons une interface parfaite entre le cobalt et le fer dans la symétrie cubique centrée. Dans le cas d'une croissance selon la direction <110>, les atomes de cobalt du plan en contact avec le plan de fer ont 2 atomes de fer premiers voisins dans ce plan adjacent et 2 atomes de fer seconds voisins dans ce même plan. Dans le cas d'une croissance selon <100> les atomes de cobalt du plan en contact avec le plan de fer ont 4 premiers voisins de fer dans ce plan et 1 second voisin de fer dans le plan supérieur (figure VI-5).

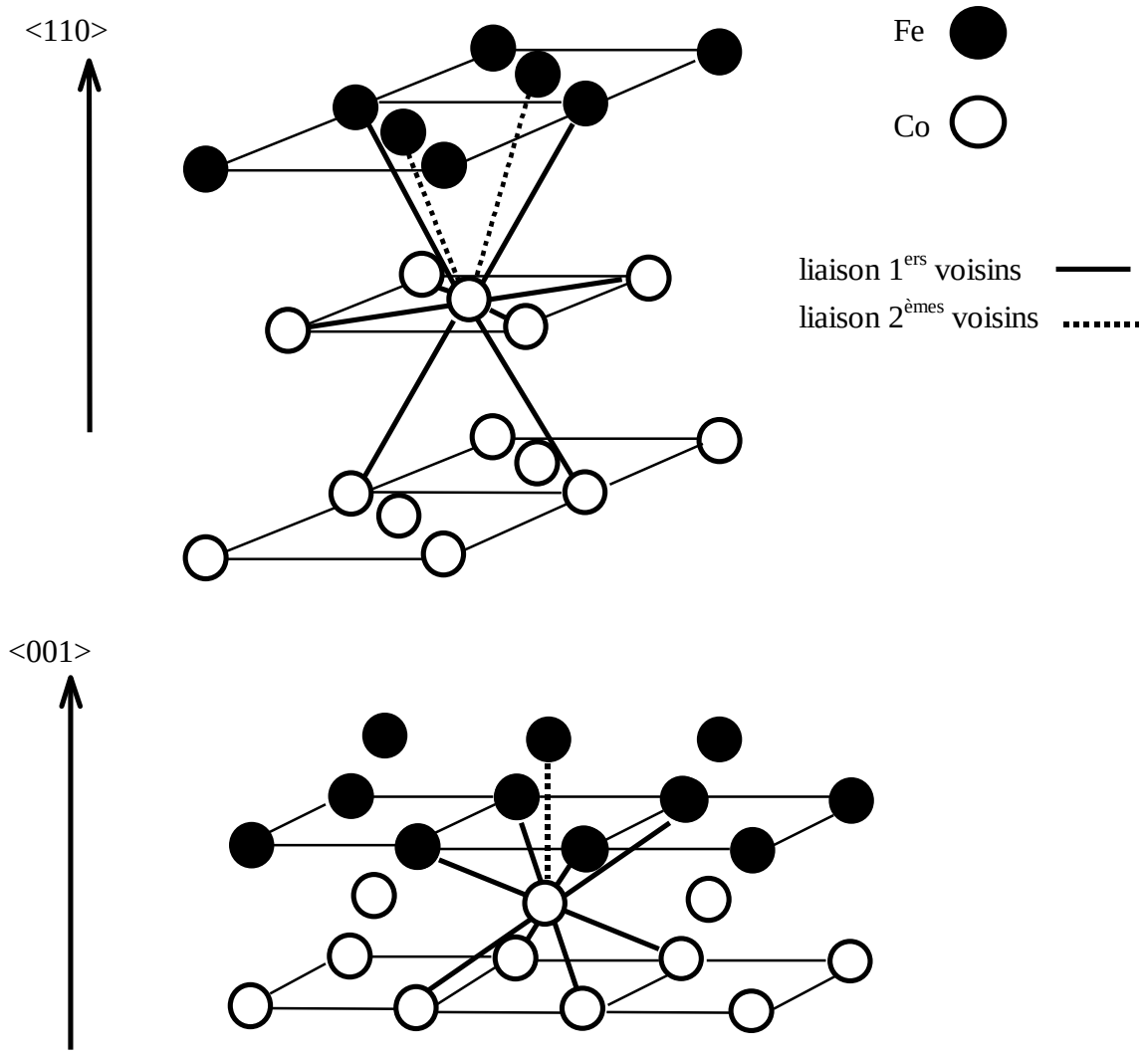


Figure VI-5: Géométrie de l'interface parfaite selon <110> et <001>.

Les deux tableaux suivants donnent pour les deux directions considérées, le nombre d'atomes premiers et seconds voisins d'un atome de cobalt situé dans le dernier plan pur en cobalt en contact avec le premier plan pur de fer.

Direction <001>	nombre de $1^{er\ s}$ voisins	nombre de 2^{nds} voisins
plan z=-1 (pur en Co)	-	1 Co, 0 Fe
plan z=-1/2 (pur en Co)	4 Co, 0 Fe	-
plan z=0 (pur en Co)	-	4 Co, 0 Fe
plan z=+1/2 (pur en Fe)	0 Co, 4 Fe	-
plan z=+1 (pur en Fe)	-	0 Co, 1 Fe

Direction <110>	nombre de 1ers voisins	nombre de 2^{nds} voisins
plan x+y=-1 (pur en Co)	2 Co, 0 Fe	2 Co, 0 Fe
plan x+y=0 (pur en Co)	4 Co, 0 Fe	2 Co, 0 Fe
plan x+y=+1 (pur en Fe)	0 Co, 2 Fe	0 Co, 2 Fe

Pour la série (110), le satellite à 214 MHz (correspondant à un atome de cobalt entouré de 2 atomes de fer premiers voisins et 2 atomes de fer seconds voisins) est très important ce qui implique une forte proportion d'interface parfaite le long de la direction <110>. Cette hypothèse est retenue car l'intensité de cette raie, comme celle du cobalt cubique centré, croît rapidement avec l'épaisseur de cobalt, beaucoup plus que les autres contributions (les autres raies). Si la raie à 214 MHz venait d'un alliage désordonné, toutes les raies devraient varier similairement lorsque l'épaisseur augmente. On voit clairement que ce n'est pas vrai ici. On en déduit donc que la proportion d'interface parfaite augmente avec l'épaisseur de cobalt, jusqu' à 15 Angström de cobalt, au-delà, la queue du spectre se superpose à celle du spectre de l' échantillon à 15 Å montrant que l' interface n' évolue plus.
Il reste qu' outre cette interface parfaite, la longue queue à haute fréquence montre qu' il existe un mélange non négligeable entre cobalt et fer.

Pour une croissance selon <100>, la position de la raie d'interface parfaite (4 premiers voisins), correspond à 240 MHz environ. Cette raie est effectivement observée dans certains échantillons de la série sur MgO (100), montrant qu'une certaine quantité de l'interface entre les couches de cobalt et de fer est parfaite. Cette proportion est cependant relativement faible par rapport à ce que l'on observe sur la série (110).
Dans la plupart des échantillons de cette série, les intensités des satellites successifs décroissent de façon monotone, signe que la couche de cobalt est principalement alliée.
Cependant pour certains échantillons, la présence d'un satellite dominant à 214 MHz implique une certaine quantité d'interface parfaite le long de la direction <110>, cette interface est donc oblique.

4-3 Modèle quantitatif pour la série (110).

Afin d'expliquer les distributions des probabilités de configuration (les spectres RMN) observées pour la série d'échantillons fabriqués sur GaAs (110), plusieurs modèles géométriques ont été essayés. Le premier modèle auquel on peut penser est celui d'une interface alliée avec un profil de concentration le long de la direction de croissance. La concentration en fer suivant <110> étant le paramètre ajustable du modèle avec la seule contrainte de varier de façon monotone entre les plans successifs de l'interface. Ce modèle est le plus simple que l'on puisse imaginer pour rendre compte de la forte interdiffusion aux interfaces. Cependant, compte tenu de la remarque du paragraphe précédent, ce modèle ne peut pas reproduire correctement les raies à 198 MHz et 214 MHz sans donner trop d'intensité

dans les autres raies. En particulier, ce modèle implique une contribution des atomes de cobalt environnés de 1 atome de fer premier voisin (206 à 209 MHz) qui est en désaccord avec l'expérience sauf pour l'échantillon de plus faible épaisseur. Il faut donc abandonner ce modèle d' interface diffuse et en envisager un autre.

On peut reproduire correctement les spectres en utilisant un modèle dans lequel on suppose une croissance colonnaire de cobalt cubique centré pur entouré d'un alliage CoFe de concentration en fer proche de 25%. En ajustant la fraction volumique des colonnes de cobalt pur entre 0 et 50% selon l'épaisseur de la couche de cobalt, on arrive à bien reproduire individuellement les spectres expérimentaux.

Cependant, un modèle n'est acceptable que si les paramètres le décrivant suivent une systématique physique pour l'ensemble d'une série, même si chacun des spectres de la série peut individuellement être reproduit. Ici, il faut obtenir des paramètres réalistes décrivant ce que l'on observe au cours de la croissance de la couche de cobalt. Le modèle décrit précédemment ne remplit pas cette condition. En effet, on a déjà remarqué que l'échantillon de plus faible épaisseur de cobalt (5 Å) montre que les atomes de cobalt ont presque complètement diffusé dans les couches de fer adjacentes, la proportion de colonnes de cobalt pur étant de ce fait pratiquement nulle. On ne peut alors pas imaginer comment, pour des épaisseurs de cobalt plus fortes, des colonnes de cobalt pur pourraient se développer afin d'obtenir des interfaces parfaites et abruptes entre les couches de fer pur prenant en sandwich ces colonnes de cobalt. Dans ce modèle, les colonnes de cobalt pur sont "droites", il faudrait alors que le système connaisse *a priori* dès le dépôt des premiers plans atomiques l'épaisseur totale (finale) de cobalt déposé pour fixer le diamètre des colonnes pures. Cette remarque montre donc que ce modèle est complètement irréaliste.

