



HAL
open science

Matériaux magnétiques en couches: Études des systèmes FePt et FeRh

Cheikh Birahim Ndao

► **To cite this version:**

Cheikh Birahim Ndao. Matériaux magnétiques en couches: Études des systèmes FePt et FeRh. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT: . tel-00598363v1

HAL Id: tel-00598363

<https://theses.hal.science/tel-00598363v1>

Submitted on 6 Jun 2011 (v1), last revised 20 Jun 2011 (v2)

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.

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique des matériaux et nanostructures**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

présentée par

Cheikh Birahim NDAO

Thèse dirigée par **Dominique GIVORD** et

co-encadrée par **Nora DEMPSEY**

préparée au sein de l'**Institut Néel CNRS-UDG**

dans le cadre de l'**École Doctorale de Physique**

Matériaux magnétiques en couches : Études des systèmes FePt et FeRh

Thèse soutenue le **11 avril 2011**,
devant le jury composé de :

M. Alain SCHUHL

Professeur à l'Université de Grenoble (Président du Jury)

Mme Véronique PIERRON-BOHNES

Directrice de Recherche CNRS, Strasbourg, (Rapporteur du Jury)

M. Massimo GHIDINI

Professeur à l'Université de Parme (Rapporteur du Jury)

M. Aboubaker-Chedikh BEYE

Professeur à l'Université de Cheikh Anta Diop, Dakar, (Membre du Jury)

Mme Nora DEMPSEY

Chargée de Recherches CNRS, Grenoble (Membre du Jury)

M. Dominique GIVORD

Directeur de Recherche CNRS, Grenoble (Membre du Jury)





Cette thèse a été effectuée à l'Institut NÉEL au sein du département Nanosciences dans l'équipe de Micro et NanoMagnétisme. Merci à Messieurs Joël CIBERT et Hervé COURTOIS les deux directeurs successifs de ce département pour l'accueil qu'ils m'ont accordé. Merci également à l'ensemble du personnel administratif, particulièrement à Mesdames Véronique FAUVEL, Louise INFUSO et Sabine GADAL.

Merci à Monsieur Dominique GIVORD pour avoir dirigé cette thèse jusqu'à son terme. Je le remercie pour sa confiance et pour m'avoir appris à toujours garder un regard critique sur mes propres résultats. Merci à Nora DEMPSEY qui a co-encadré cette thèse. Je la remercie pour sa rigueur et sa perspicacité ainsi que pour ses nombreux conseils qui ont toujours permis de relativiser les situations difficiles.

Une fois dans un colloque, une femme est venue me poser quelques questions difficiles, en me donnant en même temps des éléments de réponses qui ont complètement changé la vision que j'avais d'un problème. Cette femme c'était Madame Véronique PIERRON-BOHNES Directrice de Recherche à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. C'est un honneur et un privilège qu'elle me fait d'accepter d'être *rapporteuse* de ce travail. Merci à Monsieur Massimo GHIDINI, Enseignant-Chercheur au Department of Materials Science and Metallurgy de l'Université de Cambridge, pour avoir également accepté d'être rapporteur de ce travail. Ce manuscrit a grandement profité des remarques et commentaires avisés de ces deux rigoureux rapporteurs. Merci à Monsieur Aboubaker-Chedikh BEYE, Professeur au Département de Physique du Groupe de Physique du Solide et Sciences des Matériaux de l'Université CHEIKH ANTA DIOP, c'est un honneur qu'il me fait d'accepter d'être examinateur de ce travail. Je remercie Monsieur Alain Schuhl, Directeur de l'Institut Néel et Professeur à l'Université JOSEPH FOURIER, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse si riche en personnalités.

Merci à Messieurs Olivier GEOFFROY et Damien GIGNOUX qui m'ont accueilli au sein du Master Ingénierie des Systèmes Magnétiques et qui se sont toujours enquis de l'avancement de ce travail. Merci à Monsieur El-kebir HLIL, mon professeur de calculs de structures électroniques, pour sa gentillesse et sa disponibilité, je lui exprime ici toute ma gratitude. Merci à Monsieur Daniel FRUCHART, pour m'avoir expliqué avec une très grande pédagogie les caractéristiques des alliages de type Heusler. Merci à Nassira BOUDJADA pour avoir pris de son temps pour m'initier à l'analyse Rietveld. Merci à Frédéric DUMAS-BOUCHIAT pour sa sympathie et pour son aide précieuse pour les mesures TMP. Merci à Laurent RANNO pour nos très nombreuses discussions qui m'ont permis de profiter de sa grande culture scientifique. Merci à Salia CHERIFI, à Rose-Marie GALERA, à Olivier ISNARD, à Claire MAYER, à Pierre MOLHO, à Virginie SIMONET, à Jean-christophe TOUSSAINT, à

Yan VOGEL et à Wolfgang WERNSDORFER, ces autres chercheurs de l'Institut que je n'ai pas eu la chance de connaître d'avantage.

Merci à l'ensemble du personnel du pôle Ingénierie Expérimentale, à Didier DUFEU, à Eric EYRAUD, à Denis MAILLARD à Laurent DEL-REY. Merci de m'avoir fait confiance, notamment en me laissant avoir accès aux programmes sources des manips. Merci à David BARRAL qui, avec un sourire éclatant, est toujours prêt à rendre service. Merci à Luc ORTÉGA de m'avoir laissé carte blanche pour les manips X et pour m'avoir accordé un peu de son précieux temps de premier ministre. Merci à Philippe PLAIDOUX du pôle caractérisation pour son amitié et pour m'avoir fait confiance pour les mesures DSC. Merci à Cécile NÉMICHE de la repro pour sa gentillesse et pour les nombreuses fois où elle a accepté d'imprimer mes documents de dernière minute, sans elle la science n'avancerait pas.

Merci à Richard HEATTEL ITA au CNRS, à Franck BALESTRO Enseignant chercheur au CNRS, à Gilbert REYNE Directeur de Recherche au G2ELab, à Vitoria BARTHEM Enseignante Chercheur au Brésil. Merci pour votre amitié et votre soutien. Ce travail ce veut être à la hauteur de la confiance que vous avez témoignée à mon égard, je vous en suis très reconnaissant.

Spécial merci

À Anissa CHERIF avec qui j'ai partagé presque tout mon cursus universitaire, merci pour ta simplicité et ta vérité. Comme le dit un certain Hervé Lauwick : *“Un ami, c'est quelqu'un qui vous connaît bien et qui vous aime quand même.”*

À Shermilla MOSTHARSHEDI qui a fleuri mon année de DEA en Hyperfréquences à Paris-Est.

“Y'en a qui ont le cœur dehors. Et ne peuvent que l'offrir.

Le cœur tellement dehors, qu'ils sont tous à s'en servir.” Jacques BREL.

À mes ami(e)s qui m'ont accompagnés depuis mes premiers pas en France. À Amandine COLLADO, à Céline GARCIA, à Alexendra FOURIER, à Mélanie FRANÇOIS, à François AYMONIER, à Dorian GUETTA dit “the-Creature” qui a immortalisé la danse du pastèque, à Yannick et bien sûr à Samuel, à Jonathan et à Mouss. Ensemble vous avez constitué le puits sans fond où je continu à jeter les pierres d'achoppement que j'ai amassé durant mon parcours et particulièrement pendant cette thèse.

À mes frères d'armes, à Boubacar BANGOURA, à Abdoulaye BÂ, à Pape Abdoulaye LOUM. Merci de m'avoir rappelé que c'est l'ambition et non l'apitoiement sur son sort qui permet de triompher des écueils qui parsèment souvent la longue route des étudiants étrangers.

À ma grande sœur Yasmina DAHMANE. Merci pour ton attention, tes conseils et pour ta gentillesse.

À ma deuxième famille de la MJC Prémol, à Simone CHAPITEAU et à Blaindine SÉGROS. Qui ont respectivement remplacé ma mère et mes sœurs en France. Merci de m'avoir fait partager votre engagement pour les plus jeunes du village Olympique et d'ailleurs. Ce fut pour moi l'expérience la plus enrichissante que j'ai eu à vivre en France.

Et puis, sans nul pareil, il y'a en plus du soleil, le sourire de Gaëlle. Merci de m'avoir montré que les oasis qui peuplent ce désert ne sont pas toutes des mirages.

Il y'a un proverbe Africain qui dit : *“Si tout le monde te crache dessus, tu finis par être mouillé”*. Mais on ne reste mouillé qu'en surface. À la différence de l'encouragement et du soutien que j'ai eu de la part de mes parents, qui eux ont agi en profondeur pour revivifier la confiance en moi, d'où l'aboutissement de ce travail.

à ma famille.

“I don’t like honors. I’m appreciated for the work that I did, and for people who appreciate it, and I notice that other physicists use my work. I don’t need anything else. I don’t think there’s any sense to anything else. I don’t see that it makes any point that someone in the Swedish Academy decides that this work is noble enough to receive a prize. I’ve already got the prize. The prize is the pleasure of finding the thing out, the kick in the discovery, the observation that other people use it. Those are the real things. The honors are unreal to me. I don’t believe in honors. It bothers me, honors. Honors is epilepsies, honors is uniforms. My poppa brought me up this way. I can’t stand it, it hurts me. When I was in High School, one of the first honors I got was to be a member of the Arista, which is a group of kids who got good grades. Everybody wanted to be a member of the Arista. I discovered that what they did in their meetings was to sit around to discuss who else was worthy to join this wonderful group that we are. OK So we sat around trying to decide who would get to be allowed into this Arista. This kind of thing bothers me psychologically for one or another reason. I don’t understand myself. Honors, and from that day to this, always bothered me. I had trouble when I became a member of the National Academy of Science, and I had ultimately to resign. Because there was another organization, most of whose time was spent in choosing who was illustrious enough to be allowed to join us in our organization. Including such questions as : ‘we physicists have to stick together because there’s a very good chemist that they’re trying to get in and we haven’t got enough room...’. What’s the matter with chemists? The whole thing was rotten . Because the purpose was mostly to decide who could have this honor. OK? I don’t like honors.”

Richard Feynman

“The Pleasure Of Finding Things Out”

Table des matières

Introduction générale	1
I Le FePt : De la phase A1 à la phase L1₀	5
I.A Structures et ordre chimique du FePt	7
I.A.1 Diagramme de phase & Structures cristallines	7
I.A.2 Ordre chimique : le degré d'ordre	10
I.A.3 Ordre cristallographique	17
I.A.4 Ordre magnétique	22
I.B Magnétisme de l'alliage FePt	27
I.B.1 Origine microscopique de l'anisotropie	30
I.B.2 Notion de Coercivité	39
I.B.3 L'Ajout de Cu dans le système FePt	44
I.C Résultats expérimentaux et discussions	48
I.C.1 Influences de la concentration en Pt	49
I.C.2 Influences de l'ajout de Cu	71
I.C.3 Influences de la température de recuit	95
I.C.4 Influences de la température de dépôt	101
I.D Analyses des phénomènes observés	107
I.D.1 Détermination du champ d'anisotropie	107
I.D.2 Rôle du Cu dans le système FePt	116
I.D.3 Modélisation du pic d'Hopkinson	121
I.D.4 Nature de la transition de la phase désordonnée	127
II Le FeRh : De l'état AntiFerro à l'état Ferromagnétique	135
II.A Structures et ordre chimique du FeRh	138
II.A.1 Diagramme de phase	138
II.A.2 Structures cristallines	140
II.B Magnétisme de l'alliage FeRh	142
II.B.1 Études théoriques et expérimentales	142
II.B.2 Considérations thermodynamiques	148
II.C Résultats expérimentaux et discussions	150

II.C.1 Influences des traitements thermiques	150
II.C.2 Influences de la concentration en Rh	160
II.D Analyses des phénomènes observés	172
II.D.1 Évaluation de la variation d'entropie	172
II.D.2 Origine des comportements thermomagnétiques	176
III Vers une intégration dans les MEMS	183
III.A Étude des contraintes	185
III.A.1 Contraintes sur le système FePt	186
III.A.2 Contraintes sur le système FeRh	190
III.B Structuration par dépôts	192
III.B.1 Dépôts sur grilles	192
III.B.2 Dépôts sur substrats pré-gravés	194
III.C Structuration par irradiation laser	202
III.C.1 Principe de l'écriture magnétique	202
III.C.2 Applications à des couches de FePt	203
III.D Le Système Hybride FeRh/FePt	205
III.D.1 Caractérisations magnétiques	208
III.D.2 Caractérisations magnéto-optiques	212
Conclusion générale	217
Bibliographie	220
Annexes	253
A Élaboration du système FePt et du système FeRh	255
A.A La pulvérisation cathodique	256
A.A.1 Principes physiques	256
A.A.2 Description de l'enceinte de pulvérisation	257
A.A.3 Paramètres de dépôt	258
B Caractérisations structurales des deux systèmes	259
B.A Diffraction par rayons X	259
B.B Microscopie à Force Atomique	262
B.C Microscopie Électronique à Balayage	264
B.C.1 Principe de fonctionnement	264
B.C.2 La microanalyse X	266
B.D La Calorimétrie Différentielle à Balayage	267

C	Caractérisations magnétiques des deux systèmes	269
C.A	Le Magnétomètre à échantillon vibrant	270
C.B	Le Magnétomètre à extraction	271
C.C	Le Magnétomètre SQuID	272
D	Code Matlab : Aimantation d'un système polycristallin	275
E	Code Matlab : Courbe de première aimantation	279
F	Code Matlab : Pic d'Hopkinson (Modèle & Calcul)	281
G	Code Matlab : Nature d'une transition	287
H	Code Matlab : Calcul du degré d'ordre	289
I	Code Matlab : Variation d'entropie pour des iso-champs	295

Introduction générale

Les développements technologiques survenus à la fin des années 1970, dans l'industrie de la micro-électronique, ont révolutionné les domaines d'utilisation et d'application des capteurs et actionneurs. Avec l'avènement des Micro-Systèmes Electro-Mécaniques (MEMS : Micro Electro-Mechanical System) [1], de considérables gains en termes d'encombrement, de performances et de coûts ont été obtenus. Ces dispositifs, composés de structures complexes pouvant assurer plusieurs fonctions, bénéficient des avantages des procédés de fabrication micro-électronique de production en série de structures rigoureusement identiques. L'optimisation des performances de ces dispositifs passe par le choix et l'exploitation du type d'actionnement. Il existe plusieurs modes d'actionnement possibles. Les plus répandus sont de type : électrostatique, piézo-électrique, thermique, magnétique ou magnétostrictif. Bénéficiant de la relative facilité de mise en œuvre des outils qui le composent, l'actionnement électrostatique est de loin le plus utilisé. Les forces qui y sont mises en jeu sont d'origine coulombienne et deux surfaces planes séparées par un isolant suffisent pour réaliser l'actionnement. Comparativement à l'actionnement électrostatique, l'actionnement magnétique est peu utilisé au sein de micro-systèmes. Pourtant, à volume équivalent, les densités d'énergie qui peuvent être transformées au sein d'un système électromagnétique de taille macroscopique sont de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celles d'un système purement électrostatique. Certains auteurs ont argué que le mode d'actionnement magnétique ou électromagnétique perd de son efficacité aux petites dimensions. Busch-Vishniac [2] a montré que ces critiques n'étaient pas fondées. Comme dans les systèmes électrostatiques, les densités d'énergie, renormalisées à la masse des objets sur lesquels l'actionnement agit, augmentent de façon inversement proportionnelle à la diminution de taille. C'est plutôt l'actionnement électrostatique qui présente des inconvénients limitant les performances des dispositifs qui le mettent en œuvre. S'ajoutant aux faibles densités d'énergie mises en œuvre, les plus importants sont le caractère à courte distance des effets et la difficulté d'avoir une bi-stabilité de l'actionnement. A l'opposé, en utilisant l'actionnement magnétique, la bi-stabilité peut être obtenue assez facilement [3] avec des temps de commutation très brefs sur de plus grandes distances [4]. La compréhension de ces concepts a conduit divers auteurs à développer des micro-systèmes incorporant des matériaux magnétiques. Parmi les domaines d'applications où ce type d'actionnement a été mis à profit, il y a :

- les domaines de la transformation d'énergie avec l'utilisation de micro-moteurs qui peuvent atteindre des vitesses de 140.10^3 tours/min [5–7], de micro-générateurs pouvant fournir jusqu'à 16 W en puissance électrique [8–10], de micro-actionneurs bidirectionnels avec des forces de 1 mN [11–13] ...
- le domaine biomédical avec le développement de micro-valves où le contrôle d'un courant dans une micro-bobine permet une extrême précision sur le débit qui peut atteindre $900 \mu\text{l}/\text{min}$ [14–16], de micro-pompes qui, avec l'utilisation d'aimants composites, atteignent des débits de $400 \mu\text{l}/\text{min}$ [17–19] ...
- les domaines des technologies de l'information avec l'utilisation de réseaux de micro-miroirs pour dévier vers des multiplexeurs des signaux issus de fibres optiques [20–22], de micro-contacts RF adressables qui présentent des impédances d'entrée de l'ordre de l'ohm qui conviennent à des applications hyperfréquences [23–25], de micro-relais avec des vitesses de commutation dix fois plus importantes que les relais conventionnels [26–28].

Il demeure que les performances de micro-systèmes magnétiques ou électromagnétiques sont directement fonctions des propriétés magnétiques des aimants utilisés. Or, l'intégration d'aimants performants aux dimensions requises (typiquement de $1 \mu\text{m}$ à $100 \mu\text{m}$) n'est pas maîtrisée. Les aimants les plus performants connus sont à base de l'alliage $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Depuis leur découverte voici presque trente ans, ils ont trouvé des applications dans des domaines divers. D'abord utilisés dans les moteurs de commande des têtes de lecture/écriture des disques durs d'ordinateurs, ils trouvent aujourd'hui un nouveau débouché de grande importance au sein des moteurs et générateurs électriques des voitures hybrides. Des microsystèmes ont été fabriqués incorporant des micro-aimants NdFeB obtenus par découpe d'aimants massifs. Mais les propriétés magnétiques dures sont fortement dégradées lors de la découpe ce qui limite les performances des systèmes obtenus. Depuis 5 ans, le groupe Micro et NanoMagnétisme de l'Institut Néel a développé une activité fondée sur la préparation d'aimants en forme de couches déposées par pulvérisation cathodique. Des performances magnétiques exceptionnelles ont été obtenues qui ont ouvert la voie à des projets d'intégration au sein de MEMS ou dans des applications biologiques variées, pour l'attraction ou la répulsion de micro-particules, cellules, protéines, etc... Cependant les aimants NdFeB ont leurs propres limitations. La température de Curie est relativement basse (voir TAB. 1) entraînant une diminution des performances qui peut être rédhibitoire dès que la température dépasse 100°C . Le matériau est aussi fortement oxydable ce qui empêche son utilisation dans des atmosphères agressives. Dans les cas où ces limitations doivent être prises en compte, un alliage à base de Fe et Pt peut s'imposer comme matériau alternatif. Le composé équiatomique ordonné FePt L_{10} cristallise dans une structure quadratique très fortement anisotrope ($[6.6 - 10] \times 10^6 \text{ J}/\text{m}^3$). Ses propriétés magnétiques ont été étudiées de façon approfondies sur des couches d'épaisseur caractéristique de l'ordre de 100 nm avec une perspective d'application pour l'enregistrement magnétique. L'aimantation spontanée à température ambiante atteint $\mu_0 M_S = 1.4\text{T}$ et des champs coercitifs $\mu_0 H_C \approx 1\text{T}$ peuvent être

obtenus. La température de Curie est de 750K, si bien que le matériau peut être utilisé en tant qu'aimant jusqu'à des températures bien supérieures à la température ambiante. Enfin l'alliage résiste à des atmosphères agressives [29]. Le tableau 1 résume les valeurs de l'aimantation à saturation, du champ d'anisotropie, du produit énergétique maximum théorique et de la température de Curie des principaux aimants permanents à base de terres rares et de métaux de transition comparées à celles du FePt [30].

TABLE 1 – Comparaison des valeurs de l'aimantation à saturation ($\mu_0\mathbf{M}_S$), du champ d'anisotropie ($\mu_0\mathbf{H}_A$), du produit énergétique maximum théorique ($(\mathbf{BH})_{th,max}$) et de la température de Curie (\mathbf{T}_C) des principaux aimants permanents à base de terres rares et de métaux de transition comparées à celles du FePt [30].

Matériau	$\mu_0\mathbf{M}_S$ [T]	$\mu_0\mathbf{H}_A$ [T]	$(\mathbf{BH})_{th,max}$ [kJ/m ³]	\mathbf{T}_C [K]
Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.60	7.3	512	585
Sm ₂ Co ₁₇	1.25	7	326	1173
SmCo ₅	1	24 – 44	258	1000
FePt	1.43	11.6	407	750

Au-delà du présent travail, l'objectif de notre groupe est le développement de matériaux pour micro-systèmes magnétiques. Aussi, j'ai étudié les propriétés magnétiques de couches FePt d'épaisseurs comprises entre 50 nm et 10 μ m, préparées par pulvérisation cathodique.

Le chapitre I, consacré au système FePt, est divisé en quatre parties. Les propriétés structurales de ce système ainsi que la méthode de caractérisation du degré d'ordre sont présentées dans la première partie. La deuxième partie est consacrée à la description de modèles qui permettent de comprendre les propriétés magnétiques intrinsèques et extrinsèques de cet alliages. Dans cette partie, une analyse bibliographique est présentée discutant le rôle de la substitution d'atomes de cuivre au sein de l'alliage. Elle est justifiée par le fait que nous avons plus spécifiquement analysé cette substitution. Dans une troisième partie, nous présentons les principaux résultats obtenus. Nous y décrivons les influences de la concentration en Pt, de l'ajout du Cu ainsi que celles des divers traitements thermiques. La partie finale de ce chapitre est consacrée à l'analyse des phénomènes observés. Nous y présentons les résultats des analyses quantitatives concernant la détermination de l'anisotropie magnétique des couches, de l'origine du pic de Hopkinson, ainsi que d'une proposition d'analyse de la nature de la transition à la température de Curie des alliages désordonnés FePt.

Lorsque la dimension des micro-systèmes magnétiques diminue, l'actionnement électro-magnétique, qui nécessite l'utilisation de bobines, peut être concurrencé par d'autres types d'actionnements, mettant en jeu une modification des propriétés magnétiques d'un élément du micro-système. Le composé équiatomique FeRh est l'un des matériaux potentiellement intéressants pour ce type d'applications. Il présente en effet une transition antiferromagnétique-ferromagnétique au voisinage de la température ambiante. Sous forme de couches, les propriétés de ce matériau sont cependant mal connues et je me suis consacré à les déterminer dans la seconde partie de cette étude qui est l'objet du chapitre **II**. Comme le premier chapitre, ce deuxième chapitre est divisé en quatre parties. La première et la deuxième parties sont respectivement consacrées aux propriétés structurales et magnétiques de cet alliage, une analyse thermodynamique spécifique des transitions magnétiques du premier ordre y est également présentée. En troisième partie, nous présentons les principaux résultats obtenus sur ce système. Nous y décrivons les influences des traitements thermiques et de la concentration en Rh. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse des comportements thermomagnétiques observés.

Le troisième et dernier chapitre du manuscrit s'intéresse aux perspectives d'intégration de couches de types FePt et FeRh au sein de micro-systèmes. Une propriété originale est la possibilité d'utiliser la transition antiferromagnétique-ferromagnétique de FeRh pour canaliser ou non le flux magnétique créé par une couche de FePt. Un système bi-couche FePt-FeRh a été préparé et son comportement analysé sur la base de mesures magnétiques et d'observations magnéto-optiques utilisant un film de type MOIF (Magneto-Optical Indicator Film).

L'ensemble des outils expérimentaux utilisés dans le cadre de cette étude sont décrits de manière succincte en annexe. Ceux-ci concernent la préparation des couches (pulvérisation cathodique), leur analyse structurale (diffraction des rayons, calorimétrie à balayage, microscopie de type AFM et électronique) et leur analyse magnétique (magnétomètre à extraction et de type VSM et SQUID).

Chapitre I

Le FePt : De la phase A1 à la phase L1₀

Sommaire

I.A Structures et ordre chimique du FePt	7
I.A.1 Diagramme de phase & Structures cristallines	7
I.A.2 Ordre chimique : le degré d'ordre	10
I.A.3 Ordre cristallographique	17
I.A.4 Ordre magnétique	22
I.B Magnétisme de l'alliage FePt	27
I.B.1 Origine microscopique de l'anisotropie	30
I.B.2 Notion de Coercivité	39
I.B.3 L'ajout de Cu dans le système FePt	44
I.C Résultats expérimentaux et discussions	48
I.C.1 Influences de la concentration en Pt	49
I.C.2 Influences de l'ajout de Cu	71
I.C.3 Influences de la température de recuit	95
I.C.4 Influences de la température de dépôt	101
I.D Analyses des phénomènes observés	107
I.D.1 Détermination du champ d'anisotropie	107
I.D.2 Rôle du Cu dans le système FePt	116
I.D.3 Modélisation du pic d'Hopkinson	121
I.D.4 Nature de la transition de la phase désordonnée	127

Cela fait plus d'un siècle que des scientifiques se sont intéressés à l'étude de matériaux qui présentent une anisotropie des propriétés magnétiques. Dès 1896 Pierre Weiss [31] publiait les résultats de ses recherches sur l'anisotropie de l'aimantation de la magnétite cristallisée. Mais c'est seulement vers les années trente qu'un nombre considérable d'études [32–38] ont été consacrées à l'anisotropie magnétique, afin de comprendre l'origine de cette propriété physique intrinsèque au matériau et son lien avec la coercivité, qui est une propriété magnétique fonctionnelle essentielle aux matériaux magnétiques durs. Plus récemment, du fait du développement des techniques d'élaborations et de caractérisations de matériaux en couches, de tels types de matériaux ont suscité un regain d'intérêt pour des applications dans les secteurs du stockage de l'information [39–41] et de fabrication d'aimants permanents performants pour des dispositifs MEMS [42–44].

Parmi les alliages de la famille $\{Mn, Fe, Co\} \{Ni, Pd, Pt\}$, le FePt s'illustre par ses excellentes propriétés magnétiques et structurales. Cet alliage est ferromagnétique jusqu'à une température bien supérieure à la température ambiante ($T_C=480^\circ\text{C}$ [45]) avec une aimantation spontanée de l'ordre de 1.45 Teslas [46]. Dans sa phase cristallographiquement ordonnée, il présente une très forte anisotropie magnétocristalline de $[6.6 - 10] \times 10^6 \text{ J/m}^3$ [30] qui est de l'ordre de grandeur de celle obtenue dans les alliages R-M (R = terre rare - M = Fe,Co) les plus anisotropes. L'ensemble de ces propriétés le place parmi les matériaux magnétiques durs les plus performants. Seul le coût excessif du platine explique qu'il n'ait pas trouvé d'applications à ce jour. Cependant, dans les disques durs supports d'enregistrement, la quantité de matière en jeu est très faible si bien que le coût des matériaux ne joue pas un rôle important, c'est pourquoi le FePt est considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs pour le développement de supports d'enregistrement de haute densité. C'est ce qui explique le nombre important d'études qui se sont intéressées aux propriétés de cet alliage en couches ultra minces. Néanmoins, il reste qu'à l'heure actuelle très peu d'études ont été effectuées sur ce système en couches épaisses aux échelles requises pour les dispositifs MEMS.

L'objectif premier de notre étude a consisté à la préparation et à l'étude des propriétés de films épais de FePt. Dans ce chapitre, nous présentons dans une première partie les différentes phases qu'il est possible d'obtenir avec ce système, ainsi que leurs propriétés structurales et magnétiques. Dans une seconde partie nous présentons l'état des connaissances actuelles de l'origine physique de l'énergie d'anisotropie et discutons le lien, déjà mentionné, entre anisotropie et coercivité. Un sujet important, qui divise nombre d'auteurs, est la compréhension de l'influence de l'ajout du Cu dans le système FePt ; cette deuxième partie se termine par une présentation des importantes études sur le sujet. La troisième partie est consacrée aux principaux résultats obtenus au cours de cette étude. Nous y présentons et discutons des influences de la concentration en Pt ainsi que de l'ajout du Cu sur nos couches mais aussi des influences des traitements thermiques à savoir la température de recuit et la température de dépôt. La dernière partie est consacrée aux modèles développés pour interpréter les phénomènes observés.

I.A Structures et ordre chimique du FePt

I.A.1 Diagramme de phase & Structures cristallines

Le diagramme de phase du système FePt, à l'image de celui de l'alliage AuCu [47] pris comme référence, présente quatre phases d'alliages.

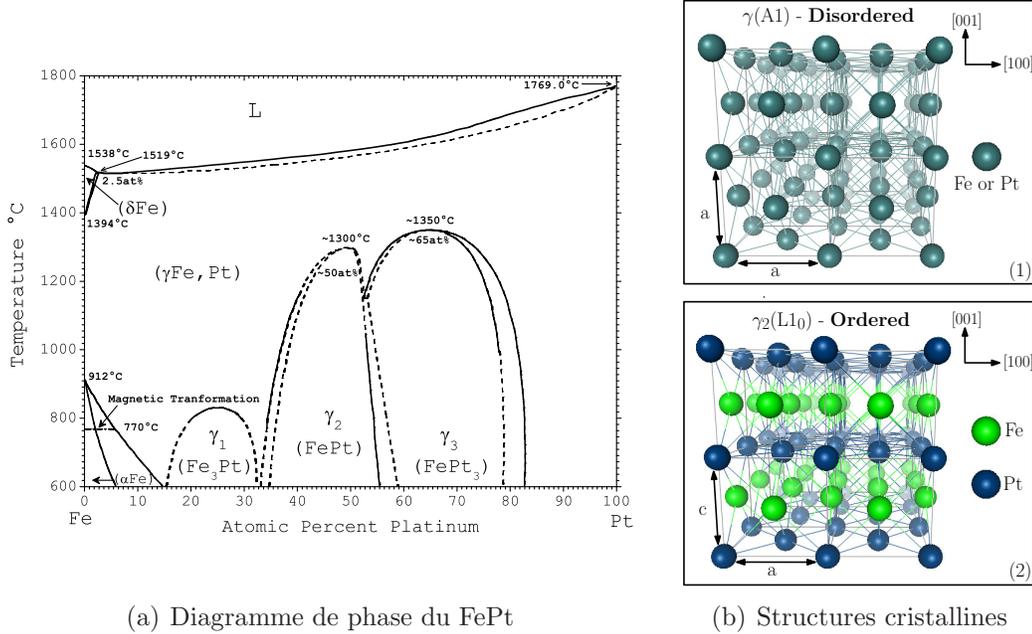


FIGURE I.1 – (a) Diagramme de phase du système FePt [48]. Les phases γ , γ_1 , γ_2 et γ_3 sont respectivement de types A1, L1₂, L1₀ et L1₂. (b)-(1) Structure cristalline de la phase désordonnée $\gamma(fcc)$, dans cette structure, tous les sites ont la même probabilité d'occupation par du Fe ou du Pt. (b)-(2) Structure cristalline de la phase ordonnée $\gamma(L1_0)$, cette structure est formée d'un empilement alterné de plans atomiques purs Fe et de Pt.

A haute température, le système FePt se présente sous sa phase γ qui s'étend sur toute la plage stœchiométrique. Cette phase, de structure cubique à faces centrées (fcc : face cubic centered) appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, est chimiquement désordonnée. La probabilité d'occupation d'un site du réseau cristallin par un des deux atomes est égale à la stœchiométrie de cet atome dans l'alliage. Seule une trempe rapide depuis une température à laquelle la phase γ est stable, permet de conserver le désordre, caractéristique de la phase γ , à la température ambiante. Dans la plupart des cas, on observe cependant la présence d'un ordre à courte distance qui participe à la cinétique de mise en ordre avec le traitement thermique [49]; des propriétés magnétiques locales telles que l'anisotropie magnétocristalline peuvent être fortement influencées [50].

Si au contraire, on opère un refroidissement lent, l'alliage initialement dans la phase γ peut évoluer vers l'une des trois phases distinctes γ_1 , γ_2 et γ_3 , autour des stœchiométries respectives Fe₃Pt, FePt et FePt₃. Dans l'état ordonné (FIG. I.2) les phases γ_1 et γ_3 cristallisent dans une structure de type L1₂ qui appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, où les atomes de Fe (resp. Pt) de la phase γ_1 (resp. γ_3) occupent les sites $(3c)$ $[(0;1/2;1/2) (1/2;1/2;0) (1/2;1/2;0)]$ et les atomes de Pt (resp. Fe) occupent les sites $(1a)$ $[(0;0;0)]$. A la différence des phases γ_1 et γ_3 , la mise en ordre qui conduit à la phase γ_2 est associée à une perte de la symétrie cubique de la structure cristallographique, qui évolue vers une structure quadratique de type L1₀ appartenant au groupe d'espace $P\frac{4}{m}mm$. Les atomes de Fe occupent les sites $(1a)(1c)$ $[(0;0;0)][(1/2;1/2;0)]$, et les atomes de Pt occupent les sites $(2e)$ $[(0;1/2;1/2) (1/2;0;1/2)]$. Ceci confère à cette structure un empilement alterné de plans atomiques ne contenant que du Pt et du Fe le long de l'axe quadratique communément noté *axe c*.

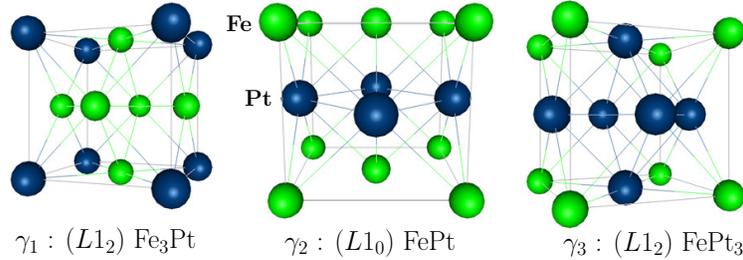


FIGURE I.2 – Illustration des structures cristallines des phases ordonnées γ_1 , γ_2 , γ_3 .

Cette définition de l'occupation des sites pour la structure L1₀ reste vraie si l'on inverse les positions des atomes de Fe et de Pt. En fait la mise en ordre, qui correspond au passage de la structure fcc à la structure L1₀, se traduit par une brisure des symétries de translation qui entraîne une équiprobabilité pour l'encrage d'un des atomes de la structure L1₀ sur les sites $(4a)$ ou $(4b)$ de la structure fcc de départ. Peuvent donc coexister au sein d'un même grain, deux domaines ordonnés de même variant (voir ci-dessous) décalés d'un plan atomique. Ce phénomène, illustré sur la figure I.3, est expérimentalement mis en évidence en utilisant des techniques d'imagerie de microscopie électronique en champ sombre [51]. On parle alors de domaines d'antiphase et la frontière qui sépare ces domaines est appelée paroi d'antiphase. Alors que ces domaines jouent un rôle important au niveau du magnétisme de l'alliage [52–54], Warren [55] démontre, qu'au niveau structural, leur présence n'affecte pas l'intensité intégrée obtenue lors d'une expérience de diffraction. Seules l'amplitude et la forme des pics sont affectées du fait de l'opposition de phase des signaux issus des deux domaines d'antiphase.

Un autre effet associé au passage de l'état désordonné à l'état ordonné de la phase γ_2 , est la brisure de la symétrie de rotation de la structure fcc, qui voit ses trois axes de symétrie d'ordre quatre se réduire à un seul après transformation

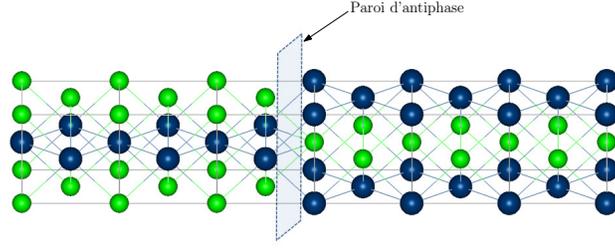


FIGURE I.3 – Illustration de deux domaines d’antiphase et de la paroi d’antiphase qui les sépare. A gauche de la paroi, l’encrage du Fe s’est effectué sur les sites (4a) de la structure fcc de départ et, à droite de la paroi, cet encrage s’est effectué sur les sites (4b).

en une structure $L1_0$. L’orientation de cet axe unique peut donc prendre une des directions quelconques $\langle 100 \rangle$ de la structure fcc de départ. De ce fait, qu’il existe au total trois *variants* possibles pour la structure $L1_0$, chaque variant pouvant lui-même contenir deux domaines d’antiphase. La figure I.4 donne une illustration des différentes configurations possibles de l’orientation de ces variants.

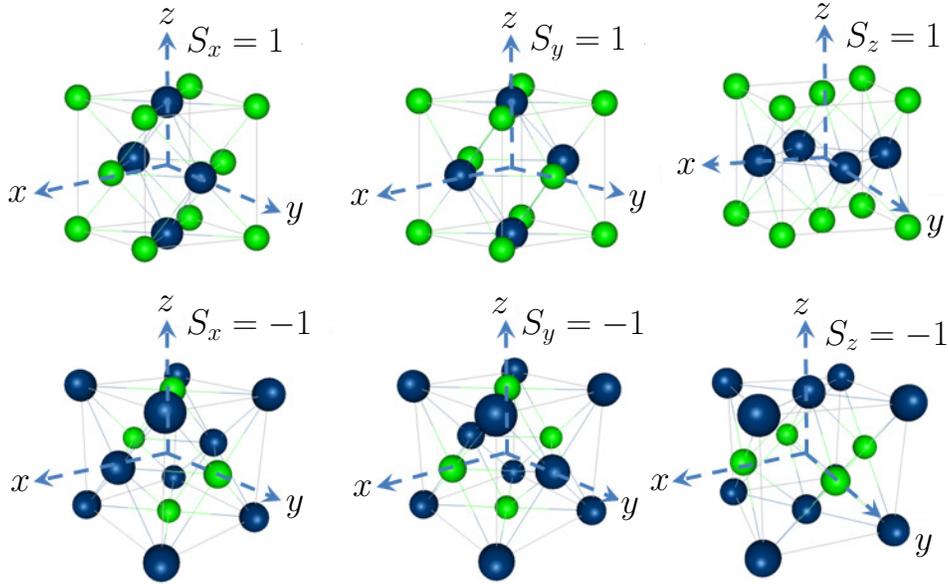


FIGURE I.4 – Illustration des différentes configurations de l’orientation des variants, et définition du paramètre d’ordre S_α correspondant, suivant la direction α .

I.A.2 Ordre chimique : le degré d'ordre

Lors d'un traitement thermique approprié, la mise en ordre, caractérisant le passage de la phase γ à la phase γ_2 , s'effectue de manière progressive. Il convient d'évaluer le degré d'ordre du composé après les différentes étapes de son élaboration.

Pour plus de clarté dans cette discussion, nous introduisons dès à présent les diffractogrammes (FIG. I.5) d'un même échantillon de FePt dans l'état désordonné, obtenu dans l'état brut de dépôt sans traitements, et dans l'état (partiellement) ordonné après un traitement thermique sous vide. Une description détaillée de l'obtention de ces spectres est donnée en annexe B.A.

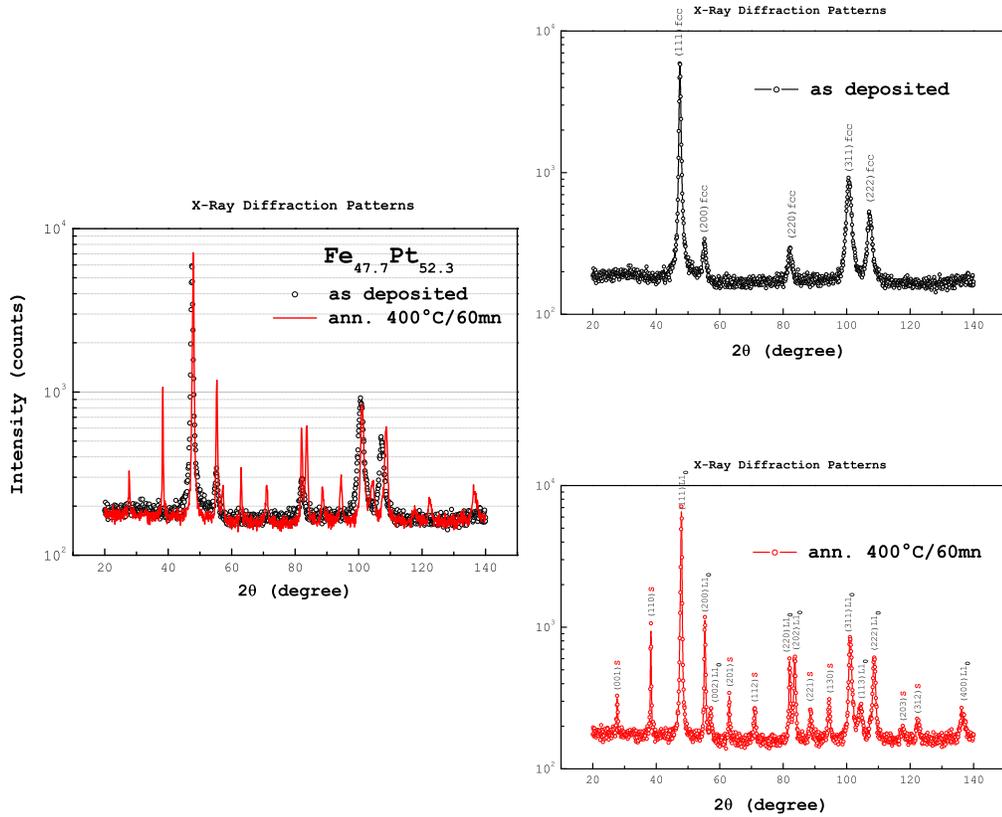


FIGURE I.5 – Spectres de diffraction d'un échantillon de $\text{Fe}_{47.7}\text{Pt}_{52.3}$ dans l'état brut (sans traitement) où seuls subsistent les pics de diffraction X dits 'fondamentaux'— identifiés dans l'espace réciproque par les indices (hkl) qui appartiennent à la structure fcc — et dans l'état après un traitement à 400°C pendant 60min sous vide où apparaissent, en plus des raies 'fondamentales', des raies dites de 'surstructure' (identifiées par l'indice S) qui sont propres à la structure L1_0 .

Sur ces spectres, on note la présence de raies dites ‘fondamentales’ qui sont présentes dans les deux états. La comparaison des diagrammes dans l’état brut et dans l’état après recuit révèle un dédoublement, un amincissement et un décalage des pics qui augmente avec l’indice ℓ des plans $(hk\ell)$. L’origine de ces modifications est discutée un peu plus en détail au paragraphe I.C.3. Dans le seul cas de l’échantillon recuit à 400°C pendant 60min, on note la présence de raies dites de ‘surstructure’ (identifiées par la lettre S sur le graphique). La présence de ces raies est la preuve de la mise en ordre par arrangement des atomes de Fe et de Pt en plans successifs. Pour ces raies de diffraction, comme cela est illustré sur la figure I.6, du fait de la différence des facteurs de diffusion du Fe et du Pt, les ondes diffusées par les atomes de Fe sont en phase entre elles et en opposition de phase avec celles diffusées par les atomes de Pt. A contrario, si les atomes de Fe et de Pt sont aléatoirement répartis sur les nœuds du réseau, chaque atome donne lieu à une onde diffusée dont l’amplitude est la moyenne de celle des atomes de Fe et de Pt. Ce qui se traduit, au niveau de la détection, par une extinction de l’onde diffractée du fait des interférences destructives entre les ondes diffusées par chaque plan.

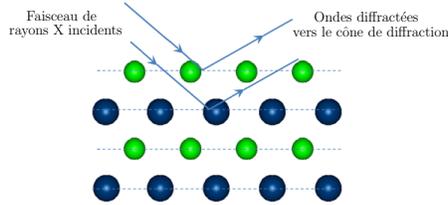


FIGURE I.6 – Origine des raies de surstructure dans une structure de type $L1_0$ lors d’une expérience de diffraction de rayons X

Les intensités des pics de ‘surstructure’ comparées à celles des pics ‘fondamentaux’ permettent en principe d’évaluer le degré d’ordre. Celui-ci est représenté par le paramètre d’ordre défini dans le paragraphe suivant.

I.A.2.a Le paramètre d’ordre

Nous reprenons ici les notations et définitions introduites historiquement par Nix et Shockley [56]. Ces auteurs utilisent les paramètres r_{Fe} , r_{Pt} , w_{Fe} et w_{Pt} , où r_{Fe} représente la fraction des sites du Fe occupés par des atomes de Fe (r pour right) et w_{Fe} représente la fraction des sites du Fe occupés par des atomes de Pt (w pour wrong) — r_{Pt} et w_{Pt} ont des définitions similaires. Pour un variant donné (FIG. I.4), le paramètre d’ordre est alors défini par :

$$S = \mathbf{r}_{Fe} + \mathbf{r}_{Pt} - 1 = \mathbf{r}_{Fe(Pt)} - \mathbf{w}_{Pt(Fe)} \quad (\text{I.1})$$

En remarquant que la fraction des sites occupés par chaque type d’atomes est égale à la fraction des atomes de cette espèce, le paramètre d’ordre peut être relié à la

stœchiométrie de l'alliage par :

$$S = \frac{\mathbf{r}_{Fe(Pt)} - \mathbf{x}_{Fe(Pt)}}{\mathbf{y}_{Pt(Fe)}} \quad (\text{I.2})$$

où x_{Fe} désigne la fraction atomique de Fe dans l'alliage et y_{Pt} représente la fraction des sites occupés par les atomes de Pt. Cette relation montre que le paramètre d'ordre ne peut atteindre la valeur 1 (ordre total) que dans le cas d'une composition équiatomique. Pour une stœchiométrie quelconque, la valeur maximale¹ du paramètre d'ordre est [58] :

$$S_{max} = 1 - 2\Delta x \quad (\text{I.3})$$

où Δx désigne l'écart de la composition, en fraction atomique, par rapport à la stœchiométrie équiatomique. Pour l'échantillon dont les diffractogrammes sont présentés sur la figure I.5 l'ordre maximum atteignable est $S_{max} = 1 - 2 \times 0.023 = 0.954$.

Le paramètre d'ordre ainsi défini, relatif à l'occupation des sites par les deux types d'atomes, est représentatif de l'ordre à longue distance. Il existe un autre paramètre d'ordre, qui est relatif à la nature des voisins des atomes de chaque espèce, c'est le paramètre d'ordre à courte distance noté σ . Une description générale² de la caractérisation de ce paramètre, proposée par Bethe [59] puis par Nix et Shockley [56], peut être formulée par :

$$\sigma = \frac{q - q_{random}}{q_{max} - q_{random}} \quad (\text{I.4})$$

où q désigne la fraction d'atomes de nature différente ($q = \frac{Q_{Fe,Pt}}{Q}$ avec Q le nombre total de paires d'atomes³ premiers voisins) et où q_{max} et q_{random} désignent respectivement les fractions de paires d'atomes dans les cas ordonné et désordonné.

Sur la figure I.7 sont données les valeurs des paramètres d'ordre à longue et à courte distance pour différentes configurations du positionnement des atomes.

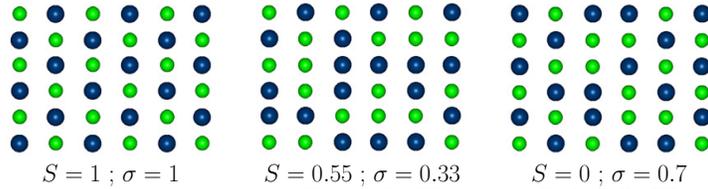


FIGURE I.7 – Illustration de différents degrés d'ordre avec les paramètres d'ordre à longue distance et à courte distance correspondants.

1. D'après Cebollada et al. [57], la présence des variants ne limitent pas la valeur de S.
 2. Dans le cas particulier des structures de type CuAu, Warren [55] propose une description détaillée de la caractérisation de ce paramètre d'ordre à courte distance.
 3. $Q = \frac{zN}{2}$ avec z et N désignant respectivement le nombre total de proches voisins entourant chaque atome et le nombre total d'atomes dans l'alliage.

I.A.2.b Caractérisation du degré d'ordre à longue distance

Le degré d'ordre peut être déterminé en évaluant les paramètres r_{Fe} , r_{Pt} , w_{Fe} et w_{Pt} (EQ. I.1) grâce à l'utilisation de programmes de calcul basés sur la méthode d'analyse Rietveld [60, 61] (tel que le programme *Fullprof*) qui permettent l'affinement de structures cristallines par simulation de diffractogrammes à partir de modèles cristallographiques. Mais cette approche est parfois difficile à mettre en œuvre. Une autre méthode de caractérisation du degré d'ordre est la méthode directe par comparaison des intensités intégrées des pics de surstructure (I_{Srt}) par rapport à celles des pics fondamentaux (I_{Fnd}), comme proposé par Warren [55]. En prenant en compte les principaux termes correctifs à apporter au signal brut, qui sont dûs aux conditions de mesure et à l'aspect géométrique de l'expérience, ces intensités de diffraction intégrées peuvent se mettre sous la forme :

$$I_{\Phi;Srt;Fnd} = K m L P (F\bar{F})_{\Phi} \quad (I.5)$$

Dans cette expression :

- K désigne un coefficient de proportionnalité qui dépend des conditions d'expérience et est le même dans toutes les directions (voir annexe B.A).
- m désigne la multiplicité du pic, il permet de prendre en compte les réflexions multiples issues de plans équivalents, d'indices différents, appartenant à une même famille.
- L désigne le facteur de Lorentz. Il traduit le fait que le temps de réflexion (correspondant au temps pendant lequel le volume de réflexion⁴ coupe la sphère d'Ewald) varie avec l'angle θ de réflexion pour une vitesse de balayage angulaire du faisceau incident donnée [62]. Pour une assemblée de cristallites aléatoirement orientés, ce qui est le cas pour nos couches, ce facteur est égal à : $L = \frac{1}{\sin(\theta)\sin(2\theta)}$
- P désigne le facteur de polarisation. Il traduit l'atténuation de l'intensité diffractée du fait de la polarisation du faisceau incident de rayons X (non polarisé) après réflexion sur l'échantillon. Il est donné par : $P = \frac{1+\cos^2(2\theta)}{2}$. Cependant la présence d'un monochromateur, juste après le tube à rayon X (voir FIG. B.1), introduit une autre polarisation du faisceau incident. En notant α l'angle de réflexion sur le cristal de graphite utilisé comme monochromateur dans nos mesures⁵, le facteur de polarisation devient égal à [63] : $P = \frac{1+\cos^2(2\alpha)\cos^2(2\theta)}{1+\cos^2(2\alpha)}$
- F désigne le facteur de structure. A l'échelle de la maille, l'intensité diffractée est la somme des ondes diffusées par chacun des atomes de la maille. Le facteur de structure traduit dans quelle mesure les interférences de ces ondes influent sur l'intensité diffractée.

4. Volume fini, associé aux nœuds du réseau réciproque

5. Plan diffractant (0002) - $2\alpha = 30.732^\circ$ - HOPG mozaïque $0,4 \pm 0,1$

Le facteur de structure est défini par :

$$\vec{F} = \sum_j \mathbf{f}_j e^{i2\pi \vec{K} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{I.6})$$

où \vec{K} désigne le vecteur de diffusion dans l'espace réciproque défini par l'angle de réflexion θ , \vec{r}_j désigne les coordonnées réduites de l'espèce j dans la maille et \mathbf{f}_j est un facteur qui prend en compte le facteur de diffusion atomique et le facteur de Debye Waller. Il est défini par :

$$\mathbf{f}_j = \left[\underbrace{f_j^0(\theta, \lambda) + \Delta f_j'(\lambda)}_{f_j} + i \underbrace{\Delta f_j''(\lambda)}_{\Delta_j} \right] e^{-M_j}$$

Le terme $f_j^0(\theta, \lambda)$ de cette expression est le facteur de diffusion. Il traduit l'interaction des photons du faisceau incident avec les électrons de l'espèce atomique j . Il est fonction du module du vecteur de diffusion ($\frac{\sin \theta}{\lambda}$) et est égal au numéro atomique de l'espèce j en $\theta = 0$. Pour son évaluation, nous avons utilisé l'équation de Cromer et Mann [64] donnée par ⁶ :

$$f_j^0(\theta, \lambda) = \sum_{i=1}^4 \alpha_{i,j} e^{-\beta_{i,j} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} + \gamma_j$$

Les termes $\Delta f_j'(\lambda)$ et $\Delta f_j''(\lambda)$, dits termes de diffusion de dispersion, sont des termes de correction à apporter au facteur de diffusion. Ils sont listés dans les tables internationales de cristallographie [65]⁷.

Le terme e^{-M_j} est le facteur de Debye-Waller [63, 67]. Il traduit l'atténuation exponentielle du facteur de diffusion, qui est une conséquence de la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre, du fait d'une température de mesure toujours supérieure à 0K. Ce facteur est défini par [55, 68] :

$$e^{-M_j} = e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \text{ avec } B_j = \left(\frac{6h}{m_j k_B} \right) \frac{T}{\Theta_K^2} \left[\varphi \left(\frac{\Theta_K}{T} \right) + \frac{\Theta_K}{4T} \right]$$

avec Θ_K la température de Debye, h la constante de Plank, m_j la masse de l'espèce j , k_B la constante de Boltzmann, T la température de mesure et φ l'intégrale de Debye⁸ [69].

6. Les coefficients $\alpha_{i,j}$, $\beta_{i,j}$ et γ_j ont été calculés et tabulés pour chaque j dans [64].

7. Dans [66] $\Delta f_j'(\lambda)$ et $\Delta f_j''(\lambda)$ sont aussi fonction du module du vecteur de diffusion.

8. Définie par : $\varphi \left(\frac{\Theta_K}{T} \right) = \left(\frac{T}{\Theta_K} \right)^2 \int_0^{\Theta_K/T} \left(\frac{1}{e^z - 1} + \frac{1}{2} \right) z dz$.

Avec ces précisions et notations, le produit du facteur de structure avec son expression conjuguée, contenu dans l'équation I.5, peut être formulé pour les deux types de raies (*Srt* pour surstructure et *Fnd* pour fondamentale) par :

$$(F\bar{F})_{\Phi=Srt,Fnd} = A_{\Phi} \left[(\xi_{Pt} f_{Pt} e^{-M_{Pt}} \mp \xi_{Fe} f_{Fe} e^{-M_{Fe}})^2 + (\xi_{Pt} \Delta_{Pt} e^{-M_{Pt}} \mp \xi_{Fe} \Delta_{Fe} e^{-M_{Fe}})^2 \right] \quad (I.7)$$

avec pour :

- Φ = pics de surstructure : $A_{\Phi} = S^2$ et $\xi_{Pt} = \xi_{Fe} = 1$
- Φ = pics fondamentaux : $A_{\Phi} = 16$, $\xi_{Pt} = x_{Pt}$ et $\xi_{Fe} = x_{Fe}$

En posant $M_{Fe,Pt} = M \pm \epsilon$, avec $\begin{cases} M = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \\ \epsilon = b \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \end{cases}$ il vient que⁹ :

$$(F\bar{F})_{\Phi} = A_{\Phi} e^{-M} \left[(\xi_{Pt} f_{Pt} \mp \xi_{Fe} f_{Fe})^2 + (\xi_{Pt} \Delta_{Pt} \mp \xi_{Fe} \Delta_{Fe})^2 \right] (1 + 2\eta_{\Phi} \epsilon)$$

$$\text{avec } \eta_{\Phi} = \frac{\xi_{Pt}^2 (f_{Pt}^2 + \Delta_{Pt}^2) - \xi_{Fe}^2 (f_{Fe}^2 + \Delta_{Fe}^2)}{(\xi_{Pt} f_{Pt} \mp \xi_{Fe} f_{Fe})^2 + (\xi_{Pt} \Delta_{Pt} \mp \xi_{Fe} \Delta_{Fe})^2}$$

Pour les raies fondamentales, ce paramètre η_{Φ} est relativement faible, ce n'est cependant pas le cas pour les raies de surstructure. Mais, pour ces dernières, en choisissant les pics se trouvant à bas angles, ce paramètre est suffisamment faible pour admettre que :

$$1 + 2\eta_{\Phi} \epsilon = \exp(2\eta_{\Phi} \epsilon) \quad (I.8)$$

Avec cette hypothèse, il vient que :

$$(F\bar{F})_{\Phi} = A_{\Phi} \left[(\xi_{Pt} f_{Pt} \mp \xi_{Fe} f_{Fe})^2 + (\xi_{Pt} \Delta_{Pt} \mp \xi_{Fe} \Delta_{Fe})^2 \right] e^{-2(M-\eta_{\Phi} \epsilon)} \quad (I.9)$$

D'où, d'après l'équation I.5 :

$$A_{\Phi} K e^{-2(M-\eta_{\Phi} \epsilon)} = \frac{I_{\Phi}}{m L P \left[(\xi_{Pt} f_{Pt} \mp \xi_{Fe} f_{Fe})^2 + (\xi_{Pt} \Delta_{Pt} \mp \xi_{Fe} \Delta_{Fe})^2 \right]}$$

c'est-à-dire que :

$$\ln(A_{\Phi}) + \ln(K) - 2(B - \eta_{\Phi} b) \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \ln \left\{ \frac{I_{\Phi}}{m L P \left[(\xi_{Pt} f_{Pt} \mp \xi_{Fe} f_{Fe})^2 + (\xi_{Pt} \Delta_{Pt} \mp \xi_{Fe} \Delta_{Fe})^2 \right]} \right\} \quad (I.10)$$

9. Pour ϵ petit, $[\alpha e^{-(M+\epsilon)} + \beta e^{-(M-\epsilon)}]^2 = e^{(-2M)} [(\alpha + \beta)^2 + 2\epsilon(\beta^2 - \alpha^2)]$

Compte-tenu de la valeur de A_{Φ} pour les raies de surstructure et fondamentales et de l'approximation de l'équation I.8, le calcul de l'expression de droite de cette dernière équation et sa dépendance avec le carré du module du vecteur de diffusion, devraient donner pour les deux types de raies, conformément à l'expression de gauche, deux droites dont la différence des ordonnées à l'origine fournit directement le paramètre d'ordre S et dont les pentes respectives permettent de remonter au facteur de Debye-Waller.

Le calcul a été effectué sur le spectre de diffraction présenté précédemment sur la figure I.5, qui a été obtenu après un traitement thermique à 400°C pendant 60min. En choisissant pour l'exemple l'ensemble des deux types de raies et en effectuant une interpolation linéaire de l'évolution de l'ensemble¹⁰ des points des intensités corrigées en fonction du carré du module du vecteur de diffusion (FIG. I.8), le paramètre d'ordre a été évalué à $S=0.7$.

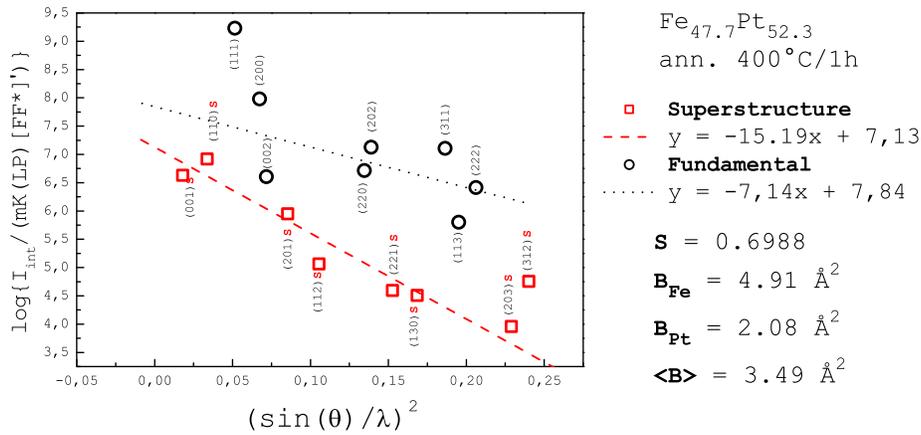


FIGURE I.8 – Caractérisation du degré d'ordre après correction des facteurs géométriques et expérimentaux des pics fondamentaux et de surstructure de l'échantillon de Fe_{47.7}Pt_{52.3} après un traitement thermique à 400°C pendant 60min.

Les pentes résultant des interpolations linéaires des intensités des séries de pics, montrent que le désordre lié à l'agitation thermique conduit à une atténuation de l'intensité des pics de Bragg, avec l'angle de diffraction et que cette atténuation est plus importante pour les raies de surstructures. L'origine physique de ce résultat est dans la compréhension de la signification physique du paramètre η_{Φ} .

En effet, d'après l'équation I.10, la pente plus importante pour les raies de surstructure implique que $\eta_{Srt} > \eta_{Fnd}$ ($b < 0$). D'après la formulation mathématique de η_{Φ} , ce résultat est une conséquence des interférences destructives et constructives

10. La grande différence entre les aires des différents pics introduit de fortes disparités entre les points. Pour s'en affranchir, la surface de chaque pics est normalisées par rapport à son hauteur (Code Matlab en annexe H).

(signe \mp) des ondes diffusées par les électrons des atomes de Pt et de Fe, après interaction avec les photons X incidents, respectivement pour les conditions de diffraction à l'origine des raies de surstructure et fondamentales. En mesurant les pentes des deux droites (données par $2(B - \eta_{\Phi} b)$) et en calculant le paramètre de Debye-Waller des deux éléments en utilisant l'expression donnée par [55] :

$$B_{Fe,Pt} = \frac{1}{\eta_{Str} - \eta_{Fnd}} [(\eta_{Str} \pm 1)(B - \eta_{Fnd} b) - (\eta_{Fnd} \pm 1)(B - \eta_{Str} b)] \quad (I.11)$$

on trouve un paramètre de Debye Waller moyen¹¹ de $\langle B \rangle = 3.49 \text{ \AA}^2$. Ce paramètre représente le paramètre de Debye total. Celui-ci est la somme de la contribution dynamique liée à l'agitation thermique et d'une contribution statique indépendante de la température, liée aux défauts de positionnement des atomes par rapport aux positions idéales de la structure cristallographique [78].

I.A.3 Ordre cristallographique

I.A.3.a L'Ordre effectif

Lors du processus de traitement thermique, la mise en ordre s'effectue de manière progressive par nucléation et croissance de la phase γ_2 sur le réseau cubique désordonné formé par la phase A1. Il peut donc coexister, au sein de l'échantillon, des grains homogènes partiellement ou complètement ordonnés et des grains inhomogènes désordonnés de microstructures différentes. Pour pouvoir prendre en compte ce phénomène, il est essentiel d'évaluer la fraction volumique de phase γ_2 transformée. La figure I.9 illustre le diagramme TTT (Time Temperature Transformation) qui permet d'accéder à cette information. Ce diagramme, proposé par Berry et Barmak [79], montre la proportion de phase ordonnée transformée en fonction de la température et du temps de recuit pour deux couches minces de FePt de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Nous reviendrons sur ce résultat, mais nous pouvons dès à présent remarquer le rôle très important de la concentration en Pt sur la fraction volumique transformée après divers traitements thermiques. En effet, on constate qu'il faut une durée de $3\frac{1}{2}$ jours pour transformer 95% de phase ordonnée à une température de 300°C pour un échantillon présentant 52.5% de Pt, alors qu'il faut seulement 17 min pour transformer le même volume à cette même température pour un échantillon présentant 45.6% de Pt.

Pour obtenir le diagramme TTT, les auteurs ont utilisé le modèle de Michaelson et Dahms [80] basé sur la méthode JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) [81] pour calculer la fraction volumique f_v de phase ordonnée en fonction du temps de recuit pour différentes températures. L'analyse Rietveld permet aussi

11. Ce résultat est similaire à ceux obtenus sur des couches de FePd [50] et de CoPt [70]. Les valeurs trouvées dans la littérature, pour le FePt, sont soit obtenues en fixant M_{Fe} et M_{Pt} [71–74] soit en prenant directement les paramètres de Debye expérimentaux [74–76]. Cependant, d'après Sato et Hirotsu [77], S ne varie que de 3.6% si B varie de 30%.

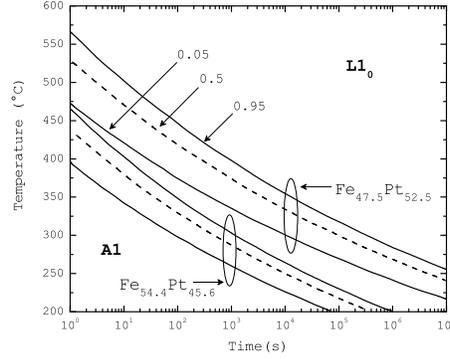


FIGURE I.9 – Diagramme TTT [79] donnant la fraction volumique de phase ordonnée en fonction de la température et du temps de recuit pour deux concentrations de Pt

d'évaluer f_v . La figure I.10 illustre les résultats obtenus en effectuant cette analyse sur l'échantillon de $\text{Fe}_{47.7}\text{Pt}_{52.3}$ présenté précédemment.

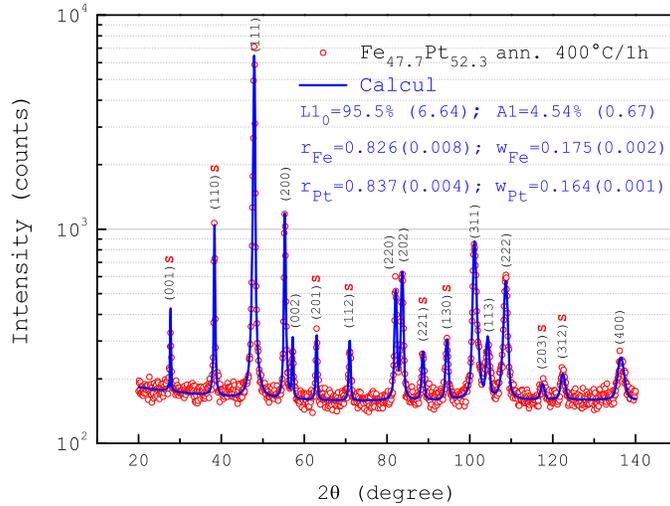


FIGURE I.10 – Analyse Rietveld effectuée sur le diffractogramme de l'échantillon de $\text{Fe}_{47.7}\text{Pt}_{52.3}$ après un traitement thermique à 400°C pendant 60min.

L'analyse Rietveld révèle que le traitement thermique à 400°C pendant 60min a permis de transformer une fraction volumique de $f_v \cong 96\%$, ce qui est en bon accord avec les résultats de Berry et Barmak présentés sur la figure I.9. L'ordre effectif pour cet échantillon sera donc :

$$S_{eff} = f_v \times S = 0.96 \times 0.7 = 0.67 \pm 0.05$$

Cette valeur est exactement similaire à celle déduite de l'analyse Rietveld en utilisant la relation I.1 qui est de 0.66 ± 0.01 .

I.A.3.b Transitions cristallographiques

L'évolution du paramètre d'ordre à longue distance avec la température (FIG. I.11), obtenue par diffraction X par Whang et al. [82], met en évidence le caractère premier ordre de la transition ordre-désordre du système FePt. En effet, ce résultat similaire à celui obtenu sur le système AuCu¹² montre une variation d'abord lente de S (de 1 à 0.81 entre 773K et 1567K) puis abrupte à la température de transition située aux alentours de 1573K.

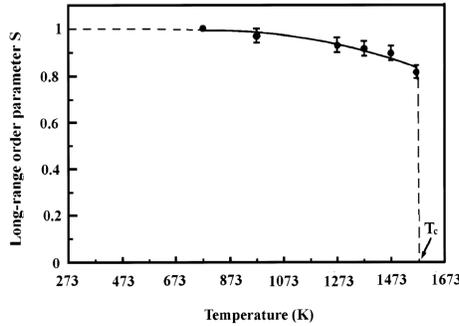


FIGURE I.11 – Évolution du paramètre d'ordre à longue distance du système FePt avec la température obtenue par Whang et al. [82]

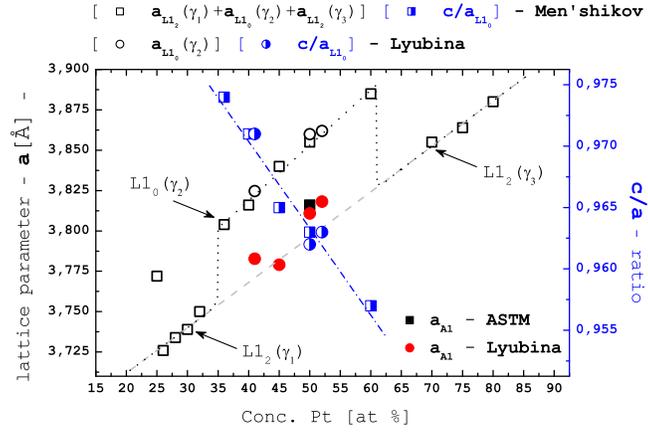
Les transitions ordre-ordre entre les différentes phases ordonnées sont aussi du premier ordre, comme le montre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en Pt (FIG. I.12(a)), obtenue par Men'shikov et al. [84], sur des échantillons massifs¹³ où l'on observe une croissance discontinue du paramètre a , qui tend vers la maille du Pt ($a = 392.42$ pm). Nous avons également reporté sur ce graphique les données obtenues par Lyubina et al. [85] sur des échantillons de FePt en poudre¹⁴. On observe une similitude des valeurs des paramètres de maille obtenus avec une même décroissance du rapport c/a , traduisant l'augmentation du caractère quadratique de la maille avec la concentration en Pt. On constate également une évolution du paramètre de maille dans l'état désordonné qui semble suivre la même pente que celle de l'évolution naturelle de la maille cubique de la structure $L1_2$ des phases γ_1 et γ_3 avec l'augmentation de la concentration en Pt. À titre comparatif, nous avons reporté sur la figure I.12(b) les valeurs des paramètres de maille obtenus, après analyse Rietveld, de l'échantillon de $Fe_{47.7}Pt_{52.3}$ ¹⁵, pré-

12. Roberts [83] a observé une variation brutale du paramètre d'ordre de 0,97 à 1 à la température de transition située à 653K

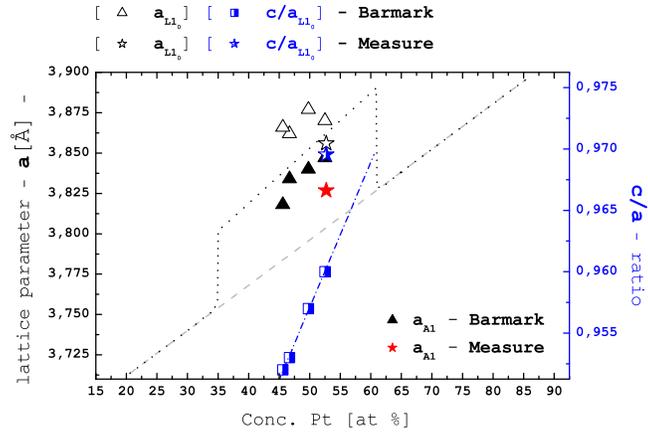
13. Échantillons d'épaisseurs 1.8 – 2.0mm, recuit à 650°C/93h pour les phases γ_1 et γ_3 et à 600°C/112h pour la phase γ_2 .

14. Particules de 100µm de diamètre constituées de cristallites de tailles de 10 – 40nm, recuit à 650°C avec une rampe en température de 0.8°C/min sous vide.

15. Échantillon de 3.8µm d'épaisseur, déposé sur du Si(100) avec une couche tampon de 100nm de Ta, recuit à 400°C/60min avec une rampe en température de 1.7°C/min.



(a) Cas d'échantillons massifs



(b) Cas d'échantillons en couches minces

FIGURE I.12 – Évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en Pt, dans les échantillons massifs et dans les couches minces de FePt. Men'shikov [84] - Lyubina [85, 86] - fiches ASTM [87] - Barmak [88]

senté précédemment, et ceux obtenus par Barmak [88] sur des films minces¹⁶ de FePt. Dans le cas d'échantillons en couches minces, le paramètre a (fixé par les atomes de Pt), obtenu dans les différents types d'échantillons, présente des valeurs proches de celles des échantillons massifs. Le paramètre c est quant à lui assez diffé-

16. Échantillons de 500nm d'épaisseur, déposés sur du Si(100) avec une couche tampon de 100nm de SiO₂, recuit 600°C avec une rampe en température de 40°C/min.

rent d'un échantillon à l'autre. En effet, contrairement à la décroissance du rapport c/a observé dans les massifs, Barmak observe une augmentation de ce rapport avec la concentration en Pt, avec des valeurs plus faibles. En comparant ces valeurs à celle obtenu sur l'échantillon présenté précédemment (FIG. I.10), on constate une différence significative de ce rapport à concentration identique. Ces différences témoignent de l'importance de l'influence de la relaxation des contraintes, au niveau des interfaces substrat-films, sur le rapport c/a dans le cas des échantillons en couches minces. Car, comme l'ont montré Seki et al. [89], la valeur de ce dernier augmente avec l'augmentation du désaccord de maille aux interfaces substrat-films et de manière d'autant plus importante que la couche est riche en Fe. En résumé, à la différence des échantillons massifs, la transition cristallographique est aussi influencée par les contraintes induites par le substrat dans le cas des films.

I.A.3.c La structure $L1_0$

La majorité des alliages présentant une structure de type $L1_0$ sont composés d'éléments à base de métaux de transition avec des énergies de surface qui sont proches. Une telle situation est compatible avec l'alternance des plans d'atomes différents caractéristique de la structure $L1_0$. Dans le cas du Fe et du Pt cette énergie est la même et est de $2.475 J/m^2$ à 0K [90].

Le rapport entre les rayons atomiques des atomes qui composent la structure $L1_0$ variant de plus de 10%, le rapport c/a est donc nécessairement inférieur à 1 en utilisant la maille conventionnelle (ou à $\sqrt{2}$ en utilisant, comme c'est souvent le cas, la maille primitive composée uniquement de deux atomes) (FIG. I.13). Seuls les alliages du Ti avec les éléments Al, Hg et Ga (qui ne sont pas des métaux de transition) dérogent à cette règle.

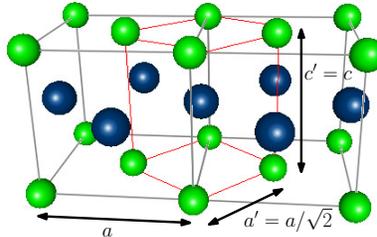


FIGURE I.13 – Illustration de la maille conventionnelle (notée tP4), et de la maille primitive (notée tP2) de la structure $L1_0$.

Une autre particularité de la structure $L1_0$ est la nature et le nombre de proches voisins de chaque atome. Dans l'état chimiquement ordonné, chaque atome a quatre premiers voisins de même nature qui sont situés à $a\frac{\sqrt{2}}{2}$, six seconds voisins de même nature situés à des distances de a (au nombre de quatre) et de c (au nombre de deux), et huit proches voisins de nature différente qui sont situés à une distance de $\frac{a}{2}\sqrt{1 + (\frac{c}{a})^2}$. On s'aperçoit donc que la structure $L1_0$ favorise le rapprochement

d'atomes de natures différentes si le rapport $\frac{c}{a}$ est plus petit que 1. Cette propriété joue un rôle très important sur le magnétisme des composés pouvant présenter une telle structure. Dans l'état chimiquement désordonné, chaque atome a en moyenne le même nombre de premiers et seconds voisins ($a = c$).

I.A.4 Ordre magnétique

L'un des intérêts qui a motivé le nombre important d'études sur le système FePt est sans nul doute la grande diversité des états magnétiques qu'il est possible d'obtenir dans les phases γ_1 , γ_2 et γ_3 . Nous résumons ici les propriétés magnétiques de ces phases, car certaines de ces propriétés présentent des similarités avec le système FeRh comme on le verra par la suite.

I.A.4.a La phase γ_1 :

Le tableau I.1 résume quelques propriétés magnétiques de cette phase (d'alliage Fe₇₂Pt₂₈) mesurées par différents auteurs. En plus de présenter une très forte valeur d'aimantation à saturation [91], cette phase présente la propriété remarquable de l'effet Invar. Cet effet, observé pour la première fois sur le système FePt par Kussmann et al. [92], est associé à la réduction significative de la dilatation thermique du matériau lorsque celui-ci est soumis à une variation de température [93]. D'après Weiss [94], l'origine de cette effet, sur les systèmes $\{Fe\} \{Ni, Pd, Pt\}$, est liée à l'existence, dans le réseau cubique, de deux configurations magnétiques différentes pour les atomes de Fe, et que c'est l'excitation thermique de la configuration électronique de faible volume qui compense la variation volumique due à l'expansion thermique. Malgré les nombreuses théories¹⁷ issues d'études effectuées

TABLE I.1 – Propriétés magnétiques de l'alliage Fe₇₂Pt₂₈ d'après les mesures de : Men'shikov [91], Sumiyama [95] Caporalleti [96,97], Ito [98], Rosov [99] Taylor [100]

Ordre	Désordonné		Ordonné	
	ferromagnétique		ferromagnétique	
$\bar{\mu}$ $\mu_{Fe}, \mu_{Pt} (\mu_B)$	2.09 μ_B 2.75, 0.45 (4.2K)	[Sumiyama] [Caporalleti]	2.11 μ_B 2.03, 0.36 (300K)	[Caporalleti] [Ito]
T_C	375K 385±5K	[Rosov] [Taylor]	510K 505±5K	[Rosov] [Taylor]
$\mu_0 M_S (T)$	2.26 (4.2K)	[Sumiyama]	1.83 (300K)	[Men'shikov]

17. Pour certains auteurs, cet effet résulte du changement de la distribution de la polarisation de spin des orbitales t_{2g} et e_g de la bande d du Fe. Les mesures MCP (Magnetic Compton Profile) — qui donnent une information sur l'état de polarisation de spin des électrons de ces orbitales [101] — effectuées par Srajer et al. [102] conforte cette hypothèse, tandis qu'elle est réfutée par les résultats des mêmes mesures MCP effectuées par Taylor

sur le système Fe₃Pt [104–109], l’hypothèse de Weiss reste aujourd’hui la plus répandue et a depuis été mise en évidence de manière expérimentale et théorique par plusieurs auteurs [110–113].

I.A.4.b La phase γ_2 :

Comme cela a été spécifié précédemment, une propriété caractéristique de cette phase est la grande valeur d’énergie d’anisotropie magnétocristalline qui peut être obtenue dans l’état ordonné. Cette énergie a été mesurée pour la première fois sur un échantillon massif¹⁸ équiatomique, à la température ambiante, par Ivanov et al. [114], à une valeur de $[\sim 7.0 \times 10^6]J/m^3$. Des valeurs d’anisotropie encore supérieures ont été obtenues sur des films élaborées épitaxialement par Farrow et al. [115] et par Thiele et al. [74]. Ces auteurs ont respectivement pu obtenir, sur des couches minces^{19 20}, des valeurs d’anisotropie de $[\sim 1 \times 10^7]J/m^3$ et de $[1 \pm 0.25 \times 10^7]J/m^3$. En effet, comme on le verra au paragraphe I.B.1.a, ces plus grandes valeurs de densité d’énergie sont la conséquence du renforcement de l’anisotropie du moment magnétique orbital. L’origine de ce renforcement est lié à l’effet du champ cristallin sur la largeur des bandes des orbitales d . Dans le cas des échantillons massifs l’effet de ce champ, d’origine électrostatique, est relativement faible du fait de la distribution quasi-sphérique²¹ de l’environnement cristallin. L’augmentation de ce dernier et la présence du couplage spin-orbite permet la levée de dégénérescence des niveaux d’énergie des cinq orbitales $3d$. Comme le montre la comparaison du comportement des structures de bandes entre échantillons massifs et couches minces effectuées par Stöhr [116], où l’auteur observe que dans le cas des massifs, les orbitales t_2 et e ont des variations isotropes au centre de la zone de Brillouin (Γ), la dispersion des bandes dans la direction $\Gamma - X$ n’affecte pas l’équivalence des orbitales qui se situent dans le plan (d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$) et ceux se situant en dehors du plan (d_{yz} , d_{xz} et $d_{3z^2-r^2}$). À la différence des films minces où cette équivalence est rompue avec le décalage entre les largeurs de bande des deux groupes d’orbitales, qui est une conséquence du transfert d’électrons entre ces derniers du fait du déséquilibre des niveaux. Il en résulte une anisotropie du moment magnétique orbital. Or cette dernière est directement reliée à l’énergie d’anisotropie magnétocristalline (voir § I.B.1.a).

Les propriétés magnétiques et structurales de la phase γ_2 sont résumées dans les tableaux I.2 et I.3. La faible valeur du moment magnétique moyen dans l’état ordonné, que Men’shikov et al. [84, 91] attribuent à un possible ordre ferrima-

et al. [100], ou par celles de diffraction neutronique effectuées par Brown et al. [103]. Car, ces mesures ne mettent pas en évidence le caractère transfert de charge entre les spins majoritaires t_{2g} et minoritaires e_g des orbitales d du Fe aux alentours du niveau de Fermi.

18. Particules $\phi \leq 500\mu m$ à $300-350^\circ C/4-1h$ et massif ($1.5*1.5*3mm$) à $400^\circ C/10min$

19. Couche de Pt(1.8nm)/Fe₅₈Pt₄₂(83nm)[110]/Pt(0.7nm)/MgO[110] déposée à $550^\circ C$

20. Couche de Pt(2nm)/Fe₄₈Pt₅₂(85nm)[001]/Pt(12nm)/Cr(3nm)/MgO[001] à $500^\circ C$

21. $|\sum Y_2^{m_l}|^2 = C^{te}$ avec $-2 \leq m_l \leq +2$

gnétique, est liée à l'insuffisance du champ magnétique appliqué (0.6T) pour la saturation de l'échantillon. D'après les prédictions théoriques de Podgórny [113], le moment magnétique moyen devrait être de $1.57\mu_B$ ²².

TABLE I.2 – Propriétés magnétiques et structurales d'un monocristal de FePt [46].

Propriétés	
Paramètre de maille $a(\text{Å})$	3.860
Rapport c/a	0.966
Température de Transformation $T_{tr}(\text{K})$	1600
Température de Curie $T_C(\text{K})$	750
Aimantation à saturation $\mu_0 M_S(\text{T})$	1.45
Constante d'anisotropie $K_1(\text{MJ/m}^3)$	6.6
Champ d'anisotropie $\mu_0 H_A(\text{T})$	11.5
Produit Energétique $(BH)_{max}^{th} = B_S^2/4\mu_0$ (KJ/m ³)	406
Constante d'échange $A \sim k T_C/a$ (pJ/m)	27
Paramètre d'interaction magnétostatique $\eta = 2\pi M_S^2/K_1$	0.126
Largeur des Parois de domaines $\delta = \pi\sqrt{A/K}$ (Å)	63.5
Énergie superficielle de paroi $\gamma_{180} = 4\sqrt{AK}$ (mJ/m ²)	53.4

 TABLE I.3 – Propriétés magnétiques de l'alliage Fe₅₀Pt₅₀ d'après les mesures de : Men'shikov [84, 91], Aoyama [117], Kuo [118], Lyubina [85, 119], Liu [120], Berry [121], Nakano [122].

Ordre	Désordonné		Ordonné	
	ferromagnétique		ferromagnétique	
$\bar{\mu}$ $\mu_{Fe}, \mu_{Pt} (\mu_B)$	$1.3\mu_B$ 2.75, 0.3 (0k)	[Men'shikov] [Men'shikov]	$1.17\mu_B$ 2.84, 0.3 (0k)	[Men'shikov] [Lyubina]
T_C	556k 572±2k	[Nakano] [Berry]	743k 697±4k	[Nakano] [Berry]
$\mu_0 M_S(T)$	0.94(300k)	[Kuo]	1.5(5k)-1.39(300k)	[Lyubina]
$(BH)_{max}(\text{KJ/m}^3)$	17.5(300k)	[Liu]	124(300k)	[Liu]

I.A.4.c La phase γ_3 :

La particularité de cette phase est de présenter un ordre antiferromagnétique (AF) à longue distance à basse température. Il s'agit en réalité de deux types d'ordre AF identifiés par deux phases distinctes (communément notées Q_1 et Q_2) qui peuvent coexister au sein de l'alliage.

Bacon et Grangle [123–125], qui ont été les premiers à mettre en évidence leurs existences par diffraction neutronique, ont montré que les surstructure magnétiques (intensités relatives des réflexions magnétiques cohérentes), associées aux

²². Les moments du Fe et du Pt prédits par cet auteur ($\mu_{Fe} = 2.85\mu_B$ et $\mu_{Pt} = 0.3\mu_B$), sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales trouvées par Lyubina et al. [85].

vecteurs d'ondes²³ $Q_1 = \frac{2\pi}{a} (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ et $Q_2 = \frac{2\pi}{a} (\frac{1}{2}00)$, dépendent fortement du degré d'ordre chimique ou plus précisément de la perfection du positionnement des atomes de Fe et Pt par rapport aux sites ($1a$) et ($3c$) de la structure $L1_2$. D'après ces auteurs, la phase Q_1 est associée à l'état d'ordre parfait de la composition $FePt_3$. Elle correspond à une configuration où les atomes de Fe ont tous pour premiers voisins des atomes de Pt (au nombre de 12) et où leurs moments magnétiques sont en interaction d'échange positive au niveau des plans (110) et négative suivant la direction perpendiculaire à ces plans²⁴. Tandis que la phase Q_2 correspond à une configuration où ces couplages, respectivement ferromagnétiques et antiferromagnétiques, s'effectuent au niveau des plans (100)²⁵. Cette phase Q_2 est une conséquence de l'augmentation progressive de l'occupation des sites ($3c$) par les atomes de Fe pour des stœchiométries supérieures à 1 : 3. Car d'après les mesures de Bacon et Grangle, pour des concentrations inférieures à 25[at%] Fe seules subsistent les réflexions de types $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$. Alors que pour des concentration supérieures²⁶, les réflexions de types $(\frac{1}{2}00)$ apparaissent et croissent au détriment de celles de types $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$. Ces dernières disparaissent complètement pour une concentration de 32[at%] Fe, qui correspond à une composition où chaque atome de Fe a en moyenne un autre atome de Fe en premier voisin. Au delà de cette concentration, survient une transition entre l'alignement antiferromagnétique (AF) $(\frac{1}{2}00)$ et l'alignement ferromagnétique (FM), avec l'apparition et l'augmentation des intensités des surstructure classiques de types (100) et (110). Cependant les mesures de Krén et al. [126] contredisent cette idée selon laquelle l'apparition des surstructure magnétiques $(\frac{1}{2}00)$ est associée à une diminution du degré d'ordre de la composition $FePt_3$. Car, ils ont observé que l'augmentation du degré d'ordre, par recuit successifs, depuis un état désordonné (FM) à un état ordonné (AF), entraîne l'apparition et l'augmentation de la réflexion $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, accompagnée d'une diminution de l'aimantation de l'alliage, sans pour autant observer de réflexions de type $(\frac{1}{2}00)$. Des mesures effectuées par Maat et al. [127] ont montré que la croissance épitaxiale de films minces²⁷ de 27[at%] Fe sur substrat de saphire permet effectivement d'obtenir les deux phases Q_1 et Q_2 avec des températures de Néel proches de celles du massif, alors que la phase Q_2 est complètement absente en effectuant la même croissance sur substrat MgO.

Savoir l'origine des réflexions magnétiques des deux phases est une chose, mais c'en est une autre de savoir pourquoi le $FePt_3$ est antiferromagnétique dans l'état ordonné, alors que des systèmes similaires comme $FePd_3$ [128], $CoPt_3$ [129] ou

23. Vecteurs de propagation perpendiculaire aux plans d'alignement des couplages magnétiques. Le paramètre a désigne le paramètre de maille de la structure $L1_2$.

24. Ce qui donne lieu à un dédoublement de la maille AF par rapport à la maille $L1_2$ suivant deux directions de l'espace.

25. Ce qui donne lieu un dédoublement de la maille AF suivant une seule direction.

26. En réalité, du fait d'un ordre non parfait, la phase Q_2 apparaît pour des concentrations légèrement inférieures.

27. Couches de $Fe_{27}Pt_{73}(280nm)/CrPt_3(2nm)/Fe(1nm)$ déposée à 750°C sur du $Al_2O_3[11\bar{2}0]$ et sur du $MgO[110]$.

même MnPt₃ [130] sont tous ferromagnétiques dans l'état ordonné. À cette question plusieurs auteurs ont proposé des explications [131–138]. Parmi elles, on peut noter l'étude menée par Kohgi et Ishikawa [133], qui, par un modèle de dynamique de spin de systèmes d'électrons quasi-localisés²⁸, arrivent à reproduire la dispersion des ondes de spin, mesurée à 5K par diffraction neutronique, par l'intermédiaire de six paramètres d'interactions d'échange dans l'Hamiltonien de Heisenberg correspondant à ce modèle²⁹, et trouvent que la transformée de Fourier de ces six paramètres admet un maximum pour le vecteur d'onde $Q = \frac{2\pi}{a} (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, ce qui confirme la conclusion de Bacon et Grangle sur la stabilité de la phase Q_1 qui, à la différence de la phase Q_2 , présente une faible dépendance de la température de Néel avec la composition. Cependant, comme le précisent les auteurs, bien que très satisfaisant à basse température, ce modèle ne permet pas la description complète de la corrélation entre les interactions effectives des moments des atomes de Fe à des températures plus élevées, ceci pourrait s'expliquer par la non prise en compte de l'effet de la forte polarisation des électrons $5d$ des atomes de Pt sur cette dynamique de spin. Le tableau I.4 résume quelques propriétés magnétiques mesurées par différents auteurs pour des concentrations en Fe proches de FePt₃.

TABLE I.4 – Propriétés magnétiques de l'alliage FePt pour des stochiométries proches de 1 : 3 d'après les mesures de : Crangle(26.3[at%]Fe) [125], Bacon(24.9[at%]Fe) [123], Matt(25[at%]Fe) [140], Tsunoda(25[at%]Fe) [141], Sumiyama(25[at%]Fe) [142].

Ordre	Désordonné ferromagnétique	Ordonné Antiferromagnétique
$\bar{\mu}$ $\mu_{Fe}, \mu_{Pt} (\mu_B)$	1.22 μ_B [Crangle] 3.1, 0.0 (0K) [Matt]	3.3, < 0.2 (4.2K) [Bacon]
T_{Ordre}	T_C 360K [Matt] 425K [Bacon]	T_{NQ1}, T_{NQ2} 180K, 80K [Tsunoda] 170K, 100K [Sumiyama]
$\mu_0 M_S(T)$	~ 0.8 [Bacon]	

L'un des objectifs de ce travail étant de développer des matériaux magnétiques présentant un fort champ coercitif, nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement aux propriétés que présente la phase γ_2 . Le but de la section qui suit est de discuter de l'origine de l'énergie d'anisotropie ainsi que de la notion de coercivité dont la forte valeur observée dans le système FePt est une conséquence directe de cette énergie d'anisotropie.

28. Méthode intermédiaire des modèles magnétiques de dynamique de spin des systèmes d'électrons localisés et des systèmes à électrons itinérants respectivement dominés par une forte et une faible corrélation entre les électrons [139].

29. $\mathbf{H} = -2 \sum_{i,j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - D \sum_i \mathbf{S}_{iz}^2$,
avec J_{ij} l'interaction d'échange effective entre les i^e et j^e moments magnétiques des atomes de Fe et D une constante phénoménologique.

I.B Magnétisme de l'alliage FePt

Il n'existe pas encore de théorie complète pour expliquer, de manière non formelle, le magnétisme des alliages à base de métaux de transition. Cependant, le modèle des électrons itinérants, plus connu sous le nom de modèle de Stoner [143–145], donne une description qualitative de la condition nécessaire à l'apparition du magnétisme dans ces alliages. Cette condition (critère de Stoner) traduit le fait que l'apparition spontanée d'un moment magnétique est conditionnée par deux phénomènes (complémentaires) qui sont l'existence d'une part d'une forte répulsion entre électrons de même site³⁰ et d'autre part d'une grande densité d'état au niveau de Fermi [146]. Ce critère est formulé mathématiquement par :

$$(1 - \bar{U}N(\epsilon_F)) < 0 \quad (\text{I.12})$$

avec $N(\epsilon_F)$ et \bar{U} désignant respectivement la densité d'état pour une direction de spin et par atome au niveau Fermi et l'énergie par paire d'électron et par atome gagnée en passant d'une paire de spin anti-parallèles à une paire de spin parallèles [147]. Cette dernière est une généralisation d'un paramètre noté I , qui quantifie l'importance de la répulsion entre électrons de spin opposés par rapport à celle entre électrons de même spin. Cette condition est réalisée avec l'existence d'un décalage d'échange au niveau de Fermi (Δ_{ex}) des bandes d entre les états de spin minoritaires et majoritaires à l'absence de champ magnétique [148]. Le tableau I.5 qui résume les résultats de calculs de différents auteurs montre que pour le système FePt, le paramètre $N(\epsilon_F)$ provient de la contribution du Fe et le coefficient de couplage spin-orbite provient de la contribution du Pt.

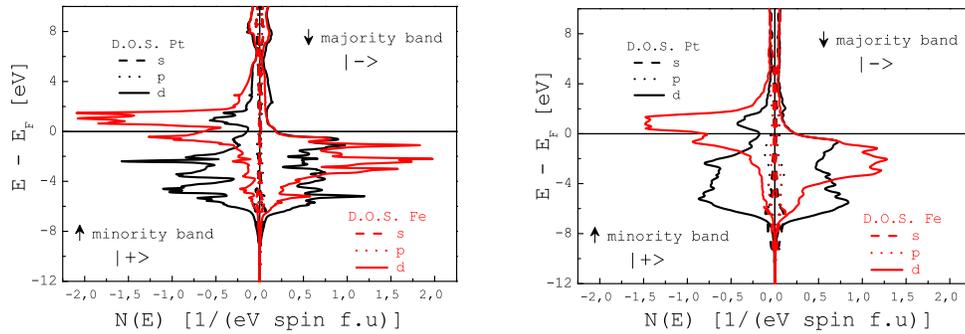
TABLE I.5 – Valeurs des paramètres de Stoner et de la constante couplage spin-orbite ξ du Fe, du Pt et FePt. Avec $N(\epsilon_F)$ la densité d'état au niveau de Fermi, $I_F N(\epsilon_F)$ l'énergie potentielle d'interaction entre électrons de spin opposé [149–153].

	Fe	Pt	FePt
Ordre	ferromagnétique	paramagnétique	ferromagnétique
structure	bcc	fcc	L1 ₀
$N(\epsilon_F)$ (Ry ⁻¹ /atom/spin)	19.5	13.6	18.9
$I_F N(\epsilon_F)$	1.5	0.6	—
$\langle \xi \rangle$ (eV)	0.075	0.6	0.053(Fe) - 0.54(Pt)

Ce modèle, qui ne tient cependant pas compte des propriétés de la surface de Fermi, où des instabilités magnétiques peuvent apparaître sans que le critère de

30. Le principe de Pauli interdisant l'occupation d'un même site par deux e^- de même spin, la polarisation est favorisée du fait d'une plus forte répulsion entre e^- de spin opposés.

Stoner ne soit rempli³¹, permet d'expliquer que le ferromagnétisme des éléments $3d$ (Fe,Co,Ni) et le paramagnétisme des éléments $4d$ (Pd)- $5d$ (Pt) est une conséquence de la diminution des densités d'états au niveau de Fermi, lorsque l'on passe de la première série à la seconde. Car cette densité est d'autant moins grande que la largeur de la bande d est importante. Cependant, à la différence des bandes $4f$ des éléments à base de terres-rares, les bandes d de ces éléments de transition sont fortement perturbées en cas d'alliage. Ces dernières (responsables du magnétisme) subissent des modifications importantes qui, dans le cas du FePt, sont à l'origine des importantes améliorations des moments magnétiques de spin et orbital du Fe et du Pt par rapport à celles du Fe(bcc) et du Pt(fcc) (voir § I.B.1.b).

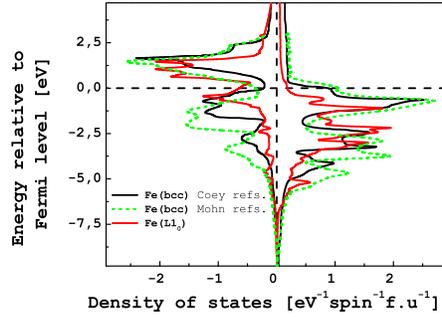


(a) Densités d'états de FePt (FP-LAPW) (b) Densités d'états de FePt (SPR-KKR)

FIGURE I.14 – Densités d'états du Fe et du Pt de l'alliage FePt(L1₀) calculées avec la méthode FPLAPW-LSDA (Full-Potential Linearised Augmented Plane Wave in Local Spin Density Approximation) et la méthode SPRKKR-ASA (Spin Polarised Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker in Atomic Sphere Approximation)

Ces modifications sont essentiellement la conséquence de l'hybridation des bandes $3d$ (Fe) avec celles des bandes $5d$ (Pt), comme le montrent les densités d'états (DOS) du Fe et du Pt de l'alliage FePt(L1₀) illustrées sur les figures I.14(a) et I.14(b). Dans ces figures, l'hybridation est clairement mise en évidence par le chevauchement des bandes $3d$ (Fe)- $5d$ (Pt) des états de spin majoritaires avec notamment une parfaite correspondance de part et d'autre du niveau de Fermi. Au niveau des spins minoritaires, on observe une diminution (resp. une augmentation) de la densité d'état de Fe (resp. Pt) qui, comme le souligne Sakuma [152], correspond à un caractère 'antibonding' (resp. 'bonding') de ces densités d'états avec la diminution des niveaux d'énergies par rapport au niveau de Fermi. Ces

31. Une partie de la surface de Fermi d'une bande d_α qui possède des états occupés $|\alpha, k, \uparrow\rangle$ peut se coupler par interaction d'échange à une autre bande d_β qui possède des états inoccupés $|\beta, k + Q_0, \downarrow\rangle$, Q_0 étant le vecteur de maillage (translation du vecteur d'onde k), ce qui conduit à la création d'une onde de densité de spin incommensurable [154].


 FIGURE I.15 – Comparaison de la DOS du Fe(bcc) [155] [156] avec celle de Fe(L1₀)

DOS, qui sont le résultat de calculs³² obtenus par deux méthodes différentes³³, présentent une grande ressemblance entre elles et sont similaires à celles obtenues par d'autres auteurs [113, 152, 153]. Afin de voir les modifications induites par la mise en alliage du système FePt, nous avons comparé (FIG. I.15) la densité d'état du Fe dans le FePt(L1₀) avec celles du Fe(bcc) trouvées dans les ouvrages de Coey [155] et de Mohn [156]. On observe une augmentation (resp. une diminution) de la densité d'états des spins minoritaires (resp. majoritaires) au voisinage du niveau de Fermi. Ces différences sont la conséquence du renforcement du décalage d'échange des bandes *d* du fait des distorsions induites par la structure L1₀ lors de la mise en ordre cristallographique du FePt [152] (voir § I.B.1.b). Ces modifications en plus de celles relatives à la mise en ordre [161] sont à l'origine des propriétés magnétiques du FePt, particulièrement de l'anisotropie magnétocristalline.

32. Effectués avec le chercheur El-kebir Hlil du groupe Intermétalliques & Interstitiels du département Matière Condensée Matériaux et Fonctions de l'Institut Néel.

33. Une des différences fondamentales entre ces deux méthodes (toutes deux autocohérentes et basées sur l'approche DFT [157] pour la résolution de l'équation de Schrödinger généralisée $H\Psi = E\Psi$) est la manière de caractériser la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ qui décrit l'état fondamental. Dans la méthode LAPW (amélioration de la méthode APW) [158], il y a une continuité du potentiel à la surface de la sphère 'Muffin-Tin'. À l'intérieur de cette dernière (dans l'atome), la fonction d'onde est développée en harmoniques sphériques $\Psi_k(\vec{r}) = \sum_{l,m} c_k(\vec{r}) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ et à l'extérieur de cette sphère (zone interstitielle) elle est développée en ondes planes $\Psi_k(\vec{r}) = \sum_{l,m} c'_k(\vec{r}) e^{ik\vec{r}}$. La méthode FPLAPW est une amélioration de la méthode LAPW qui, grâce à l'utilisation d'une combinaison linéaire pour la définition des fonctions radiales ($c_k(\vec{r})$), permet une meilleure continuité de la fonction d'onde à l'interface sphère Muffin-Tin et zone interstitielle. Son avantage majeur est sa très grande précision. La méthode KKR (ou méthode de la fonction de Green) utilise un formalisme basé sur l'utilisation de l'équation Dirac [159] et permet la prise en compte de l'échange magnétique entre moments ainsi que l'interaction spin-orbite [160]. Elle présente l'avantage majeur de pouvoir être appliquée aussi bien sur un système ordonné que sur un système désordonné, comme le montre l'étude effectuée par Perlov et al. [161] sur l'influence du désordre sur les propriétés magnéto-optiques du FePt. La méthode SPRKKR est une amélioration de la méthode KKR, elle permet la prise en compte des effets relativistes ainsi que la polarisation de spin [162]. Elle est numériquement la plus stable des deux.

I.B.1 Origine microscopique de l'anisotropie

I.B.1.a Origines physiques

Dès le début des années 1930, un nombre important d'études a été entrepris afin de comprendre l'origine microscopique de l'anisotropie des propriétés magnétiques des monocristaux magnétiques [33–36]. Dès cette époque, les physiciens comprennent le rôle du moment orbital et de son couplage avec le moment de spin. Van Vleck [163] proposa alors les bases théoriques de la description de l'anisotropie magnétique. Cet auteur considère que le modèle d'interaction d'échange d'Heisenberg est insuffisant pour décrire l'anisotropie magnétique. Il suppose qu'en plus de l'interaction entre spin, il existe un couplage impliquant le spin des électrons avec l'orientation des moments angulaires orbitaux (sensibles à l'orientation des axes du cristal). Il propose un Hamiltonien de la forme :

$$\mathcal{H} = -g\beta_k M \sum_i \mathbf{S}_i + \sum_{j>i} \frac{\gamma_{ij}}{r_{ij}^4} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})^2 (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})^2 + \sum_{j>i} \zeta_{ij} \left[\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{3}{r_{ij}^2} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right] \quad (\text{I.13})$$

où le premier terme représente le champ moléculaire et les deuxième et troisième termes traduisent l'apport à l'anisotropie des termes d'interaction de type 'pseudo-quadripolaire' et 'pseudo-dipolaire'. Les termes d'interactions de type spin-orbite et d'orbitale y sont traités sous forme de perturbations avec γ et ζ étant respectivement la première et la seconde approximation de l'ordre de cette perturbation. Avec ce modèle Van Vleck montre que pour le Fe et le Ni, les deux termes de couplages de type 'pseudo-quadripolaire' et 'pseudo-dipolaire' doivent être pris en compte.

Trente années plus tard, Guy Aubert [164, 165], parvenant à mesurer l'anisotropie d'aimantation d'un monocristal de Ni ($\Delta M_{\langle 111 \rangle - \langle 100 \rangle} = 0.14 \pm 0.02 [10^3 \text{ A/m}]$ à 20°C), constate que l'énergie magnétocristalline attendue ($\Delta E \sim -10^5 \text{ J/m}^3$) est cinquante fois plus importante que celle mesurée ($\sim -2 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$). Il suggéra une nouvelle approche en postulant qu'en première approximation, le système de spin est isotrope et que l'origine principale de l'anisotropie des cristaux ferromagnétiques est liée à la contribution de l'anisotropie du moment magnétique orbital. Il proposa un nouveau modèle où il suggère que le métal peut être considéré comme étant constitué d'une part par un système de spins couplés entre eux par interaction d'échange (produisant une aimantation résultante isotrope M_S) et d'autre part par un système de moments orbitaux couplés entre eux par une 'certaine interaction' et bloqués dans certaines directions cristallographiques par le champ cristallin. Il suggère que ces deux systèmes interagissent entre eux par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, matérialisé par un champ magnétique H_S de même direction que M_S , qui agit sur le système de moments orbitaux. Avec ce modèle phénoménologique, Aubert montre que l'anisotropie de l'aimantation et l'énergie

qui lui est associée sont de la forme $\Delta M = \beta H_S$ et $\Delta E = -\frac{1}{4}\beta H_S^2$, c'est-à-dire que :

$$\frac{\Delta E}{\Delta M} = -\frac{1}{4} H_S \quad (\text{I.14})$$

En extrapolant ses mesures à $0K$ et en considérant que tous les spins sont colinéaires à H_S à cette température (avec $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} = \vec{H}_S \cdot \vec{L}$ où λ représente le coefficient de couplage spin-orbite) il trouve que $\lambda_{Ni} = -148 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est du même ordre de grandeur que celui de l'ion Ni^{2+} .

Vingt ans plus tard, après les travaux de Mori [166–168] et de Ricodeau [169], Patrick Bruno [170, 171] apporta une compréhension plus formelle de la corrélation entre l'énergie d'anisotropie et le moment magnétique orbital. En utilisant un modèle qui associe la méthode des liaisons fortes et la théorie des perturbations, il établit d'une part une relation³⁴ qui met en évidence la corrélation entre moment orbital et anisotropie magnétique et d'autre part une expression de l'énergie d'anisotropie qui, en se limitant au deuxième ordre en perturbation³⁵ pour la correction à apporter à l'énergie, est donnée par :

$$\delta E = \sum_{exc} \frac{|\langle f_{ond} | \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | exc \rangle|^2}{E_{fond} - E_{exc}} \quad (\text{I.15})$$

Dans cette expression E_i représente l'énergie correspondant à l'état $|i\rangle$ (fondamental ou excité) du système non perturbé. Bruno montre, en développant les états propres suivant les états de base et en séparant les influences respectives des dépendances angulaires et celles associées à la structure de bande (en utilisant les propriétés de symétrie des éléments de matrice de $\vec{L} \cdot \vec{S}$), que l'énergie d'anisotropie peut être exprimée sous la forme :

$$\Delta E = -\xi^2 \sum_{\mu_1, \dots, \mu_4} \langle \mu_1, \uparrow | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \mu_2, \uparrow \rangle \langle \mu_3, \uparrow | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \mu_4, \uparrow \rangle \int_{\varepsilon < \varepsilon_F} \int_{\varepsilon_F < \varepsilon'} \frac{m_{\mu_1, \mu_4}(\mathbf{k}, \varepsilon) m_{\mu_3, \mu_2}(\mathbf{k}, \varepsilon')}{\varepsilon' - \varepsilon} d\varepsilon d\varepsilon' \quad (\text{I.16})$$

où les μ_i ($i = 1..5$) désignent les sous-bandes $3d$: yz , zx , xy , $x^2 - y^2$, $3z^2 - r^2$ (FIG.I.16), $m_{\mu_i, \mu_j}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ désigne la densité de polarisation de spin généralisée définie à partir des fonctions de Bloch $|\mathbf{k}, \mu, \sigma\rangle$, ε et ε' désignent les énergies des états occupés et inoccupés situés de part et d'autre du niveau de Fermi ε_F (d'où

34. En notant $\langle L_\zeta \rangle$ la valeur moyenne de la composante du moment orbital \vec{L} parallèle à l'axe de quantification de spin, cette relation est donnée par :

$\langle \mu_1, \sigma_1 | L_\zeta | \mu_2, \sigma_2 \rangle = \langle \mu_1, \uparrow | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \mu_2, \uparrow \rangle$ où σ et μ désignent le spin et la sous bande $3d$.

35. L'utilisation de la théorie des perturbations se justifie par le fait que la largeur de bande (de l'ordre de quelques eV) est de beaucoup supérieure aux dizaines de meV de la partie radiale $\xi(r)$ de l'interaction spin-orbite des métaux $3d$, à la différence des métaux $4f$ où l'énergie associée au champ cristallin est de deux ordres de grandeur plus faible [147].

l'importance du remplissage de la bande de valence sur l'énergie d'anisotropie). En procédant à un développement analogue pour déterminer le moment magnétique orbital $\langle L_\zeta \rangle$, P. Bruno met en évidence la corrélation de cette dernière avec l'énergie d'anisotropie à travers la relation³⁶ simple :

$$\frac{\Delta E}{\Delta M} = -\frac{1}{4} \frac{\xi}{\mu_B} \quad (\text{I.17})$$

Le modèle de Bruno présente l'avantage de calculer directement l'énergie d'anisotropie à partir de la structure de bande non perturbée sans avoir à préciser la direction de l'axe de quantification de spin et sans calculer explicitement l'énergie totale du système. Cependant, comme à fait remarquer Gerrit van der Laan [172], il ne prend pas en compte les éventuelles déformations de la surface de Fermi ainsi que le décalage d'échange résultant du couplage entre états de spin up et spin down. Par la suite, Stöhr [173] a montré que le terme correctif à apporter à l'équation I.17 (proportionnel à l'inverse de Δ_{ex}) reste faible si bien que la linéarité reste conservée. Pour prendre en compte les détails de la structure de bande³⁷ un facteur G/H est ajouté à l'équation I.17 qui devient :

$$\Delta E = -\frac{G}{H} \frac{\xi}{4\mu_B} \left(M_{orbit}^{easy} - M_{orbit}^{hard} \right) \quad (\text{I.18})$$

C'est la relation I.18 qui a été confrontée à l'expérience par Weller et al. [174] lors de leur étude par dichroïsme magnétique circulaire sur une multicouche Au/Co/Au. Dans cette étude, ces auteurs évaluent ΔM_{orbit} à $\sim 0.12\mu_B$ et trouvent que $M_{orbit}^\perp > M_{orbit}^\parallel$, ce qui leur permet d'estimer, en utilisant la relation I.18, ΔE à $-3 \times 10^{-4} \text{eV/atom}$ (pour une correction de la structure de bande de G/H de 0.2 avec un coefficient de couplage spin-orbite ξ de 0.05eV). Cette valeur, qui est du même ordre de grandeur et du même signe que celle mesurée de $-1.6 \times 10^{-4} \text{eV/atom}$, a permis d'établir la validité du modèle de Bruno.

Notre questionnement de l'origine de l'anisotropie magnétocristalline se trouve donc maintenant relégué à la question de l'origine de l'anisotropie du moment magnétique orbital. La réponse à cette question est apportée par Stöhr [116, 173]. Cet auteur propose un modèle simple basé sur la LFT (Ligand Field Theory) [175], où, pour s'affranchir des effets de couplage entre spin différents, il considère que la bande des états de spin majoritaire (spin down) est complètement remplie et celle des états de spin minoritaire (spin up) est à demi remplie. Avec cette hypothèse (i) et en établissant que la dépendance angulaire du moment orbital, le long des

36. On peut remarquer que dans cette équation, le ratio $\frac{\xi}{\mu_B}$ (proportionnel à un champ) joue le même rôle que le champ H_s proposé par Aubert.

