



HAL
open science

Croissance, mise en ordre chimique et relaxation des contraintes épitaxiales dans des alliages FePd et FePt

David Halley

► **To cite this version:**

David Halley. Croissance, mise en ordre chimique et relaxation des contraintes épitaxiales dans des alliages FePd et FePt. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001. Français. NNT: . tel-00757727

HAL Id: tel-00757727

<https://theses.hal.science/tel-00757727>

Submitted on 27 Nov 2012

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

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

THESE

présentée par

David HALLEY

pour obtenir le grade de

Docteur de L'Université Joseph Fourier

Spécialité Science et Génie des Matériaux

Croissance, mise en ordre chimique et relaxation des contraintes épitaxiales dans des alliages FePd et FePt

Date de soutenance : 18 Décembre 2001

Commission d'examen

Messieurs	Luc BARBIER	Rapporteur
	Joël CHEVRIER	
	François LOUCHET	
	Alain MARTY	
	Louis PORTE	Directeur de thèse
	Gustaaf Van TENDELOO	Rapporteur

*Thèse préparée au sein du laboratoire Nanostructures et Magnétisme
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA-GRENOBLE*

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. Louis Porte, qui a accepté d'être directeur de ma thèse, ainsi qu'aux autres membres du Jury, notamment à Messieurs Luc Barbier et Gustaaf Van Tendeloo qui en ont été rapporteurs.

J'adresse également mes remerciements les plus vifs à Alain Marty, qui a été mon responsable CEA et a su communiquer son enthousiasme de chercheur pendant ces trois années.

Les résultats présentés ici sont aussi le fruit d'un travail commun avec Yves Samson et Bruno Gilles qui ont assuré mon encadrement avec Alain Marty. Leurs connaissances dans des domaines complémentaires et leur curiosité scientifique ont assuré les conditions idéales pour mener à bien ma thèse. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance.

Un grand merci à Pascale Bayle-Guillemaud et Pierrette Auric, qui, pour la microscopie électronique d'une part, et la spectroscopie Mössbauer d'autre part, ont participé très activement à mon travail de thèse.

J'adresse mes remerciements à Rémi Frossard, toujours disponible et très efficace pour tous les problèmes techniques ou informatiques. Merci aussi à ses deux stagiaires Florence et Kristel qui se sont occupé de la lourde tâche de préparer les lames minces d'échantillons.

Merci à Cyrille Beigné pour son aide quotidienne concernant tout ce qui touche à la MBE.

Je tiens à souligner la fructueuse collaboration avec Dafiné Ravelosona et Harry Bernas avec qui nous avons étudié les problèmes d'irradiation.

Je voudrais également remercier Denis Jalabert pour les nombreuses mesures de RBS qu'il a réalisées, ainsi que Gaétan Patrat pour les mesures de diffraction dans le plan, et Jean Edouard Mazille qui nous a permis de réaliser les analyses d'images.

Merci à Frédéric Livet et Françoise Bley qui nous ont aidés dans l'étude par diffraction X des anneaux de surstructure. Merci aussi à Jeanne Ayache pour la préparation d'échantillons destinés à la microscopie électronique.

Enfin, je tiens à remercier les 'jeunes' : Jean-Philippe Attane pour les discussions concernant le magnétisme et pour les images MFM, Frank Ernult pour les recuits sous champ, Raul Arrenal de la Concha pour l'étude des cinétiques des recuits et David Martrou pour certaines pointes STM... et puis Stephan, Jérôme, Anthony, Luc et tous les autres, pour l'ambiance qu'ils ont su apporter au laboratoire...