Toutefois, on peut faire évoluer ce modèle peu raisonnable, vers un autre physiquement réaliste pour toute la série et qui a donné des résultats en très bon accord avec les spectres expérimentaux. On peut, en effet, conserver les principales composantes du premier modèle (alliage CoFe et phase pure en cobalt) mais les arranger géométriquement différemment en tenant compte de la remarque du paragraphe précédent. On peut imaginer une interface asymétrique: abrupte et parfaite d'un côté, rugueuse et mélangée de l'autre. Les colonnes de cobalt cubique centré sont ici remplacées par des îlots pyramidaux entourés d'un alliage CoFe. Cette hypothèse est fortement soutenue par les observations des clichés RHEED pris en cours de croissance décrit dans le paragraphe 3-1 qui montrent que le cobalt croît de façon rugueuse sur le fer alors que cette rugosité est aplanie lorsque l'on re-dépose du fer. Ce phénomène est sans doute la conséquence d'un fort mélange du cobalt et du fer dans la région de transition et donc de l'interface supérieure alliée. L'interface parfaite correspond au contact de la base des pyramides de cobalt pur avec la couche de fer du dessous et l'augmentation de la proportion

d’interface parfaite avec l’épaisseur de cobalt correspond à l’augmentation puis à la coalescence des bases de ces pyramides.

Pour décrire ce modèle quantitativement, une procédure numérique a été mise au point pour simuler les spectres RMN. Dans cette procédure chaque plan atomique est constitué par l’assemblage de plaques pures en cobalt et de plaques d' alliage; les plans ainsi fabriqués sont ensuite empilés pour créer des pyramides de cobalt dans la troisième dimension. Le modèle numérique prend en compte les différents types d’environnement pour le cobalt: le cobalt dans une plaque pure en cobalt peut avoir, soit deux plaques pures dans les deux plans immédiatement en-dessous et en-dessus, soit une plaque pure en-dessous et une plaque alliée au-dessus. Similairement, un atome de cobalt dans une plaque alliée peut, soit être entouré de deux plaques alliées, ou d’une plaque pure dessous et une plaque alliée dessus (voir la figure VI-6). Nous n’avons pas pris en compte les effets de bord entre plaques situées dans un même plan: les atomes en bord de plaque pur par exemple ont en effet des voisins dans la plaque alliée qui la jouxte. Pour modéliser les spectres observés, de 7 à 14 plans atomiques ont été utilisés selon les épaisseurs de cobalt. Nous avons simulé les spectres en prenant deux paramètres pour chaque plan atomique:

- la proportion des parties pures en cobalt (de 0, pour des plans totalement alliés à 1 pour des plans purs en cobalt).
- la concentration en fer de la partie alliée.

Ces deux paramètres, l’un topologique, l’autre chimique, déterminent les probabilités d’occurrence des différentes configurations atomiques et donc les intensité des raies RMN correspondantes dont le spectre est constitué.

La figure VI-6 explicite ces deux paramètres et montre le type de structure reproductible avec ce modèle.

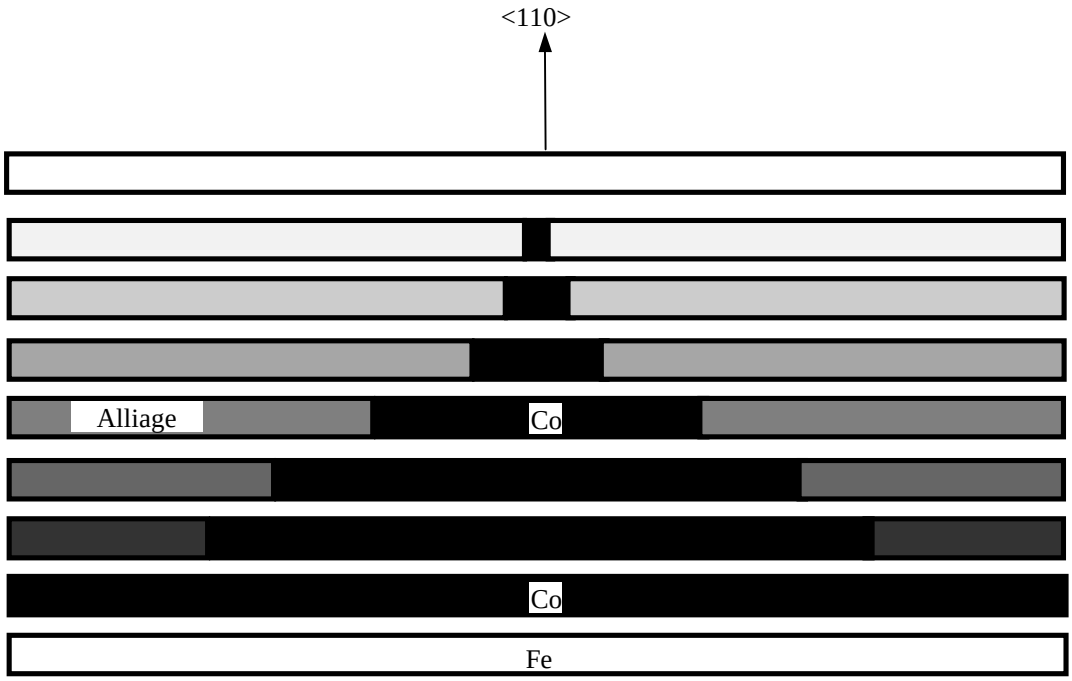


Figure VI-6: Modèle de pyramides de Co sur Fe.

Les positions des raies sont déterminées par le modèle de champ hyperfin développé dans le chapitre III et dont les grandes lignes ont été rappelées dans le paragraphe 4-1. Les paramètres de positions de raie pour chaque configuration sont donc bloqués, cependant de légères modifications sont autorisées pour obtenir de meilleurs ajustements et pour rendre compte des effets de contraintes présent dans les multicouches [Gro 91b].
Les raies individuelles ont une forme gaussienne et la largeur de ces raies est proportionnelle à la concentration locale (variation en c(1-c)) à laquelle s'ajoute une largeur intrinsèque commune. L'ajustement entre ce modèle et les spectres expérimentaux se fait par raffinement sur les paramètres décrits précédemment.

La figure VI-7 montre les spectres simulés grâce à ce modèle. Les trois composantes principales sont détaillées pour chaque spectre: la raie du cobalt cubique centré et l'interface parfaite, l'interface entre les pyramides de cobalt et l'alliage CoFe

La comparaison avec les spectres expérimentaux est quasiment parfaite et les évolutions des différentes composantes avec l' augmentation de l'épaisseur de cobalt est cohérente: la quantité de cobalt pur croît et la contribution de l'alliage décroît.

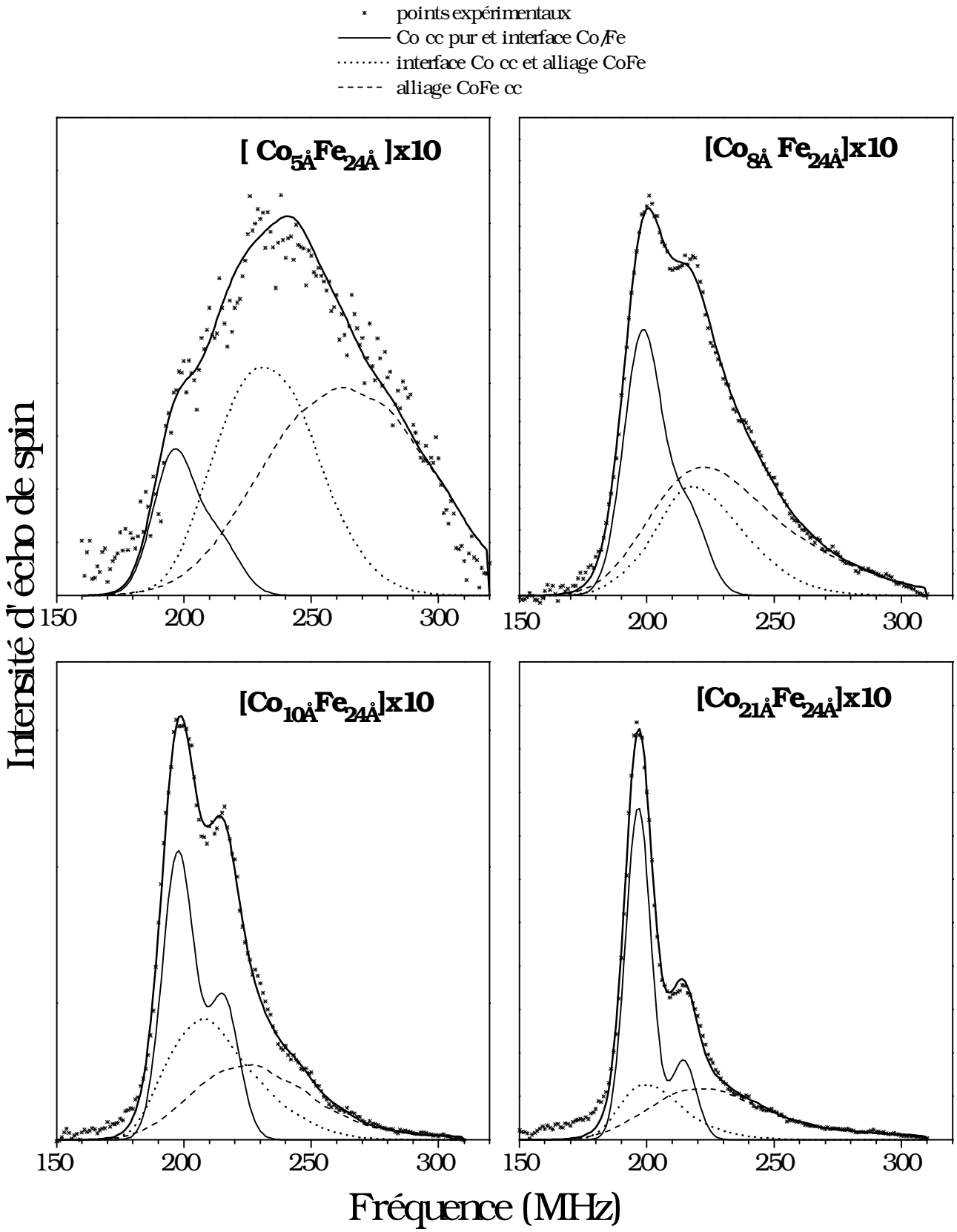


Figure VI-7: Spectres RMN expérimentaux des multicouches $Co_xFe_{25Å}$ comparés aux spectres théoriques du modèle présenté dans le texte.