37. Voir la référence [29] de [174]

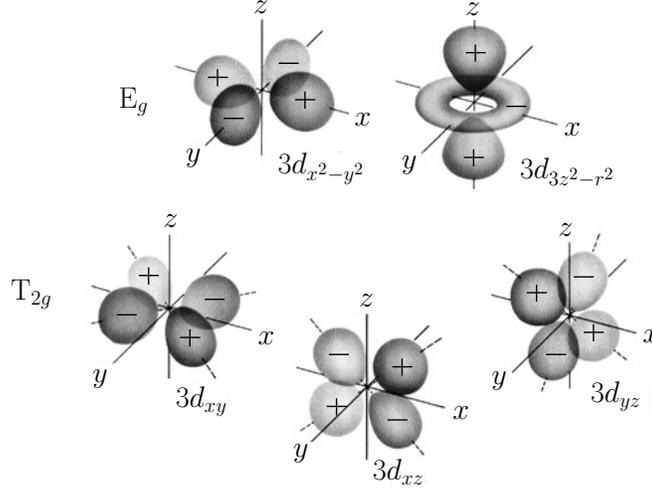


FIGURE I.16 – Illustration de l'orientation spatiale des cinq orbitales d , considérés comme des objets en théorie des groupes. Les objets E ont un élément de symétrie répété plusieurs fois et les objets T désignent une symétrie d'ordre élevée, les indices g et $2g$ signifient respectivement que l'objet possède un centre de symétrie et un centre d'inversion.

principaux axes $\alpha = x, y, z$, est donnée par³⁸ :

$$m_o^\alpha = -\mu_B \langle L_\alpha \rangle = -\mu_B \xi \sum_n \langle \Psi_n^\alpha | L_\alpha | \Psi_n^\alpha \rangle \quad (\text{I.19})$$

Stöhr montre que le moment orbitale de l'état $|n\rangle$ peut être donné en premier ordre de perturbation par :

$$\langle L_\alpha^n \rangle = \xi \sum_m \frac{|\langle d_n^+ | L_\alpha | d_m^+ \rangle|^2}{\Delta_{nm}} \quad (\text{I.20})$$

où d_m^+ représente tous les autres états de spin up et où $\Delta_{nm} = E_n - E_m$ est l'énergie de séparation des deux états. En appliquant ce modèle à une monocouche de Co (où l'hypothèse (i) est vérifiée), Stöhr trouve que les composantes du moment orbital

38. Cette expression signifie que l'existence du moment magnétique orbitale est conditionnée par la nature de l'action du champ de Ligand (champ cristallin [176]) sur les liaisons des électrons d (prise en compte par la fonction d'onde $|\Psi_n^\alpha\rangle$) et par la brisure de symétrie de l'inversion du temps (prise en compte par le couplage spin-orbite) car un courant i_1 , créé par un orbitale dans le plan, tournant autour du noyau produit un moment orbital m_1 le long de l'axe $\pm z$ qui est annulé par le moment m_2 le long de l'axe $\mp z$ créé par un courant i_2 tournant dans le sens inverse de celui de i_1 .

dans le plan et en dehors du plan sont respectivement données par :

$$m_o^{\parallel} = \frac{\xi \mu_B}{2 V_{\parallel}} \left(3 \frac{V_{\parallel}}{V_{\perp}} + 2 \frac{V_{\parallel}}{V_{\perp} + V_{\parallel}} \right) \quad (\text{I.21})$$

$$m_o^{\perp} = \frac{\xi \mu_B}{2 V_{\parallel}} 4 \quad (\text{I.22})$$

où V_{\parallel} et V_{\perp} désignent respectivement les largeurs de bande des orbitales dans le plan et en dehors du plan et sont exprimées en fonction de Δ_{nm} par :

$$\begin{aligned} 2 V_{\parallel} &= E_{d_{xy}} - E_{d_{x^2-y^2}} \equiv \Delta_{(xy)(x^2-y^2)} \\ 2 V_{\perp} &= E_{d_{yz}} - E_{d_{3z^2-r^2}} \equiv \Delta_{(yz)(3z^2-r^2)} \end{aligned}$$

La représentation graphique de ces résultats est illustrée sur la figure I.17. Cette figure donne une image des effets du champ de Ligand et du couplage spin-orbite sur la structure de bande dans le cas d'une symétrie quadratique ou hexagonale.

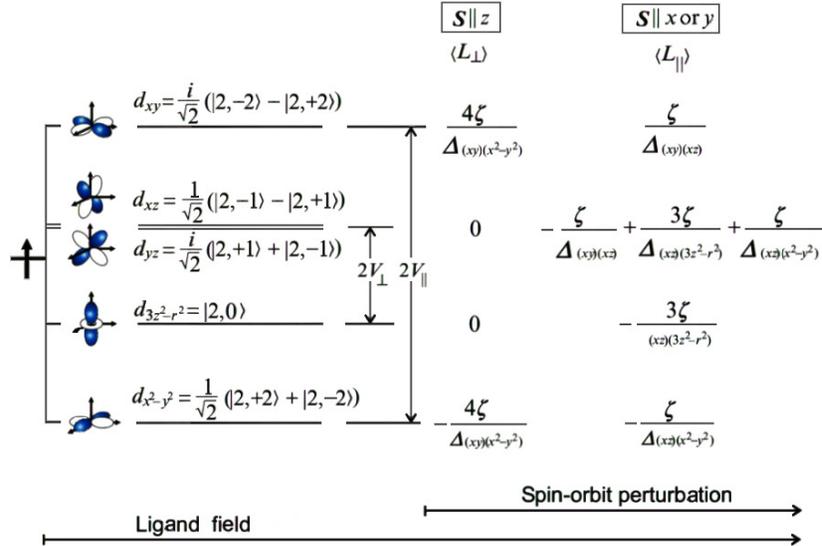


FIGURE I.17 – Effets du champ de Ligand et du couplage spin-orbite dans le cas d'une monocouche de Co [173]. Le champ de Ligand entraîne une différenciation entre les largeurs de bandes des orbitales d se situant dans le plan et ceux se situant en dehors du plan et le couplage spin-orbite entraîne la création ou non de nouveaux états de spin minoritaires, selon que l'axe de quantification de spin est parallèle à l'axe z ($\mathbf{S} \parallel z$) ou est contenu dans le plan ($\mathbf{S} \parallel x \text{ ou } y$), d'où une anisotropie du moment magnétique orbital résultant.

Ces résultats montrent que ces effets induisent des modifications distinctes au niveau de la structure de bande. En effet on observe que l'effet du champ de

Ligand aboutit à une séparation des largeurs de bandes entre les orbitales d se situant dans le plan et ceux se situant en dehors du plan³⁹ et que l’introduction du couplage spin-orbite aboutit à la création ou à la non création de nouveaux états suivant que l’axe de quantification est dans le plan ou en dehors du plan. C’est la combinaison de ces modifications d’états qui seraient à l’origine du moment magnétique orbital et de son anisotropie dans ce modèle de champ de Ligand. En appliquant ce modèle au cas d’une monocouche de Co et au cas d’une multicouche Au/Co/Au (Eq. I.21, I.22 et I.18) Stöhr trouve respectivement des énergies de $2.0.10^{-3} eV/atom$ et $-0.7.10^{-3} eV/atom$ qui sont en assez bon accord avec celles trouvées avec des approches différentes (voir paragraphe I.B.1.b) par Daalderop $1.5.10^{-3} eV/atom$ [177] et par Újfalussy et al. $1.0.10^{-3} eV/atom$ [178].

En résumé Stöhr arrive à la conclusion que l’origine et l’anisotropie du moment magnétique orbital et donc de l’énergie d’anisotropie magnétocristalline résultent de l’interaction d’origine relativiste de type spin-orbite (même faible) entre d’une part un système de moments de spin créé par l’intermédiaire de l’interaction d’échange et d’autre part par un système anisotropes d’orbitales d créé par l’intermédiaire du champ de Ligand. On peut remarquer qu’à une définition près, c’est à cette même conclusion qu’avait abouti Guy Aubert pendant sa thèse exactement quarante années plus tôt.

I.B.1.b Études théoriques et expérimentales

Comme on vient de le voir, ces résultats sont en accord avec plusieurs calculs théoriques, initiés par Fritsche et al. [179] et par Daalderop et al. [180–182], qui ont utilisé des calculs *ab initio* de structure électronique pour évaluer l’énergie d’anisotropie magnétique d’alliages à base de métaux de transition. Dans l’approche de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT* : Density Functional Theory), utilisant comme base la *LTMO* (Linear Muffin-Thin Orbital) avec l’approximation *ASA* (Atomic Sphere Approximation) [157] [183] [184], l’énergie d’anisotropie est calculée comme la différence entre les sommes des valeurs propres des fonctions d’ondes des états occupés pour l’axe de quantification de spin des directions cristallographiques de facile et de difficile aimantation⁴⁰.

Avec cette méthode, Daalderop et al. [185]⁴¹ ont montré que la polarisation de la bande $5d(Pt)$ par hybridation avec la bande $3d(Fe)$, combinée au fort couplage spin-orbite caractéristique d’un élément lourd comme le Pt, sont la source de la forte anisotropie magnétocristalline du composé $L1_0$ FePt. La prédiction de cette polarisation des bandes $5d$, qui induit un moment magnétique sur le Pt, après

39. Conformément à l’orientation spatiale de ces orbitales (FIG.I.16), ces derniers sont exprimés comme étant des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques $Y_{l,m_l} = |l, m_l\rangle$

40. $\Delta E \equiv \sum_{i,k}^{occ.} \Delta \varepsilon_i ([dir.], k)$

41. Avec ce modèle, les auteurs ont confirmé les résultats expérimentaux obtenus par Schweizer et Tasset [186] sur le système YCo_5 . À savoir que l’anisotropie du moment magnétique orbital de ce système provient de l’asphéricité du moment magnétique des sites ($2c$) du Co.

hybridation des bandes $3d-5d$, sera mise en évidence expérimentalement par Finazzi et al. [187] et par Rader et al. [188], qui, par des expériences de photoémission au niveau des bandes de valence sur les systèmes FePt et FePd, ont montré que la forte hybridation des bandes $3d(Fe)-5d(Pt)$ (*resp.* $3d(Fe)-4d(Pd)$) est à l'origine de la polarisation des orbitales d du Pt (*resp.* Pd).

Une étude similaire sera ensuite effectuée par Sakuma [152], qui s'est plus particulièrement intéressé à la dépendance de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (M.A.E.) avec le rapport c/a de la structure quadratique pour les systèmes FePt et CoPt. Il a abouti à une valeur d'énergie d'anisotropie de $2.8meV/f.u.$ ⁴², pour le système FePt, qui correspond à une constante d'énergie d'anisotropie magnétocristalline de $[1.63 \times 10^7]J/m^3$, prédisant ainsi la possibilité de trouver, pour le même rapport $c/a = 0.968$, une valeur d'anisotropie deux fois plus grande que celle trouvée expérimentalement par Ivanov et al. [114]. Il arrive à la même conclusion que Daalderop, à savoir que la forte valeur de M.A.E. est la conséquence d'une part de la forte valeur de la constante de couplage spin-orbite des orbitales d des atomes de Pt, dix fois plus importantes que celles trouvées pour les atomes de Fe [$\xi_{Pt}^\uparrow = 40.85mRy$ et $\xi_{Pt}^\downarrow = 38.99mRy$], et d'autre part par l'augmentation du moment orbital des atomes Fe et de l'apparition d'un moment magnétique sur le Pt après hybridation des bandes d du Fe et du Pt. Expérimentalement, cette augmentation du moment orbital du Fe (ainsi que l'apparition du moment magnétique sur le Pt) sera mis en évidence par Koide et al. [189], qui ont observé une augmentation des intensités intégrées des spectres RMCD⁴³ (Reflection Magnetic Circular Dichroism) des bandes d aux seuils M_{2,3} du Fe ($3p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d$) et N_{6,7} du Pt ($4f_{5/2,7/2} \rightarrow 5d$) dans le cas de l'alliage FePt ordonné. Sakuma postule ensuite que la distorsion de la maille primitive à l'origine du décalage d'échange des bandes d des atomes de Fe, au voisinage du niveau de Fermi (E_F), provoque le passage d'une partie des spins minoritaires au dessus de E_F entraînant une diminution du remplissage de bande⁴⁴. Étant donné le rôle important que joue la densité d'état à ce niveau, tout se passe comme si l'établissement de la phase L1₀ a pour effet de diminuer l'énergie de Fermi du système, et que la forte augmentation du moment de spin du Fe dans l'alliage FePt par rapport au Fe massif trouve essentiellement là son origine. Récemment, Koyama et Goto [192], qui ont étudié l'effet de l'environnement local du Fe par mesures Mössbauer, ont observé une différence de champ hyperfin entre les sites du Fe et les sites du Pt. Étant donné la corrélation de ce champ hyperfin⁴⁵ avec le moment magnétique, cette différence pourrait être expliquée par l'augmentation du moment sur le Fe associée à cet effet de distorsion des bandes $3d$. En effet, comme le démontre Daalderop [185], cet effet influence

42. En terme de champ d'anisotropie $1meV/\mu_B = 34.6T$

43. Thole et al. [190] ont montré que ces intensités intégrées sont directement proportionnelles aux moments orbitaux des bandes concernées.

44. Cyrot et al. [191] ont donné une description du phénomène à l'origine de ce processus.

45. Une différence de polarisation des e^- de conduction provoque un changement de la valeur de ce champ magnétique interne [193], qui agit au niveau du noyau.

très peu les bandes $5d$ des atomes de Pt, alors qu'il est très important au niveau des bandes $3d$ des atomes de Fe.

D'après les prédictions de ces auteurs, la M.A.E. augmente avec la diminution du remplissage de la bande de valence⁴⁶ des atomes $3d$. Par conséquent, une plus forte valeur d'énergie d'anisotropie devrait être obtenue si le Fe du système FePt est remplacé par du Mn (ou le Pt par du Ir). C'est précisément ce que prévoit Rivandran et al. [153], qui ont étudié l'anisotropie magnétique des systèmes $\{Fe\}\{Ni, Pd, Pt\}$ et $\{Mn, Fe, Co, Ni\}\{Pt\}$ et ont montré que les effets combinés de la distorsion structurale de la maille primitive, du décalage d'échange des bandes $3d$ ainsi que leur hybridation avec les états $5d$ des atomes de Pt et le fort couplage spin-orbite de ces derniers, sont à l'origine de la M.A.E. observée sur les systèmes $\{Mn, Fe, Co, Ni\}\{Pt\}$. De plus, ils observent une plus forte valeur d'énergie d'anisotropie pour le système MnPt⁴⁷ où les effets de distorsion de la maille et de division de bande sont plus importants. Cette étude de Rivandra prédit un moment magnétique du Fe ($2.89\mu_B$), pour le système FePt, qui est en assez bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques qui seront obtenues par Luybina et al. [196], qui, par diffraction neutronique, ont trouvé que le moment du Fe pour l'alliage équiatomique ordonné est de $2.84\mu_B$. Dans cette étude, Luybina a aussi montré que ce moment du Fe est très sensible à la composition et très peu sensible au degré d'ordre et que les moments individuels de Fe et du Pt diminuent à mesure que l'on augmente la concentration en Fe dans la plage stœchiométrique de la phase L1₀ [$\mu_{Fe} = 2.38\mu_B$ (41[at%]Pt)].

Si l'on observe, d'après les calculs de ces mêmes auteurs, que l'hybridation entre les bandes $3d$ du Fe et les bandes $5d$ du Pt est plus faible dans le système FePt que dans le système CoPt et que le moment orbital du CoPt est plus important que celui du FePt, comme l'ont montré Galanakis et al. [202]⁴⁸ [204]⁴⁹, si l'on observe aussi que le coefficient de couplage spin-orbite du Co est plus élevé que celui du Fe ($[\xi_{Fe} = 24meV$ et $\xi_{Co} = 33meV]$) [185] et ceci malgré le fait que le moment magnétique de spin du Fe reste plus grand que celui du Co. On devrait s'attendre à

46. Au vu de l'état de connaissance actuel de l'origine physique du M.A.E., la dépendance de l'énergie d'anisotropie avec le remplissage de bande n'est pas surprenant, car (voir paragraphe I.B.1.a) la bande de valence joue un rôle important sur la M.A.E.. En effet, ce dernier fait intervenir, dans sa formulation mathématique, l'inverse de la différence des énergies correspondant aux états situés juste de part et d'autre du niveau de Fermi.

47. Cependant, expérimentalement ce système est antiferromagnétique dans sa phase ordonnée L1₀ avec une température de Néel de $975 \pm 10K$ [194] et ferromagnétique dans sa phase désordonnée [195]

48. C'est auteurs ont étudié la dépendance angulaire des moments orbitaux du Co(Pt) comparée à ceux du Fe(Pt) entre l'axe de quantification de spin [010] et la direction cristallographique [001] et qui ont confirmé les résultats expérimentaux de Grange et al. sur le système CoPt [203]

49. Par mesures XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) au seuil L_{2,3} du Co et du Pt, Grange et al. ont montré que l'origine de l'anisotropie perpendiculaire (PMA) est liée à l'anisotropie des moments orbitaux des bandes d ($m_{orbit}^{\perp} - m_{orbit}^{\parallel} = 0.13\mu_B$).

TABLE I.6 – Propriétés magnétiques de l’alliage FePt d’après les calculs de : Sakuma [152], Solovyev [197], Oppeneer [198], Galanakis [199], Shick [200], Burkert [201]. En utilisant les méthodes : LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbital in Atomic Sphere Approximation), GFT (Scalar Relativistic Green Function Technique), ASW (Augmented Spherical Wave), FP-LAPW (Full-Potentiel Linearised Augmented Plane Wave), EMTO-CPA (Exact Muffin-Tin orbitals in Coherent Potentiel), avec les approximations : LSDA (Local Spin Density Approximation + Orbital Polarisation), SIA (Single Impurity Approximation for spin-orbit interaction), GGA (Generalized Gradient Approximation).

	\mathbf{m}_{spin} (μ_B)	\mathbf{m}_{orbit} (μ_B)	M.A.E. (<i>meV/f.u</i>)	ratio <i>c/a</i>	Methode	Approx.
	Fe, Pt	Fe, Pt				
[Sakuma]	2.93, 0.33	0.08, 0.05	2.8	0.96	LMTO-ASA	LSDA
[Solovyev]	2.77, 0.35	0.058, 0.055	2.26	0.96	GFT	SIA
[Oppeneer]	2.78, 0.34	0.08, 0.05	2.75	0.957	ASW	LSDA
[Galanakis]	2.96, 0.34	0.07, 0.05	4.09	0.981	FP-LMTO	GGA
[Shick]	2.89, 0.35	0.11, 0.048	2.9	0.98	FP-LAPW	LSDA+OP
[Burkert]	2.937, 0.296	0.078, 0.043	2.86	0.981	EMTO-CPA	LSDA

ce que l’énergie d’anisotropie magnétocristalline du système CoPt soit plus élevée que celle du système FePt, or les valeurs obtenues expérimentalement ou prédites théoriquement sur le CoPt restent inférieures à celles mesurées ou calculées sur le système FePt. Si l’on admet les conclusions sur l’origine du fort M.A.E. sur ces systèmes, les résultats de Sakuma semblent lever ce paradoxe. En effet, d’après cet auteur, l’énergie de Fermi du CoPt étant plus grande que celui de FePt et étant donné la corrélation du M.A.E. avec le ratio c/a , il faudrait avoir une valeur plus grande de ce ratio sur le système CoPt pour retrouver des valeurs similaires d’énergie d’anisotropie du FePt. Mais, comme l’a précisé Daalderop [205], bien que jouant un rôle très important, les états au voisinage de la surface de Fermi ne sont pas seuls responsables du M.A.E.. À cela s’ajoute la polémique sur l’interprétation de l’effet de la distorsion de la maille primitive sur la M.A.E.. Car, si pour Sakuma et pour Ravindra la distorsion de la maille à un effet important sur la M.A.E., pour Lyubina et al. [119] et Ostanin et al. [206], cette effet a une contribution beaucoup plus faible comparé à l’effet associé à la mise en ordre de l’alliage. En effet, Ostanin a montré, en fixant le ratio c/a et en faisant varier l’ordre chimique de la maille élémentaire, que la M.A.E. à une dépendance quadratique avec le paramètre d’ordre et trouvent, pour la maille ordonnée, une valeur de 2.15meV/atom. Expérimentalement la corrélation du M.A.E. avec le degré d’ordre a été montré par Okamoto et al. [207]. Le tableau I.6 résume les propriétés magnétiques de l’alliage FePt calculées avec différentes méthodes par différents auteurs. Malgré les divergences sur les effets des influences respectives de l’ordre cristallographique et

de l'ordre chimique sur la M.A.E., une conclusion communément admise est l'existence d'une corrélation entre l'anisotropie magnétocristalline avec l'anisotropie du moment magnétique orbital, qui est une conséquence de l'hybridation des bandes $5d(\text{Pt})$ - $3d(\text{Fe})$ et du fort couplage spin-orbite du Pt. Cette forte valeur de M.A.E. est à l'origine des remarquables propriétés du FePt, plus particulièrement sur la coercivité.

I.B.2 Notion de Coercivité

La propriété essentielle d'un matériau magnétique dur est de présenter une grande résistance au renversement de son aimantation sous l'effet d'un champ magnétique. Cette résistance est d'autant plus importante que la substance de base constituant ce matériau présente une forte coercivité. Cette dernière est par définition la barrière d'énergie qui s'oppose au retournement collectif des moments magnétiques lorsque l'orientation de ces derniers est perpendiculaire à la direction de facile aimantation (axe difficile) et représente en ce sens l'énergie nécessaire à communiquer à ces moments (énergie Zeeman) pour qu'ils puissent franchir cette barrière. En d'autres termes elle représente la valeur minimale du champ qu'il faut appliquer sur le matériau pour provoquer le retournement de son aimantation. Le modèle le plus simple pour décrire ce retournement est le modèle de retournement uniforme⁵⁰ proposé par Néel [209–211] et développé par Stoner et Wohlfarth [212]. L'objectif de ce paragraphe est de présenter sommairement ce modèle et de décrire les grandes lignes du modèle micromagnétique de la coercivité, qui a été l'objet des thèses de Philippe Tenaud, Thierry Viadieu et Stéphane David [213–215].

I.B.2.a Modèle de Stoner-Wohlfarth

Le comportement de l'aimantation sous l'action d'un champ magnétique peut être étudié en considérant un monocristal uniaxe monodomaine de forme ellipsoïdale, sur lequel on vient appliquer un champ magnétique extérieur (FIG. I.18). En considérant que le grand axe de cet ellipsoïde coïncide avec l'axe c de facile aimantation, à l'équilibre du système seuls deux types d'énergies sont mis en jeu, à savoir l'énergie d'anisotropie qui prend en compte l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de forme, et l'énergie Zeeman. En notant Θ et Φ les angles que font respectivement l'aimantation spontanée et le champ magnétique extérieur avec l'axe c et K la constante d'anisotropie donnée par $K = K_2 + K_f = K_2 + \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (N_b - N_a)$ avec K_2 la constante d'anisotropie intrinsèque (au second ordre) et K_f la constante

50. Il existe deux autres modes de retournement connus qui, à la différence du retournement uniforme où les moments magnétiques tournent de manière cohérente, sont non-uniformes il s'agit du 'buckling' (ou flambage) où l'aimantation subit une variation sinusoidale de son amplitude autour d'un axe et le 'curling' où l'aimantation subit un enroulement suivant un plan de base lors du retournement [208]. Pour une configuration donnée, un mode de retournement sera privilégié si son coût énergétique est le moins élevé.

d'anisotropie de forme avec N_i désignant le coefficient de champ démagnétisant suivant la direction i (resp. \perp et \parallel à l'axe c), l'énergie totale est donnée par :

$$E = K \sin^2(\Theta) - \mu_0 M_s H_{app} \cos(\Phi - \Theta) \quad (\text{I.23})$$

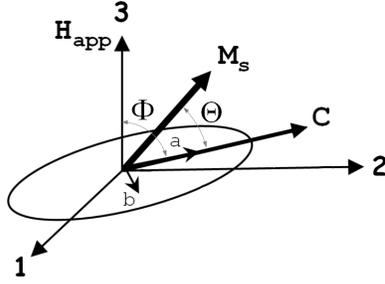


FIGURE I.18 – Illustration d'un monocristal uniaxe monodomaine en forme d'ellipsoïde et définitions des angles Θ et Φ : les angles que font respectivement l'aimantation et le champ appliqué avec l'axe c de facile aimantation.

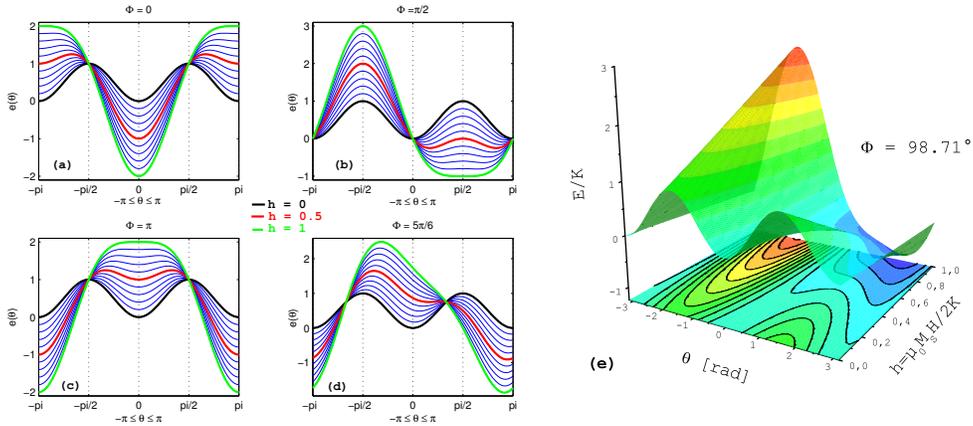


FIGURE I.19 – (a,b,c,d) Évolutions de l'énergie $e = E/K$ en fonction de l'angle Θ entre l'axe c de facile aimantation et la direction de l'aimantation spontanée M_s pour différentes valeurs de champs $h = \mu_0 M_s H / 2K$ suivant différentes directions de l'angle Φ entre l'axe c et la direction du champ appliqué H . (e) Représentation en 3D et lignes de niveau.

Comme on peut s'en rendre compte sur la représentation donnée sur la figure I.18, l'aimantation spontanée est tirillée entre le couple qu'exerce sur lui le champ magnétique extérieur pour le ramener dans son orientation et le couple que lui oppose un champ fictif créé par l'anisotropie qui veut le ramener suivant la direction de l'axe facile (c'est précisément ce que traduit l'équation I.23). Ce champ fictif

est le champ d'anisotropie, il est donné par $H_A = 2K/\mu_0 M_s$ et correspond à la valeur du champ nécessaire, en présence d'anisotropie, pour faire basculer tous les moments dans la direction de l'axe de difficile aimantation ($\Phi = \pi/2$). Si le champ extérieur est appliqué suivant la direction de l'axe de facile aimantation, alors il agit de concert avec H_A et le système reste dans son état d'équilibre, comme on peut le voir sur la représentation graphique des évolutions de l'énergie présentées sur la figure I.19(a) (cas où $\Phi = 0$). Pour toutes autres orientations de ce champ, l'état d'équilibre de départ devient métastable et l'augmentation du champ entraîne une diminution progressive de la barrière d'énergie comprise entre le minimum et le maximum local pour mettre l'aimantation dans la nouvelle orientation du champ (minimum absolu). Le retournement survient lorsque la différence entre ces deux extrémums est nulle et correspond à un champ critique qui est fonction de l'angle d'application du champ extérieur. Un calcul simple⁵¹ permet de montrer que ce champ critique est donné par :

$$h_{crit}(\Phi) = \frac{H_{crit}(\Phi)}{H_A} = \frac{1}{\left[\sin^{\frac{2}{3}}(\Phi) + \cos^{\frac{2}{3}}(\Phi)\right]^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{I.24})$$

La figure I.20 donne une illustration de la dépendance de la composante de l'aimantation suivant la direction du champ appliqué, en fonction de la variable réduite h pour différentes orientations Φ du monocristal. On peut voir que le couple exercé par le champ appliqué sur la rotation des moments magnétiques lors du renversement est d'autant plus important que l'orientation de ce champ, par rapport au monocristal, s'approche de 90° .

Ce modèle [212] basé sur le mode de retournement collectif uniforme, mis en évidence pour la première fois par Wolfgang Wernsdorfer [216, 217] sur une particule unique nanocristallisée de Co (grâce à l'utilisation d'un μ -SQuiD), est cependant assez loin de la réalité physique des processus mis en œuvre lors du renversement de l'aimantation dans les matériaux ferromagnétiques réels, car le champ critique décrit précédemment n'est pas le champ coercitif. Cela a constitué le paradoxe de Brown. Ce dernier a postulé qu'il n'est théoriquement pas possible de retourner l'aimantation d'un système ferromagnétique avec un champ extérieur inférieur à H_A ⁵² [218]. En réalité, le renversement de l'aimantation n'est pas régi par un mode de retournement unique mais plutôt par une succession de processus extrinsèques⁵³

51. Le champ critique et l'angle critique ($\Theta_{crit} = \arctan\left[\tan^{\frac{1}{3}}(\Phi)\right]$) de retournement sont déterminés en utilisant les résultats des deux dérivées successives de l'expression de l'énergie donnée par l'équation I.23 — $\partial E/\partial\theta = 0$ pour trouver la position d'équilibre et $\partial^2 E/\partial\theta^2 = 0$ pour trouver l'annulation de la barrière d'énergie.

52. En effet, on peut s'en rendre compte au niveau de l'équation I.24 où $H_{crit} = H_A$ pour une configuration antiparallèle. Alors que pour le FePt H_A est de 11.6 Teslas et les champs coercitifs mesurés sont de l'ordre de 10% de cette valeur (voir paragraphe I.D.1).

53. Les plus importants de ces processus sont essentiellement de deux types et sont le phénomène de nucléation-propagation et celui du piégeage-dépiégeage [147].

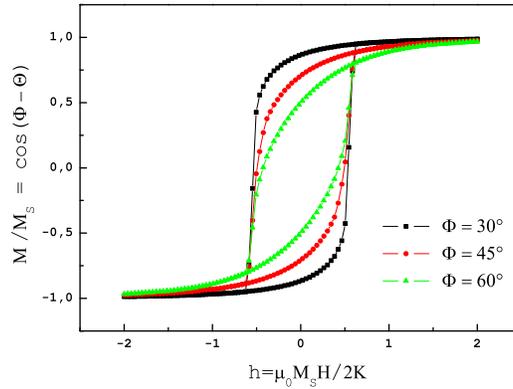


FIGURE I.20 – Illustration de la dépendance de la projection de l’aimantation suivant la direction du champ en fonction de $h = \mu_0 M_s H / 2K$ pour différentes orientations Φ du monocristal par rapport au champ appliqué H .

non collectifs qui peuvent provoquer un retournement précoce de l’aimantation en présence d’un champ magnétique extérieur. Si bien que la description de la coercivité passe par la prise en compte de ces processus dont l’origine est lié à la présence de défauts au sein de l’échantillon.

I.B.2.b Modèle Micromagnétique de la coercivité

Parmi les modèles phénoménologiques proposés pour cette description du champ coercitif, le *modèle micromagnétique* est le plus simple [219–221]. Pour comprendre ce modèle, il nous faut connaître les conséquences d’un mode de retournement non uniforme. Au cours de ce dernier, du fait de la non conservation du parallélisme entre les moments, un terme d’échange s’ajoute à l’énergie d’anisotropie qui reste inchangée quel que soit le mode de renversement [147]. Le modèle micromagnétique permet de prendre en compte cette énergie supplémentaire ainsi que l’effet de la présence des défauts lors du renversement de l’aimantation. Sa formulation mathématique est donnée par :

$$\mu_0 H_C = \alpha_M \mu_0 H_A - \mu_0 N_{eff} M_S \quad (\text{I.25})$$

où α_M est un paramètre phénoménologique qui traduit la réduction du champ d’anisotropie ($\alpha_M < 1$) et $N_{eff} M_S$ permet la prise en compte des interactions dipolaires. La détermination des paramètres α_M et N_{eff} s’effectue en analysant $H_C / M_S = f(H_A / M_S)$ — qui doit être une droite affine —, en étudiant les variations thermiques de la coercivité, de l’anisotropie ainsi que de l’aimantation spontanée. Cette étude a été réalisée sur l’échantillon $\text{Fe}_{47.7}\text{Pt}_{52.3}$ présenté précédemment et les résultats sont présentés sur la figure I.21 (voir § I.D.1).

Il existe un autre modèle dit *modèle global* [213, 222], où la barrière d’énergie n’est pas associée à l’énergie d’anisotropie (comme c’est le cas précédemment) mais

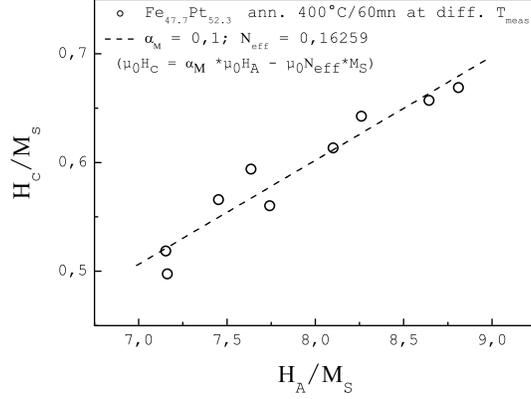


FIGURE I.21 – Modèle micromagnétique de la coercivité appliqué à l'échantillon Fe_{47.7}Pt_{52.3} après un traitement à 400°C/60min pour différentes températures de mesure

à l'énergie des parois de domaines. Sa formulation est donnée par :

$$\mu_0 H_C = \alpha_N \mu_0 \frac{\gamma_\nu}{\nu_a^{1/3} M_S} - (\mu_0 N_{eff} M_S + \mu_0 H_f) \quad (\text{I.26})$$

où ν_a représente le volume d'activation où s'initie le renversement de l'aimantation⁵⁴, $\mu_0 H_f$ est le champ de fluctuation⁵⁵. Ce terme, qui est négligé dans le modèle micromagnétique, permet de prendre en compte le franchissement de la barrière d'énergie par activation thermique (d'où une correction de H_C par $H_C^f = H_C + H_f$), γ_ν est l'énergie des parois de domaines. En supposant que seule intervient la constante d'anisotropie au second ordre K_ν , cette énergie s'exprime par $\gamma_\nu = 4(A_\nu K_\nu)^{1/2} = 4\pi A_\nu / \delta_\nu$ avec A_ν la constante d'échange et δ_ν l'épaisseur de paroi. La seule difficulté de la mise en pratique de ce modèle est l'accès à la constante d'échange expérimentale. Étant donné la similitude de la formation du volume d'activation avec celle des parois de domaines on peut écrire que [223] : $\gamma_\nu \simeq 4\pi A_\nu / \nu_a^{1/3}$, si bien que l'équation I.26 devient :

$$\mu_0 H_C^f = \alpha'_N \mu_0 \frac{A_\nu}{\nu_a^{2/3} M_S} - \mu_0 N_{eff} M_S \quad (\text{I.27})$$

En prenant acte de la présence inévitable de ces défauts qui réduisent la coercivité, beaucoup d'auteurs ont cherché des solutions pour augmenter cette dernière. Parmi ces solutions l'ajout du Cu sur le système FePt a donné des résultats particulièrement intéressants.

54. Sa formulation peut être donnée par : $\nu_a = \frac{k_B T}{\mu_0 S_\nu M_S}$ avec k_B , S_ν désignant respectivement les constantes de Boltzmann et de viscosité magnétique [223].

55. Il est donné par $\mu_0 H_f = \frac{k_B T}{\mu_0 M_S} \ln(t/\tau)$ où τ est le temps pris par l'aimantation pour se renverser ($\tau \simeq 10^{-11}$ s) [223].

I.B.3 L’Ajout de Cu dans le système FePt

L’enjeu de chercher des solutions pour améliorer les propriétés du système FePt ne s’est pas seulement limité au moyen d’augmenter la coercivité. Comme cela a été évoqué précédemment, le FePt est considéré comme l’un des candidats les plus prometteurs pour la réalisation de supports d’enregistrement magnétique, car la grande valeur de densité d’énergie d’anisotropie qui peut être obtenue avec ce système permet de réduire considérablement la taille des grains⁵⁶ (2.8 nm [40]) sans qu’une instabilité thermique ne se produise [224]. Cependant, comme pour les autres systèmes possédant une phase L1₀ (FePd, CoPt), il existe une limitation à leur application directe au niveau de ces supports. Il est nécessaire, pour former cette phase, d’avoir recours à des traitements thermiques à des températures élevées. Un tel traitement thermique peut être la source d’une augmentation de la taille des grains, avec pour conséquence une augmentation du couplage intergranulaire, lui-même source de bruit au niveau de la lecture et de l’écriture magnétique. Ainsi en plus de chercher un moyen d’améliorer la coercivité du système FePt, il y a eu aussi celui de trouver un moyen de réduire la température de mise en ordre, qui est de 400°C (dans le meilleur des cas) voire 500°C. Parmi ces études, on peut citer les travaux de Lai et al. [225] qui, sous irradiation avec des ions-He, arrivent à former la phase L1₀ à une température⁵⁷ de 230°C avec une coercivité de 0.57 T et parviennent à augmenter considérablement cette dernière ($\mu_0 H_C \simeq 1.25 T$) en faisant varier la densité de courant ou la dose d’ions par unité de surface. D’autres méthodes plus simples consistent simplement à doper le système FePt par un troisième élément, à l’exemple du Zirconium proposé par Lee et al. [226] qui permet une réduction considérable de la taille des grains (de 30 nm à 10 nm pour 3% at de Zr) avec comme contre-partie une diminution de la coercivité. Au vu de ces deux exemples d’autres auteurs ont cherché un moyen plus efficace pour à la fois diminuer la température d’ordre et augmenter la coercivité. C’est ainsi que Maeda et al. [227]⁵⁸ vont proposer le dopage par du Cu, en montrant qu’en ajoutant 15% at de Cu dans l’alliage Fe_{46.5}Pt_{53.5}, un recuit de 300°C pendant 1h permet de former la phase ordonnée avec une coercivité de 0.5 T. La figure I.22(a) met clairement en évidence cette diminution de la température d’ordre ainsi que la nette augmentation de la coercivité dans le cas de l’ajout du Cu. Un autre résultat majeur sur l’étude de l’ sur le système FePt a été obtenu par Li et al. [229] qui ont montré que l’effet du Cu dépend du rapport stœchiométrique $r = x/y$ du système Fe_xPt_y. Si ce ratio est supérieur à 1.1 alors l’ajout du Cu ne permet pas d’abaisser la température d’ordre et n’améliore pas non plus la coercivité, comme on peut s’en rendre compte sur la figure I.22(b) où l’on observe, dans le cas d’une concentration de 52%at de Fe, une diminution de la coercivité avec l’augmentation du taux

56. Car pour atteindre des densité AD de $1 Tb/in^2$ il est nécessaire d’avoir des grains de taille D_p de l’ordre du nm car $AD \propto 1/D_p^2$ [40].

57. Obtenue avec une densité de courant de $1.25 \mu A/cm^2$ sous $2.4 \times 10^{16} ions/cm^2$

58. Takahashi et al. [228] publient au même moment des résultats similaires.

de Cu. En revanche si $r \leq 1$, il est avantageux de doper le système FePt par du Cu d'abord en quantité faible (cas 50[at%]Fe), puis en quantité plus importante à mesure que ce ratio diminue. Ces mesures, en accord avec celles obtenues par Wierman et al. [230], illustrent un autre résultat qui est similaire avec celui obtenu par Barmak et al. [79] (voir page 18), à savoir que pour 0[at%] de Cu il est plus avantageux d'avoir une couche plus riche en Fe.

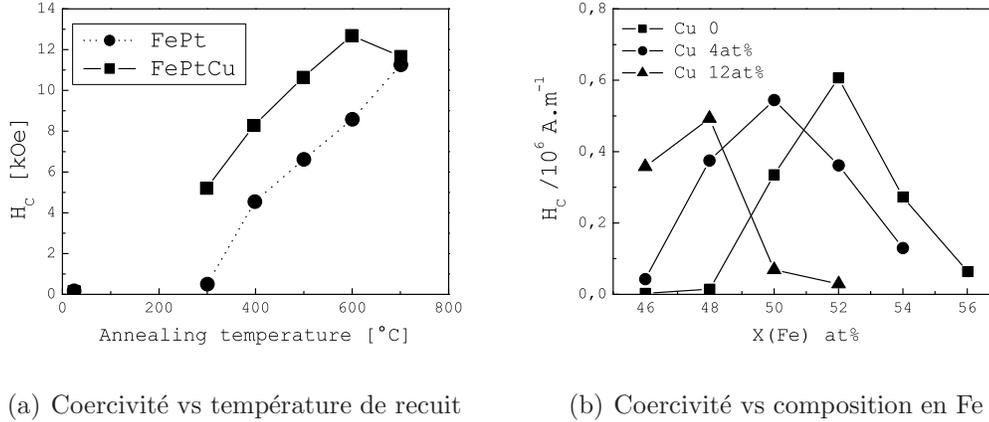


FIGURE I.22 – (a) Évolutions de la coercivité en fonction de la température de recuit pour des couches de 50nm de FePt et de $(\text{FePt})_{85}\text{Cu}_{15}$ d'après les résultats de Maeda et al. [227]. (b) Variations de la coercivité en fonction de la composition x de Fe pour différentes concentrations y de Cu, pour des films de 50nm $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{100-x})_{1-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 4$ et 12%) après un recuit à 350°C pendant 20min d'après les résultats de Li et al. [229].

Cependant la compréhension de l'origine des effets de l'ajout du Cu sur le système FePt n'est pas encore clairement établie. L'important engouement qu'a suscité son étude n'a pas seulement abouti à diverses interprétations de cette origine mais aussi à des controverses sur ces effets en eux-mêmes. D'un côté certains auteurs associent intimement la diminution de la température d'ordre ainsi que l'augmentation de la coercivité à l'introduction du Cu dans l'alliage. C'est le cas de Maeda et al. [231] qui proposent un modèle thermodynamique où ils calculent la différence des variations de l'énergie libre des états désordonnés et ordonnés entre les systèmes ternaires FeCuPt et binaires FePt et où ils montrent que l'ajout du Cu permet d'augmenter la 'force motrice' de transformation désordre-ordre. De même, Barmak et al. [232] observent une diminution de l'énergie d'activation avec l'ajout du Cu à concentration identique de Fe ou de Pt ⁵⁹.

59. $Q_{[\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}]} = 1.8 \text{ eV}$, $Q_{[\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}]} = 1.7 \text{ eV}$ et $Q_{[\text{Fe}_{50}\text{Cu}_3\text{Pt}_{47}]} = 1.6 \text{ eV}$. Cependant les résultats de Berry et al. [233] contredisent l'hypothèse de 'force motrice' car ils n'observent pas de différence marquée de la variation d'enthalpie entre les systèmes FeCuPt et FePt.

D'un autre côté, d'autres auteurs pensent que l'augmentation de coercivité observée dans les alliages contenant du Cu est en réalité un phénomène extrinsèque. C'est le cas de Chen et al. [234] qui montrent, par imagerie électronique en transmission et par des tracés de Henkel [235], que le Cu diffuse au niveau des joints de grains, diminue fortement le couplage inter-granulaire et augmente la densité des sites de piégeage qui affectent le déplacement des parois de domaines lors du renversement de l'aimantation. Notons d'ailleurs que tous les auteurs n'observent pas systématiquement une augmentation de la coercivité avec l'ajout du Cu. Par exemple Yan et al. [236] observent une décroissance de la coercivité avec l'ajout du Cu sur un alliage pourtant légèrement plus riche en Pt (Fe₄₉Pt₅₁). Il attribuent cet effet à la diminution du MAE avec l'augmentation du Cu comme cela a été prédit théoriquement par Willoughby [237]. Néanmoins on peut constater que la grande majorité des auteurs qui observent une décroissance de la coercivité ou qui identifient le Cu au niveau des joints de grains, ont effectué cette étude en utilisant des multicouches FePt/Cu. Ils n'est pas surprenant de remarquer que dans ce cas, le Cu puisse diffuser et perturber une stœchiométrie déjà établie. C'est une différence notable par rapport à d'autres études (dont la nôtre), où la stœchiométrie Fe_xPt_yCu_z est directement obtenue pendant l'élaboration, et où le Cu est présent dans la phase L1₀ et contribue à la formation de celle-ci.

Du fait de l'immiscibilité entre Cu et Fe, les sites favorables au Cu sont ceux où ses interactions avec les atomes de Fe sont minimisées. Un examen rapide de la structure FePt permet de réaliser que ces sites sont ceux du Fe, comme on peut le voir sur les illustrations de la la figure I.23.

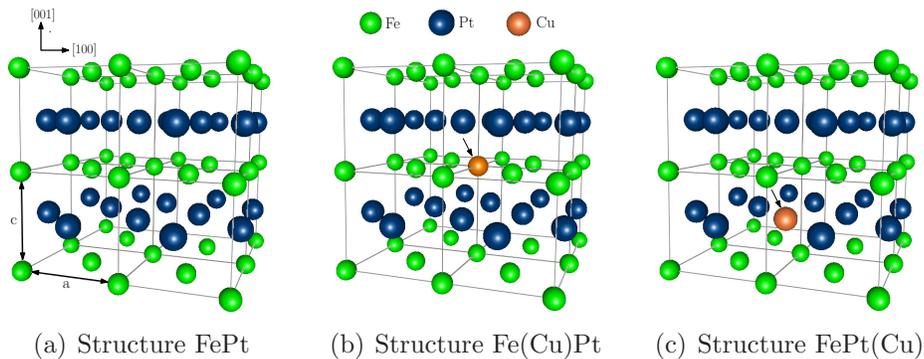
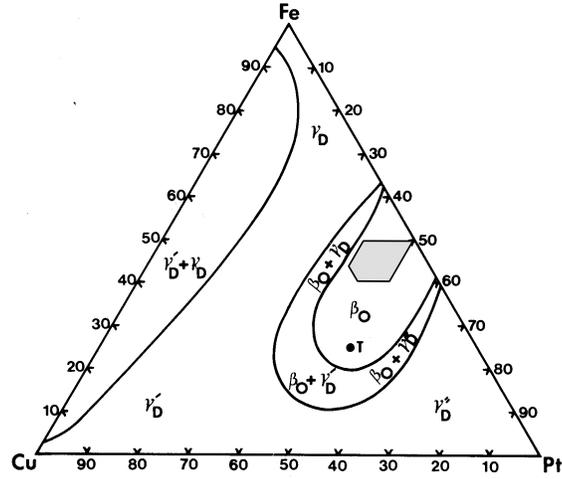
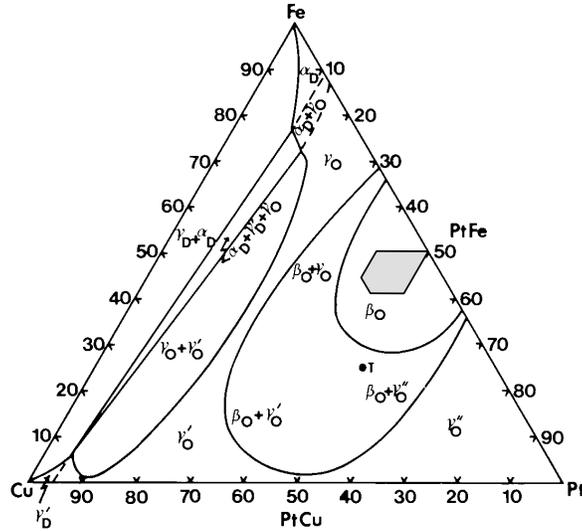


FIGURE I.23 – Structures cristallines : (a) État ordonné à l'absence de Cu, (b)&(c) Cu occupant les sites du Fe (resp.Pt) où il a 8 atomes Pt (resp.Fe) en premiers voisins situés à $\frac{a}{2}\sqrt{1 + (\frac{c}{a})^2}$ et 4 atomes de Fe(resp.Pt) en seconds voisins situés à $\frac{a}{2}\sqrt{2}$.

Le diagramme de phase ternaire FePtCu proposé par Shahmiri et al. [238] montre une stabilité de la phase ordonnée jusqu'à $\sim 30\%at$ de Cu sur une plage de 38 – 58%at de Pt dans le cas d'une détermination à 1000°C (FIG. I.24(a)) et une stabilité de cette phase jusqu'à $\sim 20\%at$ de Cu sur une plage de 34 – 63%atPt dans le cas d'une détermination à 600°C (FIG. I.24(b)).



(a) Section isotherme à 1000°C



(b) Section isotherme à 600°C

FIGURE I.24 – Relations de phase du système Fe-Pt-Cu déterminées à : (a) 1000°C, (b) 600°C d'après Shahmiri et al. [238]. Sur ces diagrammes : γ_D'' (resp. γ_D') désigne la phase *fcc* Désordonnée (resp. Ordonnée L1₂) riche en Pt, β_O désigne la phase L1₀ Ordonnée, γ_D' (resp. γ_D'') désigne la phase *fcc* Désordonnée (resp. Ordonnée L1₂) riche en Cu, α_D désignent la phase *fcc* Désordonnée (resp. Ordonnée L1₂) riche en Fe. T désigne le composé tulameenite qui contient 50[at%]Pt, 25[at%]Fe et 25[at%]Cu. La zone grise représente notre plage d'étude.

I.C Résultats expérimentaux et discussions

Dans cette troisième partie du chapitre nous présentons les principaux résultats obtenus au cours de notre étude sur le système FePt. L'obtention de ces résultats a fait appel à la mise en œuvre d'un certain nombre de techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation. Une description succincte de l'ensemble de ces techniques qui ont permis l'étude des propriétés structurales et magnétiques est donnée en annexe.

Les couches ont été élaborées par pulvérisation cathodique triode d'une cible équiatomique de FePt vers un substrat de Si. Les paramètres de dépôt sont les tensions de polarisation de la cible et de l'anode, le courant dans la cathode qui est constituée d'un filament en tungstène, la pression et le débit d'argon (l'anode et la cathode sont respectivement indépendante du substrat et de la cible) qui est indépendante du substrat). Les variables de dépôt sont la distance cible-substrat, la température de dépôt, l'épaisseur des couches, et la nature de la couche barrière (Ta ou Mo). Le bâti qui a servi à faire les dépôts ainsi que des précisions sur les paramètres de dépôts sont présentés en annexe [A](#). La caractérisation structurale a été effectuée par l'utilisation de dispositifs de diffraction de rayons X, de microscopie à force atomique et de microscopie électronique à balayage. La description de ces dispositifs est donnée en annexe [B](#). Pour la caractérisation magnétique des couches, nous avons utilisé trois types de magnétomètres qui sont un magnétomètre à échantillon vibrant, un magnétomètre à extraction et un magnétomètre à détection SQUID. La description de ces trois dispositifs est donnée en annexe [C](#).

Comme cela a été présenté en début de chapitre au § [I.A.1](#), le passage de la phase *fcc* désordonnée à la phase L1₀ ordonnée s'effectue par des modifications structurales et magnétiques qui peuvent être mises en évidence avec des mesures de diffraction X (apparition de pics de surstructure) ou des mesures de magnétométrie (augmentation de l'anisotropie et de la coercivité). Ce sont ces méthodes auxquelles peuvent s'ajouter celles plus fondamentales que sont les mesures de neutrons [[239](#)], de Mössbauer [[240](#)] ou de dichroïsme magnétique [[241](#)], qui sont utilisées de façon générale pour étudier les propriétés structurales et magnétiques du système FePt. Pour notre étude, en plus des mesures classiques de diffraction X et de magnétométrie, nous avons exploité les modifications de l'échantillon induites par la mesure magnétique à haute température, pour suivre les transformations structurales en température de nos échantillons. Nous qualifierons par la suite ce type de caractérisation de mesure effectuée en contrôlant en temps réel le traitement thermique (TTTR) par opposition aux mesures effectuées après avoir modifié l'échantillon par des traitements thermiques externes, que nous qualifierons de caractérisations magnétiques par traitements thermiques a posteriori (TTAP). La figure [I.25](#) illustre un exemple d'un type de mesures par traitement thermique en temps réel, effectuée sur un échantillon de FePt comportant 53.3[at%] de Pt.

Au premier cycle de mesure, l'échantillon se trouve dans la phase A1 (état brut de dépôt désignée par *As Dep*) et lors de la mesure du deuxième cycle (effectuée

après un refroidissement sans champ – ZFC), les propriétés magnétiques sont profondément altérées. En effet, la transformation structurale A1→L1₀ a commencé du fait de la température de 800K atteint lors du premier cycle.

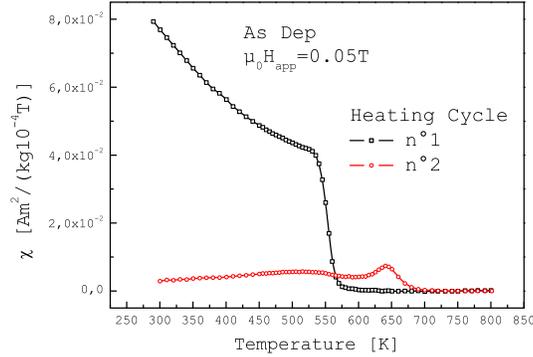


FIGURE I.25 – Comportement magnétique d'un échantillon de FePt dans l'état brut de dépôt (-□-) et répétition de la mesure (-○-) après un ZFC de la première mesure.

Ce mode de caractérisation en temps réel de l'évolution des propriétés magnétiques s'est révélé être beaucoup plus sensible que les deux autres modes de caractérisation, pour évaluer :

- la proportion des phases A1 et L1₀ après un recuit donné
- la température de Curie des phases A1 et L1₀
- la nature de la transition des deux phases

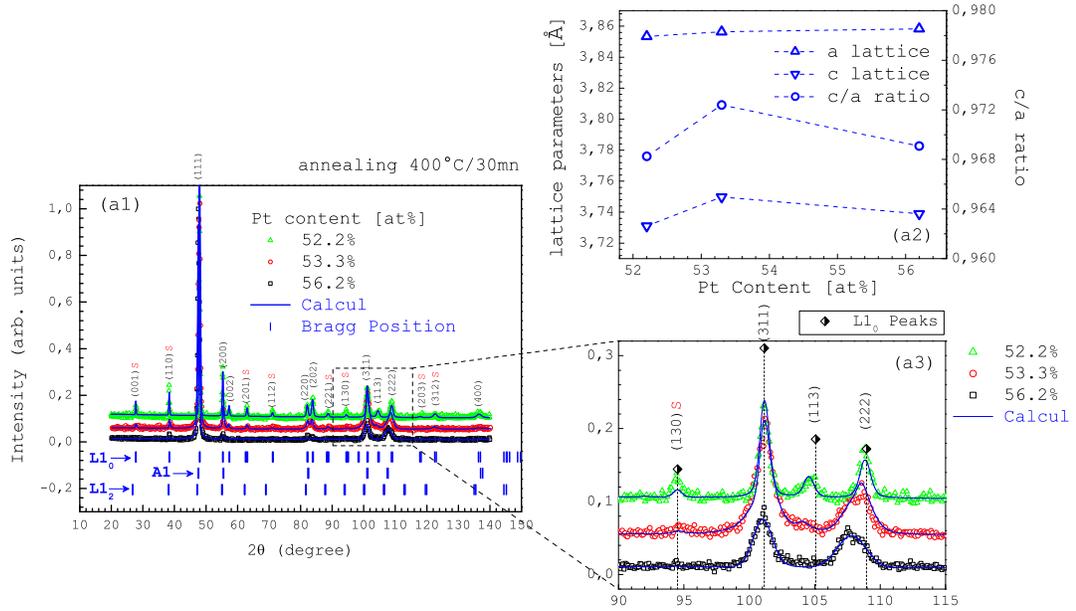
Les parties qui composent cette section traitent des influences sur le système FePt de la concentration en Pt, de l'ajout du Cu ainsi que des effets des traitements thermiques (par recuits et pendant le dépôt).

I.C.1 Influences de la concentration en Pt

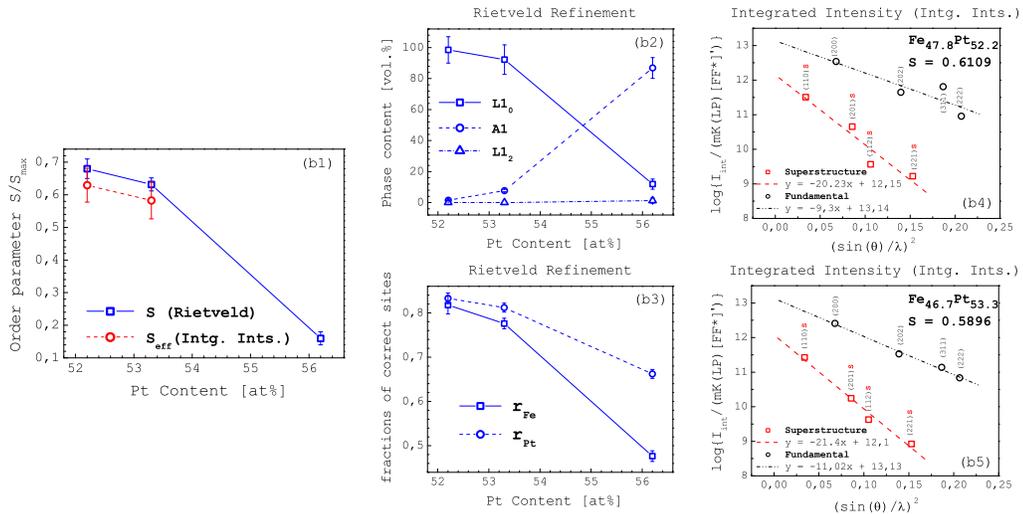
Nous avons vu au paragraphe I.A.3.a que la concentration x des alliages Fe_xPt_{1-x} influe profondément sur les conditions de la transformation A1→L1₀. Notre propre étude sur cette question a concerné trois échantillons dénommés E_1 , E_3 , et E_4 de compositions respectives moyennes de 56.2, 53.3 et de 52.2[at%] de Pt. Des résultats obtenus sur un échantillon dénommé E_2 comportant 54.5[at%] de Pt seront également présentés lors de la caractérisation magnétique. L'épaisseur moyenne de ces quatre échantillons est comprise entre 4 et 5 μm . On commence par présenter les résultats des caractérisations structurales par diffraction de rayons X puis nous présenterons ceux obtenus par caractérisations magnétiques.

I.C.1.a Influence du Pt : Caractérisation par diffraction X

Cette étude a porté sur les échantillons E_1 , E_3 et E_4 , la figure I.26 présente les résultats obtenus après un traitement thermique de 400°C/30min.



(a) Diagrammes de diffraction mesurés et calculés et paramètres de maille



(b) Détermination du paramètre d'ordre par les deux différentes méthodes

FIGURE I.26 – Propriétés structurales du FePt après un recuit de 400°C pendant 30min, pour des concentrations en Pt de 56.2, 53.3 et de 52.2[at%]. (a1) Diffractogrammes des trois échantillons. (a2) Évolutions des paramètres de maille a et c ainsi que celle du rapport c/a déduites de l'analyse Rietveld. (a3) Zoom des pics à grand angle. (b1) Détermination du paramètre d'ordre S/S_{max} par analyse Rietveld (Eq. I.1 & I.3) et par la méthode de comparaison des intensités intégrées (Eq. I.10). (b2)..(b5) Résultats utilisés pour déterminer S .

Alors que les trois échantillons ont suivi strictement le même traitement thermique (effectué en même temps), les diffractogrammes de la figure I.26 révèlent immédiatement que les proportions respectives des phases A1 et L1₀ diffèrent. Dans l'échantillon E_1 (56.2[at%]Pt), l'analyse Rietveld révèle une prédominance de la phase A1 évaluée à $87 \pm 7\%$. La faible intensité de la raie de surstructure 110 révèle la présence d'une phase L1₀ dont la proportion a été évaluée à $12 \pm 3\%$. Cette analyse a aussi révélé la présence d'une phase γ_3 (L1₂) très minoritaire avec une proportion évaluée à $1.3 \pm 1.7\%$. Cependant, cette évaluation demeure imprécise du fait du faible nombre de pic que comporte le diffractogramme. (correspondance des positions des pics de Bragg des phases L1₀ et L1₂ (FIG. I.26(a1))). De cette analyse, nous avons également évalué les paramètres⁶⁰ r_{Fe} et r_{Pt} respectivement à $0.476 \pm 0.012\%$ et $0.662 \pm 0.01\%$ d'où un degré d'ordre S de 0.14 ± 0.01 , soit en tenant compte de la composition (EQ. I.3) une valeur de $S/S_{max} \simeq 0.16 \pm 0.01$. D'après les mesures⁶¹ de Lyubina et al [119], le paramètre r_{Fe} est indépendant de la concentration en Pt pour des échantillons riches en Fe. On devrait s'attendre à observer la même chose pour le paramètre r_{Pt} pour des échantillons riches en Pt. Or nos mesures (FIG. I.26(b3)) montrent une décroissance de ce paramètre avec l'augmentation de la concentration en Pt. Cette décroissance est liée à la non homogénéité des échantillons conformément à la variation de la proportion des phases (FIG. I.26(b2)).

À l'opposé de l'échantillon E_1 , le diagramme de diffraction de l'échantillon E_4 (52.2[at%]Pt) présente des pics de surstructure clairement définis et des pics fondamentaux non asymétriques, qui sont décalés vers la droite par rapport aux positions des pics observés sur le diffractogramme de l'échantillon E_1 , ce qui constituent des preuves de la meilleure mise en ordre de cet échantillon après le même traitement thermique de 400°C/30min. La proportion de phase ordonnée a été évaluée à $98 \pm 8.5\%$. Pour cet échantillon, du fait du nombre de pics plus important, le degré d'ordre a pu être évalué par la méthode de Rietveld et par la méthode de détermination directe par comparaison des intensités intégrées (en tenant compte de la fraction volumique transformée — FIG. I.26(b3)). Ces deux méthodes ont respectivement donné des valeurs de S/S_{max} de 0.68 ± 0.03 et 0.63 ± 0.05 .

Bien que de composition plus proche de celle de l'échantillon E_4 , l'échantillon E_3 (53.3[at%]Pt) présente un diffractogramme intermédiaire de ceux des deux autres échantillons. En effet, en effectuant un zoom à grand angle (FIG. I.26(a3)), on constate que les processus de formation et de décalage des raies (communes ou non aux deux phases) suivent une évolution progressive entre les résultats de trois échantillons. Cette constatation est cependant en contradiction avec les résultats de l'analyse Rietveld effectuée sur cet échantillon, où la proportion de phase ordonnée a été évaluée à $92.3 \pm 9.5\%$ avec un degré d'ordre S/S_{max} de 0.63 ± 0.02 . Ce dernier est également très proche de celui déterminé par comparaison des intensités

60. Ces paramètres représentent les fractions des sites correctement occupés par les atomes de Fe et de Pt (voir page 11).

61. Effectuées sur des échantillons en poudre, recuits à 450°C pendant 48h et 336h.

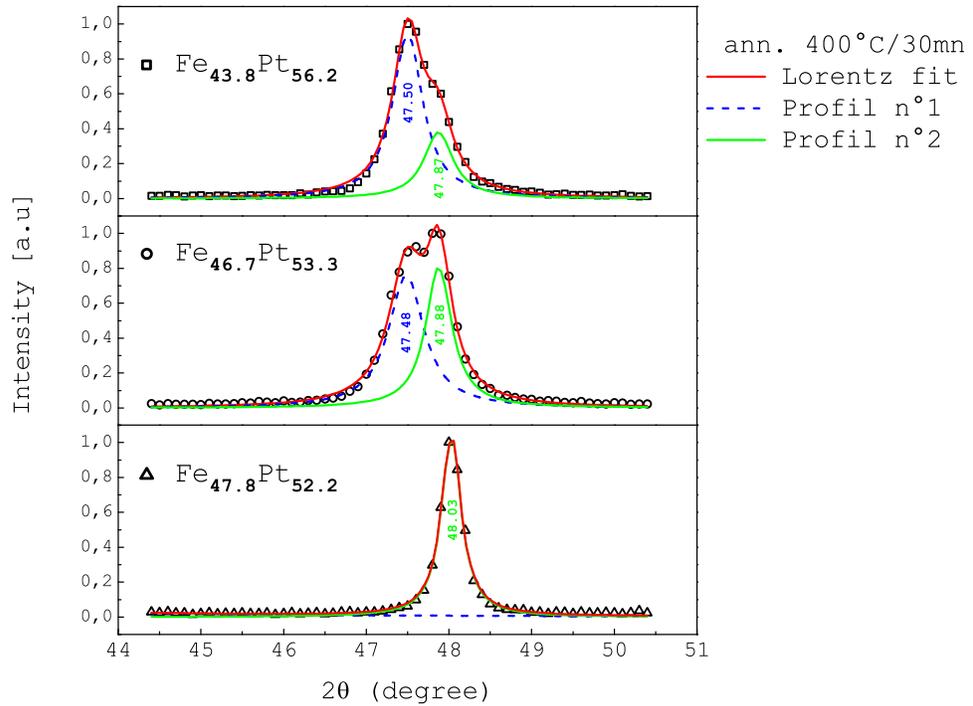


FIGURE I.27 – Décomposition de la raie (111) obtenue sur les trois diffractogrammes pour les concentrations en Pt de 56.2, 53.3 et de 52.2[at%] après le recuit de 400°C/30min.

intégrées qui a été évalué à $0.58 \pm 0.06\%$.

De l'analyse Rietveld nous avons également déterminé la valeur des paramètres de maille des trois échantillons. Les résultats obtenus, présentés sur la figure I.26(a2), montrent une variation du rapport c/a qui est influencée par le caractère non monotone de l'évolution du paramètre c car le paramètre a augmente très légèrement de manière monotone avec la concentration en Pt.

Pour une étude plus quantitative de l'évolution de l'asymétrie de la raie 222 observée sur la figure I.26(a3), nous avons examiné le profil des raies 111 des trois échantillons. Les résultats obtenus, présentés sur la figure I.27, montrent que ces profils peuvent se décomposer en deux profils distincts qui varient en intensité avec la concentration en Pt. Nous attribuons cette variation aux influences respectives de la proportion des phases A1 et L1₀ contenues dans chacun des échantillons après le traitement thermique à 400°C/30min. Cependant la variation de la position de ces profils n'est pas uniquement liée à la différence des positions caractéristiques⁶² des pics de Bragg des deux phases (FIG. I.26(a1)) mais est surtout liée aux modi-

62. Ces positions varient d'un échantillon à l'autre et dépendent de la composition et du degré d'ordre (valeur du paramètre c).

fications microstructurales (microcontraintes) [242] qui s'opèrent au passage de la structure *fcc* désordonnée à la structure $L1_0$ ordonnée. Des comportements similaires ont été observés par Spada et al. [49], qui ont effectué cet étude en faisant varier la température de recuit pour une même composition en Pt de 49[at%].

La conclusion que nous tirons de cette première série de mesures est que pour un traitement thermique donné, l'apparition des pics de surstructure s'effectue d'autant plus rapidement que la couche est pauvre en Pt, et que pour l'échantillon E_4 de plus faible concentration en Pt, un recuit à $400^\circ\text{C}/30\text{min}$ suffit pour faire disparaître la contribution de la phase désordonnée sur les pics fondamentaux communs aux deux phases.

I.C.1.b Influence du Pt : Caractérisations magnétiques

I.C.1.b.1 Caractérisation par traitement thermique a posteriori

Nous examinons dans ce paragraphe les propriétés magnétiques déduites des mesures d'aimantation. La figure I.28 présente les résultats obtenus par caractérisation VSM des mêmes échantillons E_1 , E_3 et E_4 . Comme précédemment, on observe une évolution progressive des propriétés magnétiques à mesure que la concentration en Pt diminue. On retrouve que l'échantillon E_1 (56.2[at%]Pt) est dominé par la présence d'une phase douce qui est une signature de la phase A1, tandis que l'échantillon E_4 (52.2[at%]Pt) présente principalement une phase dure qui est une signature de la phase $L1_0$. Du fait des éventuelles couplages entre les propriétés magnétiques de la phase douce et de la phase dure, il est difficile voire impossible d'obtenir de ces mesures une précision sur la proportion respective des deux phases dans les échantillons. Cependant en procédant à une mesure directe de l'aimantation rémanente de la phase dure et en comparant le rapport des aires (sous la courbe) des lorentziennes issues de la décomposition de la dérivée de la pente du champ démagnétisant⁶³, on trouve que la proportion de phase dure dans les échantillons E_1 , E_3 et E_4 est respectivement $\sim 11.4 \pm 6.2\%$, $\sim 42,8 \pm 10.3\%$ et 100%. On s'aperçoit donc qu'à l'exception de l'échantillon E_3 , les quantifications grossières de la proportion de phase $L1_0$ présente dans les échantillons sont à peu près conformes à celles déterminées au paragraphe précédent, notamment pour l'absence d'une contribution d'une phase douce pour une concentration de 52.2[at%] après le traitement thermique à $400^\circ\text{C}/30\text{min}$.

Avant de nous intéresser aux résultats de caractérisations magnétiques effectuées en contrôlant en temps réel le traitement thermique, nous allons préciser la nature des grandeurs physiques qui y sont mesurées. Comme cela a été le cas au niveau de la figure I.25, du fait de la valeur du champ appliqué, on peut supposer que la mesure de l'aimantation divisée par le champ donne accès à la susceptibilité initiale⁶⁴. Cependant une telle supposition peut s'avérer erronée. La figure

63. Pour un cycle d'aimantation biphasé, cette dérivée se décompose en deux pics du fait du changement de pente.

64. χ_i est la valeur en champ nul de la susceptibilité différentielle $\chi = (dM/dH)_{H_0}$ [147].

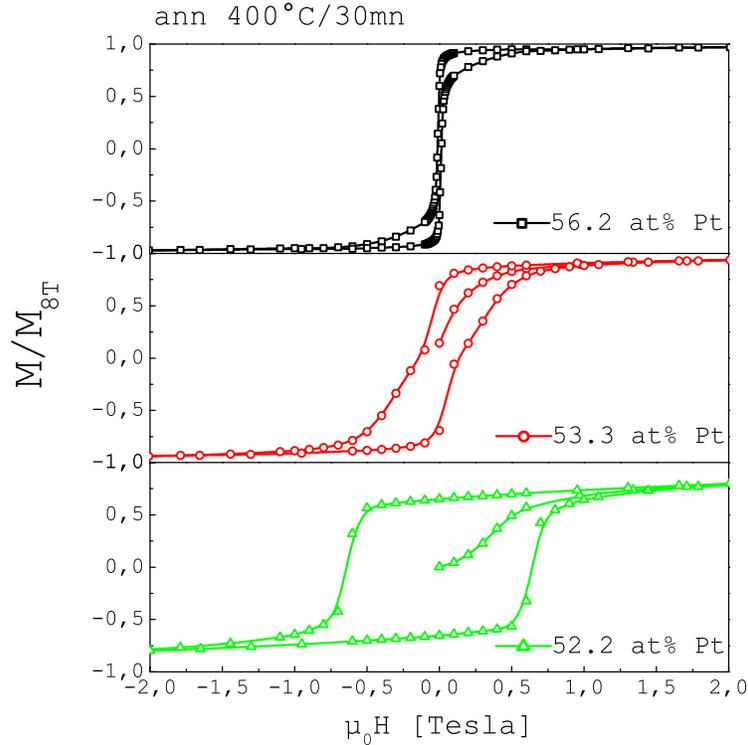


FIGURE I.28 – Propriétés magnétiques du FePt par mesures des courbes d’aimantation pour les trois échantillons comportant en Pt de 56.2, 53.3 et 52.2[at%] de Pt, après un traitement thermique à 400°C pendant 30min.

I.29 présente les résultats d’un même échantillon dans l’état *As Dep.* (phase A1) et dans l’état après un traitement thermique de 450°C/60min. Sous un champ de 0.05T, l’aimantation dans la phase A1 atteint 95% de celle mesurée à 8T. La saturation rapide de l’échantillon donne lieu à une variation très rapide de la susceptibilité différentielle (susceptibilité initiale théoriquement infinie). Au contraire, dans la phase L1₀, elle n’atteint que 1% de la valeur sous 8T. La susceptibilité différentielle augmente jusqu’à une valeur de champ de l’ordre de grandeur du champ coercitif, puis diminue en champs plus intenses. Ces résultats montrent que dans la phase A1, sous 0.05T, les mesures effectuées donnent pratiquement accès à la valeur de l’aimantation de cette phase (pratiquement indépendante du champ appliqué), alors que dans la phase L1₀ elles sont caractéristiques de processus d’aimantation de l’échantillon qui dépendent du champ appliqué. Bien que, pour des raisons pratiques, les résultats ci-après soient présentés sous forme de susceptibilité, la prise en compte de ces différences de comportement avec le champ entre les grandeurs mesurées sur les phases A1 et L1₀ est essentielle. Après ces précisions, regardons le comportement magnétique en température des divers échantillons.

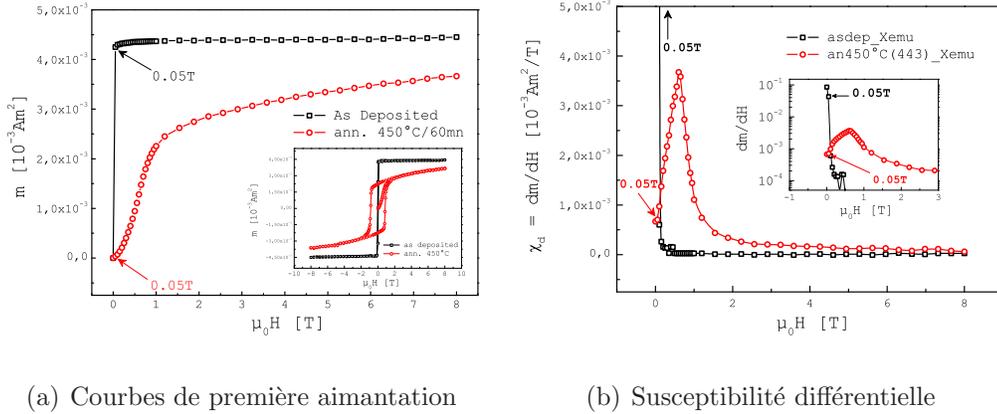
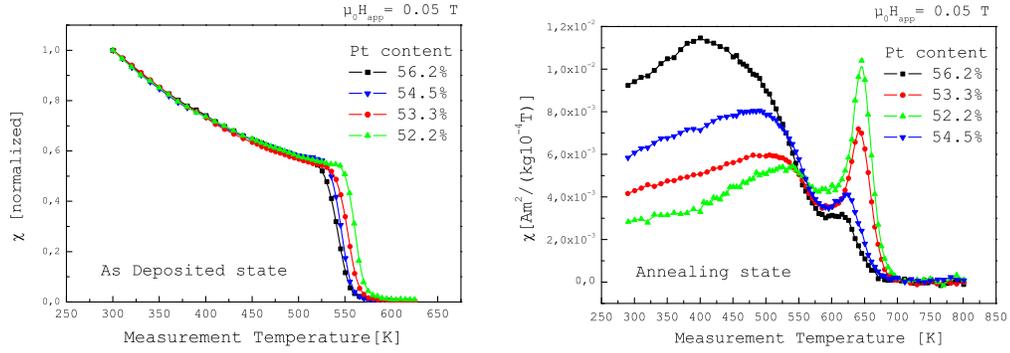


FIGURE I.29 – Effets du champ appliqué sur les propriétés magnétiques de la phase *fcc* désordonnée et de la $L1_0$ ordonnée. (a) Évolutions de la courbe de première aimantation dans l'état brut de dépôt (\square) et après un traitement thermique de 450°C pendant 60min (\circ), en insertion est représenté les cycles d'aimantation correspondants. (b) Évolutions de la susceptibilité différentielle (en insertion représentation logarithmique).

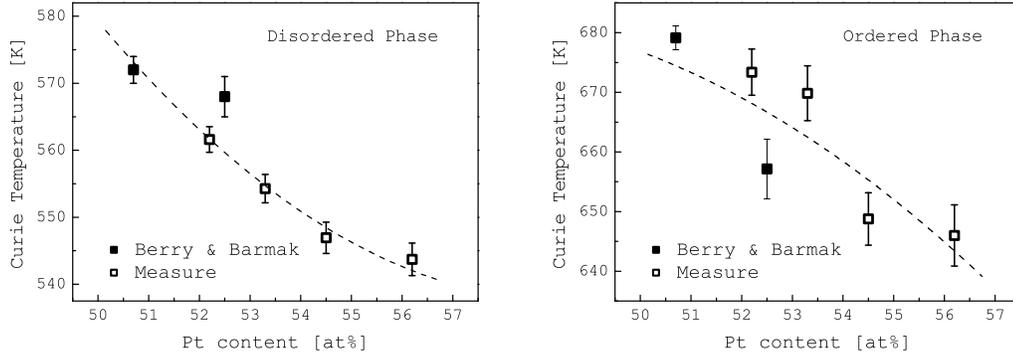
I.C.1.b.2 Caractérisation par traitement thermique contrôlé

Sur la figure I.30 sont présentées les variations thermiques de la susceptibilité ainsi les températures de Curie obtenues pour les quatre échantillons E_1 , E_2 , E_3 et E_4 dans les états avec ou sans traitement thermique. Dans l'état brut de dépôt (FIG. I.30(a)), on observe que les courbes présentent une même décroissance thermique jusqu'à une température critique de transition. On note que le caractère abrupt de la transition est réduit dans les échantillons plus riches en Pt. De plus la température critique de transition augmente avec la diminution de la concentration en Pt. Ainsi la température de Curie T_C de la phase A1 diminue lorsque la concentration en Pt augmente. Cette conclusion contredit les interprétations de Berry et Barmak [121]⁶⁵, selon lesquelles la T_C de la phase A1 de l'ordre de 573K est indépendante de la concentration en Pt. En réalité les mesures de Berry et Barmak ont été effectuées sur une plage de concentration en Pt de 40.8 à 52.5[at%]. Nos résultats constituent un prolongement de leur étude en terme de plage de concentration en Pt. Et, à y regarder de plus près, on observe que les T_C qu'ils obtiennent pour les concentrations de 50.7 et de 52.5[at%] sont respectivement de $572 \pm 2\text{K}$ et $568 \pm 3\text{K}$. La différence entre ces deux T_C est de l'ordre de grandeur de

65. Dans cette étude les auteurs ont aussi observé qu'au niveau des courbes M-T (effectuées sous 1.5T) de l'alliage $\text{Fe}_{47.5}\text{Pt}_{52.5}$ présentent au chauffage la même décroissance linéaire de l'aimantation avec la température de mesure pour s'annuler aux alentours de 300°C (573K) et que l'augmentation de cette dernière fait ensuite apparaître un léger pic vers 700K. Cette mesure a transformé l'échantillon si bien qu'au refroidissement, au retour de la température ambiante, l'aimantation s'est réduite de 27%. Cependant les auteurs ne font pas vraiment cas de ces résultats.



(a) Mesures sans traitements thermiques (b) Mesures après un traitement thermique



(c) Température de Curie de la phase A1 (d) Température de Curie de la phase L1₀

FIGURE I.30 – Évolution de la susceptibilité sous un champ de 0.05T et de la température de Curie des deux phases pour les différentes compositions en Pt : (a) mesures à l'état brut de dépôt sans traitements. (b) Mesures après un traitement thermique de 400°C pendant 30min pour les échantillons E_1 , E_3 et E_4 et après un cyclage thermique à 800K ($\sim 525^\circ\text{C}$) pendant 120min pour l'échantillon E_2 . (c)&(d) Évolutions de la température de Curie des phases A1 et L1₀ avec la concentration en Pt déduites des mesures (\square) et d'après les résultats de Berry et Barmak (\blacksquare) [121].

celles observées sur nos mesures, comme on peut le voir sur la figure I.30(a) où est tracée la variation de la T_C en fonction de la concentration en Pt. La décroissance de la température de Curie de la phase désordonnée avec l'augmentation de la concentration en Pt est en accord avec les résultats de Okamoto [243]⁶⁶, qui propose un diagramme de phase plus récent du système FePt, cependant les valeurs

66. En référence [9] à cet article.

obtenues par cet auteur sont d'environ 10% plus faibles que celles obtenues ici ⁶⁷.

Après un traitement thermique ⁶⁸ (FIG. I.30(b)) on constate un comportement très différent de l'évolution de la susceptibilité. On commence par observer une décroissance de la température de Curie avec l'augmentation de la concentration en Pt, en accord avec les résultats de Berry et Barmak (FIG. I.30(d)). Ensuite, on observe deux phénomènes distincts au niveau de l'évolution de la susceptibilité. En dessous d'une température $\sim 565\text{K}$, on note la présence d'un pic qui diminue en intensité avec la concentration en Pt sur une large plage de température. Au dessus de 565K au contraire un pic plus marqué est observé, dont l'intensité augmente avec la diminution de la concentration en Pt. Nous associons respectivement ces deux phénomènes à des signatures des phases A1 et L1₀, en d'autres termes les allures des différentes courbes sont des conséquences des contributions des phases présentes dans les échantillons après le traitement thermique. Avant de conclure sur ces mesures, nous allons vérifier cette assertion en exploitant les transformations induites dans les échantillons lors des mesures à haute température. Pour ce faire, nous avons effectué des séries de mesure par cyclages thermiques en temps réel, le protocole de mesure est illustré sur la figure I.31.

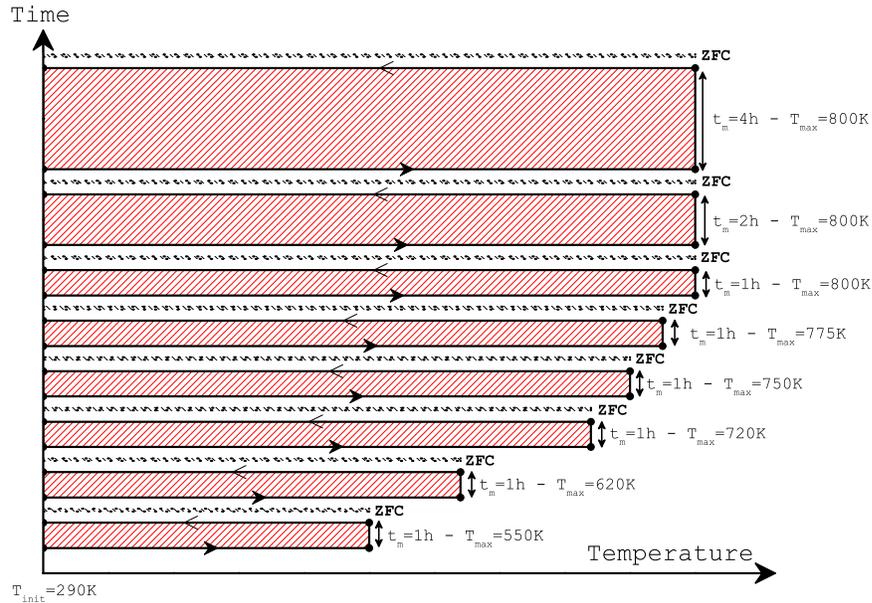


FIGURE I.31 – Schéma du protocole de mesure des cyclages thermiques.

67. Pour la phase ordonnée L1₀, les valeurs de la T_C obtenues par cet auteur sont d'environ 10% plus élevées que celles obtenues ici et présentées sur la figure I.30(d).

68. Le résultat de l'échantillon E_2 , présenté sur la figure I.30(b), a été obtenu après une série de cyclages thermiques, le protocole de mesure est illustré sur la figure I.31.

Les mesures décrites ici ont été effectuées sous un champ fixe de 0.05T, en variant la température entre une température initiale (T_{init}) et une température maximale (T_{max}). Le cyclage correspond à un balayage sous champ entre T_{init} et T_{max} (chauffage), ensuite attente d'une durée t_m à T_{max} , puis balayage sous champ entre T_{max} et T_{init} (refroidissement). Entre chaque cycle des caractérisations VSM et AFM sont effectuées pour suivre les modifications magnétiques et structurales induites par la température de mesure. Afin de désaimanter l'échantillon, un *ZFC* (refroidissement en champ nul) est systématiquement effectué avant chaque nouveau cycle.

Mesures successives avec *ZFC* entre les cyclages

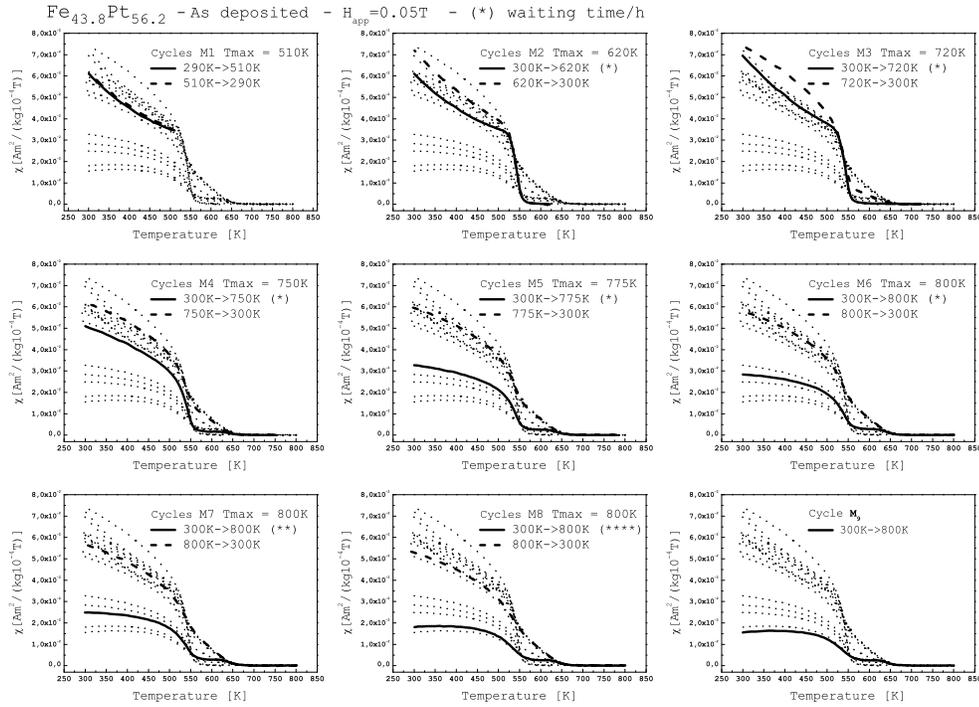
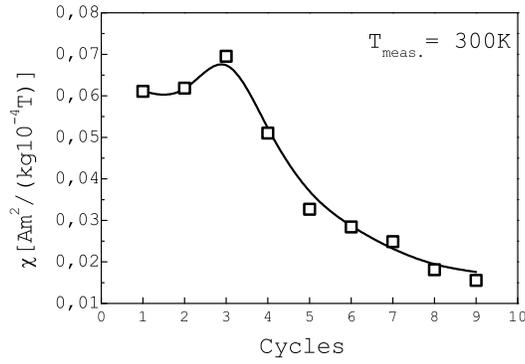
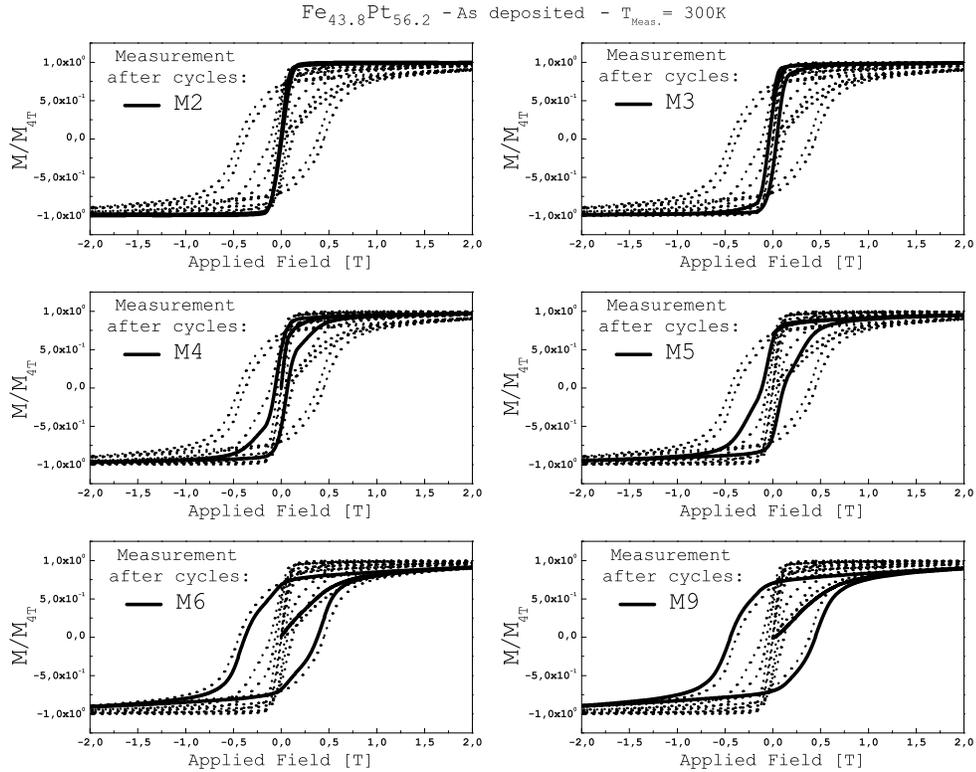


FIGURE I.32 – Mesures par cyclages progressifs de la température de mesure, sous un champ de 0.05T, pour l'échantillon comportant 56.2[at%] de Pt. Tous les cycles sont présentés sur chaque schéma (en pointillé), mais seules les courbes correspondant aux cycles effectués sont représentés en gras (en trait continu et discontinu respectivement pour les cycles de chauffage et de refroidissement). Le nombre d'astérisque (*) désigne le temps d'attente en heure effectué une fois la température maximale atteinte.

Le protocole de mesure précédant a été appliqué à l'échantillon E_1 (56.2[at%]Pt), la figure I.32 présente les résultats obtenus. Pour simplifier la description, nous introduisons la notation $\chi_{M_i(T)}$ pour désigner la valeur de la susceptibilité à la



(a) Susceptibilité mesurée à 300K au cycle de chauffage (FIG. I.32)



(b) Cycles d'aimantation entre les cyclages cas 56.2[at%]Pt

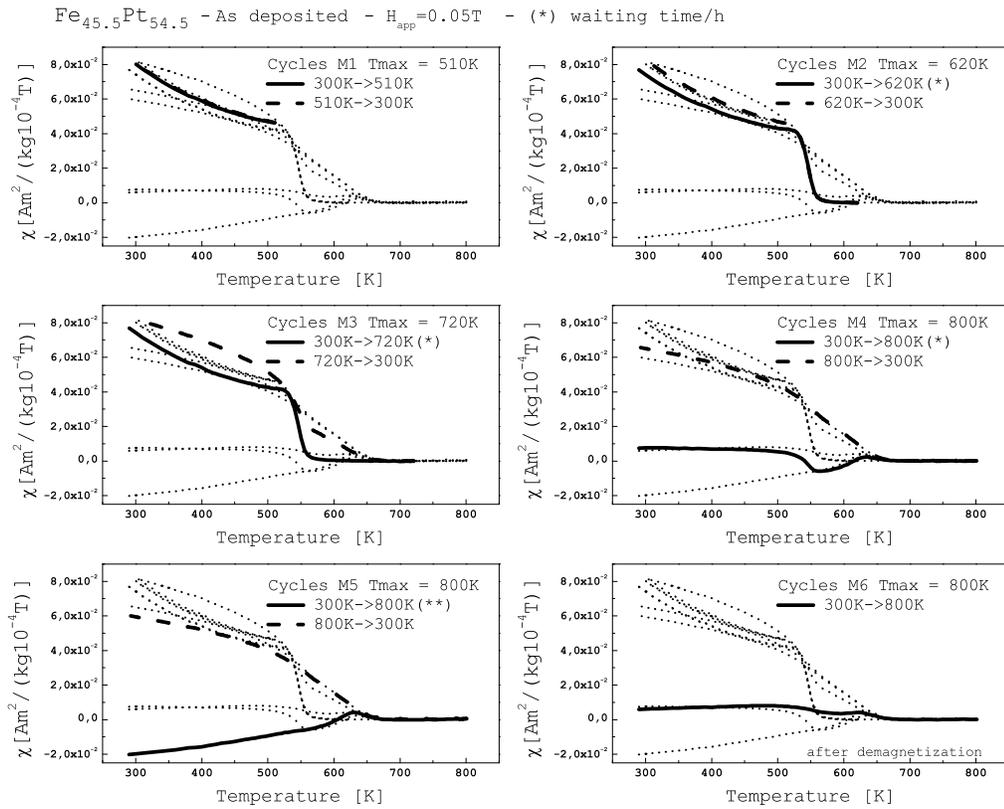
FIGURE I.33 – (a) Évolution de la susceptibilité mesurée au chauffage à 300K pour les différents cycles de la figure I.32. (b) Cycles d'aimantation obtenus à la température ambiante entre les cyclages en température pour l'échantillon comportant 56.2[at%] de Pt.

température T , au cours du cyclage M_i pendant le chauffage (\rightarrow) ou pendant le refroidissement (\leftarrow). Au niveau des deux cycles de la mesure M1, effectuée à une température $T_{max} = 510\text{K}$ située juste avant la température critique de transition, on constate une parfaite réversibilité au chauffage et au refroidissement ($\chi_{M_1(300\text{K})}^{\rightarrow} = \chi_{M_1(300\text{K})}^{\leftarrow}$). Pour les cycles M2, où $T_{max} = 620\text{K}$ est située juste après la transition, on observe que $\chi_{M_2(300\text{K})}^{\rightarrow} = \chi_{M_1(300\text{K})}^{\leftarrow}$ et au refroidissement, la réversibilité constatée entre les deux cycles (dans la zone paramagnétique et dans la zone de transition) n'est plus respectée dans la zone ferromagnétique, avec une séparation entre les deux courbes d'autant plus marquée que l'échantillon se refroidit. Une caractérisation VSM effectuée de manière simultanée (figure I.33) permet de se rendre compte que l'échantillon est dans une phase douce après ce cyclage. Ce point a fait l'objet d'une étude un peu plus approfondie, nous reviendrons sur l'interprétation que nous en faisons. Au cyclage M3, on commence aussi par observer que $\chi_{M_3(300\text{K})}^{\rightarrow} = \chi_{M_2(300\text{K})}^{\leftarrow}$, la température atteinte de 100K plus élevée que celle atteinte lors du cycle M2 a transformé l'échantillon (une zone précédemment paramagnétique est devenue ferromagnétique) si bien que le cycle de refroidissement ne présente plus les mêmes allures. Cette transformation est associée à un début de formation de la phase L1₀, comme en témoigne la légère amélioration de la coercivité observée au niveau du cycle d'aimantation effectué après ce cyclage. Au delà de ce cycle, on observe l'apparition et l'augmentation (faible) de l'intensité d'un saut à 620K qui est accompagné d'une décroissance de la susceptibilité (à 300K) au chauffage et au refroidissement pour l'ensemble des cycles qui suivent, avec notamment une chute brutale au quatrième et cinquième cyclage, comme on peut le voir au niveau de la figure I.33(a) où nous avons reporté les points obtenus au chauffage à 300K pour chaque cycle (ces points sont directement issus de la figure I.32). Les cycles d'aimantations correspondants (FIG. I.33(b)) montrent une augmentation progressive de la phase dure au détriment de la phase douce. La proportion de phase dure entre les cycles a été estimée à 12.7%, 39%, 82.4% et 91.2% respectivement pour les cycles M4, M5, M6 et M9.

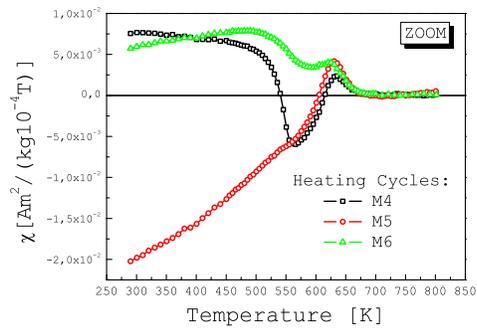
Mesures successives sans ZFC entre les cyclages

Une même étude de cyclage en température a été effectuée sur l'échantillon $E_2(54.5[\text{at}\%]\text{Pt})$. À la différence du cas précédent, lors de cette deuxième série de mesure, l'échantillon n'est pas désaimanté entre les cycles. La figure I.34 présente les résultats obtenus. Ici aussi on commence par constater une parfaite réversibilité au chauffage et au refroidissement lors du cyclage M1 ($T_{max} = 510\text{K}$ située avant la transition). Lors du cyclage M2, où $T_{max} = 620\text{K}$, on observe que $\chi_{M_2(300\text{K})}^{\rightarrow} < \chi_{M_1(300\text{K})}^{\leftarrow}$, puis au refroidissement (après une réversibilité dans la zone paramagnétique et dans la zone de transition) les points de mesures repassent par ceux observés au cyclage M_1 si bien que $\chi_{M_2(300\text{K})}^{\leftarrow} = \chi_{M_1(300\text{K})}^{\rightarrow}$. De manière analogue au cas précédent, les courbes d'aimantation obtenues après les cycles M1 et M2 montrent que l'échantillon est dans la phase douce A1 (figure I.35(b)). Au cyclage

I.C. Résultats expérimentaux et discussions

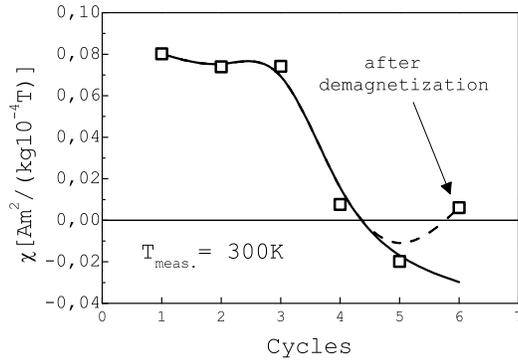


(a) Cyclages progressifs en Température pour l'échantillon E_2 (54.5[at%]Pt)

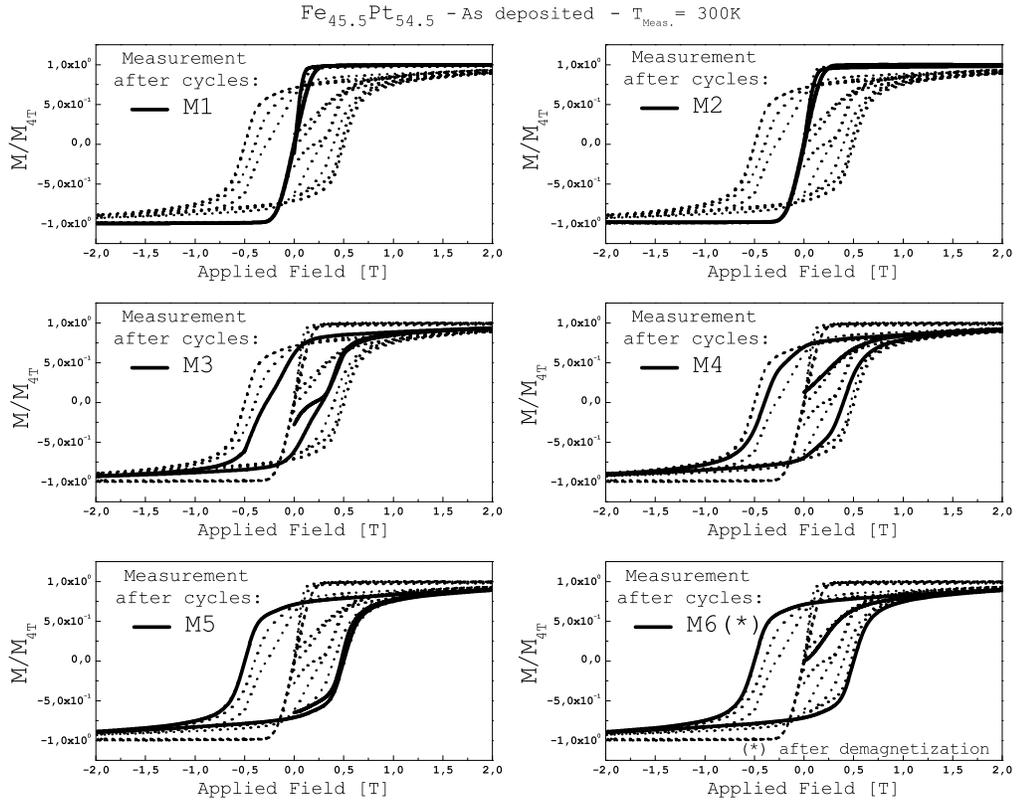


(b) Zoom sur les cycles de chauffage M_4 , M_5 et M_6

FIGURE I.34 – (a) Mesures par cyclages progressifs de la température de mesure sans une désaimantation préalable de l'échantillon entre les cycles, sous un champ de 0.05T, pour l'échantillon comportant 54.5[at%] de Pt. (b) Zoom sur les trois derniers cycles de chauffages. Le dernier cycle (M_6), à la différence des autres cycles de chauffage, a été obtenu après une désaimantation préalable de l'échantillon.



(a) Susceptibilité mesurée à 300K au cycle de chauffage (FIG. I.34(a))



(b) Cycles d'aimantation entre les cyclages cas 54.5[at%]Pt

FIGURE I.35 – (a) Évolution de la susceptibilité mesurée au chauffage à 300K pour les différents cycles de la figure I.34(a). (b) Cycles d'aimantation obtenus à la température ambiante entre les cyclages en température pour l'échantillon comportant 54.5[at%] de Pt.

M3, on observe de nouveau une non-continuité des points à la température ambiante $\chi_{M_3(300K)}^{\rightarrow} < \chi_{M_2(300K)}^{\leftarrow}$ dû au cycle VSM effectué entre temps. Comme l'unique différence dans le protocole de mesure est la non désaimantation de l'échantillon entre les cycles, on comprend que cette non-continuité des points constatée à 300K (à la différence des cas où un ZFC est effectué) est une conséquence de l'état d'aimantation de l'échantillon après le cycle VSM effectué entre temps. Au refroidissement de ce 3^e, la température de 720K atteinte a profondément transformé l'échantillon, si bien que le cycle obtenu présente une allure très différente aussi bien pour les basses températures que pour les hautes températures. La courbe d'aimantation obtenue après ce cycle montre une augmentation significative de la phase dure, qui passe de 0% à 55% entre les cycles M2 et M3 (FIG. I.35(b)). Lors des cycles de chauffage M4 et M5, on constate de nouveau une chute brutale de la susceptibilité plus importante que celle précédemment observée sur l'échantillon E_1 . Cette décroissance est liée aux effets combinés de la transformation de l'échantillon du fait de la température de mesure et d'une interaction supplémentaire entre les moments magnétiques, du fait de la non-désaimantation de l'échantillon après le cycles d'hystérésis. Car en effectuant préalablement cette désaimantation avant la mesure (cycle M_6), on observe une disparition des valeurs négatives (FIG. I.35(a)). Cette interaction supplémentaire (interaction dipolaire), affecte beaucoup plus⁶⁹ les grains 'doux' de la phase A1 que les grains 'durs' de la phase $L1_0$, comme on peut s'en rendre compte en effectuant un zoom sur les trois derniers cycles de chauffage, où l'on remarque qu'en plus de la disparition des valeurs négatives, le pic observé aux alentours de la T_C de la phase $L1_0$ augmente entre les cycles M_4 et M_5 pour ensuite garder la même intensité entre les cycles M_5 et M_6 , c'est-à-dire entre le cas non désaimanté et le cas désaimanté. Par conséquent, ces mesures permettent d'identifier assez clairement les contributions respectives des phases A1 et $L1_0$ sur les comportements observés au niveau de l'évolution de la susceptibilité des échantillons. En d'autres termes, les deux phénomènes observés au niveau de la figure I.30(b) peuvent être associés aux signatures des deux phases. On peut donc conclure de la plus grande sensibilité des mesures par traitement thermique en temps réel (TTTR) pour évaluer l'état d'ordre des échantillons par rapport aux modes de caractérisation classiques. En effet, nous avons observé que l'échantillon E_4 (52.2[at%]Pt) ne présente pas de phase douce au niveau de la mesure VSM (FIG. I.28) et qu'au niveau de la mesure par diffraction X, on observe une disparition de la contribution de la phase désordonnée sur les pics fondamentaux communs aux deux phases après un recuit à 400°C/30min (FIG. I.26), alors que la mesure TTTR de ce même échantillon, présentée sur la figure I.30(b), décèle la présence d'une phase désordonnée après cette température. Au delà de cette constatation, ces mesures montrent d'une part qu'une faible différence en composition peut aboutir

69. L'énergie associée à cette interaction est donnée par : $E_{demag} = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_v (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d) dV$ avec $\mathbf{H}_d(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_v \rho_m(\mathbf{r}') \frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} dv' + \frac{1}{4\pi} \oint \sigma_m(\mathbf{r}') \frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2} ds'$ où $\rho_m = -\nabla \cdot \mathbf{M}$ et $\sigma_m = \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}$ représentent respectivement la densité volumique et surfacique des charges magnétiques.

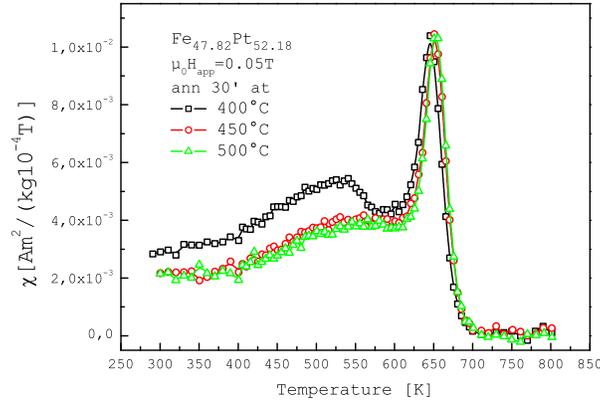


FIGURE I.36 – Évolutions des propriétés magnétiques de la phase L1₀, sous un champ de 0.05T, en fonction de la température de recuit pour la couche contenant 52.2[at%] de Pt.

à des propriétés magnétiques et structurales très différentes et d'autre part que la transformation de la phase A1 à la phase L1₀ s'effectue de manière d'autant plus rapide que la concentration en Pt dans l'échantillon est faible. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Barmak et al. [88] à savoir que la cinétique de transformation A1-L1₀ du système FePt s'effectue plus rapidement dans le cas où l'alliage présente un excès de Fe, conclusion qui est elle-même en accord avec celle de Wierman et al. [242] qui ont étudié l'évolution (*in-situ*) des contraintes des systèmes Fe_xPt_{1-x} ($x = 0.41 - 0.56$) avec la température de recuit et ont montré que la cinétique de transformation A1-L1₀ s'accompagne d'une évolution des contraintes d'autant plus abrupte que la couche est riche en Fe.

Nous avons, par la suite, voulu voir s'il était possible de faire disparaître la contribution de la phase désordonnée observée sur cet échantillon E_4 , en effectuant pour cela des recuits successifs sur le même échantillon. Les résultats sont présentés sur la figure I.36. On constate, sur cette figure, une réduction d'abord considérable et ensuite moindre de la contribution de la phase douce après les recuits à 450°C et à 500°C/30min. La difficulté à réduire davantage le désordre qui lui est associé peut être associée à l'impossibilité d'atteindre un paramètre d'ordre égal à l'unité du fait de l'excès de Pt (voir § I.A.2.a). Cependant cette conclusion peut être nuancée, car on peut remarquer que l'échantillon a vu une température de 800K (~ 530°C) après la première mesure. Cette température, supérieure aux deux températures de recuit⁷⁰, pourrait être à l'origine de la réduction de la contribution de la phase douce constatée, ce qui expliquerait la faible diminution observée lors de la deuxième mesure. Un recuit à plus haute température, qui aurait

70. Cependant il n'existe pas d'équivalence formelle entre un recuit effectuée dans un four sous atmosphère contrôlée et un recuit effectuée dans le magnétomètre où l'échantillon est confiné dans un porte échantillon et où le vide n'est pas contrôlé.

permis de trancher sur la question, n'a cependant pas pu être effectué du fait du développement de contraintes qui dégradent la surface des échantillons, comme on le verra au au paragraphe III.A. Pour ce qui est de la contribution de la phase dure, on ne constate pas une augmentation de l'intensité du pic correspondant, contrairement au résultat observé au niveau de la figure FIG. I.30(b). Cependant on observe un léger décalage de ce pic de manière similaire à la proportion des réductions de la contribution de la phase douce entre la 2^e et la 3^{ème} mesure.

I.C.1.c Influence du Pt : Caractérisations structurales

À la manière de la caractérisation VSM effectuée entre les cyclages en température sur les échantillons E_1 et E_2 , nous avons étudié les modifications de l'état de surface de ces échantillons entre chaque cycle. La figure I.37 présente les résultats obtenus pour l'échantillon E_2 (54.5[at%]Pt) après les cyclages M2, M3 et M4.

Après la cyclage M2, l'état de surface obtenu est relativement plat. Les images obtenues ne permettent pas d'identifier une structure en grain en surface, à la différence des images obtenues après le cyclage M3 où l'on observe un début de nucléation de grains en surface assez clairement visible en effectuant un balayage sur $5\mu m$. L'état magnétique biphasé observé au niveau du cycle d'aimantation correspondant (FIG. I.35(b)) permet d'affirmer un résultat bien établi, qui est que le changement de phase s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains. Alors que les températures maximales atteintes entre les cycles M3 et M4 ne diffèrent que de 80K, l'état de surface observé après le 4^e cyclage montre une profonde modification de la structure en grain de l'échantillon. Nous verrons par la suite si des recuits à des températures similaires permettent d'obtenir ce résultat. Sur le tableau I.7 est résumé l'évolution de la rugosité mesurée en fonction du cycle de mesure. Il nous faut cependant noter que bien qu'elles évoluent dans le même sens, la rugosité de surface est différente de la taille des grains (voir FIG. I.67).

TABLE I.7 – Évolution de la rugosité de l'état de surface de l'échantillon E_2 .

Cycles	M2	M3	M4	M5
Rugosité arithmétique moyenne R_{pv} (nm)	17.2 ± 1	26.1 ± 6.1	63.8 ± 9.5	59.2 ± 4.9
Rugosité quadratique moyenne R_{ms} (nm)	2.5 ± 0.1	3.5 ± 0.6	9.6 ± 0.6	6.7 ± 0.5
Moyenne des données Av_R (nm)	2 ± 0.1	2.8 ± 0.5	7.6 ± 0.5	5.2 ± 0.45

La même étude a été effectuée lors du série de cyclage de l'échantillon E_1 , la caractérisation AFM a montré là encore que le changement de phase s'accompagne d'une modification de la structure en grains de l'échantillon. Cependant cette modification s'effectue beaucoup plus lentement par rapport à celle constatée sur l'échantillon E_2 , comme on peut s'en rendre compte en comparant les états de surface obtenus après le 5^e cyclage des deux échantillons (fig. I.38), où l'on constate

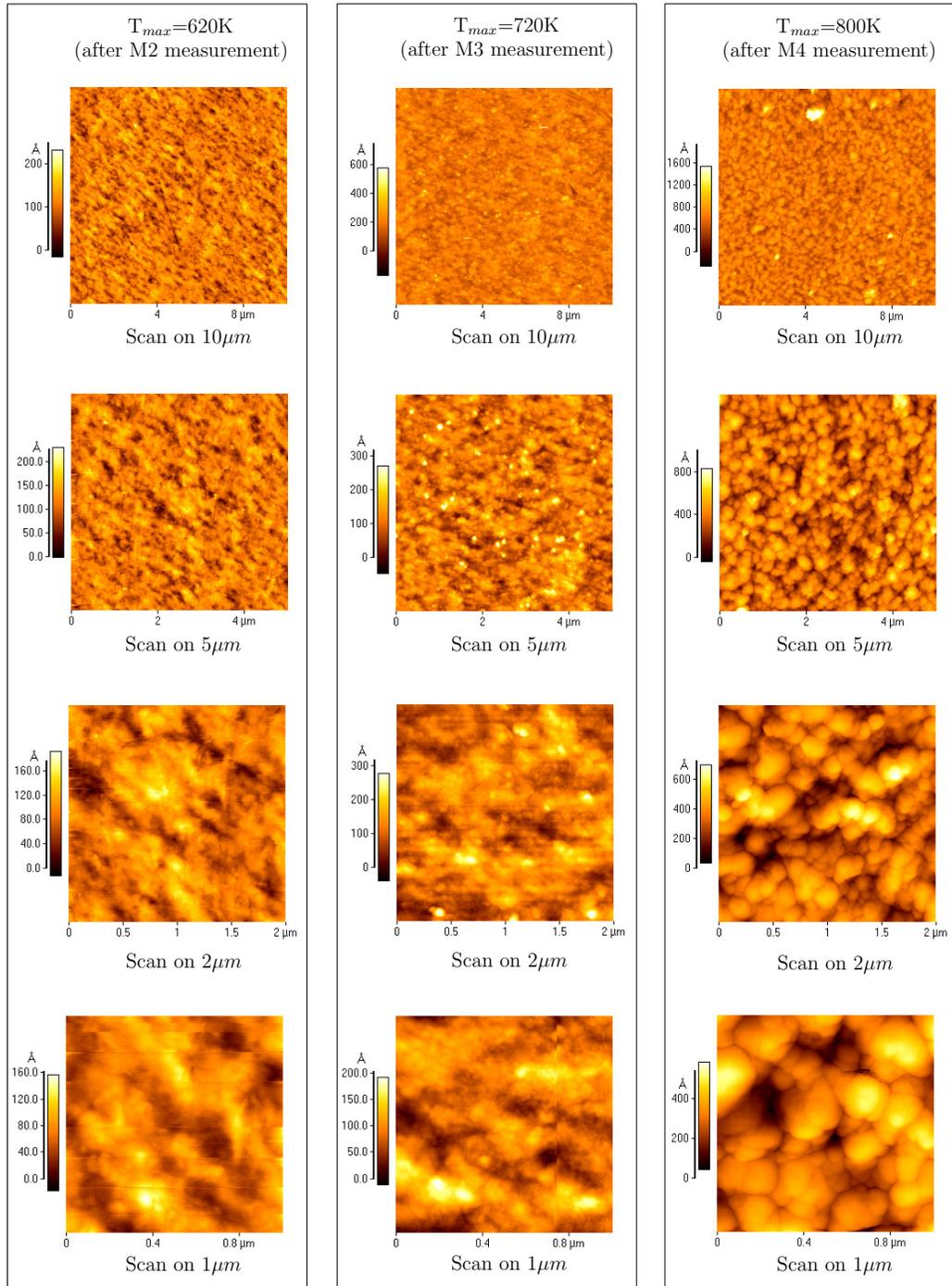
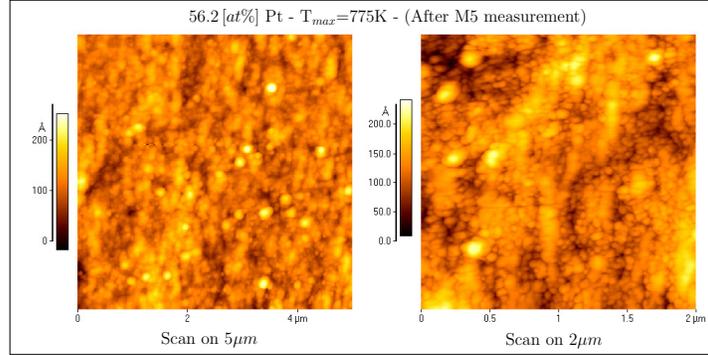
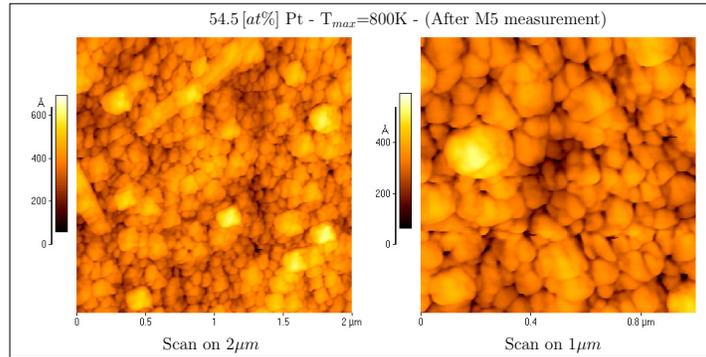


FIGURE I.37 – Évolution de l'état de surface de l'échantillon comportant 54.5[at%] de Pt, en fonction de la température maximale de mesure atteinte après une attente de $1h$ à : $620K$ – après le 2^e cycle de mesure –, $720K$ – après le 3^e cycle de mesure –, $800K$ – après le 4^e cycle de mesure –.

une nette différence entre les surfaces, bien que l'équivalence entre les traitements thermiques ne soit pas stricte.