Table des matières

Introduction

Contexte général de l'étude	
Présentation du système FePd	
Principaux résultats obtenus sur des couches minces de FePd	
Position du problème	
Plan du mémoire	

Chapitre 1: Techniques d'élaboration et techniques d'analyse

1. Elaboration des couches minces	11
1.1. Présentation du bâti d'épitaxie	11
1.2. Technique de croissance	12
2. Techniques d'analyses par spectroscopie	14
2.1. Spectroscopie d'électrons Auger	14
2.2. Etude par effet Mössbauer	15
2.3. Imagerie EELS	18
Références du chapitre 1	20

Chapitre 2: Relaxation des contraintes épitaxiales

1. Mécanismes généraux de relaxation	23
1.1. Nucléation et propagation de dislocations	23
1.2. Epaisseur critique	25
2. Relaxation du FePd sur substrat de MgO	26
2.1. Alliage désordonné	26
2.2. Alliage ordonné	31
2.3. Alliage présentant un ordre intermédiaire	33
3. Relaxation du FePd sur une couche tampon de Pd	34
3.1. Relaxation de la couche tampon de Palladium	34
3.2. Comparaison des mesures de relaxation in situ entre alliage ordonné et désordonné	38
3.3. Relaxation des alliages ordonnés	40
3.3.1. mesure du paramètre de maille par diffraction de rayons X	40
3.3.2. observations en microscopie électronique	41
3.3.3. modélisation élastique et observation en champ proche	43
3.3.4. analyse d'images et évaluation de la relaxation	46
3.3.5. modèle élastique de la répulsion entre cœurs de dislocations	51
3.4. Relaxation des alliages désordonnés ou peu ordonnés.	53
4. Conclusions globales sur la relaxation	56
5. Conséquences sur les propriétés magnétiques	57
6. Annexe 1: calcul des forces de répulsion entre cœurs de dislocations.	59
Références du chapitre 2	63

Chapitre 3: Mise en ordre lors de codépôts

1.	Description de l'ordre dans les couches de FePd	68
1.1.	Microscopie électronique	68
1.1.	Diffraction de rayons X	73
1.2.	Spectroscopie Mössbauer	82
1.3.	Imagerie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)	85
	Conclusion sur la description de l'ordre	88
2.	Mécanismes de mise en ordre à la surface	89
2.1.	Observations du rôle joué par la surface	89
2.1.1.	RHEED : période d'oscillations en fonction de la température de croissance.	89
2.1.2.	observations STM	91
2.1.3.	spectroscopie Auger	94
2.1.4.	croissance en présence d'un élément surfactant	99
2.2.	Mécanisme de mise en ordre	101
2.3.	conclusion-discussion	105
	Références du chapitre 3	109

Chapitre 4:Influence réciproque entre relaxation et mise en ordre

1.	Influence de la mise en ordre sur la relaxation	113
1.1.	Croissance sur Palladium	113
1.1.	Croissance sur Mgo	115
1.2.	Energie de faute associée à une dislocation dans la structure ordonnée	115
1.3.	Conclusion : explication du micromaclage	118
2.	Influence de la relaxation sur la mise en ordre du FePd déposé sur une couche tampon de Palladium	118
2.1.	Création de parois d'antiphase par les dislocations parfaites	118
2.2.	Conséquences sur la surface - hypothèse quant à la structure de parois d'antiphase pseudo-périodiques.	121
3.	Conclusion	123
	Références du chapitre 4	125

Chapitre 5: Mise en ordre par recuit

1.	Diffraction de rayons X	130
1.1.	FePd sur couche tampon de Palladium	130
1.1.1.	diffraction hors du plan	130
1.1.2.	diffraction dans le plan	132
1.2.	FePd déposé sans couche tampon	134
1.2.1.	diffraction hors du plan	134
1.2.2.	diffraction dans le plan	135
2.	Microscopie électronique	135
2.1.	Vue plane	135
2.2.	Section selon (100)	137

2.3.	Electron Energy Loss Spectroscopy	142
2.4.	Remarques sur la forme des zones ordonnées	143
2.5.	Relaxation des contraintes et répartition des différents variants	143
3.	Observations en champ proche	144
4.	Conséquences sur les propriétés magnétiques	146
5.	Conclusion sur les recuits	148
	Références du chapitre 5	149

Chapitre 6: Mise en ordre par irradiation

1.	Principe de l'irradiation	154
2.	Mise en ordre sous irradiation	155
2.1.	Echantillons codéposés	155
2.1.1.	FePd	155
2.1.2.	FePt	157
2.2.	Echantillons obtenus par dépôt couche par couche	160
2.2.1.	avant irradiation	160
2.2.2.	après irradiation	162
3.	Conclusions sur l'irradiation	170
	Référence du chapitre 6	172