La figure VI-8 présente les valeurs des deux paramètres principaux des ajustements en fonction du numéro de plan atomique (c'est-à-dire leur profil dans l' épaisseur de la couche de cobalt) pour des épaisseurs de cobalt allant jusqu'à 21 Å. On suppose que ce profil est représenté depuis la couche atomique supérieure de l'interface alliée jusqu'à la couche inférieure plane de fer. En fait, la RMN seule ne permet pas de savoir quelle interface est parfaite et quelle interface est rugueuse. Les résultats peuvent être expliqués tout aussi bien en considérant une croissance rugueuse du cobalt sur une surface plane de fer que l'inverse. C'est-à-dire qu'on ne peut pas savoir à partir des profils, lesquels des plans (purs ou alliés) sont à la base ou au sommet dans la couche. Ce n'est que grâce aux observations du RHEED que l'on peut trancher en faveur d'une croissance rugueuse du cobalt sur une surface plane de fer (les plans purs sont donc à la base et les plans alliés au sommet de la couche de cobalt.)

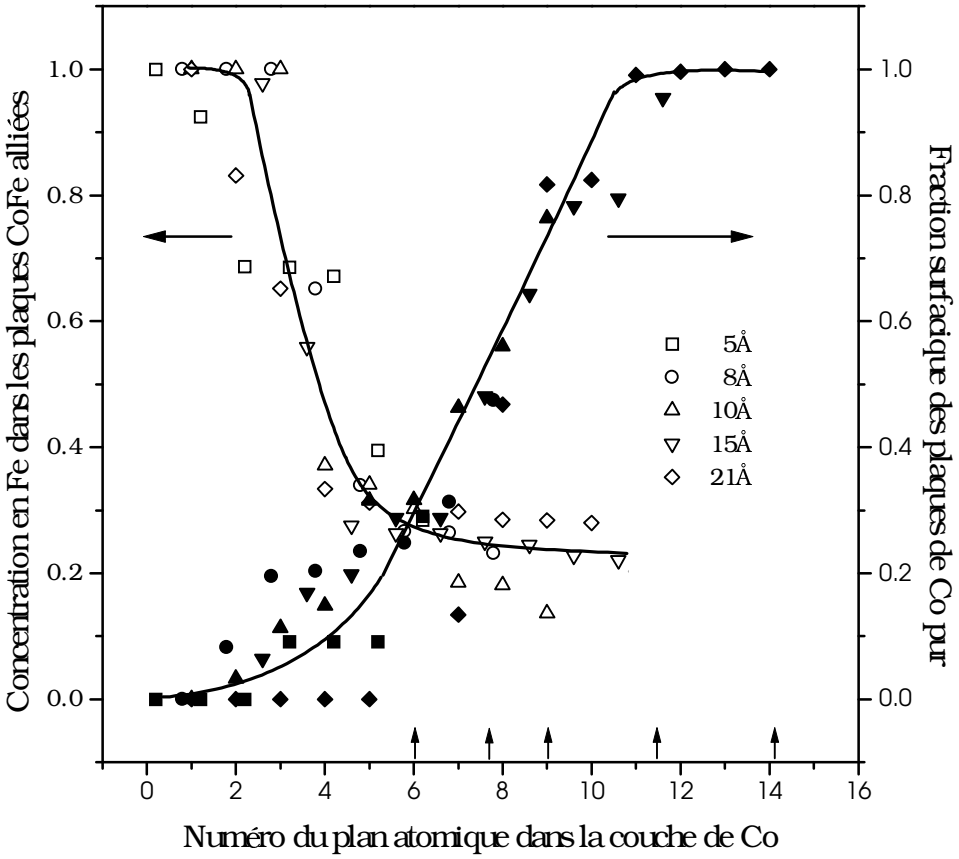


Figure VI-8: Profil de concentration en fer dans les plaques d' alliage et fraction des plaques de Co cubique centré pur en fonction du numéro atomique dans la couche de Co.
(Le plan 0 est le dernier plan ne contenant que du fer, les flèches verticales indiquent la fin de la couche de Co pour les différentes épaisseurs).

Ici, contrairement au modèle précédent, les évolutions des paramètres du modèle sont cohérentes pour toute la série. Le profil des deux paramètres principaux (pourcentage dans les plans atomiques de la fraction pure et concentration en fer de la fraction alliée) ne dépend pas de l'épaisseur totale de cobalt.

En partant de la couche supérieure de fer et sur environ 4 plans atomiques, la fraction de cobalt cubique centré reste faible. Le cobalt est pratiquement totalement dilué dans un alliage dont la concentration en fer chute rapidement de 100% à 25%; ces plans contiennent quasiment tout le cobalt déposé dans l'échantillon de plus faible épaisseur. En-dessous de ces plans, la concentration en fer dans la partie alliée reste constante (de 20 à 25%) tandis que la fraction surfacique du cobalt pur cubique centré croît linéairement à travers la couche. Pour des épaisseurs suffisamment importantes de cobalt, on a jusqu'à trois plans atomiques ne contenant que du cobalt pur cubique centré tandis que pour des épaisseurs moindres, le profil s'arrête sur un plan qui est encore un mélange de plaques de cobalt pur et d'alliage $Co_{80\%}Fe_{20\%}$. Il est intéressant de noter que l'apparition d'une fraction importante de cobalt cubique centré coïncide avec une saturation de la concentration de cobalt autour de 75 à 80% dans la partie alliée.

Pour les échantillons dont l'épaisseur de cobalt est supérieure à 21 Å, la phase dense hexagonale apparaît et l'analyse précédente n'est plus valable. En soustrayant aux spectres pour lesquels l'épaisseur de cobalt est supérieure à 21 Å le spectre de l'échantillon à 21 Å (où le cobalt est encore complètement cubique centré) on en déduit l'information suivante (voir figure VI-9): la raie du cobalt hexagonal compact croît rapidement lorsque l'épaisseur totale de cobalt augmente tandis que la quantité de cobalt cubique centré décroît. La présence de cette phase hexagonale compacte, ne donne pas de contribution notable à la partie haute fréquence (ce qui témoignerait d' une interface entre le fer et le cobalt hexagonal). Cette remarque montre que la phase hexagonale se développe principalement dans la partie massive de la couche de cobalt. Plusieurs raies apparaissent en-dessous de cette raie du cobalt hexagonal qui pourraient correspondre à la nouvelle interface entre cobalt cubique centré et cobalt hexagonal compact. On ne peut cependant pas non plus exclure la présence limitée de cobalt cubique centré dont la fréquence de résonance se situe à 217 MHz.

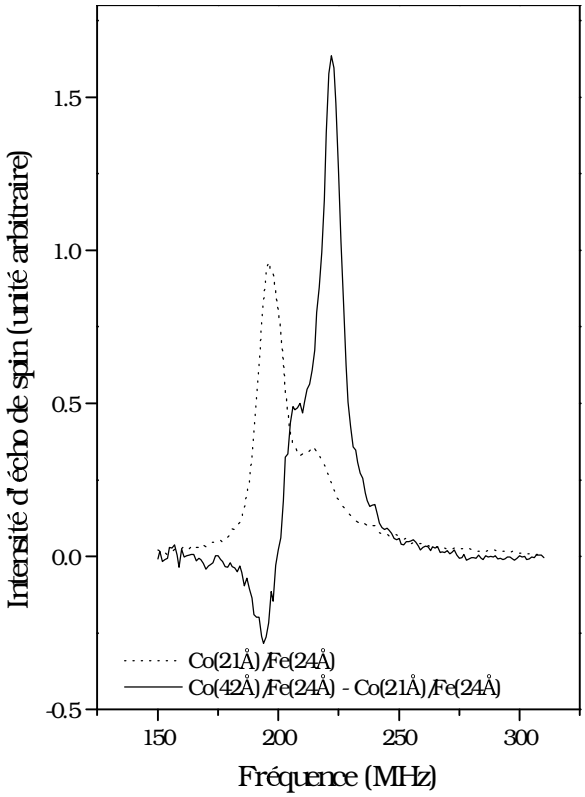


Figure VI-9: Contribution du Co hexagonal compact au spectre de l'échantillon d'épaisseur 42 Å après soustraction du spectre du dernier échantillon complètement cubique centré.