(a) État de surface après le 5^e cyclage de l'échantillon E_1



(b) État de surface après le 5^e cyclage de l'échantillon E_2

FIGURE I.38 – (a) État de surface de l'échantillon E_1 comportant 56.2[at%] de Pt après une attente de 1h à 775K – après le 5^e cyclage –. (b) État de surface de l'échantillon E_2 comportant 54.5[at%] de Pt après une attente de 2h à 800K – après le 5^e cyclage –.

Par comparaison des valeurs illustrées au niveau du tableau I.7, les valeurs de R_{pv} , R_{ms} et Av_R obtenues pour l'échantillon E_1 après ce 5^e cyclage sont respectivement de 25.55 ± 1.85 , 2.9 ± 0.1 et 2.3 ± 0.1 . Une observation attentive des images AFM obtenues pour l'échantillon E_1 (FIG. I.38(a)) permet d'identifier deux structures en grain de taille différente, qui témoignent du stade de début de formation de la phase $L1_0$ en accord avec les 39% de phase dure estimées au niveau du cycle d'aimantation correspondant (FIG. I.33).

Avant de passer aux résultats de l'étude de l'influence de l'ajout du Cu, revenons un instant sur le caractère irréversible observé entre les cycles de chauffage et de refroidissement avant que l'échantillon ne commence à se transformer (cycles M1, M2 et M3 des échantillons E_1 et E_2), ainsi qu'à l'allure de la transition observée à la température de $\sim 510K$ au niveau de la phase A1.

I.C.1.c.1 Irréversibilité et nature de la transition de la phase A1

Pour cette étude, nous avons effectué trois cyclages en température sur un même échantillon comportant 55[at%] de Pt. La figure I.39 présente les résultats obtenus. On s'aperçoit que la température maximale de cyclage influe fortement sur le décalage et sur l'allure observé entre les cycles de chauffage et de refroidissement. En effet, on peut voir sur cette figure que ce décalage passe de 5% à 10% (à la température ambiante) lorsque T_{max} passe de 650K à 700K. De même, une modification progressive de l'allure des courbes est constatée, allure qui devient une variation quasiment linéaire au refroidissement du deuxième cycle. Il nous faut noter qu'à la différence des cas précédents, les trois mesures ont été effectuées à la suite (sans sortir l'échantillon de la machine) et que le léger décalage observé entre $\chi_{M_1(300K)}^{\leftarrow}$ et $\chi_{M_2(300K)}^{\rightarrow}$ (différence de la valeur rémanente à 300K peut être attribué à la désaimantation (par *ZFC*) de l'échantillon effectué entre chaque cycle. Au troisième cyclage, on observe une très légère séparation entre les courbes dans l'état paramagnétique qui suggère le tout début de la formation de la phase dure induite par la mesure. Cette série de mesure met donc en évidence l'existence d'un processus progressif qui s'opère au sein de la phase A1 avant que ne s'établisse la phase L1₀. Du fait du très peu d'intérêts que présente la phase A1 (en terme d'applications), il n'existe quasiment pas d'études qui lui soient vraiment consacrées. Parmi les rares publications qui se sont intéressées au sujet, nous pouvons rapprocher nos résultats de ceux obtenus par Spada et al. [49] qui ont observé, par mesures Mössbauer sur le système Fe₅₁Pt₄₉, que des modifications importantes de l'environnement atomique local (par augmentation de l'ordre à courte distance) ainsi qu'un comportement inhabituel de l'orientation des spins des moments des atomes de Fe surviennent au niveau de la phase *fcc* désordonnée avant que le changement de phase A1→L1₀ ne débute. Plus récemment Hsiao et al. [244] ont observé, par mesures EXAFS sur le même système, que le nombre de coordinence des proches voisins Fe-Pt (resp. Fe-Fe) et Pt-Fe (resp. Pt-Pt) croît (resp. décroît) de manière beaucoup plus importante avant la formation de la phase L1₀. Ils associent ce phénomène par le passage à un stade précoce de mise en ordre, qu'ils qualifient de ESO (Early-Stage Ordering), qui se manifeste par un mécanisme de croissance par processus de nucléation (réparti uniformément dans l'ensemble de l'échantillon) avant que n'ait lieu la transformation de phase A1→L1₀. Une autre observation importante sur les mesures de Spada et al. est qu'ils observent eux-aussi une augmentation de l'aimantation rémanente avant le changement de phase, à la manière de celle observée au niveau la figure I.32. Ils attribuent ce comportement à la modification de l'orientation de l'état de spin du Fe dans l'état *as dep*. Des résultats similaires à ceux présentés sur la figure FIG. I.39 ont été obtenus sur une couche encore plus riche en Pt (comportant 56.2[at%]Pt) à la différence que le décalage entre les courbes de chauffage et de refroidissement est encore plus important. Car ce décalage passe de 5% à 15% au retour à la température ambiante en passant respectivement de 55 à 56.2[at%] de Pt. En d'autres termes, l'aimantation de la phase A1 est d'autant plus faible dans l'état *as-dep* que la couche est riche

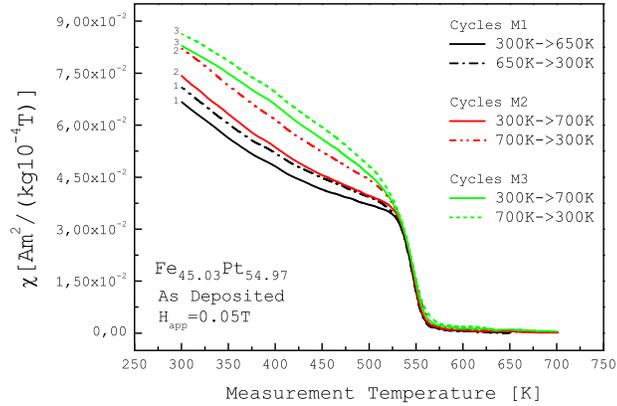


FIGURE I.39 – Étude de l’irréversibilité des caractéristiques magnétiques de la phase A1 par cyclages progressifs de la température de mesure, sous un champ de 0.05T, pour un échantillon comportant 55[at%] de Pt.

en Pt, comme on peut s’en rendre compte en comparant les résultats des figures FIG. I.33(a) et I.35(a) qui concernent respectivement des couches comportant 56.2 et 54.5[at%] de Pt. Cette constatation conforte notre précédente remarque sur le rôle important que joue la concentration en Pt sur les caractéristiques magnétiques de la phase A1. Nous reviendrons par la suite sur les perspectives d’études à faire pour interpréter l’irréversibilité des comportements magnétiques avec la température de mesure de la phase A1 ainsi que la diminution de son aimantation avec l’augmentation de la concentration en Pt.

Pour ce qui est de l’allure des courbes, Wang et al. [245] observent un comportement similaire dans le système FePd. Les résultats de ces auteurs montrent que l’allure de la variation de l’aimantation dans l’état désordonné du système FePd (*fcc*) dépend de la concentration en Pd (FIG. I.40), et que pour 50[at%] de Pd, cette variation reste constante jusqu’à la température critique de $756 \pm 5\text{K}$ où une décroissance abrupte est observée, ensuite pour 55[at%] de Pd cette variation présente une dépendance linéaire avec la température jusqu’à la température critique de $703 \pm 5\text{K}$ à la manière de celle observée sur nos couches, et que pour 60[at%] de Pd la variation abrupte disparaît à l’approche de la température critique de $673 \pm 5\text{K}$ pour laisser place à une variation continue avec la température. Même si les auteurs n’en font pas état⁷¹, ces résultats suggèrent que la dépendance en température de l’aimantation de la phase *fcc* désordonnée est intimement liée à l’écart stœchiométrique par rapport à la composition équiatomique.

Pour ce qui est de la nature de la transition, intéressons-nous aux proprié-

71. Les auteurs ne sont intéressés qu’à l’effet de l’ordre à courte distance sur la température de Curie du FePd, nous reviendrons sur ces résultats au paragraphe I.D.4.

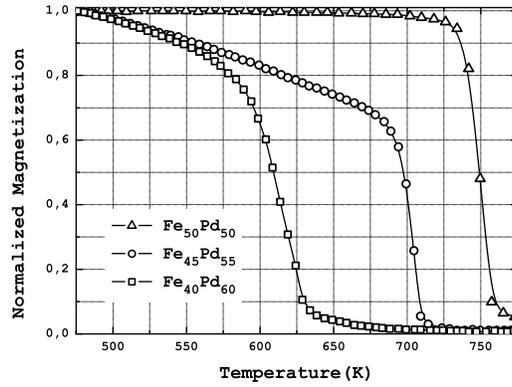


FIGURE I.40 – Variations de l'aimantation du FePd dans l'état désordonné en fonction de la concentration en Pd [245].

tés magnétiques de la famille des fluorides KM_eF_3 avec $M_e = \{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}$. Voilà maintenant plus d'un demi siècle qu'il a été montré que ces alliages présentent un ordre antiferromagnétique [246]. Parmi eux l'alliage $KMnF_3$, qui présente une structure de type pérovskite⁷² (cubique), dont l'antiferromagnétisme a été prouvé par différentes techniques [248–250], présente un comportement magnétique assez similaire de celui observé au niveau de la phase A1. Comme le montrent les résultats de mesures de couple magnétique⁷³ (figure I.41) effectués par Heeger et al. [252] sur un monocristal de $KMnF_3$. Pour expliquer ce comportement les auteurs développent un modèle⁷⁴, en s'appuyant sur celui de Bean et Rodbell [253], où ils trouvent une constante de rigidité élastique de contrainte axiale de $4.6 \cdot 10^5$ J/mole qui est du même ordre de grandeur de celles obtenues au

72. Les ions potassium occupent les sommets du cube et les ions manganèse qui occupent le centre de la maille sont entourés de six ions fluor qui occupent le centre des faces [247]

73. Cette mesure consiste à suspendre un échantillon possédant un axe de facile aimantation, au bout d'un fil de torsion et de mesurer le couple de rappel de ce dernier lorsque l'échantillon est soumis à un champ magnétique extérieur. Ce couple est donné par [251] : $C = (m/2M)H^2(\chi_1 - \chi_2) \sin 2\theta$ avec m la masse de l'échantillon χ_1 et χ_2 la susceptibilité dans deux directions du plan de rotation, H le champ magnétique appliqué, M la masse atomique molaire et θ l'angle entre la direction du champ et l'axe de facile aimantation.

74. En caractérisant l'état du cristal par le paramètre de contrainte ψ et en minimisant l'énergie libre définie par : $\phi = \frac{1}{2}c(\psi - \psi_0)^2 - \lambda[1 - \beta(\psi - \psi_0)]M^2 - TS$ avec c la constante de rigidité élastique, λ la constante de champ moléculaire, β le paramètre d'échange, M l'aimantation et S l'entropie du système, les auteurs montrent que l'aimantation peut être formulée par : $M = M_0 \tanh(T/T_N) \left[1 + (b/3)(M/M_0)^2 \right]$ où $kT_N = \lambda M_0^2/N$ et $b = 3\beta^2 \lambda M_0^2/c$ avec N le nombre de particule par unité de volume et b le paramètre d'ordre, qui suivant sa valeur supérieure ou inférieure à 1, permet de caractériser la transition de premier ou de second ordre [253]. Dans ce modèle la température d'ordre apparent, déterminée par extrapolation linéaire à 95.6K, est donnée par $T_0 = T_N [1 - \beta(\psi - \psi_0)]$.

niveau des cristaux ioniques (cette constante est fonction du paramètre permettant de définir la nature de la transition). De ce modèle, les auteurs concluent sur le caractère premier ordre de la transition. Ces constatations nous seront d'une grande utilité pour interpréter les comportements observés sur nos résultats.

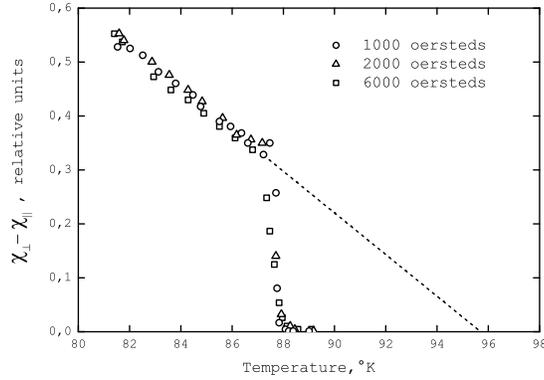
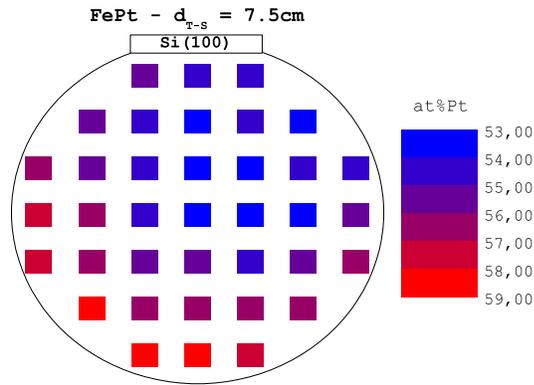


FIGURE I.41 – Discontinuité observée sur un monocristal de KMnF_3 [252].

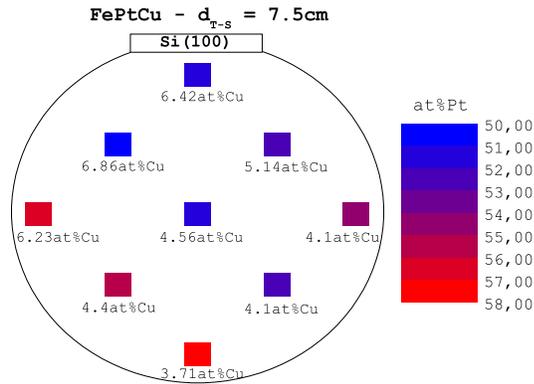
I.C.2 Influences de l'ajout de Cu

I.C.2.a Origine de la présence de Cu dans les couches

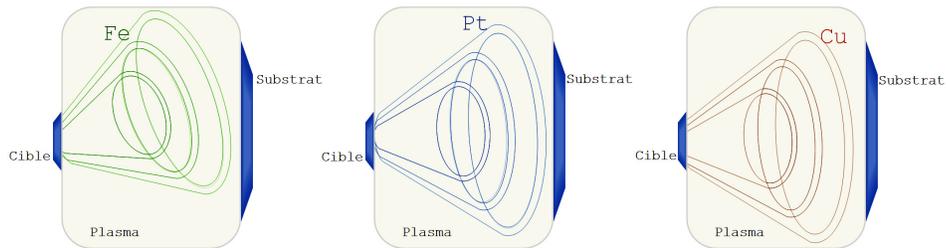
Une étude similaire de l'analyse de l'influence de la concentration en Pt a été effectuée pour l'analyse de l'influence de l'ajout du Cu sur le système FePt. Mais avant de présenter les résultats obtenus sur le système FePtCu, nous allons préciser pourquoi le Cu est présent dans les couches. Comme cela a été brièvement présenté en début de section (et de manière un peu plus détaillée en annexe A.A.3), les couches de FePt sont obtenues par pulvérisation d'une cible de 30mm de diamètre et de $\sim 1\text{cm}$ de hauteur. Cette cible est collée sur une plaque en Cu (servant de support) avant d'être fixée sur le porte cible. On utilise ensuite un *cache* qui est porté à un potentiel positif par rapport celui de la cible afin de ne pulvériser que ce dernier. Au fur et à mesure des dépôts, la hauteur de la cible diminue et l'écrantage des ions d' Ar^+ par la barrière de potentiel entre la cible et le cache devient de moins en moins bien assuré, il s'en suit une pulvérisation progressive du support sur lequel est collée la cible, ce qui entraîne une contamination des couches par du Cu. Nous avons tiré profit de ce problème en exploitant la présence de ce dernier pour étudier son influence sur les propriétés magnétiques et structurales du système FePt. La figure I.42 montre des exemples de cartographies de la distribution du Pt dans le cas de la présence ou non du Cu pendant le dépôt. Dans le cas où seule la cible est pulvérisée (FIG. I.42(a)), on constate une prédominance du Pt qui occupe les 3/4 du *wafers*. Dans le cas où le support commence aussi



(a) Cartographie de la distribution du Pt en l'absence de Cu



(b) Cartographie de la distribution du Pt en présence de Cu



(c) Illustrations des cônes d'ouvertures du Fe-Pt-Cu

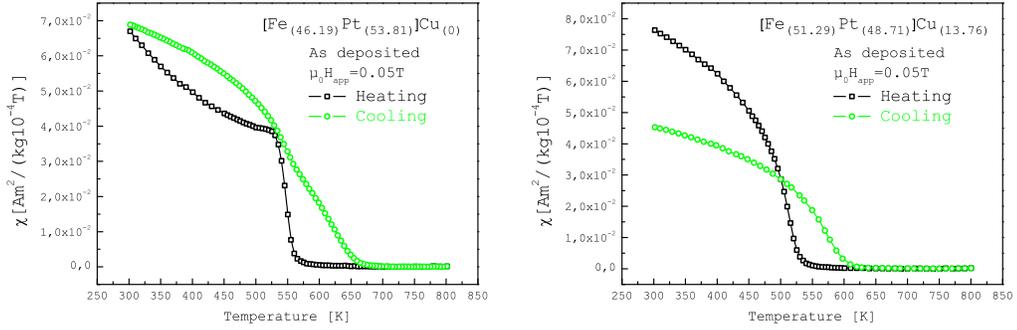
FIGURE I.42 – (a) & (b) Cartographie de la distribution du Pt sur le substrat après un dépôt de FePt à une distance Cible-Substrat de 7.5 cm dans le cas de la présence ou non du Cu. (c) Illustrations des ouvertures possibles des cônes de dépôt du Fe, du Pt et du Cu d'après les constatations de la distribution de ces derniers après chaque dépôt.

à être pulvérisé (FIG. I.42(b)), on constate une altération de cette prédominance initiale du Pt qui est une conséquence des différences des cônes d'ouverture lors du dépôt des trois espèces du fait de la taille de la cible⁷⁵. Nous avons représenté schématiquement ces cônes d'ouverture (FIG. I.42(c)), en nous basant sur les constats de la distribution des trois éléments après chaque dépôt, nous reviendrons par la suite sur les effets de cette distribution lors de la caractérisation chimique de l'influence du Cu sur nos couches. Après cette précision, nous allons commencer, comme pour l'étude de l'influence de la concentration en Pt, par présenter les effets de la mesure à haute température sur les propriétés magnétiques et structurales (FIG. I.43), dans le cas d'un échantillon ne comportant pas de Cu dénommé E_5 de composition $[\text{Fe}_{(46.19)}\text{Pt}_{(53.81)}]\text{Cu}_{(0)}$ de $4.32\mu\text{m}$ d'épaisseur et dans le cas d'un échantillon comportant 13.8[at%] de Cu dénommé E_6 de $3.76\mu\text{m}$ d'épaisseur et de composition $\text{Fe}_{(44.23)}\text{Pt}_{(42.01)}\text{Cu}_{(13.76)}$ (soit $[\text{Fe}_{(51.29)}\text{Pt}_{(48.71)}]\text{Cu}_{(13.76)}$).

Ces deux échantillons présentent des comportements assez différents. Au chauffage, on observe que le caractère abrupt de la transition de la phase désordonnée, constaté jusqu'à présent, disparaît dans le cas où la couche comporte 13.8[at%] de Cu, et que cette disparition est accompagnée d'une réduction de 7% de la T_C . Au refroidissement, bien qu'ayant été effectué avec un temps de mesure plus long à haute température (plus de points), la courbe obtenue pour l'échantillon E_5 présente une inflexion, au voisinage de la température où se produit la transition, qui témoigne de la persistance d'une phase douce après la mesure. Comme en témoigne l'allure du cycle d'hystérésis obtenu après cette mesure, où on observe une relative faible coercivité ($\mu_0 H_C = 0.25\text{T}$). À la différence des résultats obtenus au niveau de l'échantillon E_6 où ce retournement s'effectue à un plus fort champ coercitif ($\mu_0 H_C = 0.85\text{T}$). Cependant, après la mesure, on constate une réduction de l'aimantation à 300K de 40%, bien plus importante que celle observée sur les échantillons ne comportant pas de Cu. Mais avant de commenter ces observations, regardons les modifications qu'induisent ces mesures sur les deux échantillons. Une caractérisation par diffraction de rayons X effectuée avant et après ces mesures a révélé des différences entre les propriétés microstructurales des couches comportant ou non du Cu. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure I.44.

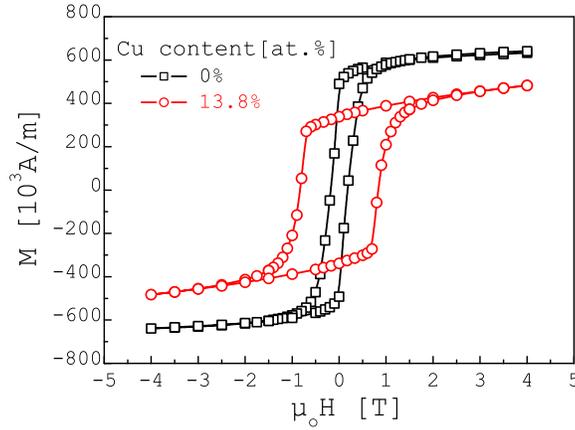
Au niveau des diagrammes de diffraction, on commence d'abord par constater une intensité relativement plus importante du pic de surstructure (110) de la couche ne contenant pas de Cu, alors que les autres surstructure de cette échantillon sont quasi absents, ce qui témoigne de la présence d'une éventuelle texture qui serait cependant isotrope dans le plan, le temps mis pour effectuer la mesure en refroidissement (deux fois plus long que les autres mesures) pourrait être à l'origine de cette observation. Dans le cas où la couche contient du Cu, on constate une croissance plus importante des raies de surstructure qui témoigne d'un déve-

75. Ces cônes d'ouverture sont à l'origine d'angles de dépôts qui empêchent un bon remplissage des caissons des couches structurées présentées au troisième chapitre (voir FIG. III.20), car du fait des rapports d'aspect (hauteur et largeur des zones structurées) on a un effet d'ombrage qui provoque un défaut de remplissage.



(a) Couche ne comportant pas de Cu

(b) Couche comportant 13.8% de Cu



(c) Cycles d'aimantation au retour à la température ambiante

FIGURE I.43 – (a)&(b) Mesures de susceptibilité en chauffage ($-\square-$) et en refroidissement ($-o-$), sous un champ de 0.05T, pour l'échantillon comportant : (a) 0[at%]Cu ($[\text{Fe}_{(46.19)}\text{Pt}_{(53.81)}]\text{Cu}_{(0)}$) – (b) 13.8[at%]Cu ($[\text{Fe}_{(51.29)}\text{Pt}_{(48.71)}]\text{Cu}_{(13.76)}$). (c) Cycles d'aimantation mesurés à 300K, effectués après les mesures de susceptibilité en refroidissement.

loppement plus important de la phase L1₀ après le cyclage à haute température, ce qui est en accord avec les développements constatés de la coercivité au niveau des cycles d'aimantation correspondants (FIG. I.43(c)). De plus on observe que la position de certaines raies de l'échantillon E_6 présentent un décalage vers les grands angles par rapport à celles de l'échantillon E_5 . Ce décalage est la conséquence de la diminution du volume de la maille (en accord avec l'équation B.1) du fait de la différences en composition. À y regarder de plus près, on constate que ce décalage est beaucoup plus important que celui attendu et est d'autant plus important que l'indice ℓ de Miller de la raie correspondante est grande. Comme on peut s'en rendre compte au niveau du zoom effectué sur les pics se trouvant à grand angle,

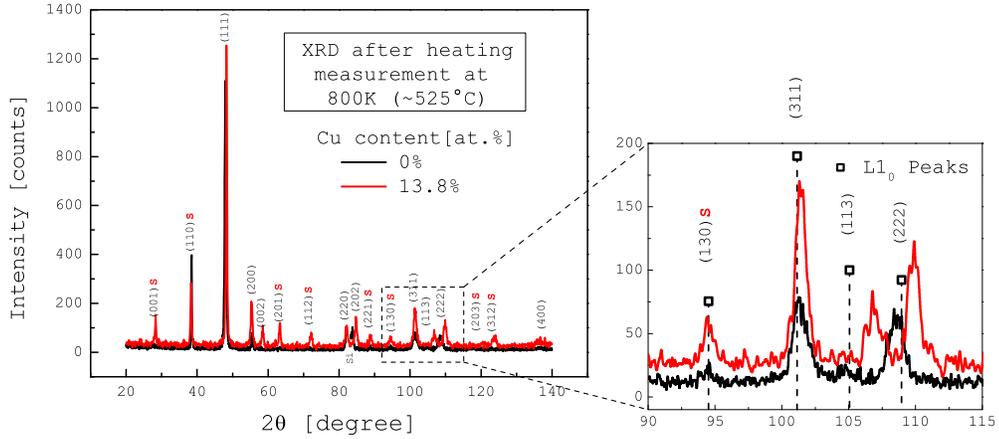
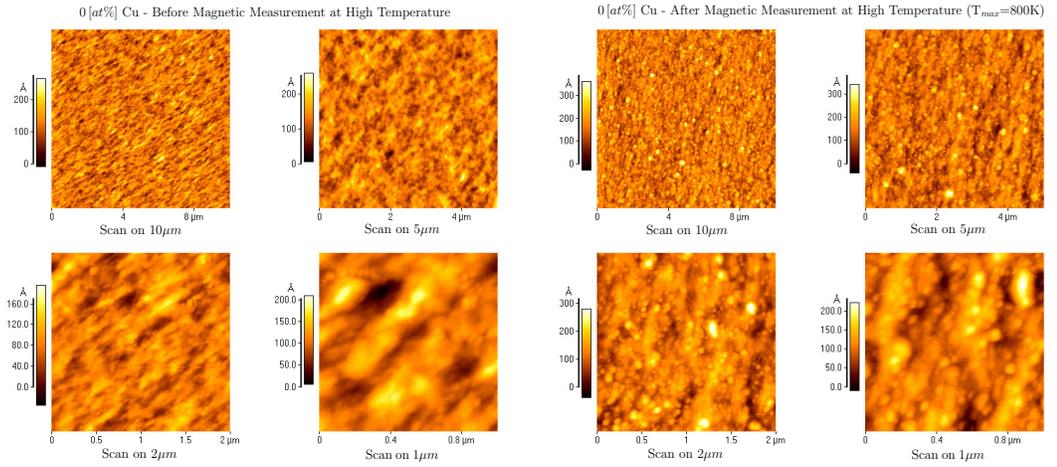


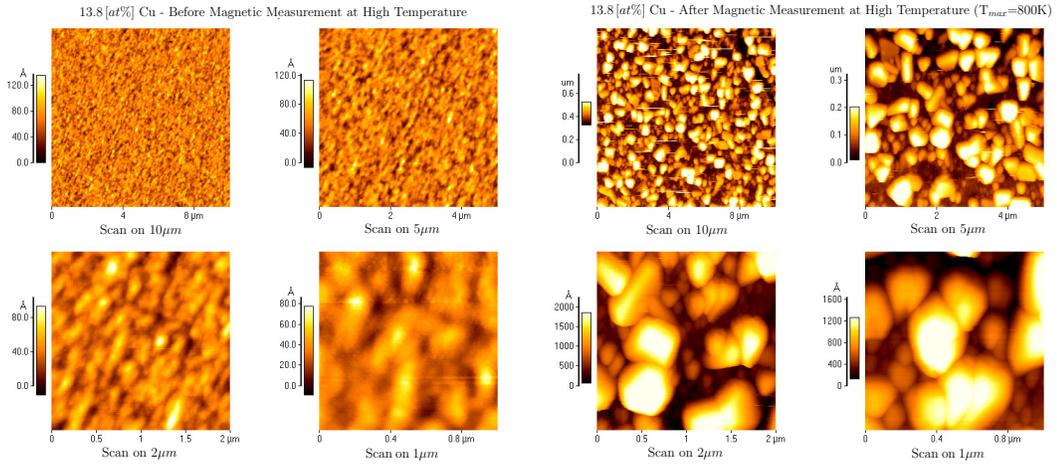
FIGURE I.44 – Diagrammes de diffraction X (avec zoom sur les pics à grand angle) obtenus après les mesures à haute température des échantillons E_5 et E_6 qui comportent respectivement 0[at%] et 13.8[at%] de Cu.

où l'on observe que lorsque ℓ est nul ce décalage est nul et que lorsque ℓ prend successivement les valeurs de 1, 2 et 3, ce décalage évolue de manière croissante par rapport à ceux de l'échantillon ne comportant pas de Cu. Ce phénomène peut être interpréter comme étant d'une part une preuve de la présence du Cu dans la structure $L1_0$ et d'autre part de l'occupation préférentielle des sites du Fe par les atomes de Cu. En effet, le décalage des pics de Bragg est une conséquence de la modification des distances interréticulaires induite par la transformation de phase $A1-L1_0$, or, du fait de leurs sensibilités aux distances Pt-Pt et Pt-Fe qui fixent respectivement les paramètres a et c de la maille, ces distances sont modifiées de manières différentes suivant que le Cu occupe un site du Fe ou un site du Pt. L'étude de l'évolution des paramètres de maille avec l'ajout du Cu est donc essentielle pour comprendre et interpréter les phénomènes observés. Nous avons pour cela effectué une étude où nous avons fait varier la concentration en Cu de 0 à 15[at%]. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus. Nous avons étudié les modifications structurales induites par le cyclage à haute température sur les échantillons E_5 et E_6 . Pour chacun de ces échantillons, une caractérisation AFM a été effectuée avant et après les cyclages thermiques, les résultats sont présentés sur la figure I.45. Comme précédemment, on observe que la mesure modifie l'état de surface des échantillons. Cependant on constate que cette modification est beaucoup plus importante dans le cas où l'échantillon comporte du Cu. Car, comme on peut s'en rendre compte au niveau du tableau I.8 où sont résumées les rugosités des états de surfaces des échantillons avant et après le cyclage thermique ainsi que



(a) État avant la mesure avec 0% de Cu

(b) État après la mesure avec 0% de Cu



(c) État avant la mesure avec 13.8% de Cu

(d) État après la mesure avec 13.8% de Cu

FIGURE I.45 – Illustration des modifications de l'état de surface avant et après un cyclage à une température à 800K. (a) et (b) Couche ne comportant pas de Cu ($[\text{Fe}_{(46.19)}\text{Pt}_{(53.81)}]\text{Cu}_{(0)}$). (c) et (d) Couche comportant 13.8[at%] de Cu ($[\text{Fe}_{(51.29)}\text{Pt}_{(48.71)}]\text{Cu}_{(13.76)}$)

TABLE I.8 – Évolution de la rugosité de l'état de surface des échantillons E_5 et E_6 avant et après le cyclage thermique et taille des grains déduite des diagrammes de diffraction.

Concentration en Cu	0%		13.8%	
	Avant cyclage	Après cyclage	Avant cyclage	Après cyclage
Rugosité (nm)				
R_{pv}	14.1 ± 2	39 ± 5	12.8 ± 1	345 ± 19
R_{ms}	2.5 ± 0.2	4 ± 0.1	1.4 ± 0.1	59.3 ± 1
Av_R	2 ± 0.2	3.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1	50 ± 1.4
Taille des grains (nm)				
Scherrer	---	31.7 ± 3.1	16.6 ± 2	37.3 ± 5.2

la taille des grains⁷⁶ déduite des diagrammes de diffraction. On constate qu'avant la mesure, les morphologies des états de surfaces sont quasiment identiques. Tandis qu'elles sont très différentes après le cyclage en température, comme la témoignent les valeurs de rugosité obtenues. Ces observations sont en accord avec les résultats de Platt et al. [254] qui ont observé le même phénomène par AFM et par microscopie électronique en transmission (TEM). Ces auteurs concluent que l'ajout de 20% de Cu dans le système FePt fait passer la taille des grains de 20 nm à 50 nm après un recuit à 450°C/10min, ce qui est aussi en accord avec la taille des grains déduite des diagrammes de diffraction⁷⁷ (TAB. I.8). Ces résultats sont cependant en contradiction avec ceux de Park et al. [255], qui observent que la taille des grains des systèmes $[\text{Fe}_{(57)}\text{Pt}_{(43)}]\text{Cu}_{(0)}$ et $[\text{Fe}_{(57)}\text{Pt}_{(43)}]\text{Cu}_{(4)}$ ⁷⁸ sont respectivement de 80 nm et 30 nm après un recuit à 500°C/10min. Ces auteurs concluent que l'ajout du Cu dans le système FePt supprime la croissance des grains durant le processus de recuit. Leurs résultats contrastent cependant avec ceux d'autres auteurs, comme ceux obtenus par Barmak et al. [88], sur une couche également plus riche en Fe (54.4%), où un recuit de 600°C fait passer la taille des grains de 8.5 nm à 20 nm⁷⁹. Après ces observations, regardons un peu plus en détails les modifications structurales et magnétiques observées sur ces deux échantillons E_5 et E_6 en effectuant les mêmes études en faisant varier la concentration en Cu.

76. En notant $2\theta_{rad}$ et $\Lambda(2\theta_{rad})$ la position et la largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction et λ_{K_α} la longueur d'onde utilisée, la taille D des grains peut être estimée en utilisant la relation de Scherrer donnée par : $D = \frac{0.89 \cdot \lambda_{K_\alpha}}{\Lambda(2\theta_{rad}) \cdot \cos(2\theta_{rad})}$. Cependant cette relation devient imprécise dans le cas où les grains sont soumis à des microcontraintes dont les effets induisent des déformations locales de la structure cristalline.

77. La valeur de ~ 30 nm trouvée pour l'échantillon E_5 doit être nuancée du fait (voir FIG. I.44) de la contribution encore importante de la phase douce après le cyclage thermique ainsi que de la forme inhabituelle de la raie de surstructure (110).

78. Ce qui correspond dans une écriture ternaire à $\text{Fe}_{(54.72)}\text{Pt}_{(41.28)}\text{Cu}_{(4)}$

79. En accord avec les résultats de Platt et al. [254] obtenus pour 50[at%] de Fe.

I.C.2.b Influences du Cu : Caractérisations par rayons X

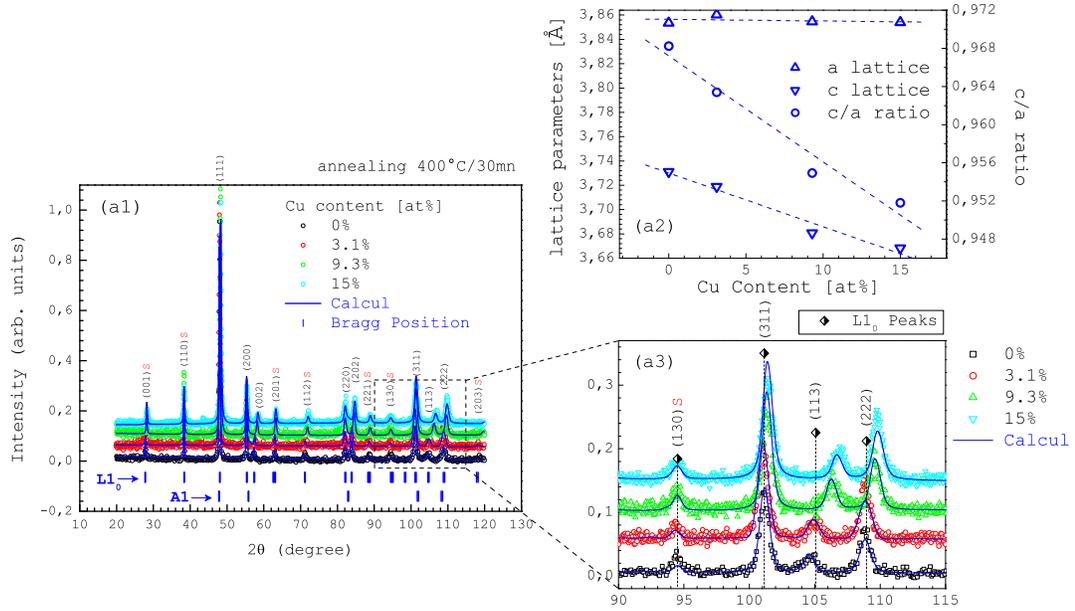
Cette étude a été effectuée sur quatre échantillons comportant 0, 3.1, 9.3 et 15[at%] de Cu. La figure I.46 présente les résultats obtenus. Pour une description plus simple, les échantillons seront désignés par leur concentration en Cu (leurs compositions exactes sont présentées sur la figure I.54). La figure I.46(a1) présente les diagrammes de diffraction mesurés et calculés pour les quatre échantillons. Les comportements observés confortent les résultats précédemment observés sur les échantillons E_5 et E_6 (FIG. I.44), à savoir un décalage des pics de Bragg qui augmente avec l'ajout du Cu de manière d'autant plus importante que l'indice ℓ des plans diffractant augmente⁸⁰. Cette observation est clairement mise en évidence au niveau de la figure I.46(b) où la quantification de ce décalage par rapport à la concentration en Cu, par utilisation de la relation de Bragg, montre une évolution linéaire de ce dernier avec l'indice ℓ de Miller⁸¹. Ce résultat est une conséquence des évolutions constatées des paramètres de maille (FIG. I.46(a2)), où l'on observe que l'ajout du Cu modifie fortement le paramètre c de la structure L1₀ alors que le paramètre a varie très peu. Ces valeurs des paramètres de maille ont été déduites de l'analyse Rietveld des quatre diffractogrammes. Le résumé des résultats de cette analyse est présenté sur le tableau I.9.

TABLE I.9 – Résumé des résultats de l'analyse Rietveld et du calcul des intensités intégrées sur l'influence de l'ajout du Cu sur le système FePt après un traitement thermique à 400°C/30min. f_v désigne la fraction volumique de la phase ordonnée, r_{Fe+Cu} et r_{Pt} désignent respectivement les fractions des sites correctement occupés par du Fe (ou du Cu) et par du Pt, $S(Rvd)$ désigne le paramètre d'ordre obtenu en utilisant les résultats de l'affinement de structure (EQ. I.1) et $S_{eff}(cal)$ désigne le paramètre d'ordre déterminé par la méthode de comparaison des intensités intégrées (EQ. I.10).

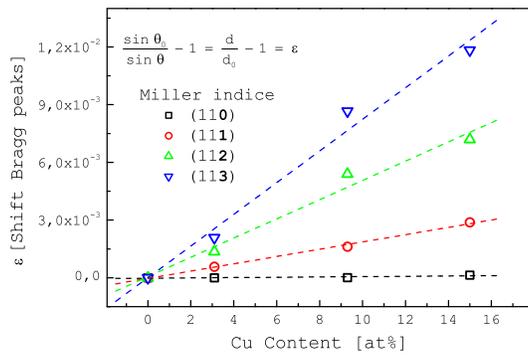
[Cu](at%)	[Fe+Cu](at%)	$f_v(L1_0)$	r_{Fe+Cu}	r_{Pt}	$S(Rvd)$	$S_{eff}(cal)$
0%	47.8%	98.5 ± 8.5	0.82 ± 0.02	0.833 ± 0.012	0.65 ± 0.02	0.63 ± 0.052
3.1%	49.1%	86.3 ± 4	0.875 ± 0.02	0.862 ± 0.01	0.74 ± 0.02	0.69 ± 0.032
9.3%	55%	92.6 ± 2	0.964 ± 0.014	0.906 ± 0.01	0.87 ± 0.01	0.66 ± 0.014
15%	59.1%	96.5 ± 5	0.944 ± 0.02	0.896 ± 0.01	0.84 ± 0.02	0.89 ± 0.046

80. Cette observation contraste également avec les résultats de Park et al. [255] qui observent (sur une plage de 2θ variant de 20 à 80°) que l'ensemble des positions des pics de diffraction reste le même pour 0 et 4[at%] de Cu. Ces auteurs concluent que la diminution de la température d'ordre et l'augmentation de la coercivité sont respectivement les conséquences de la ségrégation en surface des atomes de Cu et de la formation de précipités en volume qui augmentent la mobilité des atomes de Fe et de Pt du fait de la possibilité de l'immiscibilité du Cu avec le système FePt.

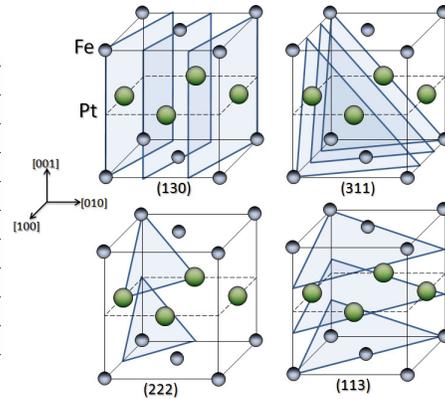
81. La moyenne sur tous les pics hkl de même indice ℓ donne aussi le même résultat.



(a) Diagrammes de diffraction mesurés et calculés et paramètres de maille



(b) Décalage des pics de Bragg



(c) Orientation des plans diffractant

FIGURE I.46 – Influences de l’ajout de 0, 3.1, 9.3 et 15[at%] de Cu sur les propriétés structurales du FePt après un recuit de 400°C/30min sous vide (dans le cas 0[at%]Cu la concentration en Pt est de 52.2[at%]). En (a1) Diagrammes de diffraction mesurés et calculés des quatre échantillons, (a2) Évolutions des paramètres de maille a et c et du rapport c/a (qui ont été déduits du calcul) en fonction de la concentration en Cu, (a3) Zoom sur les pics à grand angle. (b) Évolutions des décalages des pics de Bragg par rapport à l’indice ℓ des plans diffractant en fonction de la concentration de Cu. (c) Représentation de l’orientation des plans (130), (311), (222) et (113) de la maille élémentaire.

De manière surprenante, on observe une nette augmentation de la valeur du degré d'ordre avec l'augmentation de la concentration en Cu, pour les deux méthodes de détermination du degré d'ordre. Bien qu'étant en accord avec les résultats de Hirotsu et al. [256,257] (voir page 243), les valeurs obtenues ici sont plus élevées que celles obtenues par ces auteurs⁸² qui concernent cependant des nanoparticules de FePt et de FePtCu synthétisés sur des substrats en chlorure de sodium (NaCl). On remarque aussi une disparité des valeurs du degré d'ordre obtenues pour l'échantillon comportant 9.3[at%] de Cu. Cette disparité, plus importante pour la valeur de S déterminée par la méthode de comparaison des intensités intégrées, n'est cependant pas physique car il existe une corrélation entre degré d'ordre et développement de coercivité (voir FIG. I.64) et aucune discontinuë n'est observée au niveau de l'évolution de la coercivité des ces mêmes échantillons (voir FIG. I.49).

Pour faire ces analyses, nous avons supposé que le Cu occupe les sites du Fe⁸³ et avons considéré le système $(Fe_{[y]}Cu_{[1-y]})_{[1-x]}(Pt)_{[x]}$, ce qui peut constituer une source d'erreur dans l'absolu mais se justifie par le constat de la relation entre le décalage des pics de Bragg et la valeur de l'indice ℓ de ces pics lorsque la concentration en Cu augmente (FIG. I.46(a1)). En effet, comme on peut s'en rendre compte au niveau de l'illustration de l'orientation des plans diffractants par rapport à la structure L1₀ (figure I.46(c)), les plans d'indices ℓ non nuls sont sensibles à toutes modifications des distances Fe-Pt (qui fixent le paramètre c de la structure L1₀) et cela de manière d'autant plus importante que la valeur de l'indice ℓ augmente. Alors que les plans diffractants où cet indice ℓ est nul sont, du fait des rapports de rayon atomique, essentiellement sensibles aux modifications des distances Pt-Pt (qui fixent le paramètre a de la structure L1₀), ces plans restent insensibles à une modification du paramètre c . De plus on peut remarquer que le paramètre de maille de l'alliage CuPt est légèrement plus petit que celui du FePt ($a_{CuPt}(fcc) = 3.796\text{\AA}$ et $a_{FePt}(fcc) = 3.816\text{\AA}$) par conséquent la non modification notable du paramètre a de la structure L1₀, c'est-à-dire le non décalage des plans diffractants d'indice ℓ nul avec l'ajout du Cu, suggère effectivement que l'occupation du Cu s'effectue de manière préférentielle sur les sites du Fe. Ce résultat est en accord avec les observations de Shahmiri et al. [238] qui par mesures (et par calculs) des cartes de densité électronique sur deux échantillons de tulameenite (Pt₂FeCu – FIG. I.24 –), identifient les sites $(1a)(1c) [(0;0;0)][(1/2;1/2;0)]$ comme étant occupés par les atomes de Pt et que les atomes de Fe et de Cu, non discernables par cette technique, sont aléatoirement distribués sur les sites $(2e) [(0;1/2;1/2) (1/2;0;1/2)]$. De plus, ces auteurs observent que la mise en ordre consiste en l'arrangement des atomes de Pt par rapport aux atomes de Fe et de Cu. Le paragraphe suivant traite des conséquences de cette occupation préférentielle des sites du Fe par du Cu sur les propriétés magnétiques.

82. Ces auteurs utilisent la même définition pour la caractérisation de \mathbf{S} [258].

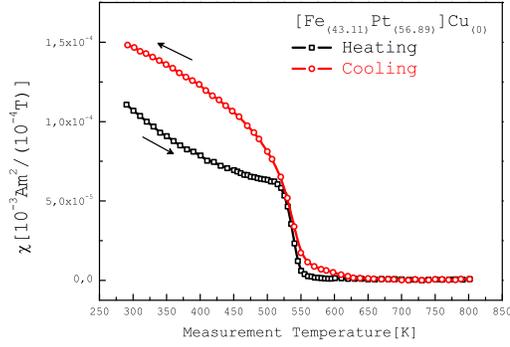
83. Du fait de l'immiscibilité entre le Cu et le Fe, les sites favorables pour le Cu sont ceux du Fe (voir page 46).

I.C.2.c Influences du Cu : Caractérisations magnétiques

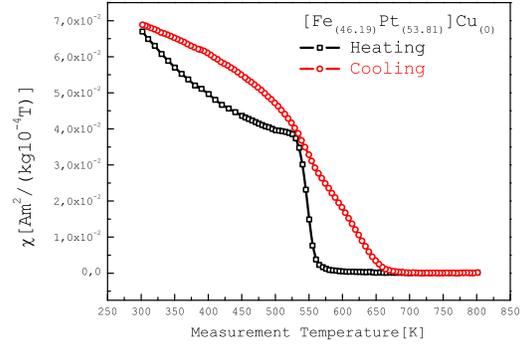
Au début de cette section, nous avons observé (FIG. I.43) des comportements très différents, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement, entre les couches contenant ou non du Cu. Afin de mieux comprendre l'origine de ces différences, ainsi que le rôle du pourcentage de Pt et du Cu sur ces comportements, nous avons étudié une série d'échantillons de composition en Cu variant de 0 à 15[at%] depuis l'état *As Dep* et après un recuit à 400°C/30min. Les figures I.47 et I.48 présentent les résultats obtenus. Les figures I.47(a) et I.47(b) présentent les résultats obtenus sur deux échantillons ne comportant pas de Cu avec des concentrations différentes en Pt. Les figures I.47(c) et I.47(d) concernent deux échantillons comportant 1.8 et 13.8[at%] de Cu. Les comportements de ces quatre échantillons résument assez bien les effets de l'excès du Pt et de l'ajout du Cu sur les propriétés magnétiques du FePt. Car après un cycle de chauffage effectué à haute température sur une couche comportant 56.9% de Pt (FIG. I.47(a)), on observe que les deux cycles présentent une très légère séparation dans la zone paramagnétique, une correspondance dans la zone de transition de la phase A1 et une augmentation de +27% de l'aimantation au retour à la température ambiante. Ces observations témoignent de la très faible portion de phase transformée pour cette échantillon après la mesure à haute température et cela du fait de sa forte teneur en Pt⁸⁴. En diminuant cette teneur en Pt (FIG. I.47(b)), on observe une nette séparation entre les deux cycles dans la zone paramagnétique avec cependant une persistance de la phase A1 avec l'inflexion observée sur le cycle de refroidissement. Au retour à la température ambiante, la différence entre les deux courbes est de +2%. De ces deux résultats, on retrouve que l'excès du Pt retarde la mise en ordre de l'alliage FePt. Dans les cas où la couche comporte du Cu (FIG. I.47(c) et I.47(d)), l'absence de points d'inflexion sur les cycles de refroidissement témoigne de la meilleure mise en ordre après le cyclage effectué à haute température. Au retour à la température ambiante, on observe une diminution de l'aimantation de -24% et de -40% respectivement pour 1.8 et 13.8% de Cu. Ces diminutions sont liées à la transformation de phase mais aussi et de l'occupation des sites du Fe par du Cu. À la différence de l'échantillon comportant 13[at%] de Cu celui avec 1.8[at%] de Cu présente toujours un caractère abrupt à la transition. Afin d'étudier cette différence, nous avons effectué la même mesure sur des échantillons de concentration en Cu intermédiaire. Les résultats de ces mesures ainsi que ceux obtenus après un traitement thermique à 400°C/30min sont présentés sur la figure I.48.

Au niveau de la phase A1 (FIG. I.48(a)), on observe que la disparition du caractère abrupt de la transition s'effectue de manière progressive avec l'augmentation de la concentration en Cu, avec dans le même temps une réduction de la température de Curie qui passe de $\sim 560\text{K}$ à $\sim 520\text{K}$. Parmi ces résultats, celui

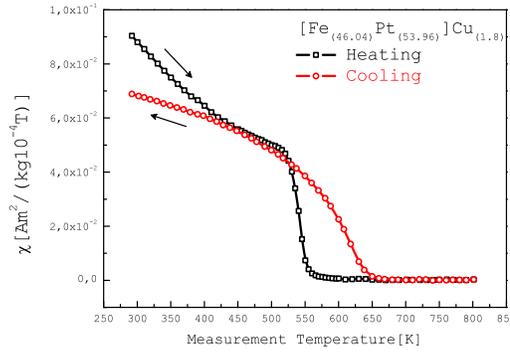
84. On rappelle que d'après les mesures de Men'shikov et al. [84] (FIG. I.12(a)) la phase γ_3 -L1₂(FePt₃) débute à partir d'une concentration de 60at%Pt. Le diagramme de phase (FIG. I.1) montre cependant une coexistence des phase γ_2 et γ_3 à partir de 56% de Pt.



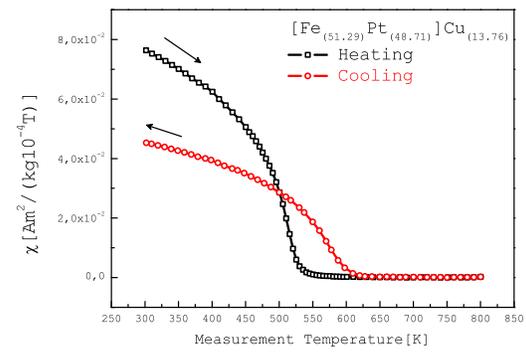
(a) Couche avec 0[at%]Cu et 56.9[at%]Pt



(b) Couche avec 0[at%]Cu et 53.8[at%]Pt



(c) Couche avec 1.8[at%]Cu et 53[at%]Pt



(d) Couche avec 13.8[at%]Cu et 42[at%]Pt

FIGURE I.47 – Différences d'évolutions des cycles de chauffage et de refroidissement pour différentes concentrations en Pt et en Cu. Sur les graphiques les stœchiométries sont données sous forme binaire $\left((Fe_{[x]}Pt_{[1-x]})_{[1-y]}(Cu)_{[y]} \right)$. Sous la forme ternaire $(Fe_{[x]}Pt_{[y]}Cu_{[z]})$ ces stœchiométries sont respectivement données par (a) $Fe_{[43.11]}Pt_{[56.89]}Cu_{[0]}$, (b) $Fe_{[46.19]}Pt_{[53.81]}Cu_{[0]}$, (c) $Fe_{[45.21]}Pt_{[52.99]}Cu_{[1.80]}$, (d) $Fe_{[44.23]}Pt_{[42.01]}Cu_{[13.76]}$.

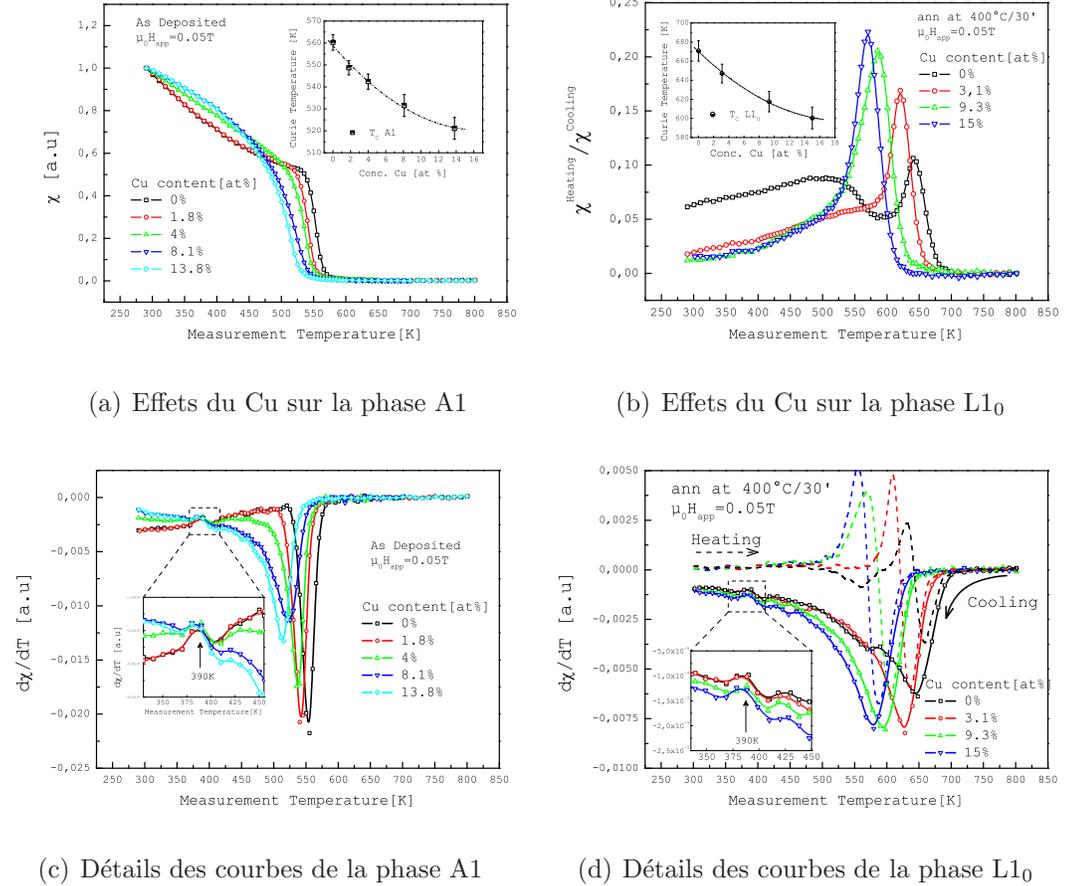


FIGURE I.48 – Évolutions de la susceptibilité sous un champ de 0.05T pour des concentrations en Cu variant de 0 à 15%. (a) Mesures à l'état brut sans traitements thermiques. (b) Mesures après un traitement thermique de 400°C pendant 30min, seules les courbes de chauffage sont représentées. La concentration en Pt pour l'échantillon ne comportant pas de Cu est de 53.3[at%] dans les deux cas. (c) Évolutions des dérivées des courbes de la phase A1. (d) Évolutions des dérivées des courbes de la phase L1₀ avec en traits discontinus les courbes de chauffage et en traits continus les courbes de refroidissement. En *insert* sont respectivement représentées l'évolution de la température de Curie des phases A1 et L1₀ en fonction de la concentration en Cu et un zoom sur les courbes dérivées.

de l'échantillon comportant 4[at%] de Cu semble présenter des propriétés intermédiaires entre les deux comportements. Cet échantillon présente une décroissance linéaire de l'aimantation qui rappelle celle observée sur les résultats de Wang et al. [245] (FIG. I.40) pour une concentration de 55[at%] de Pd. Une étude un peu plus détaillée a été menée sur cet échantillon, nous reviendrons par la suite sur ces résultats. La figure I.48(b) présente les résultats de la même mesure après un traitement thermique (effectué en même temps) sur des échantillons de concentration en Cu variant de 0[at%] à 15[at%]. Cette mesure met assez clairement en évidence la diminution de la température nécessaire à la mise en ordre avec l'ajout de Cu. En effet on constate que l'échantillon qui ne comporte pas de Cu présente un affaissement de la susceptibilité⁸⁵, qui est visible aussi bien au chauffage qu'au refroidissement (courbes dérivées FIG. I.48(d)) aux alentours de 555K, qui témoigne de la présence d'une phase douce au sein de l'alliage après le traitement thermique de 400°C/30min, comme cela a été précédemment observé lors de l'étude de l'influence de la concentration en Pt (FIG. I.36). Cet affaissement disparaît progressivement avec l'augmentation de la concentration en Cu, pour finalement aboutir à un seul pic dans le cas où la couche comporte 15[at%] de Cu. Ce pic est connu sous le nom de pic d'Hopkinson ou pour une formulation plus correcte, il est une conséquence de l'effet d'Hopkinson⁸⁶ du fait de l'anisotropie de la phase L1₀. En accord avec les résultats de Maeda et al. [227] (FIG. I.22(a)), ces mesures mettent en évidence de manière originale la diminution de la température d'ordre avec l'ajout du Cu pour un traitement thermique donnée. Elles mettent aussi en évidence la diminution de la température de Curie de la phase L1₀ qui est d'environ 100K plus importante que celle de la phase A1. Les courbes dérivées révèlent un comportement étrange qui se manifeste aussi bien sur les courbes dans l'état *As dep* que sur les courbes de refroidissement après un traitement thermique. Un léger changement de pente, presque invisible au niveau des courbes, est observé exactement à la même température de 390K pour l'ensemble des deux séries de courbes. Des mesures effectuées sur des échantillons très différents (FIG. I.84 & II.11(c)) présentent également une anomalie exactement à la même température, ce qui suggère que ce phénomène est très probablement inhérent à la mesure. Nous avons mesuré la coercivité de ces échantillons et avons étudié leurs variations avec la température de mesure (la même étude en fonction de la température de recuit est présentée au § I.C.4).

85. À la différence des résultats obtenus dans la phase A1, les courbes obtenus ici sont liées aux processus d'aimantation de la phase L1₀ (voir FIG. I.29).

86. Du nom de la personne qui l'a mis en évidence dès la fin du 19^e siècle [259], en observant sur du FeNi (avec des traces d'autres éléments) l'apparition puis la disparition d'un pic aux alentours de la température critique, en faisant varier la concentration en Ni de 0.97% à 73%. Un nombre considérable d'auteurs [260–265] ont proposé des interprétations de cet effet avec parfois des modèles remarquables mais cependant assez compliqué qui nécessitent dans la plupart des cas des résolutions numériques avec des résultats pas toujours en adéquation avec l'expérience. Pour comprendre et interpréter nos résultats, nous avons développé un modèle (§ I.D.3) très simple qui nous a permis de donner une interprétation de ce phénomène plus simple que celle qu'en donne Chikazumi [266].

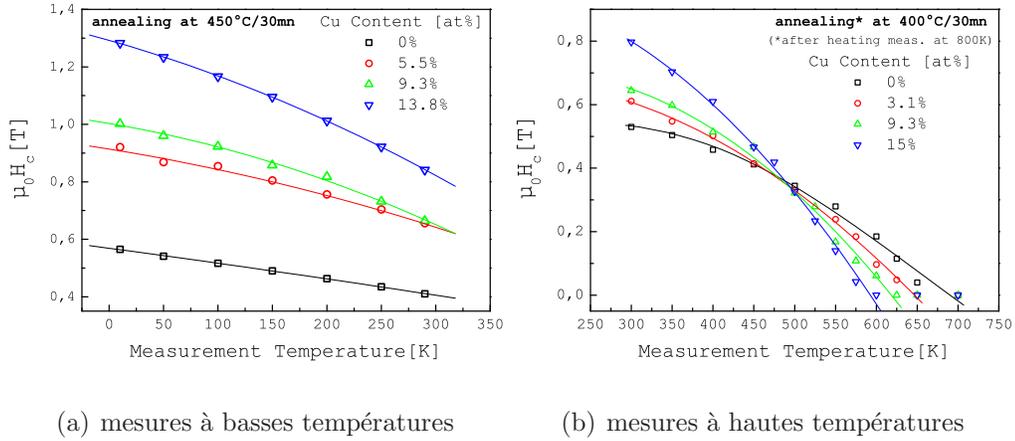


FIGURE I.49 – Évolutions de la coercivité en fonction de la température de mesure pour des concentrations en Cu variant de 0 à 15%. (a) Mesures basses températures après un traitement thermique de 450°C, la concentration en Pt pour l'échantillon avec 0[at%] de Cu est de 54.5[at%]. (b) Mesures en hautes températures après un traitement thermique de 400°C (mesures effectuées après un premier cyclage en température sur une plage de 300K à 800K), la concentration en Pt pour l'échantillon avec 0[at%] de Cu est de 53.3[at%].

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure I.49. Les mesures effectuées à basse température et celles effectuées à haute température mettent en évidence l'amélioration considérable de la coercivité avec l'ajout du Cu. La coercivité étant sensible aux effets intrinsèques (anisotropie) et extrinsèques (microstructure) au matériau ; pour expliquer de l'origine de cette amélioration de la coercivité dans nos couches, nous avons développé un modèle qui décrit l'aimantation d'un système polycristallin, les résultats obtenus sont présentés au paragraphe I.D.2. On peut aussi remarquer que l'on peut définir⁸⁷ une coercivité à des températures très proches de la T_C à la différence des alliages à base de terre rare et métaux de transition où une différence de l'ordre de 100K est observée entre la T_C et la température d'annulation de la coercivité.

I.C.2.c.1 Effets de la direction du champ lors des mesures TTTR

Afin de mieux interpréter les résultats des mesures magnétiques par traitement thermique en temps réel, nous avons étudié l'influence de la direction du champ appliqué sur les allures et les comportements magnétiques observés sur les phases A1 et L1₀. Sur la figure I.50 sont présentés les résultats de cette étude, obtenus sur l'échantillon comportant 4[at%] de Cu. Ces mesures ont été effectuées sur deux

⁸⁷. La coercivité est définie comme étant le maximum de la lorentzienne (ou de la gaussienne) de la dérivée de la pente de champ démagnétisant.

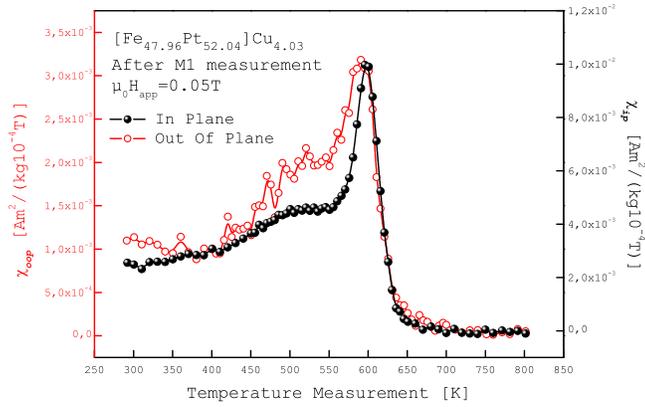
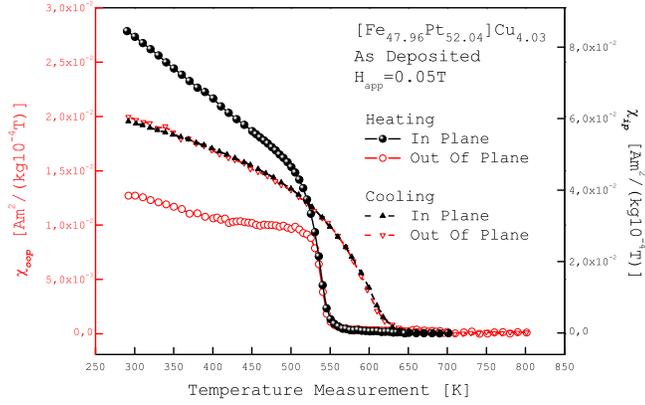


FIGURE I.50 — Effets de la direction du champ appliqué sur les propriétés magnétiques des phases A1 et L1₀ d'une couche comportant 4[at%] de Cu ($(Fe_{[47.96]}Pt_{[52.04]})_{[95.07]}(Cu)_{[4.03]}$). (a) Comparaison des mesures dans le plan et en dehors du plan après un premier cyclage en température en chauffage et en refroidissement depuis l'état *as-dep* (Cyclage M1). (b) Comparaison des mesures effectuées dans les deux directions après la transformation A1→L1₀ induite par le cyclage M1.

cyclages (M1 et M2) en appliquant le champ dans le plan (*ip*) et en dehors du plan (*oop*) des couches. Le cycle M1 est constitué d'une mesure en chauffage (sous 0.05T) depuis l'état *as-dep* qui est suivie d'une mesure en refroidissement et le cycle M2 est effectué après un refroidissement en champ nul (ZFC) depuis l'état paramagnétique. On commence par observer une parfaite correspondance des points

au niveau des zones de transition des deux phases (A1→Para et L1₀ →Para), qui témoignent de la similitude des deux groupes d'échantillons utilisés pour ces mesures. Dans le cas des résultats du cyclage M1 (FIG. I.50(a)) on constate que la décroissance linéaire de l'aimantation avec la température, observée au chauffage au niveau de la mesure *ip*, est fortement modifiée dans le cas d'une mesure *oop*. Alors qu'au refroidissement, les courbes obtenues dans les deux directions de mesures présentent la même évolution. Comme cela a déjà été évoqué, ces constatations sont des conséquences de l'effet du champ démagnétisant dans les deux directions de mesures. Ce champ, qui s'oppose à l'effet du champ appliqué, a une plus grande influence sur les grains doux de la phase A1 contrairement aux grains durs de la phase L1₀. C'est la raison pour laquelle les courbes de refroidissement ne présentent pas de différences du fait de la transformation A1→L1₀ induite au cours du cycle de chauffage M1. En considérant les courbes de refroidissement comme une référence⁸⁸, on observe que $\Delta\chi_{M_1}(ip) \rightarrow (oop) = -64\%$. En supposant que la décroissance linéaire de l'aimantation de la phase A1 dans le cas de la mesure *ip* est associée à une rotation uniforme des moments magnétiques avec la température de mesure, ces résultats suggèrent que le champ démagnétisant s'oppose à cette rotation. Maat et al. [267] proposent une expression analytique pour corriger l'effet du champ démagnétisant sur l'aimantation (M) dans le cas d'une mesure à champ fixe (H) et à température (T) variable. Cette correction consiste à soustraire de la température de mesure une quantité $\Delta T = 4\pi M dT/dH$. Nous avons utilisé cette expression pour des valeurs arbitraires de la pente dT/dH , mais les résultats obtenus montrent que cette correction agit uniquement⁸⁹ sur la pente de la transition (en l'augmentant où en la diminuant) or les mesures *ip* et *oop* ont exactement la même pente.

Dans le cas des résultats obtenus aux cyclages M2 (FIG. I.50(b)), on constate que la proportion de phase douce présente dans les échantillons est plus importante dans le cas des mesures *oop*, alors qu'on devrait plutôt s'attendre à ce qu'elle soit plus faible dans cette direction de mesure, car la température maximale atteinte, lors du cycle de chauffage M1 correspondant, est de 100K plus importante que dans le cas *ip*. Pour donner une interprétation possible de cette présence de phase douce plus importante dans le cas *oop*, il nous faut expliquer brièvement les conditions dans lesquelles sont effectuées ces mesures. Le porte échantillon utilisé pour la mesure haute température, est de forme cylindrique et a pour dimensions $L = 2.5\text{cm}$ et $\Phi = 0.5\text{cm}$ avec un compartiment pouvant recevoir l'échantillon de longueur $\ell \approx 1\text{cm}$. Le champ appliqué étant le long de l'axe du cylindre, les mesures dans

88. Du fait de la faible valeur du champ appliqué, le point obtenu à la température ambiante (après le refroidissement) est très proche de l'aimantation rémanente, or cette dernière la même valeur dans les deux directions de mesure. La différence entre les valeurs observées à l'ambiante dans les deux directions ($\chi_{M_1(300K)}^{\leftarrow}(ip)$ et $\chi_{M_1(300K)}^{\leftarrow}(oop)$) provient probablement d'une erreur sur l'estimation de la masse des deux groupes d'échantillons.

89. Cette correction n'agit ni sur la décroissance de l'aimantation ni sur le caractère abrupt de la transition

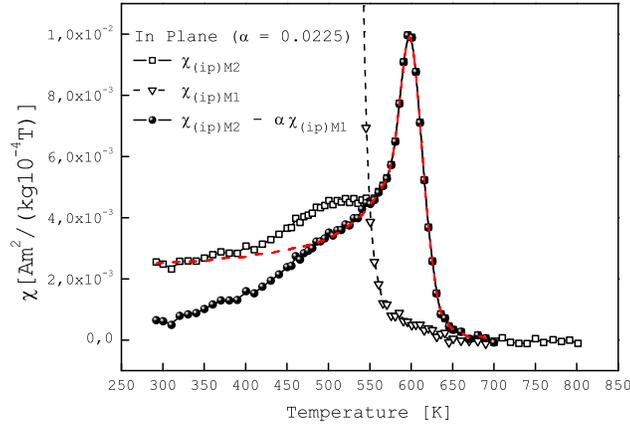


FIGURE I.51 – Évaluation, dans le cas de la mesure *ip*, de la proportion α de la phase douce présente dans l'échantillon après le cycle M1, en soustrayant à l'allure du cycle M2 celle du cycle M1. La courbe en traits discontinus représente l'allure attendue.

le plan bénéficiant d'un plus fort signal (meilleure résolution) car l'échantillon est disposé le long de ℓ , alors que pour les mesures en dehors du plan, l'échantillon est divisé en morceaux de $\sim 0.4 \times 0.4 \text{ cm}^2$ qui sont superposés le long de l'axe du cylindre de manière à avoir un signal mesurable. On soupçonne que dans ce deuxième cas la température de mesure affecte différemment les échantillons ainsi disposés. C'est ce qui pourrait expliquer la forme plus large du pic d'Hopkinson obtenu dans le cas *oop*, car nous avons vu (FIG. I.36) que l'amélioration du degré d'ordre, avec la température de recuit, s'accompagne d'un décalage vers la droite de ce pic. En d'autres termes nous pensons que le résultat obtenu lors de la mesure *oop* du cyclage M2 est une moyenne des pics des contributions individuelles des échantillons différemment affectés par la température de mesure. La proportion α de phase douce, présente dans les échantillons après le cyclage M1, peut être évaluée en partant de l'hypothèse qu'en l'absence de phase douce, le pic d'Hopkinson suit une croissance monotone jusqu'à une température critique avant de décroître (comme cela est observé sur la figure I.48(b)), nous avons donc soustrait à l'allure du cycle M2 celle du cycle M1 obtenue au chauffage (où l'échantillon est uniquement dans la phase A1), cette soustraction s'arrête à la valeur de α au delà de laquelle la courbe corrigée présente une discontinuité à la température critique de la phase A1 qui est ici à $\sim 545 \text{ K}$. Le résultat obtenu dans le cas des mesures *ip*, présenté sur la figure I.51, révèle une proportion de 2.25% de phase douce présente dans l'échantillon après le cyclage M1 (dans le cas des mesures *oop* elle est de 6%). Cette faible valeur explique la non détection de phase douce au niveau des mesures diffraction et des cycles d'hystérésis. De manière plus générale, ce résultat conforte la conclusion établie au niveau de l'étude de l'influence de la concentra-

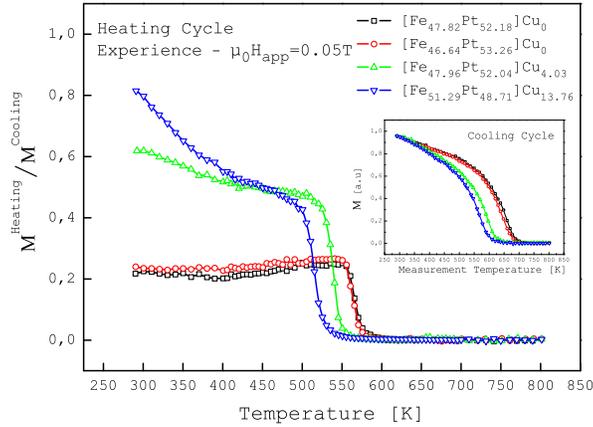


FIGURE I.52 – Comparaison des mesures effectuées en dehors du plan par cyclages thermiques pour différentes concentrations en Pt et en Cu. En insertion sur ce graphique est représentées les courbes obtenues au refroidissement.

tion en Pt (page 71), de la plus grande sensibilité des mesures magnétiques par traitements thermiques en temps réel pour déceler les proportions des phases A1 et L1₀ présentes dans l'échantillon après un traitement thermique donné. Les mesures *oop* depuis l'état *As Dep* ont également été effectuées sur d'autres échantillons de concentration en Pt et en Cu différentes. Les résultats⁹⁰ obtenus sont présentés sur la figure I.52. On retrouve sur ce graphique un résultat similaire de celui observé sur les *mêmes* échantillons dans le cas *ip* (FIG. I.48(a)), qui est la dégradation du caractère abrupt de la transition de la phase A1 avec l'ajout du Cu. Dans le cas où la couche ne comporte pas de Cu, la nature de la transition observée ressemble à une signature du premier ordre. En s'appuyant sur les résultats de Bean et Rodbell [253], nous avons développé un modèle pour mieux quantifier la nature des transitions observées, ce modèle ainsi que les résultats obtenus sont présentés au paragraphe I.D.4. Comme c'est le cas du Pd pour le système FePd (voir FIG. I.40), la nature de la transition de la phase désordonnée A1 du système FePt est fonction de la concentration en Pt, nous pensons donc que la dégradation de la nature de cette transition avec l'ajout du Cu provient du fait que ce dernier influence la concentration en Pt. Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué une caractérisation chimique de l'influence de l'ajout du Cu sur la stœchiométrie Fe-Pt des couches, le paragraphe suivant présente les résultats obtenus.

90. Il nous faut préciser que l'écart observé entre les courbes des échantillons ne possédant pas de Cu et celles qui en possèdent n'est pas physique et provient de la normalisation effectuée avec les courbes de refroidissement. Car, comme on l'a vu au début de ce paragraphe (FIG. I.47), au retour à l'ambiante l'aimantation des courbes de refroidissements est d'autant plus faible que la couche est riche en Cu.

I.C.2.d Influences du Cu : Caractérisations chimique

Cette étude a concerné un ensemble d'échantillons de concentration en Cu variant de 0 à 15[at%].

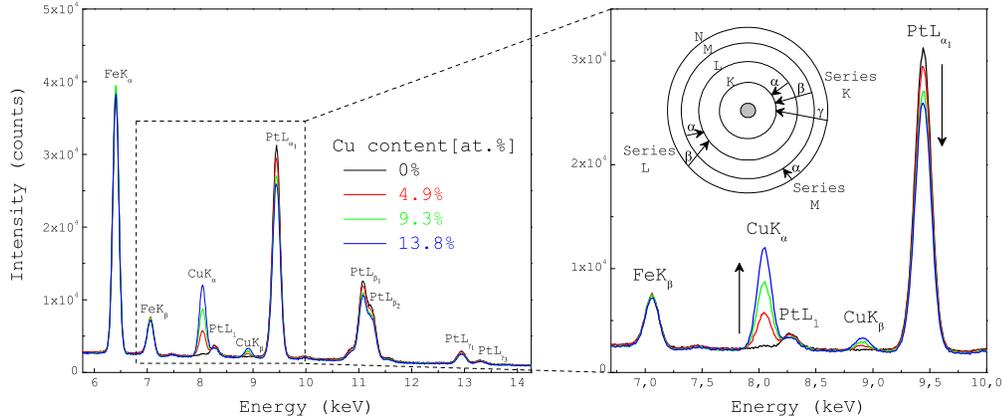


FIGURE I.53 – Évolutions des Spectres de Dispersion en Énergie (EDS) en fonction de la concentration en Cu. En *insert* est illustré les différentes transitions électronique donnant lieu à une émission de photon. Les raies K_α sont issues des niveaux KL_3 et KL_2 ($1s - 2p_{3/2}$ et $1s - 2p_{1/2}$), les raies K_β sont issues des niveaux KM_3 et KN_3 ($1s - 3p_{3/2}$ et $1s - 4p_{3/2}$), la L_1 est issue des niveaux L_3M_1 ($2p_{3/2} - 3s$), la L_{α_1} est issue des niveaux L_3M_5 ($2p_{3/2} - 3d_{5/2}$), la L_{β_1} est issue des niveaux L_2M_4 ($2p_{1/2} - 3d_{3/2}$), la L_{β_2} est issue des niveaux L_3N_5 ($2p_{3/2} - 4d_{5/2}$), la L_{γ_1} est issue des niveaux L_2N_4 ($2p_{1/2} - 4d_{3/2}$) et la L_{γ_3} est issue des niveaux L_1N_3 ($2s - 4p_{3/2}$).

La figure I.53 présente les spectres de dispersion en énergie obtenus (du fait des règles de sélection⁹¹ seules quelques transitions ont donné lieu à des émissions de photons). On observe sur cette figure que les différentes raies⁹² ne sont pas affectées de la même manière avec l'augmentation de la concentration en Cu. Celles du Fe ne varient quasiment pas alors que celles du Pt diminuent fortement. En d'autres termes l'ajout du Cu s'accompagne non pas d'une diminution de la concentration en Fe mais plutôt de celle du Pt. Ce résultat est contre-intuitif car contraire au consensus établi sur l'effet du Cu dans la phase L1₀, qui veut que le Cu

91. Il s'agit d'une condition de symétrie qui impose que la transition depuis un état $|\Psi_i\rangle$ vers la lacune nlj (avec $j = l \pm 1/2$) caractérisée par l'état $|\Psi_f\rangle$, est possible que si l'élément de matrice dipolaire électrique $|\vec{M}_{fi}|$ est non nul. Cette condition est vérifiée si les fonctions d'ondes Ψ_i et Ψ_f sont de parités différentes. En notant ν la fréquence du rayonnement X, et respectivement e et \vec{r} pour la charge et le vecteur position de l'électron, cette probabilité de transition est donnée par [268] : $\nu^3 e^2 \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle^2 = \nu^3 |\mathbf{M}_{fi}|^2$.

92. Les spectres ont été effectués à la suite sous les mêmes conditions expérimentales, comme le témoigne le même niveau de bruit pour l'ensemble des quatre spectres.

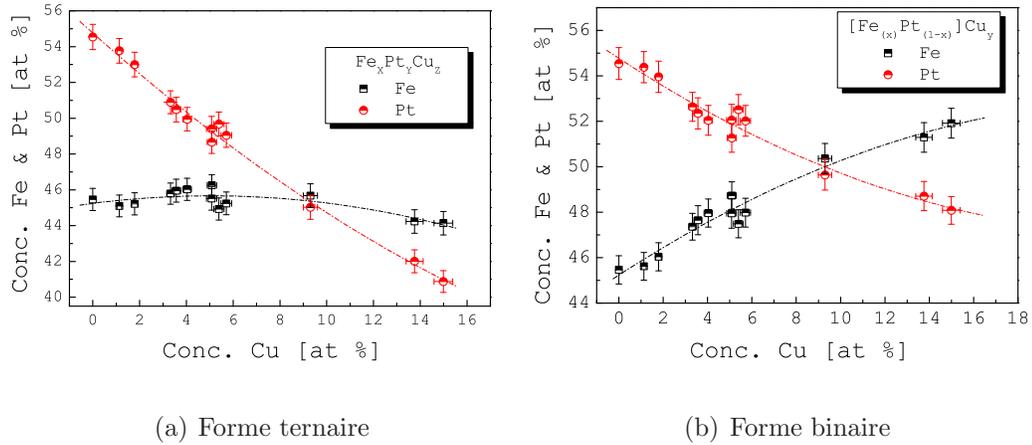


FIGURE I.54 – Évolution des concentrations en Fe et de Pt en fonction de la concentration du Cu. En (a) écriture sous forme ternaire ($Fe_{[x]}Pt_{[y]}Cu_{[z]}$). En (b) écriture sous forme binaire ($(Fe_{[x]}Pt_{[1-x]})_{[1-y]}(Cu)_{[y]}$).

se substitut avec le Fe. Ce consensus est une conséquence du glissement opéré par la plupart des auteurs entre la conclusion de l'occupation préférentielle des sites du Fe par des atomes de Cu et la conclusion de la substitution du Fe par du Cu dans le cas où la couche est au départ plus riche en Pt. Néanmoins, nous n'écartons pas l'hypothèse que cela dépend aussi des conditions de dépôt. Notre conclusion est que le Cu occupe certes préférentiellement les sites du Fe mais cela se fait au détriment des atomes de Pt (en excès) qui se trouvaient sur ces sites. Ce résultat est mis en évidence en considérant un plus grand nombre d'échantillons, comme cela est présenté sur la figure I.54 où sont reportés les résultats de treize échantillons de concentration en Cu variant de 0 à 15[at%]. La plus forte diminution de la teneur en Pt, par rapport à celle du Fe, avec l'ajout du Cu est mise en évidence au niveau de la représentation ternaire (FIG. I.54(a)), où l'on observe une variation de 25% de la concentration en Pt contre 3% de celle du Fe qui ne commence véritablement à varier que pour des concentrations importantes de Cu. L'étude menée au paragraphe précédent a montré que l'excès de Pt réduit les performances des propriétés magnétiques des couches de FePt (en augmentant la température de mise en ordre). Barmak et al. [121, 232], qui ont effectué une étude similaire, ont montré que la cinétique de mise en ordre ainsi que l'énergie d'activation sont minimisées pour une concentration en Pt avoisinant les 46[at%], en d'autres termes la stœchiométrie idéale du système FePt est celle contenant 54[at%] de Fe (en accord avec les résultats de Endo et al. [269] – voir FIG. I.56(e)–). Or en écrivant l'alliage ternaire sous une forme binaire et en regardant l'évolution de la concentration en Fe et Pt en fonction de celle du Cu (FIG. I.54(b)) on constate que tout ce passe comme si l'ajout du Cu permet d'atteindre cette stœchiométrie idéale en agissant

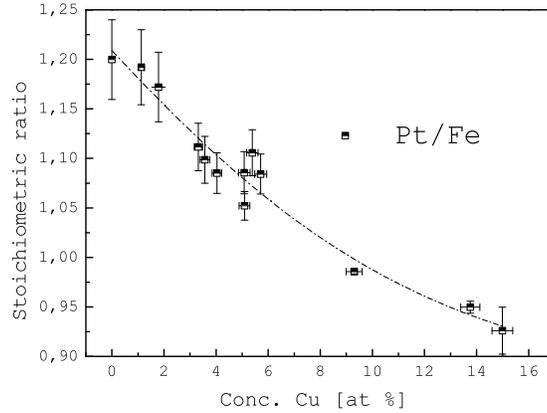


FIGURE I.55 – Variation du rapport stœchiométrique Pt/Fe avec l’augmentation de la concentration en Cu - en *insert* - évolutions de la composition en Fe et en Pt en fonction de la concentration de Cu, après écriture de la stœchiométrie sous forme binaire.

sur le ratio Pt/Fe. En effet l’évolution de ce ratio en fonction de la teneur en Cu, tracée sur la figure I.55, montre une décroissance de ce ratio qui semble tendre vers le rapport stœchiométrique de 0.85. En supposant que le Cu reste non polarisé (où porte un moment magnétique très faible), l’amélioration des propriétés magnétiques observées avec l’ajout du Cu pourrait donc être liée à la modification engendrée par ce dernier sur le rapport stœchiométrique Fe-Pt des couches préalablement plus riche en Pt. Ceci pourrait expliquer les nombreuses controverses sur l’origine des effets de l’ajout du Cu sur le système FePt, car avec cette hypothèse il n’est pas surprenant de prévoir une dégradation des propriétés magnétique du FePt pour des couches qui ne sont pas préalablement plus riches en Pt (dans ce cas il n’y a pas d’atomes de Pt en excès qui serait substitués par le Cu) comme c’est le cas de l’étude de Wierman et al. [230] qui observent une diminution de la coercivité avec la concentration x de Cu pour le système $\text{Fe}_{50-x}\text{Pt}_{50}\text{Cu}_x$, c’est aussi le cas de l’étude de Park et al. [255], qui n’observent pas de décalage des pics de Bragg pour une couche de $[\text{Fe}_{(57)}\text{Pt}_{(43)}]\text{Cu}_{(4)}$ c’est-à-dire pour une composition ternaire de $\text{Fe}_{(54.72)}\text{Pt}_{(41.28)}\text{Cu}_{(4)}$. Cette hypothèse pourrait aussi expliquer les quelques controverses sur la limitation des améliorations des propriétés magnétiques pour une certaine concentration en Cu, comme c’est le cas des résultats de Maeda et al. [227, 231] où les auteurs observent que 15% de Cu est la concentration idéale pour réduire la température d’ordre d’une couche de composition initiale de $\text{Fe}_{46.5}\text{Pt}_{53.5}$ après un recuit à 300°C, alors que Platt et al. [254] situe les meilleures performances de l’alliage ternaire pour un ajout de 20% de Cu.

I.C.2.d.1 Comparaison avec des multicouches équiatomiques

On peut remarquer sur la figure I.54(b) que la ‘stœchiométrie fictive’ du système est

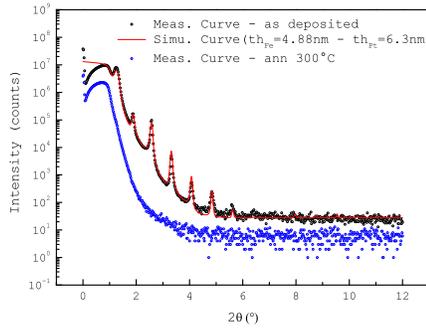
proche de l’alliage équiatomique pour un ajout de $\sim 9[at\%]$ de Cu (intersection des deux courbes), nous avons voulu vérifier si l’obtention d’un alliage équiatomique de FePt permettrait effectivement d’avoir des propriétés magnétiques comparables à celles observées sur l’alliage ternaire FePtCu comportant $\sim 9[at\%]$ de Cu. Nous avons pour cela réalisé des multicouches de Fe-Pt avec des répétitions d’épaisseurs de $\sim 5nm$ (cas $n^{\circ}1$) et de $\sim 2nm$ (cas $n^{\circ}2$). Nous avons opté pour cette technique de dépôt car elle permet de contrôler avec une grande précision la stœchiométrie des couches pendant l’élaboration. En effet, en notant h_i , ρ_i et M_i respectivement la hauteur, la densité et la masse molaire de l’élément i , on montre que le rapport stœchiométrique $r = x/y$ du système Fe_xPt_y est donné par :

$$\frac{x}{y} \times \frac{h_{Pt}}{h_{Fe}} = \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{Pt}} \cdot \frac{M_{Pt}}{M_{Fe}} \quad (I.28)$$

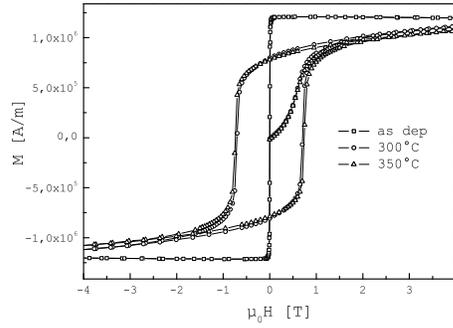
Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure I.56 (voir annexe B.A pour l’interprétation des courbes de réflectivité). Les simulations des courbes dans l’état *as dep* ont permis de vérifier que les épaisseurs obtenues sont de $h_{Fe} = 4.88nm$ et $h_{Pt} = 6.3nm$ dans le cas $n^{\circ}1$ et $h_{Fe} = 1.3nm$ et $h_{Pt} = 1.6nm$ dans le cas $n^{\circ}2$ c’est-à-dire que les rapports d’épaisseur sont respectivement de $h1 = 1.29$ et de $h2 = 1.23$. Comme le membre de droite de la relation I.28 est égale à 1.28 dans le cas du système équiatomique, les rapports stœchiométriques correspondant aux valeurs obtenues sont respectivement de $r1 = 0.99$ ⁹³ et de $r2 = 1.04$.

Après un recuit à 300°C on observe une complète disparition des franges de *Kiessig* témoignant de l’interdiffusion totale des multicouches. Les mesures VSM mettent très clairement en évidence l’important développement de la phase L1₀ avec une coercivité qui passe dans les deux cas de 0 à 0.7T avec une absence de phase douce. Ces résultats confortent donc l’hypothèse que la réduction de la température d’ordre à 300°C ainsi que le développement important de la coercivité constatés dans le cas de l’ajout du Cu, sur un système FePt initialement plus riche en Pt, pourraient être des conséquences de la modification du rapport stœchiométrique Fe-Pt par le Cu. Cependant il reste à vérifier que des multicouches de Fe/Pt de composition plus riche en Pt ne permettent pas d’obtenir une réduction de la température d’ordre (avec un développement de la coercivité), en d’autres termes il nous faut vérifier que la diminution de la température de mise en ordre constatée n’est pas seulement une conséquence de la meilleure interdiffusion des atomes de Fe et de Pt aux interfaces. D’après la relation I.28, l’augmentation de la composition en Pt pour une multicouche revient à avoir un rapport $h_{Pt}/h_{Fe} > 1.28$ or Endo et al. [269] ont montré que l’augmentation de ce rapport (FIG. I.56(e)) entraîne une augmentation de l’énergie d’activation, par conséquent la température d’ordre d’une multicouche de concentration plus riche en Pt sera donc nécessairement plus élevée que celle obtenue pour un rapport d’épaisseur inférieur ou égal à 1.28.

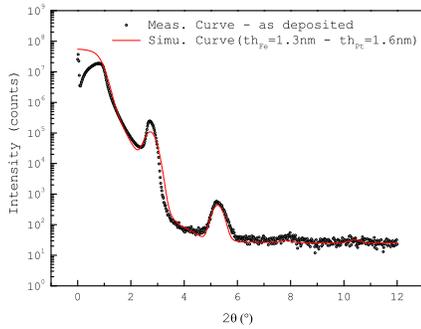
93. Ce résultat, qui est en parfait accord avec celui de l’analyse EDX effectué sur cet échantillon, valide le mode opératoire adopté pour l’analyse chimique de nos échantillons.



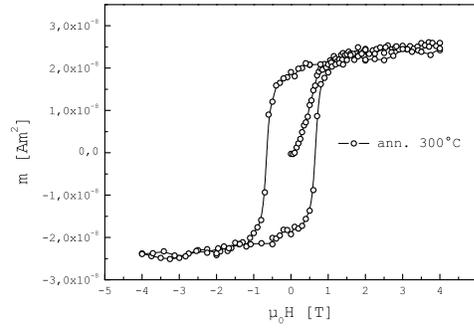
(a) Mesures de réflectivité cas n°1



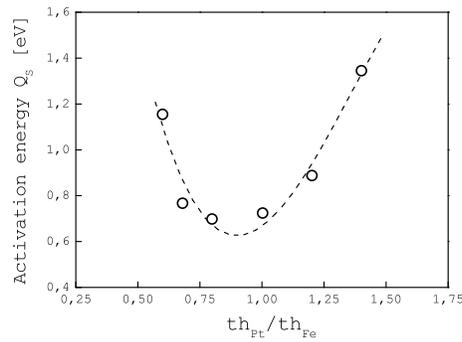
(b) Mesures d'aimantation cas n°1



(c) Mesures de réflectivité cas n°2



(d) Mesure d'aimantation cas n°2



(e) Évolution de l'énergie d'activation [269]

FIGURE I.56 – (a) : Spectres de réflectivité expérimentales (○)(○) et simulé (—) d'une multicouche de $\sim 550\text{nm}$ de Fe(4.9)/Pt(6.3) dans l'état brut de dépôt et après un traitement thermique de 300°C pendant 60min. En (b) : Mesures d'aimantation du même échantillon dans l'état brut et après les traitements thermiques de 300 et 350°C . (c) et (d) : La même étude réalisée sur une multicouche de $\sim 380\text{nm}$ de Fe(1.3)/Pt(1.6) (cas n°2). (e) Évolution de l'énergie d'activation en fonction du rapport d'épaisseur d'après Endo et al. [269].

I.C.3 Influences de la température de recuit

Cette étude a concerné un certain nombre d'échantillons qui ont été déposés à froid (sans contrôle de la température). On commencera par décrire les modifications microstructurales entre l'état brut de dépôt et l'état après un recuit à $400^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ d'un échantillon ne comportant pas de Cu dénommé E_{182} qui possède une concentration de $52.1[\text{at}\%]$ de Pt. Ensuite on regardera l'influence de la température et du temps de recuit sur un échantillon dénommé E_{148} de composition $\text{Fe}_{46.08}\text{Pt}_{49.06}\text{Cu}_{4.86}$, ainsi que l'influence de la température pour différents recuits sur quatre échantillons de composition en Cu variable.

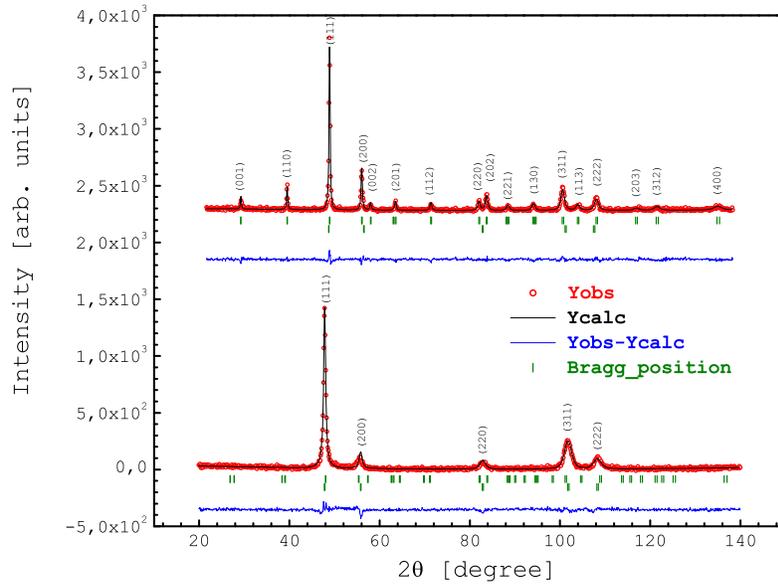


FIGURE I.57 – De bas en haut : Spectres de diffraction expérimentaux et calculés d'une couche de FePt (comportant $52.1[\text{at}\%]$ de Pt) à l'état brut de dépôt et après un traitement thermique à 400°C pendant 60min sous vide. Les lignes verticales représentent les positions des réflexions des pics de Bragg des phases $L1_0$ (en haut) et $A1$ (en bas).

La figure I.57 présente les diagrammes de diffraction mesurés et calculés par affinement de profil, dans l'état *As Dep* et après un recuit à $400^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ pour l'échantillon E_{182} . Les modifications microstructurales qui surviennent lors du passage de la phase $A1$ à la phase $L1_0$, à l'origine des différences observées entre les positions relatives des pics de Bragg d'autant plus importantes que l'indice ℓ des plans (hkl) est important, peuvent être divisées en trois catégories. Le premier effet, à l'origine de l'apparition des pics de surstructure, est une conséquence de l'opposition de phase entre les ondes diffractées par les atomes de Fe et de Pt du fait de leur mise en ordre en plans successifs le long de l'axe c (voir § I.A.2). Le deuxième effet,

à l'origine des dédoublements des raies (200), (220) et (311) de la phase A1, est une conséquence de la réduction de la symétrie de rotation de la structure L1₀ par rapport à la structure *fcc* qui possède trois axes de symétrie d'ordre quatre alors que la structure L1₀ en possède un seul. Le troisième effet, à l'origine du décalage et de l'amincissement des raies (111) et (222), à une origine intrinsèque liée à la réduction de la symétrie de translation (nombre de sites équivalents) du fait que le paramètre *c* est plus petit que le paramètre *a*_{A1} et une origine extrinsèque liée au grossissement de la taille des grains. Sur la figure I.58 sont reportés les résultats de l'affinement de structure⁹⁴ et de la caractérisation du degré d'ordre (voir § I.A.2.b) de cet échantillon E₁₈₂. L'ordre effectif déduit de ces calculs noté $S_{eff}(cal)$ ainsi que celui obtenu en utilisant les résultats de l'affinement de structure (Eq. I.1) noté $S(Rvd)$ sont respectivement de :

$$S_{eff}(cal) = 0.62 \pm 0.02 \quad S(Rvd) = 0.68 \pm 0.04$$

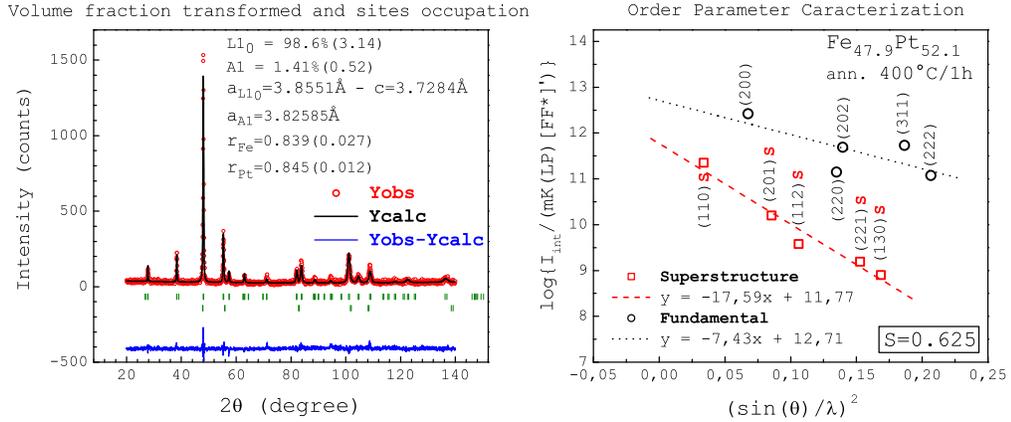
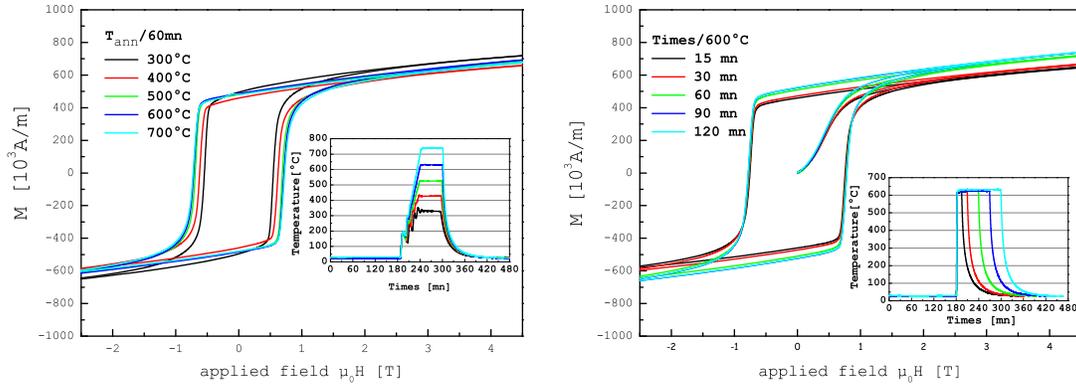


FIGURE I.58 – Détermination du degré d'ordre par analyse Rietveld et par comparaison des intensités intégrées, après un recuit de 400°C/1h pour 52.1[at%] de Pt.

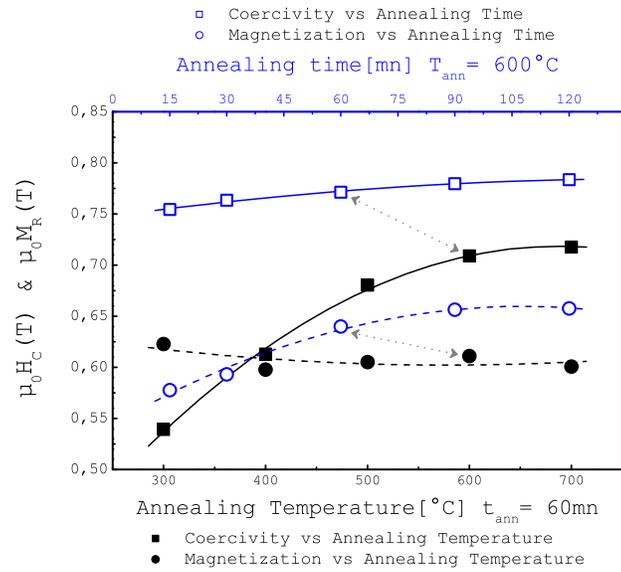
Après l'étude de l'influence du recuit sur les propriétés microstructurales regardons maintenant l'effet de la température et du temps de recuit sur les propriétés magnétiques des couches. Pour cette étude l'échantillon E₁₄₈ a été divisé en deux parties et les recuits ont été effectués de manière successive sur ces deux échantillons. Sur la figure I.59 sont représentés les cycles d'aimantation obtenus en fonction de la température de recuit et du temps de recuit. La figure I.59(c), où sont résumées les évolutions de la coercivité et de l'aimantation rémanente déduites des courbes d'aimantation, montre que sous des conditions équivalentes (points indiqués par les flèches), les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas de l'étude de

94. L'affinement de profil permet de déterminer les paramètres de maille ainsi que d'éventuelles orientations préférentielles, l'affinement de structure permet de déterminer les proportions de phase, les positions atomiques, l'occupation des sites etc...



(a) Effets de la température de recuit

(b) Effets du temps de recuit



(c) Évolutions de $\mu_0 H_C$ et de $\mu_0 M_R$

FIGURE I.59 – En (a) Cycles d’aimantation pour différentes températures de recuit pour une durée de 60min. En (b) cycles d’aimantation pour différents temps de recuit pour une température de 600°C. En insertion sur ces deux graphiques sont représentés les historiques thermiques pendant les processus de recuit. En (c) sont représentées les évolutions de la coercivité et de la rémanence déduites de ces mesures, les flèches désignent les points obtenus sous les mêmes conditions de température et de temps de recuit.

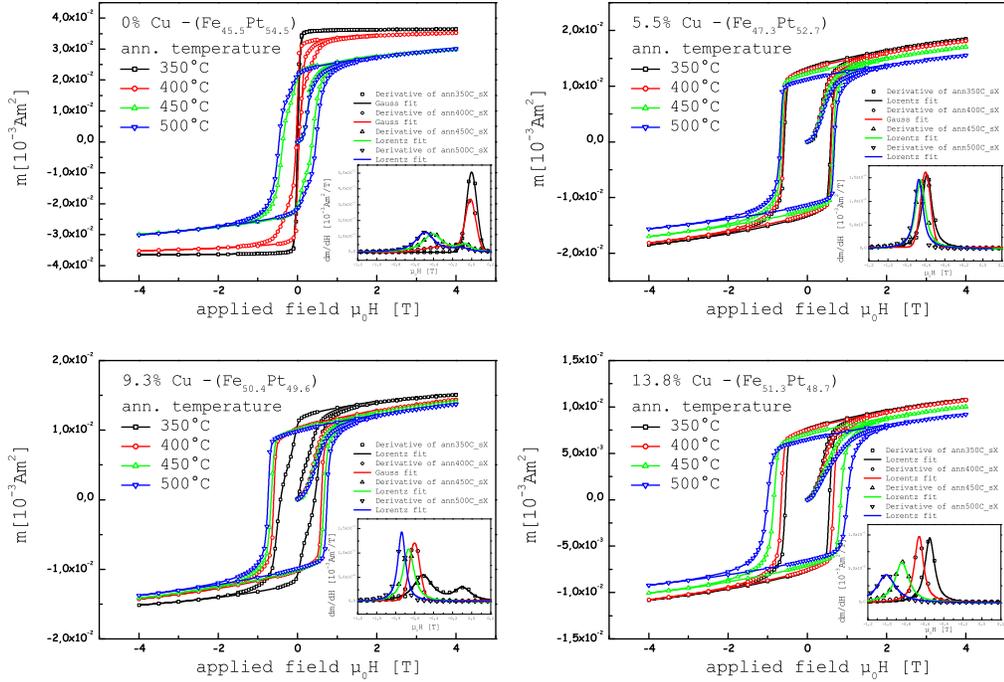
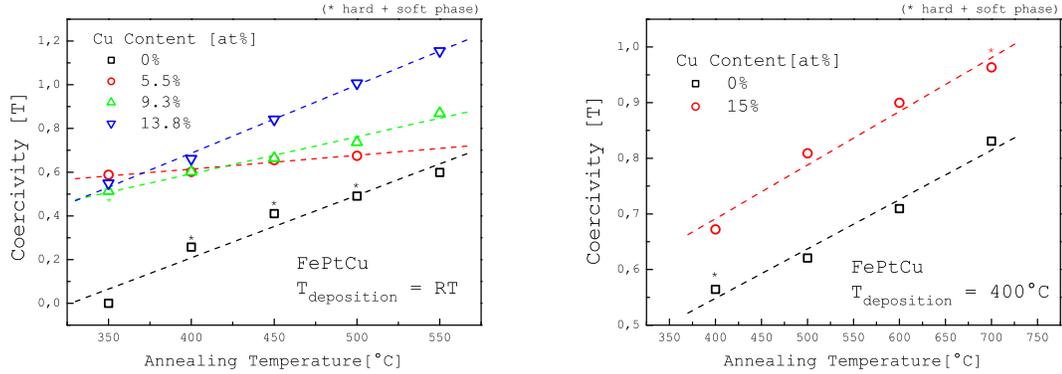


FIGURE I.60 – Cycles d’aimantation en fonction de la température de recuit pour différentes concentrations en Cu pour des dépôts effectués sans contrôle de la température, en insert sont représentées (sur une même échelle de champ) les dérivés de ces cycles.

l’influence du temps de recuit. En réalité, bien qu’étant effectués à la même température pour une même durée, ces points ne sont en réalité pas vraiment équivalents et sont des conséquences du protocole adopté pour les deux types de recuit. Car les recuits successifs effectués sur le même échantillon jusqu’à une température T , pour l’étude de l’influence de la température de recuit, s’apparentent à un recuit de T effectué par paliers de température successifs. Ce qui est différent du cas où T est directement atteinte, comme pour l’étude de l’influence du temps de recuit. On peut donc conclure que le processus de nucléation des grains durs⁹⁵, à l’origine du développement de la coercivité et de la rémanence de l’échantillon E_{148} , est favorisé si au cours du recuit la température de consigne est atteinte avec une rampe en température la plus petite possible. Pour compléter cette étude, nous avons regardé l’effet de l’ajout du Cu en cas de recuit suivant que la couche a été déposée à *froid* (température de la chambre de dépôt) ou *chaud* à 400°C. Les résultats obtenus, résumés sur les figures I.60, I.61(a) et I.61(b), montrent dans les deux cas une croissance linéaire de la coercivité avec la température de recuit

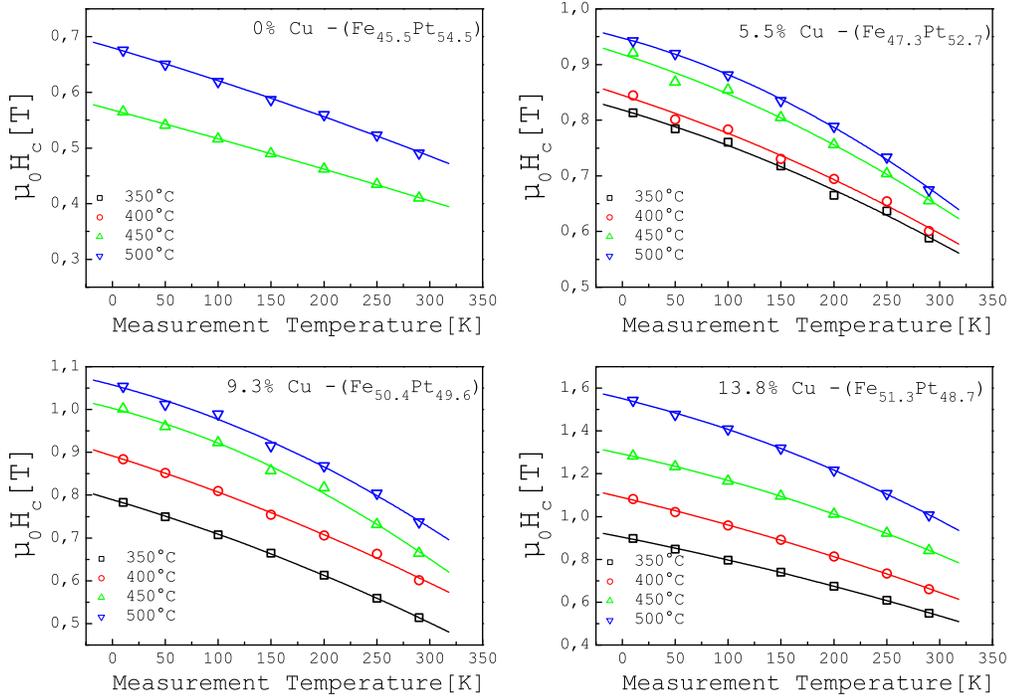
95. Comme le montre les observations *in-situ* de la mise en ordre par recuits à l’intérieur d’un microscope en transmission effectuées par Kawai et al. [270].