Conclusion générale **173**

Annexe 2: méthode des phases	179
-------------------------------------	------------

Introduction

Contexte général de l'étude

Les études présentées dans ce mémoire ont été menées au laboratoire Nanostructures et Magnétisme du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA de Grenoble. La thématique globale du laboratoire porte sur la réalisation de structures magnétiques, dans une perspective fondamentale, en amont des thèmes tels que l'enregistrement Ultra Haute Densité ou l'électronique de spin. Un accent particulier est mis sur la compréhension du lien entre microstructure et propriétés magnétiques.

Dans ce cadre, le travail du groupe d'épitaxie consiste en l'étude de systèmes modèles, candidats pour de nouvelles applications technologiques. Les alliages FePd et FePt auxquels nous nous sommes intéressés font partie des alliages à forte anisotropie magnétique, prometteurs pour la réalisation de media d'enregistrement à haute densité.

Deux principales raisons justifient d'un point de vue pratique l'intérêt porté à ces types d'alliages en couches minces :

- La forte anisotropie magnétique, en repoussant la limite super-paramagnétique, c'est à dire en rendant les bits magnétiques thermiquement plus stables, permettrait de diminuer la taille des grains nécessaires au stockage de l'information. On accroîtrait ainsi la densité d'enregistrement.
- L'anisotropie magnétique de ces alliages rendrait possible l'obtention de films à aimantation perpendiculaire au plan des couches. Cette configuration pourrait permettre des processus de lecture différents de ceux utilisés dans le cas de couches à aimantation planaire. Ce sont notamment des systèmes à aimantation perpendiculaire qui sont actuellement utilisés pour la lecture magnéto-optique des bits d'information par laser.

Parmi tous les alliages ordonnés à forte anisotropie magnétique (CoPt^[4-6], FePt^{[11],[7]}, FePd^{[2],[3],[8]},...), le FePd présente l'avantage de concilier une anisotropie magnétique suffisamment élevée pour permettre le stockage de l'information dans de petits volumes, mais suffisamment faible pour permettre l'écriture sur ces mêmes petits volumes (les valeurs de l'anisotropie magnéto-cristalline K_u trouvées par différents groupes varient entre $1,7 \cdot 10^7$ erg/cm³^[11] et $3 \cdot 10^7$ erg/cm³^{[12][14]}). Il est en effet nécessaire de limiter l'anisotropie magnétocristalline de façon à pouvoir aisément modifier l'aimantation par un champ magnétique et ainsi retourner un bit. D'autre part, un fort effet magnéto-optique (rotation Kerr) est attendu d'après des prévisions théoriques concernant le FePd ordonné^[13], ce qui rend attractive l'étude de cet alliage.

Ce sont notamment ces raisons qui ont amené notre groupe à se pencher sur l'étude du FePd. Différentes activités ont été développées autour de ce matériau : étude de la configuration magnétique en domaines^[22-27], phénomènes de transport dans les parois magnétiques^[25], structure hybrides FePd sur puits quantiques^[18]. Le travail présenté ici prend la suite de résultats obtenus en thèse par Véronique Géhanno sur des couches épitaxiées de FePd^[21] et est mené en parallèle avec la thèse de Jean-Philippe Attané qui porte sur les propriétés magnétiques de ces couches.

L'alliage FePt présente des caractéristiques très proches de celles du FePd, avec cependant une anisotropie magnétique plus élevée ($K_u=5.10^7$ erg/cm³^[14]). Compte tenu de la parenté entre ces deux systèmes, certaines couches minces ont été élaborées à partir de FePt afin d'effectuer une comparaison des propriétés magnétiques (chapitre 6). Aucune étude systématique n'a cependant été réalisée sur FePt. Certains points ont été abordés par Robin Farrow aux laboratoires IBM^[7].