En résumé, les couches de cobalt contiennent les contributions massives suivantes:
- cobalt cubique centré.
- alliage cobalt/fer cubique centré .
- cobalt hexagonal compact (pour des épaisseurs de cobalt supérieures à 21 Å).

Ces contribution massives donnent les interfaces suivantes:
- interface abrupte entre cobalt cubique centré et fer.
- interface diffuse et rugueuse entre cobalt cubique centré et alliage CoFe.
-interface entre les phases cubiques centrées et hexagonales (pour des épaisseurs de cobalt supérieures à 21 Å).

La figure VI-10 présente les valeurs numériques des composantes interfaciales exprimées en fraction de couche de cobalt pur équivalent, en fonction de l'épaisseur de cobalt déposée. La quantité de cobalt dans l'interface parfaite croît lentement avant d'atteindre une couche pleine, situation qui reflète la situation lorsque la base des pyramides de cobalt pur recouvre entièrement la surface de fer en-dessous. Une fois que les bases des pyramides de cobalt ont coalescé, la quantité d'interface parfaite ne peut plus augmenter, cette situation est atteinte entre 15 et 20 Å de cobalt comme le montre la figure VI-10. C'est ce qu'on avait déjà

remarqué qualitativement puisque les raies correspondantes à cette interface parfaite (214 MHz) se superposent pour ces deux épaisseurs.

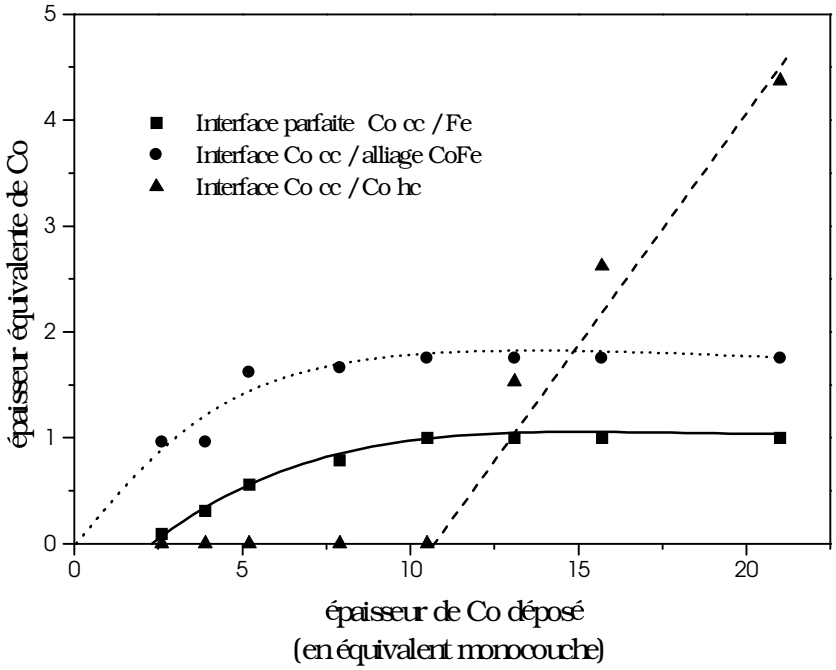


Figure VI-10: Contenu en Co des contributions interfaciales en fonction de l'épaisseur de Co déposée (exprimée en quantité de monocouche pleine de Co pur).

La quantité de cobalt dans l'interface entre cobalt pur et alliage CoFe est supérieure à 1, ce qui montre bien que cette interface n'est pas plane. Cette rugosité augmente significativement la surface de contact conduisant à une quantité d'interface comprise entre 1 et 2 monocouches en équivalent de cobalt pur.

La troisième interface supposée entre cobalt cubique centré et hexagonal varie linéairement avec l'épaisseur de cobalt, ce qui n'est pas cohérent avec un comportement de surface parallèle au plan de croissance. Cela pourrait indiquer que le cobalt hexagonal se développe préférentiellement comme des grains colonnaires dans le cobalt cubique centré donnant des interfaces verticales. Cela pourrait être également une contribution cubique faces centrées volumique.

La figure VI-11 présente de la même manière le comportement des composantes massives. La quantité de cobalt contenu dans l'alliage est à peu près la même que celle de la phase cubique centrée. Comme remarqué qualitativement, la quantité de cobalt cubique centré décroît légèrement lorsque le cobalt hexagonal apparaît. Celui-ci croît ensuite linéairement.

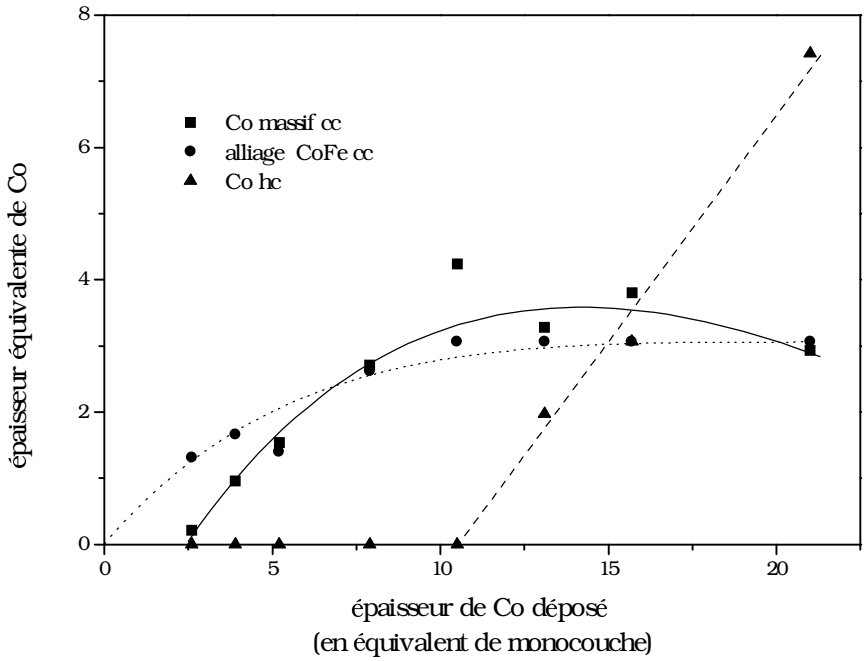


Figure VI-11: Contenu en Co des contributions massives en fonction de l' épaisseur de Co déposée (exprimée en quantité de monocouche pleine de Co pur).

4-4 Série sur MgO(100).

Une analyse aussi détaillée que celle présentée pour la série sur GaAs(110), n'a malheureusement pas pu être possible pour des raisons déjà évoquées. Le principal problème est la disparité de variation des intensités des raies à 209 MHz (correspondant à 1 atome de fer 1^{er} voisin) et à 240 MHz (4 atomes de fer 1^{ers} voisins). Aucune systématique ne peut être établie pour ces deux raies rendant toute analyse quantitative difficile.

A la lumière des résultats obtenus pour la série (110), on peut tout de même faire quelques hypothèses. Il est probable que l'interdiffusion est plus facile pour cette direction de croissance que pour la direction (110). Deux remarques vont dans ce sens, la première est qu'il n'y a pas de raie aussi marquée correspondant à l'interface parfaite que pour la série précédente; la deuxième est que plusieurs échantillons de cette série peuvent être interprétés en utilisant le modèle simple de profil de concentration le long de la direction de croissance, (les spectres pour lesquels la raie à 209 MHz est importante).

La densité et la planéité des plans obliques (110) sur une surface rugueuse de cobalt permet de comprendre la dispersion des rapports d'intensités entre les raies correspondant à 1

et 2 atomes de fer 1ers voisins. Le satellite à 214 MHz bien résolu pour certains échantillons (18 et 24 Å de cobalt) semble indiquer une proportion notable d'interface parfaite mais oblique (110) entre cobalt et fer.

Enfin, la plus forte interdiffusion observée pour la direction (100) permettrait d'expliquer la persistance, pour de fortes épaisseurs, de la phase cubique centrée alors que la phase hexagonale compacte est déjà majoritaire pour l'autre série.

Remarque

La raie correspondant au cobalt entouré de deux atomes de fer premiers voisins est également présente dans les alliages co-déposés préparés dans les mêmes conditions. Cette raie correspond à un alliage ordonné à 25% de fer dont l'environnement de premiers voisins du cobalt est unique, celui à 2 atomes de fer premiers voisins. On ne peut donc pas exclure a priori la possibilité que le pic à 214 MHz dans la série sur GaAs (110) soit dû à cet alliage ordonné. Ce que nous avons attribué à une interface parfaite entre cobalt et fer serait alors remplacé par un alliage ordonné dont la quantité serait faible puisqu'elle correspond au plus à l'équivalent d'une monocouche de cobalt. Il faudrait conserver la contribution d'un alliage désordonné, pour reproduire la queue à haute fréquence qui elle, n'est pas présente sur les spectres des alliages co-déposés. On aurait alors qualitativement un alliage ordonné à 25% de fer en contact avec le cobalt pur puis, en se rapprochant des couches de fer, un alliage désordonné de plus en plus concentré en fer.
Cependant, la position en fréquence de cette raie dans les alliages est de 220 MHz alors qu'elle est de 214 MHz dans les super-réseaux même si elle correspond à la même configuration du cobalt à 2 atomes de fer premiers voisins et 2 atomes de fer seconds voisins.