I.C. Résultats expérimentaux et discussions



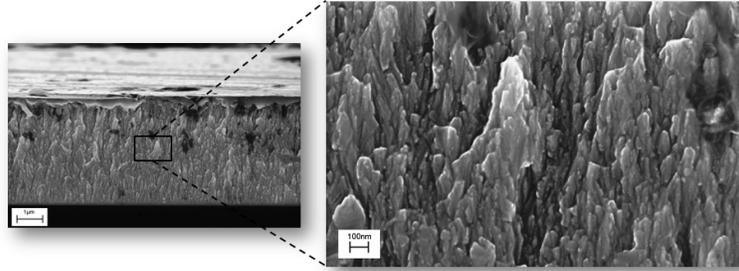
(a) Coercivité en fonction de T_{Recuit} pour des dépôts à $T_{Substrat} = RT$

(b) Coercivité en fonction de T_{Recuit} pour des dépôts à $T_{Substrat} = 400^\circ C$

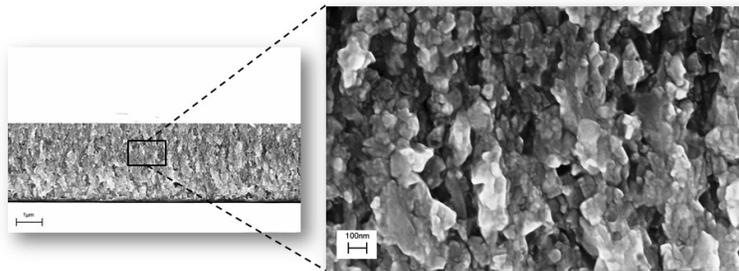


(c) Coercivité à différentes température de mesure pour $T_{Substrat} = RT$

FIGURE I.61 – Évolutions de la coercivité, à la température ambiante, en fonction de la température de recuit pour différentes concentrations en Cu : (a) après un dépôt sans contrôle de la température (RT : *Room Temperature*) et (b) après un dépôt à $400^\circ C$. (c) Évolutions de la coercivité avec la température de mesure en fonction de la température de recuit pour différentes concentrations en Cu.



(a) Vue en section dans l'état brut de dépôt sans traitements



(b) Vue en section après le recuit à 500°C/30min pour 54.5[at%]Pt

FIGURE I.62 – (a) Visualisations MEB de la vue en section dans l'état brut de dépôt sans traitements thermiques. (b) Vue en section de l'échantillon comportant 54.5[at%] de Pt avec 0[at%] de Cu après le recuit à 500°C/30min.

d'autant plus importante que la couche est riche en Cu. On note cependant que, pour une concentration en Cu donnée, la coercivité est plus importante après un recuit à haute température pour les échantillons déposés à *froid*. Les résultats de l'évolution de cette coercivité avec la température de mesure pour les différentes températures de recuits, présentés sur la figure I.61(c), permettent de voir plus clairement le développement important de la coercivité avec la concentration en Cu. Un des modèles développés au cours de cette étude, présenté au paragraphe I.D.1, a eu entre autres pour objectif de comprendre l'origine de ce développement de la coercivité. L'échantillon comportant 5.5[at%] de Cu présente des résultats que l'on ne s'explique pas, car si après un recuit à 350°C cet échantillon présente une valeur de coercivité légèrement plus importante que les autres échantillons (FIG. I.61(a)), avec une absence de phase douce (à la différence de l'échantillon comportant 9.3[at%] de Cu), la variation de cette coercivité avec la température de recuit y est moins importante, comme cela est observé sur l'échantillon E_{148} .

Pour l'échantillon comportant 54.5[at%] de Pt (avec 0[at%]Cu), nous avons effectué une visualisation par microscopie électronique de la section droite (vue en tranche) après le recuit à 500°C/30min. La figure I.62 présente les images obtenues, à titre de comparaison nous avons également reporté sur cette figure l'état de la

section droite d'un échantillon similaire qui n'a pas subi de traitements thermiques. On observe une profonde modification de l'état de la microstructure avec le passage d'une structure colonnaire des grains dans l'état brut à une structure en grains equiaxes après le recuit à 500°C/30min. Takahashi et Hono [271] ont montré, par imagerie en microscopie en transmission, que cette structure en grains equiaxes est fonction de l'épaisseur des couches et que la recristallisation des nanocristallites désordonnés n'est complète à l'état brut, après un dépôt à 300°C, qu'à partir d'une épaisseur de 300nm avec cependant une absence de structures colonnaires pour des épaisseurs plus faibles.

I.C.4 Influences de la température de dépôt

Au paragraphe précédent, nous avons brièvement comparé les résultats de l'influence de la température de recuit sur la coercivité pour des échantillons élaborés en contrôlant ou non la température de dépôt. Dans ce paragraphe, nous présentons plus spécifiquement les résultats de l'influence de cette température de dépôt.

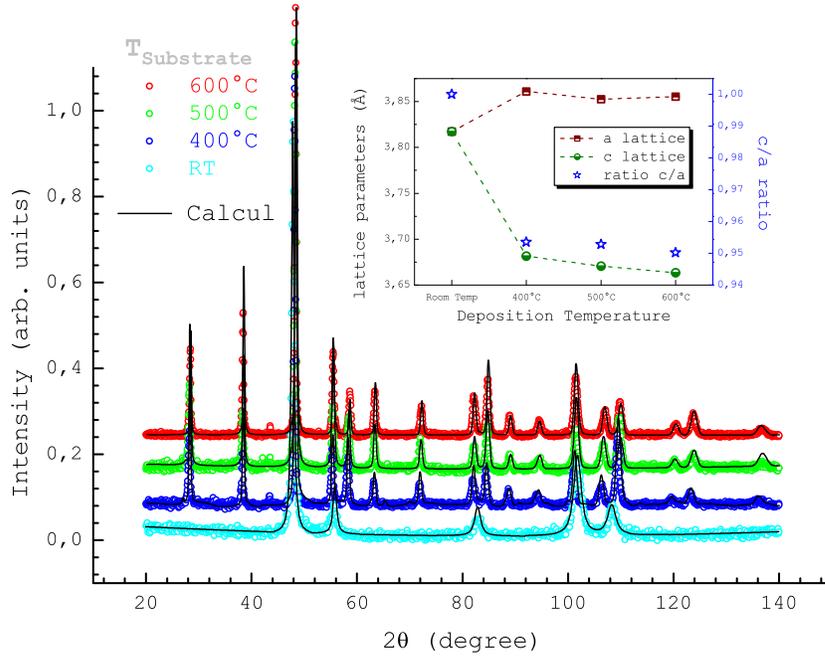
Cette étude a concerné quatre échantillons dénommés E_{116} , E_{120} , E_{121} et E_{122} , sur le tableau I.10 sont données la composition, l'épaisseur ainsi que la température de dépôt⁹⁶ de chacun de ces échantillons.

TABLE I.10 – Composition chimique, épaisseur et température de dépôt des quatre échantillons prélevés aux mêmes endroits sur le substrat.

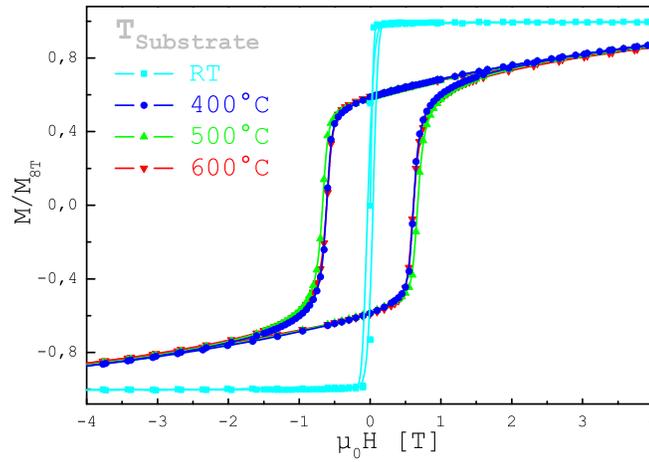
	E_{116}	E_{120}	E_{121}	E_{122}
Fe [at%]	45.7 ± 0.49	45.32 ± 0.49	45.65 ± 0.47	46.22 ± 0.5
Pt [at%]	45.02 ± 1.58	45.71 ± 1.62	45.61 ± 1.58	46.29 ± 1.61
Cu [at%]	9.28 ± 0.49	8.97 ± 0.13	8.73 ± 0.13	7.48 ± 0.11
e [μm]	2.87	3	2.48	2.7
T_{sub} [°C]	RT	400	500	600

La figure I.63 regroupe les résultats de caractérisations structurales et magnétiques obtenus pour cette étude. La figure I.63(a) illustre les diagrammes de diffraction X mesurés et calculés (par analyse Rietveld) ainsi que l'évolution des paramètres de maille de ces quatre échantillons. Dans le cas d'un dépôt effectué sans contrôle de la température (dépôt à froid), on constate que l'échantillon E_{116} cristallise dans la phase A1, comme en témoigne la seule présence des raies fondamentales de cette phase sur le diffractogramme correspondant. Pour des dépôts effectués avec un contrôle de la température (dépôt à chaud), on voit apparaître les raies de *surstructure*, en plus des raies fondamentales, avec des intensités qui

96. RT désigne le dépôt à *froid* (la température de dépôt est inférieur ou égal à 257°C).



(a) Diffractogrammes et paramètres de maille avec la température du substrat



(b) Cycles d'aimantation avec la température du substrat

FIGURE I.63 – (a) : Spectres de diffraction de rayons X expérimentaux et calculés obtenus dans l'état brut pour différentes températures de dépôt, en insertion sur ce graphique est illustré l'évolution des paramètres de maille déduite du calcul en fonction de la température de dépôt. (b) : Cycles d'aimantation dans l'état brut en fonction de la température de dépôt. (RT désigne le dépôt sans contrôle de la température – $T_{substrat} \leq 257^{\circ}\text{C}$ –)

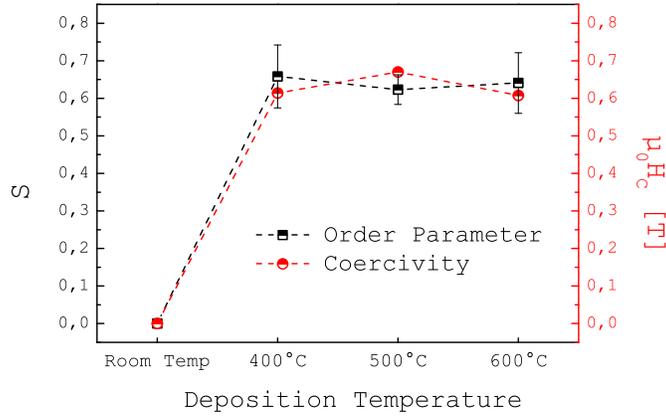
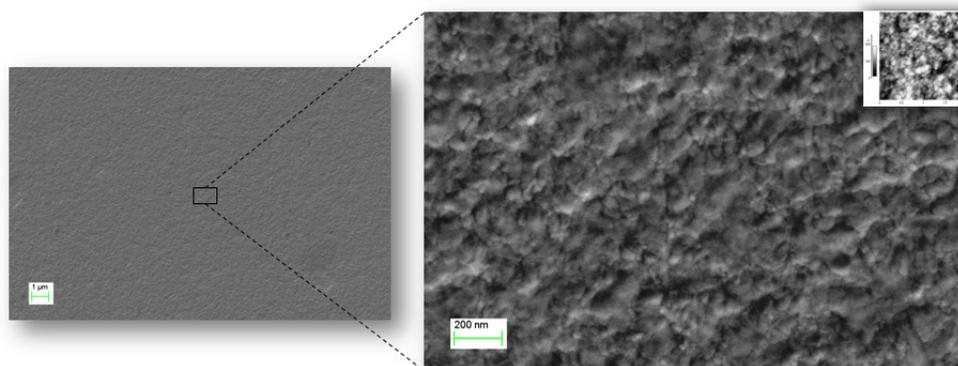


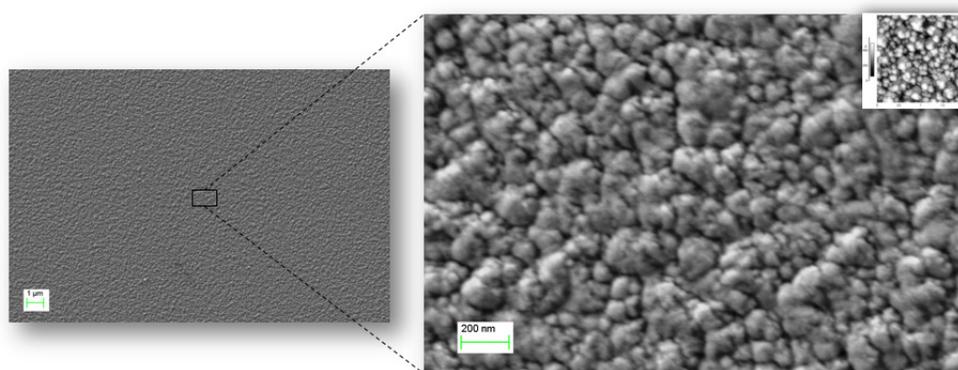
FIGURE I.64 – Évolutions du paramètre d'ordre et de la coercivité en fonction de la température de dépôt. Le paramètre d'ordre est évalué en comparant les intensités intégrées des pics de surstructure et fondamentaux.

témoignent de l'importante amélioration de la mise en ordre chimique pour une température de dépôt supérieure ou égale à 400°C. En considérant que les quatre échantillons sont chimiquement équivalents, l'évolution des paramètres de maille avec la température de dépôt est assez représentative du processus de modification de la maille primitive lors du passage de la phase A1 à la phase L1₀. En effet, en notant $\Delta \varrho_{(T_1 \rightarrow T_2)}$ la variation du paramètre ϱ (a ou c) entre les températures de dépôt T_1 et T_2 , on observe que $\Delta a_{(RT \rightarrow 400^\circ C)}$ et $\Delta c_{(RT \rightarrow 400^\circ C)}$ sont respectivement de 1.13% et 3.6% et que $\Delta a_{(400^\circ C \rightarrow 600^\circ C)} = 0.15\%$ et $\Delta c_{(400^\circ C \rightarrow 600^\circ C)} = 0.5\%$, d'où une variation discontinue de l'évolution du rapport c/a , qui résulte de la différence des paramètres de maille entre la phase A1 et la phase L1₀. La variation de ce rapport avec l'augmentation de la température de dépôt illustre l'amélioration de l'ordre cristallographique. Sur la figure I.63(b) sont représentés les cycles d'aimantation obtenus dans l'état brut en fonction de la température de dépôt, on constate sans surprise un accord entre les résultats de caractérisations structurales et magnétiques, à savoir que l'échantillon E_{116} présente uniquement une phase douce dans l'état brut, alors qu'à l'opposé les échantillons E_{120} , E_{121} et E_{122} présentent uniquement une phase dure au niveau de leurs cycles d'aimantation dans l'état brut. Les coercivités obtenues, après les dépôts à chaud, dans l'état brut sont sensiblement identiques, comme on peut le voir sur la figure I.64 où est également représentée l'évolution du paramètre d'ordre⁹⁷ avec la température de dépôt dans l'unique but de comparer sa variation avec celle de la coercivité. Farrow et al. [72] qui ont effectué une étude similaire, depuis une température de $T_{dep} = 100^\circ C$, ont

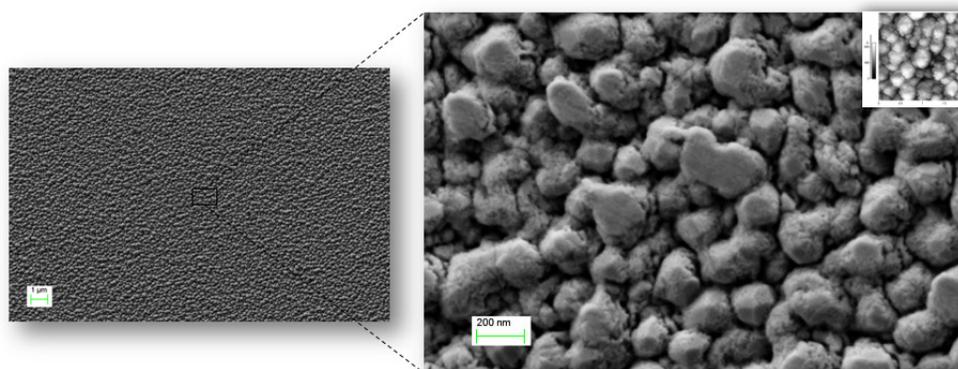
⁹⁷. Le paramètre d'ordre, déterminé par comparaison des intensités intégrées (§ I.A.2.b), a été évalué en considérant que la proportion de Cu est constante dans les trois échantillons.



(a) Vue en surface de l'échantillon déposé à $T_{Sub} = 400^{\circ}C$

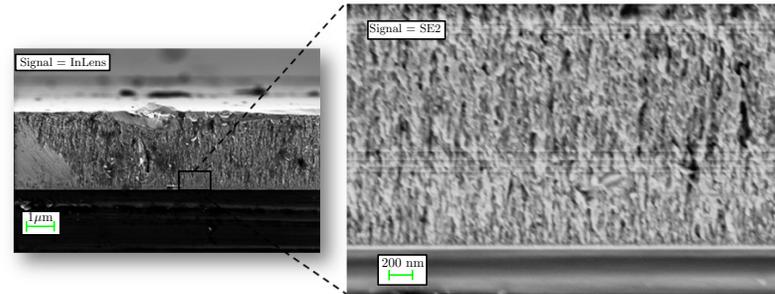


(b) Vue en surface de l'échantillon déposé à $T_{Sub} = 500^{\circ}C$

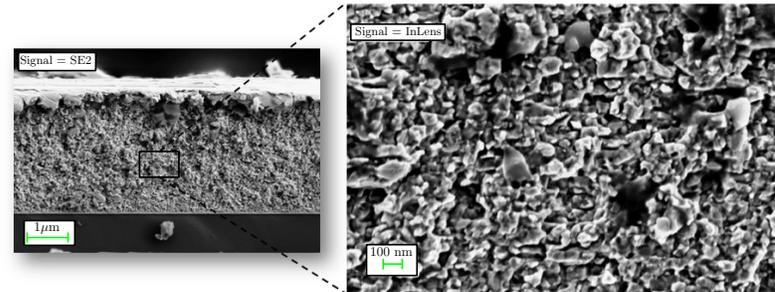


(c) Vue en surface de l'échantillon déposé à $T_{Sub} = 600^{\circ}C$

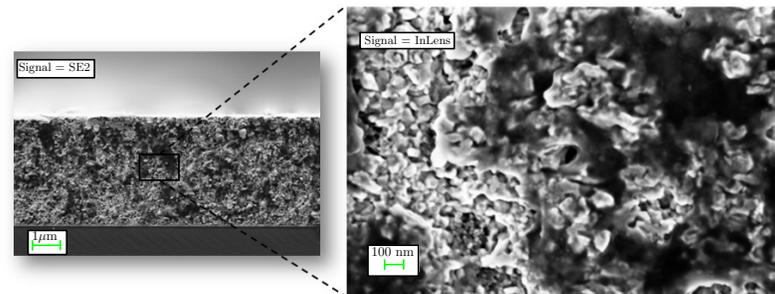
FIGURE I.65 – Caractérisation morphologique de l'état de surface des échantillons par microscopie électronique à balayage pour les différentes températures de dépôt, en insertion sont représentés les images obtenues par caractérisation AFM sur des scan de $2_{\mu}m$.



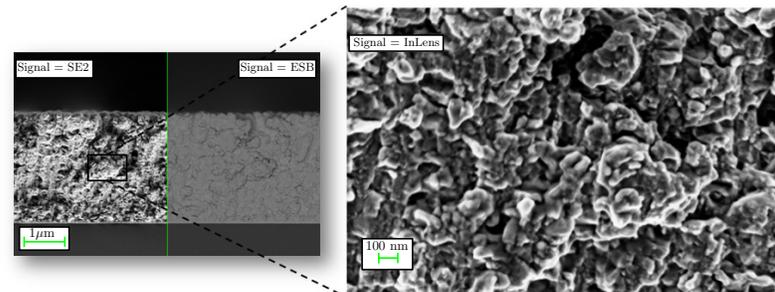
(a) Vue en section de l'échantillon déposé à $T_{Sub} = RT$



(b) Vue en section de l'échantillon déposé à $T_{Sub} = 400^{\circ}C$



(c) Vue en section de l'échantillon déposé à $T_{Sub} = 500^{\circ}C$



(d) Vue en section de l'échantillon déposé à $T_{Sub} = 600^{\circ}C$

FIGURE I.66 – Visualisations MEB de la tranche des échantillons. Le signal *SE2* correspond à des contrastes topographiques, le signal *ESB* correspond à des contrastes chimiques et le signal *In-lens* correspond à des contrastes topographiques et chimiques.

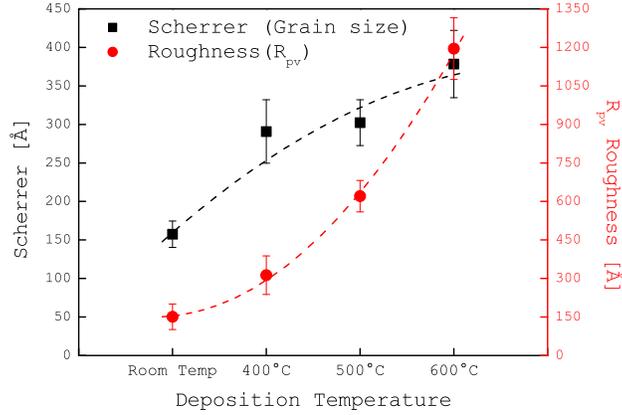


FIGURE I.67 – Évolution de la taille des grains par utilisation de l'équation de Scherrer et évolution de la rugosité de surfaces pour les différentes températures de dépôt.

montré que le paramètre d'ordre augmente avec la température de dépôt et est maximum pour $T_{dep} = 500^\circ\text{C}$, ce qui en tenant compte des barres d'erreurs est en accord avec nos résultats, car on observe que la coercivité après le dépôt à 600°C n'augmente pas et est en réalité $\sim 10\%$ plus faible que celle obtenue après le dépôt à 500°C . Une caractérisation structurale par microscopie électronique et par AFM a été effectuée pour les différentes températures de dépôt. Les résultats obtenus, sont présentés sur les figures I.65 & I.66. La figure I.65 montre des modifications importantes et progressives de l'état de surface des échantillons avec la température de dépôt. Cependant cette augmentation de la rugosité n'est pas accompagnée d'un développement identique de la taille des grains. En effet, la comparaison de l'évolution de la taille des grains déduite des diagrammes de diffraction, par utilisation de l'équation de Scherrer, et de l'évolution de la rugosité déduite des mesures AFM, présentée sur la figure I.67, montre que la rugosité croît de manière continue avec la température de dépôt, alors que l'évolution de la taille des grains semble saturer aux alentours de 40nm . Cette évolution est en très bon accord avec les résultats de Martins et al. [272], qui observent des tailles de grains de 16nm et de 39nm respectivement après des dépôts à froid ($T_s = RT$) et des dépôts à chaud ($T_s = 600^\circ\text{C}$) sur des couches de FePt de $100 \pm 5\text{nm}$ d'épaisseur, déposées sur du SiO_2/Si et comportant $51 \pm 2[\text{at}\%]\text{Fe}$. Les sections droites (vues sur la tranche) des échantillons (FIG. I.66) montrent également une évolution de la morphologie des grains avec la température de dépôt, qui est cependant moindre que celle de la rugosité de surface. Dans le cas du dépôt à froid (FIG. I.66(a)) le zoom effectué à l'interface Ta/FePt semble montrer une croissance en structure colonnaire (croissance à deux dimensions) de manière similaire à celle observée précédemment (FIG. I.62(a)) avec cependant des grains encore plus fins, tandis que les dépôts à chaud (FIG. I.66(b) à I.66(d)) révèlent clairement des structures de grains equiaxes.

I.D Analyses des phénomènes observés

Comme nous l'avons vu tout au long de ce chapitre, un certain nombre de comportements inhabituels ont été observés sur les propriétés magnétiques des systèmes binaires et ternaires FePt et FePtCu. L'objectif de cette partie est de donner des interprétations physiques de ces comportements à travers l'utilisation de modèles analytiques simples. Nous présentons dans une première partie un modèle basé uniquement sur le mode de retournement réversible de la rotation de l'aimantation en présence d'un champ appliqué. À travers les courbes d'aimantation, nous sommes remontés au champ d'anisotropie magnétocristalline des couches et avons étudié sa corrélation avec la coercivité, dans le cas de la présence ou non de Cu dans l'alliage. Dans une seconde partie, nous présentons le modèle qui nous a permis de donner une interprétation de l'origine du pic d'Hopkinson observé dans les alliages FePt L1₀. Ce modèle prend en compte le caractère irréversible de la rotation de l'aimantation sous l'effet d'un champ appliqué d'orientation inverse à la direction de l'aimantation. Enfin, nous donnons une interprétation possible de la nature de la transition observée à la température de Curie de la phase A1. L'analyse proposée est une adaptation du modèle de Bean et Rodbell [253] sur la transformation de phase d'un système désordonné.

I.D.1 Détermination du champ d'anisotropie

Le processus d'aimantation d'un système polycristallin soumis à un champ magnétique extérieur peut être analysé en considérant une assemblée de monocristaux magnétiquement indépendants, ou⁹⁸ éventuellement couplés, et d'axes de facile aimantation aléatoirement orientés par rapport au champ. La figure I.68 donne une illustration d'un tel système. Sur cette figure sont également représentés les différents termes d'énergie mis en œuvre dans le modèle.

Soient θ et φ les angles que font respectivement l'aimantation et le champ appliqué avec l'axe de facile aimantation (FIG. I.69(a)). Les divers termes d'énergies sont :

- L'énergie d'anisotropie qui est donnée par⁹⁹ :

$$E_A(\theta) = K_T \sin^2(\theta) + \frac{1}{2} N_{\parallel} \mu_0 M_S^2 \quad (\text{I.29})$$

avec $K_T = K_2 + K_f = K_2 + \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 (N_{\perp} - N_{\parallel})$ où K_2 et K_f désignent respectivement la constante d'anisotropie magnétocristalline et la constante d'anisotropie de forme avec N_i désignant le coefficient de champ démagnétisant suivant la direction i par rapport à l'axe c .

98. On verra par la suite que la valeur de l'aimantation rémanente dépend de la prise en compte ou non du couplage entre les aimantations des cristallites.

99. Afin d'éviter d'avoir recours à une projection pour faire la somme, on fait l'hypothèse que les grands axes des ellipsoïdes coïncident avec leurs axes de facile aimantation.

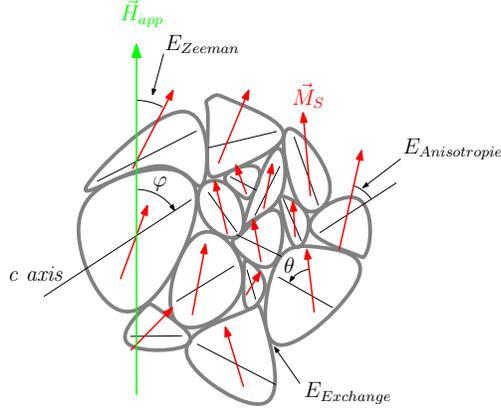


FIGURE I.68 – Définition des énergies et des angles mis en jeu dans le modèle.

- L'énergie Zeeman, qui représente le terme de couplage avec le champ \vec{H}_{app} :

$$E_Z(\varphi, \theta) = -\mu_0 \vec{M}_S \cdot \vec{H}_{app} \quad (\text{I.30})$$

- L'énergie d'échange (à l'échelle macroscopique), qui représente le terme de couplage entre les cristallites, est donnée par :

$$E_{exch}(\varphi, \theta) = -\mu_0 \vec{M}_S \cdot \vec{H}_{ex} \quad (\text{I.31})$$

le champ \vec{H}_{ex} représente le champ d'échange qui quantifie l'influence de l'aimantation des cristallites environnants sur celle d'un monocristal donné. Dans une approche de type champ moyen, nous supposons que le champ d'échange est parallèle à l'aimantation moyenne de l'échantillon. \vec{H}_{ex} s'exprime par $\|\vec{H}_{ex}\| = \eta < M >$ où η et $< M >$ désignent respectivement le coefficient d'échange entre cristallites et l'aimantation moyenne du système (dirigée suivant la direction d'équilibre). Comme on le verra, la prise en compte de \vec{H}_{ex} a été déterminante pour interpréter les résultats obtenus.

L'énergie totale du système peut être formulée par :

$$E_T(\theta, \varphi) = K_T \sin^2(\theta) - \mu_0 M_S (H_{app} + \eta < M >) \cos(\varphi - \theta) + \frac{1}{2} N_{\parallel} \mu_0 M_S^2 \quad (\text{I.32})$$

En supposant que les orientations des cristallites suivent une distribution gaussienne autour d'une direction principale Z qui fait un angle α_C avec l'axe c (FIG. I.69(b)), la distribution D_o de ces orientations est donnée par :

$$D_o(\alpha_C) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha_C^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{I.33})$$

avec σ l'écart type (la largeur à mi-hauteur étant égale à $\Lambda = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma = FWHM$), la variation de cette fonction pour différents degrés de texture est pré-

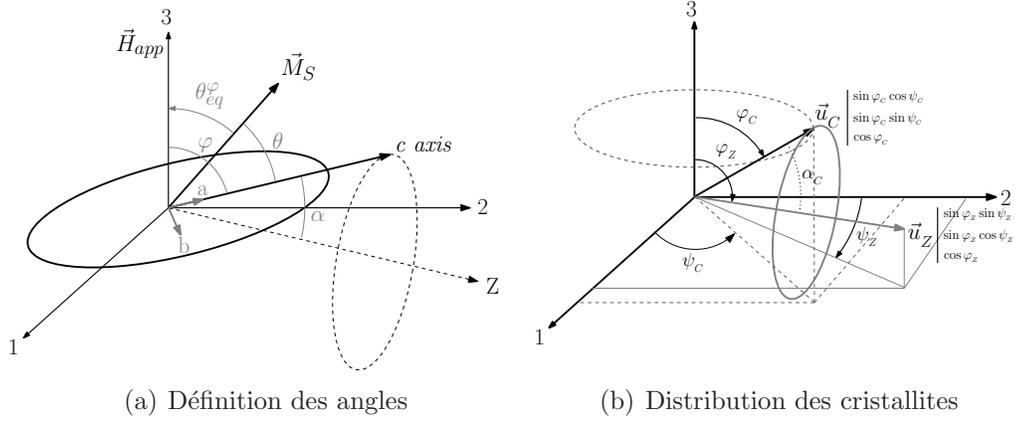


FIGURE I.69 – . (a) Représentation schématique de l'ellipsoïde de révolution d'un monocristal uniaxe monodomaine et définition des angles entre le champ magnétique externe, l'aimantation spontanée et l'axe c de facile aimantation. (b) Illustrations des distributions des cristallites ainsi que l'orientation de leurs axes faciles respectivement par rapport à la direction du champ appliqué et à une direction principale, l'angle α_C qui relie φ_C et φ_Z permet à la fois la prise en compte de la direction de mesure (mesure dans le plan ou en dehors du plan) ainsi que l'isotropie ou l'éventuelle texture des axes de facile aimantation.

sentée sur la figure I.70(c). En notant φ_C et ψ_C les angles d'une direction d'aimantation quelconque, en coordonnées cylindriques (FIG. I.69(b)), chaque axe de facile aimantation est vu sous l'angle solide $\sin \varphi_C d\psi_C d\varphi_C$ par rapport à la direction du champ. La distribution des orientations des cristallites autour du champ appliqué, tracée sur la figure I.70(d), est donc fonction de l'angle entre la direction de facile aimantation et la direction principale de texture¹⁰⁰, définie par $\alpha_C = \arccos(\vec{u}_C \cdot \vec{u}_Z)$ soit :

$$\alpha_C(\varphi_C, \psi_C) = \arccos \{ \sin \varphi_Z \sin \varphi_C [\sin(\psi_C + \psi_Z)] + \cos \varphi_Z \cos \varphi_C \} \quad (\text{I.34})$$

Parmi toutes les orientations possibles de l'aimantation d'un grain donné, on cherche l'orientation d'équilibre $\theta_{eq}(H_{app}, \varphi_C)$, notée $\theta_{eq}^{\varphi_C}$ par la suite, qui minimise l'énergie donnée par l'expression I.32. La contribution de ce grain ($M_S \cos \theta_{eq}^{\varphi_C}$) est alors ajoutée à l'aimantation globale du système, qui est alors donnée par :

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{\varphi_C} \sum_{\psi_C} M_S \cos \theta_{eq}^{\varphi_C} \cdot \sin \varphi_C D_o[\alpha_C(\varphi_C, \psi_C)]}{\sum_{\varphi_C} \sum_{\psi_C} \sin \varphi_C D_o[\alpha_C(\varphi_C, \psi_C)]} \quad (\text{I.35})$$

Conformément à la relation I.34, α_C est indépendante de ψ_C pour des mesures effectuées en appliquant le champ dans le plan des couches car $\varphi_Z = 0$ dans ce cas.

100. Dans le cas isotrope cette distribution est la même quelque soit l'orientation des cristallites (FIG. I.70(d))

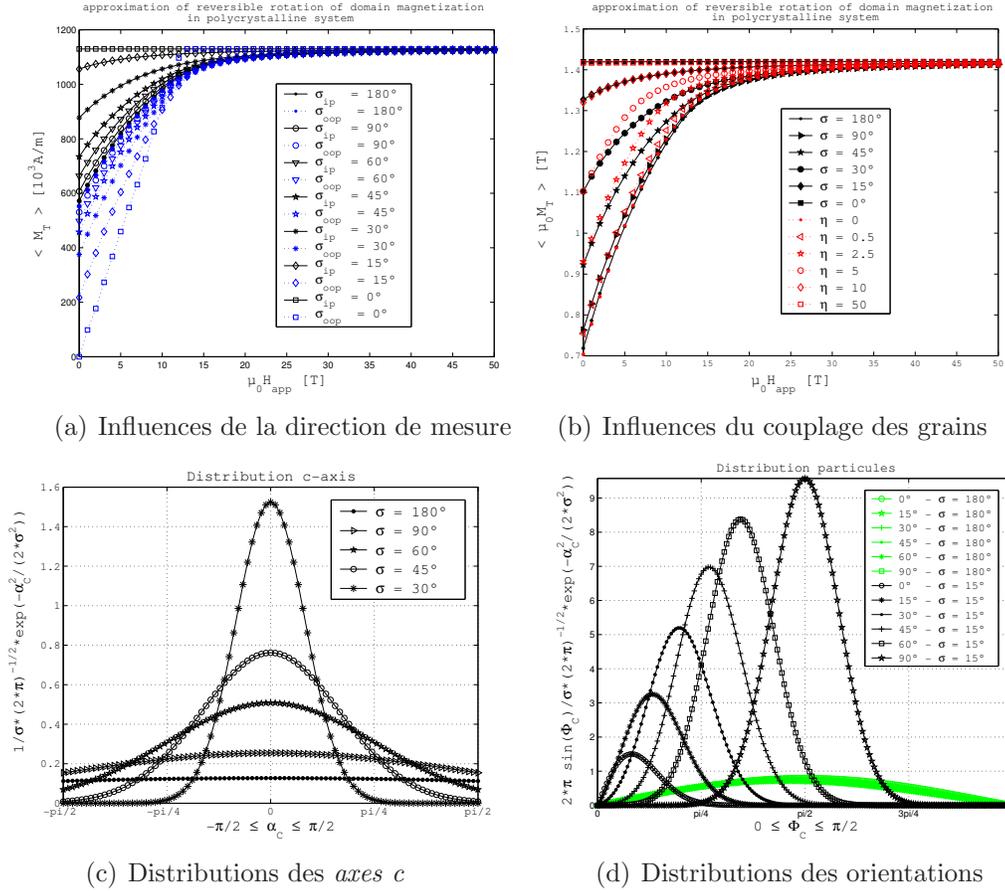


FIGURE I.70 – Courbes d’aimantation calculés à 300K d’un matériau polycristallin présentant une constante d’anisotropie de $7 \cdot 0 \times 10^6 J/m^3$ et une aimantation à saturation de $1 \cdot 13 \times 10^6 A/m$. (a) Mesures dans le plan (en trait continu) et en dehors du plan (en trait pointillé) pour différents degrés de texture des axes de facile aimantation. (b) Mesures dans le plan pour différents degrés de texture (en trait continu) et pour divers degrés de couplage inter-granulaire (en traits pointillés). (c) Profils de distributions des axes de facile aimantation. (d) Profils des distributions des orientations des cristallites autour du champ appliqué dans le cas isotrope $\sigma = 180^\circ$ et dans le cas texturé $\sigma = 15^\circ$.

Si bien que la double somme, de la relation I.35, est nécessaire uniquement dans le cas de la présence d’une texture¹⁰¹ sur des mesures effectuées en dehors du plan des couches. La figure I.70 présente les résultats obtenus pour des mesures effectuées en appliquant le champ dans le plan (*mesures ip*) et perpendiculairement au plan (*mesures oop*), pour différents degrés de distribution des axes de facile aimantation

101. Dans le cas isotrope, l’erreur introduite reste faible et est compensée par le paramètre de couplage intergranulaire qui agit dans le même sens (FIG. I.70(b)).

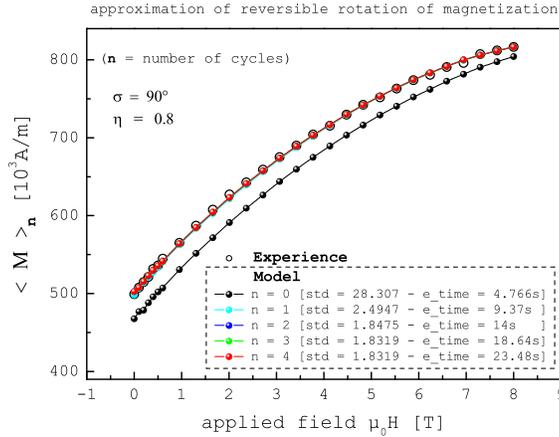


FIGURE I.71 – Résultat de mesure effectué à 275K sur une couche de FePt recuit à 400°C/30min (voir aussi FIG. I.73(a)) et résultats du modèle obtenus pour un nombre n de cycles de calculs. Le cas $n = 0$ correspondant au cas où le couplage inter-granulaire n’est pas pris en compte. *std* désigne la déviation standard entre le modèle et la mesure et *e_time* représente la durée qu’il a fallu pour faire le calcul.

ainsi que différentes valeurs du couplage inter-granulaire. La ressemblance qualitative entre les faisceaux de courbes des figures I.70(a) et I.70(b) illustre la similitude des effets induits par la texture d’une part et le couplage inter-granulaire d’autre part. La valeur de l’aimantation rémanente permet cependant de distinguer ces deux effets. En effet Wohlfarth [273] a montré que l’aimantation rémanente (M_R) obtenue en diminuant (depuis un état saturé) le champ appliqué sur un système de grains uniaxes orientés au hasard et indépendants magnétiquement, est égale à la moitié¹⁰² de l’aimantation à saturation (M_{Sat}). Or nos mesures ainsi que celles d’autres auteurs, à l’exemple de celles de Nakano et al. [122], montrent que pour le système FePt $M_R \neq \frac{M_{Sat}}{2}$. Pour prendre en compte l’effet du couplage inter-granulaire, à l’origine de cette différence (dans le cas d’une absence de texture), un premier calcul (cycle 0) est effectué dans lequel les interactions sont négligées, la valeur $\langle M \rangle_0$ de l’équation I.35 trouvée pour un champ donné, sert d’aimantation moyenne pour le calcul suivant et ainsi de suite jusqu’à ce qu’il n’y ait pratiquement pas de différence entre deux aimantations moyennes successives. Le résultat d’un tel procédé est présenté sur la figure I.71, où sont comparés les résultats du modèle avec ceux de l’expérience. Cette analyse confirme que le couplage inter-granulaire est à l’origine de l’augmentation de l’aimantation rémanente. On constate également la convergence assez rapide de cette méthode de calcul car la déviation standard diminue fortement dès le cycle $n = 1$. Le code Matlab du modèle est donné en annexe D.

102. Car les moments reviennent de manière réversible vers leurs axes de facile aimantation qui forment une demi-sphère axée sur la direction du champ [93].

Les dépendances de l'anisotropie et de l'aimantation spontanée avec la température obtenues ont été comparées aux évolutions théoriques de ces deux grandeurs proposées respectivement par Callen et Callen [274] et par Kuz'min [275]. Avant de poursuivre la présentation des résultats du modèle, nous allons rappeler brièvement ces deux modèles théoriques.

I.D.1.a Variation thermique de l'énergie d'anisotropie

Les travaux de Callen et Callen font suite à ceux de Zener [276]¹⁰³. Ce dernier a montré, par une approche thermodynamique, qu'en attribuant une énergie d'anisotropie aux spins individuels qui inter-agissent par échange à travers un champ moléculaire, l'effet de la température sur l'anisotropie du système peut être considéré comme étant associé à des déviations locales de ces spins. Dans ces conditions l'énergie d'anisotropie peut être exprimée en série d'harmoniques sphériques de la forme :

$$E_{mag} = \sum_{\ell} E_{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} C_m Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (\text{I.36})$$

où θ et φ sont les coordonnées polaires des cosinus directeurs de l'aimantation macroscopique M , et où le coefficient du ℓ -ième harmonique E_{ℓ} varie avec la température en :

$$\kappa_{\ell} = \frac{E_{\ell}(T)}{E_{\ell}(0)} = \left[\frac{M_S(T)}{M_S(0)} \right]^{\frac{\ell(\ell+1)}{2}} \quad (\text{I.37})$$

Cette loi, connue sous le nom de loi en $\ell(\ell+1)/2$, est celle qui a été améliorée par Callen et Callen, dans une approche quantique, pour un modèle d'électrons localisés en introduisant des corrections au niveau de l'état fondamental. Ces auteurs montrent que l'on peut décrire la dépendance en température de l'anisotropie en utilisant des fonctions de Bessel modifiées et que l'ordre ℓ de cette dépendance est donnée par :

$$\kappa_{\ell}(T) = \kappa_{\ell}(0) \hat{I}_{\ell+\frac{1}{2}} \left\{ \hat{I}_{3/2}^{-1} [m(T, H)] \right\} \quad (\text{I.38})$$

où $\hat{I}_{\frac{3}{2}}(x)$ n'est autre que la fonction de Langevin¹⁰⁴. En utilisant l'expression analytique proposée par Cohen [279] pour inverser cette dernière, nous avons déduit les dépendances thermiques des constantes d'anisotropie du premier et du second ordre (pour une symétrie quadratique) en calculant directement :

$$\begin{aligned} \hat{I}_{\frac{5}{2}}(x) &= 1 - \frac{3}{x} \hat{I}_{3/2}(x) \\ \hat{I}_{\frac{7}{2}}(x) &= 1 + \frac{35}{x^2} - \left(\frac{105}{x^3} + \frac{10}{x} \right) \hat{I}_{3/2}(x) \end{aligned}$$

les évolutions de $\kappa_2(m[T, H])$ et $\kappa_4(m[T, H])$ sont illustrées sur la figure I.73(c).

103. Ces travaux font eux mêmes suite à ceux de Mahajani [277] et de Akulov [278].

104. $\hat{I}_{\frac{3}{2}}(x) = I_{3/2}(x)/I_{1/2}(x)$ avec $I_{\frac{3}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{x\pi}}(ch(x) - \frac{sh(x)}{x})$ et $I_{\frac{1}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{x\pi}}sh(x)$

I.D.1.b Variation thermique de l'aimantation spontanée

Kuz'min a remarqué que les modèles décrivant la variation thermique de M_S issus de la théorie du champ moléculaire, ne donnent des résultats satisfaisants que pour des température asymptotiques à $0K$ et à la T_C , et que de façon générale il n'existe pas encore de fonction universelle capable de décrire $M_S(T)$ pour tous les types de matériaux ferromagnétiques. Il a proposé une expression analytique basée sur une équation empirique s'exprimant sous la forme d'une loi de puissance, qui utilise deux paramètres¹⁰⁵ (γ et p) et qui est donnée par :

$$M_S(T) = M_S(0) \left[1 - \gamma \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} - (1 - \gamma) \left(\frac{T}{T_C} \right)^p \right]^{1/3} \quad (\text{I.39})$$

Un exemple d'évolution d'une telle équation est tracée sur la figure [I.73\(d\)](#).

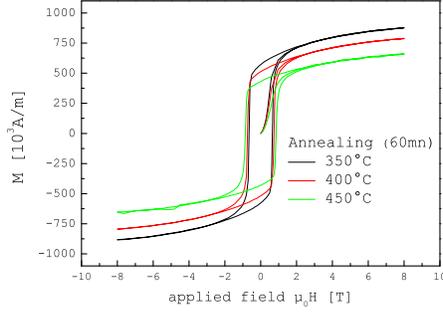
I.D.1.c Illustrations de l'analyse des courbes M(H) effectuée sur deux échantillons témoins

Les figures [I.72](#) et [I.73](#) résument les résultats de mesures d'aimantation sur des films de FePt soumis à différents traitements thermiques. Ces résultats illustrent le protocole adopté pour mettre en œuvre le modèle. Comme les paramètres de couplage inter-granulaire et de texture sont a priori indépendantes des conditions de mesure, leurs valeurs sont fixées durant toute l'analyse. Pour ce faire nous avons analysé les mesures obtenues à 300K, avec le champ appliqué respectivement dans le plan de la couche et perpendiculairement à ce plan. Les paramètres de texture et d'échange alors obtenus, à cette température de 300K, ont été utilisés dans tout le reste de l'analyse¹⁰⁶ (FIG. [I.72\(c\)](#) et [I.73\(b\)](#)). Une fois ces derniers trouvés, on applique le modèle aux différentes températures (FIG. [I.72\(d\)](#) et [I.73\(a\)](#)). Les données recueillies sont ensuite comparées aux données théoriques issues des équations [I.38](#) et [I.39](#), comme cela est représenté sur les figures [I.73\(c\)](#) et [I.73\(d\)](#). On constate que $\kappa_\ell(T)$ et $M_S(T)$ suivent les tendances générales prévues par la théorie¹⁰⁷. La variation thermique de l'anisotropie est comparée par ailleurs à celle de la coercivité. Au premier ordre, l'évolution du champ coercitif suit celle du champ d'anisotropie, que cela soit avec la température de recuit (FIG. [I.72\(e\)](#)) ou avec la température de mesure (FIG. [I.73\(e\)](#)). Ces résultats illustrent le lien intrinsèque entre coercivité et anisotropie.

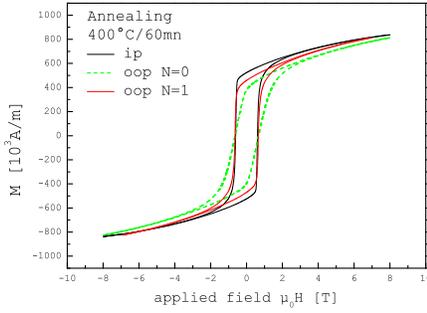
105. Pour ce qui est du paramètre p de cette équation, l'auteur trouve qu'il est égal dans la grande majorité des cas à $5/2$ sans pour autant pouvoir l'expliquer. Dans notre analyse, ce paramètre a été fixé à cette valeur de $5/2$.

106. Ce type d'analyse n'a pas été appliqué à l'étude préliminaire de la figure [I.21](#).

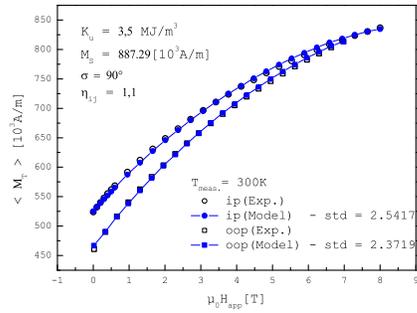
107. Pour ce qui est de la variation de l'anisotropie (FIG. [I.73\(c\)](#)) la correspondance entre le modèle et la théorie montre que l'effet de l'anisotropie de forme est négligeable.



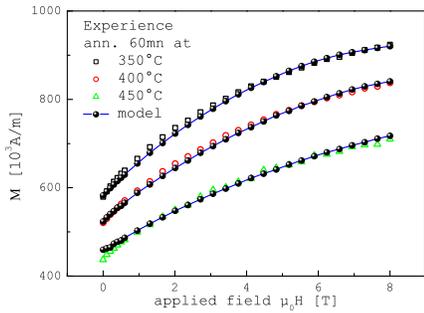
(a) Cycles ip à différentes températures de recuit



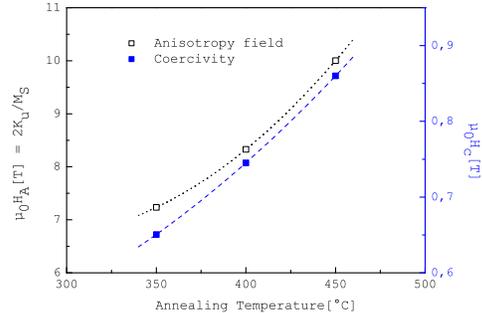
(b) Cycles ip-oop et correction



(c) Modèle vs Exp. (ip-oop)

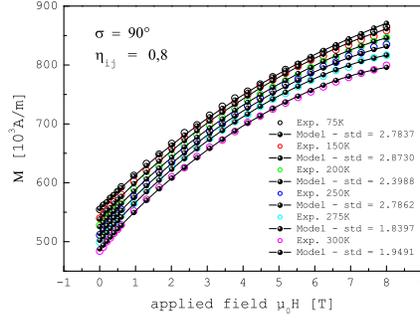


(d) Modèle vs Exp. (T_{recuit})

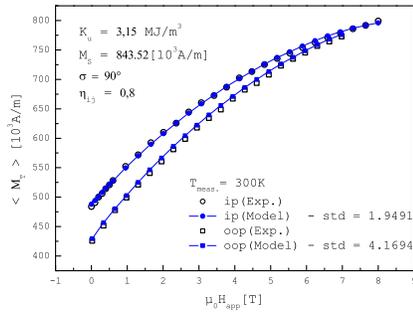


(e) Anisotropie vs Coercivité

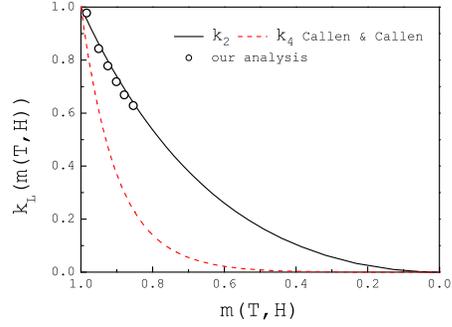
FIGURE I.72 – Comparaison des résultats expérimentaux (mesurés à 300K), pour différentes températures de recuit successifs, avec ceux du modèle. (a) Cycles d’aimantation dans le plan avec la température de recuit. (b) Mesures dans le plan et en dehors du plan (brut et corrigée) après un recuit à 400°C/30min. (c) Détermination des paramètres σ et $\eta_{i,j}$ qui doivent être identiques dans le plan et en dehors du plan. (d) Application du modèle aux différentes températures de recuit. (e) Comparaison de l’évolution du champ d’anisotropie déduit du modèle avec celle du champ coercitif déduit des mesures.



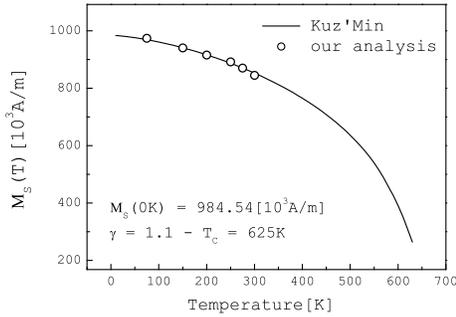
(a) Modèle vs Exp. (T_{mesure})



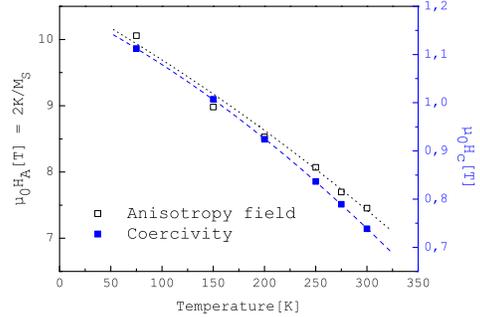
(b) Modèle vs Exp. (ip-oop)



(c) Anisotropie : Modèle vs théorie



(d) Aimantation : Modèle vs théorie



(e) Anisotropie vs Coercivité

FIGURE I.73 – Résultats du modèle et de l'expérience pour différentes températures de mesure après un recuit à 400°C/30min. (a) Application du modèle aux différentes températures de mesure. (b) Détermination des paramètres σ et $\eta_{i,j}$ à travers les mesures dans le plan et en dehors du plan. (c) Comparaison de l'évolution de l'anisotropie déduite du modèle avec celle de la théorie. (d) Comparaison de l'évolution de l'aimantation spontanée avec la température déduite du modèle avec celle de la théorie. (e) Comparaison de l'évolution du champ d'anisotropie déduit du modèle avec celle du champ coercitif mesuré.

I.D.2 Rôle du Cu dans le système FePt

Tout au long de ce chapitre, nous avons observé que l'ajout de Cu sur nos couches favorise une augmentation de la coercivité. Cet effet peut être lié soit à l'anisotropie magnétocristalline des couches (propriété intrinsèque du matériau), soit à la microstructure des couches (propriété extrinsèque du matériau). La question est de savoir lequel de ces deux phénomènes est mis en œuvre de manière

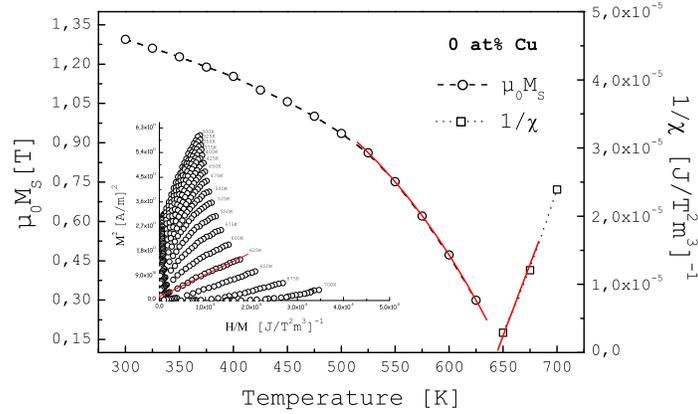
TABLE I.11 – Résumé des résultats obtenus sur les deux échantillons. σ désigne le paramètre de texture, η désigne le paramètre de couplage inter-granulaire, α_M est le paramètre associé au volume d'activation d'une paroi inverse, N_{eff} représente l'intensité des interactions dipolaires, T_C [K] est la température de Curie, γ est le paramètre de Kuz'min, $\mu_0 H_A$ est le champ d'anisotropie et $\mu_0 M_S$ est l'aimantation à saturation.

% en Cu	σ	η	α_M	N_{eff}	T_C	γ	$\mu_0 H_A(300K)$	$\mu_0 M_S(300K)$
0[at%]	90°	1.1	0.15	0.65	640K	0.95	8.28T	0.71T
15[at%]	90°	1	0.15	0.7	580K	0.95	8.26T	0.46T

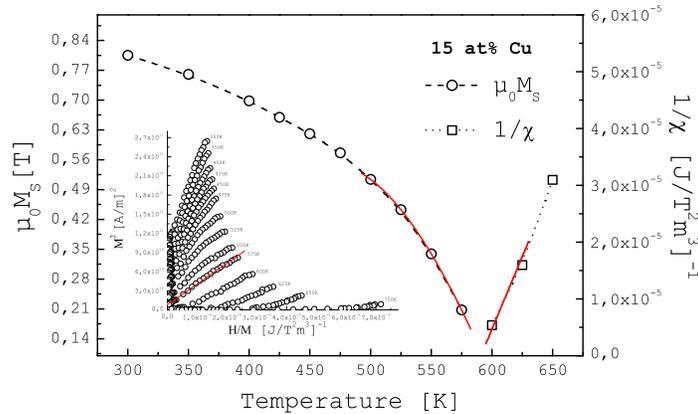
prépondérante. L'analyse développée ci-dessus nous a semblé appropriée pour répondre à cette question puisqu'elle donne accès à une propriété intrinsèque au matériau, qu'est le champ d'anisotropie. Nous l'avons donc appliquée à deux échantillons, de $4\mu\text{m}$ d'épaisseur, comportant 0[at%] et 15[at%] de Cu. L'analyse des résultats du modèle nécessite de connaître les températures de Curie. Celles-ci ont été déduites des tracés d'Arrott [280](FIG. I.74(a) & I.74(b)).

Les figures I.75 et I.76 résument les résultats obtenus sur ces deux échantillons. Les différents paramètres issus de cette analyse sont résumés sur le tableau I.11.

De ces résultats, on conclut que le couplage entre les grains n'est pas modifié de manière significative que la couche comporte ou non du Cu (FIG. I.75(b) et I.76(b)). De même le comportement de l'aimantation avec la température (FIG. I.75(c) et I.76(c)) reste identique dans les deux cas, car la même valeur du paramètre γ a été obtenue dans les deux cas. De même qu'au paragraphe précédent, les variations thermiques des champs coercitifs suivent de près celles des champs d'anisotropie (FIG. I.75(e) et I.76(e)). Ceci n'aurait pas été le cas si l'augmentation de la coercivité observée avec l'ajout du Cu avait une origine extrinsèque (des défauts aux joints de grains par exemple). De plus on remarque que le champ d'anisotropie est identique dans les deux échantillons, alors que les aimantations spontanées diffèrent de plus de 30%. Pour comprendre ce résultat, nous allons faire appel au modèle de Bruno. Dans ce modèle (§ I.B.1.a) l'anisotropie magnétocristalline est proportionnelle à l'anisotropie du moment magnétique orbital. Par conséquent la réduction de l'aimantation spontanée du système est accompagnée d'une réduction



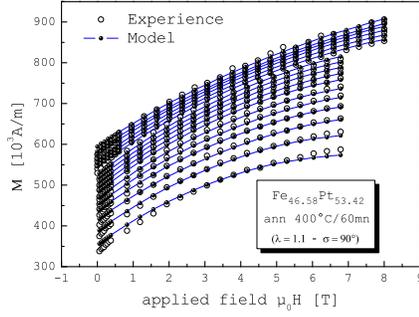
(a) Échantillon comportant 0%at de Cu



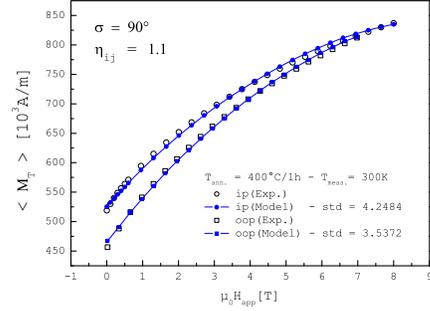
(b) Échantillon comportant 15%at de Cu

FIGURE I.74 – Détermination expérimentale par tracés d’Arrot de l’aimantation spontanée et de la température de Curie après un recuit à 400°C/60min pour : (a) un échantillon comportant 0%at de Cu de composition $\text{Fe}_{46.58}\text{Pt}_{53.42}$, (b) un échantillon comportant 15%at de Cu de composition $(\text{Fe}_{51.9}\text{Pt}_{48.1})\text{Cu}_{14.9}$. En insertion est présenté le graphique des tracés d’Arrot en fonction de la température.

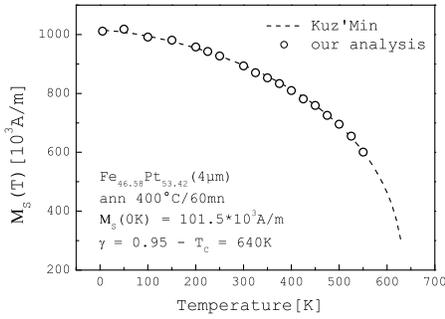
(de manière proportionnelle) de son anisotropie magnétocristalline, si bien que le rapport K/M_S reste constant. Nous nous sommes plus spécifiquement interrogés sur cette réduction de plus de 30% de l’aimantation spontanée dans le cas où la couche comporte 15[at%] de Cu. Nous pensons qu’elle est en partie corrélée avec la diminution de la concentration en Pt qui, dans nos couches, accompagne l’augmentation de la teneur en Cu (FIG. I.53 et I.54). En effet, Lyubina et al. [85] ont



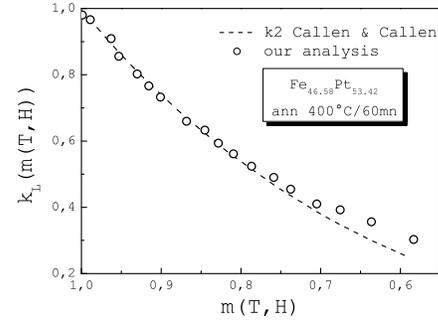
(a) Modèle vs Expérience pour 0% Cu



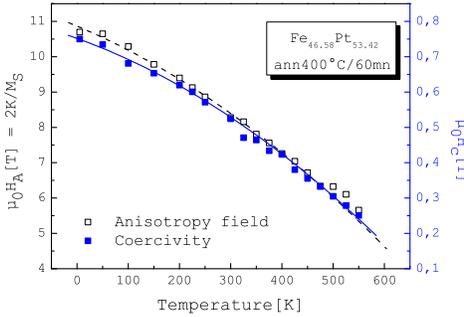
(b) Modèle vs Exp. (ip-oop)



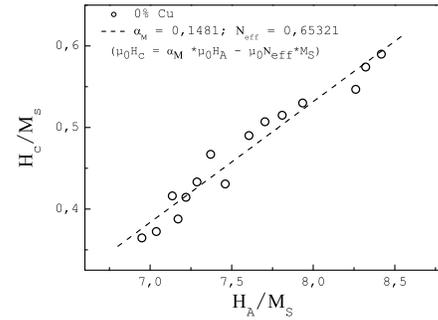
(c) Aimantation : Modèle vs théorie



(d) Anisotropie : Modèle vs théorie

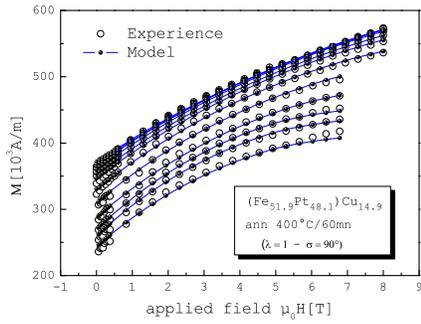


(e) Anisotropie vs Coercivité

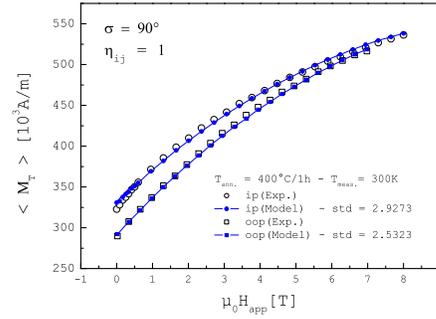


(f) Modèle micromagnétique

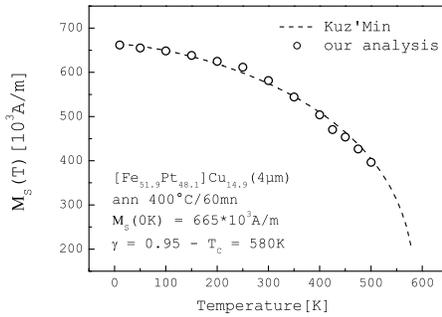
FIGURE I.75 – Résumé des résultats dans le cas de l'échantillon comportant 0%at de Cu. (a) Application du modèle aux différentes températures de mesure. (b) Détermination des paramètres σ et $\eta_{i,j}$ à travers les mesures ip & oop. (c) Comparaison de l'évolution du moment magnétique par rapport à la température avec celle de la théorie. (d) Comparaison de l'évolution de l'anisotropie déduite du modèle avec celle de la théorie. (e) Comparaison de l'évolution du champ d'anisotropie déduite du modèle avec celle du champ coercitif déduit des mesures. (f) Application des résultats au modèle micromagnétique.



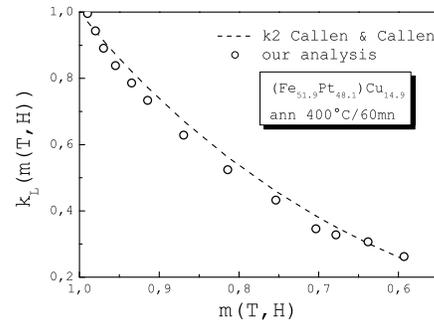
(a) Modèle vs Expérience pour 15% Cu



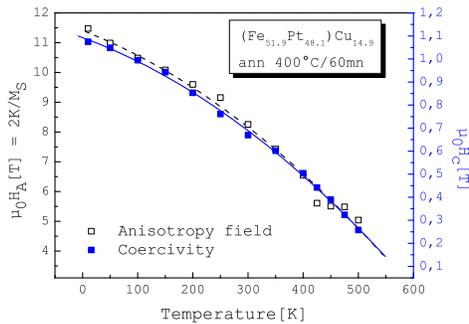
(b) Modèle vs Exp. (ip-oop)



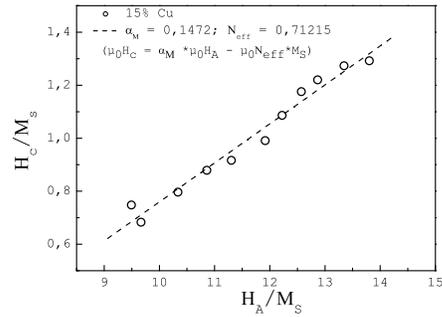
(c) Aimantation : Modèle vs théorie



(d) Anisotropie : Modèle vs théorie

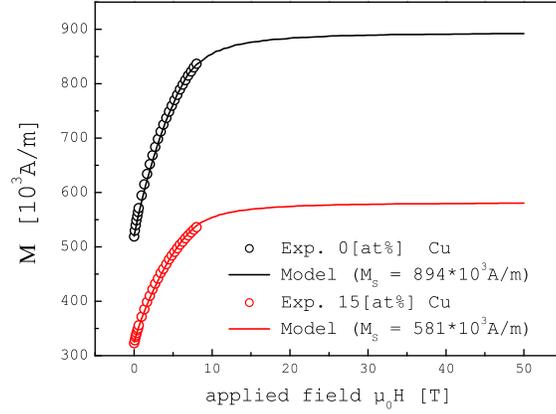


(e) Anisotropie vs Coercivité

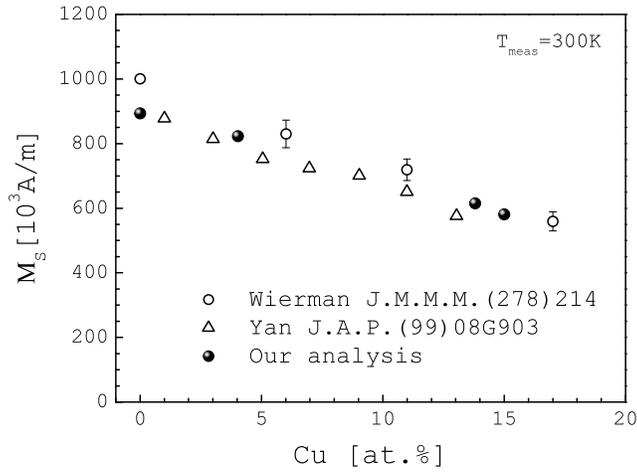


(f) Modèle micromagnétique

FIGURE I.76 – Résumé des résultats dans le cas de l'échantillon comportant 15%at de Cu. (a) Application du modèle aux différentes températures de mesure. (b) Détermination des paramètres σ et $\eta_{i,j}$ à travers les mesures ip & oop. (c) Comparaison de l'évolution du moment magnétique par rapport à la température avec celle de la théorie. (d) Comparaison de l'évolution de l'anisotropie déduite du modèle avec celle de la théorie. (e) Comparaison de l'évolution du champ d'anisotropie déduite du modèle avec celle du champ coercitif déduit des mesures. (f) Application des résultats au modèle micromagnétique



(a) Aimantations à saturation à 300K



(b) Résultats de la littérature vs modèle

FIGURE I.77 – (a) Application du modèle pour la détermination de l’aimantation à saturation des courbes mesurées à la température l’ambiante des deux échantillons. (b) Comparaison de l’évolution de l’aimantation à saturation à l’ambiante déterminée par le modèle avec celles mesurées par Wierman et al. [230] et par Yan et al. [236]. Les deux points supplémentaires correspondant à des concentrations de 4[at%] et de 13.8[at%] sont des résultats d’analyses du paragraphe I.D.3.

observé, par diffraction neutronique, que lorsque la concentration en Pt passe de 52 à 41[at%], le moment du Fe passe de $2.85\mu_B$ à $2.38\mu_B$ (soit une diminution de plus de 15%)¹⁰⁸ semblant s’approcher de la valeur de $2.2\mu_B$ du Fe pur. Par conséquent la diminution de plus de 30% de l’aimantation spontanée observée en présence du Cu provient d’une part de la diminution de la concentration en Pt¹⁰⁹ (voir § I.C.2.d) et d’autre part de la présence même du Cu non magnétique dans l’alliage (voir § I.C.2.b).

L’application des résultats ci-dessous au modèle micromagnétique de la coercivité (voir FIG. I.75(f) et I.76(f)) montre que les paramètres N_{eff} et α_M qui caractérisent respectivement l’intensité des interactions dipolaires et la réduction de la valeur du champ coercitif par rapport à H_A (voir § I.B.2.b), sont quasi-identiques dans les deux échantillons. À titre de comparaison, dans le cas des aimants Nd-FeB le paramètre N_{eff} est compris entre 0.6 et 0.88 et $\alpha_M = 0.4$ [213], dans le cas des aimants SmCo $N_{eff} = 0.42$ et $\alpha_M = 0.98$ [281], dans le cas des aimants PrFeB $N_{eff} = 1$ et $\alpha_M = 0.4$ [282] et dans le cas des ferrites $N_{eff} = 1.36$ et $\alpha_M = 0.85$ [222].

Enfin, nous avons comparé l’évolution de l’aimantation à saturation avec la teneur en Cu déduite de l’analyse (FIG. I.77(a)) avec celles issues de la littérature [230] [236]. Les résultats obtenus, présentés sur la figure I.77, montrent une assez bonne similarité entre les résultats du modèle et ceux de la littérature¹¹⁰.

I.D.3 Modélisation du pic d’Hopkinson

Partons d’abord d’une observation expérimentale : le pic d’Hopkinson n’est observé que dans le cas où l’échantillon est initialement dans un état désaimanté, c’est-à-dire que l’apparition de ce pic est liée aux processus d’aimantation de

108. Ces auteurs n’expliquent pas vraiment cette diminution. Par calculs de structures électroniques nous avons observé que lorsqu’un atome de Pt est substitué sur son site par un atome de Fe (échantillon plus riche en Fe) la direction du moment magnétique de ce dernier se renverse par rapport à celles des autres atomes de Fe, et que ce renversement affecte la valeur du moment magnétique des atomes de Fe premiers et seconds voisins ainsi que celle des atomes de Pt en premiers voisins.

109. Tout se passe comme si l’ajout du Cu sur le système FePt (préalablement plus riche en Pt) permet de se rapprocher de la stœchiométrie idéale comportant 54[at%] Fe en agissant sur le ratio Pt/Fe comme cela est observé sur la figure I.55. Cette stœchiométrie, qui se trouve au centre de la phase L1₀ (FIG. I.1), possède de meilleures propriétés en termes de transformation de phase (FIG. I.9). En d’autres termes, l’échantillon comportant 15% de Cu de composition Fe_[44.14]Pt_[40.87]Cu_[14.99] se comporte dans une certaine mesure comme l’échantillon Fe_[51.9]Pt_[48.1].

110. Les résultats obtenus par Wierman et al. [230] peuvent paraître surprenants, car ces auteurs affirment avoir appliqué un champ de 9T pour pouvoir saturer leurs échantillons or ce champ reste encore insuffisant (FIG. I.77(a)) pour obtenir la saturation, par conséquent leurs valeurs auraient dûes être plus faibles que celles issues de l’analyse, où l’on remarque que la valeur de M_{sat} est d’environ 7% supérieure à l’aimantation mesurée sous 8T.

l'échantillon sous l'action du champ appliqué. Ces processus peuvent être réversibles ou irréversibles. Le modèle utilisé pour déterminer l'anisotropie, décrit au paragraphe précédent, concerne la variation de l'aimantation à partir de l'état saturé. Il ne prend en compte que les processus réversibles et il suppose que les moments sont confinés dans l'hémisphère défini par l'orientation du champ appliqué (l'angle θ_C entre l'aimantation des cristallites et la direction du champ est inférieur à $\pi/2$). Cette situation correspond au cas de figure où l'angle d'équilibre $\theta_{eq}^{\varphi_C}$ issu de la relation I.32 est stable. Dans le présent paragraphe, nous nous intéressons au contraire aux processus d'aimantation à partir de l'état désaimanté et l'angle θ_C peut prendre une valeur quelconque entre 0 et π (FIG. I.78), ce qui correspond à des situations où l'angle d'équilibre passe par des positions d'équilibre stables et instables [266].

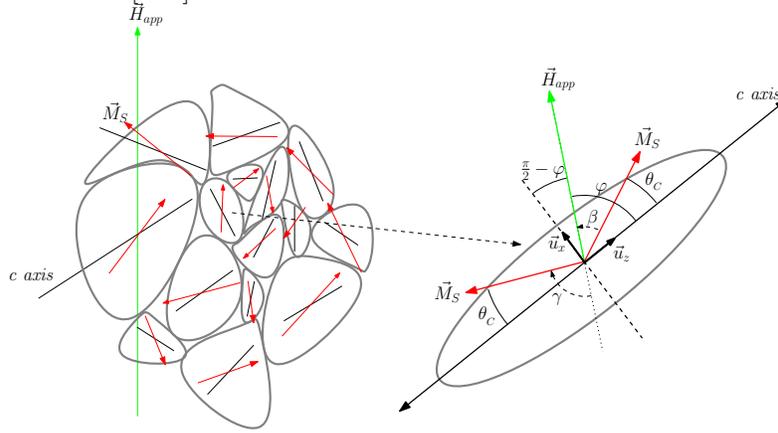
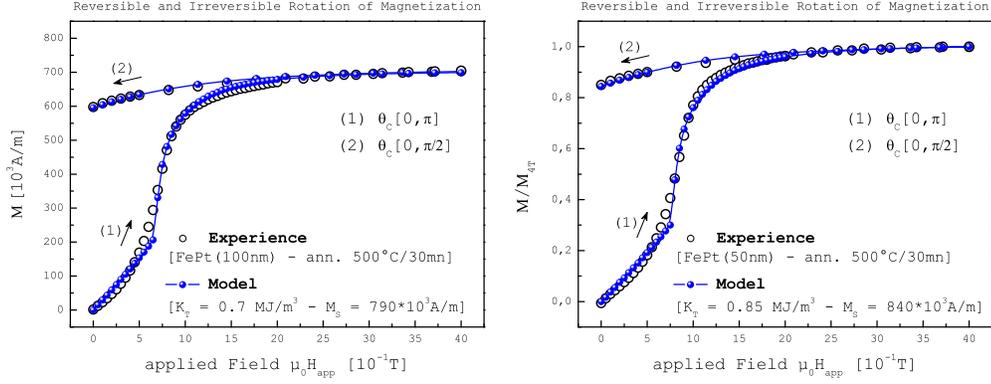


FIGURE I.78 – Exemple de configuration de l'aimantation des cristallites dans l'état désaimanté, et définitions des différents angles entre le champ magnétique, qui est appliqué dans une direction quelconque, l'axe c et l'aimantation d'un cristallite uniaxe monodomaine donné (représenté schématiquement par un ellipsoïde de révolution).

Le modèle ainsi modifié a été appliqué à des mesures obtenues sur des couches¹¹¹ de 100nm et de 50nm d'épaisseur qui ont été recuites à 500°C/30min. Les résultats obtenus, présentés sur la figure I.79, montrent que la variation expérimentale de l'aimantation à partir de l'état désaimanté peut alors être divisée en trois régions : en champ faible la variation de l'aimantation est approximativement linéaire, ensuite au-delà d'un champ critique de l'ordre de 0.7 T, on observe une variation discontinue de l'aimantation avec le champ et enfin une zone d'approche à saturation correspondant à l'alignement de tous les moments suivant la direction du champ. Le modèle reproduit bien entendu la variation de l'aimantation à partir de l'état saturé, calculée en restreignant la variation de θ_C sur $[0, \pi/2]$ décrite au cas précédent. On voit donc que le modèle reproduit assez fidèlement les mesures obtenues avant(1) et après(2) aimantation des échantillons.

111. On verra au § III.A.1.a le pourquoi du choix de ces échantillons en particulier.


 (a) Modèle vs Expérience $n^\circ 1$

 (b) Modèle vs Expérience $n^\circ 2$

FIGURE I.79 – Application du modèle sur des résultats de mesures de courbes de première aimantation $\theta_c \in [0, \pi]$ (état désaimanté) et après aimantation où $\theta_c \in [0, \pi/2]$ (état aimanté) correspondant à la situation précédente. (a) Analyses sur une couche de FePt de 100nm. (b) Analyses sur une couche de FePt de 50nm. Ces deux couches ont été recuites à 500°C/30min. Les flèches désignent le sens du cyclage.

Pour analyser les processus d'aimantation sous l'action du champ, observés sur la figure I.79, il nous faut déterminer le champ à partir duquel débute l'instabilité de l'angle d'équilibre évoqué plus haut, c'est-à-dire celui correspondant au champ critique. À cette fin intéressons-nous uniquement à des grains dont les moments font un angle supérieur à $\pi/2$ avec la direction du champ. Avec les définitions des angles de la figure I.78, l'énergie d'un tel système peut être formulée par :

$$E = K_T \sin^2(\theta_c) - \mu_0 M_s H \cos[\pi - (\varphi_c + \theta_c)]$$

soit :

$$e = \frac{E}{K_T} = \sin^2(\theta_c) + 2h \cos(\gamma) \quad (\text{I.40})$$

La direction d'équilibre $\gamma = \theta_{eq} + \varphi$ est donnée par :

$$\frac{\partial e}{\partial \gamma} = 0 \iff \sin 2\theta = 2h \sin \gamma \quad (\text{I.41})$$

Cette équilibre est stable si $\frac{\partial^2 e}{\partial \gamma^2} > 0$ et instable si $\frac{\partial^2 e}{\partial \gamma^2} < 0$, le passage d'un état à l'autre permet de déterminer l'angle critique de retournement φ_r et correspond à $\frac{\partial^2 e}{\partial \gamma^2} = 0$ c'est-à-dire à :

$$\cos 2\theta = h \cos \gamma \quad (\text{I.42})$$

des relations I.41 et I.42 on déduit d'une part que :

$$\frac{\tan \theta_{eq}}{1 - \tan^2(\theta_{eq})} = \tan \gamma = \frac{\tan \varphi_r + \tan \theta_{eq}}{1 - \tan \theta_{eq} \tan \varphi_r}$$

$$\text{d'où} \quad \tan \varphi_r = \tan^3(\theta_{eq}) \quad (\text{I.43})$$

et d'autre part que :

$$\cos \gamma = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{4h^2 - 1}{3}} \quad \text{et} \quad \sin \gamma = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{1 - h^2}{3}}$$

$$\text{d'où} \quad \gamma_{eq}(h) = \theta_{eq} + \varphi_C = \arctan \left(\sqrt{\frac{1 - h^2}{4h^2 - 1}} \right) \quad (\text{I.44})$$

de I.42 et I.43 on déduit le champ h_r de retournement, donné par :

$$h_r(\varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{3 \{1 - 2 \sin^2 [\arctan (\tan^{1/3} \varphi)]\}^2 + 1}$$

$$\text{c'est-à-dire que} \quad h_r(\varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{3 \left(\frac{1 - \tan^{2/3} \varphi}{1 + \tan^{2/3} \varphi} \right)^2 + 1} \quad (\text{I.45})$$

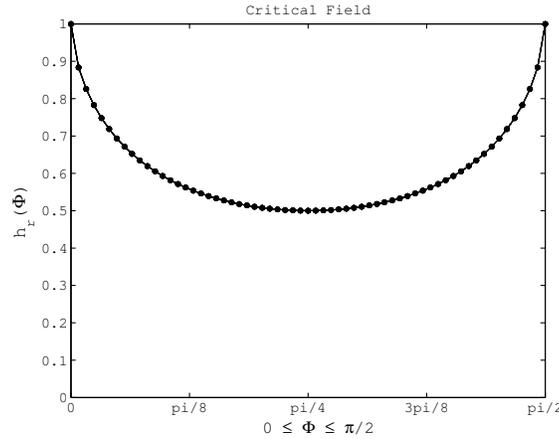


FIGURE I.80 – Évolution du champ critique en fonction de la direction du champ appliqué d'après la relation I.45.

Cette formule est équivalente à l'expression classique de Stoner et Wohlfarth [212] donnée par la relation I.24. La figure I.80 présente l'évolution ¹¹² de ce champ de retournement en fonction du champ appliqué. L'examen des processus d'aimantation de cristallites ayant des orientations différentes par rapport à l'axe d'application du champ montre que, pour un cristallite désaimanté donné, le retournement

112. Chikazumi [266] trouve également la même évolution en utilisant l'expression donnée par : $\sin(2\varphi) = \left(\frac{4 - p_r^2}{3p_r^{4/3}} \right)^{3/2}$ avec $p_r = 2h_r$.

de son aimantation sous l'effet d'un champ s'effectue d'autant plus facilement que son axe de facile aimantation fait un angle de $(2k + 1)\frac{\pi}{4}$ ($k \in N$) par rapport à la direction de ce champ, car le champ nécessaire pour retourner les domaines d'aimantation inverse y est minimum et est égal à 0.5 (résultat classique du modèle de Stoner et Wohlfarth). Par conséquent pour h inférieur (resp. supérieur) à cette valeur le processus d'aimantation du système global passe par des états d'équilibres stables (resp. instables) qui correspondent à des retournements de l'aimantation réversibles (resp. irréversibles) pour les grains possédant des moments orientés (resp. non orientés) dans des directions qui avoisinent celle du champ appliqué. Une fois le champ de saturation atteint (tout les vecteurs d'aimantation des cristallites sont orientés suivant la direction du champ), le retour en champ nul s'effectue alors uniquement de manière réversible. Pour revenir à l'allure de la courbe de première aimantation observée expérimentalement (FIG. I.79), on comprend un peu mieux les phénomènes à l'origine de ce comportement. Avant d'atteindre le champ critique¹¹³, les aimantations des cristallites qui ont une direction qui avoisine celle du champ appliqué tournent de manière réversible¹¹⁴ pour s'aligner suivant la direction du champ, c'est la raison pour laquelle on observe un caractère continu de l'évolution de l'aimantation avec le champ. Une fois le champ critique atteint, les aimantations des cristallites qui ont une direction opposée à celle du champ tournent brusquement de manière irréversible¹¹⁵ pour s'aligner dans une direction avoisinant celle du champ appliqué, c'est la raison pour laquelle on observe un caractère discontinu de l'évolution de l'aimantation avec le champ.

C'est cette même approche qui a été utilisée, en faisant varier non plus le champ appliqué mais la température, pour étudier les comportements magnétothermiques de la susceptibilité de la phase $L1_0$ à l'approche de la température de Curie, c'est-à-dire le phénomène associé au pic d'Hopkinson. Nous avons donc comparé les résultats issus du modèle aux résultats obtenus sur deux couches de FePt contenant respectivement 4[at%] et 13.8[at%] de Cu qui présentent ce phénomène après des cyclages¹¹⁶ thermiques à hautes températures. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure I.81. On observe dans les deux cas un très bon accord¹¹⁷ entre les résultats du modèle et ceux de l'expérience. Les codes Matlab associés sont donnés en annexe F. Ces résultats mettent assez clairement en évidence l'origine du pic d'Hopkinson observé sur nos couches. Ce pic est une

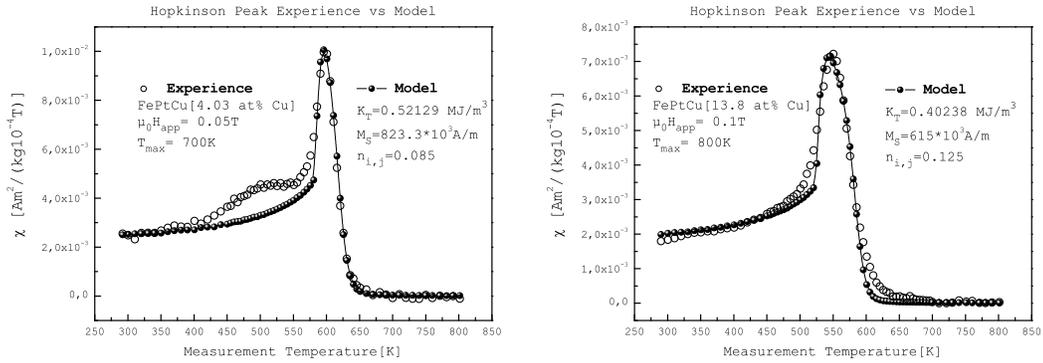
113. La variable h étant fonction de H , M_s et K , suivant la valeur de ces paramètres, le champ critique est atteint plus ou moins rapidement. En d'autres termes, il s'agit d'une compétition entre l'énergie Zeeman (champ appliqué) et de l'énergie d'anisotropie que présente le système. Le modèle étendu (code en annexe E) permet simplement de jouer sur ces paramètres afin d'obtenir le meilleur fit possible des points expérimentaux.

114. Si on coupe le champ, les aimantations reviennent dans leurs positions d'équilibre.

115. L'annulation du champ ne permet plus de revenir à la position d'équilibre initiale.

116. Ces cyclages sont ceux présentés au niveau des figures I.50 et I.47(d).

117. Le désaccord observé entre les résultats expérimentaux avec ceux du modèle sur la figure I.81(a), provient de la persistance d'une phase douce après le traitement thermique qui a été évalué à 2.25% (voir FIG. I.51).



(a) Expérience vs Modèle pour 4[at%]Cu (b) Expérience vs Modèle pour 13.8[at%]Cu

FIGURE I.81 – Application des résultats du modèle à ceux des mesures obtenus sur des couches de FePt contenant (a) 4[at%] et (b) 13.8[at%] de Cu, obtenus après un cyclage thermique à une température maximum T_m de 700K et 800K respectivement sous des champs appliqués de 0.05 et de 0.1 T (voir note page 125 pour le désaccord observé en (a)).

conséquence de la compétition de l'énergie d'anisotropie et l'énergie Zeeman et provient de la rotation irréversible de l'aimantation sous l'action du champ du fait de la réduction de l'anisotropie à l'approche de la T_C . Ce qui explique au passage pourquoi ce pic n'est observé uniquement dans le cas où l'échantillon est initialement désaimanté. En effet, la variation brusque des points expérimentaux que l'on observe sur les deux échantillons, qui est caractéristique de ce phénomène, correspond très précisément à celles obtenues par le modèle au moment du passage entre les états d'équilibres stables et instables, c'est-à-dire lorsque le champ critique $h_r(T) = \mu_0 M_S(T)H / (2K(T))$ est atteint. Le léger désaccord observé entre le modèle et l'expérience au moment du passage entre les deux modes de retournement peut s'interpréter par le fait que ce modèle décrit un cas idéal (retournement collectif uniforme) et ne prend pas en compte les autres modes de retournement (non uniformes) qui peuvent provoquer un retournement précoce de l'aimantation.

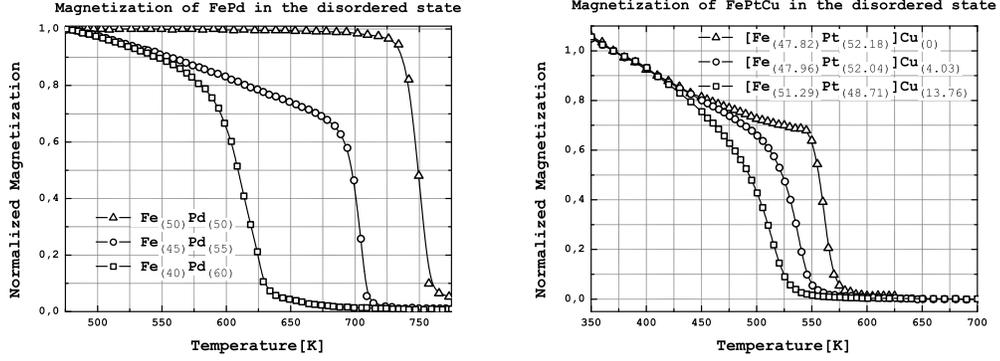
On peut observer que l'approche proposée ici, contraste par sa simplicité avec l'approche théorique proposée par Pfeiffer et Chüppel [262] pour qui le pic d'Hopkinson est associé à la transition à l'état superparamagnétique d'un système de cristallites uniaxes monodomains orientés au hasard. L'interprétation que nous faisons de ce phénomène est plutôt en accord avec celle qu'en donnent Popov et al. [260, 283] et López de la Torre et al. [265] respectivement sur les systèmes BaFe₁₂O₁₉ et YBa₂Cu₃O₇/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. Elle contraste cependant avec l'interprétation plus fondamentale qu'en fait Chikazumi [266], pour qui le pic d'Hopkinson est lié à la variation de l'énergie de surface des parois de domaines du fait de la modification avec la température de la valeur de la constante d'anisotropie et du coefficient d'interaction d'échange à l'approche de la température de Curie.

I.D.4 Nature de la transition de la phase désordonnée

Dans la section précédente, nous avons voulu répondre aux interrogations soulevées par des résultats de mesures lors de l'étude de la phase $L1_0$ du système FePt. D'autres résultats concernant cette fois la phase désordonnée A1 ont eux aussi suscité des interrogations sur leurs origines possibles, plus particulièrement sur la nature de la transition de cette phase et le rôle joué par l'ajout de Cu sur cette transition. En effet, nous avons observé que la transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique de la phase désordonnée A1 est discontinue aussi bien pour des mesures effectuées en appliquant le champ dans le plan des couches ou perpendiculairement à ce plan. Nous avons aussi observé que le caractère abrupt de cette discontinuité semble dépendre de la concentration en Pt (FIG. I.30(a)) mais aussi et surtout de la présence de Cu dans les couches, car on observe une disparition progressive de cette discontinuité avec l'augmentation de la concentration de Cu qui est en même temps accompagnée d'une réduction de la température de Curie (FIG. I.48(a) & FIG. I.52). Or une conséquence évidente de l'ajout de Cu sur le système FePt (ou de l'augmentation de la concentration en Pt) est la modification du volume élémentaire de la maille cristallographique. Cette modification affecte directement l'ordre à courte distance régi par les interactions d'échanges Fe-Fe, Fe-Pt et Pt-Pt et dont dépendent plusieurs propriétés magnétiques dont l'une des plus importantes est la température de Curie. L'étude de Wang et al. [245] déjà évoquée, sur le système FePd montre que la T_C de la phase A1 désordonnée varie fortement lorsque la concentration en Pd passe de 50[at%] à 60[at%] (FIG. I.82(a)). Ces auteurs se sont intéressés à la décroissance observée de la T_C et ont développé un modèle phénoménologique pour étudier, à travers la variation de volume induit par le Pd, l'effet de la réduction de l'ordre atomique sur cette décroissance. Ils ne se sont cependant pas prononcés sur la modification de la nature de la transition qui passe d'une variation discontinue pour 50[at%]Pd (suggérant une transition du premier ordre) à une variation continue pour 60[at%]Pd (suggérant une transition du second ordre). La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans l'état désordonné du FePt pour différentes concentrations en Cu (FIG. I.82(b)) montre qu'il existe une ressemblance du comportement de la transition de la phase désordonnée A1 avec la variation de volume entre ces deux systèmes similaires. Pour caractériser la transition ferromagnétique et paramagnétique de cette phase désordonnée A1, nous nous sommes tournés vers le modèle de Bean et Rodbell [253] qui décrit la nature de la transition d'un système magnétique désordonné, et l'avons adapté en au système FePtCu pour des concentration différentes en Cu.

I.D.4.a Résumé et modifications apportées au modèle de Bean & Rodbell

Bean et Rodbell ont montré qu'il est théoriquement possible pour un système magnétique désordonné d'avoir une transition de phase qui s'effectue au premier ordre si les interactions d'échange sont suffisamment sensibles à une variation



(a) Aimantations de la phase A1 du FePd (b) Aimantations de la phase A1 du FePtCu

FIGURE I.82 – (a) Variations de l’aimantation du FePd dans l’état désordonné (phase A1) en fonction de la concentration en Pd d’après les mesures de Wang et al. [245]. (b) Variations de l’aimantation du FePtCu dans l’état désordonné (phase A1) d’après nos mesures sur des échantillons contenant 0, 4 et 13.8[at%] de Cu.

des distances inter-atomiques. Dans une approche de type champ moléculaire ils écrivent que la température de Curie est liée au volume par la relation :

$$T_C = T_0 \left(1 + \beta \frac{\Delta v}{v} \right) \quad (\text{I.46})$$

où T_0 représente la température de Curie en l’absence de déformations, $\Delta v = v - v_0$ avec v le volume de la maille et v_0 le volume en l’absence d’interactions d’échange, β la pente de la dépendance de la température de Curie avec le volume. Ces auteurs considèrent de plus que le comportement critique d’un système magnétique peut être déterminé en considérant l’énergie libre donnée par :

$$G(T, H, P) = - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) \overbrace{NkT_C \sigma_J^2(x)}^{G_{Echange}} + \overbrace{P \left(\frac{\Delta v}{v} \right)}^{G_{Pression}} + \overbrace{\frac{1}{2K} \left(\frac{\Delta v}{v} \right)^2}^{G_{Elastique}} - \underbrace{Ng_J \mu_B J H \sigma_J(x)}_{G_{Zeeman}} - \underbrace{NkTS}_{G_{Entropie}} \quad (\text{I.47})$$

où N représente le nombre de particules par unité de volume, K le coefficient de compressibilité, P la pression et k la constante de Boltzmann.

En minimisant cette expression par rapport au volume, ils obtiennent le volume critique (annulation de l’énergie libre) donné par :

$$\left(\frac{\Delta v}{v} \right) = \frac{3}{2} \frac{J}{J+1} NkKT_0 \beta \sigma_J^2(x) - PK$$

En insérant cette relation dans l'équation I.47 et en minimisant cette fois par rapport à σ_J à champ nul et pression nulle, ils trouvent la dépendance implicite de l'aimantation avec la température donnée par :

$$\frac{T(\sigma_J, 0)}{T_0} = \frac{1}{x} \left\{ \frac{3J}{J+1} \sigma_J(x) + \frac{9}{5} \frac{[(2J+1)^4 - 1]}{[2(J+1)]^4} \eta_J \sigma_J^3(x) \right\} \quad (\text{I.48})$$

avec

$$\eta_J = \frac{5}{2} \frac{[4J(J+1)]^2}{[(2J+1)^4 - 1]} NkKT_0\beta^2$$

Le paramètre η_J qui représente le paramètre d'ordre, définit la nature de la transition. Pour une pression nulle la transition sera du premier ordre (resp. du second ordre) si $\eta_J > 1$ (resp. $\eta_J < 1$). De façon plus générale, la condition pour que la transition soit du premier ordre s'écrit :

$$1 - \eta_J < PK\beta \quad (\text{I.49})$$

Une conséquence immédiate de la relation I.49 est la possibilité de modifier la nature d'une transition, soit en y appliquant une pression soit en faisant varier le paramètre β en ajoutant un autre élément dans le système, comme c'est le cas du Cu dans le système FePt.

En s'appuyant sur les résultats de calcul entropique de Smart [284], Bean & Rodbell calculent x en le développant en série de puissance de σ_J ¹¹⁸. Les utilisateurs modernes de ce modèle utilisent des méthodes de résolution numérique pour résoudre directement l'équation transcendante donnée par :

$$\sigma_J(x) = B_J(x) \quad \text{avec} \quad x = \frac{T_0}{T} \left\{ 3 \frac{J}{J+1} \sigma_J(x) + \frac{9}{5} \frac{[(2J+1)^4 - 1]}{[2(J+1)]^4} \eta_J \sigma_J^3(x) \right\}$$

où B_J est la fonction de Brillouin définie par :

$$B_J(x) = \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \left(\frac{1}{2J} \right) \coth \left(\frac{1}{2J} x \right)$$

Pour pouvoir adapter ce modèle sans avoir à résoudre l'équation transcendante nous y apportons quelques simplifications.

La première modification est la détermination directe de x , car $x = B_J^{-1}(\sigma_J)$ pour $\sigma_J \in [0, 1]$ ¹¹⁹, et pour les moment orbitaux $J = 1/2, 1$ et $3/2$ la fonction

118. $x = -\frac{\partial}{\partial \sigma} (S_J/Nk)$ avec S_J l'entropie magnétique.

119. pour $\sigma = 1$, l'expression recherchée se calcul directement

Brillouin est inversible analytiquement [285] avec¹²⁰ :

$$B_J^{-1}(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} \log \left(\frac{1+\sigma_J}{1-\sigma_J} \right) & \text{si } J = 1/2 \\ \log \left[\frac{\sigma_J + \sqrt{4-3\sigma_J^2}}{2(1-\sigma_J)} \right] & \text{si } J = 1 \\ \frac{3}{2} \log \left\{ \frac{[2(P(\sigma_J)+9\sqrt{D(\sigma_J)})]^{1/3} + [2(P(\sigma_J)-9\sqrt{D(\sigma_J)})]^{1/3} + 3\sigma_J - 1}{9(1-\sigma_J)} \right\} & \text{si } J = 3/2 \end{cases}$$

La deuxième modification est la prise en compte de l'effet du champ appliqué à pression nulle. En posant $g = \frac{G(T,H,0)}{NkT_0}$, $a = \frac{3J}{J+1}$ et $b = \frac{9}{20} \frac{[(2J+1)^4-1]}{[2(J+1)]^4}$, la relation I.47 peut être reformulée par :

$$g = \frac{a}{2} \left(1 + \beta \frac{\Delta v}{v} \right) \sigma_J + \frac{1}{2NkKT_0} \left(\frac{\Delta v}{v} \right)^2 - \frac{g_J \mu_B J}{kT_0} H \sigma_J - \frac{T}{T_0} \log(2J+1) + \left(\frac{a}{2} \sigma_J^2 + b \sigma_J^4 \right) \frac{T}{T_0} \quad (\text{I.50})$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\partial g}{\partial \Delta v} = 0 \iff \frac{\Delta v}{v} = \frac{a}{2} NkKT_0 \beta \sigma_J^2 \quad (\text{I.51})$$

comme précédemment de I.50 et I.51 on déduit que :

$$g_{min} = -\frac{T}{T_0} \log(2J+1) - \frac{g_J \mu_B J H}{kT_0} \sigma_J + \frac{a}{2} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \sigma_J^2 + b \left(\frac{T}{T_0} - \eta_J \right) \sigma_J^4 \quad (\text{I.52})$$

où

$$\eta_J = \frac{1}{8} \frac{a^2}{b} NkKT_0 \beta^2 \quad (\text{I.53})$$

en minimisant la relation I.52 par rapport à σ_J , on déduit la dépendance de la température avec l'aimantation σ_J en fonction du champ H par :

$$T(\sigma_J, H) = \frac{T_0}{x} \left[\frac{g_J \mu_B J}{kT_0} H + a \sigma_J(x) + 4b \eta_J \sigma_J^3(x) \right] \quad (\text{I.54})$$

La troisième modification est la détermination de σ_{crit} (aimantation critique à la transition) en fonction des paramètres du modèle qui sont η_J et $\alpha = \beta \frac{\Delta v}{v}$, en supprimant au passage les paramètres inconnus a priori (à savoir le coefficient de compressibilité K et le nombre de particules par unité de volume N).

Des relations I.53 et I.51 il vient que :

$$NkKT_0 \beta^2 = 8 \frac{b}{a^2} \eta_J \implies \alpha = 4 \frac{b}{a} \eta_J \sigma_{crit}^2 \quad \text{d'où} \quad \sigma_{crit} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a \alpha}{b \eta_J}} \quad (\text{I.55})$$

120. Dans le cas $J = 3/2$ $P(\sigma_J)$ et $D(\sigma_J)$ sont des polynômes en σ_J définis par : $P(\sigma_J) = \sum_{i=0}^3 p_i \sigma_J^i$ et $D(\sigma_J) = \sum_{i=0}^6 d_i \sigma_J^i$ où les coefficients $p_{i=3..0}$ et $d_{i=6..0}$ sont respectivement donnés par : $\{+135, -135, -171, +175\}$ et $\{+243, -486, -351, +1188, -219, -750, +375\}$.

I.D.4.b Application aux résultats de la phase désordonnée A1

Le résumé des résultats alors obtenus est présenté sur la figure I.83. Sur la figure I.83(a) sont représentées les évolutions de l'aimantation en fonction de la température pour différentes valeurs du paramètre d'ordre. Sur la figure I.83(b) sont représentées les variations du volume avec la température par rapport à la température critique en l'absence de déformation (T_0) pour différentes valeurs du paramètre d'ordre. Sur la figure I.83(c) sont représentées les évolutions de la fonction de Brillouin inversée par rapport à l'aimantation pour les trois valeurs du moment orbital $J(= S = 1/2, 1, 3/2)$ avec en insertion les évolutions correspondant de l'aimantation en fonction de la température par rapport à T_0 . Sur la figure I.83(d) sont représentées les évolutions de l'aimantation par rapport à la température pour un paramètre d'ordre $\eta = 2$ pour différentes valeurs du champ avec en insertion la représentation des mêmes évolutions pour un paramètre d'ordre $\eta = 0$. Sur ces figures, les courbes ré-entrantes en traits discontinus représentent les évolutions de l'aimantation en l'absence de déformation, c'est-à-dire celles par rapport à T_0 . On constate qu'on retrouve rigoureusement les principaux résultats de Bean et Rodbell (FIG. I.83(a) et I.83(b)) tout en prenant en compte l'effet du champ appliqué sans avoir eu besoin de résoudre l'équation transcendante (code annexe G).

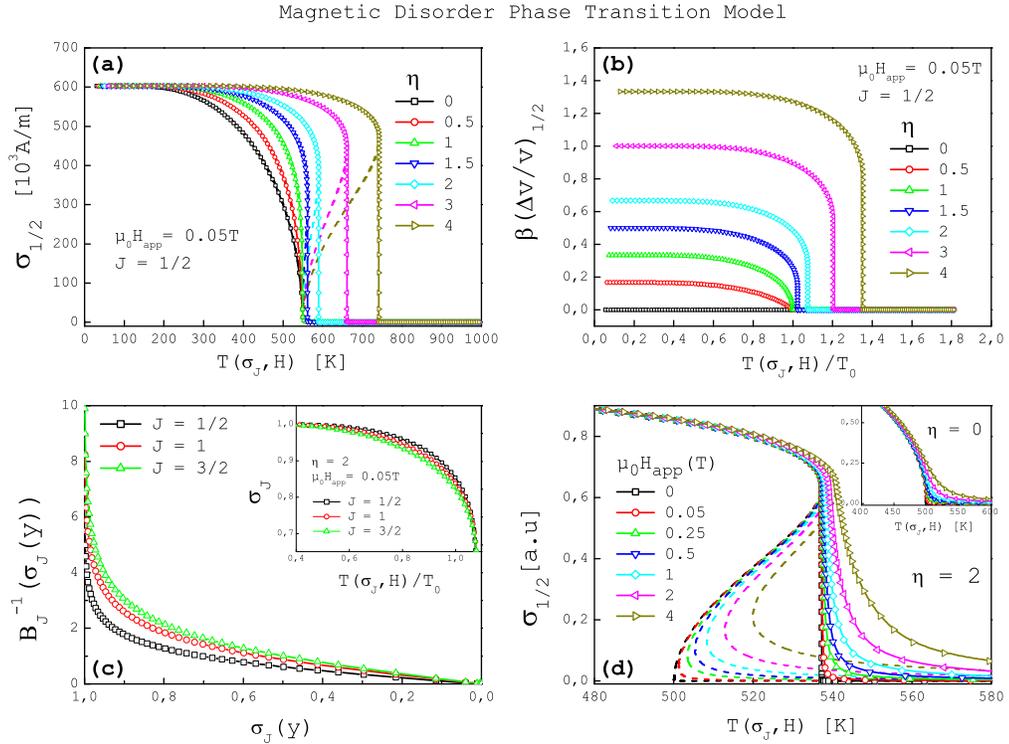


FIGURE I.83 – Résumé des résultats après modifications du modèle de Bean & Rodbell

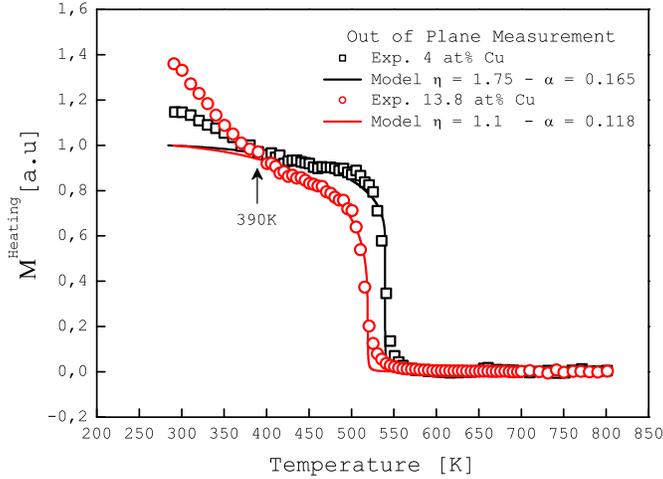


FIGURE I.84 – Application du modèle aux résultats de mesures en appliquant le champ de $0.05T$ en dehors du plan, dans le cas des deux échantillons comportant 4[at%] et 13.8[at%] de Cu.

Nous avons appliqué ce modèle aux résultats de mesures effectuées en appliquant le champ en dehors du plan des couches obtenus sur les deux même échantillons utilisés pour l'analyse de pic d'Hopkinson, c'est-à-dire ceux comportant 4[at%] et 13.8[at%] de Cu (FIG. I.84). On constate qu'au dessus d'une température de 390K les résultats des mesures et des calculs correspondent assez bien et cela pour deux valeurs différentes des paramètres α et η du modèle. Ces deux paramètres diminuent avec l'augmentation de la concentration en Cu. La décroissance du paramètre α , qui est proportionnel à la variation de la température de Curie avec le volume, est une conséquence de la modification du paramètre β conformément à la relation I.55. La décroissance du paramètre η , qui représente l'ordre de la transition ferromagnétique-paramagnétique de la phase A1 d'une transition du premier ordre vers une transition du second ordre. Cependant pour vérifier cette assertion, il faudrait par exemple faire des mesures de chaleur spécifique et observer les comportements à la transition pour des échantillons comportant ou non du Cu. À la température de 390K on observe un point d'inflexion, qui se situe au même endroit pour les deux échantillons, et en dessous duquel on observe une dépendance linéaire de l'aimantation avec la température (avec une pente d'autant plus marquée que la couche est riche en Cu). On peut remarquer que ce point d'inflexion se trouve exactement à la température où nous avons observé (FIG. I.48(c)) un changement de pente au niveau des courbes dérivées des cycles thermiques de la phase A1. Ceci suggère une anomalie qui provient de la machine de mesure pour des mesures en champs faibles. Cette constatation nous sera utile pour interpréter un phénomène exactement similaire observé dans le système FeRh.

Résumé de résultats du chapitre I

Dans ce chapitre nous avons observé que :

1. L'augmentation de la concentration en Pt dans la couche entraîne :
 - Une diminution de l'intensité des pics de surstructure de la phase $L1_0$.
 - Une diminution de la coercivité de l'échantillon pour un recuit donné.
 - Une diminution de la température de Curie des deux phases
 - Une augmentation de la température nécessaire pour la transformation $A1 \rightarrow L1_0$.
2. L'ajout du Cu dans la couche provoque :
 - Une diminution du rapport c/a de maille élémentaire de la phase $L1_0$.
 - Une augmentation de l'intensité des pics de surstructure de la phase $L1_0$.
 - Un décalage des pics de Bragg de manière d'autant plus importante que l'indice ℓ des plans diffractant est importante.
 - Une augmentation de la coercivité de l'échantillon pour un recuit donné.
 - Une diminution de la température de Curie des deux phases avec un modification de la nature de la transition de la phase A1.
 - Une diminution de la température nécessaire pour la transformation $A1 \rightarrow L1_0$.
3. La valeur du champ d'anisotropie reste identique pour les échantillons comportant ou non du Cu. Ceci implique que la diminution de l'aimantation spontanée avec l'augmentation de la concentration en Cu est accompagnée d'une diminution proportionnelle de l'anisotropie magnétocristalline du système ($K/M_s = C^{te}$). D'où la conclusion de la présence du Cu dans la phase $L1_0$.
4. Le pic d'Hopkinson est lié aux processus d'aimantation (depuis l'état complètement désaimanté) de la phase $L1_0$ et provient de la rotation irréversible de l'aimantation sous l'action du champ du fait de la réduction de l'anisotropie à l'approche de la température de Curie.
5. La transition ferromagnétique-paramagnétique de la phase désordonnée A1 du système FePt présente un caractère abrupt qui suggère une transition du premier ordre. Avec l'ajout du Cu sur le système, cette transition passe progressivement à une transition du second ordre à mesure que la concentration en Cu augmente.

Chapitre II

Le FeRh : De l'état AntiFerro à l'état Ferromagnétique

Sommaire

II.A Structures et ordre chimique du FeRh	138
II.A.1 Diagramme de phase	138
II.A.2 Structures cristallines	140
II.B Magnétisme de l'alliage FeRh	142
II.B.1 Études théoriques et expérimentales	142
II.B.2 Considérations thermodynamiques	148
II.C Résultats expérimentaux et discussions	150
II.C.1 Influences des traitements thermiques	150
II.C.2 Influences de la concentration en Rh	160
II.D Analyses des phénomènes observés	172
II.D.1 Évaluation de la variation d'entropie	172
II.D.2 Origine des comportements thermomagnétiques	176

Anecdote

“Enseignant chercheur : *Sur quoi porte ton sujet de thèse ?*

Il porte entre autres sur l'étude d'un aimant qui a la propriété d'être antiferromagnétique

Enseignant chercheur : *Un aimant antiferro ! Pourquoi faire ?*

Je ne sais pas mais on peut par exemple exploiter le fait que lorsqu'il devient antiferro il cesse d'être un aimant..”

À ce jour, il existe très peu d'alliages qui peuvent présenter à la fois des propriétés antiferromagnétiques et des propriétés ferromagnétiques. Parmi les moins exotiques de ces alliages, il y a le CeFe_2 qui possède une température de transition antiferromagnétique-ferromagnétique (AFM-FM) qui varie en dessous de 100K suivant l'ajout d'un troisième élément (Ru, Rh, Pd, Ir, ...) [286, 287], le Mn_3GaC qui possède une température de transition aux alentours de 150K [288, 289] et le FeRh qui possède une température de transition qui varie de 150K à 400K pour une concentration en Rh variant de $\sim 50\%$ à $\sim 55\%$ [290]. En plus de cette large plage de variation de la température de transition, le FeRh est le seul système présentant à ce jour une transition AFM-FM à la température ambiante.