Présentation du système FePd

Le diagramme de phase^[10] de l'alliage Fe_{1-x}Pd_x massif est donné sur la figure 0.1. On note la présence de deux phases ordonnées dans la zone riche en Palladium : la phase L₁₀ (notée γ_1), dont la composition est proche de Fe₅₀Pd₅₀ et la phase L₁₂ (notée γ_2), de composition moyenne Fe₂₅Pd₇₅. On peut remarquer une asymétrie du domaine de composition autorisant la phase L₁₀ : il est exclu de la zone riche en Fer ($x < 0.5$) alors qu'il s'étend jusqu'à une composition de 62% de Palladium.

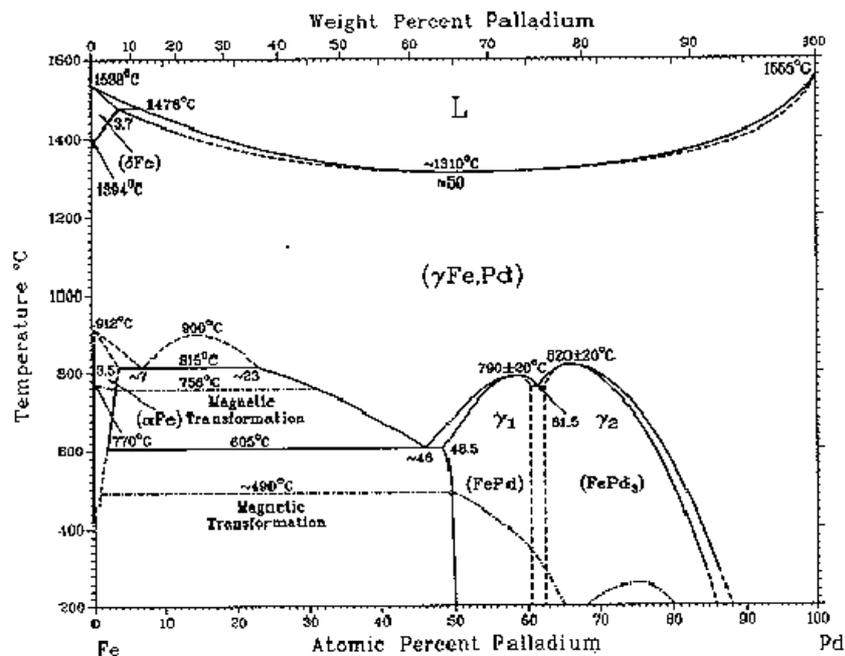


Figure 0.1 : diagramme de phase de l'alliage FePd massif^[10]