La différence de position observée pour cette raie attribuée au même environnement chimique autour du cobalt peut en fait s'expliquer par des anisotropies différentes dans le cas des super-réseaux et dans le cas des alliages. Dans les super-réseaux, la raie à 2 voisins de fer correspond à un atome de cobalt dans un plan pur de cobalt entouré de 2 atomes de fer situés dans un plan pur de fer, alors que dans les alliages, même ordonnés, le cobalt a aussi 2 premiers voisins de fer mais cet atome de cobalt est dans un plan mixte et ses 2 voisins de fer aussi. Nous avons remarqué que dans la série de multicouches déposées sur MgO(100), la position de la raie du cobalt à 2 fers premiers voisins se situe à ~220 MHz. Cette position confirme que dans cette orientation, pour les faibles épaisseurs de cobalt, il existe un mélange de cobalt et de fer comparable à celui des alliages co-déposés.
Compte tenu de ce qui vient d'être vu, l'interprétation d'interface parfaite plutôt qu'un alliage ordonné pour cette raie à 214 MHz est la plus probable.

5- MULTICOUCHES COBALT/CUIVRE DOPEES A L'INTERFACE PAR UNE FINE COUCHE DE FER.

5-1 Introduction

L'intérêt d'échantillons composés de cobalt, de cuivre et de fer est de combiner deux systèmes ayant des magnétorésistances fortes (Co/Cu) et faibles (Fe/Cu), afin d'obtenir des informations sur les origines de cette magnétorésistance et d'identifier les processus de diffusion dépendante du spin. Cette étude est très largement développée dans la thèse de J.M. George [Geo 93]. Notre étude par RMN avait pour but de confirmer et de clarifier des résultats précédemment obtenus par EXAFS sur la structure du cobalt en fonction de l'épaisseur de la couche intercalaire de fer.

5-2 Echantillons étudiés

Les deux échantillons dont nous avons disposé ont mêmes épaisseurs de cobalt et de cuivre (15 Å de cobalt et 20 Å de cuivre) et deux épaisseurs différentes de la couche intercalaire de fer (2 et 6 Å). L'EXAFS a montré que le cobalt était hexagonal compact (et/ou cubique faces centrées) pour 2 Å de fer, mais cubique centré pour 6 Å de fer.
Les échantillons ont été fabriqués au Laboratoire Central de Recherches de Thomson, par pulvérisation cathodique en mode RF diode. De plus amples détails sont donnés dans la thèse de J.M. George [Geo 93]. Le substrat est un monocristal de silicium orienté suivant (100) sur lequel une couche tampon de fer de 40 Å a été déposée. Les spectres de diffraction des rayons X ont montré que les multicouches étaient polycristallines avec une faible texture dans la direction <111>.

5-3 Analyse des spectres RMN

Les spectres RMN obtenus pour ces deux échantillons sont présentés sur la figure VI-12. L'échantillon à 6 Å de fer montre une raie à 200 MHz, caractéristique du cobalt cubique centré, alors que pour celui à 2 Å de fer, le maximum du spectre se situe à 220 MHz, position caractéristique du cobalt en phase dense.

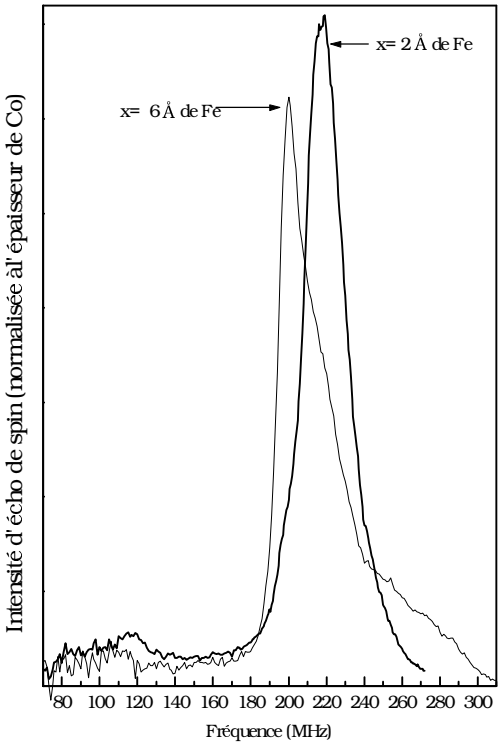


Figure VI-12: Spectres des multicouches $Co_{15Å}/Fe_x/Cu_{20Å}/Fe_x$

Le cobalt est donc dans deux phases différentes selon l'épaisseur de la couche intercalaire de fer. Pour l'échantillon de plus faible épaisseur de fer, il est cependant possible qu'une partie du cobalt soit en phase cubique centrée, puisque la raie présente un épaulement légèrement marqué à 200 MHz.

Il est difficile de faire une analyse plus détaillée des spectres car on ne connaît pas la fréquence de résonance du cobalt entouré à la fois de cuivre et de cobalt comme c'est le cas pour une fraction des atomes de cobalt comme en témoigne la queue observée entre 70 et 180 MHz.

Il est donc délicat d'attribuer une fréquence à un environnement et à une structure donnée puisque la présence d'atomes de cuivre dans la couronne de premiers voisins du cobalt déplace la fréquence de résonance du cobalt vers les basses fréquences d'environ -16 MHz par atome de cuivre [Mén 93] tandis que celle du fer la déplace de +10 MHz. L'épaulement à 200 MHz peut ainsi correspondre à un atome de cobalt avec un atome de cuivre premier voisin dans une phase cubique faces centrées.

Il reste que la fine couche de fer ne sépare pas totalement le cobalt du cuivre, sinon il n'y aurait pas d'intensité sur les spectres entre 70 et 180 MHz. Cette gamme de fréquence correspond à l'interface du cobalt avec le cuivre ou avec un mélange de cuivre et de fer. La fraction de l'intensité dans cette gamme de fréquence par rapport à l'intensité totale du spectre donne une idée de la quantité d'atomes de cobalt contenue dans cette interface. En supposant

que les fréquences inférieures à 180 MHz ne sont dues qu'aux atomes de cobalt en contact avec le cuivre, l'interface cobalt/cuivre représenterait alors l'équivalent de ~ 0.8 couches de cobalt pur pour l'échantillon à 6 Å de fer et ~ 1 couche de cobalt pur pour l'échantillon à 2 Å de fer.

Le spectre de l'échantillon à 6 Å de fer s'étend vers les autres fréquences, ce qui indique un assez fort mélange entre cobalt et fer; sur ce point, le spectre est d'ailleurs assez semblable à ceux observés précédemment sur GaAs.
Nous avons alors appliqué à cet échantillon le modèle de pyramides de cobalt utilisé pour les multicouches cobalt/fer sur GaAs, en négligeant dans un premier temps l'interface du cobalt avec le cuivre (ou avec un mélange cuivre/fer). L'ajustement du spectre à ce modèle est présenté figure VI-13 avec le profil dans l'épaisseur de la couche de cobalt de la concentration en fer et de la fraction des plaques de cobalt pur.
Ce profil donne une quantité de 7 couches de cobalt réparties en:
- 2.1 couches de cobalt pur cubique centré.
- 2.6 couches équivalentes d'alliage CoFe cubique centré.
- 1.6 couches d'interface Co cubique centré/ alliage CoFe cubique centré.
- 0.6 couches d'interface parfaite Co cubique centré/ fer.

Il faut ajouter à ces 7 couches les 0.8 couches qui seraient en contact avec le cuivre, ce qui permet de retrouver globalement la quantité totale de cobalt.
La quantité de fer déduite du modèle est de 3 couches de fer qui correspondent à l'épaisseur nominalement déposée de 6 Å.

L'analyse détaillée de l'échantillon à 2 Å de fer n'est pas possible car cette couche de fer est totalement alliée au cobalt et au fer. Pour détailler la structure de cet échantillon, il faudrait étudier des alliages ternaires de cobalt, de cuivre et de fer afin de connaître les fréquences de résonance du cobalt environné à la fois de cuivre et de fer.
On peut tout de même faire quelques remarques qualitatives sur le spectre de cet échantillon.
Le spectre de l'échantillon à 2 Å est très peu structuré, il est constitué d'une seule raie large centrée sur 220 MHz qui cependant ne s'étend pas vers des fréquences aussi hautes que le spectre de l'échantillon à 6 Å de fer. Cette différence est encore plus marquée que ce qui est directement visible sur les spectres, les deux raies de chacun des spectres étant décalées de 20 MHz, le même type de queue pour cet échantillon s'étendrait alors encore plus vers les hautes fréquences.