Il fut découvert par Fallot en 1938 lors de son étude sur les alliages de Fe avec les métaux de la famille du Pt [45]. En reprenant cette étude [290], Fallot et Hocart montrèrent que l'accroissement de l'aimantation entre un état très peu magnétique à un état fortement magnétique, observé aux alentours de -100°C pour un alliage contenant 50% de Rh, n'est pas une anomalie magnétique et que l'amplitude de cet accroissement ainsi que la température à laquelle il se produit dépendent de la concentration en Rh. Ces auteurs avancèrent l'hypothèse que l'apparition du ferromagnétisme dans cette alliage est liée à un changement de structure cristalline associé à un passage d'un état paramagnétique où le système possède une structure cubique à faces centrées (*fcc*) qui dérive d'une phase désordonnée, vers un état ferromagnétique où le système possède une structure cubique simple de type CsCl qui dérive de la phase αFe . Par la suite Bergevin et Muldawer [291] montrèrent qu'en réalité les deux phases possèdent la même structure ordonnée $\alpha(\text{bcc})$ et que le passage d'un état à l'autre s'accompagne d'une variation du paramètre de maille de $\frac{\Delta a}{a} = 0.003$ (soit une augmentation du volume d'environ 1% au passage dans l'état ferromagnétique¹). Ils furent les premiers à avancer que l'état non magnétique correspond à un état antiferromagnétique, ce qui fut mis en évidence par Bertaut et al. [292]. À partir de cette publication un nombre considérable d'études a été consacré à ce système. Ainsi, il fut montré que la température de transition peut être augmentée (resp. abaissée) en dopant l'alliage par du Ru, Os, Ir ou Pt (resp. par du V, Mn, Pd ou Au) [293, 294], et qu'elle peut aussi être augmentée (resp. abaissée) par application d'une pression [295, 296] (resp. par un champ magnétique [297, 298]). Il fut également montré que cette transition est accompagnée d'un effet magnétostrictif géant avec une augmentation du coefficient de dilatation thermique [299, 300], d'un effet magnétocalorique avec une variation négative de la température adiabatique [301, 302], d'un effet magnétorésistif avec une diminution de la résistivité électrique qui est fortement modifiée dès que l'on s'écarte de la composition équiatomique [303, 304]. On s'aperçoit donc qu'en plus d'un intérêt fondamental, le système FeRh présente un intérêt technologique car chacun de ces effets peut être mis à profit dans des dispositifs MEMS.

1. On peut remarquer que c'est le même phénomène qui se produit dans le système Mn_3GaC mais dans l'autre sens, car le passage de l'état AFM à l'état FM y est accompagné d'une diminution du volume avec $\frac{\Delta a}{a} = 0.0059$ sans changement de structure [288].

Ce chapitre est structuré de la même manière que le précédent. Nous commençons par présenter dans une première partie le diagramme de phase de ce système ainsi que sa structure cristalline. Dans une deuxième partie, nous présentons les études théoriques et expérimentales de la littérature en lien avec l'étude menée ici. Nous rappelons également dans cette partie les grandeurs thermodynamiques qui seront utilisées par la suite pour interpréter les résultats thermomagnétiques observés. Dans une troisième partie, nous présentons et discutons les principaux résultats obtenus au cours de cette étude. La dernière partie est consacrée à l'interprétation des phénomènes observés lors de la caractérisation structurale et calorimétrique.

II.A Structures et ordre chimique du FeRh

II.A.1 Diagramme de phase

Le diagramme de phase du système FeRh (FIG. II.1) présente quelques similarités avec celui de FePt. On retrouve à haute température la phase γ désordonnée de structure A1 qui s'étend sur toute la plage stœchiométrique.

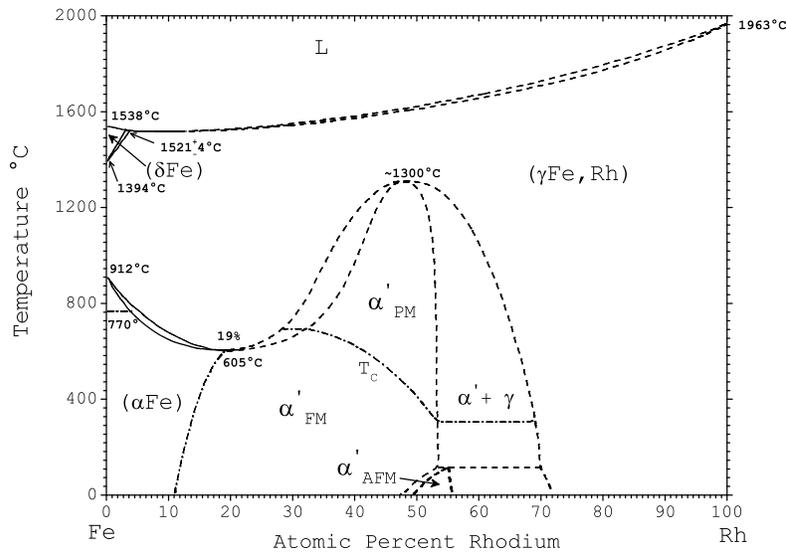


FIGURE II.1 – Diagramme de phase du système FeRh [193, 305, 306]. Les phases désordonnées α et δ , de structure bcc (A2), sont respectivement ferromagnétique et paramagnétique. La phase désordonnée γ , de structure fcc (A1), est paramagnétique. La phase ordonnée α' de structure bcc ordonnée comme le système $CsCl$ (B2) est suivant la zone ferromagnétique(FM), antiferromagnétique(AFM) ou paramagnétique(PM).

Cette phase qui appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ a une structure cubique à faces centrées, où les sites (4a) et (4b) sont aléatoirement occupés par des atomes de Fe et de Rh (le rôle que joue cette phase est discuté au § II.C.1). L'augmentation de la concentration en Rh diminue la température de transition $\gamma(fcc) \rightarrow \alpha(bcc)$ sur une plage de 307°C jusqu'à une concentration de 19[at%] de Rh. À partir de ce point la phase $\alpha(bcc)$ désordonnée, du groupe d'espace $Im\bar{3}m$, se transforme en une phase ordonnée $\alpha'(bcc)$ qui appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, où le Fe occupe les sites (1a) et le Rh les sites (1b), que l'on nomme structure B2. Cette phase ferromagnétique (FM), qui s'étend sur une plage stœchiométrique de 11 à 55[at%] de Rh, a une température de Curie qui diminue avec l'augmentation de la concentration en Rh jusqu'à la zone de biphasage ($\gamma + \alpha'$). La particularité de cette phase α' est de présenter un ordre antiferromagnétique (AFM) sur la plage stœchiométrique de 48 à 55[at%] de Rh. D'après Driel et al. [307] la transition AFM→FM est indépendante de la composition sur la plage stœchiométrique de 50 à 55[at%] de Rh. Nous avons reporté sur la figure II.2 les résultats de ces auteurs qui concernent des couches minces, ainsi que ceux de Vinokurova et al. [308] obtenus sur des échantillons massifs. On peut voir que les deux résultats semblent correspondre, nous verrons au paragraphe II.C.2 ce qu'il en est de nos propres mesures, mais revenons sur la description de la phase α' .

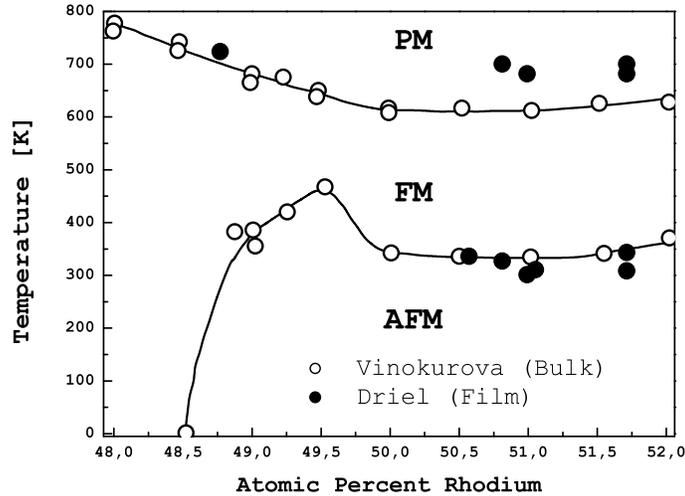
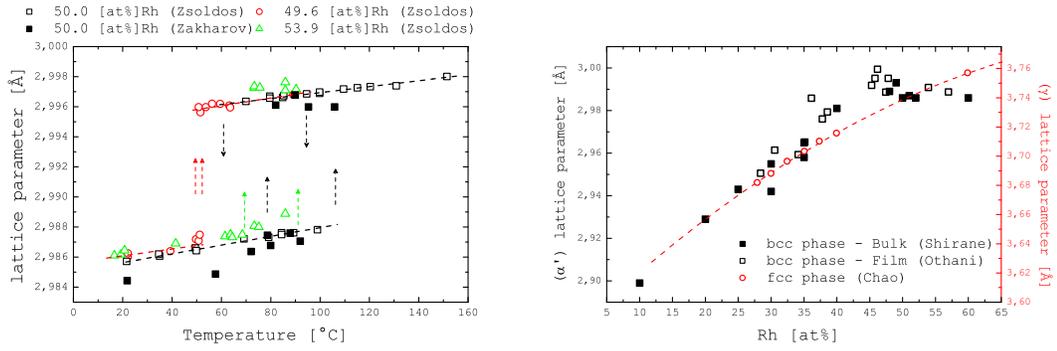


FIGURE II.2 – Zoom sur la portion du diagramme de phase de la plage de concentration en Rh comprise entre 48[at%] à 52[at%], où sont reportés les températures critiques de transition antiferro(AFM)-ferromagnétique(FM) et ferro-paramagnétique(PM) du système FeRh d'après les mesures de Vinokurova et al. [308] pour des échantillons massifs ainsi que celles de Driel et al. [307] pour des échantillons en couches de 100nm d'épaisseur.

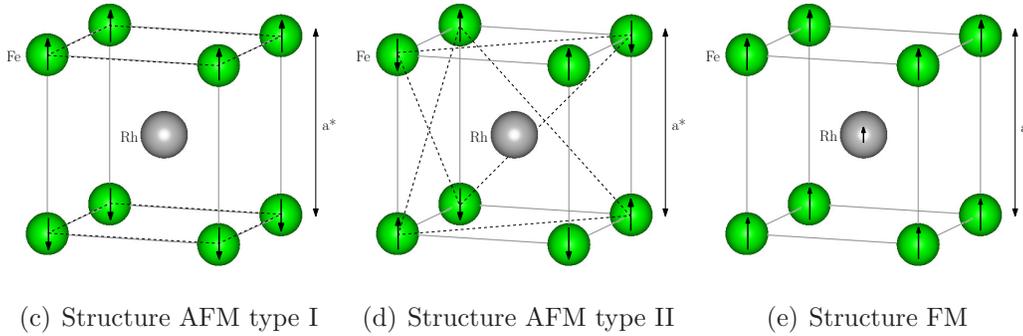
II.A.2 Structures cristallines

Sur la figure II.3(a) sont reportées les évolutions du paramètre de maille avec la température dans l'état antiferromagnétique (AFM) et dans l'état ferromagnétique (FM) pour différentes concentrations. Ces mesures, effectuées par Zsoldos [309] et par Zakharov et al. [297], confirment l'augmentation de $\frac{\Delta a}{a} = 3.03 \pm 0.07 \times 10^{-3}$ du paramètre de maille (qui est indépendante de la concentration), ainsi que la coexistence des deux phases au moment de la transition, que Zsoldos attribue à l'inhomogénéité des échantillons.



(a) Paramètre de maille vs Température

(b) Paramètre de maille vs Composition



(c) Structure AFM type I

(d) Structure AFM type II

(e) Structure FM

FIGURE II.3 – (a) Évolutions du paramètre de maille avec la température d'après les mesures de Zsoldos [309] et de Zakharov et al. [297], les flèches désignent la plage de température où se situe la température de transition. (b) Évolutions du paramètre de maille des phases α' (*bcc*) et γ (*fcc*) avec la concentration en Rh d'après les mesures de Shirane et al. [193], de Ohtani et al. [310] et de Chao et al. [305]. (c,d,e) Configurations des spins de la structure CsCl des deux états [311] : (c) couplage antiferromagnétique de type I selon les plans (001) du Fe. (d) couplage antiferromagnétique de type II selon les plans (111) du Fe. (e) couplage ferromagnétique où tous les spins sont parallèles avec un moment sur le Rh. Les paramètres a^* et a des états AFM et FM sont reliés par $\frac{a-a^*}{a} = 3.03 \pm 0.07 \times 10^{-3}$.

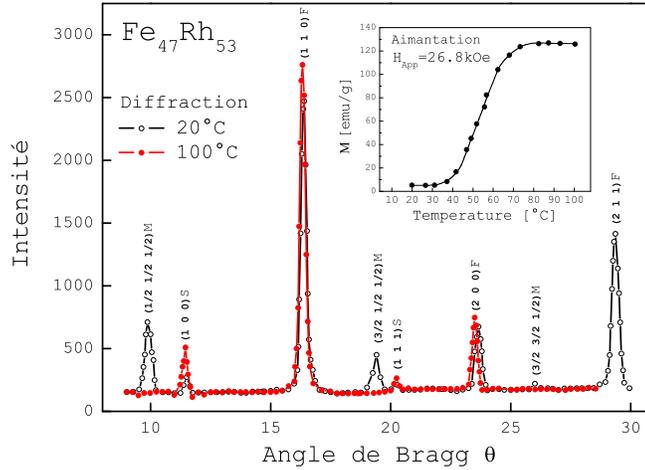


FIGURE II.4 – Diagrammes de diffraction neutronique dans l’état antiferromagnétique (20°C) et dans l’état ferromagnétique (100°C) pour un échantillon massif de FeRh comportant 53[at%] de Rh d’après les mesures de Bertaut et al. [312], en insertion est représentée l’évolution correspondante de l’aimantation sous un champ de 2.68T.

Les valeurs de ces paramètres de maille obtenues sur des échantillons massifs semblent ne pas être modifiées dans le cas des échantillons en couches, car la comparaison de la dépendance de ce paramètre avec la concentration en Rh, dans les deux cas de figure, montre la même évolution naturelle (FIG. II.3(b)) entre un paramètre proche de celui du Fe (*bcc*) ($a_{Fe} = 2.8665\text{\AA}$) vers celui du Rh (*fcc*) ($a_{Rh} = 3.8034\text{\AA}$). Nous avons également fait figurer sur ce graphique l’évolution du paramètre de maille de la phase γ , des mesures de Chao et al. [305]. On observe que la valeur de ce paramètre est beaucoup plus proche de celui du Rh.

Dans l’état AFM, il existe deux configurations possibles des couplages entre les spins du Fe, respectivement dénommées de type I (FIG. II.3(c)) où le couplage AFM s’effectue entre les plans (001) du Fe ou de type II (FIG. II.3(d)) où ce couplage s’effectue entre les plans (111) du Fe. Dans ces deux configurations, le Rh ne porte pas de moment. À la différence de l’état FM (FIG. II.3(e)) où tous les spins sont parallèles avec un moment sur le Rh (voir § II.B.1.b). Les calculs de structure de bandes effectués par Moruzzi et Marcus [311] montrent que dans l’état AFM la configuration de type II est énergétiquement la plus favorable avec une différence d’énergie d’environ 260K (voir FIG. II.5). Ces résultats théoriques ont été observés expérimentalement trente années auparavant par Bertaut et al. par diffraction neutronique sur un échantillon massif comportant 53[at%] de Rh [312]. La figure II.4 illustre les diagrammes de diffraction obtenus par ces auteurs à une température de 20°C où l’échantillon est dans l’état AFM et à une température

de 100°C où il est dans l'état FM, comme on peut le voir d'après l'évolution de l'aimantation avec la température en insertion sur ce graphique. Dans l'état AFM, on observe trois types de raies : les raies (hkl) fondamentales qui caractérisent la structure bcc , qui sont identifiées par la parité de la somme des indices de Miller ($h+k+l = 2n \quad n \in N$) ; les raies de surstructure qui caractérisent l'ordre chimique des atomes de Fe et de Rh, qui sont identifiées par la somme impaire des indices de Miller ($h+k+l = 2n+1 \quad n \in N$) et les raies de surstructure magnétique qui sont relatives aux réflexions magnétiques cohérentes (qui caractérisent l'ordre magnétique dû au couplage entre les spins) et où la somme des indices de Miller est également impaire mais où les raies sont indexées dans une maille double dans l'espace direct (affectées d'un facteur $\frac{1}{2}$ dans l'espace réciproque) et qui permettent d'identifier le vecteur d'onde de propagation de spin qui ici est $Q = \frac{2\pi}{a^*} (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ (a^* étant le paramètre de maille de l'état AFM). Ceci veut dire que chaque atome de Fe est au centre d'un octaèdre dont les six sommets sont occupés par des atomes de Fe de spin antiparallèles et chaque atome de Rh est entouré de huit atomes de Fe qui sont couplés antiferromagnétiquement suivant la direction (111) . La structure magnétique ainsi formée appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et est de type L2₁ c'est-à-dire de celle d'une configuration de type Heusler (Cu₂MnAl) [313]. Dans l'état FM, on observe une augmentation de l'intensité des raies de surstructure (polarisation du Rh), une augmentation et un décalage vers la gauche des raies fondamentales (augmentation du volume) et une disparition des raies magnétiques (absence de couplages d'échange négatifs entre les spins). Les valeurs des moments magnétiques du Fe et du Rh déduites de ces mesures sont présentées au paragraphe II.B.1.b.

II.B Magnétisme de l'alliage FeRh

Dans cette partie, nous présentons les résultats essentiels de la littérature qui nous permettront d'effectuer une comparaison avec nos résultats sur le système FeRh. Un nombre considérable d'études ont été menées sur le système FeRh. Nous nous focaliserons sur celles qui nous semblent avoir été les plus importantes et qui concernent le questionnement de l'origine de l'antiferromagnétisme de ce système, ainsi que l'origine et la valeur des moments magnétiques dans les deux états. En seconde partie, nous rappelons les formalismes nécessaires à la compréhension des résultats de mesures et des calculs effectués au paragraphe II.D.

II.B.1 Études théoriques et expérimentales

II.B.1.a Origine de la transition AFM→FM

Il semble que la question de l'origine de l'antiferromagnétisme du système FeRh ne s'est jamais véritablement posée et que c'est plutôt celle de l'origine de la transition AFM→FM qui a été largement débattue depuis un demi siècle.

C'est Kittel [314] qui, pour expliquer l'origine de la transition FM→AFM de certains cristaux magnétiques, développe un modèle phénoménologique, basé sur des considérations thermodynamiques, dans lequel le système est divisé en deux sous réseaux identiques possédant des aimantations qui interagissent par l'intermédiaire d'un paramètre d'échange qui dépend de la maille élémentaire et qui change de signe pour une valeur critique du volume de cette maille. La transition du premier ordre qui en résulte est la conséquence de l'expansion thermique (ou de la contraction) de ce paramètre avec la température. Mais ce modèle fut mis à mal, pour ce qui est du système FeRh, par l'expérience de Kouvel [294] qui détermine la variation d'entropie du réseau (ΔS_{lat}) associée à ce modèle d'inversion d'échange de Kittel et trouve une nette différence d'évolution entre ΔS_{lat} avec celle de l'entropie magnétique ΔS_M mesurée sur une série d'échantillons de compositions variables. Kouvel suggère que cette différence est liée à l'apparition d'un moment magnétique sur le Rh à la transition (voir paragraphe suivant), ce qui augmente l'entropie magnétique de l'état FM et qui n'est pas pris en compte dans le modèle de Kittel. En reprenant l'étude de Kouvel, Tu et al. [315] remarquent que le dédoublement de la maille AFM provoque une modification de la structure de bande (densité électronique) à la transition qui implique un changement de l'entropie électronique² dont la valeur est en accord avec les résultats de Kouvel. Ces auteurs soulignent l'existence d'une relation causale entre la structure de bande électronique et les propriétés magnétiques (AFM↔FM) du système FeRh. Ceci fut également soutenu par Annaorazov et al. [302] ou encore très récemment par Lu et al. [316], et cela malgré la remise en cause de cet interprétation apportée par Chen et Lynch [317]³, pour qui la structure de bande n'est pas affectée de manière importante lors de la transition AFM→FM, illustrant par là les nombreux controverses sur le sujet au niveau des résultats expérimentaux.

Au niveau des résultats théoriques, un nombre important d'études a également été menés pour comprendre l'origine de la transition AFM→FM. Cependant seul un nombre limité d'entre elles proposent des interprétations simples pour expliquer des observations expérimentales concrètes en utilisant des formalismes rigoureux. C'est par exemple le cas des calculs de structure électronique effectués par Khan et al. [319, 320]. Ces auteurs ont étudié l'effet de l'occupation d'un site du Rh par un atome de Fe (cas d'une couche légèrement plus riche en Fe) sur le comportement des spins des moments des atomes premiers voisins dans l'état AFM. En décrivant cet état par la méthode des liaisons fortes⁴ et l'effet de la substitution par un

2. Donnée par $\Delta S_{elec} = (\gamma_{FM} - \gamma_{AFM}) T_{Crit}$ avec γ le coefficient de linéarité qui est proportionnel à la densité des états électroniques au niveau de la surface de Fermi.

3. Qui ont effectué des mesures de spectroscopie optique (ellipsométrique) [318] sur une série d'échantillons de concentration en Fe variant de 48 à 54[at%].

4. En notant σ le spin des moments magnétiques, μ_i ($i = 1...5$) les sous bandes $3d$: $yz, zx, xy, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$ (voir FIG. I.16), $a_\mu^{n\sigma}(\mathbf{k})$ la fonction de normalisation de la n^e bande et $|\mathbf{k}, \mu, \sigma\rangle$ la fonction de Bloch de la symétrie μ , les fonctions propres du Hamiltonien H_0 de l'état AFM sont décrits dans ce modèle par : $\varphi_n^\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_\mu a_\mu^{n\sigma}(\mathbf{k}) |\mathbf{k}, \mu, \sigma\rangle$.

potentiel perturbateur qui présente des éléments de matrice⁵ inter- et intra-site limités aux premiers voisins. Ces auteurs montrent que cette substitution provoque le retournement des spins voisins antiparallèles, ce qui conduit à l'apparition d'un moment magnétique à basses températures dans l'état AFM. Bien des années plus tard, Chaboy et al. [322], en utilisant la méthode de Vogel et al. [323], observent par mesures XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) sur un échantillon comportant 49[at%] de Rh (légèrement plus riche en Fe), l'existence de deux états ferromagnétiques à basses températures avec une transition FM→FM à 150K (où le moment du Rh passe de $1.03\mu_B$ à $0.7\mu_B$ sur une plage de température de 180K à 120K). Stamm et al. [324] qui ont effectué la même étude, notent qu'ils n'observent pas de moment significatif à basses températures. Mais on peut remarquer que cette deuxième étude ne constitue pas une remise en cause de l'analyse de Chaboy et al., car Stamm et al. utilisent un échantillon plus riche en Rh (51[at%]) qui ne rend donc pas compte de l'étude de Khan et al. [319]. Nous verrons dans quelles mesures ces analyses nous permettront de comprendre nos propres résultats.

Une autre étude, plus récente, qui fournit des résultats proches de l'expérience et qui donne une interprétation de l'origine de la transition AFM↔FM, est celle effectuée par Gu et Antropov [325]. Ces auteurs utilisent un modèle de dynamique de spin où ils calculent et comparent les énergies libres F associées aux électrons de bande et aux magnons⁶ dans les deux états. Ils trouvent à $\Delta F(T) = 0$ une température de transition de $T_{Tr}^{th} = 371\text{K}$, une variation d'entropie de $\Delta S^{th} = 19.3\text{J/kgK}$ et une variation de chaleur spécifique de $\Delta C^{th} = 15.1\text{J/kgK}$, à comparer aux valeurs expérimentales qui sont $T_{Tr}^{exp} = 340\text{K}$, $\Delta S^{exp} = 17.9\text{J/kgK}$ et $\Delta C^{exp} = 15.6\text{J/kgK}$. En calculant les spectres de magnons dans les deux états, ces auteurs observent que la densité des états dans l'état FM est beaucoup plus large que celle (très raide) de l'état AFM. Par conséquent, lorsque la température augmente, l'énergie gagnée par excitation d'ondes de spin dans l'état FM augmente beaucoup plus rapidement que dans l'état AFM, d'où l'origine de la différence des propriétés thermiques entre les deux états et donc de la transition. Cette analyse est en accord avec la remarque de Ricodeau et Melville [327] sur la température de Néel de l'état AFM. Ces auteurs observent que cette température ne peut pas être déterminée directement car le système passe dans l'état FM avant qu'elle ne soit atteinte, parce qu'elle se trouve à une température de $\sim 840\text{K}$ ⁷ qui est plus élevée que la T_C (de 675K), ce qui implique qu'il est plus difficile d'exciter des ondes de spin dans l'état AFM que dans l'état FM.

5. Il s'agit des éléments de matrice de la fonction de Green du système perturbé (G) déduits de ceux du système non perturbé (G^0), en utilisant l'équation de Dyson's donnée par [321] : $G = G^0 + G^0 V G$ avec V le potentiel perturbateur ($V = H - H_0$).

6. Ce sont des modes d'excitation de basses énergies qui apparaissent lors de la brisure de symétrie de rotation des moments magnétiques [326].

7. Pour le déterminer, ces auteurs ont utilisé les résultats de mesures Mössbauer effectuées par Shirane et al. [193] et ont extrapolé les points de la décroissance du champ hyperfin avec la température dans l'état AFM.

II.B.1.b Moments magnétiques des deux états

La détermination expérimentale de la valeur des moments magnétiques du Fe et du Rh dans les deux états a été effectuée par Bertaut et al. [312], lors de leur étude de diffraction neutronique sur un échantillon comportant 53[at%] de Rh et dont les résultats sont résumés sur la figure II.4. Dans l'état AFM, ces auteurs ont comparé les intensités des raies fondamentales avec celles des raies magnétiques et ont évalué la quantité $S_{Fe}^2 + r^2 S_{Rh}^2$ (S_α et r désignant respectivement le spin de l'élément α et le facteur de forme magnétique) d'où il déduisent que $S_{Fe} \geq 1.62 \pm 0.02$ et $r^2 S_{Rh}^2 < 0.06$, c'est-à-dire que dans cette état le Fe porte un moment de $3.3\mu_B$ et que le Rh ne porte pas de moment ou du moins porte un moment très faible⁸. Pour Ricodeau et Melville [327], le Rh porte un moment dans l'état AFM, cependant malgré leurs argumentations ils ne précisent pas la valeur de ce moment. Dans l'état FM, Bertaut et al. déterminent les moments localisés de Fe et de Rh en évaluant les quantités $S_{Fe} + S_{Rh}$ et $(S_{Fe} - rS_{Rh})^2$ et trouvent que $\mu_{Fe} = 2.84 \pm 0.25\mu_B$ et $\mu_{Rh} = 0.8 \pm 0.25\mu_B$. Les mesures par diffraction de neutrons polarisés effectuées par Shirane et al. [328] ont permis de préciser ces valeurs⁹ qui sont de $\mu_{Fe} = 3.14\mu_B$ et $\mu_{Rh} = 0.94\mu_B$. Dans le cas d'échantillons en couches minces, Stamm et al. [324] trouvent des valeurs¹⁰ avec un moment total de $2.2\mu_B$ pour le Fe et de $0.5\mu_B$ pour le Rh dans l'état FM. Ils expliquent cette différence par la nature de leur échantillon, et d'après leurs propres calculs les moments de spin m_S et orbital m_L sont $\mu_{S_{Fe}}, \mu_{L_{Fe}} = 3.15\mu_B, 0.072\mu_B$ et $\mu_{S_{Rh}}, \mu_{L_{Rh}} = 0.96\mu_B, 0.057\mu_B$ dans l'état FM, c'est-à-dire des valeurs très proches des valeurs expérimentales.

Pour la détermination théorique de la valeur des moments magnétiques ainsi que de leur origine dans les deux états, on peut citer les calculs¹¹ *ab-initio* de structure de bandes de Moruzzi et Marcus [311, 330] qui ont effectué une étude détaillée sur les influences du volume de la maille ainsi que du champ et de la température sur les moments magnétiques du Fe et du Rh dans les deux états. D'après ces auteurs (et cela semble être établi) la valeur du moment magnétique du Fe dans le système FeRh, plus importante que celle dans le Fe(*bcc*) aussi bien dans l'état AFM que dans l'état FM, provient du remplissage complet de la bande des spins minoritaires (spin *up*) associé à une diminution de l'occupation de la bande des spins majoritaires (spin *down*). Pour le Rh, des différences significatives sont observées au niveau des densités d'états entre les état AFM et FM. Dans l'état AFM, les bandes des spins *up* et *down* sont exactement symétriques, d'où il résulte un moment nul pour le Rh dans cet état, alors que dans l'état FM les deux bandes sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui a pour effet de donner

8. Cependant comme le précise Shirane et al. [328] cette incertitude sur la valeur du moment dans l'état AFM n'affecte pas celle du Fe dans cet état qui est bien de $3.3\mu_B$.

9. Mesures effectuées sur un échantillon massif comportant 50[at%] de Rh

10. Couche composée de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Pt}/\text{Fe}_{48.5}\text{Rh}_{51.5}$ (25nm)/Cu/Pt où le FeRh est déposée sur une membrane en utilisant des couches barrières de Pt et une couche tampon de Cu.

11. Basés sur la méthode ASW (augmented spherical wave) dans l'approximation ASA (Atomic Sphere Approximation) avec des potentiels sphériques [329].

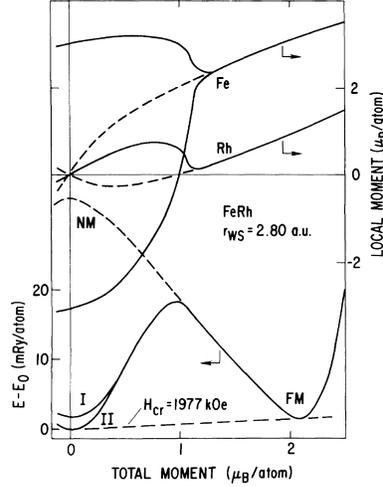


FIGURE II.5 – Variations des moments locaux des deux sous réseaux de Fe et du Rh ainsi que de l'énergie totale du système, pour les deux configurations possibles du couplage entre les spins (type I ou type II) en fonction du moment magnétique moyen total d'après les calculs de Moruzzi et Marcus [311] qui sont basés sur la méthode ASW (augmented spherical wave) dans l'approximation des potentiels sphériques (ASA), effectués sur une sphère de rayon $r_{WS} = 2.80$ a.u. (sphère de Wigner-Seitz) proche de celui d'équilibre (2.798) de l'état ferromagnétique qui est métastable. Les traits discontinus correspondent à une solution instable non magnétique (NM) de l'état antiferromagnétique, H_{CR} désigne le champ externe nécessaire pour mettre les deux états dans un équilibre thermodynamique.

naissance à un moment sur le Rh de l'ordre de $1\mu_B$, fournissant ainsi la réponse du comment mais pas du pourquoi. Nous avons reporté sur la figure II.5 un exemple de résultat de calcul de ces auteurs, qui montre les évolutions des moments des deux sous-réseaux de Fe et des deux sous-réseaux de Rh (qui sont identiques) entre les états AFM et FM ainsi que l'évolution de l'énergie totale du système en fonction du moment magnétique total par atome. On observe que dans l'état AFM le moment de Rh est nul et ceux des deux sous-réseaux de Fe sont exactement symétriques et que l'augmentation de M provoque l'apparition instantanée d'un moment sur le Rh et une décroissance de la densité des spins majoritaires avec un retournement progressif¹² des moments des deux sous-réseaux du Fe¹³ qui se rejoignent au moment où l'énergie de barrière présente un maximum local et au delà duquel les moments de Fe et de Rh augmentent en même temps. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales de Stamm et al. [324], qui

12. Ce qui peut être compris comme étant à l'origine de la polarisation des atomes de Rh par l'intermédiaire des électrons de conduction qui n'agissent plus de manière symétrique.

13. Comme on le verra au paragraphe II.C.2, cette réorientation des moments des deux sous-réseaux du Fe fait passer le système par un maximum de désordre magnétique (maximum d'entropie) lors de la transition entre les états AFM et FM ordonnés magnétiquement.

par XMCD observent qu’au cours de la transition les moments du Fe et du Rh augmentent en même temps. On observe également que la configuration AFM de type II est, comme le précisent les auteurs, plus basse en énergie de 1.75mRy/atom que celle de type I.

Comme le soulignent Vinokurova et al. [308], le magnétisme du FeRh dépend très fortement de l’état d’ordre et de la proportion des atomes de Fe dans l’alliage et cela de manière similaire au système FePt₃ où on retrouve une grande sensibilité de l’existence des surstructures magnétiques associées à l’état antiferromagnétique [123] avec la proportion de Fe (voir page 24). Dans ces deux systèmes, l’état ferromagnétique s’établit, sur toute la plage de température où l’ordre AFM existe, pour une substitution du Pt (pour le FePt₃) toutes les trois à quatre cellules primitives (32[at%]Fe) et pour une substitution du Rh (pour le FeRh) tous les 33 cellules primitives (déviation de 1.5[at%] de la stœchiométrie équiatomique).

Nous avons reporté sur le tableau II.1 les résultats de calculs *ab-initio* ainsi que ceux issus de l’expérience de différents auteurs. On observe que les résultats de calculs fournissent quasiment les mêmes valeurs bien qu’utilisant parfois des méthodes très différentes. C’est par exemple le cas de la valeur du moment du Rh dans l’état FM. Cependant, ce sont les résultats de Gu et Antropov (de publication plus récente) qui fournissent en moyenne les résultats les plus proches de ceux de l’expérience. Un autre résultat important que révèlent ces calculs, est que l’état fondamental du système FeRh correspond à l’état AFM ($\Delta E > 0$).

TABLE II.1 – Comparaison des résultats de calculs et d’expériences de différents auteurs. m_α désigne le moment magnétique de l’élément α , $N(\epsilon_F)$ désigne la densité d’états par formule au niveau de Fermi et ΔE désigne la différence d’énergie entre l’état ferromagnétique (FM) et l’état antiferromagnétique (AFM). D’après les calculs de Koenig [331], de Moruzzi et Marcus [311], de Szajek et Morkowski [332], de Gruner et al. [333] et de Gu et Antropov [325] et d’après les mesures de Shirane et al. [328] pour les moments magnétiques, de Ponomarev [334] pour la différence d’énergie des deux états et Tu et al. [315] (pour la densité d’état pour 49[at%] et 51[at%] de Rh dans les cas FM et AFM).

Calculs (1 ^{er} auteur)	État Ferromagnétique			ΔE (mRy/atom)	État Antiferromagnétique		
	m_{Fe} (μ_B)	m_{Rh} (μ_B)	$N(\epsilon_F)$ (states/Ry)		m_{Fe} (μ_B)	m_{Rh} (μ_B)	$N(\epsilon_F)$ (states/Ry)
Koenig	2.88	0.94	64.7	—	3.16	0	13.9
Moruzzi	3.15	1.02	31.8	2.0	2.98	0	37.4
Szajek	3.20	1.02	32.1	2.2	3.13	0	13
Gruner	3.23	1.0	29	2.5	3.18	0	13
Gu	3.31	1.02	28	0.206	3.28	0	15.6
Mesures	3.14	0.94	54.9	0.196	3.30	~0	14.7

II.B.2 Considérations thermodynamiques

Pour décrire les effets magnéto-thermiques d'un système magnétique on peut partir de l'énergie interne¹⁴ U sur laquelle on agit lors de l'aimantation de ce système par un champ magnétique. Cette énergie, habituellement exprimée en tant que fonction d'état des variables extensives et intensives respectivement (S, V, H) et (T, P, M) — S : entropie ; V : volume ; H : champ ; T : température ; P : pression ; M : aimantation —, dont la différentielle totale exacte peut être formulée par [335] :

$$dU = TdS - PdV - MdH \quad (\text{II.1})$$

Cette énergie permet de définir les trois autres potentiels thermodynamiques qui rendent compte du comportement du système en interaction avec le milieu extérieur. En effet ces trois fonctions qui sont l'énergie libre F , l'enthalpie H et l'enthalpie libre G , sont déduites de $U(S, V, H)$ par simple opération de transformation de Legendre¹⁵ : en retranchant la quantité TS pour la définition de F , en ajoutant la quantité PV pour la définition de H et en effectuant ces deux opérations en même temps pour la définition de G . Le résultat de cette dernière opération, connue sous le nom d'énergie de Gibbs, admet donc pour différentielle totale :

$$dG = -SdT + VdP - MdH \quad (\text{II.2})$$

De même en considérant les variables d'états T , P et M (ou H) cette différentielle peut aussi être exprimée par :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} dH \quad (\text{II.3})$$

Par identification des équations II.2 et II.3, on obtient les relations de Maxwell qui permettent de définir l'entropie S , le volume V et l'aimantation M par :

$$\begin{aligned} S(T, H, P) &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,P} \\ V(T, H, P) &= + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H} \\ M(T, H, P) &= - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} \end{aligned}$$

14. Ponomarev [334] évalue $\Delta U(0K) = U_{FM}(0K) - U_{AFM}(0K)$ à $3.23 \times 10^3 \text{J/kg}$ pour 52[at%] de Rh.

15. C'est une transformation qui permet de passer à un ensemble de variables indépendantes à un autre ensemble de variables plus approprié pour un problème donné.

Par application de l'égalité de Schwarz¹⁶ il vient que :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P}\right)_{H,P} = + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} \quad (\text{II.4})$$

De même en refaisant les mêmes calculs en partant de la relation :

$$dG = -SdT + VdP - HdM \quad (\text{II.5})$$

on aboutit à une nouvelle relation similaire au précédent mais différente, donnée par :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_{T,P}\right)_{M,P} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,P} \quad (\text{II.6})$$

C'est la relation II.4 qui est utilisée par de très nombreux auteurs pour estimer ΔS_M (entropie magnétique) en effectuant des isothermes $M(H)$ à différentes températures et en intégrant numériquement $\partial M/\partial T$ [336]. Mais cette utilisation est critiquable. Premièrement, du point de vue mathématique, la relation II.4 n'est strictement valable que pour une expérience à pression constante et à champ constant c'est-à-dire pour des isochamps $M(T)$ (mesures à champ constant)¹⁷. Deuxièmement pour une transition du premier ordre (voir [335] et références) $\partial M/\partial T$ peut atteindre des valeurs relativement importantes, ce qui peut aboutir à une surestimation de ΔS_M . C'est la raison pour laquelle nous avons préféré utiliser la relation II.6 pour estimer la valeur de ΔS_M de nos couches. Cette relation connue sous le nom d'équation de Clausius-Clapeyron qui est reformulée par [294] :

$$\frac{\Delta S_M}{\Delta M} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T_{\text{Crit}}}\right) \quad (\text{II.7})$$

présente l'avantage d'estimer ΔS_M pour une valeur précise de la température (à l'occurrence à la température critique), mais présente l'inconvénient de ne pas fournir d'informations sur la variation de ΔS_M avec la température. Car elle n'est valable que pour la variation ΔM correspondant à T_{Crit} , comme le montre la relation II.6 (M et P constants). Aussi pour avoir une information sur cette variation, afin de comprendre les résultats des caractérisations structurales effectuées sur des couches de FeRh, nous utiliserons la relation II.4 en effectuant des isochamps $M(T)$ sur une large plage de champs et comparerons les valeurs obtenues avec celles issues de l'équation II.7 ainsi que celles de la littérature.

16. En notant ϕ un potentiel thermodynamique, α_i une variable extensive et β_i une variable intensive, il vient que : $\left(\frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \beta_j}\right)\right)_{j \neq i} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta_j} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \alpha_i}\right)\right)_{i \neq j}$

17. Cependant, ddu point de vue de la physique, il existe une équivalence entre isothermes $M(H)$ à différentes températures et isochamps $M(T)$ à différents champs.

II.C Résultats expérimentaux et discussions

Les échantillons de FeRh ont été préparés dans la même chambre de pulvérisation cathodique que les échantillons de FePt. Nous avons utilisé une seule cible de composition chimique équiatomique, de 1cm de diamètre et 3cm d'épaisseur. Comme dans le cas du FePt, le substrat utilisé est une plaque de Si recouverte d'une couche native d'oxyde puis d'une couche tampon de Ta de 100nm d'épaisseur. Tous les échantillons ont été déposés sans chauffage du substrat, on note cependant que la température réelle atteint environ 250°C sous l'effet du plasma ambiant, les épaisseurs typiques des échantillons obtenus sont de l'ordre de 5 μ m.

Dans cette partie, nous présentons les principaux résultats obtenus sur ce système FeRh, concernant les influences des divers traitements thermiques et de la concentration en Rh sur les propriétés magnétiques et structurales. En plus des modes de caractérisation mis en œuvre pour le système FePt, nous avons procédé à une caractérisation structurale calorimétrique pour suivre en instantané les processus thermiques qui s'opèrent lors de la transition entre les deux états. Pour ce faire, nous avons utilisé un calorimètre différentiel à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry). La présentation de ce dispositif ainsi que le traitement effectué sur les courbes obtenues, sont donnés en annexe [B.D](#).

II.C.1 Influences des traitements thermiques

Comme précédemment, nous avons utilisé aussi bien des recuits *ex-situ* dans un four que des recuits *in-situ* dans le magnétomètre à haute température pour suivre les modifications structurales et magnétiques lors de la transition. Nous nous sommes efforcés d'effectuer les mesures des différentes caractérisations simultanément sur les mêmes échantillons, afin de mieux suivre en instantané les différentes modifications s'opérant avec le traitement thermique, nous ne dissociions pas les résultats des caractérisations structurales et magnétiques.

II.C.1.a Effets des traitements thermiques sur l'équilibre de la phase α'

Cette étude a porté sur une série d'échantillons de composition très proches. La figure [II.6](#) présente les diffractogrammes obtenus après différents recuits sur un même échantillon contenant 51.9[at%] de Rh. Dans l'état brut de dépôt (*as-dep*) on observe la coexistence de raies caractéristiques de la phase γ (*fcc*) désordonnée avec un paramètre de maille de $a_\gamma = 3.779\text{\AA}$ et des raies de surstructure (voir § [II.A.2](#)) appartenant à la phase α' cubique simple ordonnée. La présence de raies de surstructure dans l'état *AsDep* est due au fait qu'au cours d'un dépôt effectué sans chauffage du substrat (dépôt dit à *froid*) la température du substrat atteint en moyenne 250°C et que cette température est suffisante pour commencer à former la phase α' ordonnée (nous verrons par la suite précisément pourquoi). Après un recuit à 300°C, l'unique présence des raies de la phase α' ordonnée

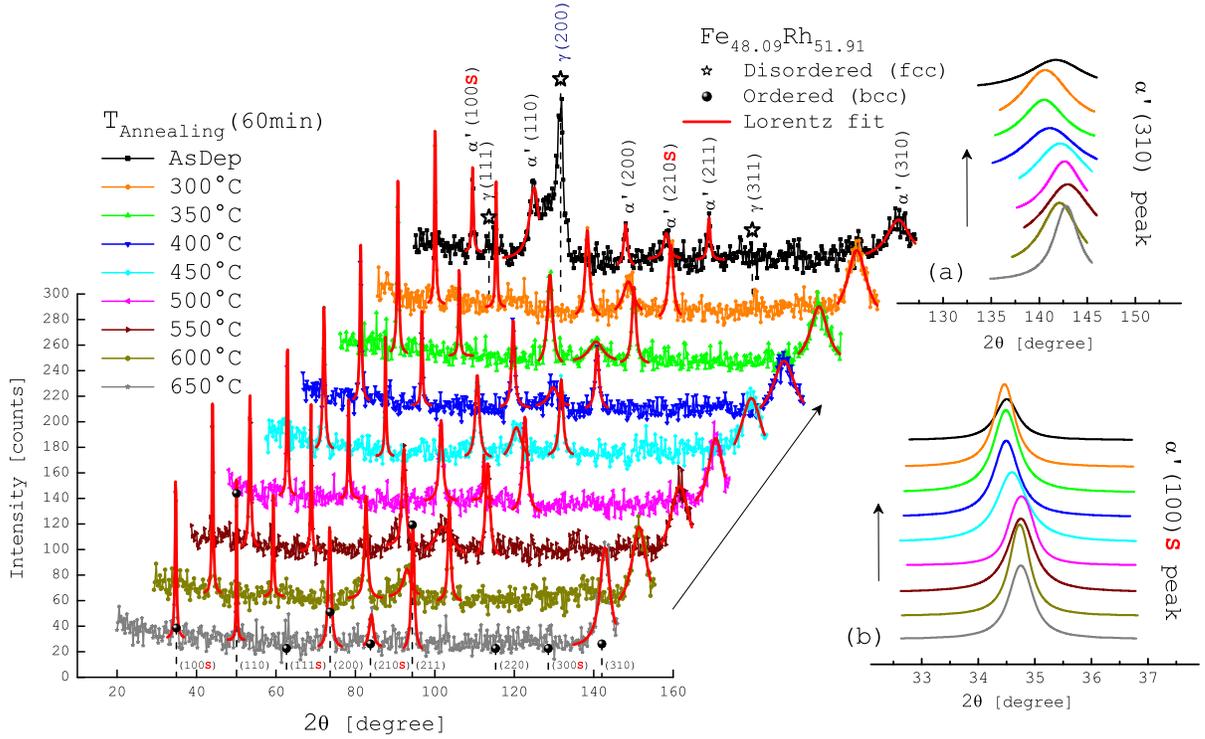
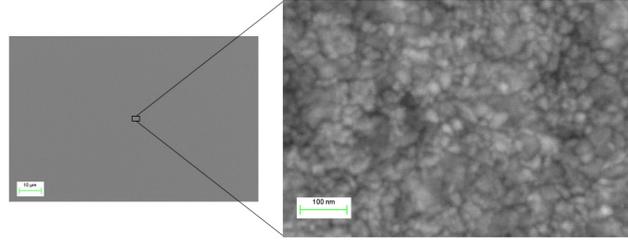


FIGURE II.6 – Diagrammes de diffraction pour différentes températures de recuits d’un échantillon de $3.3\mu\text{m}$ d’épaisseur comportant $51.9[at\%]$ de Rh. Dans l’état brut (*AsDep*) le pic observé appartient à la phase désordonnée $\gamma(fcc)$, les autres pics appartiennent à la phase ordonnée $\alpha'(bcc)$. (a)&(b) Évolution du fit des pics (310) et (100) avec le recuit.

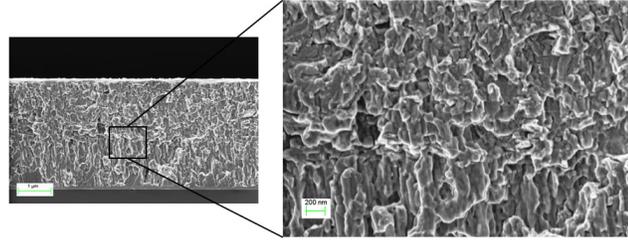
implique une très forte diminution de la proportion de la phase γ . Après recuit à des températures supérieures, les raies de diffraction s’affinent, témoignant de l’augmentation de la taille des grains. D’après Othani et Hatakeyama [310]¹⁸ la taille des grains est de 20nm dans l’état *AsDep* (phase γ) et elle augmente de 30nm à 400nm après un recuit à $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ lorsque la concentration en Rh passe de $54.0[at\%]$ à $45.4[at\%]$. Driel et al. [307]¹⁹ qui ont effectué une étude similaire, observent une taille moyenne de tailles de grains $\leq 10\text{nm}$ dans l’état *AsDep* qui passe à 80nm après un recuit de $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ pour une couche comportant $49.1[at\%]$ de Rh. Bien que l’augmentation de la taille des grains dépend de plusieurs paramètres, nos résultats sont plus proches de ceux de ces auteurs. Nous trouvons (en appliquant la relation de Scherrer) une taille de grains de l’ordre de $10 \pm 0.5\text{nm}$ pour la phase γ et de $27 \pm 4\text{nm}$ et $36 \pm 5\text{nm}$ respectivement après les recuits

18. Ces auteurs ont étudié des couches minces de $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ ($28.0 < x < 57.0$) de 20nm d’épaisseur, déposées sur un substrat de verre à 100°C .

19. Ces auteurs ont étudié des couches minces de $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ ($41.0 < x < 59.0$) de 100nm , déposées sur un substrat de quartz à la température ambiante ou à 520K .



(a) Vue en surface après un recuit de 300°C/1h (51.9[at%]Rh)



(b) Vue en section après un recuit de 600°C/1h (49.1[at%]Rh)

FIGURE II.7 – (b) Visualisations par microscope électronique de l'état de surface de l'échantillon après le recuit à 300°C/1h. (c) Vue en coupe pour un échantillon de composition différente comportant 49.1[at%]Rh après un recuit à 600°C/1h.

de 300°C/1h et de 600°C/1h pour la phase α' . Nous avons présenté sur la figure II.7(a) les images MEB de l'état de surface de l'échantillon après le recuit de 300°C/1h. Elles donnent une taille moyenne de grains de l'ordre de 20nm, en assez bon accord avec celle déterminée sur le diagramme de diffraction correspondant. Nous avons nous aussi étudié une couche comportant 49.1[at%] de Rh, à titre de comparaison, nous présentons également sur la figure II.7(b) l'image MEB de la tranche de cet échantillon après un recuit de 600°C/1h. On observe sur cette image des structures en grains colonnaires et équiaxes de taille moyenne de l'ordre de 100nm. Nous reviendrons plus en détail sur les propriétés magnétiques et structurales de cet échantillon. Dans la discussion qui suit, nous examinons les variations de propriétés magnétiques caractéristiques obtenues après des recuits successifs à différentes températures. Nous désignons par $\Delta M_{T_1 \rightarrow T_2}^{T_m}$, $\Delta T_{T_1 \rightarrow T_2}$ et $\Delta \ell_{T_1 \rightarrow T_2}$ les variations, entre les traitements thermiques T_1 et T_2 , de l'aimantation mesurée à la température T_m , de la température de transition et de la largeur de l'hystérésis thermique²⁰. Sur la figure II.8 sont reportés les résultats des cycles d'aimantation, effectués en parallèle avec les mesures de diffraction. Dans l'état *AsDep* (courbe noire) la transition est déjà présente avec un hystérésis thermique qui s'étale sur 83K. Avec le recuit, on commence par observer des augmentations

20. La température critique est définie comme étant le maximum de la lorentzienne de la dérivée de la variation de l'aimantation. La largeur de l'hystérésis thermique est déterminée par la différence entre les températures critiques au chauffage et au refroidissement

II.C. Résultats expérimentaux et discussions

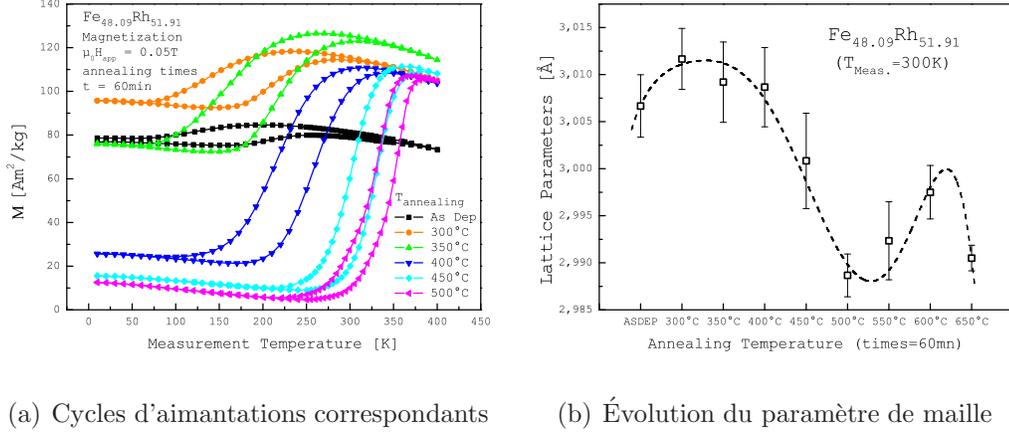
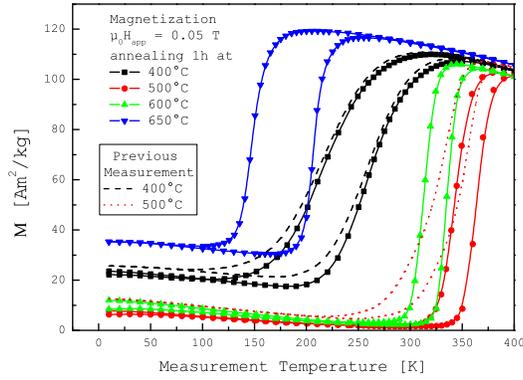
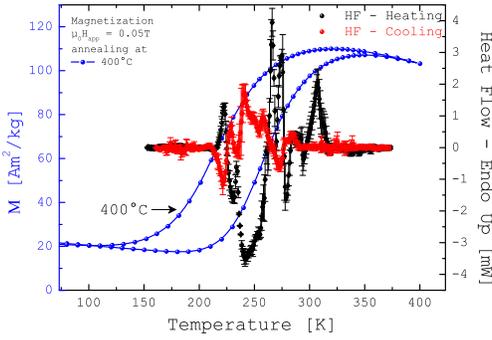


FIGURE II.8 – (a) Cycles d’aimantations pour les différents recuits en fonction de la température de mesure obtenus pour un champ appliqué de 0.05T. (b) Évolution du paramètre de maille déduite des mesures de diffraction pour les différentes températures.

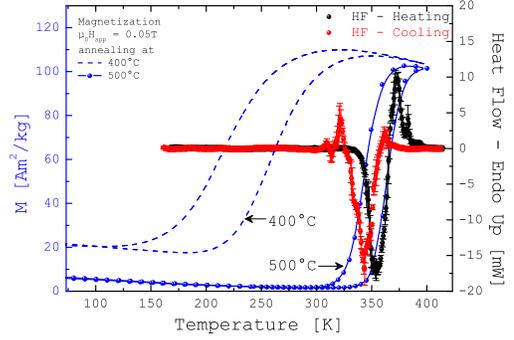
de l’aimantation à basses et à hautes températures ($\Delta M_{ASD \rightarrow 300^\circ C}^{10K} = +20\%$ et $\Delta M_{ASD \rightarrow 300^\circ C}^{400K} = +30\%$) qui témoignent de l’augmentation de la proportion de la phase α' avec une légère réduction de l’inhomogénéité de l’échantillon. Pour les recuits supérieures, on observe une diminution progressive de l’aimantation à basses températures et une augmentation de la température de transition AFM \leftrightarrow FM, avec $\Delta M_{350^\circ C \rightarrow 400^\circ C}^{10K} = -60\%$ et $\Delta T_{400^\circ C \rightarrow 450^\circ C} = +27\%$. Ces effets peuvent être naturellement attribués à une amélioration de l’ordre structural dans la phase α' , favorisant l’ordre AFM. La largeur de l’hystérésis thermique diminue également, avec $\Delta \ell_{400^\circ C \rightarrow 450^\circ C} = -33\%$. S’il paraît évident que l’existence de cet hystérésis est liée à la nature de la transition AFM \leftrightarrow FM (nous verrons explicitement quelle est son origine), il est moins évident de comprendre le pourquoi de sa variation. Pour certains auteurs, cette variation de la largeur de l’hystérésis est liée à des imperfections cristallines résiduelles [337]. Pour d’autres auteurs, cette variation est liée à l’amélioration de l’homogénéité de l’échantillon avec le recuit. Nous verrons dans l’analyse qui suit l’interprétation que nous donnons de cette variation. En complément de ces mesures magnétiques, nous avons déterminé les paramètres de maille cristallographiques par diffraction X. L’évolution de ce paramètre en fonction de la température de recuit, présentée sur la figure II.8(b), montre un caractère oscillatoire qui est une conséquence de la variation des positions des pics de Bragg avec l’augmentation de la température de recuit (FIG. II.6(a) & II.6(b)). Cette oscillation présente un minimum après le recuit à 500°C. Les mesures SQuID s’étant justement arrêtées à cette température de recuit, nous avons de nouveau refait la même étude sur un échantillon a priori identique, en commençant le recuit à 400°C et en faisant suivre cette fois les mesures SQuID par des mesures DSC. Sur la figure II.9(a) sont présentés les cycles d’aimantation obtenus. Nous avons également



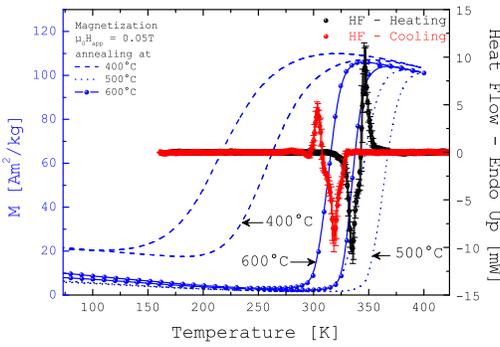
(a) Évolutions de la transition avec T_{recuit}



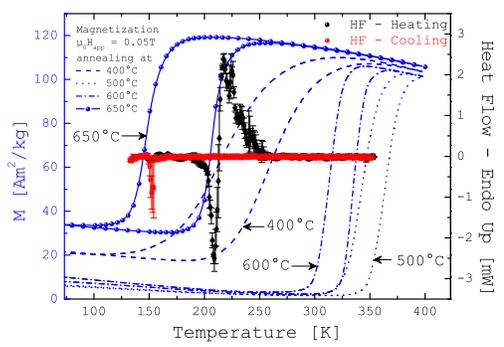
(b) M(T) vs HF(T) recuit 400°C



(c) M(T) vs HF(T) recuit 500°C



(d) M(T) vs HF(T) recuit 600°C



(e) M(T) vs HF(T) recuit 650°C

FIGURE II.9 – (a) Déplacement observé de la température de transition avec la températures de recuit pour un champ de 0.05T. (b),(c),(d) et (e) Résultats de mesures DSC effectuées en parallèle pour une vitesse de balayage de 50°C/min (HF : Flux de chaleur).

reporté sur cette figure les deux cycles obtenus après les recuits à 400°C et à 500°C de la mesure précédente. Entre les deux mesures on observe une légère différence après recuit à 400°C. L'unique différence de procédure entre les deux séries de traitements thermiques est l'absence de recuit intermédiaire au cours du deuxième traitement. Ce qui illustre l'importance de la manière dont s'effectue les traitements thermiques sur les propriétés du système FeRh. De manière surprenante, on observe que le recuit provoque une diminution de la température de transition ($\Delta\Gamma_{500^\circ C \rightarrow 600^\circ C} = -8\%$), accompagnée d'une transition AFM \leftrightarrow FM plus abrupte avec $\Delta\ell_{500^\circ C \rightarrow 600^\circ C} = +1\%$. Ces différences entre les cycles de mesures sont encore beaucoup plus marquées après le recuit à 650°C, où l'on observe une diminution de -38% de la température de transition qui passe des hautes températures aux basses températures avec $\Delta M_{600^\circ C \rightarrow 650^\circ C}^{10K} = +76\%$ et $\Delta\ell_{600^\circ C \rightarrow 650^\circ C} = +63\%$ et une légère augmentation de l'état FM ($\Delta M_{600^\circ C \rightarrow 650^\circ C}^{400K} = +4\%$). Avant d'interpréter ces résultats, décrivons les résultats DSC²¹ effectués en parallèle.

TABLE II.2 – Résumé des variations relatives entre les recuits T_{r1} et T_{r2} de l'aimantation à la température de mesure T_m (ΔM^{T_m}), de la température de transition ($\Delta\Gamma$), de la largeur de l'hystérésis thermique ($\Delta\ell$) et du flux de chaleur échangé (ΔHF). Les signes (+) et (-) désignent respectivement une augmentation et une diminution de ces variations.

$T_{r1} \rightarrow T_{r2}$	ΔM^{10K}	ΔM^{400K}	$\Delta\Gamma$	$\Delta\ell$	ΔHF
400°C \rightarrow 500°C	-73%	-2%	+29%	-50%	+72%
500°C \rightarrow 600°C	+27%	+0.3%	-8%	+1%	-29%
600°C \rightarrow 650°C	+76%	+4%	-38%	+63%	-74%

Après le recuit à 400°C (FIG. II.9(b)), les mesures DSC au chauffage et au refroidissement présentent un caractère chaotique avec une succession désordonnée²² de réactions. Cet effet peut être attribué à l'inhomogénéité de l'échantillon. Après le recuit à 500°C, on observe distinctement une réaction exothermique suivie d'une réaction endothermique avec une asymétrie en amplitude entre les deux réactions. Cette asymétrie disparaît aux deux recuits suivants, recuits entre lesquels on observe une amélioration du caractère abrupt du passage des réactions exothermique \rightarrow endothermique après le recuit à 650°C. Ensuite on observe que l'amplitude de variation du flux de chaleur échangé avec le système varie entre les différents recuits (différences d'échelle). Cette variation, notée $\Delta HF_{T1 \rightarrow T2}$ est comparé dans le tableau II.2 aux variations relatives : de la température de transition, de la largeur de l'hystérésis thermique et de l'aimantation à basses (AFM) et

21. La manière dont est obtenue ces courbes est présentée en annexe B.D

22. Cependant non aléatoire, car on observe une parfaite reproductibilité des réactions.

hautes températures (FM). Entre deux recuits donnés, une augmentation ou une diminution de l'aimantation à basse température se traduit par une diminution ou une augmentation du flux de chaleur échangé avec le système, c'est-à-dire que :

$$\Delta M_{T_1 \rightarrow T_2}^{10K} = -\Delta HF_{T_1 \rightarrow T_2} \quad (\text{II.8})$$

Or l'amplitude de la chaleur échangée lors d'une réaction (DSC) est directement proportionnelle à la quantité de matière ayant participé à cette réaction. La relation II.8 implique donc que l'augmentation de l'aimantation à basse température avec le recuit est directement proportionnelle à une proportion de phase qui ne participe pas à la réaction AFM \leftrightarrow FM. Ce résultat quelque peu intuitif nous interroge davantage sur le pourquoi de telles modifications après les recuits successifs sur un même échantillon. Pour répondre à cette question, nous faisons appel aux résultats expérimentaux obtenus par Ohtani et Hatakeyama [310]. Ceux-ci observent un déplacement des contrastes chimiques (contraste de composition) sur une couche de Fe_{51.9}Rh_{48.1} (de 200nm), entre l'état *AsDep*, l'état après un recuit à 300°C/4h et l'état après un recuit à 600°C/4h, témoignant par là que le recuit agit sur la distribution stoechiométrique de l'échantillon. Ils identifient trois composantes du spectre Mössbauer du Fe après un recuit à 600°C/4h. Une première composante d'atomes de Fe ne possédant pas de proches voisins de Fe (correspondant à l'ordre parfait), une deuxième composante d'atomes de Fe qui possèdent huit proches voisins de Fe (similaires au Fe pur) et une troisième composante d'atomes de Fe qui est intermédiaire entre les deux autres (correspondant à un état désordonné). Ils soulignent que la deuxième composante est à l'origine de la phase ferromagnétique qu'ils observent à basse température. Nous pensons que les recuits successifs, sur le même échantillon, ont provoqué une variation de la proportion de cette deuxième composante du Fe. Et que, c'est cette variation qui est à l'origine des importantes modifications observées au niveau des propriétés magnétiques. Ceci est en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux obtenus respectivement par Khan et al. [319] et Chaboy et al. [322], sur l'apparition d'un moment magnétique à basse température lorsqu'un atome de Rh est substitué par un atome de Fe.

Pour ce qui est de la variation de la largeur de l'hystérésis, les -50% observés entre les recuits de 400°C et 500°C peuvent effectivement être reliés à la diminution de l'inhomogénéité de l'échantillon. Mais cet effet n'explique pas l'augmentation de +63% de la largeur de l'hystérésis après le recuit à 650°C (courbe bleue sur la figure II.9(a)). Nous pensons simplement que la largeur d'hysteresis est fonction de l'activation thermique²³, différente selon que la transition AFM \leftrightarrow FM s'effectue à haute ou à basse température. Cette interprétation est en accord avec l'observation de nombreux résultats à l'exemple de ceux de Kouvel [294], où l'on remarque que l'hystérésis thermique diminue lorsque la température de transition augmente dans des échantillons homogènes présentant des transitions abruptes.

23. Franchissement de la barrière d'énergie(FIG. II.18) par fluctuations thermiques. Plus une transition se trouve à une basse température moins l'effet de l'activation thermique est importante et donc plus la largeur de l'hystérésis doit augmenter en conséquence.

II.C.1.b Analyse des modifications des propriétés magnétiques avec le traitement thermique en temps réel

Pour une compréhension plus quantitative des effets des recuits, nous avons exploité les mesures à hautes températures pour suivre en instantané l'évolution des propriétés magnétiques du système depuis la phase γ . Chao et al. [305] ont montré qu'il est possible de maintenir la phase γ à température ambiante par trempe rapide depuis l'état liquide à l'exception de la plage de composition comprise entre 40[at%] et 60[at%] de Rh. Cependant, la phase *fcc* est favorisée dans les couches minces par la restriction imposée par le substrat sur la transformation martensitique $\gamma \rightarrow \alpha'$ qui ne s'accomplit pas complètement dans ce cas [310].

Lommel et Kouvel [338] ont aussi étudié les évolutions des propriétés magnétiques par recuits *in-situ* depuis la phase γ sur un échantillon massif (réduit en limaille) comportant 51[at%] de Rh, leur résultat est présenté sur la figure II.10. La variation brusque de l'aimantation observée au premier cyclage (à 510K) correspond à la transformation $\gamma(\text{fcc}) \rightarrow \alpha'(\text{bcc})$ ²⁴ Nous avons effectué une étude similaire sur deux échantillons de composition très proche, les résultats obtenus sont résumés sur la figure II.11. Dans le cas d'un échantillon comportant 52[at%] de Rh, on observe dans l'état *AsDep* une aimantation non nulle mais faible et cela pour la raison (déjà évoquée) d'une température de dépôt à *froid* supérieure à la température de transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$. Aux cyclages suivants on observe une forte modification de l'aimantation avec une transition devenant de plus en plus abrupte. En effectuant un zoom sur le premier cycle, on observe une inflexion des points de mesure à une température de $\sim 390\text{K}$. En reportant la courbe de Lommel et Kouvel, on observe la même variation dans le sens opposé avec une inflexion se trouvant exactement à la même température. Ces auteurs attribuent cette légère dépendance de l'aimantation avec la température juste avant la transition martensitique à la présence de résidus de phase α' non transformée. La coïncidence (flèches) de ce point d'inflexion avec la température à laquelle sature l'état FM du cyclage suivant semble accréditer la thèse d'une origine liée à la phase α' . Cependant l'inversion du sens de variation de part et d'autre du point d'inflexion par rapport à celle observée sur la courbe de Loumel est en désaccord avec cette interprétation. Bien que cette correspondance en température soit troublante, nous associons ce phénomène à un défaut qui est inhérent à la mesure. Car le même comportement a aussi été observé sur le système FePt (FIG. I.84 & I.48(c)).

Pour l'échantillon comportant 51.7[at%] de Rh, la proportion de phase α' est plus importante, comme le montre les diagrammes de diffraction dans l'état *As-Dep* dans les deux cas, où l'on observe des pics de surstructure plus développés dans ce cas. D'où l'aimantation plus importante observée au premier cyclage en température de cette échantillon (FIG. II.11(d)). Les valeurs des paramètres de maille ainsi que de la taille des grains dans la phase γ déduites des diagrammes de diffraction sont résumées sur le tableau II.3.

24. Miyajima et Yuasa [339] l'observent à 480K et Driel et al. [307] l'observent à 550K.

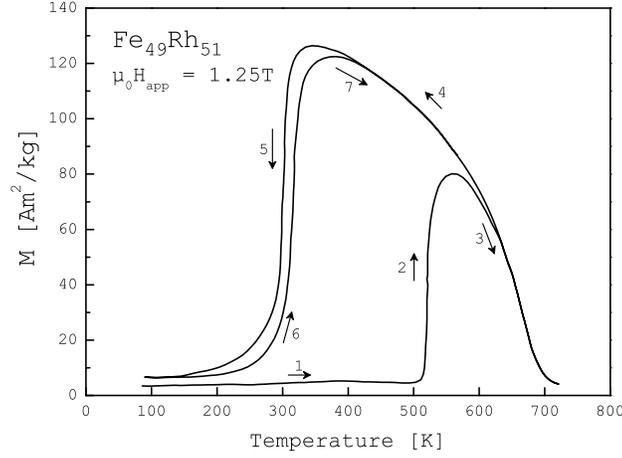


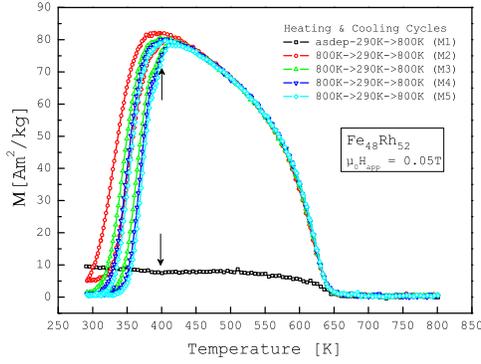
FIGURE II.10 – Processus d'aimantation avec la température de mesure (parcours désigné par les flèches) depuis la phase γ sous un champ de 1.25T d'après les mesures de Lommel et Kouvel [338] sur un échantillon massif (après réduction en limailles) comportant 51[at%] de Rh et ayant subit une trempe rapide après un recuit sous vide à 975°C/48H.

TABLE II.3 – Propriétés structurales de la phase γ déduites des diagrammes de diffraction, pour des concentrations en Rh de 51.7[at%] et 52[at%].

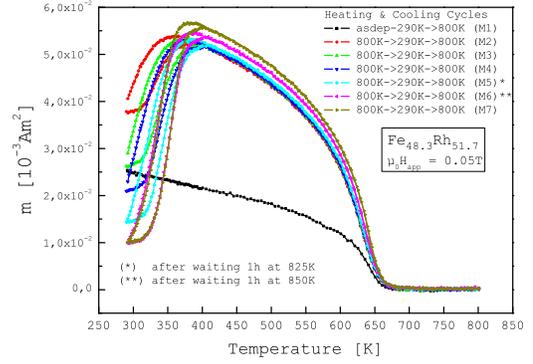
Conc[Rh]	paramètre de maille (γ)	taille des grains
51.7[at%]	3.775Å	10 ± 1nm
52[at%]	3.772Å	9 ± 2nm

Aux cyclages suivants, des comportements très différents du cas précédent sont observés avec une transformation $FM \rightleftharpoons AFM$ qui s'établit beaucoup plus lentement pour les mêmes cycles en température. Au cyclage M6 (effectué après une attente d'une heure à 825K) on observe que $\Delta M_{M5 \rightarrow M6}^{300K} = -13\%$ et $\Delta M_{M5 \rightarrow M6}^{400K} = +3\%$ et au cyclage M7 (effectué après une attente d'une heure à 850K) on observe que $\Delta M_{M6 \rightarrow M7}^{300K} = 0\%$ et $\Delta M_{M6 \rightarrow M7}^{400K} = +4\%$. L'aimantation de l'état AFM semble être fixée entre le 6^e et le 7^e cyclage alors que celle de l'état FM augmente encore. Qualitativement, nous attribuons cet effet au fait que le moment des atomes de Fe dépend de leur environnement, comme en témoignent par exemple les mesures d'effet Mössbauer évoquées plus haut (page 155), et que cet environnement dépend bien sûr des conditions de recuits

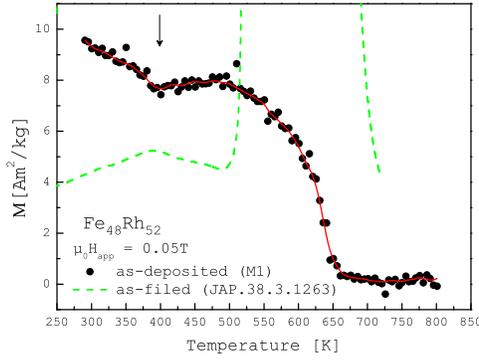
II.C. Résultats expérimentaux et discussions



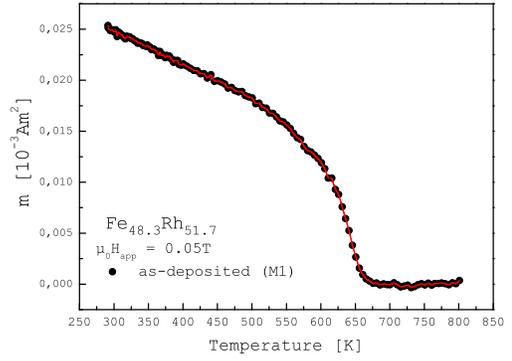
(a) Cyclages pour une couche de 52%Rh



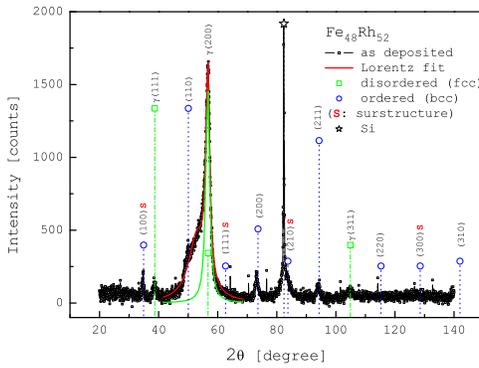
(b) Cyclages pour une couche de 51.7%Rh



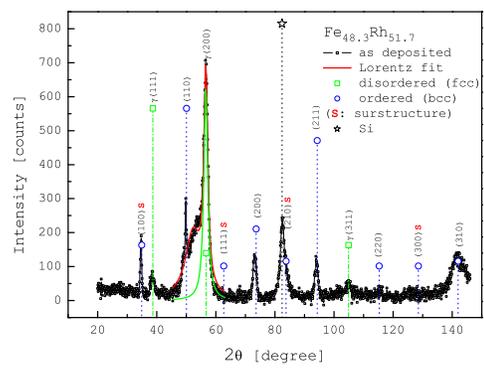
(c) 1^{er} cycle de la couche de 52%Rh



(d) 1^{er} cycle de la couche de 51.7%Rh



(e) DRX pour la couche de 52%Rh



(f) DRX pour la couche de 51.7%Rh

FIGURE II.11 – (a) et (b) Mesures par cyclages progressifs de la température de mesure sous 0.05T. (c) et (d) Zoom sur les 1^{er} cyclages et comparaison avec les résultats de Lommel [338]. (e) et (f) Diffractogrammes dans l'état brut des deux échantillons.

II.C.2 Influences de la concentration en Rh

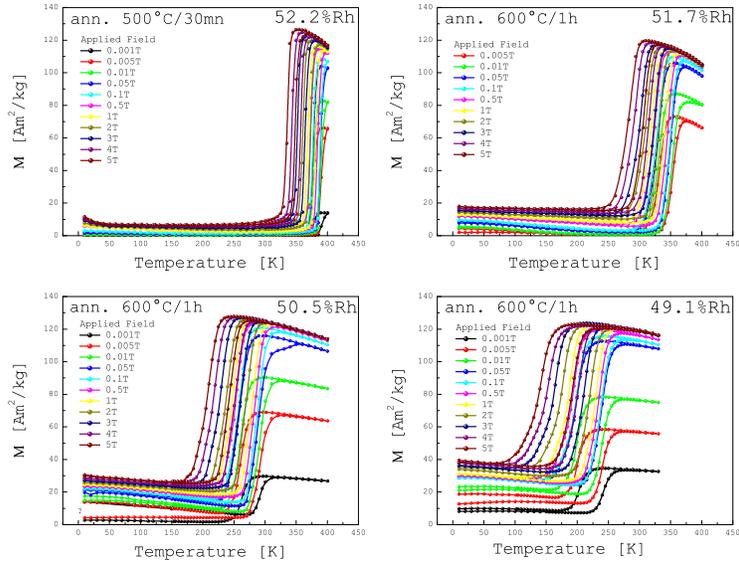
L'objectif de cette partie est d'étudier plus précisément l'influence de la concentration en Rh sur les propriétés magnétiques et structurales des alliages FeRh. Cette étude a porté sur quatre échantillons contenant 52.2[at%], 51.7[at%], 50.5[at%] et 49.1[at%] de Rh. Le premier des quatre a été recuit à 500°/30min, les trois autres ont été recuits à 600°/1h. Sur la figure II.12 sont présentées les évolutions des cycles d'aimantation avec la température de ces quatre échantillons en fonction du champ appliqué. Nous présentons également sur cette figure les *diagrammes* de phases déduits de ces mesures (températures critiques au chauffage et au refroidissement en fonction du champ appliqué) ainsi que les évolutions des largeurs des hystérésis thermiques. Ces résultats montrent que la diminution de la concentration en Rh, sur une faible plage de composition, provoque une diminution de la température de transition, une augmentation de l'aimantation à basse température et une augmentation de la largeur de l'hystérésis thermique. Ces observations vont à l'encontre de plusieurs idées reçues. Selon Driel et al. [307], la température critique ne dépend pas de la concentration sur une plage de concentration allant de 50[at%] à 55[at%] de Rh. Or les résultats de la figure II.12(a) montrent que deux échantillons qui ont subi des traitements thermiques identiques et qui appartiennent à cette plage de composition, avec un écart en composition de 2.3%, possèdent des températures de transition qui présentent un écart de $\sim 18\%$.

Dans la gamme de champ magnétique étudiée, la température critique de transition AFM \rightleftharpoons FM (T_{Crit}) varie linéairement²⁵ avec le champ appliqué (H_{app}). Maat et al. [267] observent aussi une dépendance linéaire entre T_{Crit} et H_{app} avec une pente constante au chauffage et au refroidissement de $\sim -8\text{K}/\text{T}$. Sur les figures II.12(b) et II.12(e), on observe que la valeur de cette pente dépend de la composition, de plus elle présente une différence au chauffage et au refroidissement, différence qui augmente avec la diminution de la concentration en Rh. Toujours selon Maat et al. [267], qui ont effectué des mesures sur des couches épitaxiales de 110nm qui comportent 51[at%] de Rh, la largeur de l'hystérésis thermique a une valeur constante de $\sim 11\text{K}$ qui est indépendante du champ appliqué. Ceci va à l'encontre de notre hypothèse de l'effet de l'activation thermique sur cette largeur (voir page 156 & 168). Or on observe sur la figure II.13(a) que l'hystérésis thermique à la transition dans les deux échantillons de concentrations extrêmes passe de 11.4K à 13.6K pour 52.2[at%] et de 40K à 50.5K pour 49.1[at%]. Ce qui au contraire est en accord avec l'hypothèse de la corrélation entre l'activation thermique et la largeur de l'hysteresis thermique.

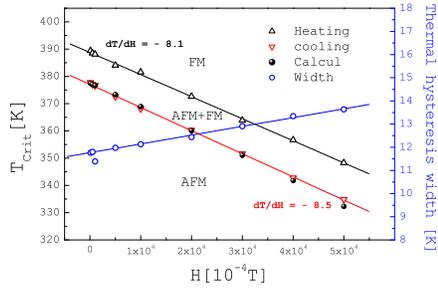
Les évolutions de l'aimantation à basses températures (FIG. II.13(b)) présentent également le même comportement avec le champ appliqué, à savoir une valeur qui est d'autant plus importante que la concentration en Rh est faible. Avec l'observation de la corrélation de cette aimantation à basse température avec

25. Cependant les mesures en champs pulsés effectuées par Mc Kinnon et al. [298] et par Ponomarev [334] ont montré que T_{Crit} varie de manière quadratique avec le champ.

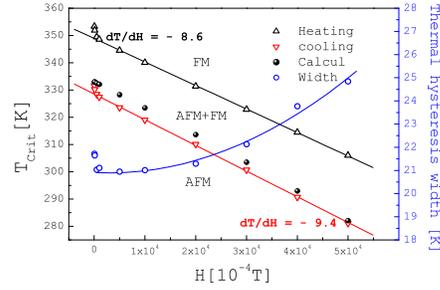
II.C. Résultats expérimentaux et discussions



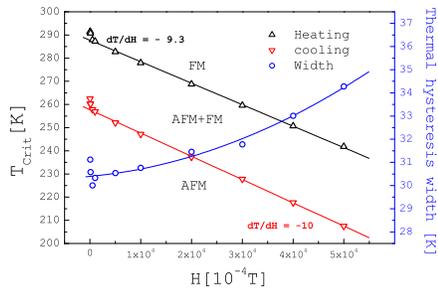
(a) Évolutions des cycles d'aimantation pour différents champs



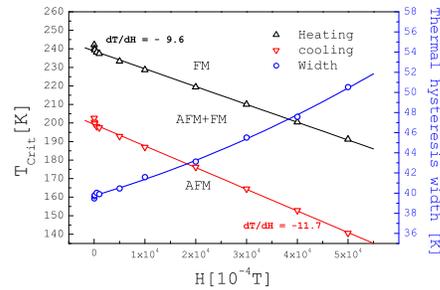
(b) $T_{crit}(H)$ et $\Delta\ell$ pour 52.2% de Rh



(c) $T_{crit}(H)$ et $\Delta\ell$ pour 51.7% de Rh



(d) $T_{crit}(H)$ et $\Delta\ell$ pour 50.5% de Rh



(e) $T_{crit}(H)$ et $\Delta\ell$ pour 49.1% de Rh

FIGURE II.12 – (a) Cycles $M(T)$ en fonction du champ. (b, c, d et e) Détermination des diagrammes de phases (T_{crit}, H) et de la largeur des hystérésis thermiques ($\Delta\ell$).

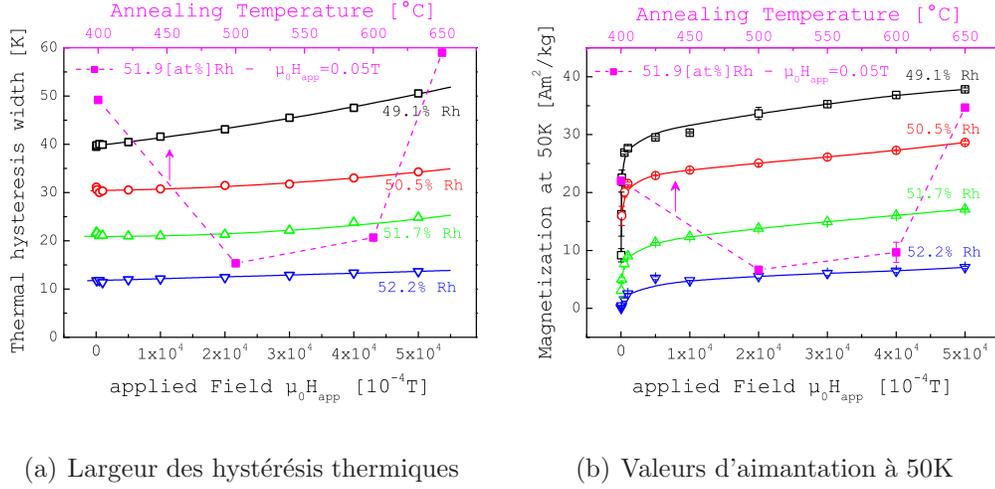


FIGURE II.13 – Variations de la largeur de l'hystérésis thermique ($\delta\ell$) et de l'aimantation à basse température (δM^{50K}) pour les différentes concentrations en Rh. En pointillé sont tracées les variations de $\delta\ell$ et de δM^{50K} observées au paragraphe précédent (FIG. II.9(a)).

une partie de l'échantillon qui ne participe pas à l'état AFM (voir page 156), ces résultats montrent que la phase qui est associée à cette aimantation à basse température augmente avec la diminution de la concentration en Rh. À titre de comparaison nous avons également reportés sur la figure II.13 les variations de la largeur de l'hystérésis thermique et de l'aimantation à basse température observées au paragraphe précédent lors de l'augmentation de la température de recuit sur le même échantillon. Les résultats obtenus confortent l'hypothèse que les modifications observées sur la figure II.9 sont liées à une fluctuation de composition.

La figure II.14 présente les résultats obtenus par mesures DSC sur les quatre échantillons étudiés. Ces mesures effectuées à différentes vitesses de balayages, montrent que pour la couche plus riche en Rh (FIG. II.14(a)), la transition à haute température présente une asymétrie prononcée du côté des réactions endothermiques, alors que pour la couche légèrement plus riche en Fe (FIG. II.14(d)), la transition (à basse température) présente au contraire une asymétrie prononcée du côté des réactions exothermiques. Et pour la couche de composition approximativement équiatomique (FIG. II.14(c)), la transition (aux alentours de la température ambiante) est presque symétrique. Nous attribuons ces comportements à l'influence du degré d'ordre chimique sur le degré d'ordre magnétique des deux états au moment de la transition. En effet, à la manière du franchissement de l'énergie de barrière lors du retournement de l'aimantation au champ coercitif d'un matériau magnétique dur, le passage d'une configuration ordonnée anti-parallèle (AFM) à une configuration ordonnée parallèle (FM) s'accompagne d'un maximum de désordre magnétique. Ainsi, que la transition soit observée en température croissante, de l'état AFM à l'état FM ou en température décroissante de l'état FM à

II.C. Résultats expérimentaux et discussions

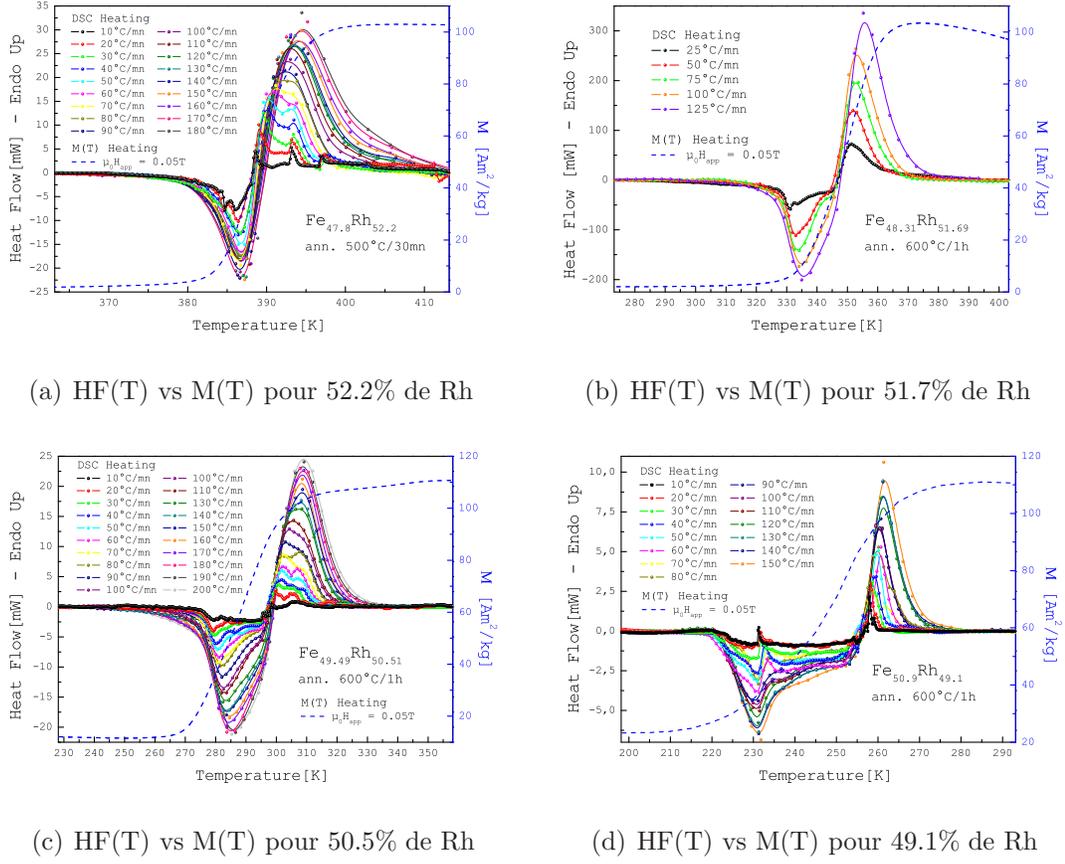


FIGURE II.14 – Variations du flux de chaleur (HF) avec la température pour différentes vitesses de balayage, pour les concentrations de (a) 52.2%, (b) 51.7%, (c) 50.5% et (d) 49.1% de Rh, et comparaison avec l'évolution de l'aimantation pour un champ de 0.05T.

l'état AFM, le système passe par un maximum d'entropie entre les deux états. À ce maximum d'entropie correspond une température critique (T_{cr}^{tr}) de part et d'autre de laquelle l'échantillon subit une différence de variation thermique, avec le passage d'une phase de refroidissement (augmentation de l'entropie) à une phase d'échauffement (diminution de l'entropie) (voir § II.D.2), en accord avec les réactions exothermiques et endothermiques observées sur le système. Réactions qui sont directement proportionnelles à la variation d'enthalpie de l'échantillon à la transition. Car la mesure étant effectuée à pression constante, la variation d'enthalpie $d\dot{H}$ est égale à la quantité de chaleur δQ échangée avec le système ; qui d'après le deuxième principe est donnée par $\delta Q = TdS$, c'est-à-dire qu'une augmentation d'entropie s'accompagne par une augmentation d'enthalpie. C'est la raison pour laquelle nous pensons que les asymétries observées viennent du fait que la valeur de T_{cr}^{tr} dépend du degré d'ordre chimique. En effet, en notant S_{ref}^{stat} et S_{min}^{stat} les valeurs d'entropie de référence et minimale des deux états (la valeur de référence

correspondant au cas équiatomique), on peut remarquer que :

- Dans le cas d'une couche légèrement plus riche en Fe : L'augmentation du nombre d'atomes de Fe en anti-sites entraine une augmentation du désordre magnétique de l'état AFM et une diminution du désordre magnétique de l'état FM, c'est-à-dire que $S_{min}^{AFM} > S_{ref}^{AFM}$ et $S_{min}^{FM} < S_{ref}^{FM}$. Par conséquent, l'asymétrie prononcée du coté des réactions exothermiques est liée à la plus grande valeur d'entropie dans l'état AFM (par rapport à la référence).
- Dans le cas où la couche est légèrement plus riche en Rh : On a d'une part une diminution du désordre magnétique dans l'état AFM (du fait de la diminution du nombre d'atomes de Fe en anti-sites) et d'autre part une augmentation du désordre magnétique dans l'état FM (du fait de l'augmentation du nombre d'atomes de Rh en anti-sites), c'est-à-dire que $S_{min}^{AFM} < S_{ref}^{AFM}$ et $S_{min}^{FM} > S_{ref}^{FM}$. Par conséquent, l'asymétrie prononcée du coté des réactions endothermiques est liée à la plus grande valeur d'entropie dans l'état FM.

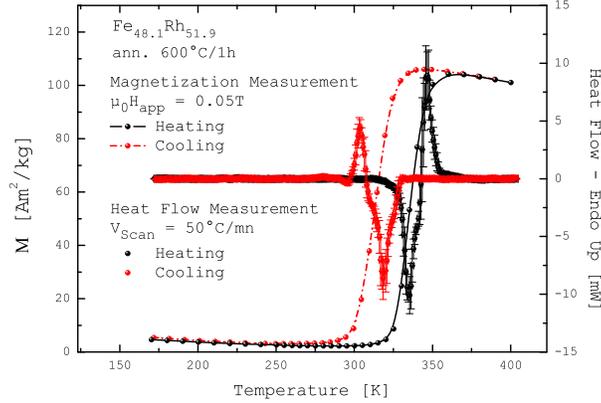


FIGURE II.15 – Comparaison entre les résultats de caractérisation magnétique et calorimétrique obtenus l'échantillon comportant 51.9[at%] de Rh après un recuit à 600°C/1h.

Dans tous les cas de figure, l'inégalité $S_{ref}^{AFM} < S_{ref}^{FM}$ reste toujours vraie et vient du fait que la température de Curie de la phase ferromagnétique est plus faible que la température de Néel de la phase antiferromagnétique. C'est cette inégalité qui est à l'origine des différences en amplitudes sur le *HeatFlow* entre les mesures au chauffage et au refroidissement (FIG. II.15). Car dans le cas du chauffage (resp. refroidissement) on part d'un état de plus faible (resp. de plus forte) entropie vers un état de plus forte (de plus faible) entropie. On s'aperçoit donc que le raisonnement utilisé pour expliquer l'asymétrie observée dans le cas où l'échantillon est légèrement plus riche en Fe (S_{min}^{AFM} plus élevée et S_{min}^{FM} plus basse) s'applique aussi pour expliquer l'asymétrie observée sur la figure II.15 au cours du cycle de refroidissement (S_{min}^{FM} plus élevée et S_{min}^{AFM} plus basse).

Sur la figure II.16 sont résumés les résultats des trois types de caractérisations effectuées sur les deux échantillons de compositions extrêmes, à savoir ceux comportant 49.1 et 52.2[at%] de Rh. Le diffractogramme obtenu sur la couche riche en

II.C. Résultats expérimentaux et discussions

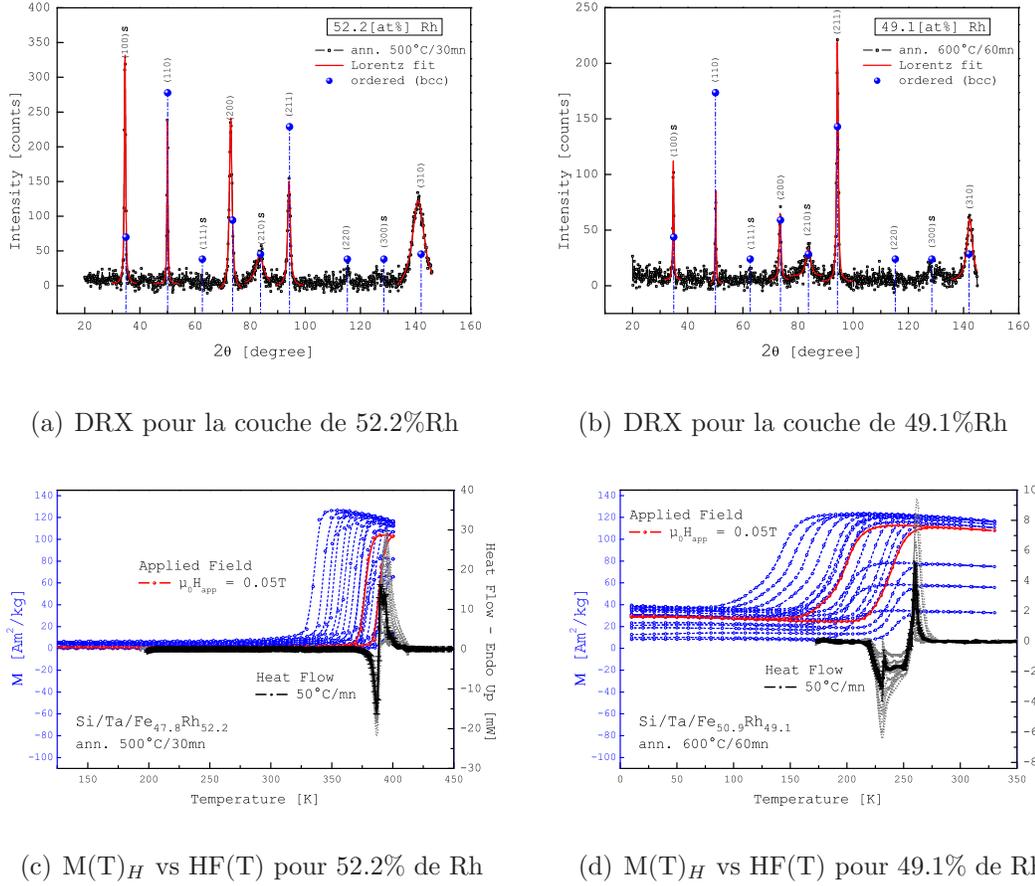
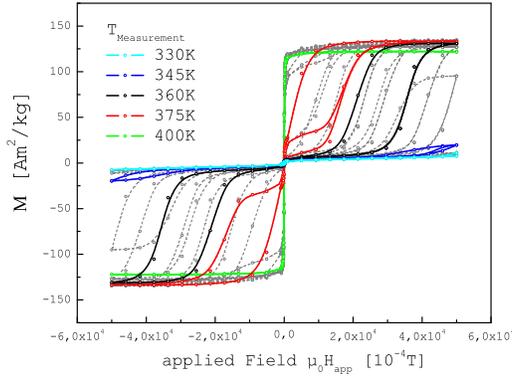
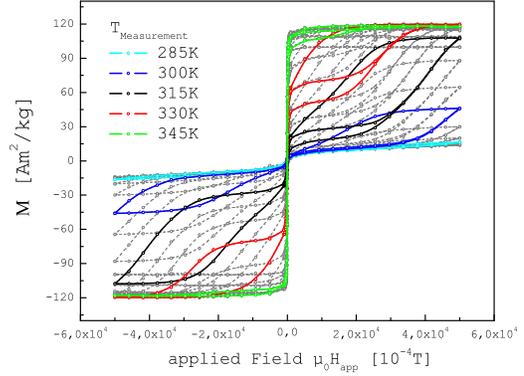


FIGURE II.16 – Comparaison des diagrammes de diffraction X, des cycles d’aimantation avec la température à différents champs et des cycles DSC à différentes vitesses de balayage, dans le cas (a)&(c) de la couche comportant 52.2[at%]Rh après un recuit à 500°C/30min et dans le cas (b)(d) de la couche comportant 49.1[at%]Rh après un recuit à 600°C/1h.

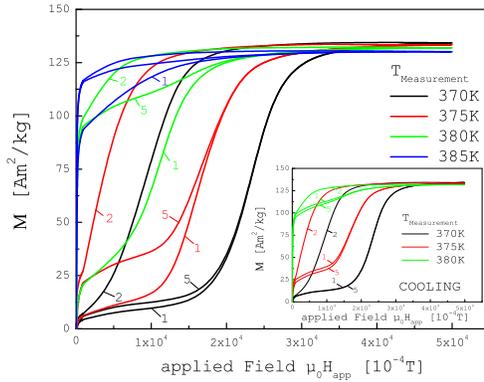
Rh (FIG. II.16(a)) présente des pics de diffraction décalés vers la gauche par rapport aux pics de références et sont relativement plus larges que ceux observés sur le diagramme de diffraction de l’échantillon plus riche en Fe (FIG. II.16(b)). Ces deux diagrammes révèlent aussi des différences d’intensités relatives, notamment entre la raie de surstructure (100) et la raie fondamentale (211). Les paramètres de mailles et les tailles des grains, déduits de ces diagrammes, sont respectivement de $3.003 \pm 7 \text{ \AA}$ et $27 \pm 8 \text{ nm}$ pour la couche comportant 52.2[at%] de Rh et de $2.992 \pm 4 \text{ \AA}$ et $38 \pm 6 \text{ nm}$ pour la couche comportant 49.1[at%] de Rh. Nous pensons que ces différences et plus particulièrement celles relatives au volume de la maille sont à l’origine des différences des propriétés structurales et magnétiques observées sous l’action de la température ou du champ (FIG. II.16(c) et II.16(d)), en accord avec les nombreux résultats de calculs *ab-initio* effectués sur ce système.



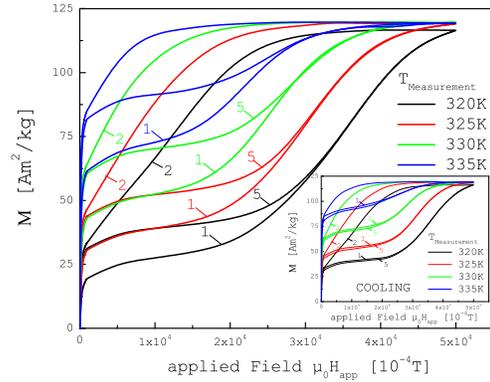
(a) $M(H)_T$ pour la couche de 52.2%Rh



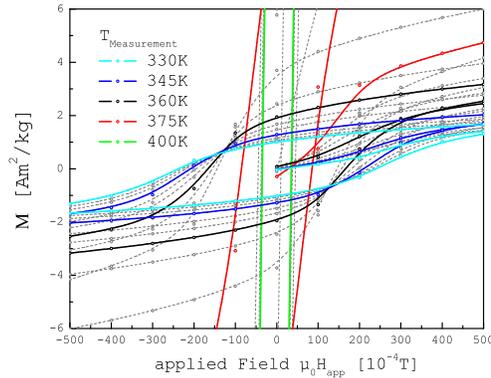
(b) $M(H)_T$ pour la couche de 51.7%Rh



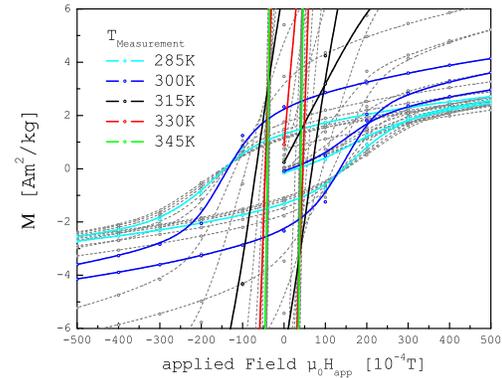
(c) Zoom 1^{er}, 2^e et 5^e quadrant cas 52.2%Rh



(d) Zoom 1^{er}, 2^e et 5^e quadrant cas 51.7%Rh

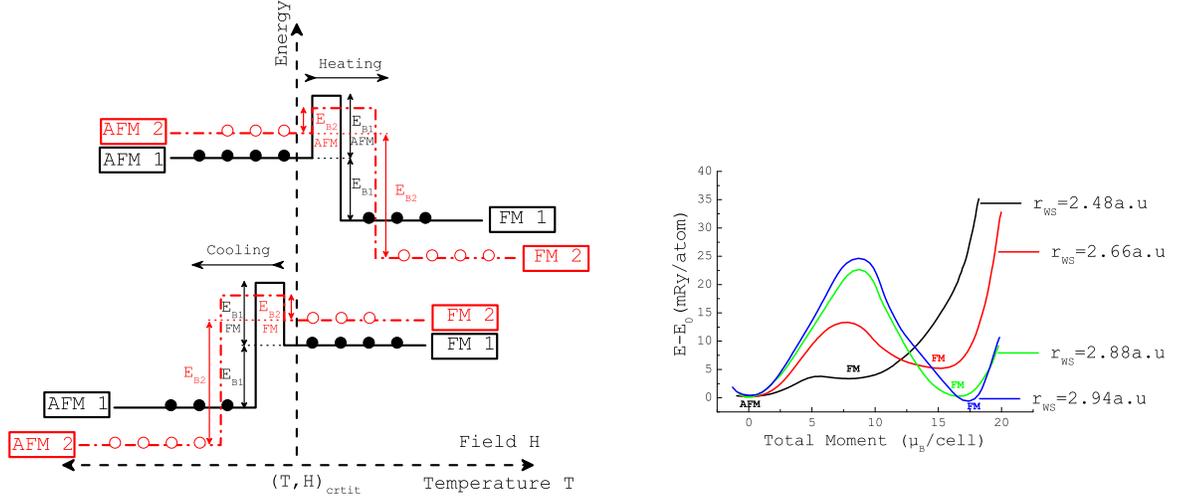


(e) Zoom en champs faibles cas 52.2%Rh



(f) Zoom en champs faibles cas 51.7%Rh

FIGURE II.17 – Comparaison des cycles $M(H)$ à différentes températures pour 51.7[at%] et 52.2[at%] de Rh. (c)&(d) Zoom en champs forts, (e)&(f) en champs faibles des cycles.



(a) Schématis des passages AFM⇌FM

 (b) $\Delta E_M(r_{WS})$

FIGURE II.18 – (a) Illustrations du passage entre les états antiferromagnétiques (AFM)⇌(FM) ferromagnétiques au chauffage et au refroidissement par apport d'énergie d'origine thermique ou magnétique. (b) Variation de l'énergie totale du système par rapport au volume en fonction du moment magnétique moyen total d'après les calculs de Moruzzi et Marcus [311], $r_{WS} = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{V_{maille}}{n_{atome/maille}} \right)^{\frac{1}{3}}$ désigne le rayon de la sphère de Wigner-Seitz utilisé dans l'approximation des potentiels sphériques (ASA) pour ce calcul basé sur la méthode ASW (Augmented Spherical Wave). L'énergie minimale de l'état AFM correspond à l'état fondamental et les minima des états FM correspondent à des états métastables dépendant du volume (pression), de la température et du champ appliqué.

Des différences marquées sont également observées sur les cycles d'aimantation avec le champ. Nous présentons sur la figure II.17, les évolutions de ces cycles, dans une gamme de température recouvrant la zone de transition AFM⇌FM, pour les couches comportant 52.2[at%] et 51.7[at%] de Rh. Bien que présentant des allures un peu différentes, c'est le même processus qui est mis en œuvre dans les deux échantillons lors de la transition entre les deux états magnétiques. En termes imagés on peut se représenter ce processus comme une balance que l'on équilibre ou déséquilibre en agissant sur l'énergie barrière qui sépare les deux états, en apportant ou en retirant de l'énergie au système, énergie qui peut être d'origine thermique (température de mesure) ou magnétique (champ appliqué).

Pour illustrer nos propos, nous avons représenté schématiquement ce processus sur la figure II.18(a). Pour une température donnée les états AFM et FM sont dans une configuration 1 donnée, l'augmentation d'une des variables d'états ϑ (le champ H, la température T ou le volume V) entraîne l'augmentation de l'énergie barrière qui sépare les états AFM et FM, mais fait diminuer la différence d'énergie

$\Delta E = E_{FM}^{1 \rightarrow 2} - E_{AFM}^{1 \rightarrow 2}$ entre les états, jusqu'à une valeur critique ϑ_{Crit} où ΔE change de signe et fait passer le système dans la configuration 2 où l'état FM est plus favorable. Cette image est en accord avec les calculs²⁶ de Moruzzi et Marcus [311], qui observent un changement de signe de ΔE pour $r_{ws} \sim 2.88a.u.$, dans un calcul de structure électronique prenant en compte les effets de variation de volume (FIG. II.18(b)). Si au contraire on diminue ϑ depuis la configuration 2, ΔE ne change pas immédiatement de signe. Il faut en effet diminuer ϑ jusqu'à ce que l'état AFM redevienne de nouveau énergétiquement plus favorable, d'où l'existence d'un hystérésis lors de la transition AFM \leftrightarrow FM. On comprend aussi que suivant que la transition est à haute ou à basse température, ΔE est différemment influencée par la fluctuation thermique à l'origine de l'activation thermique.

Ces quelques précisions faites, les résultats présentés sur les figures II.17(a) et II.17(b) s'interprètent plus facilement. Par exemple pour l'échantillon comportant 52.2[at%] de Rh, pour une température de 360K le système reste dans l'état AFM pour des champs inférieurs à $H_{Crit}^{360K} \sim 3.56T$ (avec une aimantation de l'ordre de 3 Am²/kg). À l'approche de ce champ, la transition dite métamagnétique²⁷ débute et fait passer le système dans l'état FM, le retour à l'état AFM ne s'effectue qu'après avoir diminué H_{Crit}^{360K} de $\sim 40\%$. Dans les deux cas, on observe un décalage en champs faibles entre l'aimantation du 1^{er} et du 5^e cadran²⁸. L'origine de ce décalage (ainsi que sa variation) provient du fait que l'aimantation du 1^{er} cadran, mesurée à la température T_i depuis un champ nul, peut être considérée comme une courbe de première aimantation dont la valeur initiale est influencée par les domaines qui ont transité en champ nul lors de la mesure à la température T_{i-1} (avec $T_i > T_{i-1}$). Au contraire l'aimantation du 5^e cadran, à la température T_i en champ nul, correspond à l'aimantation rémanente mesurée au 2^e cadran, c'est-à-dire à l'aimantation de la proportion des domaines qui ont transité en champ nul à la température T_i . Plus on se rapproche de la température critique ($T_{Crit}^{H=0}$) pour laquelle il n'est pas nécessaire d'appliquer un champ pour enclencher la transition AFM \leftrightarrow FM, plus la proportion des domaines (schématisés par des cercles sur la figure II.18(a)) qui transitent en champ nul augmente. D'où l'augmentation du décalage de l'aimantation observé en champs faibles entre le 1^{er} et le 5^e cadran. Un zoom sur les résultats en champs positifs (FIG. II.17(c) et II.17(d)) clarifie ce phénomène. L'aimantation du 1^{er} cadran mesurée au chauffage en champs faibles à la température T_i correspond exactement à celle du 5^e cadran mesurée à la température T_{i-1} . De manière pratique il apparaît que ces mesures permettent de déterminer précisément $T_{Crit}^{H=0}$. Le même phénomène est observé au refroidissement mais de manière différente. En effet sur les courbes de refroidissement si au chauffage on observe une variation positive de l'aimantation entre le 1^{er} et le 5^e cadran, cette variation devient négative au refroidissement. Le décalage plus petit

26. Calculs de structure de bande sur l'effet de la variation du volume à la transition

27. Propre aux matériaux antiferromagnétiques et correspond au retournement des deux sous réseaux dans la direction du champ pour une valeur critique de ce champ [147].

28. 1^{er}(0 \rightarrow +5T), 2^e(+5T \rightarrow 0), 3^e(0 \rightarrow -5T), 4^e(-5T \rightarrow 0) et 5^e(0 \rightarrow +5T).

II.C. Résultats expérimentaux et discussions

constaté sur les courbes de refroidissement provient de la procédure de mesure. Pour observer exactement les mêmes décalages et variations, il aurait fallu débiter la mesure de l'aimantation du 1^{er} cadran des cycles de refroidissement non pas à 0T, comme c'est le cas des mesures présentées en insertion sur les figures II.17(c) et II.17(d), mais à 5T. On aurait alors observé une décroissance de l'aimantation correspondant à la proportion des domaines ayant transité dans l'état AFM entre les températures T_i et T_{i+1} (avec $T_{i+1} < T_i$).

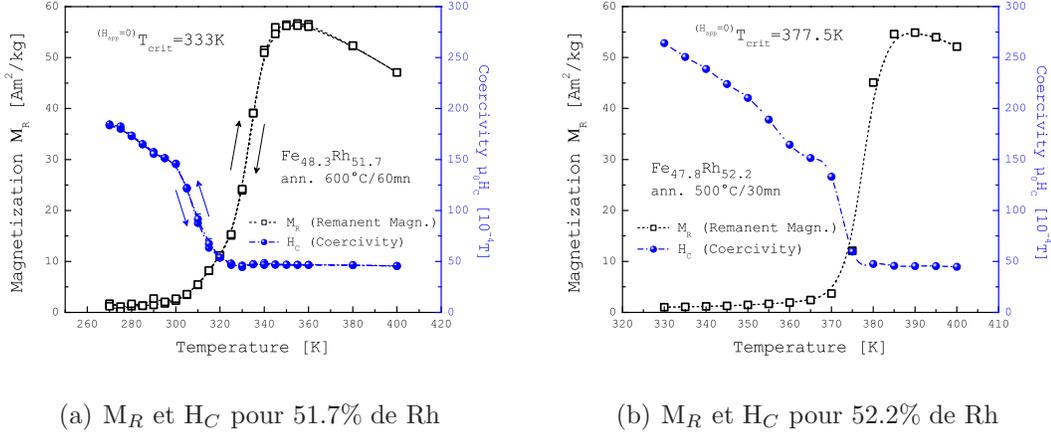


FIGURE II.19 – Évolutions de la coercivité (H_C) et de l'aimantation rémanente (M_R) déduites des cycles d'aimantation avec le champ en fonction de la température de mesure dans le cas (a) de la couche de 51.7[at%]Rh, (b) de la couche de 52.2[at%]Rh.

En effectuant un zoom en champs faibles (FIG. II.17(e) et II.17(f)), on observe que la transition AFM→FM s'accompagne d'une réduction de la coercivité (H_C) et d'une augmentation de la rémanence (M_R). Nous avons reporté sur la figure II.19 l'évolution en fonction de la température de ces deux grandeurs. Dans les deux cas on observe une décroissance rapide de H_C à la transition, suivie d'une stabilisation à la même valeur de $\sim 45 \times 10^{-4}T$ à partir d'une température de 335K et 380K respectivement pour 51.7 et 52.2[at%] de Rh. On observe une parfaite réversibilité de H_C , ce qui est contraire au résultats de Lommel [340] qui observe un hystérésis de $\sim 75K$ de H_C à la transition AFM↔FM sur une couche de 150nm comportant 53[at%] de Rh (recuit à 565°C/4h). De ces courbes nous avons déterminé la température critique de transition en champ nul des deux échantillons, qui sont de 333K et de 377.5K respectivement pour 51.7 et 52.2[at%] de Rh. Cette manière que nous proposons pour la détermination de $T_{Crit}^{H=0}$ contraste avec celle proposée par Maat et al. [267], qui déterminent la température critique en prenant la moyenne des températures critiques au chauffage et au refroidissement des cycles $M(T)$ à différents champs. Dans notre cas (FIG. II.12(b) et II.12(c)) cette approche aurait fourni des valeurs de 342K et 383K, légèrement supérieures aux températures auxquelles on observe une stabilisation de la coercivité (état FM).

Par des mesures de champs pulsés, Mc Kinnon et al. [298] ont déterminé la dépendance en température du champ critique nécessaire pour induire la transition AFM→FM. Ils proposent une relation empirique donnée par :

$$H_{Crit}(T) = H_{Crit}^{T=0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_{Crit}^{H=0}} \right)^2 \right] \quad (\text{II.9})$$

où $H_{Crit}^{T=0}$ et $T_{Crit}^{H=0}$ désignent le champ critique à température nulle et la température critique à champ nul. De l'expression II.9 on déduit la relation entre $H_{Crit}^{T=0}$ et $T_{Crit}^{H=0}$ par :

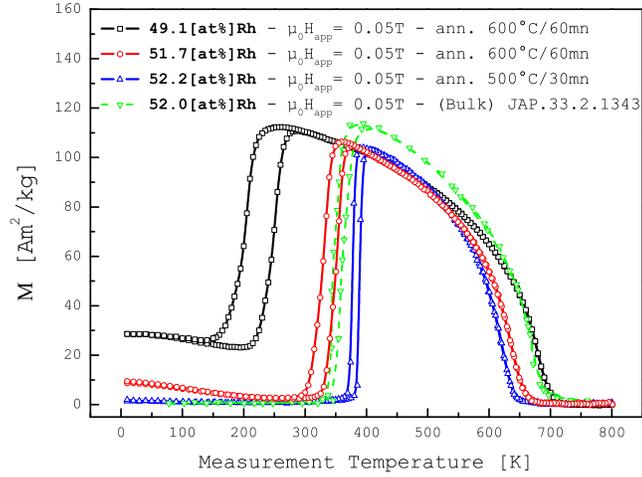
$$H_{Crit}^{T=0}(T_{Crit}^{H=0}) = -\frac{T_{Crit}^{H=0}}{2} \frac{dH}{dT}$$

ce qui (avec les résultats présentés sur les figures II.12(b) à II.12(e)) permet de déduire les champs critiques à température nulle de 22.2T et 17.7T respectivement pour 52.2 et 51.7[at%] de Rh. Pour pouvoir effectuer une comparaison avec nos résultats, la relation II.9 peut être reformulée par :

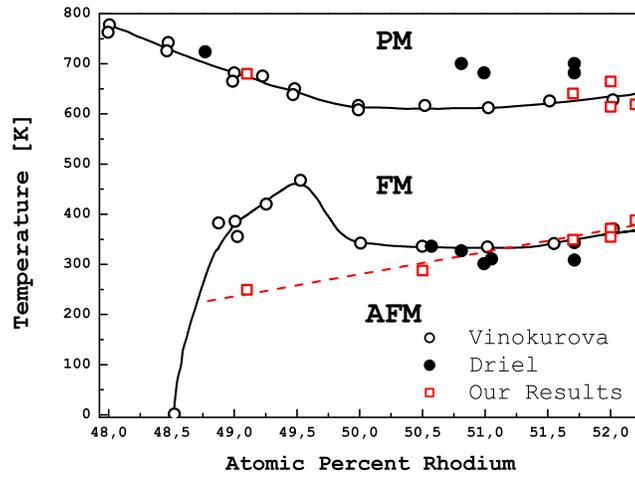
$$T_{Crit}(H) = T_{Crit}^{H=0} \sqrt{1 - \left(\frac{H}{H_{Crit}^{T=0}} \right)^2} \quad (\text{II.10})$$

De cette relation nous avons déterminé les températures critiques correspondant aux champs que nous avons appliqués lors des mesures M(T) à différents champs (FIG. II.12(a)). Les résultats sont ceux qui ont été présentés sur les figures II.12(b) et II.12(c) pour les deux échantillons analysés ici. Les points obtenus correspondent aux points mesurés au refroidissement avec cependant une légère différence pour l'échantillon comportant 51.7[at%] de Rh. Cette différence provient probablement de la courbure de $T_{Crit}(H)$ constatée sur les points mesurés en champs très faibles.

Nous présentons sur la figure II.20(a) les évolutions des aimantations mesurées sous un champ de 0.05T depuis les basses températures jusqu'aux hautes températures. Nous avons également reporté sur ce graphique les points obtenus sous 0.5T par Kouvel et Hartelius [341] sur un échantillon massif comportant 2.2[at%] de Rh. Une augmentation de la température de Curie (T_C) et de l'aimantation (des deux états) accompagne la diminution de la concentration en Rh. La comparaison de ces résultats avec ceux de Kouvel et Hartelius permet de se rendre compte que la largeur fine de l'hystérésis thermique des échantillons massifs n'est pas spécifique aux seuls échantillons massifs. Sur la figure II.20(b) sont comparées les températures critiques des transitions AFM→FM et FM→PM obtenues avec ceux des résultats obtenus sur des échantillon massifs [308] et sur des échantillons en couches [307]. La même dépendance avec la concentration en Rh est observée au niveau de l'évolution de la transition FM→PM. Tandis que pour la transition AFM→FM, la correspondance avec les résultats de la littérature n'est satisfaite que dans le cas où l'échantillon est riche en Rh, qui correspond au cas où le nombre d'atomes de Fe en anti-sites est minimisée (stabilisation de la l'état AFM par l'excès de Rh). Ces atomes de Fe en anti-sites sont à l'origine des différences d'évolutions observées dans le cas où l'échantillon est légèrement plus riche en Fe.



(a) Comparaison des cycles d'aimantation avec la température



(b) Comparaison de températures critiques de transition

FIGURE II.20 – (a) Variations de l'aimantation sur toute la plage de température sous 0.05T des échantillons contenant 49.1, de 51.7 et 52.2[at%] de Rh et comparaison avec les résultats de Kouvel et Hartelius [341] sur un échantillon massif contenant 52.0% de Rh. (b) Comparaison des températures critiques de transition antiferro(AFM)-ferromagnétique(FM) et ferro-paramagnétique(PM) des mesures de Vinokurova et al. [308] (pour des échantillons massifs) ainsi que celles de Driel et al. [307] (pour des échantillons en couches) avec nos résultats pour un champ de 0.05T. (**NB** : nous définissons T_{Crit} comme étant le maximum de la lorentzienne de la dérivée de la variation de l'aimantation).

II.D Analyses des phénomènes observés

À notre connaissance il n'existe pas encore d'études faisant réellement cas des comportements thermomagnétiques observés lors de la caractérisation calorimétrique de la transition AFM \rightleftharpoons FM du système FeRh. L'objectif de cette partie est de proposer une analyse du phénomène observé.

II.D.1 Évaluation de la variation d'entropie

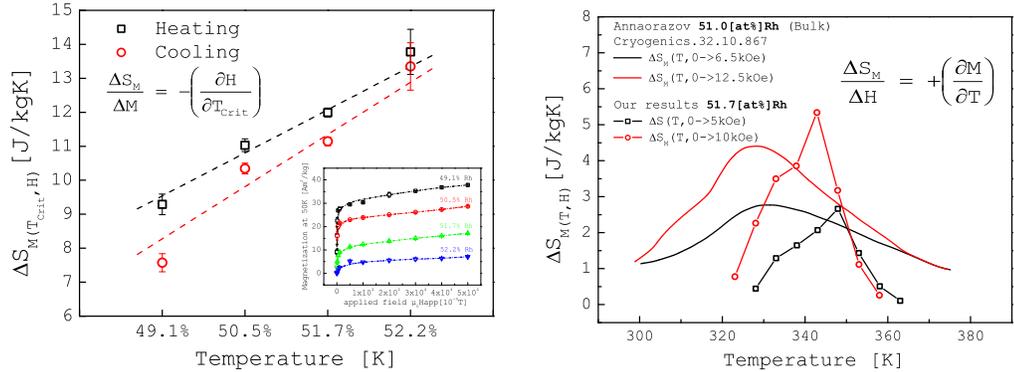
De la dépendance de la température critique avec le champ ainsi que des évolutions des cycles d'aimantation avec la température à champ constant, nous avons évalué les variations d'entropie magnétiques (ΔS_M) des quatre échantillons ainsi que de leur dépendance avec la température en utilisant respectivement les relations II.6 et II.4. Les résultats obtenus (FIG. II.21(a)) révèlent une décroissance de ΔS_M avec la concentration en Rh. Cette décroissance doit être comprise comme une conséquence de l'augmentation de l'aimantation à basse température qui accompagne la diminution de la teneur en Rh (graphique en insertion). En effet, une telle augmentation de l'aimantation réduit la variation ΔM utilisée dans la relation de Clausius-Clapeyron. C'est ce qui explique les valeurs légèrement plus faibles obtenues par rapport à celles de la littérature²⁹. En revanche, en utilisant la deuxième relation de Maxwell et en comparant nos résultats avec ceux de Annaorazov et al. [301] (pour des gammes de champs et pour des concentrations en Rh similaires), on observe une correspondance des valeurs obtenues (FIG. II.21(b)) notamment au niveau de l'amplitude relative de ΔS_M .

Des mesures isothermes sur l'échantillon comportant 49.1[at%] de Rh, révèlent que l'aimantation résiduelle mesurée entre deux isothermes varie avec la température (FIG. II.22(a)), en reportant ces mêmes points dans l'espace des températures et en les comparant à ceux du cycle M(T) obtenus sous 0.05T, on remarque que l'aimantation résiduelle présente une évolution en cloche avec un maximum qui se situe à 190K, qui est la température à partir de laquelle l'état FM (des isothermes) commence à saturer (FIG. II.22(b)). cette variation n'est cependant pas un artéfact de mesure. En effet, nous l'avons comparée à la variation de l'entropie magnétique déduites des mesures isochamps. Le résultat obtenu, présenté sur la figure II.22(c), révèle une quasi correspondance des deux variations.

Nous avons effectué la même mesure sur l'échantillon comportant 50.5[at%] de Rh. Cette fois (FIG. II.23(b)) l'aimantation résiduelle ne présente pas une évolution en cloche mais plutôt l'évolution attendue du type de celles des aimantations rémanentes mesurées sur les échantillon de 51.7 et de 52.2[at%] de Rh (FIG. II.19). La température critique déduite de cette variation est de 264.5K.

29. Pour des échantillons en couche : Maat et al. [267] trouvent un $\Delta S_M = 14\text{J/kgK}$ pour 51[at%] de Rh et Lu et al. [316] trouvent un $\Delta S_M = 12.6\text{J/kgK}$ pour 50[at%] de Rh. Pour des échantillons massifs : Kouvel trouve un $\Delta S_M = 14\text{J/kgK}$ pour 50[at%] de Rh et Ponomarev [334] trouve un $\Delta S_M = 19.2\text{J/kgK}$ pour 52[at%] de Rh.

II.D. Analyses des phénomènes observés



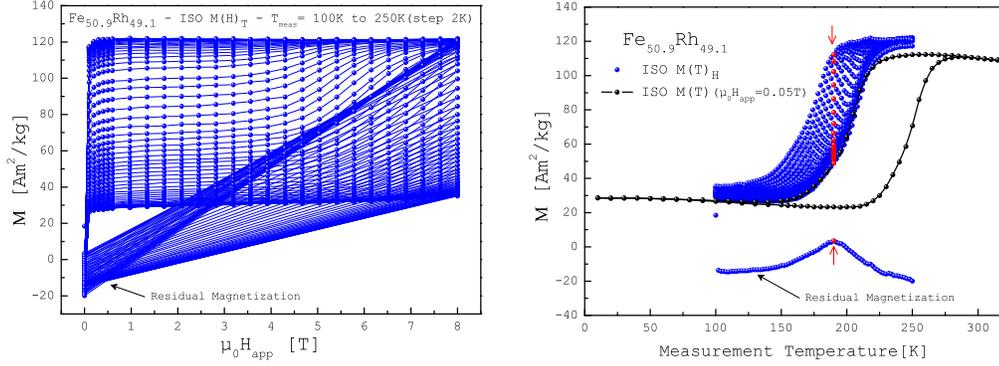
(a) Valeur de ΔS_M avec la composition (b) Variation de ΔS_M avec la température

FIGURE II.21 – (a) Évaluation de la valeur de ΔS_M par rapport à la composition en utilisant la relation II.6, en insertion est représentée l'évolution de la variation de l'aimantation à basse température. (b) Évolutions de la variation de l'entropie magnétique (à 0.65T et à 1.25T) par rapport à la température sur un échantillon massif d'après les résultats de Annaorazov et al. [301] et comparaison avec l'évaluation de la variation de ΔS_M par rapport à la température pour des champs similaires en utilisant la relation II.4.

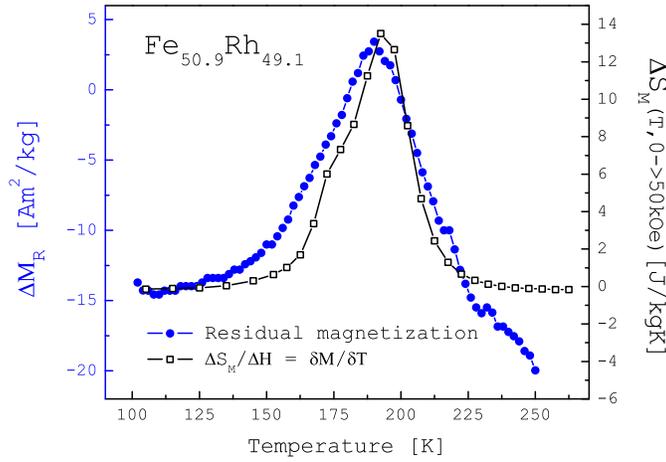
Avant de passer à l'interprétation des mesures de caractérisation DSC, revenons un instant sur les résultats présentés sur les figures II.22 et II.23. Sur ces figures, les isothermes (qui forment une succession de points dans l'espace des températures) partent des aimantations correspondant au refroidissement du cycle $M(T)$. Ceci montre que notre observation (FIG. II.12(b) et II.12(c)) de la coïncidence entre le calcul et la mesure des températures critiques obtenus au refroidissement n'est pas spécifique aux deux seuls échantillons analysés. Par conséquent on peut déduire des diagrammes de phase (en prenant les pentes au refroidissement) les températures critiques à champ nul et les champs critiques à température nulle, en utilisant les expressions déduites de la relation II.10 données par :

$$T_{Crit}^{H=0} = \sqrt{\frac{T_i^2 H_j - T_j^2 H_i}{H_j - H_i}} \quad \text{et} \quad H_{Crit}^{T=0} = \frac{T_i^2 H_j - T_j^2 H_i}{T_i^2 - T_j^2}$$

où (T_i, H_i) et (T_j, H_j) sont deux points des courbes de refroidissement des diagrammes de phases. Les résultats obtenus ainsi que ceux mesurés en utilisant les aimantations rémanentes (et résiduelles), présentés sur la figure II.24, montrent une décroissance de ces deux grandeurs avec la diminution de la concentration en Rh. Dans les deux cas, la mesure et le calcul concordent et présentent des résultats similaires à ceux d'autres auteurs. Les résultats de Maat et al. sont légèrement plus élevées mais, comme déjà mentionné, ces auteurs définissent $T_{Crit}^{H=0}$ (et par conséquent $H_{Crit}^{T=0}$) comme étant la moyenne des températures critiques en champ nul au



(a) Isothermes dans l'espace des champs (b) Isothermes dans l'espace des températures

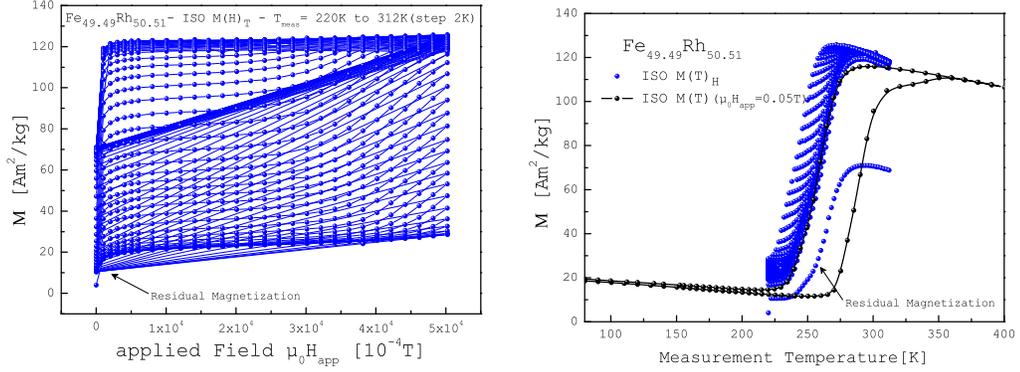


(c) Variation aimantation résiduelle vs variation entropie

FIGURE II.22 – (a) Évolutions des cycles isothermes pour différentes températures dans l'espace des champs pour l'échantillon comportant 49.1[at%]deRh.(b)Mmespointsisothermesobservsdansl'espacedestemptruresoonagalementreportlecycled'aiman pour 49.1[at%]Rh avec le résultat de l'évaluation de la variation de ΔS_M .

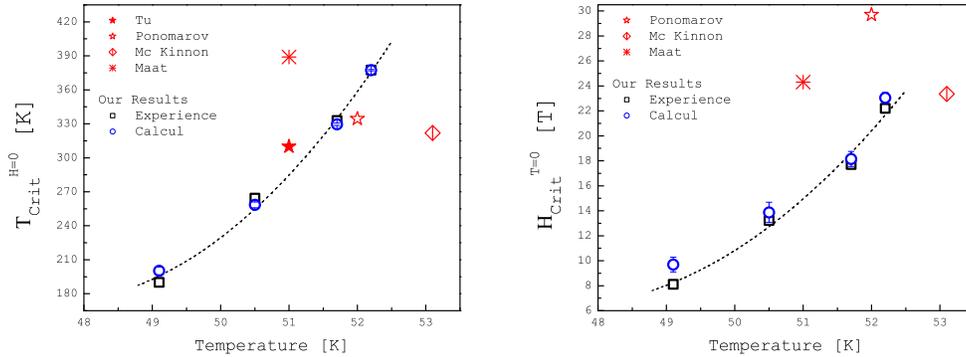
chauffage et au refroidissement, ce qui constitue une légère surestimation de cette valeur. Pour ce qui est du champ critique à température nulle, les résultats obtenus sont contre-intuitifs, car les mesures isothermes montrent une augmentation du champ critique de transition avec la diminution de la température de mesure. Cependant la température critique de $200 \pm 4K$, calculée pour l'échantillon comportant 49.1[at%] de Rh, est très proche de la température à laquelle on observe un maximum de l'aimantation résiduelle (FIG. II.22(b)). D'après les résultats obtenus ici, ce maximum est une conséquence de la proximité de la valeur du champ

II.D. Analyses des phénomènes observés



(a) Isothermes dans l'espace des champs (b) Isothermes dans l'espace des températures

FIGURE II.23 – (a) Évolutions des cycles isothermes pour différentes températures dans l'espace des champs pour l'échantillon comportant 50.5% de Rh. (b) Mêmes points isothermes observés dans l'espace des températures où on a également reporté le cycle d'aimantation en fonction de la température du même échantillon sous un champ de 0.05T.



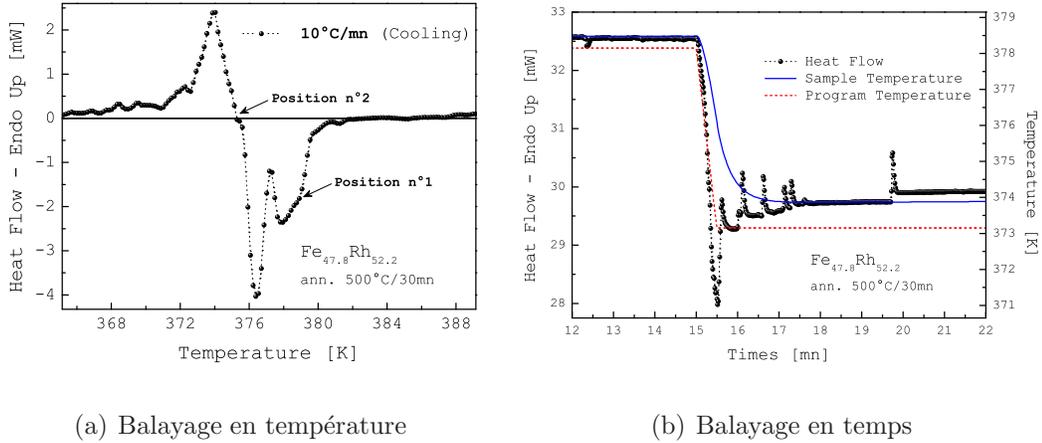
(a) Température critique à champ nul (b) Champ critique à température nulle

FIGURE II.24 – Évolutions avec la teneur en Rh de : (a) la température critique à champ nul $T_{Crit}^{H=0}$, (b) du champ critique à température nulle $H_{Crit}^{T=0}$. Et comparaison avec les résultats de Tu et al. [315], de Ponomarev [334], de Mc Kinnon et al. [298], de Maat et al. [267]

critique mesurée à 8.12T avec celle du champ appliqué de 8T. Ceci pourrait expliquer l'absence de pic dans l'évolution de l'aimantation résiduelle de l'échantillon comportant 50.5[at%] de Rh (FIG. II.23(b)), car le champ critique mesuré pour cet échantillon est de 13.2T pour un champ appliqué maximum de 5T.

II.D.2 Origine des comportements thermomagnétiques

Pour analyser les résultats des mesures calorimétriques, nous nous sommes intéressés aux résultats obtenus sur l'échantillon comportant 52.2[at%] de Rh.



(a) Balayage en température

(b) Balayage en temps

FIGURE II.25 – Mesures calorimétriques au refroidissement de l'échantillon comportant 52.2[at%] de Rh : (a) mesure en température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, (b) mesure en temps en marquant une pose de 15mn dans la position n°1 de la mesure en température avant de basculer à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ dans la position n°2.

La figure II.25(a) présente les résultats de mesures calorimétriques obtenues au cours du cycle de refroidissement (des mesures présentées sur la figure II.14(a)) avec une vitesse de balayage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La diminution de la température de mesure provoque une réaction exothermique (qui débute aux alentours de 108°C) suivie d'une réaction endothermique (aux alentours de 374K). À l'intérieur du pic exothermique (d'une aire de $\mathcal{A}_{exo} = 46.14\text{mJ}$), on note la présence d'un pic endothermique (d'une aire de $\mathcal{A}_{endo} = 7.68\text{mJ}$). Compte tenu de la masse de 0.13mg de l'échantillon, la variation d'enthalpie associée à la réaction exothermique est de $\Delta H = 354.9 - 58.3 = 296.6\text{J/g}$ (refroidissement de l'échantillon). Afin de comprendre cette succession de réactions, nous avons de nouveau amené le système dans la position n°1 (indiquée par une flèche) et après un temps d'attente à cette position, nous l'avons amené à la deuxième position métastable (position n°2) aux alentours³⁰ de 101°C juste avant que ne débute la deuxième réaction. Les pics observés sur la figure II.25(b) mettent en évidence les processus de nucléation de zones antiferromagnétiques. Sur la position n°1, on n'observe qu'une très lente diminution du $H-F$ (*Heat-Flow*) avec parfois quelques petites réactions exothermes. Le basculement sur la deuxième position a entraîné une réaction exothermique qui s'effectue en une seule fois avec une variation d'enthalpie de $\Delta H = 294.51\text{J/g}$

30. Entre les deux mesure la température a variée de 0.93° .

($\mathcal{A}_{exo} = 38.28\text{mJ}$), suivie d'une succession de petite réactions endothermiques (échauffement de l'échantillon) à laquelle est associée une augmentation progressive du H - F . Cette succession de pics révèlent de manière indirecte les processus de nucléation de zones antiferromagnétiques. Par conséquent les pics exothermiques ou endothermiques observés tout au long de cette étude constituent en réalité la somme des successions de pics impliqués dans la transition. Et la présence d'un pic endothermique à l'intérieur d'un pic exothermique est une conséquence de la transformation partielle de l'échantillon du fait de la faible valeur de la vitesse de balayage en température. En d'autres termes, la coexistence des deux phases ne dépend pas seulement de l'inhomogénéité de l'échantillon, elle dépend aussi de la cinétique à laquelle s'effectue la transition.

Cette interprétation des courbes issues des mesures calorimétriques ne s'appuie que sur les mesures calorimétriques. Pour en donner une interprétation moins phénoménologique, il nous faut partir de l'expression totale de l'entropie du système à pression constante donnée par :

$$S_{tot}(T, H) = S_M(T, H) + S_{L+E}(T, H) \quad (\text{II.11})$$

où $S_M(T, H)$ désigne l'entropie magnétique et $S_{L+E}(T, H)$ désigne l'entropie électronique et de réseau (que l'on ne peut pas séparer dans le cas général). Pour une mesure effectuée dans des conditions adiabatiques (absence d'échange thermique avec le milieu extérieur) il vient que :

$$\Delta S_{tot}(T, H) = 0 \iff \Delta S_M(T, H) = -\Delta S_{L+E}(T, H) \quad (\text{II.12})$$

Une diminution (resp. augmentation) de ΔS_M est compensée par une augmentation (resp. diminution) de ΔS_{L+E} . Une variation de la vibration du réseau provoque alors un changement de la température du matériau. La première et le deuxième principe permettent de quantifier cette variation de la température du matériau à travers la quantité de chaleur δQ donnée par :

$$d\check{H} = \delta Q + VdP \quad (\text{II.13})$$

$$\text{et } \delta Q = TdS = C_P dT \quad (\text{II.14})$$

où \check{H} désigne la fonction enthalpie ($\Delta\check{H} = -HeatFlow$) et où C_P est la chaleur spécifique à pression constante. La différentielle totale exacte de la fonction d'état entropie magnétique dS_M est donnée par :

$$dS_M(T, H) = \left(\frac{\partial S_M}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S_M}{\partial H} \right)_T dH \quad (\text{II.15})$$

ce qui avec les relations [II.13](#), [II.14](#) et [II.4](#) peut être reformulée par [\[335\]](#) :

$$dS_M(T, H) = \frac{C_M(T, H)}{T} dT + \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_T dH \quad (\text{II.16})$$

La variation de l'entropie magnétique est constituée de deux parties distinctes liées respectivement au changement d'entropie par rapport à la température à champ constant (premier terme) et au changement d'entropie par rapport au champ appliqué à température constante (deuxième terme). Au cours d'une mesure calorimétrique c'est la première partie qui est mise en jeu et la variation de l'entropie correspondante se manifeste par l'intermédiaire de la variation d'enthalpie à pression constante, ce qui d'après les relations [II.13](#) à [II.16](#), peut être exprimée à travers la chaleur spécifique, donnée par :

$$\Delta C_p(T, H) = -\Delta C_M(T, H) = -T \left(\frac{\partial S_M}{\partial T} \right) \quad (\text{II.17})$$

La figure [II.26](#) présente la comparaison pour les quatre échantillons étudiés ici, les résultats déduits de cette expression (pour un champ appliqué de $0.05T$) avec ceux issus des mesures DSC (pour une vitesse de balayage de $50^\circ\text{C}/\text{min}$). Le faible décalage observé sur les figures [II.26\(c\)](#) et [II.26\(d\)](#) peut être attribué au fait que le champ appliqué n'est pas le même dans les deux cas pour $\mu_0 H_{app} = 500 \times 10^{-4}\text{T}$ et pour $\mu_0 H_{app} = 10 \times 10^{-4}\text{T}$ respectivement. En effet pour les deux premiers échantillons (cas $52.2[at\%]$ et $51.7[at\%]$ de Rh) la transition se produit quasiment à la même température pour ces deux champs (FIG. [II.12\(a\)](#)), ce n'est pas le cas des échantillons comportant $50.5[at\%]$ et $49.1[at\%]$ de Rh, où l'on observe un décalage de la transition à ces deux champs (FIG. [II.16\(d\)](#)). En reprenant cette étude non plus avec un champ de $\mu_0 H_{app} = 500 \times 10^{-4}\text{T}$ mais avec un champ de $10 \times 10^{-4}\text{T}$ [31](#) (FIG. [II.27](#)), on observe un bon accord entre les deux résultats notamment dans le cas où la couche comporte $50.5[at\%]$ de Rh.

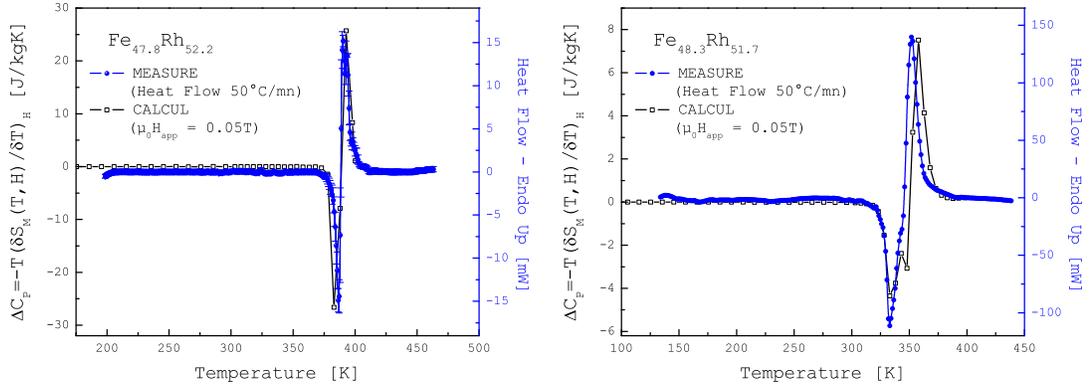
Tu et al. [\[315\]](#) et Ponomarev [\[334\]](#) considèrent que la nature de la transition AFM→FM est d'origine purement électronique et que la variation d'entropie entre les deux états provient essentiellement de la modification de la densité des états électroniques au niveau de la surface de Fermi, c'est-à-dire que :

$$\Delta S \approx \Delta S_E = \int_0^T \frac{\Delta C_E}{T'} dT' = \Delta \gamma T \quad (\text{II.18})$$

où $\Delta \gamma$ représente la différence des coefficients linéaires de la chaleur spécifique avec la température ($C_p = \gamma T$) entre l'état FM et l'état AFM des chaleurs spécifiques électroniques. Tu et al. observent que $\Delta \gamma = \gamma_{FM} - \gamma_{AFM} = 0.044\text{J}/\text{kgK}^2$ et Ponomarev trouve que $\Delta \gamma = 0.054\text{J}/\text{kgK}^2$. Nous avons évalué cette grandeur à partir des résultats présentés sur la figure [II.26](#), obtenus pour une valeur de champ appliqué suffisamment faible pour être proche des conditions des mesures DSC et suffisamment élevée pour être proche de la valeur d'aimantation à saturation de l'état FM. Les résultats obtenus (référéncés $\Delta \gamma^M$) sont résumés sur le tableau [II.4](#). Ces valeurs montrent une diminution de $\Delta \gamma$ avec la concentration en Rh. Il nous

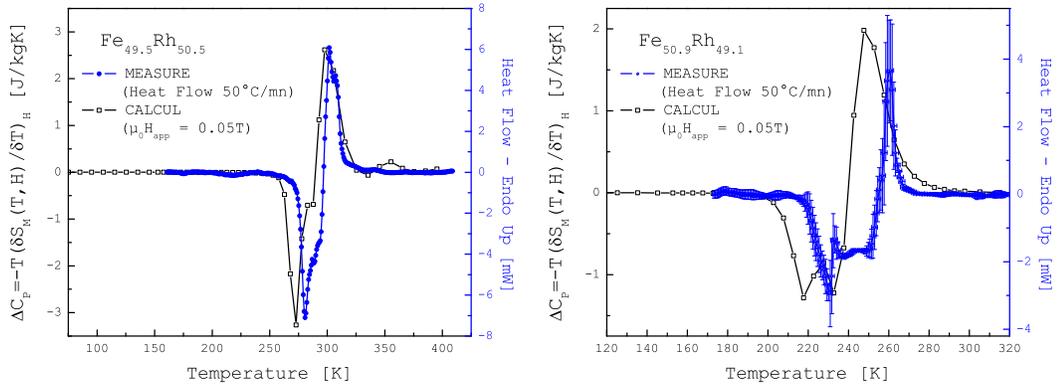
31. Nous avons mesuré précisément la rémanence des bobines du SQUID à 10.2Oe . Dans sa thèse Macovei [\[342\]](#) a aussi mesuré une rémanence de 10.7Oe sur la même machine.

II.D. Analyses des phénomènes observés



(a) Mesure vs Calcul à 0.05T cas 52.2%Rh

(b) Mesure vs Calcul à 0.05T cas 51.7%Rh

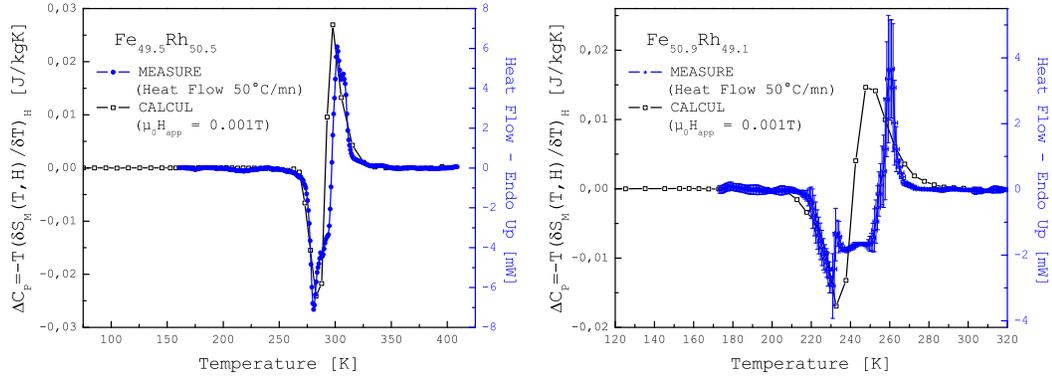


(c) Mesure vs Calcul à 0.05T cas 50.5%Rh

(d) Mesure vs Calcul à 0.05T cas 49.1%Rh

FIGURE II.26 – Comparaison des résultats des mesures calorimétriques (pour un balayage de 50°C/min) avec les résultats de calculs des chaleurs spécifiques déduit des variations d'entropie avec la température (pour un champ appliqué de 0.05T) des échantillons comportant : (a) 52.2[at%], (b) 51.7[at%], (c) 50.5[at%] et (d) 49.1[at%] de Rh.

faut remarquer que Tu et al. évaluent $\Delta\gamma$, sur une plage ΔT de température comprise entre 1.4 et 4.2K, en mesurant γ_{FM} sur un échantillon comportant 49[at%] de Rh qui est ferromagnétique sur ΔT et en mesurant γ_{AFM} sur un échantillon comportant 51[at%] de Rh qui est antiferromagnétique sur ΔT . En d'autres termes, ces auteurs considèrent que l'état FM pour 49[at%] de Rh est identique à l'état FM pour 51[at%] de Rh. Or Ivarsson et al. [343] soulignent que la valeur de γ est extrêmement sensible à la composition et qu'elle augmente d'un ordre de grandeur



(a) Calcul à 0.001T cas 50.5%Rh

(b) Calcul à 0.001T cas 49.1%Rh

FIGURE II.27 – Comparaison des résultats des mesures calorimétriques pour un balayage de 50°C/min avec les résultats de calculs des chaleurs spécifiques pour un champ appliqué de 0.001T dans le cas des échantillons comportant : (a) 50.5% de Rh, (b) 49.1% de Rh.

en introduisant 5% d'impuretés. C'est exactement ce que montrent nos résultats, car on observe une diminution d'un ordre de grandeur de $\Delta\gamma$ pour une diminution de $\sim 6\%$ de la concentration en Rh.

TABLE II.4 – Évaluation, par deux méthodes, de la différence $\Delta\gamma$ des coefficients de linéarité avec la température entre les états FM et AFM des chaleurs spécifiques électroniques.

	52.2 [at%]Rh	51.7 [at%]Rh	50.5 [at%]Rh	49.1 [at%]Rh
$\Delta\gamma^M$ [J/kgK ²]	0.135	0.034	0.0207	0.0139
$\Delta\gamma^{T,H}$ [J/kgK ²]	0.045 ± 5.10^{-3}	0.0356 ± 2.10^{-5}	0.0363 ± 6.10^{-4}	0.0314 ± 3.10^{-3}

D'un autre côté, Ponomarev déduit $\Delta\gamma$ en effectuant des mesures en champs pulsés. Il propose une relation empirique, qui fait intervenir $\Delta\gamma$, pour déterminer la dépendance du champ critique de transition avec la température, donnée par :

$$H_{Crit}(T) = H_{Crit}^{T=0} - \frac{1}{2} \frac{\Delta\gamma}{\Delta M} T^2 \quad (\text{II.19})$$

où ΔM est la variation d'aimantation entre les états AFM et FM. En comparant cette relation avec celle de Mc Kinnon et al. (Eq. II.9) on obtient :

$$\Delta\gamma = 2 \frac{\Delta M}{(T_{Crit}^{H=0})^2} H_{Crit}^{T=0} \quad (\text{II.20})$$

II.D. Analyses des phénomènes observés

Nous avons évalué cette deuxième expression de $\Delta\gamma$ en utilisant les résultats de $H_{Crit}^{T=0}$ et $T_{Crit}^{H=0}$ présentés sur la figure II.23 et les valeurs de ΔM utilisées dans la relation de Clausius-Clapeyron (FIG. II.21(a)). Les valeurs obtenues (références $\Delta\gamma^{T,H}$) sont résumés sur le tableau II.4. L'accord entre les deux méthodes d'évaluation de $\Delta\gamma$ n'est satisfaisant que pour le seul échantillon comportant 51.7[at%] de Rh.

Pour vérifier notre interprétation de l'origine des réactions exothermique et endothermique lors la transition AFM→FM, nous l'avons appliqué à la transition classique FM→PM où du fait de la seule augmentation du désordre magnétique aboutit uniquement à un refroidissement du système. Pour cela, nous avons effectué une mesure sur une plage de température qui couvre les transitions AFM→FM et FM→PM d'une couche libre de FeRh de 0.03mg comportant 52[at%]Rh et recuit à 600°C/1h. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II.28. Bien que n'ayant pas pu augmenter d'avantage la température de mesure, on observe très clairement une seule réaction exothermique à 665K qui correspond à la compensation du refroidissement de l'échantillon à la transition FM→PM et qu'à 355K on retrouve la double réaction de la transition AFM→FM (c'est deux points ont également été reportés sur la figure II.20(b)). Les variations d'enthalpie correspondant sont de : $\Delta H_{FM\rightarrow PM}(exothermique) = 5.5\text{kJ/g}$, $\Delta H_{AFM\rightarrow FM}(exothermique) = 21.7\text{kJ/g}$ et $\Delta H_{AFM\rightarrow FM}(endothermique) = 22.6\text{kJ/g}$ soient des réactions quatre fois plus importantes dans la transition du premier ordre AFM→FM.

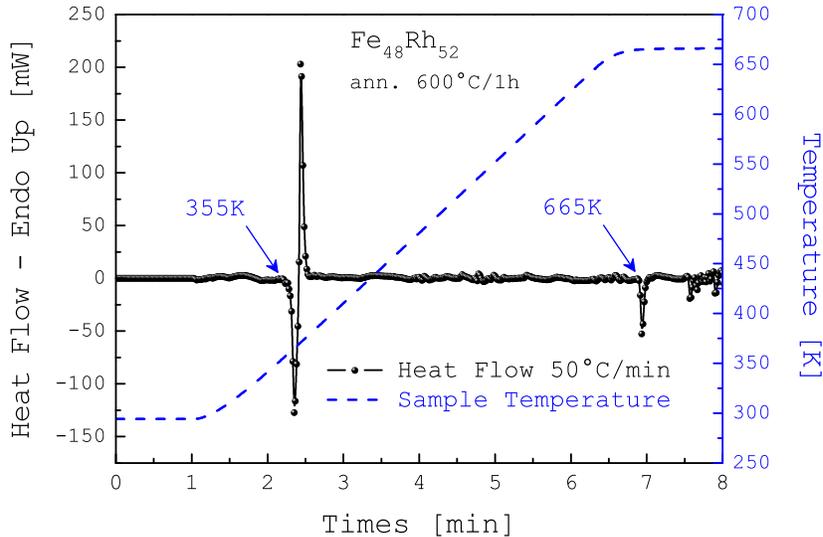


FIGURE II.28 – Mesures DSC sur une plage de température qui couvre les transitions AFM→FM et FM→PM pour un échantillon comportant 52[at%] de Rh.

Résumé de résultats du chapitre II

Dans ce chapitre nous avons observé que :

1. L'augmentation de la concentration en Rh dans la couche entraîne :
 - Une augmentation de température de transition Antiferromagnétique(AFM) \leftrightarrow Ferromagnétique(FM)
 - Une diminution de l'aimantation à basse température
 - une diminution de la largeur de l'hystérésis thermique
 - Une augmentation de la température d'ordre Ferromagnétique \rightarrow Paramagnétique(PM)
2. L'augmentation de la température de recuit effectuée sur un même échantillon provoque une fluctuation de composition qui entraîne :
 - Une augmentation suivie d'une diminution de la température de transition AFM \leftrightarrow FM.
 - Une diminution suivie d'une augmentation de l'aimantation à basse température.
 - Une diminution suivie d'une augmentation de l'hystérésis thermique.
3. À la différence de la transition FM \rightarrow PM qui s'accompagne uniquement d'un refroidissement du système du fait de l'augmentation de l'entropie magnétique entre l'état FM ordonné magnétiquement et l'état PM désordonné magnétiquement, le passage de l'état AFM à l'état FM (et inversement) s'accompagne d'une phase de refroidissement suivie d'une phase d'échauffement de l'échantillon du fait que le système passe par un maximum d'entropie associé à un maximum de désordre magnétique lors de la réorientation des deux sous réseaux du Fe entre l'état AFM ordonné magnétiquement et l'état FM également ordonné magnétiquement.

Chapitre III

Vers une intégration dans les MEMS

Sommaire

III.A Étude des contraintes	185
III.A.1 Contraintes sur le système FePt	186
III.A.2 Contraintes sur le système FeRh	190
III.B Structuration par dépôts	192
III.B.1 Dépôts sur grilles	192
III.B.2 Dépôts sur substrats pré-gravés	194
III.C Structuration par irradiation laser	202
III.C.1 Principe de l'écriture magnétique	202
III.C.2 Applications à des couches de FePt	203
III.D Le Système Hybride FeRh/FePt	205
III.D.1 Caractérisations magnétiques	208
III.D.2 Caractérisations magnéto-optiques	212

Pour ce qui est de la mise en application (en termes de capteurs ou d'actionneurs électromagnétiques) au sein des micro-systèmes, les deux matériaux étudiés ici peuvent être mis à profit différemment. Dans le cas du FeRh ce sont les caractéristiques physiques qui peuvent être mises à profit pour des applications directes au sein des MEMS, à savoir le passage d'un état non magnétique à un état magnétique ou la variation (ou la vitesse) de la transition avec la température. Alors que dans le cas du FePt, c'est plutôt les propriétés physiques à savoir sa coercivité et son aimantation rémanente qui peuvent être mises à profit. La coercivité et l'aimantation réunies définissent le produit énergétique maximum. Noté $(BH)_{max}$, ce produit représente la quantité d'énergie qu'un aimant peut emmagasiner, ce qui constitue un facteur déterminant pour caractériser les performances de cet aimant au sein d'un dispositif. Le Tableau III.1 résume les valeurs de BH_{max} obtenues par différents auteurs à la température ambiante sur des couches épaisses et sur des échantillons massifs de FePt.

TABLE III.1 – Résumé des valeurs de produit énergétique $(BH)_{max}$ d'échantillons en couches (et massifs) de FePt, d'après les mesures de Nakano et al. [122] [344], de Lui et al. [120], Aoyama et Honkura [117], Watanabe et Masumoto [44], Lyubina et al. [119].

1 ^{er} Auteur	Composition	recuit	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	$\mu_0 H_C$ [T]	$\mu_0 M_R$ [T]	épaisseur
Nakano	Fe ₅₀ Pt ₅₀	500°C/0min	130	0.4	1.05	1.5 μm
Nakano	Fe ₄₅ Pt ₅₅	Laser(5W)	105	0.67	0.81	26 μm
Lui	Fe ₅₅ Pt ₄₅	600°C/30min	124	0.35	1	7 μm
Aoyama	Fe ₅₀ Pt ₅₀	500°C/30min	122	0.62	—	2 μm
Aoyama	Fe _{53.8} Pt _{46.2}	700°C/30min	104	0.73	0.84	129 μm
Watanabe	Fe _{61.5} Pt _{38.5}	500°C/100h	159	0.3	1.08	massif
Lyubina	Fe ₅₅ Pt ₄₅	450°C/336h	121	0.7	0.87	poudre
ce travail	Fe _{47.7} Pt _{52.3}	530°C/1h	116	0.8	0.72	3 μm

Nous avons déterminé la valeur de ce produit énergétique maximum sur une couche de FePt comportant 52.3[at%] de Pt, de 3 μm d'épaisseur, après un recuit de 530°C/1h. La figure III.1 présente les évolutions du BH_{max} , du champ coercitif $\mu_0 H_C$ et de l'aimantation rémanente $\mu_0 M_R$ avec la température de mesure. Les résultats obtenus à la température ambiante sont également résumés dans le tableau III.1. La valeur de 116kJ/m³ obtenue sur cette échantillon, qui est déjà assez importante, peut être améliorée en agissant sur la stœchiométrie des couches, afin d'augmenter la valeur de la rémanence qui est le facteur essentielle sur la valeur du $(BH)_{max}$. Une autre possibilité pour améliorer le $(BH)_{max}$ est d'optimiser le traitement thermique. Cependant nos recuits n'ont pas toujours pu être effectués

III.A. Étude des contraintes

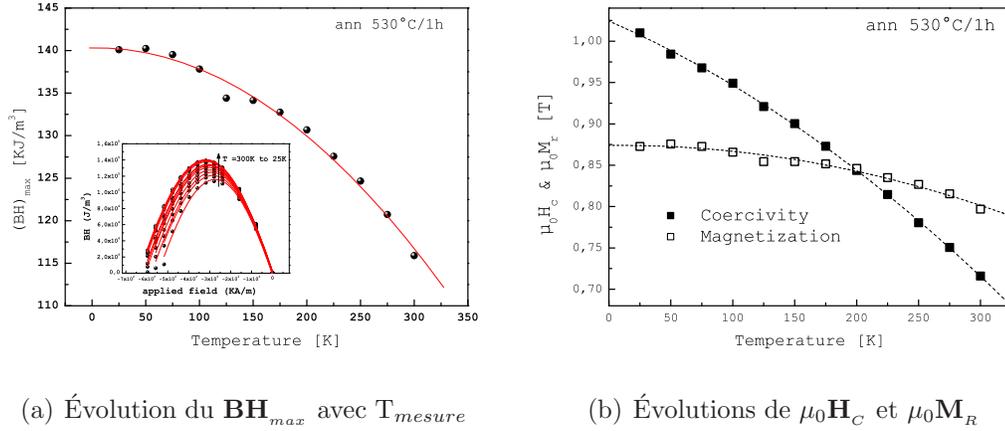


FIGURE III.1 – (a) Évolution du produit énergétique maximum avec la température de mesure d’une couche de $\text{Fe}_{47.74}\text{Pt}_{52.26}$ de $\sim 3\mu\text{m}$ d’épaisseur après un traitement thermique de 530°C pendant 1h, en insertion sont tracées les évolutions du produit énergétique avec la température en fonction du champ appliqué. (b) Évolutions de la coercivité et de l’aimantation rémanente avec la température de mesure.

à haute température du fait de développement de contraintes importantes qui détériorent les couches de FePt. En effet, lorsque l’épaisseur des films est importante, on observe des cassures systématiques¹ de la couche avec arrachage du substrat de silicium lorsque le traitement thermique est effectué à haute température (voir FIG. III.4(b)), ce qui limite potentiellement la mise en application d’un tel système. Nous avons regardé un peu plus en détails les effets de ces contraintes sur les propriétés mécaniques, magnétiques et structurales des couches de FePt et de FeRh.

III.A Étude des contraintes

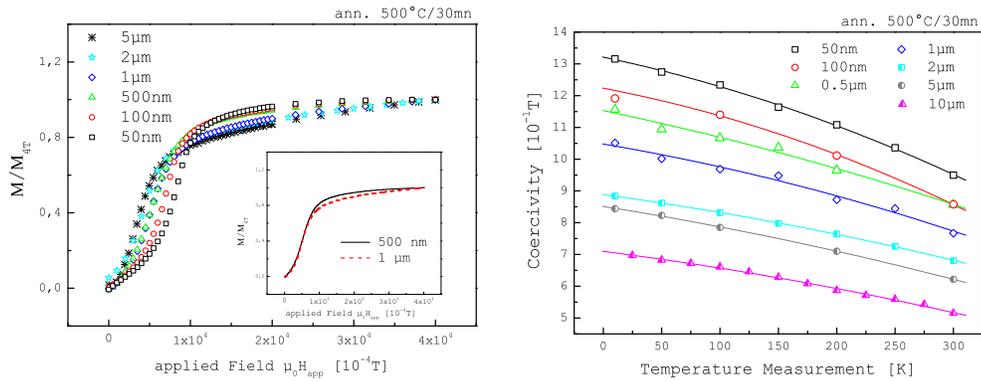
Pour envisager une intégration dans des dispositifs MEMS, il est indispensable de caractériser les influences des contraintes sur les propriétés magnétiques et structurales des couches. Dans cette section, nous discutons de ces influences sur les deux systèmes étudiés. Dans le cas du FePt, nous avons observé que la température à partir de laquelle on observe des cassures des films est fonction de l’épaisseur des couches. Dans le cas du FeRh, nous avons observé que les contraintes agissent sur les propriétés magnétiques. Pour ce deuxième système, aucune détérioration mécanique n’est observée. L’objectif de cette partie est de présenter les résultats obtenus lors de la caractérisation des contraintes dans ces deux systèmes.

1. Ces cassures sont encore plus systématiques lorsque la couche comporte du Cu, ce qui laisse à penser que le Cu introduit des défauts de structure ou fragilise les joints de grains, ce qui facilite le développement de contraintes.

III.A.1 Contraintes sur le système FePt

III.A.1.a Influences de l'épaisseur des couches

Pour étudier l'influence de l'épaisseur des couches de FePt nous avons effectué une série de dépôts à travers un masque (de manière à prélever les échantillons exactement aux mêmes endroits) pour des épaisseurs variant de 50nm à 5 μ m². La figure III.2 présente les évolutions des courbes de première aimantation pour les différentes épaisseurs ainsi que la variation thermique du champ coercitif.



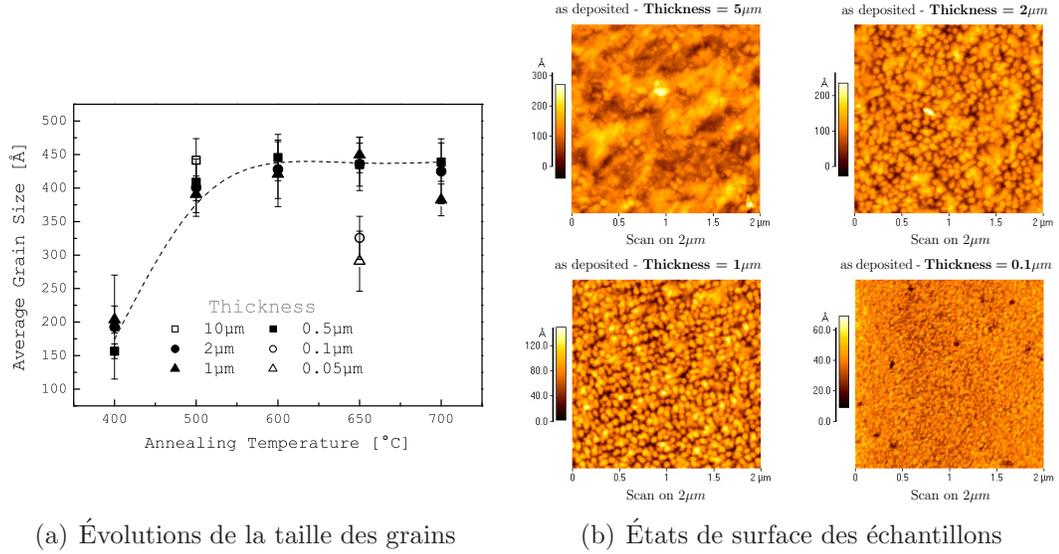
(a) Courbes de première aimantation

(b) Évolutions de la coercivité

FIGURE III.2 – Propriétés magnétiques pour différentes épaisseurs de couche de FePt recuits en même temps à 500°C/30min. (a) Évolutions des courbes de première aimantation avec, en insertion, les évolutions de celles des échantillons de 0.5 μ m et de 1 μ m d'épaisseur. (b) Évolutions de la coercivité avec la température de mesure des différents échantillons.

Les allures des courbes de première aimantation nous fournissent deux informations importantes. En premier lieu on observe que l'approche à saturation des différents échantillons s'effectue d'autant plus facilement que l'épaisseur de la couche est faible. Sans exclure la possibilité de la présence d'une texture dans ces couches (voir FIG. I.70(b)), l'interprétation que nous faisons de ces différences d'approches à la saturation, est la présence d'un couplage inter-granulaire renforcé dans les couches de faible épaisseur. En effet, comme le montrent les résultats présentés au paragraphe I.D.3, on observe que les valeurs d'aimantations rémanentes mesurées sur les couches de 100nm et de 50nm (FIG. I.79(a) et I.79(b)) sont assez éloignées de la valeur de $\frac{M_S}{2}$ du cas isotrope. Dans les couches plus épaisses, l'augmentation de la taille des grains entraîne une diminution du couplage effectif qui est proportionnel à la surface de ces grains. À l'opposé, pour les couches de faible épaisseur (50nm, 100nm) la taille plus faible des grains (voir ci-dessous) favorise une augmentation de ce couplage effectif. Nos résultats semblent montrer que la taille critique

2. Nous reportons aussi les points obtenus (hors de cette série) sur une couche de 10 μ m



(a) Évolutions de la taille des grains

(b) États de surface des échantillons

FIGURE III.3 – (a) Évolutions de la taille des grains avec la température de recuit, déduits des diagrammes de diffraction, pour différentes épaisseurs de couches. (b) Images AFM de l'état de surface des échantillons de $5\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ et de 100nm d'épaisseurs.

des grains pour laquelle le caractère isotrope des moments magnétiques l'emporte sur l'effet du coulage effectif se situe vers 500nm . Car c'est seulement à cette épaisseur que l'on observe une séparation sur le mode d'approche à saturation entre les courbes de première aimantation des échantillons de $0.5\mu\text{m}$ et de $1\mu\text{m}$ à partir d'un champ appliqué de 0.7T , en dessous de ce champ les deux courbes suivent exactement la même évolution (en insertion FIG. III.2(a)). Le mode d'approche à saturation des échantillons d'épaisseurs supérieures à $1\mu\text{m}$ est typique de celui d'un échantillon isotrope, où il faut fournir un champ relativement important³ pour aligner tous les moments dans la direction du champ. En second lieu, on observe des différences au niveau des courbures initiales. En effet, on remarque une diminution du champ critique⁴ (voir § I.D.3) avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. Ceci veut dire que d'autres modes de retournement que celui de la rotation cohérente⁵ interviennent à mesure que l'épaisseur de la couche augmente. Par conséquent, on devrait observer une diminution de la coercivité avec l'augmentation de cette épaisseur. C'est précisément ce que l'on observe sur la figure III.2(b) où sont tracées les évolutions de la coercivité avec la température de me-

3. En utilisant les notations de la figure I.69(a) pour la définition des angles θ et φ , on montre [147] que le champ de saturation est donné par $H_{sat} = \frac{K_1 \sin 2\theta}{\mu_0 M_S \sin(\varphi - \theta)}$ c'est-à-dire que la saturation de tous les moments ($\theta = \varphi$) se produit théoriquement à l'infini.

4. Champ à partir duquel le retournement de l'aimantation devient irréversible.

5. Qui est le seul mode de retournement considéré pour modéliser le comportement des courbes de première aimantation des couches de faibles épaisseurs (FIG. I.79(a) et I.79(b)).

sure et où l'on observe que cette coercivité diminue à mesure que l'épaisseur de la couche augmente. Nous avons également étudié l'influence de cette épaisseur sur les propriétés structurales des couches, les résultats obtenus sont résumés sur la figure III.3. Les caractérisations structurales effectuées sur les échantillons de 2, 1 et 0.5 μm , ne montrent pas de différences majeures, comme le montrent les évolutions de leurs tailles de grains avec la température de recuit (FIG. III.3(a)). Cependant en rajoutant les points obtenus à plus fortes et plus faibles épaisseurs, on s'aperçoit que la taille des grains est aussi fonction de l'épaisseur comme le montrent les différences des états de surface des observations AFM pour les couches de 5 μm , 2 μm , 1 μm et de 100nm d'épaisseurs (FIG. III.3(b)).

III.A.1.b Propriétés mécaniques des couches de FePt

Les contraintes présentes dans la couche sont principalement de trois types. Celles qui sont d'origine intrinsèque (qui proviennent de la transformation de phase), celles qui sont d'origine thermique (qui proviennent de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et la couche) et celles qui surviennent pendant la phase d'élaboration des matériaux (contraintes natives). Pour mesurer la contrainte macroscopique résultante, il existe diverses techniques dont la plus simple et la plus directe est sans conteste la technique de la flèche. Cette technique permet de remonter aux contraintes σ_F présentes dans la couche en mesurant simplement le rayon de courbure κ_R de la déformation de la bi-couche formée par le film et le substrat et en utilisant la formule de Stoney [345] (en modifiant le module d'Young par le module de d'Young biaxial du substrat $M_s = E_s/(1-\nu_s)$ [346]) donnée par :

$$\sigma_F h_F = \kappa_R \frac{M_s h_s^2}{6} \quad (\text{III.1})$$

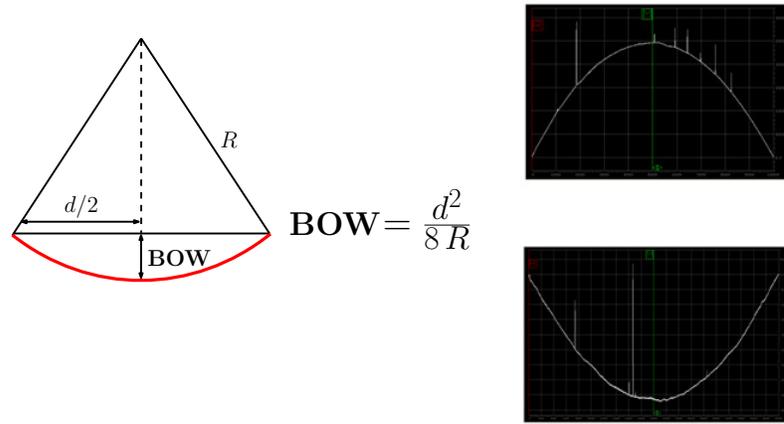
où h_F et h_s désignent les épaisseurs respectives du films et du substrat. Étant donnée la relation entre le rayon de courbure $\kappa_R = 1/R$, la déflexion de la déformation du substrat notée *BOW* (FIG. III.4(a)) et la distance de mesure d , la relation III.1 peut être reformulée par [347] :

$$\sigma_F = \frac{4}{3} \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \left(\frac{h_s}{d} \right)^2 \frac{BOW}{h_F} \quad (\text{III.2})$$

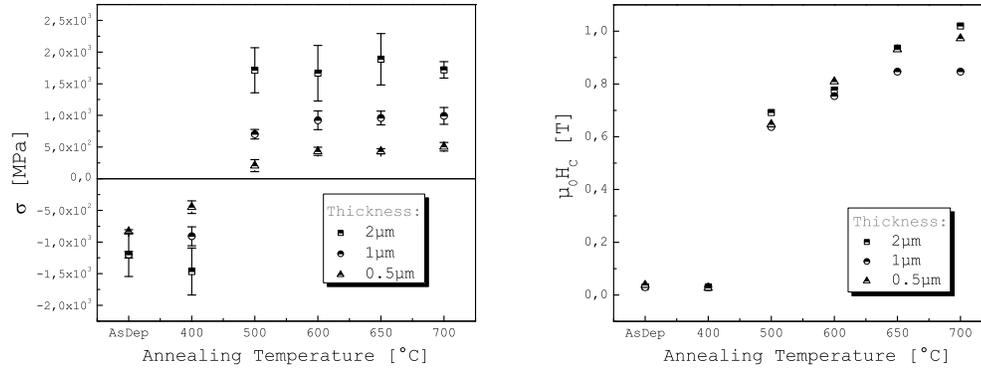
C'est cette expression que nous avons utilisée⁶ en mesurant directement par profilomètre le *BOW*. Ce dernier change de signe en devenant convexe ou concave suivant que la couche est en compression ou en tension, comme cela est illustré sur la figure III.4(a) pour deux états de contrainte de l'échantillon de 2 μm .

Nous avons appliqué cette technique pour différentes températures de recuit sur les échantillons de 0.5, de 1 et de 2 μm d'épaisseurs. Les évolutions des contraintes

6. Comme le précise Stoney, l'utilisation de cette expression n'est cependant valable que si l'épaisseur du substrat (h_{s_i}) est très supérieure à celle du film, ce qui est le cas dans nos couches où $h_{s_i} = 525\mu\text{m}$ et où le module d'Young biaxial est de 180.5GPa.



(a) Définition de la flèche et exemples de mesures par profilomètre


 (b) Contrainte en fonction de T_{recuit}

 (c) Coercivité en fonction de T_{recuit}

FIGURE III.4 – (a) Relation entre la déflexion de la déformation du substrat (flèche), la distance d de mesure et du rayon de courbure $1/R$ avec des exemples de déflexions mesurées par profilométrie sur l'échantillon de $2\mu\text{m}$ dans les deux états de contrainte. (b)&(c) Étude comparative des évolutions des états de contraintes et de la coercivité pour les échantillons d'épaisseur de 2, 1 et $0.5\mu\text{m}$ en fonction des températures de recuit (30min).

avec la température de recuit, présentées sur la figure III.4(b), montrent que les échantillons passent d'un état de contrainte en compression pour une température de recuit inférieure ou égale à 400°C à un état de contrainte en tension pour des recuits à T supérieure à cette température. Ce changement de signe de la contrainte est directement lié à la transformation de phase induite par le recuit, comme le montre la corrélation de ce changement avec celui des valeurs de coercivité (FIG. III.4(c)) qui passent de $\sim 0.03\text{T}$ à $\sim 0.65\text{T}$ entre les recuits de $400^\circ\text{C}/30\text{min}$ et

500°C/30min. Les barres d'erreurs de la figure III.4(b) proviennent de la variation des valeurs de contraintes avec la direction (longitudinale ou transversale) de mesure. Pour l'échantillon de 2μm après le recuit de 700°C/30min, seule une direction de mesure a été effectuée, la deuxième direction étant fortement perturbée par la présence de micro-cassures presque invisibles à l'œil nu. L'observation de l'état de surface après ce recuit (FIG. III.5) révèle⁷ la présence de cassures de l'ordre 0.1μm de largeur, qui serpentent dans la même direction, témoignant d'une relaxation des contraintes qui sont très importantes pour ce recuit à cette épaisseur. On peut observer que la périodicité des lignes de cassure, constatée sur la figure III.5, est en bon accord avec les prédictions théoriques de Freund et Suresh [346]⁸.

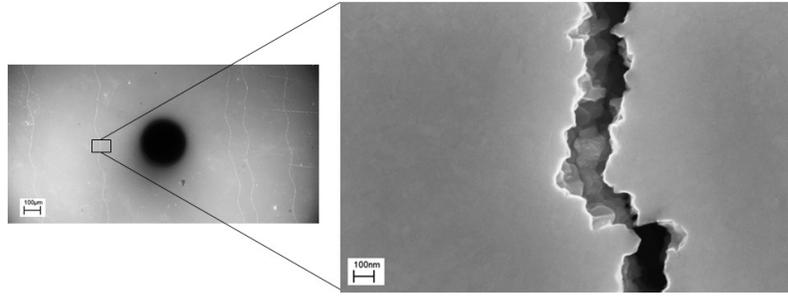


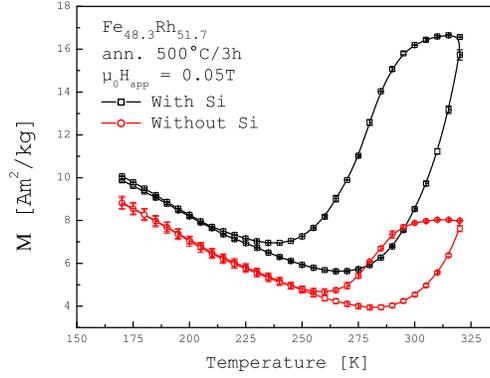
FIGURE III.5 – Visualisation par microscopie électronique à balayage de l'état de surface de l'échantillon de 2μm après un recuit de 700°C pendant 30min.

III.A.2 Contraintes sur le système FeRh

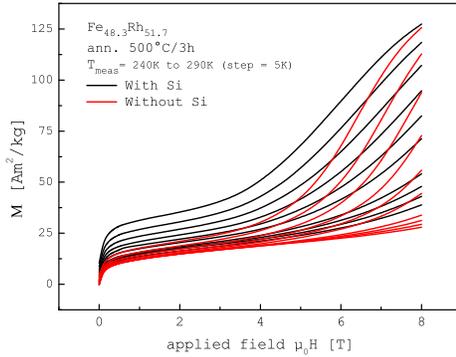
Les problèmes de cassures des films ne sont pas observés sur les couches de FeRh. Dans ce deuxième système, nous avons exploité le défaut d'adhérence de certains dépôts, pour mesurer les propriétés magnétiques des films avec ou sans le substrat. La figure III.6 présente les résultats obtenus pour l'échantillon contenant 51.7[at%] de Rh, après un recuit de 500°C pendant 3h.

7. Le gros point noir observé au centre de l'image est une conséquence de la grande surface de visualisation (échelle sur 100μm). Il s'agit d'un effet d'ombrage du fait du positionnement (dans la colonne MEB) du détecteur *In-Lens* utilisé pour obtenir l'image. Avec un détecteur à e^- secondaires (qui se trouve à un niveau plus bas) cet effet n'est pas observé, mais l'oscillation des cassures n'est pas non plus visible à cette échelle.

8. Ces auteurs montrent qu'un réseau périodique de fissures se forme lorsque l'énergie de contrainte libérée atteint une valeur critique W_c qui aboutit simultanément à la formation de deux fissures séparées d'une distance minimale λ_{min} . Cette distance doit satisfaire une condition donnée par $0.63\pi \left(1 - e^{-\lambda_{min}/3h_f}\right) \approx \bar{E}_f \Gamma_f / (\sigma_m^2 h_f)$ avec Γ_f l'énergie de rupture spécifique du film, h_f l'épaisseur du film ($W_c = h_f \Gamma_f$), σ_m la contrainte moyenne et $\bar{E}_f = E_f / (1 - \nu_f^2)$ le module des contraintes élastiques dans le plan du film où E_f et ν_f (qui désignent respectivement le module élastique et le coefficient de Poisson) représentent les constantes élastiques du film isotrope.



(a) Évolutions de l'aimantation avec et sans le substrat



(b) Cycles isothermes premier cadrant

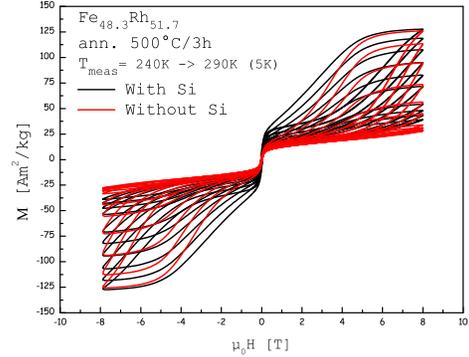

 (c) Cycles hystériques avec T_{mesure}

FIGURE III.6 – Influences des contraintes sur la transition antiferro-ferro d'une couche de FeRh contenant 51.7[at%] de Rh après un recuit à 500°C/3h. (a) Évolutions de l'aimantation avec la température de mesure dans le cas de la présence ou non du substrat de Si. (b)&(c) cycles isothermes en fonction du champ avec ou sans le substrat de silicium.

Bien qu'il s'agisse de cycles mineurs (transitions incomplètes du fait de la limitation de la température de mesure du VSM), des modifications significatives sont observées au niveau des cyclages thermiques (FIG. III.6(a)). Car on observe (pour la couche libre en comparaison à la couche sur le substrat) une réduction de 11% de l'aimantation rémanente à basse température, une diminution de 16% de la largeur de l'hystérésis thermique et une augmentation d'environ 25K de la température de transition. Ces différences sont encore plus marquées au niveau des cycles d'hystérésis isothermes, où l'on observe une augmentation de la température de transition à travers la différence d'évolutions des transitions métamagnétiques

(FIG. III.6(b)), la diminution de la largeur de l'hystérésis thermique avec un retour plus rapide dans l'état partiellement antiferromagnétique (FIG. III.6(c)) et la réduction de l'aimantation rémanente en champ nul. Ohtani et Hatakeyama [348] ont aussi effectué cette étude sur une couche de FeRh contenant 52.2[at%] de Rh. Ces auteurs expliquent que la désolidarisation du film sur le substrat provoque des asymétries de la maille élémentaire qui affectent le couplage des spins du Fe (qui a pour conséquence de provoquer une accélération de la transition vers l'état ferromagnétique) à l'origine de l'augmentation de 50K qu'ils observent au niveau de la température de transition. Nous pensons simplement que cette désolidarisation a entraîné une modification du terme d'énergie magnéto-élastique de l'énergie libre dans les deux cas. Cette énergie agit sur le système de la même manière que l'énergie associée à l'effet Zeeman mais dans le sens opposé. À savoir que l'effet Zeeman diminue l'énergie du système (signe négatif) en diminuant la température de transition et en augmentant la largeur de l'hystérésis thermique et la rémanence à basse température (comme cela est observé sur la figure II.12(a)), alors que l'effet magnéto-élastique augmente l'énergie du système (signe positif) en augmentant la température de transition et en diminuant la largeur de l'hystérésis thermique et la rémanence à basse température (comme cela est observé sur la figure III.6(a)). Par conséquent, l'augmentation de la température de transition de la couche désolidarisée vient simplement du fait que cette dernière est plus libre de se comprimer. Cette interprétation est en accord avec les résultats de Maat et al. [267] qui observent qu'en passant d'une couche où le FeRh est en tension sur le substrat (FeRh déposé sur du substrat de saphir $-Al_2O_3$) à une couche où le FeRh est en compression sur le substrat (FeRh déposé sur du substrat MgO) la température de transition augmente de 30K. Revenons sur l'aspect applicatif des deux systèmes en regardant comment éviter la détérioration mécanique des films.

III.B Structuration par dépôts

En plus de l'intérêt majeur que présente la structuration des couches en vue de leurs assemblages et leurs insertions à l'échelle micrométrique dans les dispositifs MEMS ou pour des applications en termes de lévitation diamagnétique de particules [349–351], la structuration des films présente l'avantage d'éviter la relaxation des contraintes à l'origine de la détérioration mécanique des couches. Nous présentons ici les deux types de structuration obtenues directement par dépôt.

III.B.1 Dépôts sur grilles

Dans le cadre d'une collaboration avec le G2ELab, nous avons déposé des couches de $5\mu\text{m}$ d'épaisseurs sur des grilles métalliques qui possèdent des motifs de tailles variables (FIG. III.7) pour une éventuelle utilisation comme dispositif de filtrage de particules diamagnétiques [350]. Pour ces couches aucune détérioration mécanique n'est observée après des recuits jusqu'à 700°C .

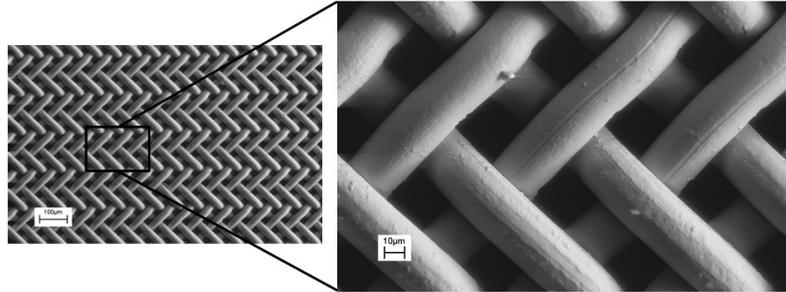


FIGURE III.7 – Visualisation par microscopie électronique à balayage d’une couche de FePt de $5\mu\text{m}$ d’épaisseur sur une grille striée avec un motif de $25\mu\text{m}$.

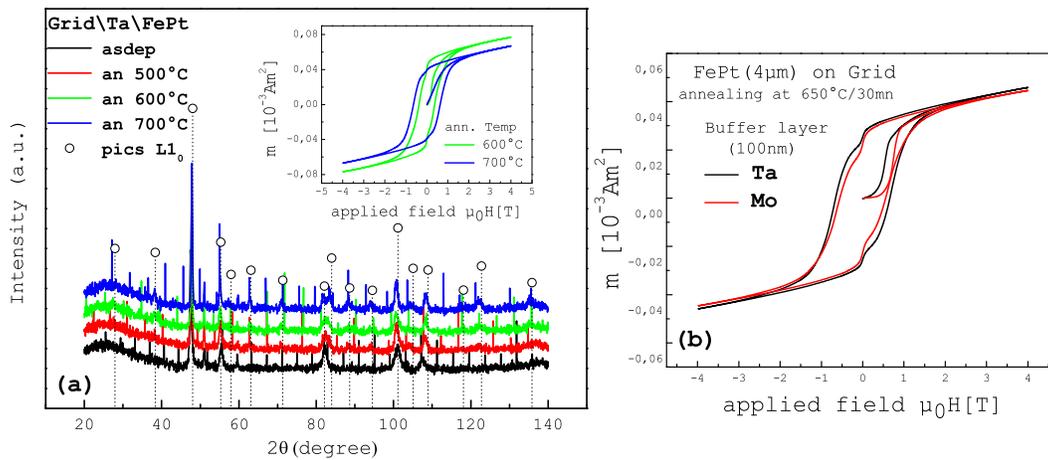


FIGURE III.8 – (a) Diffractogrammes d’une même couche déposée sur une grille dans l’état brut et dans l’état après différentes températures de recuits de durée de 30min, en insertion sont représentés les cycles d’aimantation après les recuits à 600°C et 700°C . (b) Influences des couches barrières de Ta et de Mo sur les propriétés magnétiques des couches après un recuit effectué en même temps à $650^\circ\text{C}/30\text{min}$.

Nous avons regardé si les propriétés magnétiques et structurales sont altérées par ce type de structuration. La figure III.8, où sont représentés les diffractogrammes d’une même couche recuite à différentes températures, montre une apparition progressive des raies de surstructure avec l’augmentation de la température de recuit, qui témoignent du passage de la phase *fcc* à la phase $L1_0$, comme le montre le développement de la coercivité qui atteint $\sim 0.7\text{T}$ après un recuit à $700^\circ\text{C}/30\text{min}$. Pour ces dépôts, nous avons utilisé une couche barrière de Ta de 100nm d’épaisseur. Afin d’étudier l’influence de cette couche de Ta, nous l’avons remplacée par une couche barrière de Mo de même épaisseur (FIG. III.8(b)). Les résultats obtenus montrent que l’échantillon comportant une couche de Mo présente

une phase douce plus importante et une allure différente de la courbe de première aimantation, qui tend à montrer que des processus différents sont mis en œuvre lors du retournement de l'aimantation [147]. Hsiao et al. [352] ont aussi observé que l'utilisation d'une couche barrière de Mo entraîne des modifications significatives des propriétés magnétiques d'une couche comportant 53[at%] de Pt et qu'un recuit à 350°C/60min fait passer la rémanence de 862[10³A/m] à 713[10³A/m] et la coercitivité de 0.02T à 0.47T avec notamment la présence d'une importante phase douce.

III.B.2 Dépôts sur substrats pré-gravés

L'idée est ici de déposer les couches sur des substrats de Si pré-gravés avec du SiO₂ par lithographie. Ces substrats comportent des motifs en forme de caissons de 500μm de longueur, de 5 à 100μm de largeur et de 6μm de profondeur. Une description de la préparation de ces substrats est donnée dans la thèse de A. Walther [3].

III.B.2.a Propriétés des μ-aimants

La visualisation des échantillons ainsi micro-structurés a été effectuée par microscopie optique classique avec l'utilisation de films spécifiques appelés MOIF (Magneto Optical Indicator Film), qui présentent la particularité d'être très sensibles aux champs de fuites créés par l'échantillon. La figure III.9 donne une illustration d'un tel dispositif. Ces films sont constitués d'un substrat (dont l'indice de réfraction permet une propagation quasi perpendiculaire de la lumière par rapport au plan du film), d'un matériau très doux constitué de grenats et d'un miroir permettant de réfléchir la lumière. Son principe de fonctionnement repose sur les modifications de l'état de polarisation de la lumière à la sortie de l'indicateur induites par les champs de fuites de l'échantillon. La composante qui est parallèle à la direction de propagation de la lumière (H_f^\perp)⁹, crée une biréfringence magnétique circulaire¹⁰ (effet Faraday) qui induit une rotation du plan de polarisation d'un angle β et une ellipticité de ce plan d'un angle ψ . En utilisant les définitions de la figure III.9, ces deux angles sont donnés par [355] :

$$\beta = 2d\beta_{sat} \cos \vartheta \quad \text{et} \quad \psi = \arctan [\tanh (2d\phi_{sat} \cos \vartheta)] \quad (\text{III.3})$$

où $\beta_{sat} = \frac{\pi}{\lambda_0} (n^+ - n^-)$ et $\phi_{sat} = \frac{1}{4} (\alpha^+ - \alpha^-)$ désignent respectivement [356] la rotation et le dichroïsme maximum atteignable par l'indicateur lors de sa saturation ($\vartheta = 0$ ou π) avec λ_0 , n^\pm et α^\pm désignant la longueur d'onde dans le vide, les indices de réfraction et les coefficients d'absorption de polarisation circulaire droite(+) et gauche(-). Il existe principalement deux types de MOIF, le MOIF planaire (noté

9. L'influence de H_f^\parallel ainsi que les mécanismes de formation et d'optimisation des images magnéto-optiques ont été décrits par Shamonin et al. [353–355].

10. Rotation du plan de polarisation du fait de la différence des indices de réfraction qui ne se propagent pas à la même vitesse [147].

III.B. Structuration par dépôts

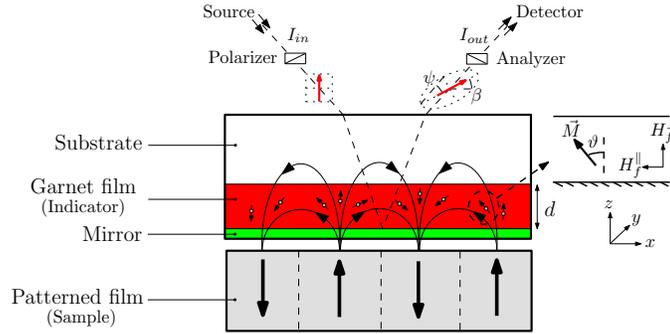


FIGURE III.9 – Schéma principe des Films Indicateurs Magnéto-Optiques.

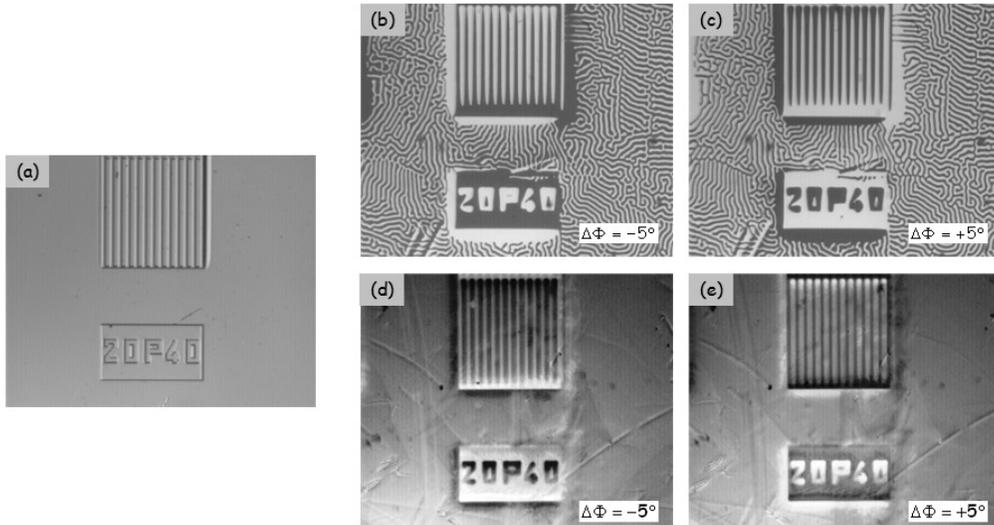


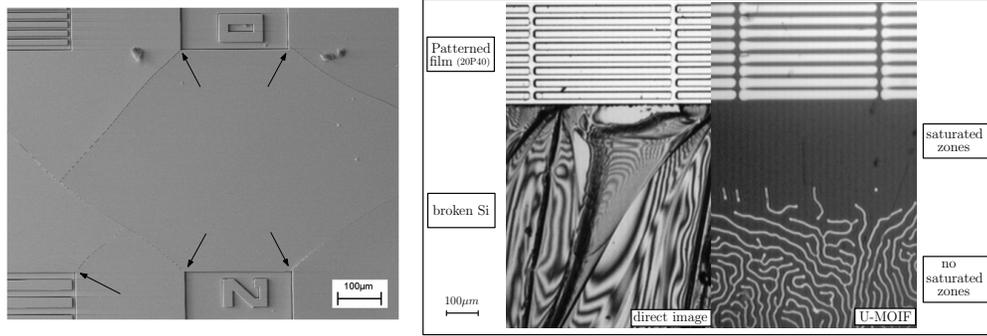
FIGURE III.10 – Images magnéto-optiques par utilisation de MOIF (Magneto Optical Indicator Film) d'une couche micro-structurée de FePt recuit à $400^\circ/30\text{min}$ et saturée sous 7T . (a) Représente l'image optique directe sans utilisation de MOIF. (b, c, d, e) Représentent les images magnéto-optiques de la même zone, obtenues en utilisant un MOIF uniaxial (U-MOIF) pour les images (b) & (c) et un MOIF planaire (P-MOIF) pour les images (d) & (e). Les indications xPy donnent (en μm) la largeur (x) et la périodicité (y) des caissons. $\Delta\Phi$ représente la valeur (en degré) de la polarisation de la lumière (permet de simuler l'effet de l'inversion du champ magnétique externe appliqué).

P-MOIF) et le MOIF uniaxial (noté U-MOIF) appelé aussi MOIF à domaines, qui se distingue par leur résolution ($PR = I_{out}/I_{in}$) et leur sensibilité ($S = \frac{d(PR)}{dH_f^\perp}$).

Ces deux grandeurs sont dans les deux cas données par [355] :

$$\begin{aligned} \text{P-MOIF : } S &\simeq \frac{2d}{H_{f,sat}^\perp} \beta_{sat} & \text{et} & \quad PR \simeq \frac{1}{2} [1 + \sin(2\beta)] \\ \text{U-MOIF : } S &\simeq \frac{2d}{H_{f,col}^\perp} \beta_{sat} & \text{et} & \quad PR \simeq \frac{1}{2} e^{-2d\alpha_0} (\cos \beta + \sin \beta)^2 \end{aligned}$$

avec α_0 le coefficient d'absorption intrinsèque [356], $H_{f,sat}^\perp$ le champ de saturation des MOIF et $H_{f,col}^\perp$ (*col* pour *collapse-domains*) le champ de disparition des domaines du U-MOIF ($H_{f,col}^\perp < H_{f,sat}^\perp$). On voit donc que le P-MOIF possède une meilleure résolution (meilleure interprétation des images), tandis que le U-MOIF possède une meilleure sensibilité (meilleure netteté des images). La figure III.10 montre les images magnéto-optiques obtenues sur un échantillon de FePt micro-structuré, recuit à 400°/30min et saturé en dehors du plan sous 7T. On constate que la simple aimantation unidirectionnelle d'une telle couche permet la création d'un champ magnétique multipolaire (*up-down*). Une première question est de savoir si une telle micro-structuration affecte (resp. améliore) les propriétés magnétiques (resp. mécaniques) des couches. La figure III.11 présente les images MEB et magnéto-optiques d'une couche de 5 μ m après des recuits à hautes températures.



(a) Image MEB de l'état de surface (b) Image directe et à travers un U-MOIF

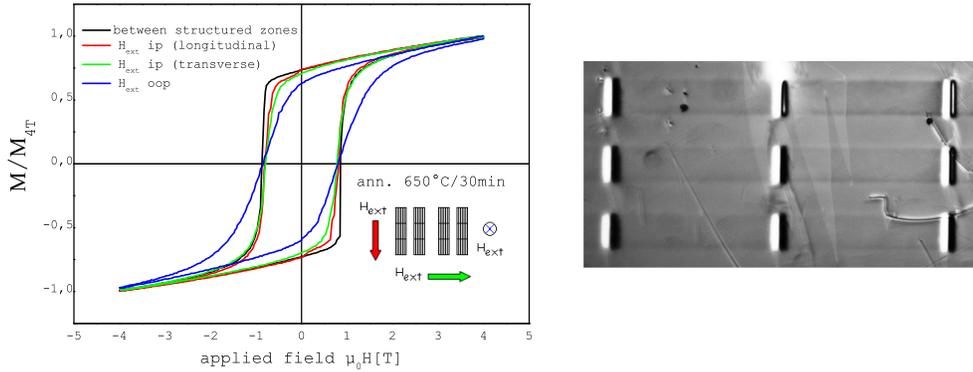
FIGURE III.11 – États de surface d'un échantillon micro-structuré de 5 μ m après des recuits à hautes températures. (a) Visualisation par microscopie électronique de la surface de l'échantillon après un recuit de 600°/30min. (b) Visualisations par microscopie optique en image directe d'une zone de l'échantillon après un recuit de 650°/30min et visualisation de la même zone avec l'utilisation d'un U-MOIF.

On constate sur la figure III.11(a) qu'un recuit de 600°/30min provoque des cassures qui prennent naissance dans les coins formés par les motifs, où les contraintes sont les plus importantes [347], avant de s'épanouir dans la zone non structurée, tandis que les zones structurées restent intactes. Cette dernière observation est encore mieux mise en évidence au niveau de la figure III.11(b) qui concerne un

III.B. Structuration par dépôts

échantillon identique au précédent à la différence que la température de recuit est légèrement plus importante. Cette légère différence a manifestement suffi pour développer des contraintes assez importantes pour provoquer le décollement total des zones non structurées avec arrachage du silicium, alors que les zones structurées restent intactes. La visualisation à travers un U-MOIF de la même zone révèle une saturation de ce dernier au voisinage immédiat des caissons (où $H_{fuite}^\perp > H_{f,col}^\perp$) et une zone où le MOIF n'est pas saturé (où $H_{fuite}^\perp < H_{f,col}^\perp$). Mais avant d'analyser un peu plus précisément cette observation, regardons si la micro-structuration a modifié les propriétés magnétiques de la couche.

Le décollement des zones non structurées présente l'avantage de permettre de mesurer séparément les propriétés magnétiques des deux zones. La figure III.12(a) présente les cycles d'aimantations des zones non structurées et structurées pour différentes configurations de l'orientation du champ par rapport aux caissons.



(a) Cycles d'aimantations des zones (b) Image P-MOIF d'une 100P200

FIGURE III.12 – (a) Caractérisation magnétique des différentes zones de l'échantillon micro-structuré après un recuit de 650°/30min. Le graphique en insertion illustre l'orientation du champ dans le cas des mesures des zones structurées. (b) Visualisation d'une 100P200 (largeur de 100 μ m avec une périodicité de 200 μ m) du même échantillon à travers un P-MOIF après aimantation dans le plan de la couche dans la direction longitudinale.

On commence par observer une très légère baisse de la coercivité (de 6%) entre les zones non structurées et les zones structurées, ensuite on constate que la courbe de désaimantation est moins abrupte dans les cycles obtenus au niveau des zones structurées. On comprend immédiatement l'origine de cette différence qui est une conséquence de l'effet du champ démagnétisant dans les deux zones. Pour bien comprendre cet état de fait, prenons par exemple un caisson de 100P200. Compte tenu des dimensions des caissons, l'application d'un champ longitudinal, transverse ou perpendiculaire, va respectivement produire des micro-aimants aimantés sur des directions de longueur 500 μ m (longueur des caissons –FIG. III.12(b)), de 100 μ m (largeur des caissons) et de 6 μ m (profondeur des caissons), en d'autres

termes on produit des micro-aimants possédant des extrémités de plus en plus rapprochées dont une conséquence immédiate est le renforcement de l'effet du champ démagnétisant qui est inversement proportionnel à la distance qui sépare les pôles de l'aimant, ce qui se comprend assez bien dans une approche coulombienne de l'origine de ce champ. Revenons sur l'image magnéto optique de la figure III.11(b). Entre les zones saturées et non saturées du U-MOIF on observe une zone intermédiaire (où la densité des domaines est moins importante) qui montre la limite du rayonnement des caissons. En termes d'applications il peut s'avérer utile de pouvoir quantifier ce rayonnement. En partant de considérations élémentaires très simples, nous avons reproduit par le calcul la configuration des caissons. Le paragraphe suivant présente brièvement les résultats obtenus.

III.B.2.b Modélisation des μ -aimants

Dans une approche ampérienne, le champ créé partout dans l'espace par un caisson d'aimantation M est identique à celui créé par un solénoïde rectangulaire possédant les dimensions du caisson avec des densités de courant volumique J_m et surfacique J_s données par :

$$\vec{J}_m = \text{rot } \vec{M} \quad \text{et} \quad \vec{J}_s = \vec{M} \wedge \vec{n}$$

L'uniformité de \vec{M} ($\vec{J}_m = 0$) entraîne que la valeur absolue de l'aimantation est égale à la densité de courant surfacique du solénoïde (\vec{n} étant un vecteur unitaire normal à la surface). Or le champ créé par ce solénoïde (formé de quatre branches parcourues par un courant I) en un point P quelconque de l'espace se calcule assez facilement en utilisant la loi de Biot-Savart et le théorème de superposition qui, en utilisant les notations de la figure III.13, sont respectivement donnés par :

$$\vec{dB} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \frac{d\vec{\ell} \wedge \vec{r}}{r^3} \quad (\text{III.4})$$

$$\vec{B}_P(x, y, z) = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^2 \frac{1}{h_i^2} \frac{a_{i,j}}{\sqrt{a_{i,j}^2 + h_i^2}} \begin{cases} \sin \alpha_i \vec{k} \pm \cos \alpha_i \vec{j} & (\text{branches 1 \& 3}) \\ \sin \alpha_i \vec{k} \mp \cos \alpha_i \vec{j} & (\text{branches 2 \& 4}) \end{cases}$$

c'est-à-dire que

$$\begin{aligned} \vec{B}_{P_z}(x, y, z) &= \frac{\mu_0 I}{4\pi} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^2 \frac{\sqrt{h_i^2 - z^2}}{h_i^2} \frac{a_{i,j}}{\sqrt{a_{i,j}^2 + h_i^2}} \vec{k} \\ \vec{B}_{P_x}(x, y, z) &= \frac{\mu_0 I}{4\pi} \left[-\frac{z}{h_2^2} \sum_{j=1}^2 \frac{a_{2,j}}{\sqrt{a_{2,j}^2 + h_2^2}} + \frac{z}{h_4^2} \sum_{j=1}^2 \frac{a_{4,j}}{\sqrt{a_{4,j}^2 + h_4^2}} \right] \vec{i} \\ \vec{B}_{P_y}(x, y, z) &= \frac{\mu_0 I}{4\pi} \left[+\frac{z}{h_1^2} \sum_{j=1}^2 \frac{a_{1,j}}{\sqrt{a_{1,j}^2 + h_1^2}} - \frac{z}{h_3^2} \sum_{j=1}^2 \frac{a_{3,j}}{\sqrt{a_{3,j}^2 + h_3^2}} \right] \vec{j} \end{aligned}$$

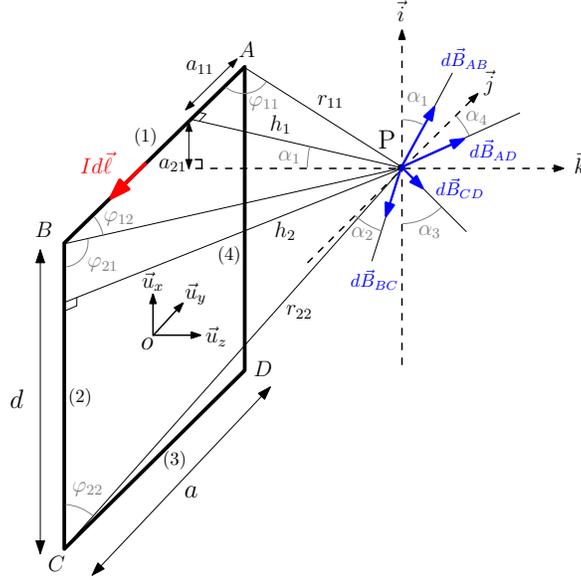


FIGURE III.13 – Illustration du champ créé en un point de l'espace par une spire rectangulaire parcourue par un courant I , et définition des différents angles.

Pour pouvoir appliquer ces équations quelque soit l'orientation de la branche i , il nous faut connaître les dépendances des $a_{i,j}$ et h_i avec les dimensions (a, d) du solénoïde et les coordonnées (x, y, z) du point P considéré. Elles sont données par :

$$a_{i,j} = \frac{1}{2}S_i(a, d) + T_{i,j}(x, y)$$

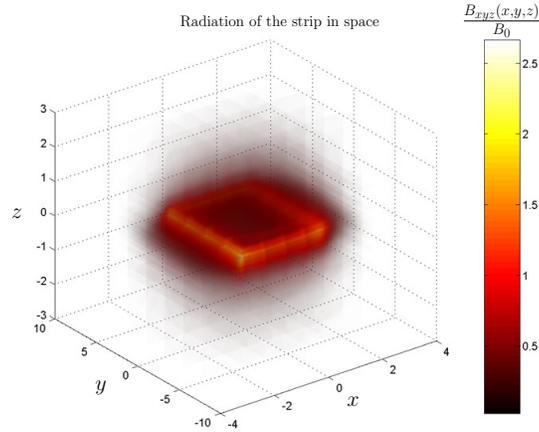
$$h_i = \sqrt{\left[\frac{1}{2}S_i(d, a) + T_{i,i}(y, x)\right]^2 + z^2}$$

$$\text{avec } S_i(\alpha, \beta) = \left[\frac{1}{6}(i-2)\alpha + \frac{1}{2}(1-i)\beta\right] (4-i)(i-3) \\ + \left[\frac{1}{2}(i-4)\alpha + \frac{1}{6}(3-i)\beta\right] (2-i)(i-1)$$

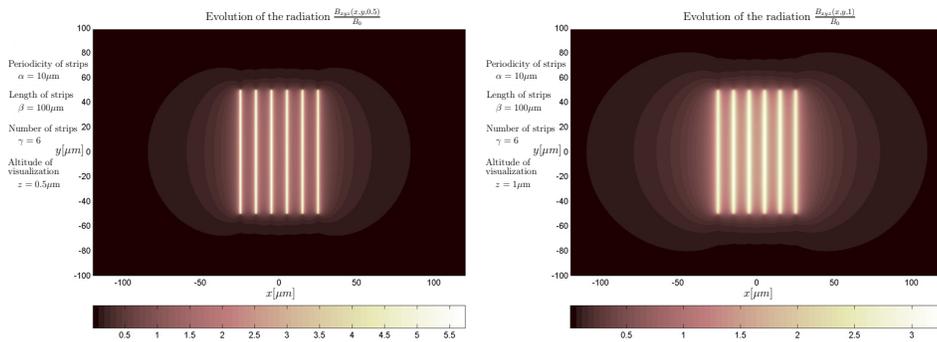
$$\text{et } T_{i,j}(\alpha, \beta) = (-1)^j \left[\frac{1}{6}(i-2)\alpha + \frac{1}{2}(1-i)\beta\right] (4-i)(i-3) \\ + (-1)^{j+1} \left[\frac{1}{2}(i-4)\alpha + \frac{1}{6}(3-i)\beta\right] (2-i)(i-1)$$

on déduit aussi directement que :

$$\frac{\mu_0 I}{4\pi} = \frac{ad}{8\sqrt{a^2 + d^2}} B_0 \quad (\text{III.5})$$

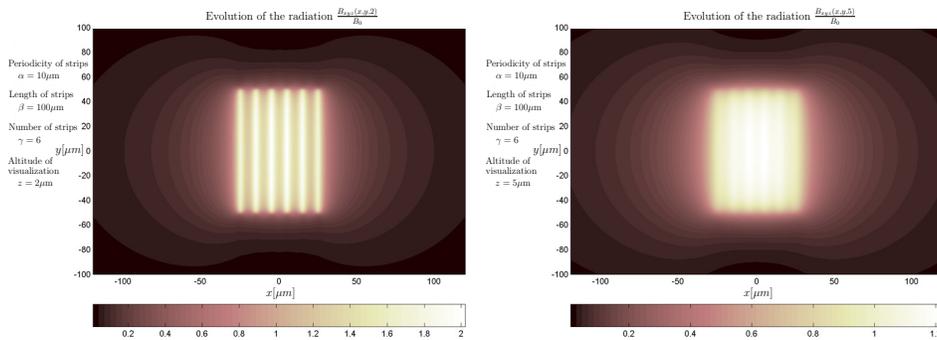


(a) Pseudo image 3D du rayonnement dans l'espace



(b) Visualisation à $0.5\mu\text{m}$

(c) Visualisation à $1\mu\text{m}$



(d) Visualisation à $2\mu\text{m}$

(e) Visualisation à $5\mu\text{m}$

FIGURE III.14 – (a) Visualisation 3D formée par la superposition, dans les trois directions de l'espace, des surfaces à 2D du rayonnement d'un caisson dans l'approche ampérienne. (b,c,d,e) Visualisation à différentes altitudes du rayonnement calculé pour une configuration de six caissons de $100\mu\text{m}$ de longueur et de périodicité de $10\mu\text{m}$.

Le membre de gauche de la relation III.5 est directement proportionnel à l'aimantation rémanente de l'aimant [357], c'est ce qui permet d'avoir une information quantitative sur le rayonnement en un point quelconque de l'espace.

La figure III.14(a) montre la pseudo image 3D du rayonnement dans tout l'espace d'un caisson obtenue par ce modèle en partant de la loi de Biot et Savart (Eq.III.4). Nous avons regardé comment varie cette radiation en juxtaposant les caissons à la manière de celle des échantillons. La figure III.14 présente les résultats obtenus. Sur cette figure sont représentés les rayonnements calculés de six caissons de $100\mu\text{m}$ de longueur, juxtaposés avec une périodicité de $10\mu\text{m}$ pour différentes altitudes de visualisation. Ces images montrent d'une part que l'intensité du rayonnement (en abscisse) est d'autant plus importante que l'on se rapproche des caissons, ce qui permet d'interpréter l'image obtenue à travers un U-MOIF présentée au niveau de la figure III.11(b). Elles montrent d'autre part que la résolution du rayonnement dépend de la distance à laquelle on visualise les caissons ; par conséquent, pour une configuration xPy donnée, la distance qui sépare le MOIF de l'échantillon joue un rôle essentiel sur la netteté des images obtenues. Cette deuxième observation permet de comprendre l'image présentée au niveau de la figure III.15 (obtenue en utilisant un U-MOIF), où l'on observe que pour une même distance de visualisation, on distingue de manière plus nette la séparation des caissons $10P20$, à la différence de celles des caissons $5P10$. Pour ces derniers, en accord avec les résultats présentés sur la figure III.14, (du fait que les distances ont été divisées pas deux) il est nécessaire de ce rapprocher deux fois plus de l'échantillon pour obtenir une image nette. Ces résultats nous permettrons aussi d'interpréter les images obtenues lors de l'écriture magnétique par irradiation laser, qui est l'objet de du paragraphe suivant.

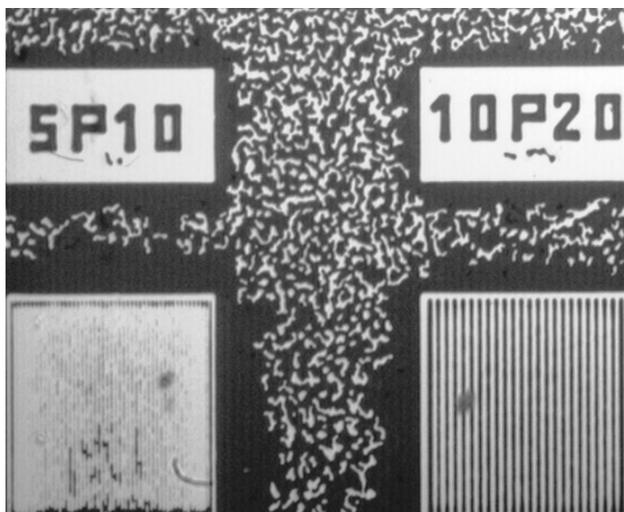


FIGURE III.15 – Image U-MOIF de deux séries de caissons de $5P10$ et de $10P20$.

III.C Structuration par irradiation laser

À l'institut Néel, nous développons une micro-structuration magnétique par irradiation thermique sous champ magnétique avec l'utilisation d'un laser à excimères. Ce procédé semble être adapté à l'intégration d'aimants permanents dans des micro-systèmes et à la réalisation de structures magnétiques complexes [358].

III.C.1 Principe de l'écriture magnétique

Le principe de l'écriture par empreinte thermo-magnétique est schématisé sur la figure III.16. Une couche magnétique dure est aimantée dans une direction et dans un sens donné (step 1). Placée dans un champ magnétique externe uniforme H_{ext} ($\mu_0 H_{ext} < \mu_0 H_C$) de direction opposée à l'aimantation, cette couche est ensuite irradiée localement par un laser impulsif à excimères de type KrF (248 nm) (step 2). La température à la surface des zones irradiées augmente très rapidement puis la chaleur se diffuse dans le matériau (step 3). Étant donné la diminution du

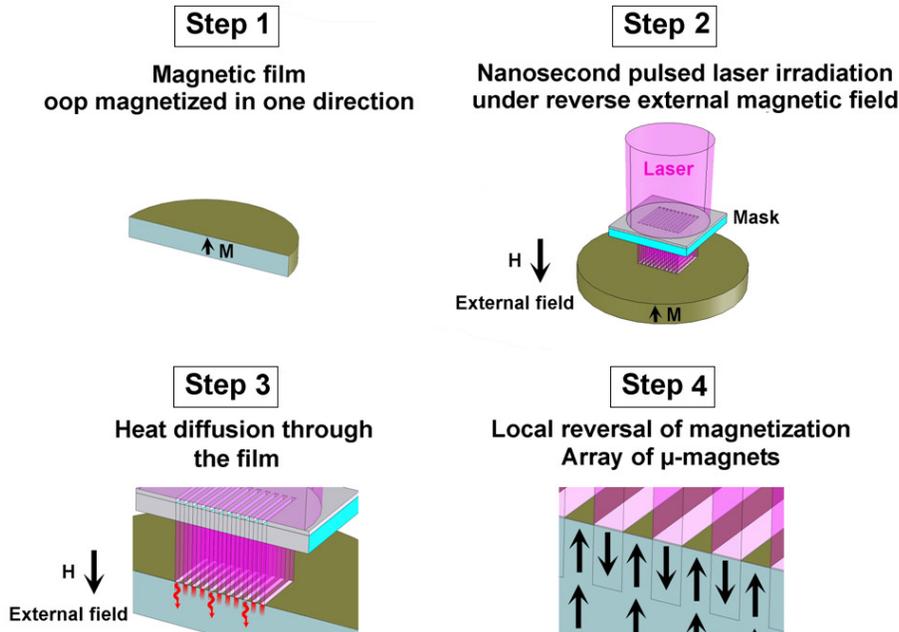


FIGURE III.16 – Principe de l'écriture par empreinte thermo-magnétique par utilisation d'un laser. Les différentes étapes illustrent respectivement l'aimantation de l'échantillon dans une direction hors du plan, l'application d'un laser à travers un masque sous un champ magnétique externe, la diffusion de la température dans l'échantillon suivant les motifs du masque et le renversement de l'aimantation des zones irradiées du fait du champ externe appliqué durant le processus qui est inférieur au champ coercitif de l'échantillon.

champ coercitif avec la température (voir FIG. I.49), il est attendu qu'une augmentation locale de température du matériau entraîne une réduction locale de la coercivité, l'objectif étant de faciliter le renversement local de l'aimantation des zones irradiées par l'intermédiaire du champ magnétique externe appliquée. Avec cette technique la couche sera constituée au final d'un réseau de micro-aimants alternativement 'up' et 'down' (step 4). Ce principe d'empreinte thermo-magnétique (Thermo-Magnetic Patterning, TMP) a déjà été appliqué par notre groupe sur des couches de NdFeB et de SmCo.

Les masques permettant de définir les zones irradiées sont réalisés par lithographie conventionnelle. Ils sont constitués par des lames de quartz de $525\mu\text{m}$ d'épaisseur, transparentes à 248nm sur lesquelles sont déposées différentes géométries simples : des échiquiers (cases de $100 \times 100\mu\text{m}^2$, $50 \times 50\mu\text{m}^2$, $25 \times 25\mu\text{m}^2$), des bandes (largeurs de 100, 50, 25 μm) ou encore des trous de surfaces variables. Lors de l'irradiation, ces masques sont placés contre la couche sur le trajet du faisceau. Pour contrôler l'énergie déposée à la surface de cette couche, afin de renverser l'aimantation sur le plus grand volume possible, on agit sur la fluence du laser qui est l'énergie par unité de surface que l'on dépose via un pulse. Pour ne pas affecter la surface du matériau (dégradation des zones irradiées), cette fluence a été fixée à un maximum de $300\text{mJ}/\text{cm}^2$. La visualisation des modifications magnétiques des couches est effectuée à travers l'utilisation de U-MOIF et de P-MOIF.

III.C.2 Applications à des couches de FePt

Nous avons réalisé ce principe de structuration magnétique sur une couche de FePt de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur recuit à $550^\circ/30\text{min}$. La figure III.17 présente les images dans l'état vierge et après application d'une empreinte thermomagnétique. Dans l'état vierge le U-MOIF utilisé pour la visualisation ne révèle que la structure en domaine qui caractérise ce dernier, preuve de la non présence de champ de fuite provenant de l'échantillon (Eq. III.3). Dans l'état structuré, on identifie assez clairement l'empreinte magnétique laissée par le masque utilisé en forme d'échiquier dont le motif caractéristique est de $100 \times 100\mu\text{m}^2$. Les suites de cases ainsi obtenues constituent donc des micro-aimants de $100 \times 100\mu\text{m}^2$ possédant des aimantations alternativement dirigées vers le haut et vers le bas. On observe cependant la présence de quelques domaines du MOIF, qui proviennent très probablement du contact non parfait entre la couche et le MOIF. Car, comme on vient de le voir, la distance entre la couche et le MOIF doit être la plus petite possible.

Ce procédé d'empreinte par TMP apparaît bien adapté pour la réalisation de structures magnétiques de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Un développement de la méthode peut donc permettre de réaliser des micro-aimants plus complexes à l'exemple des structures Halbach [359–361] qui sont des micro-objets magnétiques aimantés dans différentes directions. Ces structures, qui se présentent dans des configurations linéaires ou cylindriques, sont réalisées par assemblages d'aimants (à l'échelle macroscopique) de manière à maximiser ou à confiner

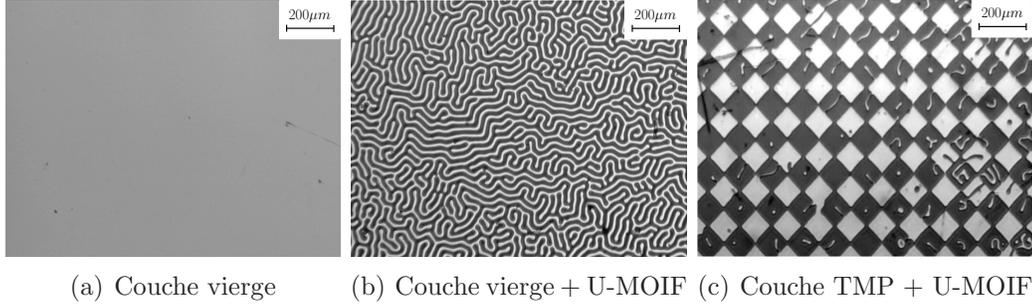


FIGURE III.17 – (a) Couche de FePt dans l'état vierge. (b) visualisation de la couche vierge à travers un U-MOIF. (c) Visualisation à travers un U-MOIF de la couche structurée par empreinte thermomagnétique par utilisation d'un masque 'échiquier' de $100 \times 100 \mu m^2$.

le flux magnétique produit. Avec le procédé d'empreinte par TMP présenté ici, il est possible de réaliser ces assemblages à l'échelle microscopique.

La figure III.18 présente les résultats obtenus, par caractérisations magnéto-optiques en utilisant des MOIF uniaxiaux et planaires, sur une couche de FePt de $2 \mu m$ d'épaisseur recuit à $550^\circ/30min$ où huit empreintes magnétiques ont successivement été effectuées, chaque empreinte correspond à une irradiation laser à travers un masque formé d'un trou rectangulaire de $100 \times 500 \mu m^2$. Entre chaque tir, le masque est déplacé de $100 \mu m$ et le champ magnétique externe subit une rotation de $\pi/2$. La structure complexe ainsi réalisée (Halbach linéaire) est constituée d'une succession de micro-aimants dont les directions d'aimantation tournent de manière progressive sur deux rotations complètes par pas de $\pi/2$. Par convention, nous avons polarisé la lumière pour avoir le même code de couleur dans les deux types de MOIF (polarisations opposées), de sorte que par rapport à l'axe z (voir FIG. III.9) les bandes noires correspondent à un $H_f^\perp > 0$ et les bandes blanches à un $H_f^\perp < 0$. Comme le montrent les images obtenues, les deux MOIF fournissent de manière complémentaire la même information. Ces images nous permettent de vérifier l'orientation de l'aimantation des μ -aimants. Car, comme l'illustre la représentation schématique de la figure III.18(d), dans le cas où cette orientation est dans le plan de la couche, l'angle ϑ de la relation III.3 est différent de $\frac{\pi}{2}$ uniquement aux extrémités des μ -aimants, où il passe de 0 à π . C'est la raison pour laquelle le MOIF passe d'une saturation *positive* à une saturation *negative* séparées d'une zone non saturée, comme cela est observé sur les μ -aimants 1 – 3 – 5 – 7. Dans le cas où l'orientation de l'aimantation des μ -aimants est en dehors du plan de la couche, l'angle ϑ reste égal à 0 ou à π sur toute la largeur de ces μ -aimants, on doit donc observer une même saturation sur toute cette largeur. C'est ce qui est observé sur les μ -aimants 2 – 4 – 6 – 8, à la différence qu'on observe une zone intermédiaire qui sépare les bandes de même couleur où le MOIF n'est pas saturé. Cette constatation provient très probablement de l'insuffisance du champ externe appliqué pendant le processus de TMP, qui est de $\mu_0 H_{ext} = 0.5T$ (auquel s'ajoute

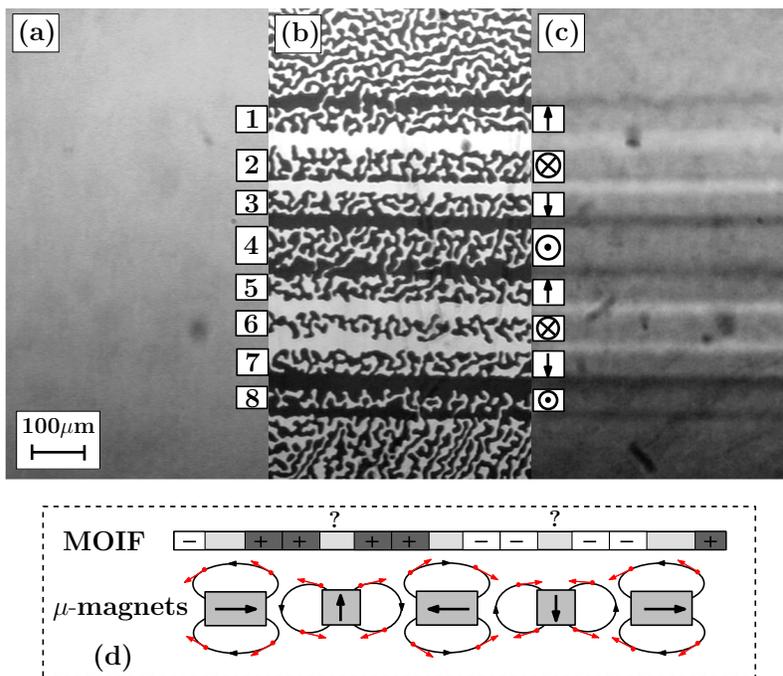


FIGURE III.18 – (a) État de surface d’une zone la couche de FePt structurée par empreinte thermomagnétique. (b) et (c) Images de la même zone en utilisant respectivement un U-MOIF et un P-MOIF. Les chiffres et les sigles désignent le numéro et l’orientation de l’aimantation des micro-aimants. (d) Représentation schématique de la configuration des micro-aimants ainsi que l’effet de leur proximité sur l’image MOIF obtenue.