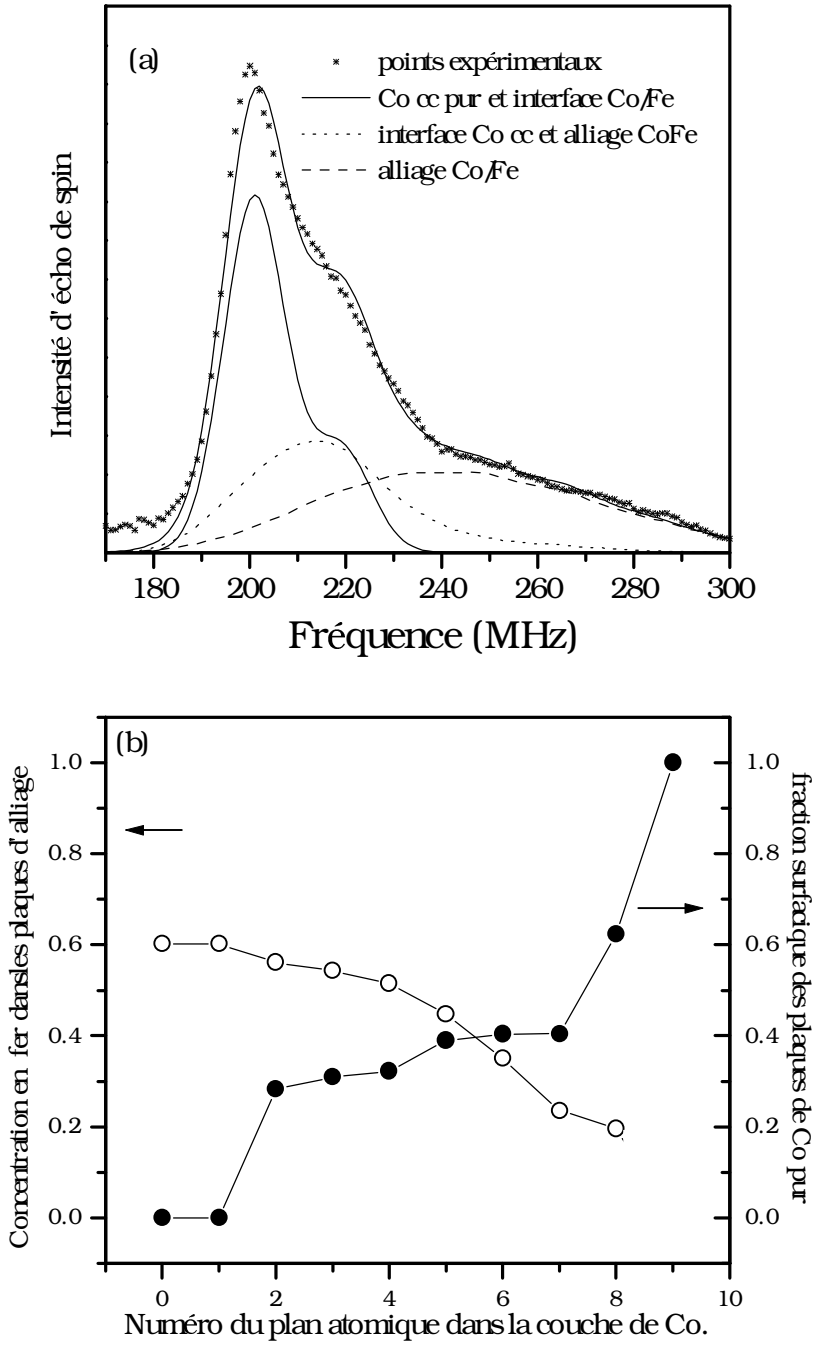


Figure VI-13: Reconstruction du spectre RMN de la multicouche $Co_{15Å}Fe_{6Å}Cu_{20Å}Fe_{6Å}$ avec le modèle (a) et profil de concentration en fer dans les plaques d'alliages et fraction de Co pur en fonction du numéro du plan atomique dans la couche de Co (b).

Le mélange entre cobalt et fer, pour l'échantillon à 2 Å de fer est donc bien moins important que dans l'échantillon précédent. La largeur de cette raie à 220 MHz provient sans doute de la très faible texture de l'échantillon due au manque de cohérence entre cobalt hexagonal et fer cubique centré. La distribution des orientations des différents grains engendre ainsi une distribution importante de champs hyperfins que reflète cette importante largeur de raie.

Les résultats de cette étude confirment donc que la structure du cobalt est directement liée à l'épaisseur de la couche intercalaire de fer, le cobalt passe d'une structure hexagonale à une phase cubique centrée lorsque l'épaisseur de fer devient plus importante. Le mélange entre cobalt et fer est important lorsque ces deux éléments sont dans la même phase cubique centrée, alors que le mélange est très limité si les phases ne sont plus identiques.

6- CONCLUSIONS.

Les résultats de la série sur GaAs(110) sont résumés sur le schéma de la figure VI-14 qui présente en coupe le modèle géométrique utilisé. Cette figure présente les deux situations: la première est celle vue en RMN, lorsque la couche de cobalt a été recouverte de fer, la deuxième correspond aux analyses des clichés RHEED lorsque la surface de la couche de cobalt est encore libre.

Pour les superréseaux, les 21 premiers Angström de cobalt adoptent la phase métastable cubique centrée; au-delà la phase hexagonale compacte, thermodynamiquement stable, se développe au coeur des couches de cobalt.

Parmi ces 21 Å, les 10 Å supérieurs font partie d'un alliage cubique centré $Co_{75\%}Fe_{25\%}$, les 11 Å de cobalt restant constituent la phase cubique centrée, ils se distribuent ainsi:

- 3 plans continus de cobalt (6 Å) sur la surface de fer
- le reste se trouve sous forme d'amas au milieu des plans mixtes, en alternance avec un alliage assez homogène CoFe.

Dans le cas d'une surface libre, l'apparition du cobalt hexagonal compact se fait à partir de 10 Å ce qui est consistant avec la quantité totale de cobalt cubique centré déterminé à partir des résultats de la RMN. La reconstruction par le fer de la structure cubique centrée, jusqu'à 21 Å de cobalt est due au mélange du fer avec la surface libre et rugueuse de cobalt et à la formation d'une couche d'alliage.

Dans la série (100), la phase hexagonale apparaît pour des épaisseurs de cobalt assez semblables, mais contrairement à ce qui se passe pour la série (110), la phase cubique centrée reste majoritaire pour des épaisseurs plus importantes. Cet effet est attribué à l'interdiffusion entre atomes de cobalt et de fer qui paraît plus facile selon la direction <100> que selon <110>.

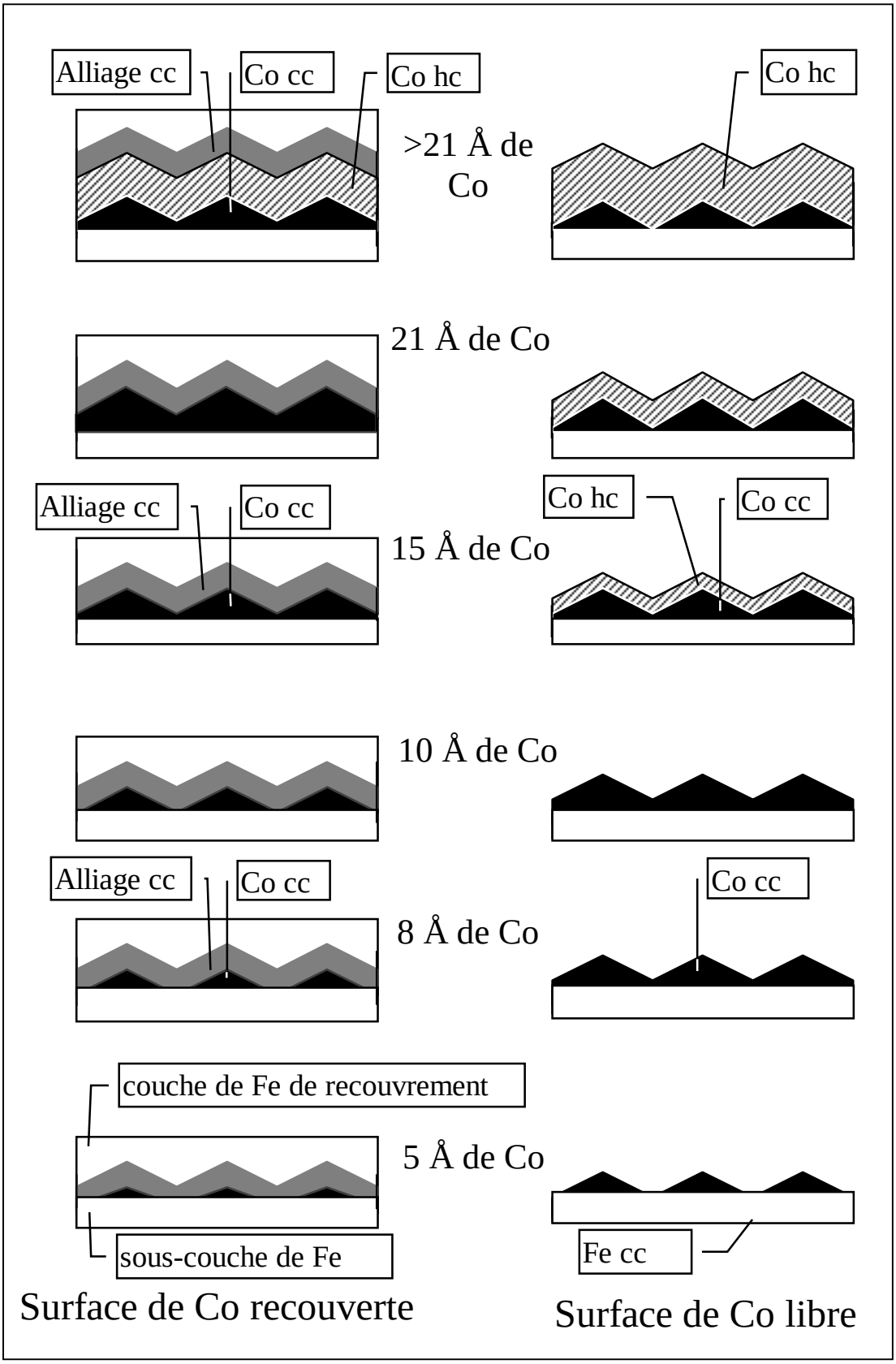


Figure VI-14:
Vue en coupe du modèle proposé pour les multicouches sur GaAs (110).
A gauche la couche de cobalt est recouverte de fer (c'est ce qui est vu par RMN).
A droite la couche de cobalt est libre (c'est ce qui est vu par RHEED).

La conclusion principale de cette étude est que 10 à 11 Å semble être l'épaisseur limite de la stabilité du cobalt cubique centré lorsqu'il croît sur une surface de fer, aussi bien dans le cas d'une surface libre que dans les superréseaux.