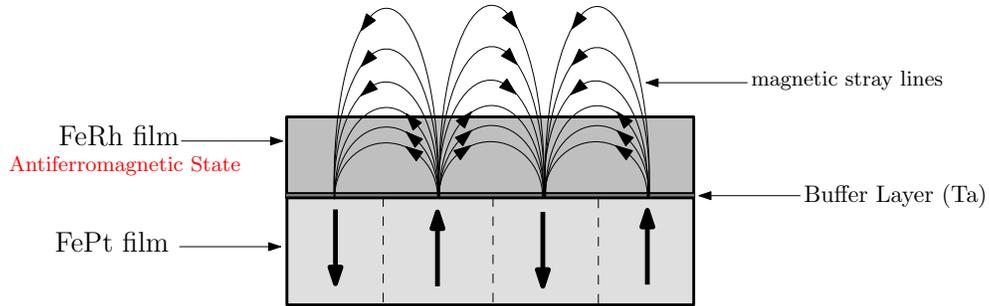
le champ démagnétisant qui est estimé¹¹ à $\mu_0 H_d \simeq 0.42\text{T}$) pour vaincre le champ coercitif, qui est pourtant de $\mu_0 H_{ext} \simeq 0.7\text{T}$, sur une si grande distance par rapport à l’épaisseur de la couche (50 fois plus élevée). De plus il n’est pas certain que la fluence utilisée a permis de renverser l’aimantation sur toute l’épaisseur de la couche¹². Une étude plus rigoureuse doit être menée dans ce sens.

III.D Le Système Hybride FeRh/FePt

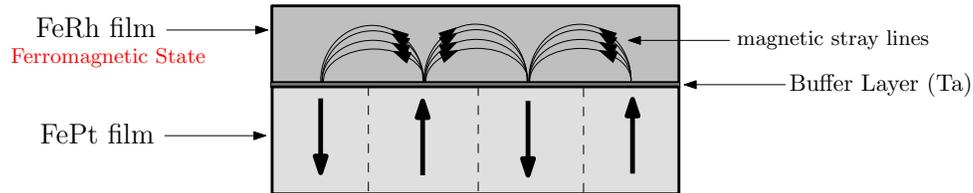
Comme on vient de le voir, la structuration des couches provoque la création de flux magnétiques dans l’environnement immédiat des caissons. L’idée ici est de déposer sur la couche structurée de FePt une couche de FeRh, de sorte à avoir un épanouissement ou un court circuit des champs de fuite dans l’espace environnant l’aimant, selon que le FeRh est dans son état antiferromagnétique (où il se comporte

11. En supposant des grains sphériques (avec une aimantation rémanente de $\simeq 496[10^3\text{A/m}] \sim 0.62\text{T}$).

12. Dans le cas du NdFeB la profondeur de renversement est inférieure à $2\mu\text{m}$ [358].



(a) Schéma de l'échantillon hybride dans le cas où le FeRh est dans l'état AFM



(b) Schéma de l'échantillon hybride dans le cas où le FeRh est dans l'état FM

FIGURE III.19 – Représentations schématiques de l'échantillon hybride. (a) : La couche de FeRh (dans l'état AFM) n'influe pas sur les lignes de flux produites par la structuration de la couche de FePt. (b) : La couche de FeRh (dans l'état FM) se comporte en matériau doux qui canalise les lignes de flux de la couche de FePt structurée.

comme un matériau non magnétique) ou dans son état ferromagnétique (où il se comporte comme un matériau magnétique doux – avec $H_C = 45[10^{-4}T]$ voir FIG. II.19) capable de canaliser les lignes de flux. La représentation schématique de ce phénomène est illustrée sur la figure III.19. Dans le cas où le FeRh est dans son état AFM (FIG. III.19(a)), on a un épanouissement dans l'espace des lignes de flux produites par la structuration du FePt. Dans le cas où le FeRh est dans son état FM (FIG. III.19(b)), es lignes de flux produites par la structuration sont canalisées à travers la couche de FeRh. La figure III.20 présente les images MEB d'une telle structure. Une asymétrie du remplissage des caissons apparaîtrait. Cette asymétrie est une conséquence de l'effet d'ombrage provoqué par les angles d'ouvertures des deux types de matériaux déposés, car les cibles utilisées pour faire ce dépôt sont de faibles diamètres, $3cm$ et de $1cm$ respectivement pour le FePt et le FeRh.

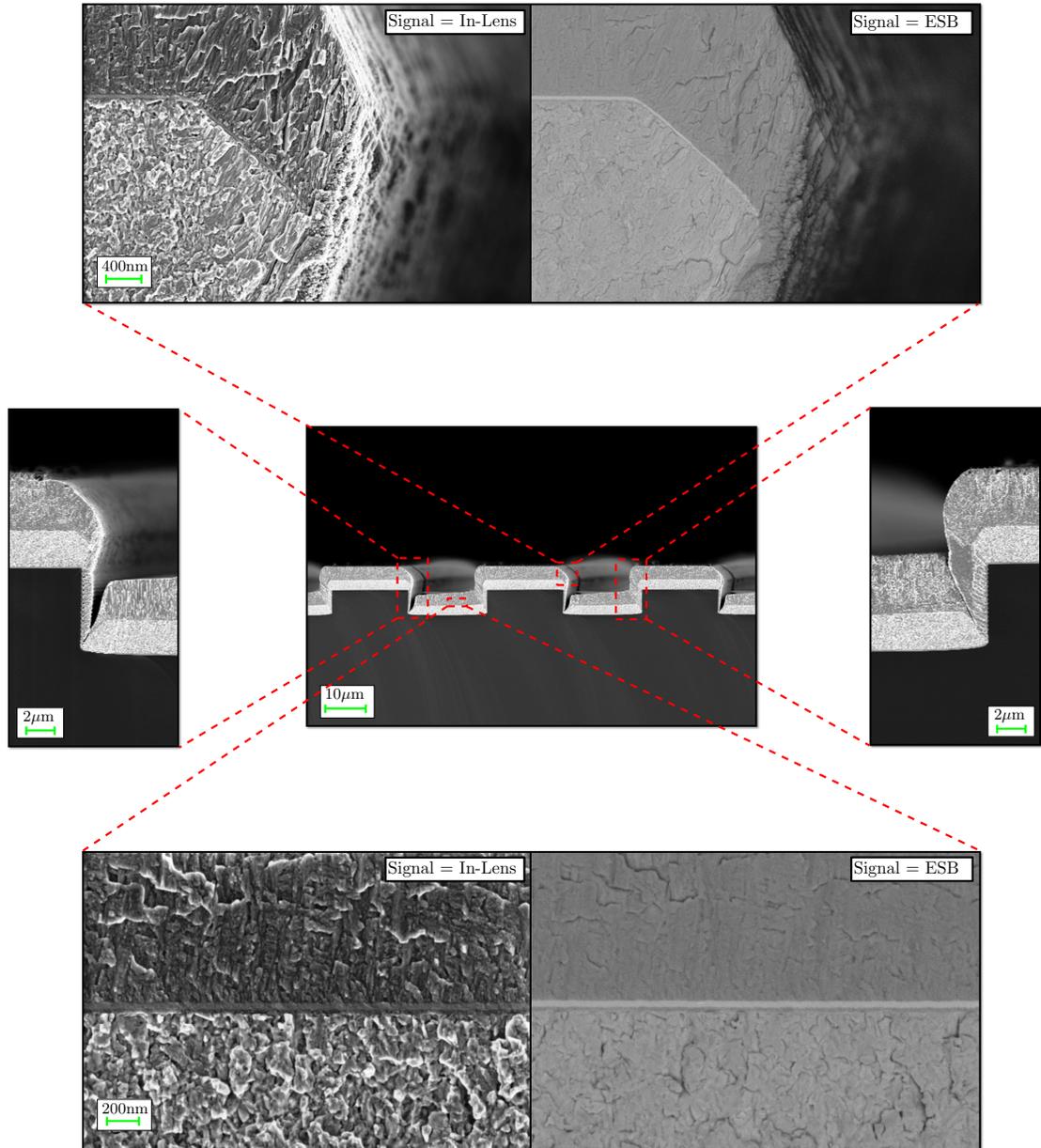
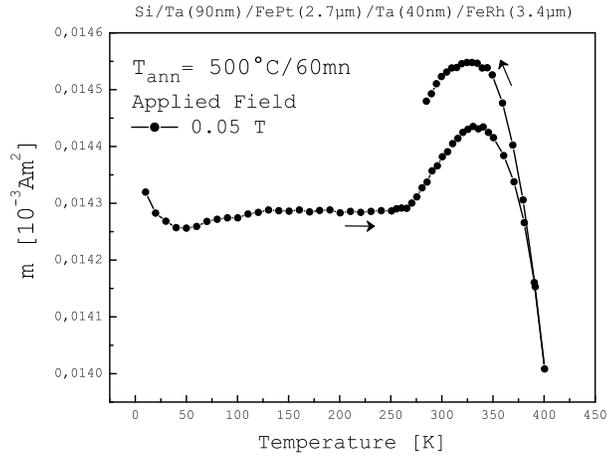


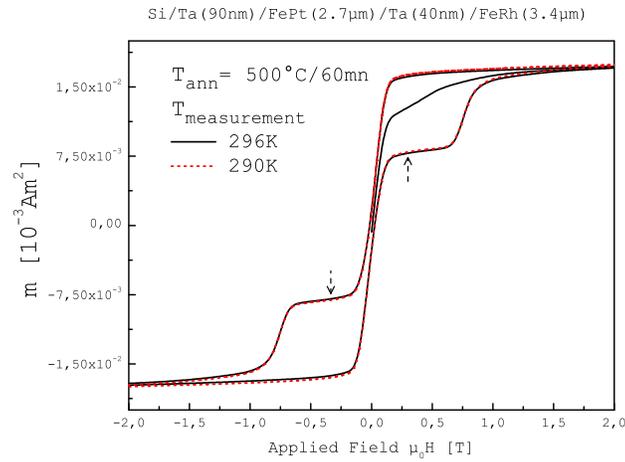
FIGURE III.20 – Images par microscopie électronique d’une vue en tranche d’un caisson 20P40 de l’échantillon hybride FePt-FeRh avec une couche barrière de tantale. Les images obtenues par un signal *ESB* correspondent à un contraste chimique de l’échantillon (les éléments plus lourds apparaissent plus clairs), les autres images obtenues par signal *In-lens* correspondent à des contrastes topographiques et chimiques.

III.D.1 Caractérisations magnétiques

Les figures III.21 et III.22 présentent les résultats de caractérisations magnétiques de deux de ces échantillons dénommés E₅₁₅ et E₅₁₆. L'échantillon E₅₁₅¹³ a



(a) Évolution de l'aimantation avec la température

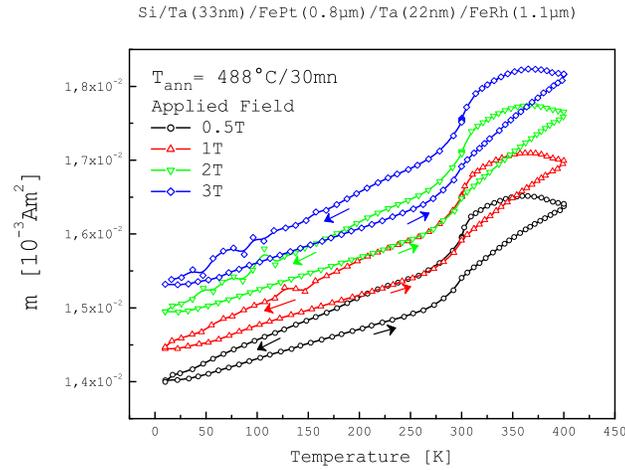


(b) Évolution de l'aimantation avec la champ

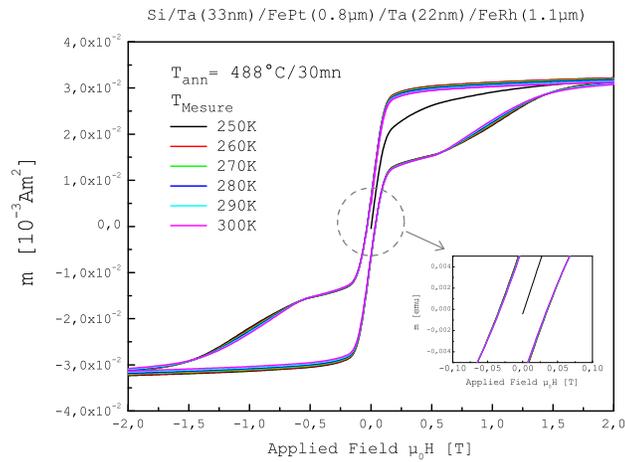
FIGURE III.21 – Cycles d'aimantation de l'échantillon E₅₁₅ après un recuit de 500°C/60min. (a) Cycle d'aimantation en fonction de la température pour un champ de 0.05T. (b) Cycles d'aimantation en fonction du champ appliqué à température ambiante.

13. De structure constituée de FeRh[3.4μm]/Ta[40nm]/FePt[2.7μm]/Ta[90nm]/Si

III.D. Le Système Hybride FeRh/FePt



(a) Évolutions de l'aimantation avec la température



(b) Évolution de l'aimantation avec le champ

FIGURE III.22 – Cycles d'aimantation de l'échantillon E₅₁₆ après un recuit de 488°C/30min. (a) Cycles d'aimantations en fonction de la température pour différents champs appliqués. (b) Cycles en fonction du champ appliqué à différentes températures.

été recuit à 500°C pendant 60min et l'échantillon E₅₁₆¹⁴ a été recuit à 488°C pendant 30min. L'évolution de l'aimantation sous 0.05T de l'échantillon E₅₁₅ est présentée sur la figure III.21(a). Cette évolution montre une variation quasi constante jusqu'à une température critique de 265K. Elle augmente de 1% (par rapport à

14. De structure constituée de FeRh[1.1 μ m]/Ta[22nm]/FePt[0.8 μ m]/Ta[33nm]/Si

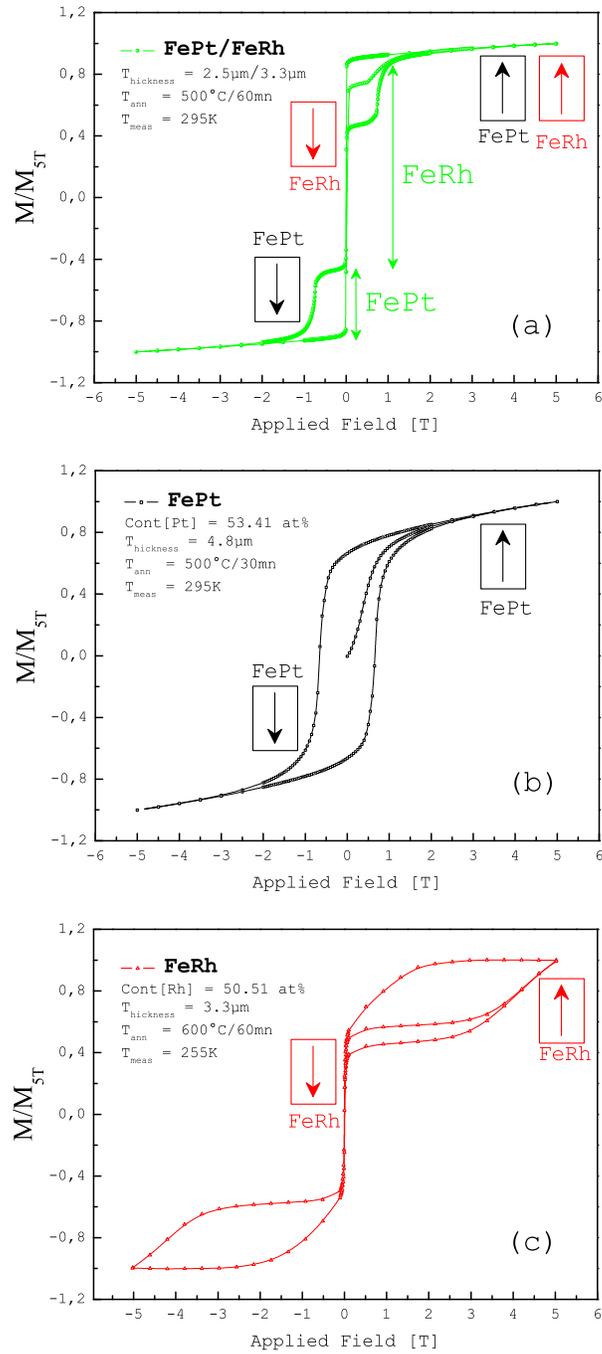


FIGURE III.23 – Comparaison des cycles $M(H)$ de l'échantillon hybride E_{515}' recuit à $500^\circ\text{C}/60\text{min}$ avec ceux obtenus sur un échantillon de FePt (de 53.4[at%]Pt) recuit à $500^\circ\text{C}/30\text{min}$ et sur un échantillon de FeRh (de 50.5[at%]Rh) recuit à $600^\circ\text{C}/60\text{min}$.

l'aimantation du FePt) entre 265K 335K pour ensuite chuter de 3% jusqu'à la température de 400K. Au refroidissement les mêmes phénomènes sont observés avec une hystérésis thermique d'environ 50K. Ces observations peuvent être attribuées à la transition AFM \rightleftharpoons FM du FeRh sur le FePt. Le cycle d'aimantation en fonction du champ mesuré à 300K (FIG. III.21(b)) révèle une superposition des propriétés des deux matériaux, comme le montre l'allure de la courbe de première aimantation (1^{er} cadran). On distingue sur cette courbe trois zones distinctes : une zone en champ faible où l'aimantation varie de façon importante entre 0 et 0.1T (caractéristique d'un comportement magnétique doux), une zone intermédiaire où l'aimantation évolue de façon linéaire avec le champ entre 0.1 et 0.6T et une zone caractérisée par un changement de courbure de l'évolution de l'aimantation en champ fort (caractéristique d'une forte anisotropie magnétique). L'allure de la courbe d'aimantation observée au 3^e et au 5^e cadran du cycle d'hystérésis représente la contribution de la phase dure de la sous couche de FePt (comme on le verra de façon un peu plus précise par la suite). Le même cycle mesuré à une température très légèrement inférieure montre des modifications mineures qui se manifestent par un léger décalage de l'aimantation vers le haut (flèches). Les mêmes mesures effectuées sur l'échantillon E₅₁₆ (FIG. III.22(a)) montrent une augmentation de l'aimantation avec la température avec une hystérésis thermique sur toute la plage de mesure et une transition moins nette de la fraction de la couche de FeRh concernée. Nous attribuons ces résultats à la non homogénéité de l'échantillon, du fait de l'insuffisance du traitement thermique. Sur les cycles M(H) mesurés à différentes températures (FIG. III.22(b)) la séparation entre les trois étapes précédemment observées sur la courbe de première aimantation (FIG. III.21(b)) est moins nette. On note aussi une diminution du caractère abrupte du renversement de l'aimantation de la couche FEPT au 3^e et 5^e cadran. Ces observations confortent l'hypothèse de la non-homogénéité de l'échantillon.

Afin de mieux mettre en évidence les contributions respectives de FePt et de FeRh aux aimantations mesurées sur l'échantillon E₅₁₅ (FIG. III.21(b)), nous avons mesuré un échantillon similaire (que nous noterons par la suite E_{515'}). Cet échantillon a reçu exactement le même traitement thermique de 500°C/60min. Le cycle d'aimantation de cet échantillon FeRh/FePt structuré a été comparé à ceux des cycles d'un échantillon de FePt structuré et d'un échantillon de FeRh non structuré présentant une transition AFM \rightleftharpoons FM à la température ambiante. L'échantillon de FePt (qui comporte 53.4[at%] de Pt) a été recuit à 500°C/30min et l'échantillon de FeRh (qui comporte 50.5[at%] de Rh) a été recuit à 600°C/60min. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.23. Les différentes phases en jeu dans les processus d'aimantation apparaissent encore plus clairement (1^{er} cadran) que sur les échantillons E₅₁₅ et E₅₁₆. Cette fois les trois étapes sont très clairement définies, ce que nous attribuons à une meilleure homogénéité de l'échantillon. L'aimantation varie très rapidement entre 0 et 0.05T. De 0.05T à 0.55T la variation de l'aimantation est beaucoup plus faible et linéaire avec le champ. Elle est réminiscente de la courbe de première aimantation du FeRh seul sur la gamme de champ

correspondant. À partir de 0.55T on observe un net changement de pente de la variation de l'aimantation. Elle ressemble à celle de la courbe de première aimantation du FePt seul sur la gamme de champ correspondant. Au retour en champ fort (2^e cadran) on observe sans surprise une aimantation rémanente plus élevée que celle des deux systèmes séparés. Enfin au 3^e cadran, une variation brusque de l'aimantation du système hybride se produit à un champ de 0.75T qui correspond approximativement au champ coercitif du FePt seul (de $\sim 0.7T$). Ces résultats révèlent plus clairement les contributions respectives des propriétés magnétiques du FePt et du FeRh sur les processus d'aimantation globaux du système hybride FeRh/FePt. Une simple considération de la direction d'aimantation sous l'action du champ des deux échantillons séparés, permet de se rendre compte qu'on a une superposition des deux signaux issus du FePt et du FeRh de l'échantillon hybride. En d'autres termes, du fait de la couche barrière de Ta, on n'a pas une interaction d'échange entre les deux sous-couches.

L'objectif de cette étude étant de canaliser ou non les lignes de flux créées par la structuration de la sous-couche de FePt selon que le FeRh est dans son état FM ou dans son état AFM, nous allons maintenant voir, à travers une caractérisation magnéto-optique, si cet objectif est atteint.

III.D.2 Caractérisations magnéto-optiques

Afin de pouvoir visualiser l'effet 'shunt' des lignes de flux du FePt à la transition du FeRh, l'analyse est effectuée en même temps sur un morceau de l'échantillon E₅₁₅¹⁵ qui a été recuit à 500°C/60min et sur un morceau de l'échantillon de FePt structuré qui a été recuit à 500°C/30min¹⁶. Ces deux échantillons ont été aimantés (en même temps) sous 1T en dehors du plan.

La figure III.24 présente la photo du dispositif de mesure. Le chauffage des échantillons est assuré par une résistance de puissance de 5W10Ω qui est parcourue par un courant de 0 à 1A. La mesure de la température est assurée par un thermomètre à résistance de platine de type Pt-100¹⁷ qui est posé sur du silicium (pour être conforme avec les échantillons à analyser). La visualisation des lignes de flux est assurée par l'utilisation d'un MOIF uniaxial.

La figure III.25 présente un exemple de résultat obtenu lors de cette étude. Il s'agit d'une succession d'images de la visualisation des modifications magnéto-optiques avec la température (au chauffage et au refroidissement) sur lesquelles nous avons superposé les images de la variation de la résistance Pt-100 donnée par le multimètre. On observe assez clairement sur cette figure que l'augmentation de la température de mesure provoque la disparition progressive de la configura-

15. Ce morceau correspond à celui qui a donné la courbe de la figure III.23(a).

16. Ce morceau correspond à celui qui a donné la courbe de la figure III.23(b).

17. La variation de la résistance avec la température est donnée (pour des valeurs de $T > 0$) par : $R(T) = R(0) (1 + \alpha T + \beta T^2)$ avec $R(0) = 100\Omega$, $\alpha = 3.9083 \times 10^{-3}/^\circ C$ et $\beta = -5.802 \times 10^{-7}/^\circ C^2$. En première approximation le terme β est négligé.

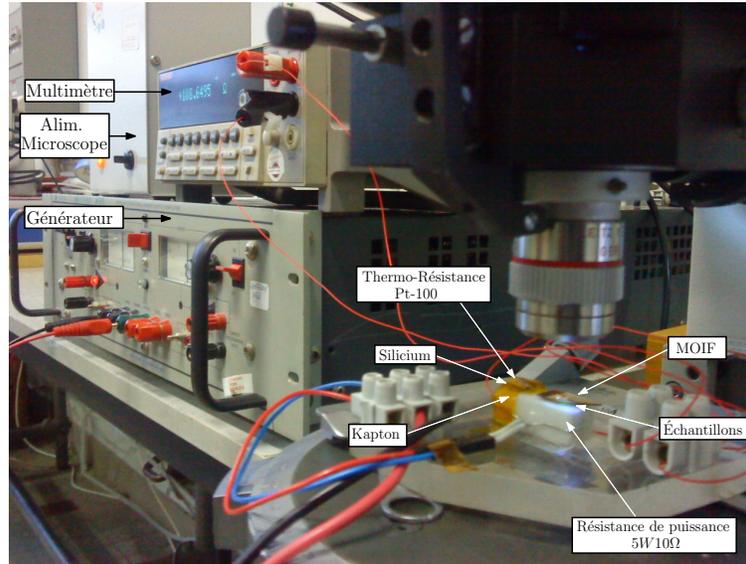


FIGURE III.24 – Dispositif mis en œuvre pour visualiser l’effet ‘shunt’ des lignes de flux du FePt à la transition du FeRh du système hybride FeRh/FePt.

tions multipolaires du système hybride alors que celle du FePt seul reste intacte. À $\sim 370\text{K}$ ($\sim 138\Omega$) on observe une disparition complète de cette configuration. L’assombrissement de l’image vient du fait que le MOIF est lui aussi un matériau magnétique et possède un T_C qui est aux alentours de $\sim 375\text{K}$ ($\sim 140\Omega$). Au refroidissement, on observe la réapparition progressive de la configuration multipolaire avec une hystérésis très clairement définie. Car pour une même configuration, correspondant par exemple à une température de $\sim 345\text{K}$ ($\sim 128\Omega$), on observe une prédominance de domaines antiferromagnétiques au chauffage et une prédominance de domaines ferromagnétiques au refroidissement, ce qui est une autre manière de se rendre compte que l’échantillon E_{515} est plus homogène que l’échantillon E_{515} . Ces images constituent également une manière indirecte d’observer le processus de nucléation des deux états.

Ces résultats montrent la faisabilité d’une structure hybride en couche épaisse possédant les propriétés du FePt et du FeRh et qui présente un effet court-circuit ou non des lignes de flux produits par le FePt suivant que le FeRh est dans son état ferromagnétique ou dans son état antiferromagnétique. Les résultats présentés ici constituent les prémices de l’étude du système hybride FeRh/FePt. Cette étude doit être reprise en analysant le rôle de nombreux facteurs à l’exemple de l’optimisation du traitement thermique (homogénéité du système), de l’étude de l’influence des compositions respectives des couches (transition du système) ainsi que l’analyse de l’influence de leurs épaisseurs respectives (aimantation du système).



FIGURE III.25 – Série d’images magnéto-optiques d’un caisson 20P40 du système hybride (à gauche) et d’un 20P40 du FePt seul (à droite). Les chiffres en bleu désignent la valeur de la résistance $Pt - 100$ utilisée pour mesurer la température (chiffes en noirs).

Résumé de résultats du chapitre III

Dans ce chapitre nous avons observé que :

1. Dans le cas du FePt, l'augmentation de l'épaisseur des couches provoque :
 - Une diminution de la coercivité pour un recuit donné.
 - Le développement de contraintes qui dégradent l'état de surface des échantillons. Ces contraintes passent d'un état en compression à un état en tension lors de la transition $A1 \rightarrow L1_0$.
2. Dans le cas du FeRh, le passage d'un état de contrainte en compression à un état de contrainte en tension provoque :
 - Une diminution de la température de transition
 - Une augmentation de la largeur de l'hystérésis thermique
 - Une augmentation de l'aimantation à basse température
3. La structuration par utilisation de substrats pré-gravés permet la création d'un champ magnétique multipolaire *up-down*.
4. La structuration par irradiation laser permet la création d'un réseau d'aimants aimantés alternativement *up-down*.
5. Le système hybride FeRh/FePt permet le contrôle du champ multipolaire créé par la sous-couche de FePt suivant que la sur-couche de FeRh est dans son état antiferromagnétique ou ferromagnétique.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, j'ai étudié les propriétés structurales et magnétiques de couches d'alliages FePt et FeRh avec une perspective d'applications dans des micro-systèmes magnétiques. Dans les alliages FePt, j'ai étudié les effets de la concentration en Pt, de l'ajout du Cu sur le système ainsi que ceux des divers traitements thermiques sur le phénomène de mise en ordre conduisant à la formation de la phase $L1_0$. Cette dernière s'effectue de manière d'autant plus rapide et à une température d'autant plus faible que la concentration en Pt est faible. Dans le cas contraire, il est avantageux d'ajouter du Cu sur le système pour obtenir des performances similaires. Nos mesures montrent que le Cu est présent dans la phase $L1_0$, nous pensons qu'il agit sur le ratio Pt/Fe et permet de se rapprocher de la stœchiométrie idéale comportant 46[at%] de Pt [88]. Nous avons développé un modèle qui a permis une analyse quantitative des propriétés magnétiques des couches préparées. L'analyse révèle la présence d'une faible texture des couches et de fortes interactions magnétiques entre particules qui sont équivalentes à un champ magnétique de l'ordre de 1T. Les variations thermiques de l'aimantation spontanée et de l'anisotropie magnétocristalline déduites de l'analyse sont conformes aux variations des modèles théoriques de Callen et Callen d'une part, de Ku'zmin d'autre part. Dans les alliages contenant du cuivre, les valeurs de l'aimantation spontanée et du coefficient d'ordre 2 de l'anisotropie magnétocristalline sont réduites proportionnellement. De ce fait, la valeur du champ d'anisotropie reste la même. Nous attribuons cette réduction de l'aimantation spontanée à la diminution de la concentration en Pt avec l'ajout du Cu et ceci conformément aux résultats de diffraction neutronique [85] mais aussi à la présence même du Cu non magnétique dans l'alliage. Le champ coercitif a été analysé sur la base de l'équation microscopique utilisée en particulier par Kronmüller [219]. Les coefficients α et N_{eff} du modèle sont identiques dans un alliage contenant du cuivre et dans un autre alliage n'en contenant pas. Ceci démontre que les processus microscopiques gouvernant le renversement d'aimantation doivent être essentiellement similaires.

Un pic de Hopkinson a été observé dans tous les alliages FePt $L1_0$ et analysé plus précisément dans deux alliages. Le pic est caractérisé par un maximum de la variation thermique de la susceptibilité, observé sous un champ fixe de faible amplitude. Il est dû au passage, à une certaine température, de processus de rotation d'aimantation réversibles à des processus de retournement d'aimantation irréver-

sibles pour des cristallites dont l'aimantation initiale est dans l'hémisphère opposée à celle d'application du champ. Pour la première fois, ces processus ont été analysés de façon quantitative et un excellent accord a été obtenu. Il est notable que le modèle développé considère la seule existence de phénomènes de rotation cohérente. L'accord entre calcul et expérience suggère donc que ces processus se manifestent au voisinage de T_C alors qu'ils ne sont pas impliqués à plus basse température dans les processus coercitifs. Dans les alliages FePt désordonnés, la variation thermique particulière de la susceptibilité au voisinage de T_C , semblable à celle observée dans les alliages FePd [245], nous a amené à suggérer que la transition est du premier ordre dans le cas où la couche ne contient pas de Cu et du second ordre dans le cas contraire. Nous avons obtenu une description des processus proposés en utilisant le modèle dit d'inversion d'échange de Bean-Rodbell.

Dans les alliages FeRh, nous nous sommes spécifiquement intéressés aux évolutions de la transition antiferromagnétique-ferromagnétique en fonction des traitements thermiques et de la concentration en Rh. Nous avons montré que l'ordre structural favorise l'ordre antiferromagnétique au détriment de l'ordre ferromagnétique. L'hystérésis thermique de la transition dépend de cet ordre structural mais aussi de la température à laquelle la transition se produit, celle-ci agissant directement sur l'activation thermique. Nous avons ensuite développé une analyse thermodynamique approfondie fondée d'une part sur des mesures de calorimétrie différentielles et d'autre part sur l'analyse des mesures magnétiques en utilisant les relations de Maxwell. Un très bon accord a été obtenu entre les deux types d'analyse. Dans tous les alliages FeRh considérés, le pic thermique obtenu à la transition contient à la fois une contribution exothermique et une contribution endothermique. Pourtant une description classique de la transition antiferromagnétique(AFM)-ferromagnétique(FM) indique qu'un seul pic exothermique devrait être observé lors de mesures effectuées en température croissante. En effet, la température de Curie de la phase ferromagnétique est inférieure à la température de Néel de la phase antiferromagnétique [193, 327]; l'entropie magnétique de la phase ferromagnétique est donc supérieure à l'entropie magnétique de la phase antiferromagnétique. Par conséquent l'augmentation de l'entropie au moment de la transition devrait s'accompagner d'un refroidissement de l'échantillon, ce qui se traduit par une réaction exothermique au niveau du système de mesure et cela à la manière d'une transition classique de type ferromagnétique(FM)-paramagnétique(PM). Mais nos mesures ont clairement montré que ce raisonnement ne correspond pas à ce qui est observé lors de la transition AFM→FM. Car les caractérisations calorimétriques, effectuées rigoureusement dans les mêmes conditions adiabatiques, ont montré que cette transition se manifeste par une réaction exothermique suivie d'une réaction endothermique alors que la transition FM→PM du même échantillon se manifeste par une seule réaction exothermique (qui sont quatre fois moins intenses). Ce résultat nous a conduit à proposer un autre raisonnement qui est que le passage d'une configuration anti-parallèle (état AFM) magnétiquement ordonnée à une configuration parallèle (état FM) également ma-

gnétiquement ordonnée s'accompagne d'un maximum de désordre magnétique auquel est associé un maximum d'entropie magnétique. Par conséquent, lors de la transition AFM→FM, on a d'abord une augmentation de l'entropie magnétique qui est compensée par une diminution de la vibration du réseau (refroidissement de l'échantillon) qui se traduit par une réaction exothermique au niveau de la mesure, puis une diminution de l'entropie magnétique qui est compensée par une augmentation de la vibration du réseau (échauffement de l'échantillon) qui se traduit par une réaction endothermique au niveau de la mesure. De plus, du fait de la différence d'entropie entre les deux états ($T_{Neel}(AFM) > T_{Curie}(FM)$), on observe une asymétrie de l'amplitude des réactions entre les mesures en températures croissantes (chauffage – AFM→FM) et les mesures en températures décroissantes (refroidissement – FM→AFM), sans pour autant observé une inversion des réactions, comme c'est le cas lors d'une fusion. Car le même raisonnement du passage entre deux états d'ordre différents s'applique aussi au refroidissement.

Des bi-couches FePt-FeRh ont été préparées, avec l'objectif d'obtenir des modèles de systèmes magnétiques dont le champ de fuite pourrait être contrôlé. Cet objectif a été atteint car les observations magnéto-optiques MOIF ont révélé un effet de guidage magnétique lorsque la couche FeRh est ferromagnétique. Cette propriétés originale pourrait être exploitée dans des microsystèmes source d'un champ magnétique ajustable avec la température.

Ce travail confirme la potentialité offerte par les couches magnétiques dures pour des applications dans des micro-systèmes magnétiques. Des applications de couches FePt et de FeRh/FePt pourraient être envisagées, en particulier pour des applications biologiques qui demandent le développement de structures relativement simples et pour lesquelles les phénomènes de compatibilités biologiques, très favorables aux couches FePt [29], sont centraux. Des tests tous récents de capture de nanoparticules de magnétite de 50nm de diamètre au sein de sang se sont révélés très prometteurs (FIG. III.26).

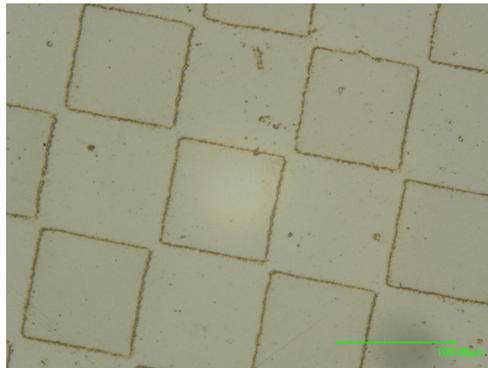


FIGURE III.26 – Captures de nanoparticules de magnétite sur une couche de FePt structurée thermo-magnétiquement. Les nanoparticules piégées s'agglomèrent autour des micro-aimants.

Bibliographie

- [1] Mohamed Gad-el HAK : *MEMS : design and fabrication*. Mechanical engineering series. CRC Press Taylor & Francis Group, LLC, 2^e édition, 2006.
- [2] I. J. BUSCH-VISHNIAC : The case for magnetically driven microactuators. *Sensors and Actuators A : Physical*, 33(3):207 – 220, 1992.
- [3] Arnaud WALTHER : *Développement de couches magnétiques dures pour MEMS : application à un microswitch magnétique bistable*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Juillet 2007.
- [4] H. ROSTAING, J. STEPANEK, O. CUGAT, C. DIEPPEDALE et J. DELAMARE : Magnetic, out-of-plane, totally integrated bistable μ -actuator. *In Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 2005. Digest of Technical Papers. TRANSDUCERS '05. The 13th International Conference on*, volume 2, pages 1366–1370, Jun 2005.
- [5] H. GUCKEL, K. J. SKROBIS, T. R. CHRISTENSON, J. KLEIN, S. HAN, B. CHOI, E. G. LOVELL et T. W. CHAPMAN : Fabrication and testing of the planar magnetic micromotor. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1(3):135, 1991.
- [6] C.H. AHN, Y.J. KIM et M.G. ALLEN : A planar variable reluctance magnetic micromotor with fully integrated stator and coils. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 2(4):165–173, Dec 1993.
- [7] N. ACHOTTE, P.-A. GILLES, O. CUGAT, J. DELAMARE, P. GAUD et C. DIEPPEDALE : Planar brushless magnetic micromotors. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 15(4):1001–1014, Aug. 2006.
- [8] Alan H. EPSTEIN, Stuart A. JACOBSON, Jon M. PROTZ et Luc G. FRÉCHETTE : Shirtbutton-sized gas turbines : the engineering challenges of micro high speed rotating machinery. *In Proceedings of 8th International Symposium on Transport Phenomena and Dynamics of Rotating Machinery*, Mar 2000.

- [9] Jan PEIRS, Dominiek REYNAERTS et Filip VERPLAETSEN : A microturbine for electric power generation. *Sensors and Actuators A : Physical*, 113(1):86 – 93, 2004.
- [10] Hynek RAISIGEL, Orphée CUGAT et Jérôme DELAMARE : Permanent magnet planar micro-generators. *Sensors and Actuators A : Physical*, 130-131:438 – 444, 2006. Selected Papers from TRANSDUCERS '05 - The 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems - Seoul, Korea, 5-9 June 2005.
- [11] H. GUCKEL, T. EARLES, J. KLEIN, J. D. ZOOK et T. OHNSTEIN : Electromagnetic linear actuators with inductive position sensing. *Sensors and Actuators A : Physical*, 53(1-3):386 – 391, 1996. Proceedings of The 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators.
- [12] S. BHANSALI, A.L. ZHANG, R.B. ZMOOD, P.E. JONES et D.K. SOOD : Prototype feedback-controlled bidirectional actuation system for MEMS applications. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9(2):245–251, Jun 2000.
- [13] Andrew CAO, Jongbaeg KIM et Liwei LIN : Bi-directional electro-thermal electromagnetic actuators. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(5):975, 2007.
- [14] K YANAGISAWA, H. KUWANO et A. TAGO : Electromagnetically driven microvalve. *Microsystem Technologies*, 2(1):22–25, Jun 1995.
- [15] Y. SHINOZAWA, T. ABE et T. KONDO : A proportional microvalve using a bi-stable magnetic actuator. *In Proceedings of Micro Electro Mechanical Systems, MEMS '97, IEEE., Tenth Annual International Workshop*, pages 233–237, Jan 1997.
- [16] S. BÖHM, G. J. BURGER, M. T. KORTHORST et F. ROSEBOOM : A micromachined silicon valve driven by a miniature bi-stable electromagnetic actuator. *Sensors and Actuators A : Physical*, 80(1):77 – 83, 2000.
- [17] Tingrui PAN, Scott J. McDONALD, Eleanor M KAI et Babak ZIAIE : A magnetically driven PDMS micropump with ball check-valves. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(5):1021–1026, 2005.
- [18] C. YAMAHATA, M. CHASTELLAIN, V.K. PARASHAR, A. PETRI, H. HOFMANN et M.A.M. GIJS : Plastic micropump with ferrofluidic actuation. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 14(1):96–102, Feb 2005.
- [19] C. YAMAHATA, C. LOTTO, E. AL-ASSAF et M.A.M. GIJS : A PMMA valveless micropump using electromagnetic actuation. *Microfluidics and Nanofluidics*, 1(3):197–207, Jul 2005.

- [20] C. MARXER, C. THIO, M.-A. GRETILLAT, O. ANTHAMATTEN, R. BAETTIG, B. VALK, P. VOGEL et N. F. de ROOIJ : Vertical Mirrors Fabricated By Deep Reactive Ion Etching For Fiber Optic Switching Applications. *IEEE Journal of MicroElectroMechanical Systems*, 6(3):277–285, Sept 1997.
- [21] Jack W. JUDY et Richard S. MULLER : Magnetically Actuated, Addressable Microstructures. *IEEE Journal of MicroElectroMechanical Systems*, 6(3):249–256, Sept 1997.
- [22] Gilbert REYNE : Electromagnetic actuation for MOEMS, examples, advantages and drawbacks of MAGMAS. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242-245(Part 2):1119 – 1125, 2002.
- [23] Il-Joo CHO, Tacksang SONG, Sang-Hyun BAEK et Euisik YOON : A low-voltage and low-power RF MEMS switch actuated by combination of electromagnetic and electrostatic forces. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 53(7):2450–2457, Jul 2005.
- [24] Charles-Marie TASSETTI, Gaelle LISSORGUES et Jean-Paul GILLES : New tunable RF MEMS microinductors design. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14(9):S17–S22, 2004.
- [25] Ta-Hsuan LIN, Stephen PAUL, Susan LU et Huitian LU : A study on the performance and reliability of magnetostatic actuated RF MEMS switches. *Microelectronics Reliability*, 49(1):59 – 65, 2009.
- [26] Hiroshi HOSAKA, Hiroki KUWANO et Keiichi YANAGISAWA : Electromagnetic microrelays : Concepts and fundamental characteristics. *Sensors and Actuators A : Physical*, 40(1):41 – 47, 1994.
- [27] W.P. TAYLOR, O. BRAND et M.G. ALLEN : Fully integrated magnetically actuated micromachined relays. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 7(2):181–191, Jun 1998.
- [28] O. CUGAT, G. REYNE, J. DELAMARE et H. ROSTAING : Novel magnetic micro-actuators and systems (MAGMAS) using permanent magnets. *Sensors and Actuators A : Physical*, 129(1-2):265 – 269, 2006. EMSA 2004 - Selected Papers from the 5th European Magnetic Sensors Actuators Conference - EMSA 2004, Cardiff, UK, 4-6 July 2004.
- [29] E.Y.L YIU, D.T.S FANG, F.C.S CHU et T.Ww CHO : Corrosion resistance of iron-platinum magnets. *Journal of dentistry*, 32(6):423–429, Aug 2004.
- [30] S. FÄHLER, V. NEU, M. WEISHEIT, U. HANNEMANN, S. LEINERT, A. SINGH, A. KWON, S. MELCHER, B. HOLZAPFEL et L. SCHULTZ : High performance thin film magnets. *Proc. 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications*, 2:566, 2004.

- [31] Pierre WEISS : Recherches sur l'aimantation de la magnétite cristallisée. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 5(1):435–453, 1896.
- [32] G. S. MAHAJANI : A Contribution to the Theory of Ferromagnetism. *In Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23 de *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, page 136, 1926.
- [33] F. C. POWELL : The Direction of Magnetisation of Single Ferromagnetic Crystals. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 130:167–181, dec 1930.
- [34] F. ZWICKY : Permanent Electric and Magnetic Moments of Crystals. *Physical Review*, 38(9):1772–1781, Nov 1931.
- [35] F. BLOCH et G. GENTILE : Anisotropy of magnetization of ferromagnetic single crystals. *Z. Physik A*, 70(5-6):395–408, May 1931.
- [36] J. W. SHIH : Magnetic properties of Iron-Cobalt single crystals. *Physical Review*, 46(2):139–142, Jul 1934.
- [37] William F. BROWN : Virtues and Weaknesses of the Domain Concept. *Rev. Mod. Phys.*, 17(1):15–19, Jan 1945.
- [38] J. R. CHAMBERLAIN : Magnetocrystalline Anisotropy and Coercivity in a 'Square-loop' Ferrite Material. *Proceedings of the Physical Society*, 78(5):819–827, 1961.
- [39] Li NING et B.M. LAIRSON : Magnetic recording on FePt and FePtB intermetallic compound media . *IEEE Transactions on Magnetics*, 35(2):1077–1082, Jan 1999.
- [40] D. WELLER, A. MOSER, L. FOLKS, M.E. BEST, Wen LEE, M.F. TONEY, M. SCHWICKERT, J.-U. THIELE et M.F. DOERNER : High K_u Materials Approach to 100 Gbits/in². *IEEE Transactions on Magnetics*, 36(1):10–15, Jan 2000.
- [41] K.R. COFFEY, M.A. PARKER et J.K. HOWARD : High anisotropy L1₀ thin films for longitudinal recording. *IEEE Transactions on Magnetics*, 31(6):2737–2739, Nov 1995.
- [42] Ronald B. ZMOOD, LiJiang QIN, Dinesh K. SOOD, Thurai VINAY et D. MEYRICK : Magnetic MEMS used in smart structures which exploit magnetic materials properties. *Proc. SPIE*, 4235:173–184, July 2001.
- [43] D. NIARCHOS : Magnetic MEMS : key issues and some applications. *Sensors and Actuators A*, 109(1-3):166–173, Sept 2003.
- [44] Kiyoshi WATANABE et Hakaru MASUMOTO : On the High-Energy Product Fe-Pt Permanent-Magnet Alloys. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 24(9):627–632, Mar 1983.

- [45] Maurice FALLOT : Les alliages du Fer avec les métaux de la famille du Platine. *Annales de Physique*, 10:291–332, 1938.
- [46] N. I. VLASOVA, G. S. KANDAUROVA et N. N. SHCHEGOLEVA : Effect of the polytwinned microstructure parameters on magnetic domain structure and hysteresis properties of the CoPt-type alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 222(1-2):138 – 158, Mar 2000.
- [47] H. OKAMOTO, D. J. CHAKRABARTI, D. E. LAUGHLIN et T. B. MASSALSKI : The Au-Cu system. *Journal of Phase Equilibria*, 8(5):454–474, Oct 1987.
- [48] T. B. MASSALSKI, J. L. MURRAY, L. H. BENNET et H. BAKER : *Binary Phase Diagrams*. Materials Information Society, Ohio, 2nd édition, 1986.
- [49] F. E. SPADA, F. T. PARKER, C. L. PLATT et J. K. HOWARD : X-ray diffraction and Mössbauer studies of structural changes and L1₀ ordering kinetics during annealing of polycrystalline Fe₅₁Pt₄₉ thin films. *Journal of Applied Physics*, 94(8):5123–5134, Jul 2003.
- [50] Véronique GEHANNO : *Anisotropie magnétique perpendiculaire des couches minces épitaxiées d'alliages ordonnés FePd*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 10 1997.
- [51] Y. TANAKA, N. KIMURA, K. HONO, K. YASUDA et T. SAKURAI : Microstructures and magnetic properties of FePt permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 170(3):289 – 297, 1997.
- [52] A. I. MITSEK et S. S. SEMYANNIKOV : Effect of Antiphase Boundaries on the Magnetic Properties of Ferromagnets. *Soviet Physics - Solid State*, 11(5):899–907, Nov 1969. Institute of Physics of Metals, Academy of Sciences of URSS, Sverdlovsk.
- [53] B. ZHANG et W. A. SOFFA : Magnetic domains and coercivity in polytwinned ferromagnets. *Physica Status Solidi (a)*, 131(2):707–725, Feb 1992. (Voir aussi) : Structure and properties of rapidly-solidified iron-platinum and iron-palladium alloys. *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 26, issue 5, pp. 1388-1390.
- [54] T. KLEMMER, D. HOYDICK, H. OKUMURA, B. ZHANG et W. A. SOFFA : Magnetic hardening and coercivity mechanisms in L1₀ ordered FePd ferromagnets. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33(10-11):1793 – 1805, Jul 1995. Proceedings of an Acta Metallurgica Meeting on Novel Magnetic Structures and Properties.
- [55] B. E. WARREN : *X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2nd édition, 1990.

- [56] Foster C. NIX et William SHOCKLEY : Order-Disorder Transformations in Alloys. *Rev. Mod. Phys.*, 10(1):1–71, Jan 1938.
- [57] A. CEBOLLADA, R.F.C. FARROW et M.F. TONEY : *Structure and magnetic properties of chemically ordered magnetic binary alloys in thin film form.* in : H.S. Nalwa (Ed.), *Magnetic Nanostructures*, Chap. 3 pp. 93, 2002.
- [58] K. BARMAK, J. KIM, L. H. LEWIS, K. R. COFFEY, M. F. TONEY, A. J. KELLOCK et J.-U. THIELE : On the relationship of magnetocrystalline anisotropy and stoichiometry in epitaxial L1₀ CoPt (001) and FePt (001) thin films. *Journal of Applied Physics*, 98(3):033904, 2005.
- [59] H. A. BETHE : Statistical theory of superlattices. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 150(871):552–575, Jul 1935.
- [60] H. M. RIETVELD : Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1):151–152, Jan 1967.
- [61] H. M. RIETVELD : A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2):65–71, Jun 1969.
- [62] Jean-Luc MARTIN et Amand GEORGE : *Caractérisation expérimentale des matériaux II : analyse par rayons X, électrons et neutrons.* Presses polytechniques et universitaires romandes, Collection Traité des matériaux, 1^{re} édition, 1998.
- [63] André GUINIER : *Théorie et technique de la radiocristallographie.* Dunod, Paris, Paris, 3^e édition, 1964. Fonds Lerch.
- [64] D. T. CROMER et J. B. MANN : X-ray scattering factors computed from numerical Hartree–Fock wave functions. *Acta Crystallographica Section A*, 24(2):321–324, Mar 1968.
- [65] *International Tables for Crystallography Volume C : Mathematical, physical and chemical tables.* Edited by E. Prince. chapter 4.2 pp. 191-258 and chapter 6.1 pp. 554-595. International Union of Crystallography by Springer Netherlands, 3^e édition, 2006.
- [66] *International Tables for X-ray Crystallography. Volume III. Physical and Chemical Tables.* Edited by K. Lonsdale (General Editor), C. H. MacGillavry and G. D. Rieck. chapter 3.3 pp. 201-216 & pp. 232-246. International Union of Crystallography by Kynoch press, 1962.
- [67] Maurice VAN MERESSEHE et Janine FENEAU-DUPONT : *Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale.* Leuven 1984. Editions Peeters, 4^e partie, 3^e édition, 1984.

- [68] N. M. BUTT, J. BASHIR, B. T. M. WILLIS et G. HEGER : Compilation of temperature factors of cubic elements. *Acta Crystallographica Section A*, 44(3):396–399, May 1988.
- [69] P. JENA : Temperature dependence of electric field gradients in non-cubic metals. *Phys. Rev. Lett.*, 36(8):418–421, Feb 1976.
- [70] O. ERSEN, V. PARASOTE, V. PIERRON-BOHNES, M. C. CADEVILLE et C. ULHAQ-BOUILLET : Growth conditions to optimize chemical order and magnetic properties in molecular-beam-epitaxy-grown CoPt/MgO(001) thin films. *Journal of Applied Physics*, 93(5):2987–2995, 2003.
- [71] A. CEBOLLADA, D. WELLER, J. STICHT, G. R. HARP, R. F. C. FARROW, R. F. MARKS, R. SAVOY et J. C. SCOTT : Enhanced magneto-optical Kerr effect in spontaneously ordered FePt alloys : Quantitative agreement between theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 50(5):3419–3422, Aug 1994.
- [72] R. F. C. FARROW, D. WELLER, R. F. MARKS, M. F. TONEY, S. HOM, G. R. HARP et A. CEBOLLADA : Growth temperature dependence of long-range alloy order and magnetic properties of epitaxial $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ ($x \simeq 0.5$) films. *Applied Physics Letters*, 69(8):1166–1168, 1996.
- [73] C. Y. YOU, Y. K. TAKAHASHI et K. HONO : Particulate structure of FePt thin films enhanced by Au and Ag alloying. *Journal of Applied Physics*, 100(5):056105, 2006.
- [74] J.-U. THIELE, L. FOLKS, M. F. TONEY et D. K. WELLER : Perpendicular magnetic anisotropy and magnetic domain structure in sputtered epitaxial FePt (001) L1_0 films. *J. Appl. Phys.*, 84(10):5686, Nov 1998.
- [75] D. RAVELOSONA, C. CHAPPERT, V. MATHET et H. BERNAS : Chemical order induced by ion irradiation in FePt (001) films. *Applied Physics Letters*, 76(2):236–238, 2000.
- [76] Nikolay ZOTOV, Jürgen FEYDT, Alan SAVAN et Alfred LUDWIG : Interdiffusion in Fe–Pt multilayers. *Journal of Applied Physics*, 100(7):073517, 2006.
- [77] K. SATO et Y. HIROTSU : Long-Range Order Parameter of Oriented L1_0 -FePt Nanoparticles Determined by Electron Diffraction. *Materials Transactions*, 44(8):1518–1522, Aug 2003.
- [78] E. KENTZINGER, V. PARASOTE, V. PIERRON-BOHNES, JF LAMI, MC CADEVILLE, JM SANCHEZ, R. CAUDRON et B. BEUNEU : Experimental determination of pair interaction energies in a CoPt_3 single crystal and phase-diagram calculations. *Physical Review B*, 61(22):14975, 2000.

- [79] D. C. BERRY et K. BARMAK : The A1 to L1₀ transformation in FePt and FeCuPt thin films : Determination of isothermal transformation kinetics from nonisothermal measurements. *Journal of Applied Physics*, 99(8):08G901, 2006.
- [80] Carsten MICHAELSEN et Michael DAHMS : On the determination of nucleation and growth kinetics by calorimetry. *Thermochimica Acta*, 288(1-2):9 – 27, 1996.
- [81] J. W. CHRISTIAN : *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Oxford, Pergamon Press, 3^e édition, 2002.
- [82] S. H. WHANG, Q. FENG et Y. Q. GAO : Ordering, deformation and microstructure in L1₀ type FePt. *Acta Materialia*, 46(18):6485 – 6495, Aug 1998.
- [83] B.W ROBERTS : X-ray measurement of order in CuAu. *Acta Metallurgica*, 2(4):597 – 603, 1954.
- [84] A.Z. MENSNIKOV, Yu.A. DOROFYEV, V.A. KAZANTSEV et S.K. SIDOROV : Magnetic structure of ordered Iron-Platinum alloys. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 38(3):505 – 518, 1974.
- [85] Julia LYUBINA, Ingo OPAHLE, Manuel RICHTER, Oliver GUTFLEISCH, Karl-Hartmut MÜLLER, Ludwig SCHULTZ et Olivier ISNARD : Influence of composition and order on the magnetism of Fe-Pt alloys : Neutron powder diffraction and theory. *Applied Physics Letters*, 89(3): 032506, Jul 2006.
- [86] Julia LYUBINA, Olivier ISNARD, Oliver GUTFLEISCH, Karl-Hartmut MÜLLER et Ludwig SCHULTZ : Ordering of nanocrystalline Fe–Pt alloys studied by in situ neutron powder diffraction. *Journal of Applied Physics*, 100(9):094308, 2006.
- [87] L. J. CABRI et Clive E. FEATHER : Platinum-iron alloys; a nomenclature based on a study of natural and synthetic alloys. *Can Mineral*, 13(2):117–126, 1975.
- [88] K. BARMAK, J. KIM, D. C. BERRY, W. N. HANANI, K. WIERMAN, E. B. SVEDBERG et J. K. HOWARD : Calorimetric studies of the A1 to L1₀ transformation in binary FePt thin films with compositions in the range of 47.5-54.4 at.%Fe . *Journal of Applied Physics*, 97(2):024902, 2005.
- [89] T. SEKI, T. SHIMA, K. TAKANASHI, Y. TAKAHASHI, E. MATSUBARA, Y. K. TAKAHASHI et K. HONO : Influence of the buffer layers on magnetic properties of FePt (001) films sputter-deposited at reduced temperature. *Journal of Applied Physics*, 96(2):1127–1132, Feb 2004.

- [90] F.R. de BOER, R. BOOM, W.C.M. MATTENS, A.R. MIEDEMA et A.K. NIESSEN : *Cohesion in Metals*. Elsevier Science, North Holland Physics, 1er édition, 1988.
- [91] A. MENSHIKOV, T. TARNÓCZI et E. KRÉN : Magnetic structure of Ordered FePt and Fe₃Pt alloys. *Physica Status Solidi (a)*, 28(1):K85–K87, 1975.
- [92] A. KUSSMANN, M. AUWÄRTER et G. Grfn. v. RITTBERG : The Iron-Platinum Invar expansion and it's anomalies. *Annalen der Physik*, 439(3-4):174–182, Jul 1948.
- [93] Étienne du Trémolet de LACHEISSERIE : *Magnétisme (Tome II) Matériaux et Applications*. EDP Sciences, Collection Grenoble Sciences, 2000.
- [94] R. J. WEISS : The Origin of the 'Invar' Effect. *Proceedings of the Physical Society*, 82(2):281–288, 1963.
- [95] K SUMIYAMA, M SHIGA, Y KOBAYASHI, K NISHI et Y NAKAMURA : Strong ferromagnetism in Invar type Fe-Pt alloys. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 8(6):1281–1289, Jun 1978.
- [96] O. CAPORALETTI, G. M. GRAHAM et K. SUMIYAMA : Direct comparison of the magnetic properties of ordered and disordered Fe_{3-x}Pt_{1+x} alloys at low temperatures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 10(2-3):136 – 138, Aug 1979.
- [97] O. CAPORALETTI et G.M. GRAHAM : High field magnetic properties of Fe-Pt Invar alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 22(1):25 – 34, 1980.
- [98] Yuji ITO, Teruhumi SASAKI et Tadashi MIZOGUCHI : Magnetic form factor of ordered Fe₃Pt alloy. *Solid State Communications*, 15(5):807 – 809, 1974.
- [99] N. ROSOV, J. W. LYNN, J. KÄSTNER, E. F. WASSERMANN, T. CHATTOPADHYAY et H. BACH : Temperature dependence of the magnetic excitations in ordered and disordered Fe₇₂Pt₂₈. *38th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, 75(10):6072–6074, 1994.
- [100] J. W. TAYLOR, J. A. DUFFY, A. M. BEBB, J. E. MCCARTHY, M. R. LEES, M. J. COOPER et D. N. TIMMS : Spin-polarized electron momentum density distributions in the Invar system Fe₃Pt . *Phys. Rev. B*, 65(22):224408, May 2002.
- [101] Akihisa KOIZUMI, Satoru MIYAKI, Yukinobu KAKUTANI, Hiroyasu KOIZUMI, Nozomu HIRAOKA, Kenji MAKOSHI, Nobuhiko SAKAI, Kazuma HIROTA et Yoichi MURAKAMI : Study of the e_g Orbitals in the

- Bilayer Manganite $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ by Using Magnetic Compton-Profile Measurement. *Phys. Rev. Lett.*, 86(24):5589–5592, Jun 2001.
- [102] G. SRAJER, C. J. YAHNKE, D. R. HAEFFNER, D. M. MILLS, L. AS-SOUFID, B. N. HARMON et Z. ZUO : Magnetic Compton scattering study of the Invar alloy Fe_3Pt . *Journal of Physics Condensed Matter*, 11:L253–L260, jun 1999.
- [103] P. J. BROWN, T CHATTERJI, J KASTNER et K R A ZIEBECK : Magnetization distribution in the ordered $Fe_{72}Pt_{28}$ Invar alloy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(29):5349–5358, Jul 2004.
- [104] K. TAJIMA, Y. ENDOH, Y. ISHIKAWA et W. G. STIRLING : Acoustic-Phonon Softening in the Invar Alloy Fe_3Pt . *Phys. Rev. Lett.*, 37(9):519–522, Aug 1976.
- [105] Y. NAKAMURA, K. SUMIYAMA et M. SHIGA : Fe-Pt invar alloys–homogeneous strong ferromagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 12(2):127 – 134, 1979.
- [106] K.R.A. ZIEBECK, P.J. WEBSTER, P.J. BROWN et H. CAPELLMANN : The Invar effect and spin fluctuations in disordered Fe_3Pt . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 36(1-2):151 – 159, 1983.
- [107] E. F. WASSERMANN : New Developments on the Invar-Effect. *Physica Scripta*, T25:209–219, 1989.
- [108] M. UHL, L. M. SANDRATSKII et J. KÜBLER : Spin fluctuations in γ -Fe and in Fe_3Pt Invar from local-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 50(1):291–301, Jul 1994.
- [109] Bernd RELLINGHAUS, Jochen KÄSTNER, Thomas SCHNEIDER, Eberhard F. WASSERMANN et Peter MOHN : Thermodynamic analysis of $Fe_{72}Pt_{28}$ Invar. *Phys. Rev. B*, 51(5):2983–2993, Feb 1995.
- [110] M. M. ABD-ELMEGUID et H. MICKLITZ : Observation of a pressure-induced collapse of the Fe magnetic moment in the strong itinerant ferromagnet $Fe_{72}Pt_{28}$. *Phys. Rev. B*, 40(10):7395–7398, Oct 1989.
- [111] V. L. MORUZZI : High-spin and low-spin states in Invar and related alloys. *Phys. Rev. B*, 41(10):6939–6946, Apr 1990.
- [112] E. G. MORONI et T. JARLBORG : Calculation of invar anomalies. *Phys. Rev. B*, 41(13):9600–9602, May 1990.
- [113] Marek PODGÓRNY : Electronic structure of the ordered phases of Pt-Fe alloys. *Phys. Rev. B*, 43(13):11300–11318, May 1991.
- [114] O. A. IVANOV, L. V. SOLINA, V. A. DEMSHINA et L. M. MAGAT : Determination of the anisotropy constant and saturation magnetization

- and magnetic properties of powders of an Fe-Pt alloy. *Physics of Metals and Metallography*, 35(1):81–85, 1973.
- [115] R. F. C. FARROW, D. WELLER, R. F. MARKS, M. F. TONEY, A. CEBOLLADA et G. R. HARP : Control of the axis of chemical ordering and magnetic anisotropy in epitaxial FePt films. *The 40th annual conference on magnetism and magnetic materials*, 79(8):5967–5969, Apr 1996.
- [116] Joachim STÖHR et Hans Christoph SIEGMANN : *Magnetism : from fundamentals to nanoscale dynamics*, volume 152 de *series in Solid-State Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [117] H. AOYAMA et Y. HONKURA : Magnetic Properties of Fe-Pt Sputtered Thick Film Magnet. *Journal-Magnetics Society of Japan*, 20(2):237–240, 1996. (en Japonais).
- [118] C. M. KUO, P. C. KUO, H. C. WU, Y. D. YAO et C. H. LIN : Magnetic hardening mechanism study in FePt thin films. *J. Appl. Phys.*, 85(8):4886–4888, 1999.
- [119] J. LYUBINA, I. OPAHLE, K.H. MÜLLER, O. GUTFLEISCH, M. RICHTER, M. WOLF et L. SCHULTZ : Magnetocrystalline anisotropy in L1₀ FePt and exchange coupling in FePt/Fe₃Pt nanocomposites. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17:4157–4170, Jun 2005.
- [120] W.F. LIU, S. SUZUKI, D.S. LI et K. MACHIDA : Magnetic properties of Fe-Pt thick-film magnets prepared by RF sputtering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302:201–205, Sep 2006.
- [121] D. C. BERRY et K. BARMAK : Effect of alloy composition on the thermodynamic and kinetic parameters of the A1 to L1₀ transformation in FePt, FeNiPt, and FeCuPt films. *Journal of Applied Physics*, 102(2):024912, 2007.
- [122] M. NAKANO, H. KURODA, J. KOGA, T. YANAI, Y. TANAKA et H. FUKUNAGA : Order/disorder phase composite Fe-Pt exchange-spring thick film magnets. *Proceedings of the 52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, 103(7), Jan 2008.
- [123] G. E. BACON et J. CRANGLE : Chemical and Magnetic Order in Platinum-Rich Pt+Fe Alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 272(1350):387–405, 1963.
- [124] J. CRANGLE : Magnetic Susceptibility of the Alloy Pt₃Fe between 20 and 900 Degrees Absolute. *Nature*, 181(4609):644–645, 1958.
- [125] J. CRANGLE : Some magnetic properties of platinum-rich Pt-Fe alloys. *J. Phys. Radium*, 20(2-3):435–437, 1959.

- [126] E. KRÉN, P. Szab et T. TARNÓCZI : Effects of atomic ordering on the magnetic structure of Pt_3Fe . *Solid State Communications*, 4(1):31 – 32, 1966.
- [127] S. MAAT, O. HELLWIG, G. ZELTZER, Eric E. FULLERTON, G. J. MANKEY, M. L. CROW et J. L. ROBERTSON : Antiferromagnetic structure of FePt_3 films studied by neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 63(13):134426, Mar 2001.
- [128] B. ANTONINI, R. MEDINA et F. MENZINGER : Spin waves and exchange interactions in ordered FePd_3 alloy. *Solid State Communications*, 9(3): 257 – 260, 1971.
- [129] F. MENZINGER et A. PAOLETTI : Magnetic Moments and Unpaired-Electron Densities in CoPt_3 . *Phys. Rev.*, 143(2):365–372, Mar 1966.
- [130] B. ANTONINI et V. J. MINKIEWICZ : Neutron scattering study of spin waves and phonons in MnPt_3 . *Solid State Communications*, 10(2):203 – 206, 1972.
- [131] P. W. BELLARBY et J. CRANGLE : Mixed Antiferromagnetic-Ferromagnetic State of Ordered Pt_3Fe . *Journal of Applied Physics*, 39(2):463–464, 1968.
- [132] L. I. VINOKUROVA, V. G. VESELAGO, V. U. IVANOV, D. P. RODIONOV et L. I. SAGOYAN : Investigation of Single Crystals of Ordered Iron–Platinum Alloys. I.–Magnetic Properties in Strong Magnetic Fields. *Phys. Met. Metall.*, 45(2):49–54, Apr 1978.
- [133] Masahumi KOHGI et Yoshikazu ISHIKAWA : Magnetic Excitations in a Metallic Antiferromagnet FePt_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 49(3):985–993, 1980.
- [134] Masahumi KOHGI et Yoshikazu ISHIKAWA : Paramagnetic Scattering of Neutrons from a Metallic Antiferromagnet FePt_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 49(3):994–999, 1980.
- [135] N. I. KULIKOV, E. T. KULATOV et S. I. YAKHIMOVICH : Theory of antiferromagnetic ordering in Pt_3Fe alloys. I. Self-consistent band-structure calculation. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 15(5):1127–1137, 1985.
- [136] S TAKAHASHI et Y UMAKOSHI : Superlattice dislocations and magnetic transition in Pt_3Fe alloy with the L1_2 -type ordered structure. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2(9):2133–2142, Mar 1990.
- [137] V. V. KRISHNAMURTHY, I. ZOTO, G. J. MANKEY, J. L. ROBERTSON, S. MAAT, Eric E. FULLERTON, I. NWAGWU et J. K. AKUJIEZE : Antiferromagnetic phase transitions in an ordered $\text{Pt}_3\text{Fe}(111)$ film studied by neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, 70(2):024424, Jul 2004.

- [138] Ryusuke MATSUI et Yorihiro TSUNODA : Spin correlations in a simple cubic antiferromagnet L1₂-type Pt₃Fe. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(12):124209, Feb 2009.
- [139] Y. ISHIKAWA : Band magnetism and neutron scattering : Neutron scattering from a quasi-localized spin system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 14(2-3):123 – 132, 1979.
- [140] S. MAAT, A. J. KELLOCK, D. WELLER, J. E. E. BAGLIN et Eric E. FULLERTON : Ferromagnetism of FePt₃ films induced by ion-beam irradiation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 265(1):1 – 6, 2003.
- [141] Yorihiro TSUNODA, Daisuke TSUCHIYA et Yasuyuki HIGASHIYAMA : Crossover of Spin Correlations in Pt_{100-x}Fe_x (16 ≤ x ≤ 25) Alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 72(3):713–717, 2003.
- [142] K. SUMIYAMA et G. M. GRAHAM : Magneto-volume effect in ordered Pt₃Fe alloy. *Solid State Communications*, 19(3):241 – 243, Jan 1976.
- [143] Edmund C. STONER : Collective Electron Specific Heat and Spin Paramagnetism in Metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 154(883):656–678, 1936. page 665.
- [144] Edmund C. STONER : Collective Electron Ferromagnetism. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 165(922):372–414, 1938.
- [145] Edmund C. STONER : Collective Electron Ferromagnetism. II. Energy and Specific Heat. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 169(938):339–371, 1939.
- [146] B. BARBARA, D. GIGOUX et C. VETTIER : *Lectures on Modern Magnetism*. Science Press Beijing, 1988. Springer-Verlang.
- [147] Étienne du Trémolet de LACHEISSERIE : *Magnétisme (Tome I) Fondements*. EDP Sciences, Collection Grenoble Sciences, 2000.
- [148] Stephen BLUNDELL : *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press Inc., New York, 2001. Vol. 4 Oxford Master Series in Condensed Matter Physics.
- [149] O. K. ANDERSEN, O. JEPSEN et D. GLÖETZEL : *Highlights of condensed-matter theory*. Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”, Vol. 89, pp. 59, Ed. F. Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi, North-Holland, New York, 1985.
- [150] O GUNNARSSON : Band model for magnetism of transition metals in the spin-density-functional formalism. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 6(4):587–606, Apr 1976.

- [151] A. B. SHICK, V. DRCHAL, J. KUDRNOVSKÝ et P. WEINBERGER : Electronic structure and magnetic properties of random alloys : Fully relativistic spin-polarized linear muffin-tin-orbital method. *Phys. Rev. B*, 54(3):1610–1621, Jul 1996.
- [152] Akimasa SAKUMA : First Principle Calculation of the Magnetocrystalline Anisotropy Energy of FePt and CoPt Ordered Alloys. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63(8):3053–3058, Mar 1994.
- [153] P. RAVINDRAN, A. KJEKSHUS, H. FJELLVÅG, P. JAMES, L. NORDSTRÖM, B. JOHANSSON et O. ERIKSSON : Large magnetocrystalline anisotropy in bilayer transition metal phases from first-principles full-potential calculations. *Phys. Rev. B*, 63(14):144409, Mar 2001.
- [154] Laurent-Patrick LEVY : *Magnétisme et Supraconductivité*. Interéditions, CNRS éditions, 1997. Savoirs Actuels, EDP Science.
- [155] J. M. D. COEY : *Rare-earth iron permanent magnets*, chapitre I, page 16. Oxford University Press Inc., New York, 1996. Edited by J. M. D. Coey.
- [156] Peter MOHN : *Magnetism in the solid state : an introduction*. Springer Verlag, 2003.
- [157] Klaus CAPELLE : A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36:1318–1343, décembre 2006.
- [158] D J SHAUGHNESSY, G R EVANS et M I DARBY : An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 17(8):1671–1679, Aug 1987.
- [159] Claude COHEN-TANNOUDJI, Bernard DIU et Franck LALOE : *Mécanique quantique - Tome II*, chapitre XII Application de la théorie des perturbations : structure fine et hyperfine de l’atome d’hydrogène. Collection enseignement des sciences. Hermann Editeur des Sciences et des Arts, 1973. page 1205.
- [160] B. ACKERMANN, R. FEDER et E. TAMURA : Fully relativistic band structure of ferromagnetic Fe and Gd. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 14(9):L173–L178, Sep 1984.
- [161] Ya. PERLOV, H. EBERT, A. N. YARESKO, V. N. ANTONOV et D. WELLER : Influence of disorder on the magneto-optical properties of FePt. *Solid State Communications*, 105(4):273 – 278, Aug 1998.
- [162] H. EBERT et G. Y. GUO : Calculation of magnetic X-ray dichroism (MXD) spectra using the spin polarized relativistic linear-muffin-tin-orbital method of band structure calculation. *Solid State Communications*, 91(2):85 – 87, 1994.

- [163] J. H. van VLECK : On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals. *Phys. Rev.*, 52(11):1178–1198, Dec 1937.
- [164] Guy AUBERT : *Étude de l'anisotropie magnétocristalline - Application au Nickel*. Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble, Juillet 1966.
- [165] Guy AUBERT : Torque Measurements of the Anisotropy of Energy and Magnetization of Nickel. *Journal of Applied Physics*, 39(2):504–510, 1968.
- [166] Nobuo MORI : Calculation of Ferromagnetic Anisotropy Energies for Ni and Fe Metals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 27(2):307–312, 1969.
- [167] Nobuo MORI, Yuichi FUKUDA et Takeshi UKAI : Ferromagnetic Anisotropy Energies of Ni and Fe Metals —Band Model—. *Journal of the Physical Society of Japan*, 37(5):1263–1271, 1974.
- [168] Nobuo MORI, Takeshi UKAI et Hiroyuki YOSHIDA : Ferromagnetic Anisotropy Energies of Co Metal and Co Alloys —Band Model—. *Journal of the Physical Society of Japan*, 37(5):1272–1277, 1974.
- [169] Jean A. RICODEAU : Magnetocrystalline anisotropy and spin-orbit coupling in nonspherical crystal potentials. *Phys. Rev. B*, 7(11):4950–4958, Jun 1973.
- [170] Patrick BRUNO : Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Physical Review B*, 39(1):865–868, Jan 1989.
- [171] Patrick BRUNO : *Anisotropie Magnétique et Hystérésis du Cobalt à l'échelle du Plan Atomique : Théorie et Expérience*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, Juin 1989.
- [172] Gerrit van der LAAN : Microscopic origin of magnetocrystalline anisotropy in transition metal thin films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(14):3239–3253, Apr 1998.
- [173] J. STÖHR : Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3):470 – 497, Apr 1999.
- [174] D. WELLER, J. STÖHR, R. NAKAJIMA, A. CARL, M. G. SAMANT, C. CHAPPERT, R. MÉGY, P. BEAUVILLAIN, P. VEILLET et G. A. HELD : Microscopic Origin of Magnetic Anisotropy in Au/Co/Au Probed with X-Ray Magnetic Circular Dichroism. *Phys. Rev. Lett.*, 75(20):3752–3755, Nov 1995.

- [175] Hans L. SCHLÄFER et Günter GLIEMANN : *Basic principles of ligand field theory*. Wiley-Interscience, London, New York, 1969.
- [176] M. KIBLER et G. GRENET : Towards a unification of crystal- and ligand-field theories. *Phys. Rev. B*, 23(3):967–970, Feb 1981.
- [177] G. H. O. DAALDEROP, P. J. KELLY et M. F. H. SCHUURMANS : Magnetic anisotropy of a free-standing co monolayer and of multilayers which contain co monolayers. *Phys. Rev. B*, 50(14):9989, Oct 1994.
- [178] B. ÚJFALUSSY, L. SZUNYOGH, P. BRUNO et P. WEINBERGER : First-Principles Calculation of the Anomalous Perpendicular Anisotropy in a Co Monolayer on Au(111). *Phys. Rev. Lett.*, 77(9):1805–1808, Aug 1996.
- [179] L FRITSCHÉ, J NOFFKE et H ECKARDT : A relativistic treatment of interacting spin-aligned electron systems : application to ferromagnetic iron, nickel and palladium metal. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 17(4):943–965, Apr 1987.
- [180] G. H. O. DAALDEROP, P. KELLY, M. SCHUURMANS et H. JANSEN : Magnetic Anisotropy in Fe, Co and Ni. *Journal de Physique Colloques*, 49(C8):93–94, Dec 1988.
- [181] G. H. O. DAALDEROP, P. J. KELLY et M. F. H. SCHUURMANS : First-principles calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of iron, cobalt, and nickel. *Phys. Rev. B*, 41(17):11919–11937, Jun 1990.
- [182] G. H. O. DAALDEROP, P. J. KELLY et M. F. H. SCHUURMANS : First-principles calculation of the magnetic anisotropy energy of (co) n /(x) m multilayers. *Phys. Rev. B*, 42(11):7270–7273, Oct 1990.
- [183] O. Krogh ANDERSEN : Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12(8):3060–3083, Oct 1975.
- [184] Takao KOTANI : Exact Exchange Potential Band-Structure Calculations by the Linear Muffin-Tin Orbital–Atomic-Sphere Approximation Method for Si, Ge, C, and MnO. *Phys. Rev. Lett.*, 74(15):2989–2992, Apr 1995.
- [185] G. H. O. DAALDEROP, P. J. KELLY et M. F. H. SCHUURMANS : Magnetocrystalline anisotropy and orbital moments in transition-metal compounds. *Phys. Rev. B*, 44(21):12054–12057, Dec 1991.
- [186] J SCHWEIZER et F TASSET : Polarised neutron study of the RCo₅ intermetallic compounds. i. the cobalt magnetisation in YCo₅. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 10(12):2799–2817, December 1980.
- [187] M. FINAZZI, L. BRAICOVICH, Ch. ROTH, F. U. HILLEBRECHT, H. B. ROSE et E. KISKER : Spin-resolved photoemission from Pt/Fe(001). *Phys. Rev. B*, 50(19):14671–14673, Nov 1994.

- [188] O. RADER, C. CARBONE, W. CLEMENS, E. VESCOVO, S. BLÜGEL, W. EBERHARDT et W. GUDAT : Exchange-dependent hybridization at the Pd-Fe interface. *Phys. Rev. B*, 45(23):13823–13826, Jun 1992.
- [189] T. KOIDE, T. SHIDARA, K. YAMAGUCHI, A. FUJIMORI, H. FUKUTANI, N. NAKAJIMA, T. SUGIMOTO, T. KATAYAMA et Y. SUZUKI : Core-level magnetic-circular-dichroism study of an Fe single crystal, Fe-Pt alloys, and an Fe/Pt multilayer. *Phys. Rev. B*, 53(13):8219–8222, Apr 1996.
- [190] B. T. THOLE, P. CARRA, F. SETTE et G. van der LAAN : X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, 68(12):1943–1946, Mar 1992.
- [191] M. CYROT et F. CYROT-LACKMANN : Energy of formation of binary transitional alloys. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 6(12):2257–2265, Jul 1976.
- [192] S. KOYAMA et T. GOTO : Effect of atomic environment on the Fe⁵⁷ hyperfine structure and the thermal stability of magnetic order in L1₀ ordered Fe-Pt alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(16):2407–2413, Mar 2009.
- [193] G. SHIRANE, C. W. CHEN, P. A. FLINN et R. NATHANS : Mössbauer study of hyperfine fields and isomer shifts in the Fe-Rh alloys. *Phys. Rev.*, 131(1):183–190, Jul 1963.
- [194] E. KRÉN, G. KÁDÁR, L. PÁL, J. SÓLYOM, P. SZABÓ et T. TARNÓCZI : Magnetic structures and exchange interactions in the Mn-Pt system. *Phys. Rev.*, 171(2):574–585, Jul 1968.
- [195] C. S. SEVERIN et C. W. CHEN : Ferromagnetic behavior of disordered MnPt films produced by rf sputtering. *J. Appl. Phys.*, 49(3):1693, Mar 1978.
- [196] J. LYUBINA, I. OPAHLE, M. RICHTER, O. GUTFLEISCH, K.-H. MÜLLER et L. SCHULTZ : Influence of composition and order on the magnetism of Fe-Pt alloys : Neutron powder diffraction and theory. *Appl. Phys. Lett.*, 89(3):032506, Jul 2006.
- [197] I. V. SOLOVYEV, P. H. DEDERICHS et I. MERTIG : Origin of orbital magnetization and magnetocrystalline anisotropy in TX ordered alloys (where T=Fe,Co and X=Pt). *Phys. Rev. B*, 52(18):13419–13428, Nov 1995.
- [198] P. M. OPPENEER : Magneto-optical spectroscopy in the valence-band energy regime : relationship to the magnetocrystalline anisotropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 188(3):275 – 285, 1998.

- [199] I. GALANAKIS, M. ALOUANI et H. DREYSSÉ : Perpendicular magnetic anisotropy of binary alloys : A total-energy calculation. *Phys. Rev. B*, 62(10):6475–6484, Sep 2000.
- [200] Alexander B. SHICK et Oleg N. MRYASOV : Coulomb correlations and magnetic anisotropy in ordered L1₀ CoPt and FePt alloys. *Phys. Rev. B*, 67(17):172407, May 2003.
- [201] Till BURKERT, Olle ERIKSSON, Sergei I. SIMAK, Andrei V. RUBAN, Biplab SANYAL, Lars NORDSTRÖM et John M. WILLS : Magnetic anisotropy of L1₀ FePt and Fe_{1-x}Mn_xPt. *Phys. Rev. B*, 71(13):134411, Apr 2005.
- [202] I. GALANAKIS, M. ALOUANI et H. DREYSSÉ : Spin-axis-dependent magnetic properties of FePt and CoPt. *Physica B : Condensed Matter*, 320(1-4):221, Jul 2002.
- [203] W. GRANGE, M. MARET, J.-P KAPPLER, J. VOGEL, A. FONTAINE, F. PETROFF, G. KRILL, A. ROGALEV, J. GOULON, M. FINAZZI et N. B. BROOKES : Magnetocrystalline anisotropy in (111) CoPt₃ thin films probed by x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 58(10):6298–6304, Sep 1998.
- [204] W. GRANGE, I. GALANAKIS, M. ALOUANI, M. MARET, J.-P. KAPPLER et A. ROGALEV : Experimental and theoretical x-ray magnetic-circular-dichroism study of the magnetic properties of Co₅₀Pt₅₀ thin films. *Phys. Rev. B*, 62(2):1157–1166, Jul 2000.
- [205] G. H. O. DAALDEROP, P. J. KELLY et M. F. H. SCHUURMANS : Comment on state-tracking first-principles determination of magnetocrystalline anisotropy. *Phys. Rev. Lett.*, 71(13):2165, Sep 1993.
- [206] S. OSTANIN, S. S. A. RAZEE, J. B. STAUNTON, B. GINATEMPO et E. BRUNO : Magnetocrystalline anisotropy and compositional order in Fe_{0.5}Pt_{0.5} : Calculations from an ab initio electronic model. *J. Appl. Phys.*, 93(1):453, Jan 2003.
- [207] S. OKAMOTO, N. KIKUCHI, O. KITAKAMI, T. MIYAZAKI, Y. SHIMADA et K. FUKAMICHI : Chemical-order-dependent magnetic anisotropy and exchange stiffness constant of FePt (001) epitaxial films. *Phys. Rev. B*, 66(2):024413, Jul 2002.
- [208] F. C. PU, Y. J. WANG et C. H. SHANG : *Aspects of modern magnetism*. World Scientific, 1996. lecture notes of the Eighth Chinese International Summer School of Physics : Beijing, China, 28 August-7 September, 1995.
- [209] Louis NÉEL : Propriétés d'un ferromagnétique cubique en grains fins. *Comptes rendus Academie des Sciences (Paris)*, 224:1488–1490, 1947.

- [210] Louis NÉEL : Le champ coercitif d'une poudre ferromagnétique cubique à grains anisotropes. *Comptes rendus Academie des Sciences (Paris)*, 224:1550–1551, 1947.
- [211] Louis NÉEL : Théorie de l'anisotropie à aimants traités à chaud dans un champ magnétique. *Comptes rendus Academie des Sciences (Paris)*, 225:109–111, 1947.
- [212] E. C. STONER et E. P. WOHLFARTH : A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 240(826):599–642, 1948.
- [213] Philippe TENAUD : *Analyse expérimentale des mécanismes de coercivité dans les aimants Nd-Fe-B frittés*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, Juillet 1988.
- [214] Thierry VIADIEU : *Analyse expérimentale des mécanismes de coercivité dans les aimants obtenus par trempe rapide d'un alliage Nd-Fe-B*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, Novembre 1988.
- [215] Stéphane DAVID : *Optimisation, analyse et modélisation de la coercivité dans les matériaux nanocomposites $R_2MT_{14}B/Fe_3B$ pour aimants permanents*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, Décembre 1999.
- [216] Wolfgang WERNSDORFER : *Magnétométrie à micro-SQUID pour l'étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles sub-microniques*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, Mars 1996.
- [217] W. WERNSDORFER, K. HASSELBACH, A. BENOIT, G. CERNICCHIARO, D. MAILLY, B. BARBARA et L. THOMAS : Measurement of the dynamics of the magnetization reversal in individual single-domain Co particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 151(1-2):38 – 44, 1995.
- [218] William Fuller BROWN : *Micromagnetics*, volume 18 de *Interscience tracts on physics and astronomy*. Interscience Publishers, 1963.
- [219] H. KRONMÜLLER, K. D. DURST et M. SAGAWA : Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 74(3):291 – 302, 1988.
- [220] V. T. M. S. BARTHEM, Givord DOMINIQUE, Michel F. ROSSIGNOL et Phillippe TENAUD : An approach to coercivity relating coercive field and activation volume. *Physica B : Condensed Matter*, 319(1-4):127 – 132, 2002.

- [221] Dominique GIVORD, Michel ROSSIGNOL et Vitoria M. T. S. BARTHEM : The Physics of Coercivity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258-259:1 – 5, 2003. Second Moscow International Symposium on Magnetism.
- [222] Dominique GIVORD, Phillipe TENAUD et Thierry VIADIEU : Coercivity mechanisms in ferrites and rare earth transition metal sintered magnets (SmCo₅, Nd-Fe-B). *IEEE Transactions on Magnetics*, 24(2):1921–1923, Mar 1988.
- [223] Dominique GIVORD, Annick LIENARD, Phillipe TENAUD et Thierry VIADIEU : Magnetic viscosity in Nd-Fe-B sintered magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 67(3):L281 – L285, 1987.
- [224] J. L. DORMANN : Le phénomène de superparamagnétisme. *Revue de Physique Appliquée*, 16(6):275–301, 1981.
- [225] Chih-Huang LAI, Cheng-Han YANG et C. C. CHIANG : Ion-irradiation-induced direct ordering of L1₀ FePt phase. *Applied Physics Letters*, 83(22):4550–4552, 2003.
- [226] Seong-Rae LEE, Sanghyun YANG, Young Keun KIM et Jong Gab NA : Rapid ordering of Zr-doped FePt alloy films. *Applied Physics Letters*, 78(25):4001–4003, 2001.
- [227] Tomoyuki MAEDA, Tadashi KAI, Akira KIKITSU, Toshihiko NAGASE et Jun ichi AKIYAMA : Reduction of ordering temperature of an FePt ordered alloy by addition of Cu. *Applied Physics Letters*, 80(12):2147–2149, Jan 2002.
- [228] Y. K. TAKAHASHI, M. OHNUMA et K. HONO : Effect of Cu on the structure and magnetic properties of FePt sputtered film. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 246(1-2):259 – 265, Jan 2002.
- [229] Bao-He LI, Chun FENG, Tao YANG, Jiao TENG, Zhong-Hai ZHAI, Guang-Hua YU et Feng-Wu ZHU : Effect of composition on L1₀ ordering in FePt and FePtCu thin films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(6):1018–1021, 2006.
- [230] K. W. WIERMAN, C. L. PLATT et J. K. HOWARD : Impact of stoichiometry on L1₀ ordering in FePt and FePtCu thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 278(1-2):214 – 217, 2004.
- [231] T. MAEDA, A. KIKITSU, T. KAI, T. NAGASE, H. AIKAWA et J. AKIYAMA : Effect of added Cu on disorder-order Transformation of L1₀-FePt. *IEEE Trans. Magn.*, 38(5):2796–2798, Sept 2002.
- [232] K. BARMAK, J. KIM, D. C. BERRY, K. W. WIERMAN, E. B. SVEDBERG et J. K. HOWARD : Calorimetric studies of the A1 to L1₀ transformation in FePt and related ternary alloy thin films. 95(11):7486–7488, 2004.

- [233] D. C. BERRY, J. KIM, K. BARMAK, K. WIERMAN, E. B. SVEDBERG et J. K. HOWARD : Differential scanning calorimetry studies of the effect of Cu on the A1 to L1₀ transformation in FePt thin films. *Scripta Materialia*, 53(4):423 – 428, 2005. Viewpoint set no. 36 on : L1 phases for permanent magnet and recording applications.
- [234] S. K. CHEN, F. T. YUAN et T. S. CHIN : Effect of interfacial diffusion on microstructure and magnetic properties of Cu/FePt bilayer thin films. *Journal of Applied Physics*, 97(7):073902, 2005.
- [235] O. HENKEL : Remanent behaviour and interactions in hard magnetic particle collectives. *Physica Status Solidi*, 7:919, 1964.
- [236] M. L. YAN, Y. F. XU et D. J. SELLMYER : Nanostructure and magnetic properties of highly (001) oriented L1₀ (Fe₄₉Pt₅₁)_{1-x}Cu_x films. *Journal of Applied Physics*, 99(8):08G903, avril 2006.
- [237] S. D. WILLOUGHBY : Electronic and magnetic properties of Fe_{1-x}Cu_xPt. *Journal of Applied Physics*, 95:6586–6588, juin 2004.
- [238] M. SHAHMIRI, S. MURPHY et D. J. VAUGHAN : Structural and phase equilibria studies in the system Pt-Fe-Cu and the occurrence of tulameenite (Pt₂FeCu). *Mineralogical Magazine*, 49:547–554, Sep 1985.
- [239] Julia Vladimirovna LYUBINA : *Nanocrystalline Fe-Pt alloys : phase transformations, structure and magnetism*. Thèse de doctorat, Technical University of Dresden, 2006.
- [240] Matthew TILBROOK : *Mössbauer and Magnetisation Measurements of FePt Nanoparticles for Magnetic Recording Media*. Thèse de doctorat, University of Western Australia, 2000.
- [241] Markus Matthias SCHWICKERT : *Characterization of magnetic thin films : Studies with X-Ray Magnetic Dichroism*. Thèse de doctorat, University of Ohio, 1999.
- [242] K. W. WIERMAN, C. L. PLATT, J. K. HOWARD et F. E. SPADA : Evolution of stress with L1₀ ordering in FePt and FeCuPt thin films. *Journal of Applied Physics*, 93:7160–7162, mai 2003.
- [243] Yoshitaro NOSÉ, Teruyuki IKEDA, Hideo NAKAJIMA et Hiroshi NUMAKURA : Tracer and chemical diffusion in L1₂-Ordered Pt₃Fe. *Materials Transactions*, 44(1):34 – 39, 2003.
- [244] S.N. HSIAO, S.K. CHEN, T.S. CHIN, Y.W. HSU, H.W. HUANG, F.T. YUAN, H.Y. LEE et W.M. LIAO : Early-stage ordering in in-situ annealed Fe₅₁Pt₄₉ films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(16):2459 – 2466, 2009.

- [245] Lisha WANG, Zhaohui FAN, Anup G. ROY et David E. LAUGHLIN : Effects of atomic ordering on the Curie temperature of FePd L1₀ type alloys. *Journal of Applied Physics*, 95(11):7483–7485, Jun 2004.
- [246] Kinshiro HIRAKAWA, Kazuyoshi HIRAKAWA et Takasu HASHIMOTO : Magnetic Properties of Potassium Iron Group Fluorides KMF₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 15(11):2063–2068, 1960. — Atsushi Okazaki et Yasutaka Suemune : The Crystal Structures of KMnF₃, KFeF₃, KCoF₃, KNiF₃ and KCuF₃ above and below their Néel Temperatures. *Journal of the Physical Society of Japan*, 16(4) :671-675, 1961.
- [247] Olof BECKMAN et Kerro KNOX : Magnetic Properties of KMnF₃. I. Crystallographic Studies. *Phys. Rev.*, 121(2):376–380, Jan 1961.
- [248] Shinji OGAWA : Antiferromagnetism in KMnF₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 14(8):1115–1115, 1959.
- [249] R. G. SHULMAN et K. KNOX : Nuclear Magnetic Resonance in KMnF₃. *Phys. Rev.*, 119(1):94, Jul 1960.
- [250] V. SCATTURIN, L. CORLISS, N. ELLIOTT et J. HASTINGS : Magnetic structures of 3d transition metal double fluorides, KMF₃. *Acta Crystallographica*, 14(1):19–26, Jan 1961.
- [251] J. W. STOUT et Maurice GRIFFEL : The Magnetic Anisotropy of α -NiSO₄ · 6H₂O between 13 and 295K. A Torsion Balance for Magnetic Anisotropy Measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 18(11):1449–1454, 1950.
- [252] A. J. HEEGER, Olof BECKMAN et A. M. PORTIS : Magnetic Properties of KMnF₃. II. Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 123(5):1652–1660, Sep 1961.
- [253] C. P. BEAN et D. S. RODBELL : Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation. *Phys. Rev.*, 126(1):104–115, Apr 1962.
- [254] C. L. PLATT, Wierman K. W., E. B. SVEDBERG, R. van de VEERDONK, J. K. HOWARD, A. G. ROY et D. E. LAUGHLIN : L1₀ ordering and microstructure of FePt thin films with Cu, Ag, and Au additive. *Journal of Applied Physics*, 92(10):6104–6109, 2002.
- [255] K. M. PARK, K. H. NA, J. G. NA, P. W. JANG, H. J. KIM et S. R. LEE : High coercivity and small grains of (Fe₅₇Pt₄₃)_{100-x}Cu_x ternary thin films. *IEEE Transactions on Magnetism*, 38:1961–1963, septembre 2002.
- [256] Y. HIROTSU, H.W. RYU, K. SATO et M. ISHIMARU : Electron microscopy study of L1₀-FePtCu nanoparticles synthesized at 613K. *Journal of Microscopy*, 236(2):94–99, 2009.

- [257] Y. HIROTSU, H.W. RYU, K. SATO et M. ISHIMARU : L1₀-structure formation of FePtCu nanoparticles at 613 K using rf-magnetron sputtering. *In Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis*, page B1.3. , 2008. Abstract = L1₀-FePt and FePtCu nanoparticles have been directly synthesized by co-deposition of Fe, Pt and Cu using rf-magnetron sputtering onto NaCl substrate without any post-deposition annealing. Although the coalescence and sintered growth of the binary L1₀-FePt nanoparticles is more prominent than those of the ternary L1₀-FePtCu nanoparticles with increasing sputtering duration from 40 to 150 s at 613 K, the coercivity of nanoparticles of L1₀-FePtCu (9 kOe) at 10 K is much higher than that of FePt (2.4 kOe). The long range order (LRO) parameter (S) of individual isolated binary L1₀-FePt and ternary L1₀-FePtCu nanoparticles was determined by quantitative analysis of nanobeam electron diffraction (NBD) intensities and intensity calculations considering the multiple scattering of electrons. The particle thickness determination for the intensity calculation was made by taking advantage of the electron holography technique. For the ternary L1₀-FePtCu structure, Cu atoms were presumed to be randomly distributed on the Fe atom sites after our result of an ALCHEMI experiment. The estimated values of S for L1₀-FePtCu nanoparticles are found to be changed from 0.58 to 0.41 with decreasing the particle size from about 15 to 6nm, while those values for L1₀-FePt nanoparticles show a small particle size dependence and are as low a value as 0.2-0.3 within the same particle size range. High resolution electron microscopy revealed that the critical particle size for the L1₀-FePtCu structure formation was as small as 3nm. Although both ternary FePtCu and binary FePt alloy nanoparticles were fabricated under the same substrate temperature of 613 K, the LRO parameters of FePtCu nanoparticles show higher value than those of FePt nanoparticles which are consistent with the results of coercivity measurements.
- [258] K. SATO, Y. HIROTSU, H. MORI, Z. WANG et T. HIRAYAMA : Long-range order parameter of single L1₀-FePd nanoparticle determined by nanobeam electron diffraction : Particle size dependence of the order parameter. *Journal of Applied Physics*, 98:024308, 2005.
- [259] J. HOPKINSON : Magnetic Properties of Alloys of Nickel and Iron. *Proceedings of the Royal Society of London*, 48(292-295):1–13, 1890.
- [260] O. POPOV et M. MIKHOV : Hopkinson effect in an assembly of single domain particles - Thermonagnetic curves of Nd₂Fe₁₄B-type ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 75(1-2):135 – 140, 1988.

- [261] J. GESHEV, O. POPOV, V. MASHEVA et M. MIKHOV : Thermomagnetic curves for a disordered system of single-domain ferromagnetic particles with cubic anisotropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 92(2):185 – 190, 1990.
- [262] H. PFEIFFER et W. SCHÜPPEL : Temperature dependence of the magnetization in fine particle systems and the Hopkinson effect. Application to barium ferrite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 130(1-3):92 – 98, 1994.
- [263] C. N. CHINNASAMY, A. NARAYANASAMY, N. PONPANDIAN, R. Justin JOSEYPHUS, B. JEYADEVAN, K. TOHJI et K. CHATTOPADHYAY : Grain size effect on the Néel temperature and magnetic properties of nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 238(2-3):281 – 287, 2002.
- [264] Seema VERMA et P. A. JOY : Magnetic properties of superparamagnetic lithium ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 98(12):124312, 2005.
- [265] M. A. López de la TORRE, V. PEÑA, Z. SEFRIQUI, D. ARIAS, C. LEON, J. SANTAMARIA et J. L. MARTINEZ : Paramagnetic Meissner effect in YBa₂Cu₃O₇/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ superlattices. *Phys. Rev. B*, 73(5): 052503, Feb 2006.
- [266] Soshin CHIKAZUMI : *Physics of Magnetism*. John Wiley & Sons, Inc., Series on the science and technology of materials, 1964. chap. 13&14.
- [267] S. MAAT, J.-U. THIELE et Eric E. FULLERTON : Temperature and field hysteresis of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in epitaxial FeRh films. *Phys. Rev. B*, 72(21):214432, Dec 2005.
- [268] François BRISSET et collectif D'AUTEURS : *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, 2008. Groupement National de Microscopie électronique à Balayage et de microAnalyses (GN MEBA).
- [269] Yasushi ENDO, Katsunari OIKAWA, Takamichi MIYAZAKI, Osamu KITAKAMI et Yutaka SHIMADA : Study of the low temperature ordering of L1₀-Fe-Pt in Fe/Pt multilayers. *Journal of Applied Physics*, 94(11):7222–7226, 2003.
- [270] K. KAWAI, S. HONDA, M. NAWATE, M. KOMATSU et K. KAWABATA : In situ observation of ordering process in FePt films during annealing in a transmission electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 99(12):123905, 2006.

- [271] Y.K. TAKAHASHI et K. HONO : On low-temperature ordering of FePt films. *Scripta Materialia*, 53(4):403 – 409, 2005. Viewpoint set no. 36 on : L1₀ phases for permanent magnet and recording applications.
- [272] A. MARTINS, M. C. A. FANTINI et A. D. SANTOS : The influence of the deposition temperature and substrate on the properties of FePt thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 265(1):13 – 22, 2003.
- [273] E. P. WOHLFARTH : Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles. *Journal of Applied Physics*, 29(3):595–596, 1958.
- [274] H.B. CALLEN et E. CALLEN : The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the power law. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(8):1271 – 1285, 1966.
- [275] M. D. KUZ'MIN : Shape of Temperature Dependence of Spontaneous Magnetization of Ferromagnets : Quantitative Analysis. *Phys. Rev. Lett.*, 94(10):107204, Mar 2005.
- [276] C. ZENER : Classical Theory of the Temperature Dependence of Magnetic Anisotropy Energy. *Phys. Rev.*, 96(5):1335–1337, Dec 1954.
- [277] G. S. MAHAJANI : A Contribution to the Theory of Ferromagnetic Crystals. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 228:63–114, 1929.
- [278] N. S. AKULOV : Über das magnetische Quadrupolmoment des Eisenatoms. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 57(3):249–256, 1929. (en Allemand).
- [279] A. COHEN : A Padé approximant to the inverse Langevin function. *Rheologica Acta*, 30:270–273, 1991. 10.1007/BF00366640.
- [280] Anthony ARROTT : Criterion for Ferromagnetism from Observations of Magnetic Isotherms. *Phys. Rev.*, 108(6):1394–1396, Dec 1957.
- [281] D. GIVORD, M.F. ROSSIGNOL, D.W. TAYLOR et A.E. RAY : Coercivity analysis in Sm(Co, Cu, Fe, Zr)₇₋₈ magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 104-107(Part 2):1126 – 1128, 1992. Proceedings of the International Conference on Magnetism, Part II.
- [282] Masato SAGAWA, Satoshi HIROSAWA, Hitoshi YAMAMOTO, Setsuo FUJIMURA et Yutaka MATSUURA : Nd–Fe–B Permanent Magnet Materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, 26(Part 1, No. 6):785–800, 1987.

- [283] O. POPOV, P. RACHEV, M. MIKHOV, F. CALDERON, J.L. Sanchez LL. et F. LECCABUE : Experimental study of the Hopkinson effect in fine $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 99(1-3):119 – 122, 1991.
- [284] J. Samuel SMART : Magnetic Structure Transitions. *Phys. Rev.*, 90(1): 55–58, Apr 1953.
- [285] Yonko MILLEV et Manfred FÄHNLE : General framework for the exact expressions for ferromagnetic magnetization in mean field theory. *American Journal of Physics*, 60(10):947–948, 1992.
- [286] S. B. ROY et B. R. COLES : Magnetic behavior of CeFe_2 : Effects of Ru, Rh, and Pd substitutions. *Phys. Rev. B*, 39(13):9360–9367, May 1989.
- [287] S. B. ROY, G. K. PERKINS, M. K. CHATTOPADHYAY, A. K. NIGAM, K. J. S. SOKHEY, P. CHADDAH, A. D. CAPLIN et L. F. COHEN : First Order Magnetic Transition in Doped CeFe_2 Alloys : Phase Coexistence and Metastability. *Phys. Rev. Lett.*, 92(14):147203, Apr 2004.
- [288] Jean-Pierre BOUCHAUD, Robert FRUCHART, René PAUTHENET, Maurice GUILLOT, Henri BARTHOLIN et Francis CHAISSÉ : Antiferromagnetic—Ferromagnetic Transition in the Compound Mn_3GaC . *Journal of Applied Physics*, 37(3):971–972, 1966.
- [289] D. FRUCHART, E. F. BERTAUT, F. SAYETAT, M. Nasr EDDINE, R. FRUCHART et J. P. SÉNATEUR : Structure magnetique de Mn_3GaC . *Solid State Communications*, 8(2):91 – 99, 1970.
- [290] M. FALLOT et R. HOCART : Sur l'apparition du ferromagnétisme par élévation de température dans des alliages de fer et de rhodium. *Rev. Sci.*, 77:498–500, 1939.
- [291] François DE BERGEVIN et Léonard MULDAWER : Étude cristallographique de certains alliages fer-rhodium. *Comptes Rendus Acad. Sci*, 252:1347, 1961.
- [292] E. F. BERTAUT, A. DELAPALME, F. FORRAT, G. ROULT, F. De BERGEVIN et R. PAUTHENET : Magnetic Structure Work at the Nuclear Center of Grenoble. *Journal of Applied Physics*, 33(3):1123–1124, 1962.
- [293] Paul H. L. WALTER : Exchange Inversion in Ternary Modifications of Iron Rhodium. *Journal of Applied Physics*, 35(3):938–939, 1964.
- [294] J. S. KOUVEL : Unusual Nature of the Abrupt Magnetic Transition in FeRh and Its Pseudobinary Variants. *Journal of Applied Physics*, 37(3):1257–1258, 1966.

- [295] R. C. WAYNE : Pressure Dependence of the Magnetic Transitions in Fe-Rh Alloys. *Phys. Rev.*, 170(2):523–527, Jun 1968.
- [296] L.I. VINOKUROVA, A.V. VLASOV, N.I. KULIKOV et M. PARDAVI-HORVÁTH : Pressure-induced antiferromagnetism in ferromagnetic Fe_{51.5}Rh_{48.5} alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 25(2):201 – 206, 1981.
- [297] A. I. ZAKHAROV, A. M. KADOMTSEVA, R. Z. LEVITIN et E. G. PONYA-TOVSKII : Magnetic and magnetoelastic properties of a metamagnetic iron-rhodium alloy. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 19:1348, 1964.
- [298] J. B. MCKINNON, D. MELVILLE et E. W. LEE : The antiferromagnetic-ferromagnetic transition in iron-rhodium alloys. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 3:S46, 1970.
- [299] M. R. IBARRA et P. A. ALGARABEL : Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy. *Phys. Rev. B*, 50(6):4196–4199, Aug 1994.
- [300] S.A. NIKITIN, G. MYALIKGULYEV, M.P. ANNAORAZOV, A.L. TYURIN, R.W. MYNDYEV et S.A. AKOPYAN : Giant elastocaloric effect in FeRh alloy. *Physics Letters A*, 171(3-4):234 – 236, 1992.
- [301] M. P. ANNAORAZOV, K. A. ASATRYAN, G. MYALIKGULYEV, S. A. NIKITIN, A. M. TISHIN et AL TYURIN : Alloys of the Fe—Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators. *Cryogenics*, 32(10):867–872, 1992.
- [302] M. P. ANNAORAZOV, S. A. NIKITIN, A. L. TYURIN, K. A. ASATRYAN et A. Kh. DOVLETOV : Anomalous high entropy change in FeRh alloy. *Journal of Applied Physics*, 79(3):1689–1695, 1996.
- [303] C. J. SCHINKEL, R. HARTOG et F. HOCHSTENBACH : On the magnetic and electrical properties of nearly equiatomic ordered FeRh alloys. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 4:1412, 1974.
- [304] N. V. BARANOV et E. A. BARABANOVA : Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 219(1-2):139 – 148, 1995. Eleventh international conference on solid compounds of transition elements.
- [305] Clinton C. CHAO, Pol DUWEZ et Chang C. TSUEI : Metastable fcc Fe-Rh Alloys and the Fe-Rh Phase Diagram. *Journal of Applied Physics*, 42(11):4282–4284, 1971.
- [306] L. SWARTZENDRUBER : The Fe-Rh (Iron-Rhodium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 5(5):456–462, Oct 1984.

- [307] J. van DRIEL, R. COEHOORN, G. J. STRIJKERS, E. BRÜCK et F. R. de BOER : Compositional dependence of the giant magnetoresistance in $\text{Fe}_x\text{Rh}_{1-x}$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 85(2):1026–1036, 1999.
- [308] L. I. VINOKUROVA, A. V. VLASOV, V. Yu IVANOV, M. PARDAVI-HORVÁTH et E. SCHWAB : *The magnetic and electron structures of transition metals and alloys*, volume 3 de *Proceedings of the Institute of General Physics of the Academy of Sciences of the USSR, Serie editor : A. M. Prokhorov*, chapitre Magnetic phase diagrams for ordered Iron-Platinum and Iron-Rodhium alloys with compositions in the transition region from antiferromagnetism to ferromagnetism, pages 1–44. Nova Science Publishers, 1988. Edited by V. G. Veselago and L. I. Vinokurova.
- [309] L. ZSOLDOS : Lattice Parameter Change of FeRh Alloys due to Antiferromagnetic-Ferromagnetic Transformation. *physica status solidi (b)*, 20(1):K25–K28, 1967.
- [310] Y. OHTANI et I. HATAKEYAMA : Antiferro-ferromagnetic transition and microstructural properties in a sputter deposited FeRh thin film system. *Journal of Applied Physics*, 74(5):3328–3332, 1993.
- [311] V. L. MORUZZI et P. M. MARCUS : Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh. *Phys. Rev. B*, 46(5):2864–2873, Aug 1992.
- [312] Felix BERTAUT, François DE BERGEVIN et Georges ROULT : Étude par diffraction neutronique de $\text{Fe}_{0,47}\text{Rh}_{0,53}$. *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 256(8):1688, 1963.
- [313] G.B. JOHNSTON et E.O. HALL : Studies on the Heusler alloys–I. Cu_2MnAl and associated structures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(2):193 – 200, 1968.
- [314] Charles KITTEL : Model of Exchange-Inversion Magnetization. *Phys. Rev.*, 120(2):335–342, Oct 1960.
- [315] P. TU, A. J. HEEGER, J. S. KOUVEL et J. B. COMLY : Mechanism for the First-Order Magnetic Transition in the FeRh System. *Journal of Applied Physics*, 40(3):1368–1369, 1969.
- [316] W. LU, N. T. NAM et T. SUZUKI : First-order magnetic phase transition in FeRh–Pt thin films. *Journal of Applied Physics*, 105(7):07A904, 2009.
- [317] Liang-Yao CHEN et David W. LYNCH : Ellipsometric studies of magnetic phase transitions of Fe-Rh alloys. *Phys. Rev. B*, 37(18):10503–10509, Jun 1988.

- [318] R. M. A. AZZAM, N. M. BASHARA et Stanley S. BALLARD : Ellipsometry and Polarized Light. *Physics Today*, 31(11):72–72, 1978.
- [319] M. A. KHAN, Y. KHWAJA et C. DEMANGEAT : Origin of giant moments in non-stoichiometric FeRh alloys. *Journal de Physique*, 42(4):573–577, 1981.
- [320] M. A. KHAN : Band theory of nonmagnetic and magnetic iron-rhodium alloy. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 9:457, 1979.
- [321] E. N. ECONOMOU : *Green's functions in quantum physics*, volume 7 de *Springer series in solid-state sciences*. Springer, 2006.
- [322] Jesús CHABOY, Fernando BARTOLOMÉ, M. R. IBARRA, C. I. MARQUINA, P. A. ALGARABEL, Andrei ROGALEV et Claus NEUMMAN : X-ray magnetic circular dichroism probe of the Rh magnetic moment instability in $Fe_{1-x}Rh_x$ alloys near the equiatomic concentration. *Phys. Rev. B*, 59(5):3306–3309, Feb 1999.
- [323] Jan VOGEL, Alain FONTAINE, Vincent CROS, Frédéric PETROFF, Jean-Paul KAPPLER, Gérard KRILL, Andrei ROGALEV et José GOULON : Structure and magnetism of Pd in Pd/Fe multilayers studied by x-ray magnetic circular dichroism at the Pd $L_{2,3}$ edges . *Phys. Rev. B*, 55(6):3663–3669, Feb 1997.
- [324] C. STAMM, J. U. THIELE, T. KACHEL, I. RADU, P. RAMM, M. KOSUTH, J. MINÁR, H. EBERT, H. A. D'URR, W. EBERHARDT et C. H. BACK : Antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition in FeRh probed by x-ray magnetic circular dichroism. *Physical Review B*, 77(18):184401, 2008.
- [325] R. Y. GU et V. P. ANTROPOV : Dominance of the spin-wave contribution to the magnetic phase transition in FeRh. *Phys. Rev. B*, 72(1):012403, Jul 2005.
- [326] Charles KITTEL : *Introduction to Solid State Physics*. John Willey & Sons, Inc, 8^e édition, 2005. Chapitre 12, Page 330.
- [327] J. A. RICODEAU et D. MELVILLE : Model of the antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh alloys. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 2(2):337, 1972.
- [328] G. SHIRANE, R. NATHANS et C. W. CHEN : Magnetic Moments and Unpaired Spin Densities in the Fe-Rh Alloys. *Phys. Rev.*, 134(6A):A1547–A1553, Jun 1964.
- [329] A. R. WILLIAMS, J. KÜBLER et C. D. GELATT : Cohesive properties of metallic compounds : Augmented-spherical-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 19(12):6094–6118, Jun 1979.

- [330] V. L. MORUZZI et P. M. MARCUS : Giant magnetoresistance in FeRh : A natural magnetic multilayer. *Phys. Rev. B*, 46(21):14198–14200, Dec 1992.
- [331] C. KOENIG : Self-consistent band structure of paramagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic ordered FeRh. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 12:1123, 1982.
- [332] A. SZAJEK et J. A. MORKOWSKI : The electronic and magnetic properties of the metamagnetic ordered alloy FeRh. *Physica B : Condensed Matter*, 193(1):81 – 91, 1994.
- [333] M. E. GRUNER, E. HOFFMANN et P. ENTEL : Instability of the rhodium magnetic moment as the origin of the metamagnetic phase transition in α -FeRh. *Phys. Rev. B*, 67(6):064415, Feb 2003.
- [334] B. K. PONOMAREV : Investigation of the Antiferro-Ferromagnetism Transition in an FeRh Alloy in a Pulsed Magnetic Field up to 300kOe. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 36:105, 1973.
- [335] A.M. TISHIN et Y.I. SPICHKIN : *The magnetocaloric effect and its applications*. Series in condensed matter physics. Institute of Physics, 2003.
- [336] O. TEGUS, E. BRÜCK, L. ZHANG, K. H. J. DAGULA et F. R. de Boer BUSCHOW : Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects. *Physica B : Condensed Matter*, 319(1-4):174–192, 2002.
- [337] Nguyen T. NAM, W. LU et T. SUZUKI : Exchange bias of ferromagnetic/antiferromagnetic in FePt/FeRh bilayers. *Journal of Applied Physics*, 105(7):07D708, 2009.
- [338] J. M. LOMMEL et J. S. KOUVEL : Effects of Mechanical and Thermal Treatment on the Structure and Magnetic Transitions in FeRh. *Journal of Applied Physics*, 38(3):1263–1264, 1967.
- [339] Hideki MIYAJIMA et Shinji YUASA : Structural phase transition and magnetic properties of FeRh_{1-x}Co_x alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 104-107(Part 3):2025 – 2026, 1992.
- [340] J. M. LOMMEL : Magnetic and Electrical Properties of FeRh Thin Films. *Journal of Applied Physics*, 37(3):1483–1484, 1966.
- [341] J. S. KOUVEL et C. C. HARTELIUS : Anomalous Magnetic Moments and Transformations in the Ordered Alloy FeRh. *Journal of Applied Physics*, 33(3):1343–1344, 1962.
- [342] Cristina Claudia MACOVEI : *Décalage d'échange dans le système Co/MnPd*. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 03 2008.

- [343] J. IVARSSON, G. R. PICKETT et J. TÓTH : The electronic heat capacity of nearly stoichiometric ordered FeRh alloys. *Physics Letters A*, 35(3): 167 – 168, 1971.
- [344] M. NAKANO, S. SHIBATA, T. YANAI et H. FUKUNAGA : Anisotropic properties in Fe–Pt thick film magnets. *Journal of Applied Physics*, 105(7):07A732, 2009.
- [345] G. Gerald STONEY : The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 82(553):172–175, 1909.
- [346] L. Ben FREUND et Subra SURESH : *Thin film materials : stress, defect formation, and surface evolution*. Cambridge University Press, 2003. chapitre 2 page 93 - chapitre 4 page 309.
- [347] Patrice GERGAUD : *Contraintes et propriétés mécaniques dans les films minces : application aux micro et nano-technologies*. cours École Doctorale de Physique. LETI, CEA Grenoble, 2007.
- [348] Y. OHTANI et I. HATAKEYAMA : Features of broad magnetic transition in FeRh thin film. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 131(3):339 – 344, 1994.
- [349] Hichem Lamri CHETOUANI : *Microsystèmes et Micro-Manipulation à Lévitiation Diamagnétique : Conception, Réalisation et Application à la Microfluidique Digitale et à la Biologie*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 11 2007.
- [350] Christian PIGOT : *La Lévitiation Diamagnétique à l'Echelle Micrométrique : Applications et Possibilités*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 11 2008.
- [351] Paul KAUFFMANN : *Lévitiation Diamagnétique sur Micro-Aimants : Applications à la Microfluidique Digitale et à la Biologie*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 12 2009.
- [352] S.N. HSIAO, S.K. CHEN, F.T. YUAN, H.W. HUANG, Y.D. YAO et H.Y. LEE : Effect of FePt/Mo interface on ordering transformation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 3):e775 – e776, 2007. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism, The International Conference on Magnetism.
- [353] M. SHAMONIN, T. BEUKER, P. ROSEN, M. KLANK, O. HAGEDORN et H. DÖTSCH : Feasibility of magneto-optic flaw visualization using thin garnet films. *NDT E International*, 33(8):547 – 553, 2000.
- [354] M. KLANK, O. HAGEDORN, C. HOLTHAUS, M. SHAMONIN et H. DÖTSCH : Characterization and optimization of magnetic garnet

- films for magneto-optical visualization of magnetic field distributions. *NDT E International*, 36(6):375 – 381, 2003.
- [355] H. DÖTSCH, C. HOLTHAUS, A. TRIFONOV, M. KLANK, O. HAGEDORN, M. SHAMONIN et J. SCHÜTZMANN : Application of Magnetic Garnet Films for Magneto-optical Imaging of Magnetic Field Distributions. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 834:J6.1.1, 2005.
- [356] C. HOLTHAUS, M. HAGEDORN, M. KLANK, M. SHAMONIN, A. TRIFONOV et H. DOTSCH : *Magneto-optical Imaging*, volume 142 de *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Magneto-optical Imaging, NATO science series II Mathematics, physics, and chemistry*, chapitre Preparation and characterization of sensitive magnetic sensitive magnetic garnet films for MOI applications, page 329. Springer, 2004. Edited by Tom H. Johansen and Daniel V. Shantsev.
- [357] Sergey CHIGIRINSKY, Mikhail KUSTOV, Nora DEMPSEY, Cheikh NDAO et Rostislav GRECHISHKIN : Calculations and measurements of the magnetic field of patterned permanent magnetic films for lab-on-chip applications. *Reviews on Advanced Materials Science*, 20(1):85–91, 2009.
- [358] F. DUMAS-BOUCHIAT, L. F. ZANINI, M. KUSTOV, N. M. DEMPSEY, R. GRECHISHKIN, K. HASSELBACH, J. C. ORLIANGES, C. CHAMPEAUX, A. CATHERINOT et D. GIVORD : Thermomagnetically patterned micromagnets. *Applied Physics Letters*, 96:102511, 2010.
- [359] Klaus HALBACH : Strong Rare Earth Cobalt Quadrupoles. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, NS-26(3):L8906, 1979. Conference : IEEE particle accelerator conference, San Francisco, CA, USA, 12-14 Mar 1979.
- [360] Klaus HALBACH : Design of permanent multipole magnets with oriented rare earth cobalt material. *Nuclear Instruments and Methods*, 169(1):1 – 10, 1980.
- [361] Klaus HALBACH : Perturbation effects in segmented rare earth cobalt multipole magnets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 198(2-3):213 – 215, 1982.
- [362] B. CROS, E. GAT, J. DURAND et L. COT : Matériaux céramiques déposés en couches minces par plasma CVD. *Journal de Physique III*, 3(4):729–744, Apr 1993.
- [363] Alain BILLARD et Frédéric PERRY : Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'Ingénieur*, M 1(654):1–17. Université Henri Poincaré. Nancy I.

- [364] P. J. KELLY et R. D. ARNELL : Magnetron sputtering : a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3):159 – 172, 2000.
- [365] J. C. M. BRENTANO : Parafocusing Properties of Microcrystalline Powder Layers in X-Ray Diffraction Applied to the Design of X-Ray Goniometers. *Journal of Applied Physics*, 17(6):420–434, 1946.
- [366] E. SPILLER : Characterization of multilayer coatings by X-ray reflection. *Revue de Physique Appliquée*, 23(10):1687–1700, 1988.
- [367] J. HLADIK : *Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux*. Mesures physiques. Masson, 1990.
- [368] R. L. FAGALY : Superconducting quantum interference device instruments and applications. *Review of Scientific Instruments*, 77(10): 101101, 2006.
- [369] B. D. JOSEPHSON : Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, 1(7):251 – 253, 1962.
- [370] Michael TINKHAM : *Introduction to superconductivity*. Courier Dover Publications, 2^e édition, 1996. Dover books on physics and chemistry, pages 213-215.
- [371] Franck BALESTRO : *Dynamique quantique d'un SQUID-DC*. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Mars 2003.
- [372] Harold WEINSTOCK : *SQUID sensors : fundamentals, fabrication, and applications*, volume 329 de *NATO ASI series : Applied sciences - Series E*, chapitre II : Advanced SQUID Readout Electronics de Dietmar Drung, page 63. Springer, 1996.

Annexe A

Élaboration du système FePt et du système FeRh

Il existe deux grandes familles de techniques d'élaboration de couches minces sous vide : la CVD (Chemical Vapor Deposition) qui est celle de la catégorie des dépôts en phase vapeur basée sur une série de réactions chimiques dans un environnement porté à très haute température ($\sim 1000^\circ\text{C}$), et la PVD (Physical Vapor Deposition) qui est celle de la catégorie des dépôts en phase vapeur physique basée sur le transfert d'atomes depuis une surface cible vers une surface substrat. L'avantage majeur de la CVD est la bonne maîtrise de la stoechiométrie pendant l'élaboration (possibilité de réaliser des structures complexes pouvant présenter des gradients de composition [362]), cependant les couches obtenues restent très peu denses et présentent un risque élevé de contamination par d'autres réactifs chimiques du fait des très hautes températures mises en jeu. À l'opposé les couches élaborées par PVD ont une bien plus grande densité et peuvent être appliquées à une plus large diversité de matériau (conducteurs-diélectriques). Néanmoins, suivant la technique utilisée, il est plus ou moins facile de contrôler la stoechiométrie des couches pendant la phase d'élaboration. Pour cette technique, il existe deux familles de méthodes de dépôts qui sont les méthodes par évaporation et par pulvérisation. La première, qui procède par évaporation d'une cible (soit en la portant à très haute température soit en la chauffant de manière locale par ablation laser) présente l'avantage d'avoir des taux de dépôt relativement élevés, par contre elle ne permet pas toujours le dépôt de matériaux réfractaires (matériaux présentant une grande résistance à la chaleur). La deuxième méthode, qui procède par pulvérisation d'une cible par des ions énergétiques, est celle qui est la plus utilisée au niveau de l'industrie. Elle permet a priori le dépôt de tous types de matériaux (y compris les alliages à base de matériaux réfractaires), elle ne permet cependant pas d'avoir une homogénéité en composition sur de grandes surfaces (ce qui est parfois un avantage). C'est cette méthode qui a été mise en œuvre pour l'élaboration des couches de FePt et de FeRh.

A.A La pulvérisation cathodique

A.A.1 Principes physiques

Le principe général de la pulvérisation cathodique est le transfert d'atomes depuis une cible vers un substrat. Ce transfert est obtenu en polarisant la cible négativement et en générant un plasma par ionisation d'un gaz¹ dans un vide relativement poussé, ce qui a pour effet d'accélérer les ions ainsi créés. Dans cette accélération, ces ions acquièrent une énergie cinétique qu'ils libèrent lors de leur impact au niveau de la surface de la cible. Cet impact peut entraîner quatre phénomènes [363], dont le plus important statistiquement est la pulvérisation d'un atome de la cible à la suite de chocs inélastiques par transferts de quantité de mouvement. Les trois autres phénomènes sont : l'implantation de l'ion incident dans la cible, la réflexion de l'ion par transfert de charge (choc élastique) et l'émission d'électrons secondaires² du fait de la réflexion des ions repoussés par la cible (qui est au même potentiel). Les atomes pulvérisés sont diffusés dans toute l'enceinte, un certain nombre d'entre eux se condensent au niveau du substrat.

La pulvérisation cathodique se présente sous des configurations qui se différencient par le mode de génération et d'entretien du plasma. On distingue :

— la configuration *diode* : Dans cette configuration les sources de production du plasma (l'anode et la cathode) font aussi office de substrat et de cible. Elle est la plus simple à mettre en œuvre mais nécessite, pour l'entretien du plasma, de travailler à des pressions élevées d'où un taux de pulvérisation faible.

— la configuration *magnétron* : La solution apportée par la configuration magnétron [364] est l'ajout d'aimants permanents en dessous de la cathode pour permettre la création de lignes de champ qui agissent sur les électrons secondaires en les confinant dans l'environnement immédiat de la cible, augmentant ainsi le taux d'ionisation. L'entretien du plasma ne nécessite plus des pressions élevées, ce qui entraîne des vitesses de dépôt encore plus importantes et qui sont directement proportionnelles au courant dans la cible [364].

— la configuration *triode* : Dans cette configuration, à la différence des deux autres, le plasma est obtenu à partir d'électrons émis depuis une cathode chaude qui est indépendante de la cible et qui est portée à une très haute température. Ces électrons sont ensuite accélérés dans un champ électrique créé par une anode, polarisée positivement, également indépendante du substrat. À ce champ électrique est superposé un champ magnétique afin d'allonger le parcours des électrons, et cela dans le but d'augmenter le nombre de collision de ces derniers avec les atomes neutres du plasma. La faible pression de travail (10^{-3} mbar), la relative grande

1. On distingue la pulvérisation simple où ce gaz, constituant de l'atmosphère du plasma, est neutre (de l'argon dans notre cas) et la pulvérisation réactive où cet atmosphère du plasma contient un gaz réactif par exemple de l'azote pour réaliser des nitrures, de le sulfure d'hydrogène (H_2S) pour réaliser des sulfures, de l'oxygène pour des oxydes etc...

2. Ces électrons contribuent dans certains cas à l'entretien du plasma

vitesse de dépôt³ et l'indépendance de la cible et du substrat avec la production du plasma (position et forme variable), font qu'un dispositif triode est assez avantageux par rapport aux autres types de configurations.

Ces trois configurations ne permettent cependant pas la pulvérisation de cibles diélectriques. Pour pallier à ce manque pour les modes de pulvérisation dits à courant continu (DC), il existe un autre mode de pulvérisation dit radiofréquence (RF) qui peut se présenter dans les trois types de configurations possibles. Dans ce deuxième mode, l'utilisation d'une tension alternative permet l'évacuation (à chaque demi période) des charges positives qui s'accumulent à la surface de la cible dans le cas d'un matériau isolant.

A.A.2 Description de l'enceinte de pulvérisation

Un montage de dépôt de couches épaisses par pulvérisation cathodique à haut rendement a été développé récemment au sein de l'Institut Néel. Ce montage est un bâti de pulvérisation avec une configuration triode. Il est composé d'un porte cible rotatif pouvant recevoir quatre cibles, d'une anode et d'une cathode pour générer le plasma et d'un porte substrat (FIG. A.1).

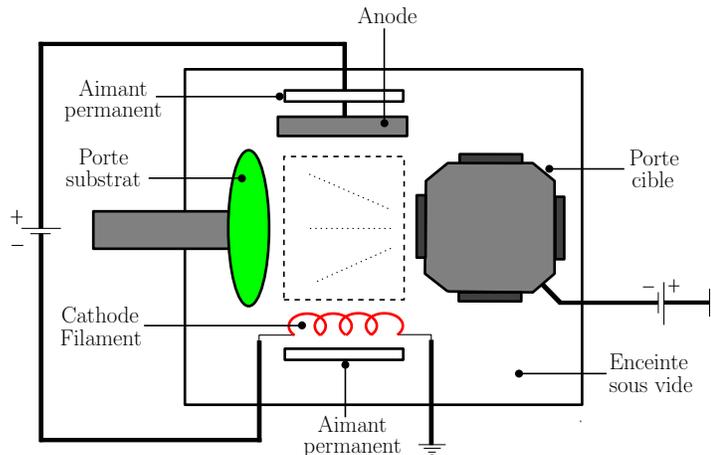


FIGURE A.1 – Schéma du Bâti de pulvérisation triode pour l'élaboration des couches

Le processus débute par la création d'un vide de base de 10^{-6} mbar par l'intermédiaire d'une pompe cryogénique. On y introduit ensuite progressivement un flux de gaz d'argon, ce qui fait monter la pression jusqu'à la pression de travail à 10^{-3} mbar. Un filament de tungstène est ensuite porté à une très haute température, plus précisément à la température thermoionique (au dessus du seuil de

3. Dans le cas d'une cible FePt de 3cm de diamètre cette vitesse est de $v = 2.5 \mu\text{m}/\text{h}$. Pour une cible NdFeB de $10 * 10 \text{ cm}^2$ cette vitesse est de $v = 18 \mu\text{m}/\text{h}$ [3].

Fermi) à partir de laquelle des électrons, ayant acquis suffisamment d'énergie⁴, franchissent la barrière de potentiel et sont éjectés à la surface du filament et forment un nuage électronique autour de ce dernier. L'application d'une tension positive au niveau de l'anode va donner naissance à un champ électrique qui va accélérer ces électrons, en direction de l'anode, dans le sens inverse du champ. À ce champ électrique on superpose un champ magnétique (qui est créé par des aimants permanents qui sont logés à l'intérieur de la cathode et de l'anode) pour entraîner les électrons dans un mouvement hélicoïdal. Dans leur trajectoire, ces électrons vont rentrer en collision avec les atomes d'Argon présents dans l'enceinte ce qui a pour effet de générer un plasma par ionisation. L'application d'un potentiel négatif au niveau de la cible, par rapport au potentiel du plasma, va entraîner l'accélération des ions A_r^+ ainsi créés, qui vont venir pulvériser les atomes de la cible qui, à leur tour, vont venir se déposer sur le substrat.

A.A.3 Paramètres de dépôt

Pour l'ensemble des dépôts, nous avons utilisé des substrats de Si(100) de 10 cm de diamètre et de 500 μm d'épaisseur, la distance cible-substrat est fixée à 7.5 cm, la cible et l'anode sont respectivement polarisées à -900V et 80V, le courant dans le filament (dont est fonction la stabilité du plasma) varie de 180A à 130A suivant son état de fonctionnement, la pression de base est de l'ordre de $2.10^{-3} mbar$ et le flux d'Ar est de l'ordre de 30 sccm. L'ensemble de ces paramètres ont permis d'avoir une vitesse de dépôt de 2.5 $\mu m/h$ pour une cible de FePt de 30 mm de diamètre. Cette cible a été élaborée par fusion⁵ dans un four à induction sous atmosphère d'Ar. Afin de limiter le processus de diffusion et d'améliorer l'adhérence des couches, on dépose initialement une couche tampon de Ta. Les variables de dépôt sont la température du substrat (qui peut atteindre 750°C), la couche tampon de Ta et l'épaisseur des couches. Les traitements thermiques *ex-situ* ont été effectués dans un four développé au laboratoire, sur une plage de 300°C à 700°C pour des durées de 15 à 120min.

4. En notant A la constante d'éjection et Φ_e le travail de sortie des e^- , la densité des électrons éjectés est donnée par la loi de Richardson-Dushman : $J_e = AT^2 \exp(-\Phi_e/k_B T)$.

5. La fusion est obtenue par effet joule en faisant passer un courant électrique induit sur les différents composés de l'alliage placés dans un creuset. Pour ce faire, on fait passer un courant alternatif haute fréquence sur des spires enroulées sur le creuset isolées électriquement, ce qui entraîne la création d'un flux magnétique alternatif dont la variation (loi de Lenz) au sein de l'alliage est la source des courants de Foucault (courants induits) à l'origine de l'effet joule qui génère la fusion. Pour une meilleure efficacité, le creuset est sectorisé et chaque secteur, en réaction au champ produit par les spires, développe une boucle de courant en son sein, dont l'effet est d'entraîner la création d'une spire équivalente plus rapprochée, augmentant ainsi la concentration du flux magnétique sur l'échantillon.

Annexe B

Caractérisations structurales des deux systèmes

La caractérisation structurale des couches a été effectuée en utilisant différents dispositifs pour identifier les phases, pour étudier l'état de surface des échantillons, pour analyser leurs compositions et pour caractériser leurs comportements thermodynamiques. Nous présentons dans cette annexe le descriptif de chacun de ces dispositifs.

B.A Diffraction par rayons X

La diffraction des rayons X nous a permis de manière simple et directe l'acquisition d'informations sur la nature cristallographique des échantillons. Elle consiste à étudier le spectre diffracté par un matériau lorsque celui-ci est irradié par un faisceau incident de rayons X, afin d'obtenir des informations sur la nature de son système cristallin ainsi que les paramètres le caractérisant mais aussi pour identifier les positions des atomes au niveau de la maille élémentaire (facteur de structure). Il existe plusieurs méthodes pour effectuer cette étude, chacune répondant à des besoins spécifiques et se différencie¹ par la nature de la source de rayons X (mono ou poly-chromatique), le type d'échantillon analysé (mono ou poly-cristallin), le choix du détecteur utilisé (film ou compteur) ainsi que le caractère mobile ou immobile des supports de ces dispositifs pendant la mesure. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de la marque Siemens D5000 qui possède un goniomètre $\theta/2\theta$ utilisant une cible en Co qui travaille à la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1.7902\text{\AA}$. Il appartient à la famille des diffractomètres pour poudre et est adapté à l'étude des matériaux polycristallins. Il utilise un faisceau de rayons X monochromatique avec un détecteur à compteur.

1. Une comparaison de ces principales méthodes d'observation et d'analyse du spectre de diffraction, qui met en avant leurs particularités et leurs usages, est donnée dans [67].

En termes mathématique, une famille de plans réticulaires repérée par les indices de Miller (hkl) réfléchissent les rayons X si leur distance interréticulaire d_{hkl} vérifie avec l'angle θ (que forme ces plans avec le faisceau incident) la relation de Bragg donnée par :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda_{K\alpha} \quad (\text{B.1})$$

où n est un entier qui représente l'ordre de réflexion ($n\lambda$ étant le déphasage entre deux plans successifs). En termes physique, les directions des rayons diffractés par l'échantillon correspondent aux génératrices des cônes de révolution dont les axes forment un angle θ avec le plan de l'échantillon (coaxiaux avec la direction d'incidence) et dont les bases sont les cercles qui possèdent un demi angle au sommet de 2θ , formés par les intersections des sphères que décrivent chacune des nœuds hkl centrées sur l'origine du réseau réciproque de rayon² $r_{hkl} \leq 2/\lambda_{K\alpha}$ avec celle de la sphère d'Ewald centrée sur l'échantillon et de rayon $r_E = 1/\lambda_{K\alpha}$. Le montage utilisé permet de détecter cette direction 2θ de réflexion lorsque l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident. C'est celui utilisé dès 1920 par Bragg pour la focalisation de son spectromètre pour monocristaux [63] et qui sera ensuite repris par Brentano pour son goniomètre pour polycristaux [365]. Son principe de fonctionnement est illustré sur la figure B.1.

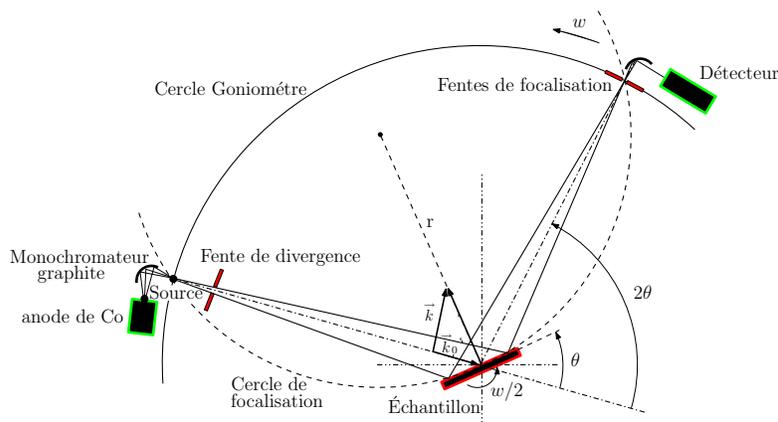


FIGURE B.1 – Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un diffractomètre à deux cercles dans la géométrie Bragg-Brentano

La génération des rayons X s'effectue au niveau d'un tube à vide où l'on applique une différence de potentiel de 35 KeV , entre un filament (cathode) et une cible de Co (anode), qui permet de produire (et d'accélérer) des électrons qui vont venir bombarder la cible. Ce bombardement va permettre l'émission d'un rayonnement X qui est la superposition d'un spectre continu (dit rayonnement blanc)³

2. Correspond dans l'espace directe à des cônes de diffraction de rayon $r_d > \lambda_{K\alpha}/2$

3. Qui est lié en grande partie au freinage des électrons par le champ électrique créé par le noyau des atomes de l'anode

et d'un spectre de raies caractéristiques qui ont des longueurs d'onde bien définies, lié aux processus radiatifs des transitions électroniques lors de l'ionisation des atomes de l'anode par les électrons énergétiques de la cathode. Seules sont détectées les transitions de faible longueur d'onde des niveaux $1s - 2p_{3/2}$ (KL_3) notée K_{α_1} , $1s - 2p_{1/2}$ (KL_2) notée K_{α_2} et K_{β} moyenne entre $1s - 3p_{3/2}$ (KM_3) et $1s - 3p_{1/2}$ (KM_2). Le faisceau est ensuite réfléchi sur une lame légèrement courbée (monochromateur de graphite) placé en position de 'réflexion sélective' de manière à choisir uniquement (par utilisation de la relation de Bragg) la raie caractéristique $K_{\alpha} = (2K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2})/3$ (et ses harmoniques) afin d'obtenir un rayonnement monochromatique⁴. Ce rayonnement arrive ensuite sur l'échantillon, qui tourne autour de l'axe du diffractomètre à une vitesse constante de $w/2$ en décrivant l'arc de cercle de focalisation de rayon r variable, et cela de manière à ce que le plan de l'échantillon constitue une bissectrice entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. Cette vitesse de l'échantillon est synchronisée avec celle (qui lui est double) du détecteur, de sorte qu'en terme d'angle le dispositif est tel que lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur aura tourné d'un angle 2θ en décrivant l'arc de cercle du goniomètre. La détection repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique sur un type de matériau approprié (voir § B.C.2) et consiste simplement à compter, avec un dispositif électronique, les photons diffractés. À ces dispositifs s'ajoute un système de fentes qui permet de limiter la largeur des faisceaux incidents et diffractés. La plus importante est la fente de divergence, car son ouverture permet de définir le mode de fonctionnement du diffractomètre — mode grand angle ou mode petit angle (mode réflectivité)⁵. Le montage utilise deux fentes de focalisation, situées entre l'échantillon et le détecteur. Le premier permet d'éliminer tous rayonnements non réfléchis par l'échantillon et le second permet de contrôler le profil de l'intensité intégré⁶ [63]. Pour éviter la dissymétrie des pics de réflexion à bas angles, des collimateurs verticaux (non représentés) dits

4. Celui situé avant le détecteur permet de supprimer le rayonnement de fluorescence.

5. Ce mode nous a permis de caractériser les multicouches de Fe/Pt que l'on a été amené à élaborer. Dans ce mode, du fait du caractère stratifié de l'échantillon, il se produit un phénomène d'interférence entre les ondes réfléchies, donnant lieu (sur une plage de $0.5^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$) à des oscillations dits 'Fringes de Kissig'. Leur analyse permet d'obtenir des informations sur la rugosité des interfaces et les épaisseurs de chaque couche. Cette dernière est d'une information capitale car elle permet de connaître avec précision la composition stœchiométrique des couches. En notant n et n' les ordres de réflexion de deux extrémums d'oscillation, θ_n et $\theta_{n'}$ les angles de diffraction correspondant et 2δ la période d'interférence qui sépare ces deux extrémums, cette épaisseur est donnée par [366] :

$$e = \frac{n\lambda K_{\alpha}}{2 \sin \theta_n} / \sqrt{1 - \frac{2\delta}{\sin^2 \theta_n}} \text{ avec } 2\delta = [(n' \sin \theta_n)^2 - (n \sin \theta_{n'})^2] / (n'^2 - n^2)$$

6. Le paramètre K de l'équation I.5 est donnée par [62] : $K = \left(\frac{I_0 \lambda^3 \ell_f}{64\pi R} \right) \frac{1}{\mu} \left(\frac{r_0}{V_C} \right)^2$ avec I_0 et λ désignant l'intensité et la longueur d'onde du faisceau incident, ℓ_f étant la hauteur de l'ouverture de la fente de focalisation, R la distance qui sépare l'échantillon du détecteur, $1/\mu$ traduit la longueur de pénétration des rayons X dans l'échantillon, r_0 représente le rayon électronique et V_C étant le volume de la maille élémentaire.

fentes de Solers, sont placés avant et après l'échantillon pour éviter le croisement des rayons du faisceau incident (à cause de la divergence axiale) et afin de couper les cônes de diffraction de manière à éviter la détection de leur recouvrement.

B.B Microscopie à Force Atomique

Dans ce paragraphe nous présentons le dispositif AFM (Atomic Force Microscopy) qui a contribué à la caractérisation structurale des échantillons. Cette présentation est une description de son dispositif et un résumé des différents modes de fonctionnements possibles ainsi que de leurs spécificités.

Le principe général est la détection de forces inter-atomiques entre la surface d'un échantillon et une pointe très fine (rayon de courbure de l'ordre d'une dizaine de nm) montée sur un levier (réfléchissant) de constante de raideur connue. Les forces mises en jeu sont essentiellement la force de Van Der Waals (attractive), la force électrostatique (attractive) et une force répulsive (ces forces attractives et répulsives dépendent de l'état des orbitales des électrons de valence des atomes mis en jeu), à ces forces s'ajoutent deux autres types de forces qui sont la force de friction (due aux frottements) et les forces capillaires (dues à l'humidité de l'air). La détection consiste à récupérer les moindres petites variations de la pointe pendant le balayage de l'échantillon. Pour ce faire, un rayon laser focalisé en permanence sur l'extrémité du levier est réfléchi par celui-ci pour ensuite être récupéré par l'intermédiaire d'un miroir sur le photodétecteur (constitué de quatre photodiodes), c'est l'analyse du spot recueilli qui permet la reconstruction de la topographie de la surface de l'échantillon. Une illustration du schéma de principe de ce microscope est donnée sur la figure B.2.

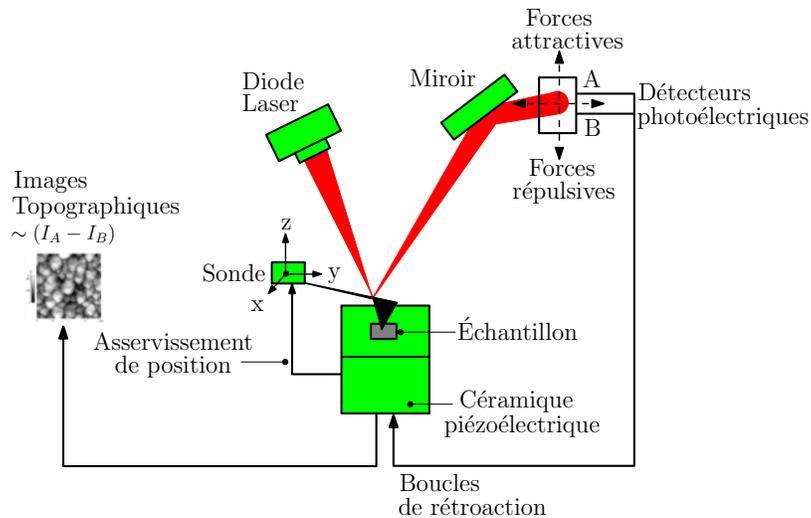


FIGURE B.2 – Schéma de principe du microscope à force atomique

En l'absence d'interactions, le spot recueilli est au centre du photodétecteur, cette position est utilisée comme consigne de référence pour l'asservissement. En présence d'interactions, le spot est animé d'un mouvement vertical vers le haut ou vers le bas, entraînant une différence de potentiel au niveau des photodiodes concernées. La consigne n'est plus respectée, le système d'asservissement remonte ou redescend la pointe pour revenir à cette consigne par l'intermédiaire du piézo-électrique. Le contact de la pointe avec l'échantillon va générer des frottements qui vont entraîner une inflexion du levier autour de son axe et qui va se traduire, au niveau du photodétecteur, par un déplacement du spot vers la gauche ou vers la droite. Ces deux types de déplacements sont recueillis et vont permettre d'une part de reconstruire les images topographiques à la sortie des boucles de rétroaction et d'autre part de le repositionner la pointe dans les trois directions de l'espace par l'intermédiaire de la sonde (asservissement de position).

L'AFM peut fonctionner suivant trois modes :

- Le mode contact utilise une boucle de rétroaction pour maintenir une force constante entre la pointe et la surface ($F = C^{te}$), les forces mises en jeu sont principalement répulsives. L'inconvénient de ce mode, facile à mettre en œuvre, est l'usure très rapide des pointes.
- Le mode non contact utilise une boucle de rétroaction pour maintenir la pointe de sorte que l'amplitude de l'oscillation du levier reste constante ($\partial F/\partial z = C^{te}$), les forces mises en jeu sont attractives. Son principal avantage est la non usure des pointes, mais ses inconvénients sont multiples car il est difficile à mettre en œuvre du fait de l'existence de la capillarité (épaisseur d'eau de quelques nm) et des faibles forces qui y sont mises en jeu (nécessité d'avoir un environnement non bruité. C'est ce mode qui a été le plus souvent mis en œuvre pour notre étude.
- Le tapping mode, c'est un mode intermédiaire entre les deux précédents, dans ce cas la pointe est en contact de façon périodique avec des durées de contact très brèves, ce qui entraîne une minimisation du temps d'intégration mais cependant provoque une usure moins rapide des pointes⁷, c'est le mode le plus utilisé en général.

La résolution latérale de l'AFM est de l'ordre de quelques dizaines de nm (rayon de courbure) et sa résolution verticale est de l'ordre de l'angström. La rugosité est déterminée à travers le calcul de deux paramètres définis par :

— La rugosité quadratique moyenne (R_{ms}), qui est la valeur moyenne quadratique des écarts du profil par rapport à une ligne de référence d'altitude moyenne ($\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$), est donnée par :

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}$$

— La rugosité arithmétique moyenne (R_{pv}), qui est la valeur arithmétique des valeurs absolues des écarts du profil par rapport à la ligne de référence, en d'autres termes elle est définie comme étant la moyenne des écarts par rapport à la moyenne des données, est donnée par : $R_{pv} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i - \bar{z}|$

7. La mise en place d'une nouvelle pointe est parfois fastidieuse.

B.C Microscopie Électronique à Balayage

L'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB) a été déterminante pour la caractérisation structurale de nos couches. Ce paragraphe est un descriptif de cet appareillage ainsi qu'une présentation du principe de microanalyse pour la caractérisation de la composition chimique des couches.

B.C.1 Principe de fonctionnement

Le schéma de principe de fonctionnement d'un MEB est illustré sur la figure B.3. Le microscope est constitué d'un système de production et de focalisation d'un faisceau d'électrons et d'un système de détection et de visualisation de l'interaction de ce faisceau avec l'échantillon à analyser.

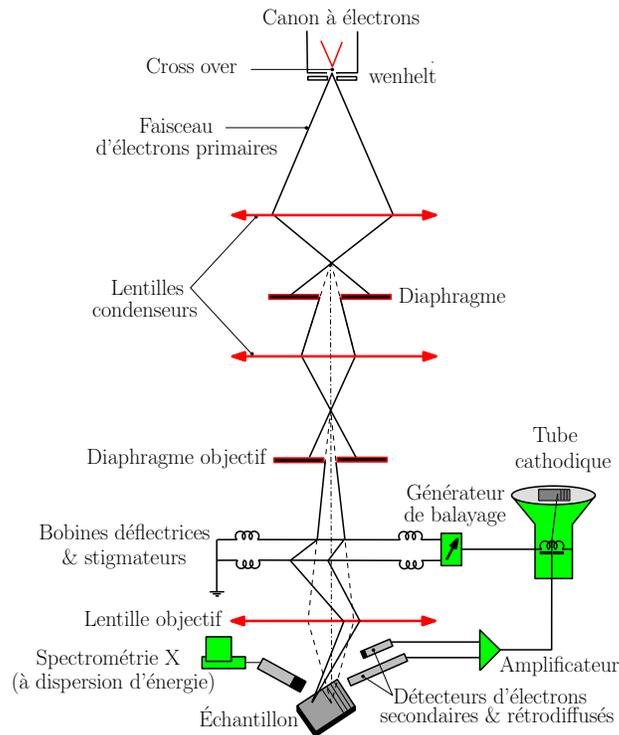


FIGURE B.3 – Schéma de principe du microscope électronique à balayage

Le mode de production et d'émission du faisceau d'électrons définit le type de microscope. On en distingue trois sortes :

— L'émission thermoionique permet, par chauffage d'un filament de tungstène (W) ou d'une pointe de hexaborure de lanthane (LaB_6), de produire un faisceau d'électrons primaires en les faisant franchir une barrière de potentiel située entre le niveau de Fermi et le niveau du vide (voir note page 258).

— L'émission Schottky est une amélioration de l'émission thermoïonique. Elle permet, par application d'un champ électrique extérieur, d'abaisser la hauteur de cette barrière, ce qui a pour conséquence majeure une amélioration de la densité de courant d'émission par unité d'angle solide (la brillance).

— L'émission de champ permet, par application d'un fort champ électrique à l'extrémité d'une cathode (froide), de produire un flux d'électrons par effet tunnel, beaucoup plus intense que celui obtenu par émission thermoionique, ce qui améliore davantage la brillance (gain en résolution des images) [268].

À la sortie du canon à électrons, le faisceau électrons primaires produit subit une première focalisation en un point (le cross over) par l'intermédiaire du wenhelt qui est un diaphragme polarisé négativement. Ensuite vient l'optique de focalisation constituée de trois lentilles électromagnétiques, composées de bobines magnétiques, qui utilisent les forces de Lorentz pour canaliser le flux d'électrons. Les deux premières lentilles (lentilles condenseurs) permettent de contrôler la densité du faisceau d'électrons en jouant sur sa divergence, la troisième (lentille objectif) est un composant essentiel pour le MEB car en plus de permettre le réglage du 'focus' de l'image, elle permet de corriger les erreurs d'astigmatisme. Le balayage du faisceau d'électrons sur l'échantillon est assuré par deux bobines de déflexion alimentées par le générateur de balayage ; ce dernier alimente en même temps les bobines de déflexion situées au niveau du moniteur, permettant ainsi la synchronisation du balayage de l'échantillon et de celui du tube cathodique. L'agrandissement au niveau de la visualisation de l'image est fixé par le rapport L_{mon}/L_{ech} où L_{mon} et L_{ech} désignent respectivement la longueur balayée sur l'écran et la longueur balayée sur l'échantillon. Pour éviter la déviation ou le freinage des électrons par collision avec les molécules d'air et éviter l'interaction de l'échantillon et de la source avec l'environnement (oxydation), l'analyse s'effectue sous un vide relativement poussé (10^{-5} mbar). Ensuite, avec un jeu de détecteurs, des signaux qui représentent les émissions après interactions⁸ du faisceau d'électron avec l'échantillon sont collectés. Parmi ces émissions, sont exploitées, au niveau d'un microscope standard, celles des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X.

— Les électrons secondaires détectés sont ceux qui proviennent des couches superficielles de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et permettent la reconstruction, par contraste topographique, de la surface de l'échantillon. Cette détection s'effectue en utilisant un détecteur de scintillation, qui utilise une chaîne complexe pour attirer, accélérer et transformer les électrons en photons, puis de nouveau les retransformer en électrons en multipliant leur nombre. C'est ce courant d'électrons qui sera amplifié puis envoyé au tube cathodique.

— Les électrons rétrodiffusés, qui proviennent de couches plus profondes, sont sensibles au numéro atomique Z ⁹. Ils permettent la reconstruction du contraste

8. Ces interactions s'effectuent dans un volume appelé poire d'interaction. Par simulation Monte-Carlo, la taille de cette poire a été évaluée à $2\mu\text{m}$ sous 30keV pour le FePt.

9. Le coefficient de rétrodiffusion η (taux d'émissions d'électrons rétrodiffusés sous un rayonnement incident) augmente avec la moyenne pondérée de Z et est donné par [268] :

chimique (les atomes plus lourds apparaîtront plus clairs), mais aussi la reconstruction du contraste topographique et parfois cristallographique. Leur détection est effectuée en utilisant un détecteur à semiconducteurs. Le courant produit est issu de la génération des charges électriques suite à la création de paires électrons-trous par effet photoélectrique sous l'effet du bombardement des électrons rétrodiffusés (plus énergétiques). Amplifié, ce courant est ensuite envoyé au tube cathodique.

— L'émission de photons X est la conséquence de transitions électroniques à des couches encore plus profondes. Avec les technologies actuelles les photons des éléments de numéro atomique inférieur à celui du Brome ($Z = 35$), à l'exemple du Fe et du Cu, proviennent du niveau de cœur (couche K) et ceux des éléments de numéro atomique supérieur, à l'exemple du Pt et du Rh proviennent des couches L et M . C'est la microanalyse X qui permet l'analyse de ces éléments.

B.C.2 La microanalyse X

La microanalyse permet, à partir de l'intensité X caractéristique émise suite au bombardement du flux d'électrons, de remonter à la composition du volume de l'échantillon irradié. Une intensité relative, appelée '*k-ratio*', est obtenue en comparant l'intensité d'une raie par rapport à l'intensité connue (par mesure ou par calcul) d'un témoin. Cette analyse est obtenue par des techniques de spectrométrie en se basant soit sur l'énergie des photons X détectés (EDS : Energy Dispersive Spectrometry), soit sur leur longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectrometry). L'analyse par sélection d'énergie (mise en œuvre dans notre étude) utilise une technique dite *multicanal*. Le spectre est formé en classant de manière simultanée dans des canaux (formés de registres) les énergies des photons X. La détection de ces derniers s'effectue par l'intermédiaire d'une diode polarisée en inverse constituée, dans la plupart des cas, de silicium dopé en lithium. Mais malgré cette polarisation inverse, l'existence d'un courant de fuite (~ 500 nA) bien plus important que l'ordre de grandeur du courant de détection (~ 10 nA) nécessite le refroidissement du détecteur à l'azote pour limiter le bruit de fond engendré. L'avantage principal de cette technique est l'acquisition rapide du spectre ainsi que la possibilité d'effectuer des cartographies sur de grandes zones. L'analyse par spectrométrie à dispersion de longueurs d'onde utilise une technique dite *monocanal*. Le spectre y est formé par tri séquentiel de longueurs d'onde par l'intermédiaire d'un monochromateur en utilisant la relation de Bragg. L'avantage dans ce cas est la grande résolution spectrale et le bon rapport signal sur bruit. Pour ces deux techniques (complémentaires) le passage du '*k-ratio*' à la concentration massique s'effectue en corrigeant les mêmes effets physiques (corrections de matrice) qui sont : l'effet lié au numéro atomique (correction Z), l'effet de l'absorption (correction A) et l'effet lié à la fluorescence (correction F). Pour une définition et une description détaillée de ces corrections (dit procédure ZAF), de leurs limitations ainsi que celle d'une autre procédure (*phi* [*RhoZ*]) voir [62] et [268].

$$\eta = \sum_{k=0}^3 C_k \bar{Z}^k \text{ avec } C_k = \{-2.54 \cdot 10^{-2}, 1.6 \cdot 10^{-2}, -1.86 \cdot 10^{-4}, 8.3 \cdot 10^{-7}\}$$

B.D La Calorimétrie Différentielle à Balayage

Dans le cas du FeRh, nous avons utilisé la caractérisation calorimétrique différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) pour suivre en temps réel les réactions thermiques qui surviennent lors des transitions antiferro \rightleftharpoons ferromagnétique. Nous présentons ici le descriptif du dispositif utilisé pour faire cette mesure. Le DSC utilisé est un instrument de commerce (de type PerkinElmer DSC7), il nous a permis de faire des mesures à pression constante et en champ nul sur une plage de température de -140°C à 200°C avec des vitesses de balayage allant de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Son principe de fonctionnement repose sur la mesure des différences des échanges thermiques entre l'échantillon et une référence par rapport à un système qui fournit une puissance de chauffe pour les maintenir à la même température. Pour ce faire, deux méthodes peuvent être mises en œuvre, celle utilisée ici est la méthode dite de compensation de puissance.

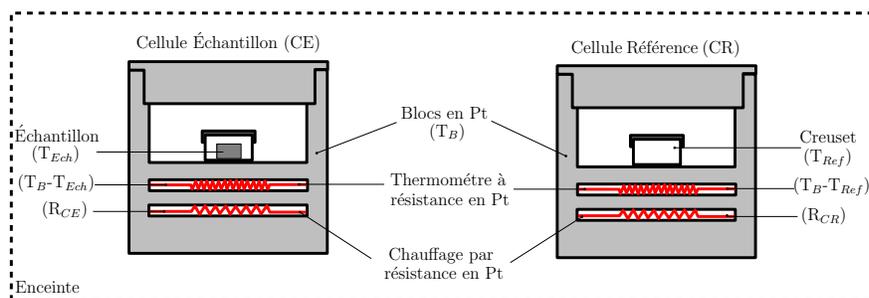


FIGURE B.4 – Schéma de principe du mode de fonctionnement du DSC. T_i et R_i désignent respectivement la température et la résistance de l'élément i (échantillon, bloc ou cellule).

Ce dispositif (FIG. B.4) est constitué d'une enceinte¹⁰ comportant deux fours distincts qui utilisent des résistances chauffantes en Pt. Dans l'un des fours est placée une cellule dite laboratoire qui contient un creuset (en Al) à l'intérieur duquel est placé l'échantillon à analyser. Dans l'autre four est placée une cellule dite référence contenant uniquement le creuset. Lors d'un changement de phase, l'échantillon absorbe (réaction endothermique) ou dégage (réaction exothermique) une certaine quantité de chaleur qui modifie la température de la cellule dans laquelle il est placé, les thermomètres (et non des thermocouples) mesurent alors une différence de température dans les deux cellules, ce qui enclenche l'asservissement des courants parcourant les résistances de manière à avoir la même température entre les cellules. On mesure alors au cours du temps (ou de la température) la différence de puissance¹¹ électrique (en mW) nécessaire pour assurer cet équilibre.

10. Comportant divers niveaux d'isolement pour assurer une mesure adiabatique.

11. À la différence de la deuxième méthode dite à flux de chaleur (ATD) où c'est une différence de température qui est mesurée.

Cette différence de puissance est directement proportionnelle à la quantité de chaleur $-\delta Q$ échangée au cours de la réaction endothermique ou exothermique, c'est-à-dire à la variation d'enthalpie $-dH$ de la transformation (expérience à pression constante). L'intensité des pics mesurés dépend directement des constantes thermiques du système. En effet, en notant C_{CE} et C_{CR} les capacités calorifiques totales (chaleurs spécifiques) et en utilisant les notations de la figure B.4, on montre [367] que l'énergie dh/dt absorbée ou dégagée lors de la transition, se déduit du système d'équation qui décrit les transferts thermiques des deux cellules, donné par :

$$C_{CE} \frac{dT_{Ech}}{dt} - \frac{dh}{dt} = \frac{T_B - T_{Ech}}{R_{CE}} \quad (\text{B.2})$$

$$C_{CR} \frac{dT_{Ref}}{dt} = \frac{T_B - T_{Ref}}{R_{CR}} \quad (\text{B.3})$$

La figure B.5 présente un exemple de mesure sur un échantillon de $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ et la même mesure effectuée sans l'échantillon juste après le retour à l'équilibre du système. Le résultat final (en insertion) est la différence de ces deux mesures.

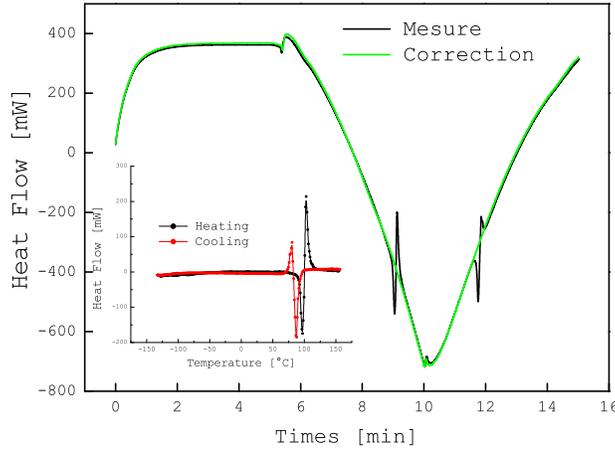


FIGURE B.5 – Exemple de mesure DSC avec ou sans un échantillon de $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ (après un recuit de $500^\circ\text{C}/30\text{min}$), en insertion est représentée la différence de ces deux mesures.

Les valeurs des constantes thermiques du système (Eq. B.2 et B.3) sont influencées par les fortes variations de la température de mesure, c'est la raison pour laquelle des re-calibrages systématiques sont effectués pour garder une bonne précision sur la mesure. Nous avons utilisé pour cela trois éléments dont les températures et les variations d'enthalpie de fusion sont connus, qui sont le Mercure [Hg] ($T_{fusion} = -38.83^\circ\text{C}$; $\Delta H = 33.6\text{J/g}$), le gallium [Ga] ($T_{fusion} = 29.76^\circ\text{C}$; $\Delta H = 80.4\text{J/g}$) et l'Indium [In] ($T_{fusion} = 156.6^\circ\text{C}$; $\Delta H = 28.45\text{J/g}$).

Annexe C

Caractérisations magnétiques des deux systèmes

Trois appareils ont été utilisés pour la caractérisation magnétique des couches. Tout trois utilisent la méthode dit de flux¹, dont le principe est de mesurer la variation de flux lorsque l'échantillon, plongé dans un champ magnétique, se déplace² entre des bobines de détection. Il existe deux manières d'effectuer cette mesure, suivant la nature de ce déplacement. C'est cette dernière ainsi que la manière dont est détecté le signal qui différencient les trois dispositifs.

Le premier, le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM : Vibrating Sample Magnetometer), effectue un déplacement périodique de l'échantillon à une fréquence fixe avec une amplitude constante, ce qui produit une tension alternative qui est mesurée avec une détection synchrone.

Les deux autres, qui effectuent un déplacement apériodique de l'échantillon entre les bobines de mesure, se différencient par la nature de la détection. Le premier des deux, le magnétomètre à extraction, utilise un voltmètre intégrateur pour mesurer la tension induite par la variation de flux. Le second, le magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), utilise une boucle supraconductrice qui possède deux jonctions Josephson. Ces appareils nous ont permis d'effectuer des mesures complémentaires en terme de rapidité, de plage de température accessible et de sensibilité. Nous présentons dans cette annexe le descriptif de ces trois dispositifs.

1. Il existe une autre méthode, dit de force, où est mesurée la force que subit l'échantillon lorsqu'il est placé dans un gradient de champ continu ou alternatif.

2. Il existe un autre cas de figure où l'échantillon est fixe et où la variation de flux est induite par celle du champ magnétique appliqué (Hystérésigraphe).

C.A Le Magnétomètre à échantillon vibrant

Le VSM utilisé est un instrument de commerce (type OXFORD 8000), il permet d'effectuer des mesures sur une plage de température de 10K à 320K sous des champs pouvant atteindre ± 8 Teslas avec une résolution de $5 \cdot 10^{-6}$ uem. La figure C.1 est une illustration de son principe de fonctionnement. Par l'intermédiaire de deux moteurs (un pour le déplacement lors du centrage de l'échantillon et un autre pour la vibration) une canne porte-échantillon est animée d'un mouvement rectiligne le long de l'axe z de manière à ce que l'échantillon, fixé à son extrémité, vibre à une fréquence de 55Hz au centre d'un détecteur, constitué de bobines de mesure, autour d'une position d'équilibre Z avec une amplitude de vibration z_0 de sorte que $z(t) = Z + z_0 e^{j\omega t}$.

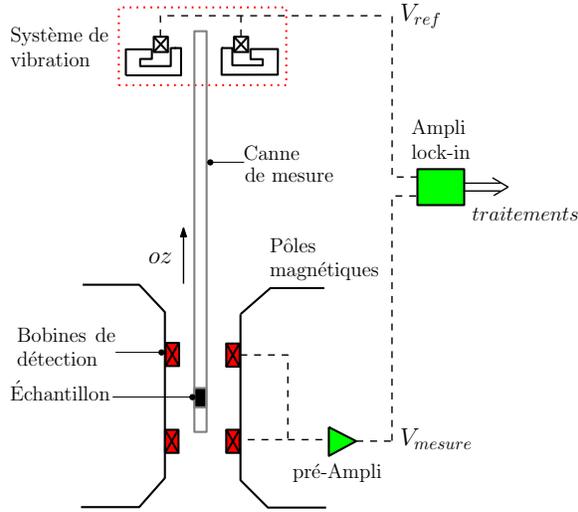


FIGURE C.1 – Schéma de principe du magnétomètre à échantillon vibrant

D'après le théorème de réciprocité, ce détecteur, parcouru par un courant fictif I , produit une induction $B(z, t)$ ³ qui, du fait de l'équivalence des mutuelles d'inductances, permet d'écrire que le flux créé par l'échantillon (considéré comme ponctuel), de moment magnétique \mathbf{m} , est donné par $\Phi = \frac{B(z, t)}{I} \mathbf{m}$. En notant n_s le nombre de spire des bobines de détection, la variation de ce flux induit une tension donnée par :

$$V_{mesure} = -n_s \frac{d\Phi}{dt} = -n_s j\omega z_0 e^{j\omega t} \mathbf{m} \frac{d\left(\frac{B(z, t)}{I}\right)}{dz} \quad (\text{C.1})$$

Cette relation montre que la sensibilité du VSM dépend d'une part de l'amplitude et de la fréquence de vibration et d'autre part du nombre de spires et du gradient de champ des bobines de détection. La distance entre ces dernières est

3. Cette induction est celle créée par une bobine de rayon r sur son axe, elle est donnée par : $B(z, t) = \left(\frac{\mu I}{2r}\right) \left[1 + \left(\frac{z(t)}{r}\right)^2\right]^{-3/2}$.

choisie de manière à avoir un gradient de champ constant au cours du déplacement de l'échantillon [93]. Les autres facteurs déterminant la sensibilité de la mesure ne peuvent cependant pas être augmentés indéfiniment. D'abord, la nécessité de limiter les courants de Foucault (courants induits) dans les parties métalliques au voisinage des bobines de détection impose une vitesse maximale de déplacement. De plus à forte vitesse l'effet de vibration des bobines peut entraîner une variation de flux qui peut être plus élevée que celle produite par l'échantillon. La raison pour laquelle les bobines sont montées en série-opposition est précisément pour limiter cet effet [93]. Cette tension est ensuite amplifiée et envoyée au 'lock-in' (amplificateur à détecteur synchrone) qui est un amplificateur de verrouillage de fréquence (ou de phase), qui n'amplifie que le signal dont la fréquence correspond à celle qu'on lui a fournie en référence (celui du moteur de vibration $V_{ref} = V_0 e^{j\omega t}$) de manière à rejeter pratiquement tous les autres signaux. Ce principe de détection permet une grande précision en plus de la rapidité de l'acquisition.

C.B Le Magnétomètre à extraction

Ce magnétomètre, développé au laboratoire, permet d'effectuer des mesures sur une plage de température de 290K à 800K sous des champs pouvant atteindre ± 7 Teslas avec une résolution de $5 \cdot 10^{-3}$ uem. La figure C.2 est une illustration du principe de détection.

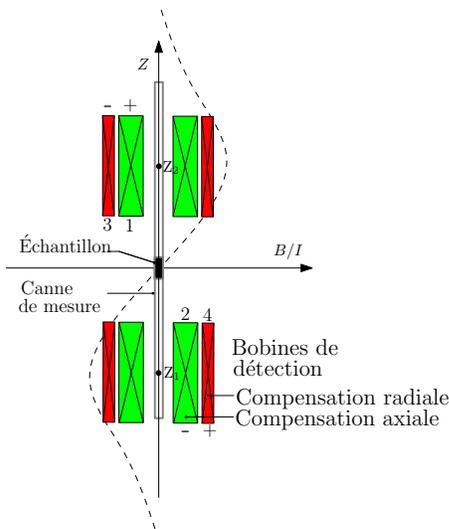


FIGURE C.2 – Schéma du dispositif de détection du magnétomètre à extraction et cartographie du champ dans les quatre bobines de mesure montées en série-opposition.

La différence essentielle de ce dispositif par rapport au cas précédent réside dans le mode de déplacement de l'échantillon, de moment magnétique \mathbf{m} , qui s'effectue ici de manière apériodique entre deux points Z_1 et Z_2 . Le mouvement de

translation génère une variation de flux $\delta\Phi$ au niveau de quatre bobines de mesure (identiques deux à deux) montées en série-opposition, de manière à permettre une compensation axiale et radiale afin de limiter les tensions induites provoquées par des variations de flux parasites d’origines magnétique ou mécanique [93]. Par application du théorème de réciprocité, $\delta\Phi$ est donnée par :

$$\delta\Phi = [(B/I)_{Z_2} - (B/I)_{Z_1}] \mathbf{m} = 2(B/I)_{Z_2} \mathbf{m} \quad (\text{C.2})$$

où I représente le courant fictif qui circule au niveau des bobines de mesure et B l’induction créée par ce courant I au point Z . Cette variation de flux produit une tension induite qui est filtrée et envoyée à un voltmètre intégrateur. Dans son principe même, la méthode par extraction n’a pas la précision de la méthode VSM. Nous avons utilisé ce dispositif pour l’étude des comportements magnétiques dans le cas des mesures à haute température.

C.C Le Magnétomètre SQuID

Le magnétomètre à détection SQuID utilisé est un instrument de commerce (type MPMS XL), il permet d’effectuer des mesures sur une plage de température de 1.7K à 400K sous des champs pouvant atteindre ± 5 Teslas avec une résolution de $5 \cdot 10^{-7}$ uem. Son principe de fonctionnement est identique à celui du magnétomètre à extraction (§ C.B). La différence réside dans le mode d’acquisition et de traitement du signal mesuré. Ce magnétomètre utilise un anneau de détection constitué de quatre spires⁴ (quatre boucles) formées d’un même fil supraconducteur. Cet anneau est monté dans une configuration où le courant qui le parcourt circule en sens opposé entre les boucles se situant au centre et celles se situant aux extrémités, comme représenté sur la figure C.3. Sur cette figure est également illustré le profil du flux généré par le déplacement aperiodique de l’échantillon à travers les quatre boucles de l’anneau de détection. Un petit déplacement⁵ de l’échantillon induit une variation de flux qui va modifier le courant circulant dans cet anneau. Ce courant est ensuite recueilli (sans perte) au niveau d’une inductance qui le retransforme en flux magnétique⁶. C’est ce flux qui est détecté et quantifié à travers un détecteur SQuID formé d’un anneau supraconducteur qui, suivant la catégorie RF ou DC du SQuID, est interrompu par une ou deux jonctions Josephson⁷. Le

4. C’est la raison pour laquelle le SQuID est qualifié de gradiomètre du 2nd ordre. Le VSM, qui a une configuration à deux spires, est lui qualifié de gradiomètre du 1^{er} ordre.

5. Il existe deux têtes de mesure pour effectuer ce déplacement, la DC (Direct Current) ou la RSO (Reciprocating Sample Option). C’est cette dernière qui a été mise en œuvre lors de notre étude car offrant une meilleure sensibilité.

6. Un descriptif détaillé du dispositif de détection ainsi que le synoptique complet du magnétomètre avec une description qualitative des principes de fabrication et de fonctionnement des capteurs SQuID sont donnés dans la revue de Robert Fagaly [368]. L’auteur y présente également la variété des applications possibles de la géophysique à la biomédecine.

7. Josephson a montré [369] que la cohérence de phase entre les paires d’électrons (paires de Cooper), responsable de la supraconductivité, persistait après leur passage, par

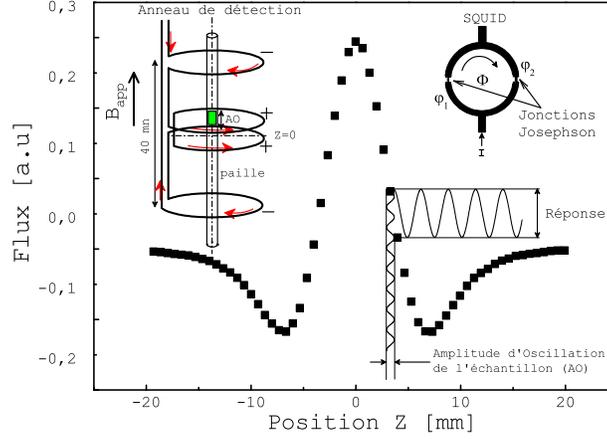


FIGURE C.3 – Profil du flux généré lors du déplacement de l'échantillon à travers l'anneau de détection formé de quatre boucles supraconductrices et illustration du dispositif SQUID à deux jonctions Josephson (SQUID-DC).

courant I parcourant ce dispositif (à l'origine de la différence entre les phases φ_1 et φ_2 de part et d'autre des jonctions des deux matériaux) est limité, dans l'état supraconducteur, par le courant critique I_C qui peut traverser le SQUID sans qu'une tension n'apparaisse à ses bornes. Ce courant I_C est fonction du flux Φ qui traverse l'anneau et donc de l'aimantation de l'échantillon. Il est donné par [370] :

$$I_C = 2 i_c \left| \cos \left(\frac{\pi \Phi}{\Phi_0} \right) \right| \quad (\text{C.3})$$

où i_c est le courant critique (supposé identique) dans les jonctions et $\Phi_0 = h/2e$ représente le quantum de flux⁸ ($2e$ pour se ramener à la charge d'une paire d'électrons). Le courant critique est donc une fonction périodique du quantum de flux⁹. Sa mesure, par l'intermédiaire d'un circuit de contre-réaction, permet de remonter à l'aimantation de l'échantillon [372].

effet tunnel, à travers une barrière isolante (d'épaisseur $< 1nm$) séparant deux matériaux supraconducteurs. La conséquence de ce phénomène est associée à un effet qui prédit l'existence d'un courant (sans application de tension) i_s – effet Josephson continu – qui est fonction de la différence de phase $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ entre les deux supraconducteurs et est donné par $i_s = i_c \sin \Delta\varphi$ où i_c est le courant critique au delà duquel apparaît une tension aux bornes de la jonction. Cette tension est donnée par $V = (\hbar/2e)d\Delta\varphi/dt = \Phi_0\nu$ avec $\Phi_0 = h/2e$ et $\nu = 1/2\pi d\Delta\varphi/dt$ représentent respectivement le quantum de flux et la fréquence d'oscillation du courant – effet Josephson dynamique.

8. La sensibilité du SQUID vient de la très faible valeur de Φ_0 ($2 \cdot 10^{-15}wb$).

9. Plus de précisions sur le sujet sont donnés dans la thèse de F. Balestro [371].

Annexe D

Code Matlab : Aimantation d'un système polycristallin

```
function [uoHapp ,Mcal ,Mexp ,Theq]=ModelMagnetization (T,K0 ,alpha ,lambda ,sigma ,thH)
% définition des paramètres

% T = Température
% K = constante d'anisotropie (en MJ/m3)
% alpha = coef aimantation à saturation
% lambda = coef couplage inter-grain
% sigma = ecart-type (en degré)
% thH = direction du champ

tic % début chrono
%----- Chargement mesures expérimentales -----
Sample='N135'; liste = load_liste(Sample,T,thH); [ligne ,colone]=size(liste);

%----- Algorithme -----

p=1; ncycle=2; K=K0*10^6;
for f = 1 : ligne
    uoHapp = liste(f,1);

    Mmoy = MagMoy(K,uoHapp ,alpha ,lambda ,sigma ,thH ,ncycle);
    [MagnTff(:,p),Theq(:,p)] = Kernel(K,uoHapp ,alpha ,lambda ,sigma ,thH ,Mmoy);

    p=p+1;
end

%----- Graphiques -----

% conversion A/m -> emu/cc
Mcal = MagnTff'*10^(-3); Mexp = liste(:,2)*10^(-3);uoHapp = liste(:,1);

for e = 1 : ligne
    Tab(e) = (Mexp(e) - Mcal(e))^2;
end

Std = inline('sqrt(1/(n+1)*sum)','n','sum');
```

```

Sum = sum(Tab); STD = Std(ligne ,Sum);

plot(uoHapp ,Mexp , 'bo'); hold on
hdl = plot(uoHapp ,Mcal , 'k.-');
set(hndl , 'MarkerSize' ,16)
% errorbar(liste (:,1) , liste (:,2) , liste (:,3)*10^(-3) , 'bo')
xlabel('t_{OH_{app}} [T]' , 'FontSize' ,16 , 'FontName' , 'Courier New')
ylabel('< M_T > [emu/cc]' , 'FontSize' ,16 , 'FontName' , 'Courier New')
title('approximation of reversible rotation of magnetization' , ...
      'FontSize' ,12 , 'FontName' , 'Courier New');
hdl2 = legend(['Experiment (T = ' , num2str(T) , 'K)'] , ...
             ['Model (std = ' , num2str(STD) , ')'] ,0);
set(hdl2 , 'FontName' , 'Courier New')

toc % fin chrono
%----- Fin -----

```

Commentaires

Ce code utilise les trois sous programmes suivant :

load_liste permet simplement de charger les données expérimentales

Mmoy permet le calcul de l'aimantation moyenne sur n cycles

Kernel fournit l'aimantation et l'angle d'équilibre pour un champ donné.

```

function Mmoy=MagMoy(K ,uoHapp , alpha , lambda ,FWHM ,thH , n)
% Fonction permettant de calculer l'aimantation moyenne au bout de n cycles

Mm(1)=0;

%----- algorithme -----

for i = 2:n+1
    Mm(i) = Kernel(K ,uoHapp , alpha , lambda ,FWHM ,thH ,Mm(i-1));
end

Mmoy = Mm(n+1);

%-----

```

Exemple de liste de mesure

```
function liste = load_liste(Sample,T,thH)
% Fonction permettant de charger les données de l'ech. comportant 15% de Cu

switch (Sample)
    case 'N135'
        liste = load_listeN135T(T);
    case 'N135ipoop'
        liste = load_listeN135ipoop(T,thH);
    otherwise
        fprintf('\n Unknown Sample \n\n')
end
%-----FIN-----
```

```
function MT = load_listeN135T (T)
% Fonction des listes de températures de l'échantillon comportant 15% Cu

% DATA M135LowT
% 1-H-VSM      2-300K      3-250K      4-200K      5-150K      6-100K
% 7-err100K    8-75K      9-err75K    10-50K     11-err50K   12-25K
% 13-err25K   14-10K     15-err10K
% DATA M135HighT
% 1-H-BS1     2-350K     3-400K     4-425K     5-450K     6-475K
% 7-500K     8-525K     9-550K     10-575K    11-600K

load N135 M135HighT M135LowT
switch (T)
    case 600
        MT = [M135HighT(:,1),M135HighT(:,11)];
    case 575
        MT = [M135HighT(:,1),M135HighT(:,10)];
    ...
    ...
    ...
    case 25
        MT = [M135LowT(:,1),M135LowT(:,12),M135LowT(:,13)];
    case 10
        MT = [M135LowT(:,1),M135LowT(:,14),M135LowT(:,15)];
    otherwise
        fprintf('\n Unknown Temperature \n\n')
end
%-----
```

```
function MT = load_listeN135ipoop (T,dirH)
% Fonction des listes de mesures ip et oop de l'ech. comportant 15% de Cu

load N135ipoop M300Kip M300Koop
switch (dirH)
    case 0
        MT = M300Kip;
    case 90
        MT = M300Koop;
    otherwise
        fprintf('\n Unknown direction\n\n')
end
%-----
```

Annexe D. Code Matlab : Aimantation d'un système polycristallin

```

function [MagnH, theta_eq] = Kernel(K,uoHapp, alpha, lambda,FWHM,thH,Mmoy)
% Kernel permet le calcul de l'aimantation et l'angle d'équilibre pour un champ donné

%-----definition de constantes-----

step_phi = 0.0174533; % 1\degrees
phimax = pi/2; phimin = 0;
step_theta = 0.0174533; % 1\degrees
thetamax = pi/2; thetamin = 0;
step_psi = 0.174533; % 10\degrees
psimax = pi; psimin = 0;

phi = linspace(phimin,phimax,(phimax-phimin)/step_phi+1);
psi = linspace(psimin,psimax,(psimax-psimin)/step_psi+1);
theta = linspace(thetamin,thetamax,(thetamax-thetamin)/step_theta+1);

[o,p]=size(phi); [r,s]=size(psi); [u,t]=size(theta);
psiC = pi/2; psiZ = 0; % Plans coplanaires dans le cas des calculs ip

thH_rad = pi*thH/180; delta = pi*FWHM/180;
v_elm = 0.276*10^(-28);
gJ = 2; J = 1/2; uB = 9.2742*10^(-24);
Ms = alpha*gJ*uB*J/(v_elm);
uo = 4*pi*10^(-7); Mm = Mmoy*uo; % Conversion en Tesla

%-----definition de fonctions-----

nrjdef = inline('k1.*(sin(x)).^2 - m.*(h+n*mm).*cos(y-x)','x','y','k1','m','h','n','mm');
norme = inline('(2*pi.*sin(z)/(x.*sqrt(2*pi))).*exp(-y.^2/(2.*x^2))','x','y','z');
relationAngles = inline('acos(cos(w)*cos(x)+sin(y+z)*sin(w)*sin(x))','w','x','y','z');
mag = inline('(2*pi.*sin(phi)*m.*cos(phi-theta)/(x.*sqrt(2*pi))).*exp(-y.^2/(2.*x^2))',...
    'm','theta','phi','x','y');

%----- algorithme -----

for m = 1:p
    NRJTf(m,:) = nrjdef(theta,phi(m),K,Ms,uoHapp,lambda,Mm);
    [nrj_min,theta_eq] = minnrj(NRJTf(m,:),theta);

    switch (thH)
        case 0 % cas ip
            alphac =relationAngles(thH_rad,phi(m),psiC,psiZ);
            MagTf(:,m) = [mag(Ms,theta_eq,phi(m),delta,alphac);...
                norme(delta,alphac,phi(m))];
        otherwise
            for n = 1:s
                alphac(n) = relationAngles(thH_rad,phi(m),psi(n),psiZ);
                MagT(:,n) = [mag(Ms,theta_eq,phi(m),delta,alphac(n));...
                    norme(delta,alphac(n),phi(m))];
            end
            MagTf(:,m) = [mean(MagT(1,:));mean(MagT(2,:))];
    end
end

end

MagnH = sum(MagTf(1,:))./(sum(MagTf(2,:)));

%-----

```

Annexe E

Code Matlab : Courbe de première aimantation

```
function FirstMag(K0,alpha,N,lambda,sample,couleur1,couleur2)
% définition des paramètres

% K0 = Anisotropie (en MJ/m^3)
% alpha = Coef. d'aimantation
% N = Coef. démagnétisant
% lambda = Coef. de couplage inter-grain
% sample = Echantillon
% couleur 1 & 2 = couleurs courbes

% ex: FirstMag(0.7,2.35,0,0,'N272FirstMag','K.-','Ko');

tic
%-----definition de constantes-----
k = 1.38*10^(-23); uo = 4*pi*10^(-7); uB = 9.2742*10^(-24);
J=1/2; gJ = 2; ncycle=2; v_elm = 0.276*10^(-28); FWHM=90; thH=0;
K2 = K0*10^6; Ms = alpha*gJ*uB*J/(v_elm);

    if sample == 'FMagNoSample'
        step_H = 0.25; Hmax = 8; Hmin = 0;
        uoHapp = linspace(Hmin,Hmax,(Hmax-Hmin)/step_H+1);
    else
        [liste,thickness] = load_listeFM(sample);
        uoHapp=liste(:,1)'/10^4;
    end

step_phi = 0.01; phimax = pi; phimin = 0;
step_theta = 0.01; thetamax = pi/2; thetamin = 0;

phi = linspace(phimin,phimax,(phimax-phimin)/step_phi+1);
theta = linspace(thetamin,thetamax,(thetamax-thetamin)/step_theta+1);

[l,m]=size(phi); [t,u]=size(theta); [r,s]=size(uoHapp);

%-----
```

```

%-----definition de fonctions-----

nrj = inline('(sin(x)).^2-2*z.*cos(x-y)', 'x', 'y', 'z');
mag = inline('2*pi.*sin(phi)*Ms.*cos(phi-theta)', 'Ms', 'theta', 'phi');
norme = inline('2*pi.*sin(phi)', 'phi');
Ktot = inline('K2+1/2*uo*N*Ms^2', 'uo', 'K2', 'Ms', 'N');
pSW = inline('uo*Ms*H/(2*K)', 'uo', 'K', 'Ms', 'H');
Htot = inline('H+n*Mm', 'H', 'n', 'Mm');

%-----algorithm-----

for t = 1:s

    K = Ktot(uo, K2, Ms, N); % J/m^3
    % Mmoy = MagMoy(K, uoHapp(t), alpha, lambda, FWHM, thH, N, ncycle);
    Mmoy = 0;
    H(t) = Htot(uoHapp(t)/uo, lambda, Mmoy); % A/m
    h(t) = pSW(uo, K, Ms, H(t));

    for p=1:m
        e(p, :, t) = nrj(theta, phi(p), h(t));
        [nrj_min, theta_eq] = mininv(e(p, :, t), theta);
        Mag(p, t) = mag(Ms, theta_eq, phi(p));
    end
end

MagH = sum(Mag)/(sum(norme(phi))); Mag = MagH*10^(-3); % [A/m] ->[emu/cc]

%-----Graphiques-----

switch (sample)

    case 'FMagNoSample'
        hold on; hndl = plot(uoHapp, MagH, couleur1);
        set(hndl, 'MarkerSize', 16, 'LineWidth', 1)
        xlabel('applied field [T]', 'FontSize', 12, 'FontName', 'Courier New')
        ylabel('M [A/M]', 'FontSize', 12, 'FontName', 'Courier New')
        hnd2 = legend(['K_2 = ', num2str(K/10^6), ' MJ/m^3 - M_S = ', ...
                    num2str(Ms*10^(-3)), ' emu/cc - n_{i,j} = ', ...
                    num2str(lambda), ' - N = ', num2str(N), ''], 0);
        set(hnd2, 'FontSize', 9); box on;
    otherwise
        hold on; hndl = plot(liste(:,1)/10^3, liste(:,2), couleur2);
        set(hndl, 'MarkerSize', 8, 'LineWidth', 1);
        hnd2 = plot(uoHapp*10, Mag, couleur1);
        set(hnd2, 'MarkerSize', 16, 'LineWidth', 1);
        xlabel('applied field [kOe]', 'FontSize', 16, 'FontName', 'Courier New')
        ylabel('M [emu/cc]', 'FontSize', 16, 'FontName', 'Courier New')
        title('Reversible and Irreversible Rotation of Magnetization', ...
            'FontSize', 14, 'FontName', 'Courier New');
        hnd3 = legend(['Experience (FePt[, thickness, ] - ann. 500řC/30mn)'], ...
            ['Model (K_2 = ', num2str(K/10^6), ' MJ/m^3 - M_S = ', ...
            num2str(Ms*10^(-3)), ' emu/cc )'], 0);
        set(hnd3, 'FontSize', 10); box on;
end

%-----Fin-----
toc

```

Annexe F

Code Matlab : Pic d'Hopkinson (Modèle & Calcul)

Code : Pic d'Hopkinson (Modèle)

```
function HopkinsonModel(uoHapp , Tc , K0 , alpha , lambda , N , sample , etat , couleur1 , couleur2)
% définition des paramètres

% uoHapp = Champ appliqué (en T)
% Tc = Température de Curie (en K)
% K0 = Anisotropie (en MJ/m^3)
% alpha = Coef. d'aimantation
% lambda = Coef. de couplage inter-grain
% N = Coef. démagnétisant
% sample = Echantillon
% etat = état de l'échantillon (aimanté ou désaimanté)
% couleur 1 & 2 = couleurs courbes

% ex: HopkinsonModel(0.1,585,0.4,1.83,0.125,0.01,'khiTN135','demag','K.-','Ko');

tic
%-----definition de constantes-----

switch (etat)
    case 'mag'
        div=2;
    case 'demag'
        div=1;
    otherwise
        fprintf('\n Unknown state (mag or demag)\n\n')
end

if sample == 'noSample'
    step_T = 10; Tmax = 800; Tmin = 290; khiTexp = [];
    T = linspace(Tmin,Tmax,(Tmax-Tmin)/step_T+1)';
else
    liste = load_liste(sample,uoHapp);
    T=liste(:,1);khiTexp=liste(:,2);
end
```

```

J=1/2; uo = 4*pi*10^(-7); FWHM=90; thH=0; ncycle=2;
step_phi = 0.01; phimax = pi/div; phimin = 0;
step_theta = 0.01; thetamax = pi/2; thetamin = 0;
phi = linspace(phimin, phimax, (phimax-phimin)/step_phi+1);
theta = linspace(thetamin, thetamax, (thetamax-thetamin)/step_theta+1);
[l,m]=size(phi); [s,r]=size(T); [t,u]=size(theta);

%-----definition de fonctions-----

nrj = inline('(sin(theta)).^2-2*h.*cos(phi-theta)', 'theta', 'phi', 'h');
mag = inline('2*pi.*sin(phi)*Ms.*cos(phi-theta)', 'Ms', 'theta', 'phi');
Ktot = inline('K2+1/2*uo*N*Ms^2', 'uo', 'K2', 'Ms', 'N');
pSW = inline('uo*Ms*H/(2*K)', 'uo', 'K', 'Ms', 'H');
Htot = inline('H+n*Mm', 'H', 'n', 'Mm');
norme = inline('2*pi.*sin(phi)', 'phi');

%-----

%-----algorithme-----

for t = 1:s

    [mT(t), k2(t), k4(t), M(t), K2(t), K4(t), Ms]=besselM(J, uoHapp, T(t), Tc, K0, alpha);
    Mmoy = MagMoy2(K2(t), uoHapp, alpha, lambda, FWHM, thH, N, ncycle);

    K(t) = Ktot(uo, K2(t), M(t), N);           % J/m^3
    H = Htot(uoHapp/uo, lambda, Mmoy);        % A/m
    h(t) = pSW(uo, K(t), M(t), H);

    for p=1:m
        e(p,:,t) = nrj(theta, phi(p), h(t));
        [nrj_min, theta_eq] = minnrj(e(p,:,t), theta);
        Mag(p,t) = mag(M(t), theta_eq, phi(p));
    end
end

MagT = sum(Mag)/(sum(norme(phi)));
k = Ktot(uo, K0*10^(+6), Ms, N)/10^(+6);
khiTmodel = MagT10^(-3)/(15.1*uo*H*10^(4)); % khi = M/H -> [emu/gOe]

%-----

%-----Graphiques-----

switch (sample)

    case 'noSample'
        hold on
        hndl = plot(T, khiTmodel, couleur1); box on;
        set(hndl, 'MarkerSize', 16, 'LineWidth', 1)
        xlabel('Temperature [K]', 'FontSize', 12, 'FontName', 'Courier New')
        ylabel('\chi [emu/gOe]', 'FontSize', 12, 'FontName', 'Courier New')
        title('Hopkinson Peak Model', 'FontSize', 12, 'FontName', 'Courier New');
        hnd2 = legend(['[ t_0H_{app} = ', num2str(uoHapp), 'T - K_T = ', num2str(k), ...
            ' MJ/m^3 - M_S = ', num2str(Ms*10^(-3)), ' emu/cc - n_{i,j} = ' ...
            ', num2str(lambda), ' ]'], 0); set(hnd2, 'FontSize', 9)

```

```

otherwise
    hold on
    hnd1 = plot(T, khiTexp, couleur2);
    set(hnd1, 'MarkerSize', 8, 'LineWidth', 1)
    hnd2 = plot(T, khiTmodel, couleur1); box on;
    set(hnd2, 'MarkerSize', 16, 'LineWidth', 1)
    xlabel('Temperature [K]', 'FontSize', 16, 'FontName', 'Courier New')
    ylabel('\chi [emu/gOe]', 'FontSize', 16, 'FontName', 'Courier New')
    title('Hopkinson Peak Model', 'FontSize', 16, 'FontName', 'Courier New');
    hnd3 = legend(['Experience (t_0H_{app} = ', num2str(uoHapp), 'T)'], ...
        ['Model (K_T = ', num2str(k), ' MJ/m^3 - M_S = ', num2str(Ms*10^(-3)), ...
        ' emu/cc - n_{i,j} = ', num2str(lambda), ')'], 0); set(hnd3, 'FontSize', 9)
end

%-----Fin-----
toc

```

Commentaire

Ce code (ainsi que ceux issus du modèle) utilise le sous programme suivant

mininrj permet de déterminer l'angle correspondant à l'énergie d'équilibre

```

function [nrj_min, theta_eq]=mininrj(list1, list2)
% la fonction mininrj permet de determiner l'nrj min et l'angle correspondant

[m,n] = size(list1); % m: indice de ligne ; n: indice de colonne

%----- algorithme -----

for i = 1:m
    nrj_min(i) = list1(i,1); indice(i) = 1;
    for j = 2:n
        if list1(i,j) < nrj_min(i)
            nrj_min(i) = list1(i,j); indice(i) = j;
        end
    end
    theta_eq(i) = list2(indice(i));
end

%-----

```

Code : Pic d'Hopkinson (Calcul)

```

function HopkinsonCalcul (uoHapp ,Tc ,K0 ,alpha ,lambda ,N ,sample ,etat ,couleur1 ,couleur2)
% définition des paramètres

% uoHapp = Champ appliqué (en T)
% Tc = Température de Curie (en K)
% K0 = Anisotropie (en MJ/m^3)
% alpha = Coef. d'aimantation
% lambda = Coef. de couplage inter-grain
% N = Coef. démagnétisant
% sample = Echantillon
% etat = état de l'échantillon (aimanté ou désaimanté)
% couleur 1 & 2 = couleurs courbes

% ex: HopkinsonCalcul (0.05 ,618 ,0.445 ,2.45 ,0.12 ,0.05 , 'khiN148H' , 'demag' , 'R. -' , 'Ko');

tic
%-----definition de constantes -----

switch (etat)
    case 'mag'
        div=2;
    case 'demag'
        div=1;
    otherwise
        fprintf('\n Unknown state (mag or demag)\n\n')
end
if sample == 'noSample'
    step_T = 10; khiTexp = []; Tmax = 800; Tmin = 290;
    Temp = linspace (Tmin ,Tmax ,(Tmax-Tmin)/step_T +1)';
else
    liste = load_liste (sample ,uoHapp);
    Temp=liste (: ,1); khiTexp=liste (: ,2);
end

J=1/2; uo = 4*pi*10^(-7); FWHM=90; thH=0; ncycle=2;
step_phi = 0.01; phimax = pi/div; phimin = 0;
phi = linspace (phimin ,phimax ,(phimax-phimin)/step_phi +1);
[l ,m]=size (phi); [t ,r]=size (Temp);

%-----

%-----definition de fonctions -----

varhr = inline ('1/2*sqrt(3*((1-tan(phi)).^(2/3))./(1+tan(phi)).^(2/3)).^2+1)') , 'phi');
vartheq = inline ('atan(h*sin(phi).*sqrt(1./(1-(h*sin(phi)).^2)))') , 'phi' , 'h');
varmag1 = inline ('Ms*2*pi.*sin(phi).*cos(phi-theta)') , 'Ms' , 'theta' , 'phi');
varmag2 = inline ('Ms*2*pi.*sin(phi).*cos(gamma)') , 'Ms' , 'gamma' , 'phi');
varGamma = inline ('atan(sqrt((1-h^2)/(4*h^2-1)))') , 'h');
varK = inline ('K2+1/2*uo*N*Ms^2') , 'uo' , 'K2' , 'Ms' , 'N');
pSW = inline ('uo*Ms*H/(2*K)') , 'uo' , 'K' , 'Ms' , 'H');
norme = inline ('2*pi.*sin(phi)') , 'phi');
varH = inline ('H+n*Mm') , 'H' , 'n' , 'Mm');

%-----

```

```

%-----algorithme-----

for i = 1:t

    [mT(i),k2(i),k4(i),M(i),K2(i),K4(i),Ms)=besselM(J,uoHapp,Temp(i),Tc,K0,alpha);
    Mmoy = MagMoy2(K2(i),uoHapp,alpha,lambda,FWHM,thH,N,ncycle);

    K(i) = varK(uo,K2(i),M(i),N);           % J/m^3
    H = varH(uoHapp/uo,lambda,Mmoy);       % A/m
    hr = min(varhr(phi));
    h(i) = pSW(uo,K(i),M(i),H);

    switch div
        case 1
            if h(i) >= hr % en cas de singularités ajuster le paramètre lambda
                gamma_eq(i) = varGamma(h(i));
                Mag(i,:) = varmag2(M(i),gamma_eq(i),phi);
            else
                theq(i,:) = vartheq(phi,h(i));
                Mag(i,:) = varmag1(M(i),theq(i,:),phi);
            end
        otherwise
            theq(i,:) = vartheq(phi,h(i));
            Mag(i,:) = varmag1(M(i),theq(i,:),phi);
    end

end

k = varK(uo,K0*10^(+6),Ms,N)/10^(+6);
MagT = sum(Mag,2)/(sum(norme(phi)));
khiTcalcul = MagT*10^(-3)/(15.1*uo*H*10^(4)); % khi = M/H -> [emu/gOe]

%-----

%-----Graphiques-----

switch (sample)

    case 'noSample'
        hold on
        hndl=plot(Temp,khiTcalcul,couleur1); set(hndl,'MarkerSize',16,'LineWidth',1)
        xlabel('Temperature [K]','FontSize',12,'FontName','Courier New')
        ylabel('\chi [emu/gOe]','FontSize',12,'FontName','Courier New')
        title('Hopkinson Peak Model','FontSize',12,'FontName','Courier New');box on;
        hnd2 = legend(['[ t_0H_{app} = ',num2str(uoHapp),'T - K_T = ',num2str(k),' MJ/m^3'])
    otherwise
        hold on
        hndl = plot(Temp,khiTexp,couleur2); set(hndl,'MarkerSize',8,'LineWidth',1)
        hnd2 = plot(Temp,khiTcalcul,couleur1);box on;
        set(hnd2,'MarkerSize',16,'LineWidth',1)
        xlabel('Temperature [K]','FontSize',16,'FontName','Courier New')
        ylabel('\chi [emu/gOe]','FontSize',16,'FontName','Courier New')
        title('Hopkinson Peak Model','FontSize',16,'FontName','Courier New');
        hnd3 = legend(['Experience (t_0H_{app} = ',num2str(uoHapp),'T)'],['Calcul (K_T = '])

end

%-----Fin-----

toc

```

Commentaire

Ces deux codes utilisent le sous programme suivant

besselM permet de calculer les coefficients d'anisotropie

```

function [m,k2,k4,M,K2,K4,Ms]=besselM(J,bapp,T,Tc,K0,alpha)
% Calcul des fonctions de Bessel Modifiées 5/2 et 9/2
% Pour simplifier, m est déduit du modèle de champ moléculaire
% ce calcul peut se faire en utilisant le m théorique déduit du
% fit des données expérimentales en utilisant la relation de Kuz'min

%-----definition de constantes -----

K = K0*10^6;
kB = 1.38*10^(-23);
uo = 4*pi*10^(-7);
uB = 9.2742*10^(-24);
gJ = 2; bm = 100;
v_elm = 0.276*10^(-28);

n_mol=3*Tc*kB/(uo*(gJ*alpha*sqrt(J*(J+1))*uB)^2); % coef champ moléculaire
mo = alpha*gJ*uB*J; % alpha=3.3629 -> Msat=1,13.10^6 A/m
uoH_mol = uo*n_mol*mo;

%----- definition de fonctions -----

besselModif1 = inline('3/z^2+1-3/z*coth(z)','z');
besselModif2 = inline('105/z^4 + 45/z^2 + 1 - (105/z^3 + 10/z)*coth(z)','z');
invLangevin = inline('m.*(3-m.^2)./(1-m.^2)','m');
brillouin = inline('((2*y+1)/(2*y))*coth(((2*y+1)/(2*y))*x)-((1)/(2*y))*coth(((1)/(2*y))*x)',
'x','y');
%----- calcul des coefficients d'anisotropie -----

for i = 1 : 1 : bm
    H = uoH_mol + bapp;
    x = alpha*gJ*uB*J*H/(kB*T);
    moment(i) = mo*brillouin(x,J);
    uoH_mol = uo*n_mol*moment(i);
end

M = moment(bmax)/v_elm; Ms = mo/v_elm;
m = M/Ms;

if m==1
    k2=1;k4=1;
else
    res1 = invLangevin(m); res2 = invLangevin(m);
    k2=besselModif1(res1); k4=besselModif2(res2);
end

K2= k2*K; K4= k4*K;
%-----

```

Annexe G

Code Matlab : Nature d'une transition

Code simplifié au stricte nécessaire

```
function [Tm,m] = Transition(eta ,delta , alpha ,Tc ,CouleurCourbe)
% définition des paramètres

% eta: paramètre d'ordre (défini la nature de la transition)
% delta: déformation du volume (défini avec eta l'aimantation critique)
% alpha: coefficient d'aimantation (défini la valeur de l'aimantation)
% Tc: Température de Curie en présence de la déformation delta

%-----Definition de constantes -----

uB = 9.2742*10^(-24); uo = 4*pi*10^(-7); kB = 1.38*10^(-23);

v_elm = 0.26597*10^(-28);
J=1/2; gJ = 2; bapp=0.05; bm=100;
mo = alpha*gJ*uB*J; Ms = alpha*gJ*uB*J/(v_elm); % Aimatation à saturation
n_mol=3*Tc*kB/(uo*(gJ*alpha*sqrt(J*(J+1))*uB)^2); % coef champ moléculaire
uoH_mol = uo*n_mol*mo;
Tmax = 800; stepT=10; Tinit=100;

a = 3*J/(J+1); b = 9/20*((2*J+1)^4-1)/(2*J+2)^4);
eps=1E-10; eta = eta + eps;

%-----Definition de fonctions -----

invBrillouin = inline('1/2*log( (1+m) / (1-m) )','m'); % J=1/2
Tv = inline('(a*To*m + 4*b*eta*To*m^3)/r','a','b','eta','m','To','r');
Tvo = inline('Tc/(1 + (3*eta*((2*J+1)^4-1)*m^2/(80*J*(J+1)^3))','m','J','eta','Tc');
sigCritique = inline('1/2*sqrt(a/b*delta/eta)','a','b','eta','delta');
Brillouin = inline('((2*y+1)/(2*y))*coth(((2*y+1)/(2*y))*x)-((1)/(2*y))*coth(((1)/(2*y))*x)',
'x','y');
```

```

%-----algorithme-----

t=1;
for T = Tinit:stepT:Tmax
    for i = 1 : 1 : bm
        H = uoH_mol + bapp;
        x = alpha*gJ*uB*J*H/(kB*T);
        moment(i) = mo*Brillouin(x,J);
        uoH_mol = uo*n_mol*moment(i);
    end

    m(t) = moment(bm)/mo;
    res = invBrillouin(m(t));
    m_crit = sigCritique(a,b,eta,delta);

    % Détermination de la dépendance de la température avec l'aimantation
    To = Tvo(m_crit,J,eta,Tc); Tm1(t) = Tv(a,b,eta,m(t),To,res); t=t+1;

end

liste = [Tm1;m]; [ligne,colone]=size(liste); % Calcul par rapport à Tcritique

for i = 2:1:colone
    if liste(1,i) < liste(1,i-1)
        liste(1,i) = liste(1,i-1);
    end
end

%-----Graphique-----

Tm = liste(1,:); M = m*Ms*10^(-3)/15.1; % emu/g
hold on; plot(Tm,M,CouleurCourbe)
xlabel('Temperature [K]')
ylabel('\sigma [uem/g]')
title('Model Transition')
box on

%-----FIN-----

```

Annexe H

Code Matlab : Calcul du degré d'ordre

```
function [PordF,PordS] = ordre
% Code permettant de calculer le degré d'ordre d'un système possédant des
% pics de surstructures. Il est à remarquer que pour utiliser ce code pour le
% système CoPt par exemple, il suffit de changer la liste listeFe

lambda = 1.78897; % longueur d'onde
alpha = pi*30.732/360; % monocromateur

%-----definition de fonctions-----

LorentzPolar = inline('(1+cos(2.*theta).^2*cos(2*alpha)^2)
./ (sin(theta).*sin(2.*theta).*(1+cos(2*alpha)^2))','alpha','theta');
ordF = inline('Af/(16.*m*LP*((xFe*fFe + xPt*fPt)^2
+ (xFe*deltaFe + xPt*deltaPt)^2))',...
' Af','m','LP','fFe','fPt','xFe','xPt','deltaFe','deltaPt');
ordS = inline('As/(m*LP*((fPt - fFe)^2 + (deltaPt - deltaFe)^2)),...
' As','m','LP','fFe','fPt','deltaFe','deltaPt');
P = inline('(xPt^2*(fPt^2+deltaPt^2)-xFe^2*(fFe^2+deltaFe^2))
/((xFe*fFe+xPt*fPt)^2+(xFe*deltaFe+xPt*deltaPt)^2)',...
' xFe','xPt','fFe','fPt','deltaFe','deltaPt');
G = inline('((fPt^2+deltaPt^2)-(fFe^2+deltaFe^2))/((fPt-fFe)^2+(deltaPt-deltaFe)^2)',...
' fFe','fPt','deltaFe','deltaPt');
abcs = inline('sin(theta)/lamda','lamda','theta');
s = inline('(sin(theta)/lamda)^2','lamda','theta');
f0 = inline('a1*exp(-b1*s)+a2*exp(-b2*s)+a3*exp(-b3*s)+a4*exp(-b4*s)+c',...
' s','a1','b1','a2','b2','a3','b3','a4','b4','c');
```

```

%-----algorithme-----

% liste = [a1 b1 a2 b2 a3 b3 a4 b4 c];
listeFe = [11.7695 4.76110 7.35730 0.30720 3.52220 15.35350 2.30450 76.8805 1.03690];
listePt = [27.0059 1.51293 17.7639 8.81174 15.7131 0.424593 5.78370 38.6103 11.6883];
% http://www.isis.rl.ac.uk/ISISPublic/reference/Xray_scatfac.htm

fprintf('\n Donnez les coordonnées de deux pics (angles 2*theta et indices des plans réticul
for i=1:2
    fprintf('\n          pic n°%d \n ',i);
    fprintf('2*theta(%d) = ',i); theta_deg(i) = input('');
    fprintf(' h(%d)=',i); h(i) = input('');
    fprintf(' k(%d)=',i); k(i) = input('');
    fprintf(' l(%d)=',i); l(i) = input('');
    theta(i)=pi*theta_deg(i)/360;
end;
plan = [h;k;l]';
[a,c] = paramaille(theta,plan);
fprintf('\n composition (en fraction atomique)\n');
fprintf(' xFe=''); xFef = input('');
fprintf(' xPt=''); xPtf = input('');
fprintf('\n dispersion correction for atomic scattering factor\n');
fprintf(' fprimeFe ='); fpFe = input('');
fprintf(' fprimePt ='); fpPt = input('');
fprintf(' fsecondFe ='); deltaFef = input('');
fprintf(' fsecondPt ='); deltaPtf = input('');
%
%
    xFe = 0.479; xPt = 0.521;
    fpFe = -3.3307; fpPt = -4.0461; deltaFe = 0.4901; deltaPt = 8.7578;

fprintf('\n Données pour les pics fondamentaux \n\n');
fprintf('nombre de pics = '); npf = input('');

for i=1:npf
    fprintf('\n Pic fond. n°%d \n ',i);

    fprintf('\n plan de diffraction\n');
    fprintf(' h(%d) = ',i); hf(i) = input('');
    fprintf(' k(%d) = ',i); kf(i) = input('');
    fprintf(' l(%d) = ',i); lf(i) = input('');
    planF = [hf;kf;lf]';
    mF(i) = multplan(a,c,planF(i,:));

    fprintf('\n Aire du pic \n '); fprintf('Af(%d) = ',i); Afn(i) = input('');
    fprintf('\n Hauteur du pic \n '); fprintf('Hf(%d) = ',i); Hfn(i) = input('');
    Af(i) = Afn(i)/Hfn(i); % Normalisation des aires

    fprintf('\n Angle de diffraction (en degré)\n');
    fprintf('2*theta(%d) = ',i); thetaf_deg(i) = input(''); thetaf(i) = pi*thetaf_d
    absF(i) = abcs(lambda,thetaf(i));

    foFef(i) = f0(s(lambda,thetaf(i)),listeFe(1),listeFe(2),listeFe(3),listeFe(4),...
        listeFe(5),listeFe(6),listeFe(7),listeFe(8),listeFe(9));
    fFef(i) = fpFe + foFef(i);
    foPtf(i) = f0(s(lambda,thetaf(i)),listePt(1),listePt(2),listePt(3),listePt(4),...
        listePt(5),listePt(6),listePt(7),listePt(8),listePt(9));
    fPtf(i) = fpPt + foPtf(i);

end;

```

```

fprintf('\n Données pour les pics de surstructures \n\n');
fprintf('nombre de pics = '); nps = input('');

for i=1:nps
    fprintf('\n pic struc. n°%d \n ',i);

    fprintf('\n plan de diffraction\n');
    fprintf(' h(%d) = ',i); hs(i) = input('');
    fprintf(' k(%d) = ',i); ks(i) = input('');
    fprintf(' l(%d) = ',i); ls(i) = input('');
    planS = [hs;ks;ls]';
    mS(i) = multplan(a,c,planS(i,:));

    fprintf('\n Aire du pic \n '); fprintf('As(%d) = ',i); Asn(i) = input('');
    fprintf('\n Hauteur du pic \n '); fprintf('Hs(%d) = ',i); Hsn(i) = input('');
    As(i) = Asn(i)/Hsn(i); % Normalisation des aires

    fprintf('\n Angle de diffraction (en degré)\n');
    fprintf('2*theta(%d) = ',i); thetas_deg(i) = input(''); thetas(i)=pi*thetas_deg
    absS(i) = abcs(lambda,thetas(i));

    foFes(i) = f0(s(lambda,thetas(i)),listeFe(1),listeFe(2),listeFe(3),listeFe(4)...
        listeFe(5),listeFe(6),listeFe(7),listeFe(8),listeFe(9));
    fFes(i) = fpFe + foFes(i);
    foPts(i) = f0(s(lambda,thetas(i)),listePt(1),listePt(2),listePt(3),listePt(4)...
        listePt(5),listePt(6),listePt(7),listePt(8),listePt(9));
    fPts(i) = fpPt + foPts(i);

end;

LPF = LorentzPolar(alpha,thetaf);
LPS = LorentzPolar(alpha,thetas);

for i = 1 : npf
    PordF(:,i)=[(absF(i))^2;abs(log(ordF(Af(i),mF(i),LPF(i),fFef(i),fPtf(i),xFe,xPt,deltaFe,deltaPt),
        P(xFe,xPt,fFef(i),fPtf(i),deltaFe,deltaPt))]);
end
for i = 1 : nps
    PordS(:,i)=[(absS(i))^2;abs(log(ordS(As(i),mS(i),LPS(i),fFes(i),fPts(i),deltaFe,deltaPt))));
        G(fFes(i),fPts(i),deltaFe,deltaPt)];
end

plot(PordF(1,:),PordF(2,:), 'bo',PordS(1,:),PordS(2,:), 'ro')

%—————Fin—————

```

Commentaire

Ce code utilise les sous programmes suivant

multplan permet de calculer la multiplicité des plans de diffraction d'un système quelconque

paramaille permet de calculer les paramètres de maille d'un système quadratique

```
function mult = multplan(a,c,plan)
% code permettant de calculer la multiplicité d'un plan

lambda = 1.78897; % longueur d'onde du faisceau de rayon X
lg=3; % profondeur maximum de la liste des indices de Miller
M = []; % initialisation du tableau des indices de Miller
i=1;

% formule générale pour calculer le Dhkl d'une structure quelconque
planarspacing = inline('1/(sqrt(1/(1+2*cos(alpha)*cos(beta)*cos(gamma)
-(cos(alpha))^2-(cos(beta))^2-(cos(gamma))^2)
*((h*sin(alpha)/a)^2+(k*sin(beta)/b)^2+(l*sin(gamma)/c)^2
+2*h*k/(a*b)*(cos(alpha)*cos(beta)-cos(gamma))+2*k*l/(b*c)
*(cos(beta)*cos(gamma)-cos(alpha))+2*l*h/(a*c)
*(cos(gamma)*cos(alpha)-cos(beta)))))',...
'h','k','l','a','b','c','alpha','beta','gamma');

for h = -lg:1:lg
    for k = -lg:1:lg
        for l = -lg:1:lg
            if (any([h k l]))
                M(:, :, i) = [h k l];
                i=i+1;
            end
        end
    end
end
end
[m,n,p] = size(M); % m: indice de ligne ; n: indice de colonne ; p: indice de page

h=0;k=0;l=0;

for i=2:p

    h(i)=M(:,1,i); k(i)=M(:,2,i); l(i)=M(:,3,i);

    % Dt: distance entre plans réticulaires dans le cas tétragonal
    Dt = planarspacing(h(i),k(i),l(i),a,a,c,pi/2,pi/2,pi/2);

    % angle de diffraction
    theta_rad =(asin(lambda/(2*Dt))); theta=180*theta_rad/pi;
    angle = 2*theta; tab_theta(i)= real(theta); tab_angle(i)= real(angle);

end;
```

```

% trie des valeurs obtenues
trie_angle=tab_angle;

for i=1:p-1
    for j=1:p-2
        if(trie_angle(j) > trie_angle(j+1))

            temp1=trie_angle(j+1); trie_angle(j+1)=trie_angle(j); trie_angle(j)=temp1;
            temp2=h(j+1); h(j+1)=h(j); h(j)=temp2;
            temp3=k(j+1); k(j+1)=k(j); k(j)=temp3;
            temp4=l(j+1); l(j+1)=l(j); l(j)=temp4;

        end
    end
end

Miller_Matrix=[h;k;l]';
angle = trie_angle';
cpt =0;

for i=1:p
    if (Miller_Matrix(i, :)==plan)
        indice = i;
    end
end

for i=1:p
    if (angle(i)==angle(indice))
        cpt = cpt + 1;
    end
end

% fprintf('\n la multiplicité du plan [%d %d %d] est de %d \n',plan(1),plan(2),plan(3),cpt);

mult = cpt;

%
```

```

function [a,c] = paramaille(theta ,plan)
% Code permettant de calculer le paramètre de maille d'un système quadratique

Dt=[]; Miller=[]; Plan=[];           % initialisation
lambda = 1.78897;                    % longueur d'onde

h = plan(:,1)';
k = plan(:,2)';
l = plan(:,3)';

%-----algorithm-----

for i=1:2

    % Dc: distance entre plans réticulaires cas tétragonal
    Dt(i)= lambda/(2*sin(theta(i)));

end;

% Matrice des indices de miller
Miller=[h(i-1)^2+k(i-1)^2 , l(i-1)^2 ; h(i)^2+k(i)^2,l(i)^2];

% Matrice des deux plans réticulaire
Plan=[1/(Dt(i-1))^2;1/(Dt(i))^2];

% Miller est inversible ssi sont determinant est non nul
if (det(Miller)~=0)

    I=inv(Miller)*Plan;
    a=1/sqrt(I(i-1)); c=1/sqrt(I(i));

else
    fprintf('le système d''admet pas de solution');
end

%-----

```

Annexe I

Code Matlab : Variation d'entropie pour des isochamps

Code : Calcul de la variation d'Entropie à champ fixe

```
function result = VarEntropie (compo, field , couleur)
% VarEntropie permet d'évaluer la variation de l'entropie sur des
% mesures isochamps à travers la relation (DS/DH)(T,P)=(DM/DT)(H,P)

%----- Chargement mesures expérimentales -----

liste = load_liste (compo, field);      % chargement des data
VarH = field * 10^(-4);                 % Oe -> Tesla
[ligne , colone]=size (liste);

%----- Algorithme -----

for i = 2:ligne
    VarS(i) = (liste(i,2) - liste(i-1,2)) * VarH / ((liste(i,1) - liste(i-1,1)));
    T(i) = (liste(i,1) + liste(i-1,1)) / 2;
end

result = [T', VarS'];

%----- Graphique -----

hold on
plot(T, VarS, couleur); box on
xlabel('Temperature (K)')
ylabel('\Delta S [J / kg K]')
title('Variation d''entropie')

%----- Fin -----
```

Exemple de liste de mesure

```
function MT = load_listeRh50p5 (H)
% Fonction des listes de mesures de l'échantillon comportant 50.5% de Rh

load mesure N338Rh50p5

switch (H)
  case 10
    MT = [N338Rh50p5 (:,1), N338Rh50p5 (:,2)];
  case 50
    MT = [N338Rh50p5 (:,3), N338Rh50p5 (:,4)];
  case 100
    MT = [N338Rh50p5 (:,5), N338Rh50p5 (:,6)];
  case 500
    MT = [N338Rh50p5 (:,7), N338Rh50p5 (:,8)];
  case 1000
    MT = [N338Rh50p5 (:,9), N338Rh50p5 (:,10)];
  case 5000
    MT = [N338Rh50p5 (:,11), N338Rh50p5 (:,12)];
  case 10000
    MT = [N338Rh50p5 (:,13), N338Rh50p5 (:,14)];
  case 20000
    MT = [N338Rh50p5 (:,15), N338Rh50p5 (:,16)];
  case 30000
    MT = [N338Rh50p5 (:,17), N338Rh50p5 (:,18)];
  case 40000
    MT = [N338Rh50p5 (:,19), N338Rh50p5 (:,20)];
  case 50000
    MT = [N338Rh50p5 (:,21), N338Rh50p5 (:,22)];
  otherwise
    fprintf('\n Unknown Applied Field \n\n')
end
%
```

“En regard d’un livre savant. - Nous ne faisons pas partie de ceux qui n’ont de pensées que parmi les livres, sous l’impulsion des livres, - nous avons l’habitude de penser en plein air, en marchant, en sautant, en grim pant, en dansant, le plus volontiers sur les montagnes solitaires ou tout près de la mer, là-bas où les chemins même deviennent problématiques. Notre première question pour juger de la valeur d’un livre, d’un homme, d’un morceau de musique, c’est de savoir s’il y a là de la marche et, mieux encore, de la danse... Nous lisons rarement, nous n’en lisons pas plus mal, - oh ! combien nous devinons vite comment un auteur est arrivé à ses idées, si c’est assis devant son encrier, le ventre enfoncé, penché sur le papier : oh ! combien vite alors nous en avons fini de son livre ! Les intestins comprimés se devinent, on pourrait en mettre la main au feu, tout comme se devinent l’atmosphère renfermée, le plafond, l’étroitesse de la chambre. - Ce furent là mes pensées en fermant tout à l’heure un brave livre savant, j’étais reconnaissant, très reconnaissant, mais soulagé aussi... Dans le livre d’un savant il y a presque toujours quelque chose d’oppressé qui oppresse : le ‘spécialiste’ s’affirme toujours en quelque endroit, son zèle, son sérieux, sa colère, sa présomption au sujet du recoin où il est assis à tisser sa toile, sa bosse, tout spécialiste a sa bosse.- Un livre savant reflète toujours aussi une âme qui se voûte : tout métier force son homme à se voûter. Que l’on revoie les amis avec qui on a été jeune après qu’ils ont pris possession de leur science : hélas ! c’est toujours le contraire qui a eu lieu, hélas ! c’est d’eux que, dès lors et pour toujours, la science a pris possession. Incrustés dans leur coin jusqu’à être méconnaissables, sans liberté, privés de leur équilibre, amaigris et anguleux partout, sauf à un seul endroit où ils sont excellemment ronds, - l’on est ému et l’on se tait lorsqu’on les retrouve. Tout métier, en admettant même qu’il soit une mine d’or, a au-dessus de lui un ciel de plomb qui oppresse l’âme, qui presse sur elle jusqu’à ce qu’elle soit bizarrement écrasée et voûtée. Il n’y a rien à changer à cela. Que l’on ne se figure surtout pas qu’il est possible d’éviter la déformation par quelque artifice de l’éducation. Toute espèce de maîtrise se paye cher sur la terre, où tout se paye peut-être trop cher : on n’est l’homme de sa branche qu’au prix du sacrifice qu’on lui fait. Mais vous voulez qu’il en soit autrement - vous voulez payer ‘moins cher’, vous voulez que ce soit plus facile - n’est-ce pas, Messieurs mes contemporains ? Eh bien ! allez-y ! Mais alors de suite vous aurez autre chose, au lieu du métier et du maître vous aurez le littérateur, le littérateur habile et souple qui manque en effet de bosse -si l’on ne compte pas celle du gros dos qu’il fait devant vous, comme garçon de magasin de l’esprit et comme ‘représentant’ de la culture-, le littérateur qui au fond n’est rien, mais qui ‘représente’ presque tout, qui joue et remplace le connaisseur, qui, en toute humilité, se charge aussi de se faire payer, vénérer et célébrer à sa place... ”

Friedrich Nietzsche

“Le Gai Savoir”(Aphorisme 366)

Résumé

Cette thèse a porté sur la préparation et l'étude de matériaux magnétiques fonctionnels en couches dans l'optique d'une utilisation dans des micro-systèmes magnétiques. Deux systèmes de matériaux ont été étudiés : le FePt, qui est un matériau magnétique dur, et le FeRh, qui a une transition antiferromagnétique-ferromagnétique proche de la température ambiante. Dans le cas du FePt, les influences de la concentration en Pt, de l'ajout de Cu et des traitements thermiques, sur la transition de la phase A1 désordonnée, de faible anisotropie, à la phase L1₀ ordonnée, de forte anisotropie, ont été étudiées. Les dépendances en température de l'aimantation spontanée et du champ d'anisotropie de la phase L1₀ ont été déduites de l'analyse des courbes d'aimantation. Le pic d'Hopkinson qui est lié aux processus d'aimantation de la phase L1₀ à l'approche de la température de Curie a été modélisé. Dans le cas du FeRh, les influences de la concentration en Rh et des traitements thermiques ont été étudiées. Une analyse thermodynamique des mesures d'aimantation et des mesures de calorimétrie différentielle ont été effectuées. Enfin, des couches hybrides de FePt-FeRh ont été déposées sur des substrats pré-gravés, pour démontrer la potentialité d'utiliser le FeRh pour contrôler thermiquement le champ de fuite généré par le FePt.

Mots clefs : Matériaux Magnétiques Durs, Aimantation Système Polycristallin, Matériaux Magnétiques Commutables Thermiquement, Entropie.

Abstract

The aim of this work was the preparation and study of thin films of functional magnetic materials of interest for use in magnetic micro-systems. Two material systems have been studied : FePt, which is a hard magnetic material, and FeRh, which has an antiferromagnetic - ferromagnetic transition near room temperature. For the case of FePt, the influence of the film composition, the addition of Cu, and the annealing conditions, on the transition from the disordered, low anisotropy A1 phase to the ordered, high anisotropy L1₀ phase has been studied. The temperature dependence of the spontaneous magnetisation and the anisotropy field of the L1₀ phase were deduced from an analysis of magnetisation curves. The Hopkinson peak which is related to the magnetization process of the L1₀ phase close to its Curie temperature has been modelled. In the case of FeRh, the influence of film composition and annealing conditions on the antiferromagnetic - ferromagnetic transition was studied. A thermodynamic analysis of magnetisation measurements and differential calorimetry measurements has been carried out. Finally, hybrid FePt-FeRh films have been deposited on patterned wafers, to demonstrate the potential use of FeRh for the thermal control of the stray field generated by the FePt.

Keywords : Hard Magnetic Films, Magnetization in Polycrystalline Systems, Thermally Switchable Magnetic Films, Entropy.