Une autre constatation mérite d'être soulignée: à côté d'une interface complètement alliée, le cobalt purement cubique centré co-existe avec un alliage homogène de concentration en fer de 20 à 25%. Il est intéressant de noter que cette concentration est également la limite de la stabilité de la phase cubique centrée dans les alliages massifs mais cette limite correspond à une séparation de phases entre un alliage *cubique centré* $Co_{75\%}Fe_{25\%}$ et un alliage *cubique faces centrées* riche en cobalt.
L'étude RMN présentée ici montre que cette limite est préservée dans les conditions hors équilibre de l'épitaxie par jet moléculaire. La différence essentielle est que la ségrégation a lieu dans les multicouches entre deux phases de *même structure cubique centrée*, du cobalt pur et un alliage de concentration assez homogène proche de 20 à 25% de fer. Cette ségrégation entre deux phases cubiques centrées, l' une de cobalt pur, l' autre alliée, a également été trouvée pour les alliages co-déposés en couches minces ainsi que sur des composites préparés par des méthodes de chimie douce à basse température.

CHAPITRE VII

CONCLUSION

L’étude des alliages massifs de structure a priori connue a permis de préciser la relation entre fréquence et environnement local, nous avons ainsi quantifié l' effet des atomes de fer premiers et seconds voisins du cobalt sur le champ hyperfin de celui-ci. Cette première étape est nécessaire pour pouvoir faire ensuite une analyse détaillée de l' ordre à courte distance dans les alliages co-déposés et les multicouches. Nous avons réussi à partir de simulations Monte Carlo à reproduire les spectres expérimentaux des alliages massifs, les interactions entre deuxièmes voisins (et/ou troisièmes voisins) se sont révélées indispensables. Nous avons ainsi montré que conformément au diagramme de phase ces alliages s' ordonnent selon la phase B2 mais que les atomes de fer et de cobalt avait tendance à ségréger dans le sous-réseau mixte.

Pour les alliages en couches minces, nous avons montré que dans nos conditions de préparation, la phase cubique centrée pouvait être étendue jusqu' à environ 90% de cobalt alors que dans les alliages massifs, la phase cubique faces centrées apparaît dès que la concentration en cobalt devient supérieure à 75%.
Nous avons pu préciser l' arrangement des atomes de cobalt et de fer dans ces alliages co-déposés en reproduisant, par simulations Monte Carlo, les structures qui présentent un ordre à courte distance compatible avec celui observé. C' est ainsi que nous avons montré que les alliages ne sont pas homogènes, il y a ségrégation entre du cobalt cubique centré pur et une, ou des phases ordonnées de concentration au moins égale à 25% de fer.
Les alliages en couches minces présentent donc un ordre à courte distance très particulier, différent de celui des massifs montrant que la méthode de préparation permet d' atteindre des structures autrement inaccessibles.

Nous avons décelé une phase ordonnée à 25% de fer constituée de lignes de fer dans un échantillon déposé à 500°C, cette phase a été prévue théoriquement mais n' a jamais été observée expérimentalement.

Nous avons montré que cet ordre à courte distance était le même dans des composites préparés par des méthodes de chimie douce à basse température. Les méthodes de préparation bien que différentes, ont en commun la faible température et la mobilité des atomes qui dans un cas se condensent depuis la phase vapeur et dans l' autre précipitent depuis la solution initiale. Il

s'agit dans les deux cas d'un dépôt d'atomes et non pas d'une cristallisation depuis le bain du mélange liquide comme dans le cas des alliages massifs préparés de façon classique.

L'analyse des multicouches a montré que 20 Å (10 plans atomiques) est la limite de stabilité du cobalt en phase cubique centrée. Cependant, parmi ces 20 Å, seuls 6 Å forment des plans continus purs, 5 Å se trouvent sous forme d'amas au milieu d'un alliage cubique centré, les 10 Å restants sont dans un alliage assez homogène ~ $Co_{75\%}Fe_{25\%}$.
Au delà de 20 Å, la phase dense hexagonale se développe au coeur des couches.

L'une des conclusions intéressantes de cette étude est que 25% de fer semble être une limite commune de la stabilité des alliages cubiques centrés aux divers systèmes cobalt/fer. Cependant, alors que dans les alliages massifs, cette limite correspond au début de l'apparition de la phase dense cubique faces centrées, dans les multicouches et les alliages co-déposés, pour des concentrations globales en fer inférieures à 25%, il apparaîtrait une ségrégation entre un alliage ou un composé défini CoFe cubique centré à 25% de fer et, cette fois-ci, du cobalt pur cubique centré (lacune de miscibilité "virtuelle" entre cobalt pur et un alliage riche en cobalt à 75~80%), phases toutes deux cubiques centrées. En dessous de 11%, dans nos conditions de préparation, la phase dense cubique faces centrées se forme. Cependant, rien n'interdit de supposer que dans des conditions de préparations différentes des nôtres, la limite soit repoussée jusqu'au cobalt cubique centré pur.

Une conclusion générale de cette étude du système cobalt/fer cubique centré sous toutes ses formes est que les interactions entre seconds et troisièmes voisins sont fortes. Elles sont exacerbées en surface par rapport au volume. Ce sont ces interactions qui sont responsables de la ségrégation en zones de cobalt cubique centré pratiquement pur aussi bien dans les alliages massifs que dans les systèmes déposés sous ultravide ou préparés à partir de solutions.

Les prolongements envisageables de cette étude sont multiples. Le premier est d'obtenir le composé à 25% de fer le plus ordonné possible, pour cela des recuits sont en cours. On peut également essayer d'optimiser les conditions de dépôts sous ultravide, notamment la température, pour stabiliser cette nouvelle phase.
Il serait ensuite souhaitable de caractériser par d'autres techniques que la RMN, ce composé ordonné. Le problème majeur pour les techniques de diffraction est le faible contraste entre cobalt et fer dû à leur faible différence de numéro atomique. Les essais de caractérisation par microscopie électronique n'ont pas jusqu'à présent été fructueux. La diffusion anomale semble être une des seules autres techniques qui permettrait de caractériser ce composé.

L'étude des propriétés magnétiques de ces alliages co-déposés serait également intéressante à corréler avec les structures observées. Par exemple, pour la phase ordonnée

constituée de lignes d'atomes de fer, on peut penser que des mesures de couple magnétique permettrait de montrer une anisotropie d'ordre 2 liée à la symétrie de ces lignes si l'on peut préparer cette phase sous forme monocristalline.

Nous avons vu dans le chapitre consacré aux multicouches que le cobalt croît de façon rugueuse sur le fer alors que cette rugosité est aplanie lorsque l'on re-dépose du fer. Il serait intéressant d'étudier le mécanisme de croissance de films ultra-minces de cobalt sur le fer et de fer sur le cobalt.

Enfin, il paraît intéressant d'essayer de reproduire plus fidèlement les conditions de dépôt des alliages en couches minces en modifiant le programme de simulation Monte Carlo. Une telle étude devrait confirmer que la mise en ordre se fait selon des critères d'énergie de surface.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

[Abr 61] A. Abragam, "Priciples of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, London (1961)

[Alp 93] E.A.M Van Alphen, H.A.M. de Gronkel, P.J.H. Bloemen, Van Steenbergen, W.J.M. de Jonge, J Magn Magn Matter vol 12, no 1-3 (1993) 77

[Alp 94] E.A.M Van Alphen, S.G.M Te Velthuis, H.A.M. de Gronkel, K. Kopinga, Phys. Rev. B vol 49 no 24 (1994) 17336

[Aka 90] H. Akai, M. Akai, S. Blügel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller, Progress of theoretical physics suppl 101, (1990), 11

B

[Bag 83] D. Bagayoko, A. Ziegle, J. Callaway, Phys. Rev. B 27 (1983) 7046.

[Bar 69] D.I. Bardos J. Appl. Phys 40 (1969) 1371

[Blo 55] A.L .Bloom, Phys Rev 98, no 4 (1955), 1105

[Boh 92] P. Boher, F. Giron, J.M. Ladouceur, E. Dartyge, F. Baudelet, C. Chappert, P. Veillet, K. Le Dang, J. Appl. Phys 71 4 (1992)1798

C

[Cad 94] M.C.C. Cadeville, Alloy Modeling and Design, p 309, Edited by G.M. Stocks and P.E.A. Turchi, The Minerals, Metals and Materials Society (1994)

[Chi 80] G.Y. Chin, J.H. Wernick, "Ferromagnetic Materials", E.P. Wohlfarth editor, North Holland (1980) vol 2

D

[Dan 75] E. Daniel, "Champs hyperfins dans les métaux et alliages", Ecole d'automne, Mont Sainte Odile, Université Louis Pasteur (1975).

[Dan 90] K. Le Dang, P. Veillet, H. He, F.J. Lamelas, C.H. Lee, R. Clarke, Phys. Rev B 41 (1990) 12902

[Dan 93] K. Le Dang, P. Veillet, C. Chappert, R.F.C. Farrow, R.F. Marks, D.Weller, Phys Rev B 48 (1993) 14023

[Dek 93a] J. Dekoster, E. Jedryka, C. Mény, G. Langouche, Europhys. Lett. 22 (1993) 433

[Dek 93b] J. Dekoster, E. Jedryka, C. Mény, G. Langouche, J. Magn. Magn. Mater.121 (1993) 69

[Dek 93c] J. Dekoster, thèse, Katholieke Universiteit Leuven (1993)

[Dor 94] J.L. Dormann, A. Malats i Riera, G. Pourroy, P. Poix, J. Jové, P. Renaudin Hyperfine Interactions 94 (1994), 1995

[Duc 91] F. Ducastelle "Order and phase stability in alloys" North Holland (1991)

[Dur 71] J. Durand, J. Physique 32 (1971), 823

[Dur 73] J. Durand, thèse d'état, 1973, Université Louis Pasteur, Strasbourg

E

[Ebe 90] H. Ebert, H. Winter, D.D. Johnson, F.J. Pinsk, J. Phys.: Condens. Matter 2 (1990) 443

[Ell 41] W.C. Ellis, E.S. Grenier, Trans. Am. Soc. Met. 29 (1941), 415

F

[Fin 87] A. Finel, F.Ducastelle, dans "Phase Transformatios in Solids" Materials Research Society Symposia Proceedings, vol 21 p 293, North Holland ed.

[Fin 87] A. Finel thèse d'état (1987) Université Pierre et Marie Curie (Paris)

[Ful 91] B. Fultz, Phys Rev B, vol 44, no 18 (1991) 9805

G

[Gau 90] F. Gautier "Metallic Multilayers" Material Science Forum, Vol 59-60, p 361 A. Chamberod, Trans. Tech. Publications

[Geo 93] J.M. George thèse de doctorat de l'Université de Paris Sud, Centre d'Orsay (1993)

[Gos 59] A.C. Gossard, A.M. Portis, Phys. Rev. Lett. Vol 3, no 4 (1959), 165

[Gro 91a] H.A.M. de Gronkel, J.A.M. Bienert, F.J.A. Den Broeder, W.J.M. de Jonge, J. Magn. Magn Matter 93 (1991) 457

[Gro 91b] H.A.M. de Gronkel, K. Kopinga, W.J.M. de Jonge, P. Panissod, J.Ph. Schillé, F.J.A. Den Broeder, Phys. Rev B 44 (1991), 1900

[Gro 93a] H.A.M. de Gronkel, PhD thesis, Eindhoven Technische Universiteit (1993)

[Gro 94] H.A.M. de Gronkel, P.J.H. Bloemen, E.A.M van Alphen, W.J.M. de Jonge, Phys. Rev B vol 49, no 169 (1994) 11327

[Gut 92] C.J. Guttierez, J.J. Krebs, G.A. Prinz, Apll. Phys. Lett 61 20(1992),2476

[Gut 92] C.J. Guttierez, G.A. Prinz, J.J. Krebs, M.E. Filipkowski, V.G. Harris, W.T. Ellam, J. Magn. Magn. Mater. 126, (1993), 232.

H

[Hah 50] E.L .Hahn, Phys Rev 80 (1950), 480

[Har 93] G.R. Harp, D. Weller, T.A. Rabedeau, R.F.C Farrow, M.F. Toney, Phys. Rev. Lett. 71, 15 (1993) 2493

[Hen 93] Y. Henry, C. Mény, A. Dinia, P. Panissod, Phys. Rev. B 47, (1993) 15037

[Hou 91] Ph. Houdy, P. Boher, F. Giron, F. Pierre J. Appl. Phys. 69, 8 (1991), 5667

I

[Idz 89] Y.U. Idzerda, W.T. Elam, B.T. Jonker, G.A. Prinz, Phys. Rev. Lett. 62, 21 (1989) 2480

[Idz 90] Y.U. Idzerda, B.T. Jonker, W.T. Elam, , G.A. Prinz, J. Vac. Sci. Technol A8, 3 (1990) 1572

[Idz 93] Y.U. Idzerda, C.J. Guttierez, L.H. Tjeng, H.J. Lin, G. Meigs, C.T. Chen, J. Magn. Magn. Mater.127 (1993) 109

[Ind 75] G. Inden, Z. Metalkde .66 (1975) 577

[Ind 77] G. Inden, Z. Metalkde 68 (1977) 529

[Ino 93] K. Inomata, Y. Saito, S. Hashimoto, J. Magn. Magn. Mater. 125 (1993) 350

J

[Jac 64] R.F. Jackson, R.G. Scurlock, D.B. Utton and T.H. Wilmshurst, Phys Lett, vol 11, no 3 (1964), 197

[Jan 79] J.F. Janak, Phys. Rev. B 20, 2206(1979)

[Jay 55] E.T. Jaynes, Phys Rev 98 no 4 (1955), 1099

K

[Kaw 76] M. Kawakami, J. Phys. Soc. Jpn 40 (1976), 56

[Kob 66] S. Kobayashi, K. Asayama, J. Itoh, J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 65

[Koi 61] Y. Koi, A. Tsujimura, T. Hihara, T. Kushida, J. Phys. Soc. Jpn. 16 (1961) 574

[Kub 82] O. Kubaschewski: "Iron Binary Phase Diagram", Springer, Berlin (1982), 27

L

[Lee 86] J.I. Lee, C.L. Fu, A.J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. 62,(1986), 93

[Li 89] H. Li, B.P. Tonner, Phys. Rev. B 40, 5 II (1989)10241

M

[Mal 93a] A. Malats i Riera, G. Pourroy, P. Poix, J. Magn. Magn. Mater.125 (1993), 125

[Mal 93b] A. Malats i Riera, G. Pourroy, P. Poix, J. Alloys and Compounds 202 (1993), 113

[Mal 93c] A. Malats i Riera, G. Pourroy, P. Poix, Material Science and Engineering A168 (1993), 245

[Mal 94a] A. Malats i Riera, thèse de doctorat de l'Université Louis. Pasteur, Strasbourg (1994)

[Mal 94b] A. Malats i Riera, G. Pourroy, P. Poix, J.Solid State Chem.108 (1994), 362

[Mal 94c] A. Malats i Riera, G. Pourroy, P. Poix, J. Magn. Magn. Mater. 134 (1994), 195.

[Mau 89a] M. Maurer, J.C. Ousset, , M. Piecuch, M.F. Ravet, J.P. Sanchez, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 151 (1989) 99

[Mar 95] M. Maret, M.C. Cadeville, W. Staiger, E.Beaurepaire, R. Poinsot, A. Herr, E-MRS 22-29 May 1995, Strasbourg

[Mau 89b] M. Maurer, J.C. Ousset, M.F. Ravet, M. Piecuch, Europhys. Lett. 9 (1989) 803

[Mén 93] C. Mény, E. Jedryka, P. Panissod, J. Phys: Condens. Matter 5, (1993), 1547

[Mén 94] C. Mény, thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (1994)

[Mim 66] W.B. Mims, Phys Rev 141, no 2 (1966), 499

[Mor 86] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, K. Schwartz, P. Mohn, J. Magn. Magn. Mater. 54-57 (1986), 655

[Mur 76] Y. Muraoka, M. Shiga, H. Yasuoka, Y. Nakamura, J. Phys Soc Jap, vol 40, no 2, (1976) 414

O

[Oye 77] J.A. Oyedele, M.F. Collins, Phys. Rev B, vol 16, no 7, (1977), 3208

P

[Pan 86] P. Panissod "Microscopic Methods in Metals", chap 12, Editor: U. Gonser, Springer Verlag Berlin Heildelberg (1986)

[Pan 91] P. Panissod, M. Wójcik, E. Jedryka, Proceedings of the NATO ASI on Supermagnets, Hard Magnetic Materials, Serie C vol 331, chap 13, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1991)

[Pes 87] D. Pescia et al. Phys. Rev. Lett. 58, (1987) 2126

[Pri 81] G.A. Prinz and J.J Krebs, Appl. Phys. Lett. 39, (1981) 397

[Pri 85a] G.A. Prinz, Phys. Rev. Lett. Vol 54 no 10 (1985),1051.

[Pri 85b] G.A. Prinz, E. Kisker, K.B. Hathaway, K. Schroeder, K.H. Walker, J. - Appl. Phys. 57 (1985) 3024.

[Pri 91] G.A. Prinz, J. Magn. Mat. 100 (1991) 469

[Por 60] A.M. Portis, A.C. Gossard, J. Appl. Phys. Vol 31, no 5(1960), 205S

R

[Rie 67] P.C. Riedi, R.R. Scurlock, Proc. R. Soc. 92 (1967), 117

[Rie 67] P.C. Riedi, R.R. Scurlock, T.H. Wilmshurts, J. Phys. C: Solid State Phys. 2 (1969) 259

[Rub 68] M. Rubinstein, Phys. Rev. Vol 172, no 2, (1968), 277

S

[Sch 91] F. Scheurer, B. Carrière, J.P. Deville, E. Beaurepaire, Surface Science Letters 245 (1991) L175

[Sch 92] F. Scheurer, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (1992)

[Sch 93] F. Scheurer, P. Ohresser, B. Carrière, J.P. Deville, R. Baudoing-Savois, Y. Gauthier, Surface Science 298(1993) 107

[Sli 80] C.P. Slichter, "Principle of Magnetic Resonance", Springer Verlag, Berlin, Heildelberg (1980)

[Sta 71] G. H. Stauss, Phys. Rev. B, vol 4, no 9 (1971), 3106

[Sta 74] G.H. Stauss, Phys. Rev. B 4 (1974), 3106

[Ste 67] M.B. Stearns, Phys. Rev vol 162, no 2 (1967), 496

[Sto 92] D. Stoeffler, thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur Strasbourg (1992)

[Str 71] G.H. Strauss and D.W. Forester, J. Appl Phys, vol 42, number 4, (1971) 1304

W

[Win 62] J.M. Winter, Journal de Physique et le Radium 23 (1962), 556

Y

[Yas 94] H. Yasuoka, A. Goto, Material Science and Engineering, Elsevier vol B 31, No 1-2

[Yal 91] K. Yaldram, K. Binder, J. Stat. Phys 62,1-2, (1991), 161

Z

[Zal 76] A.V. Zalesskij, I.S. Zheludev, At. En. Rev. 14 1 (1976), 133