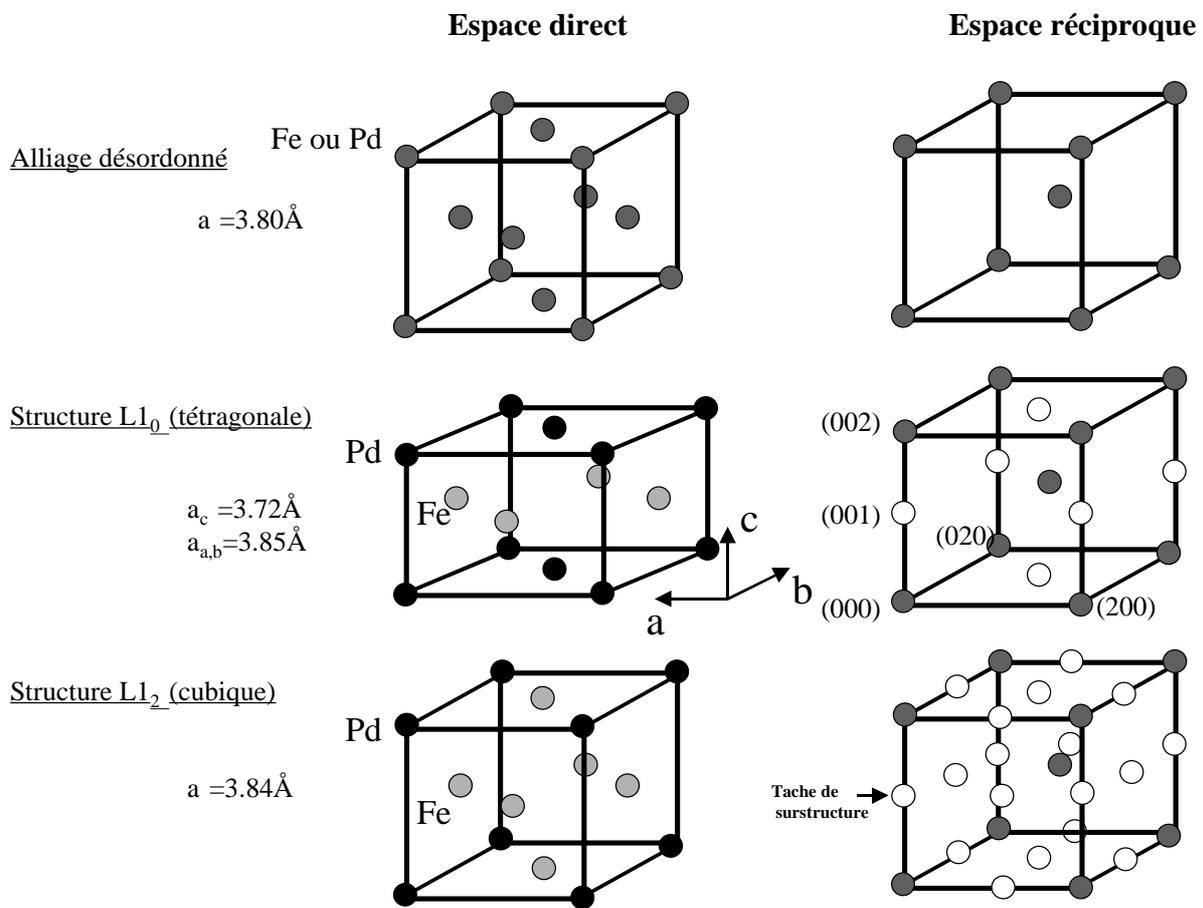


Figure 0.2: structure de l'alliage FePd désordonné, ordonné L1₀, ordonné L1₂.

Dans la structure désordonnée, l'alliage est cubique faces centrées (c.f.c). La structure de la phase ordonnée L1₀ est tétragonale : il existe un axe quadratique c le long de la direction [001]. Les plans (001) sont chimiquement purs Fer ou purs Palladium dans un alliage parfaitement ordonnés. Trois axes quadratiques sont possibles selon les trois directions <100> ; il existe donc trois variants possibles de cette structure. La phase ordonnée L1₀ présente une forte anisotropie magnétique le long de l'axe quadratique c. La structure de la phase L1₂ est cubique : il n'existe qu'un seul variant cristallin.

On peut définir le paramètre d'ordre à longue distance S relatif à l'un des variants de la phase ordonnée L1₀. Pour un variant donné, on note n_{Fe} (respectivement n_{Pd}) le taux d'occupation des atomes de Fer sur des sites du sous-réseau du Fer (respectivement du sous-réseau de Palladium). S s'écrit : $S = |n_{Fe} - n_{Pd}|$

Ce paramètre varie entre 0 pour un alliage totalement désordonné et 1 pour un alliage parfaitement ordonné selon le variant considéré.

Dans une zone ordonnée selon un variant de la phase L1₀, il existe deux possibilités pour définir le sous réseau du Fer et du Palladium. Peuvent donc apparaître deux types de

domaines ordonnés pour un même variant. La jonction entre deux tels domaines forme une paroi d'antiphase au sein de la structure $L1_0$ (fig. 0.3).

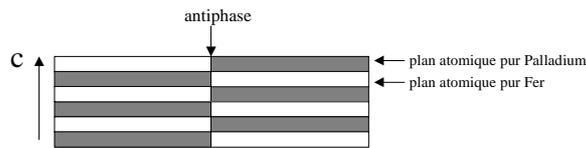


Figure 0.3: schéma d'une antiphase dans une zone ordonnée $L1_0$ selon un seul variant.

Remarque : Le système FePt présente les mêmes caractéristiques structurales, avec notamment une phases $L1_0$ quadratique présentant une anisotropie magnétique selon l'axe c.

Principaux résultats obtenus sur des couches minces de FePd

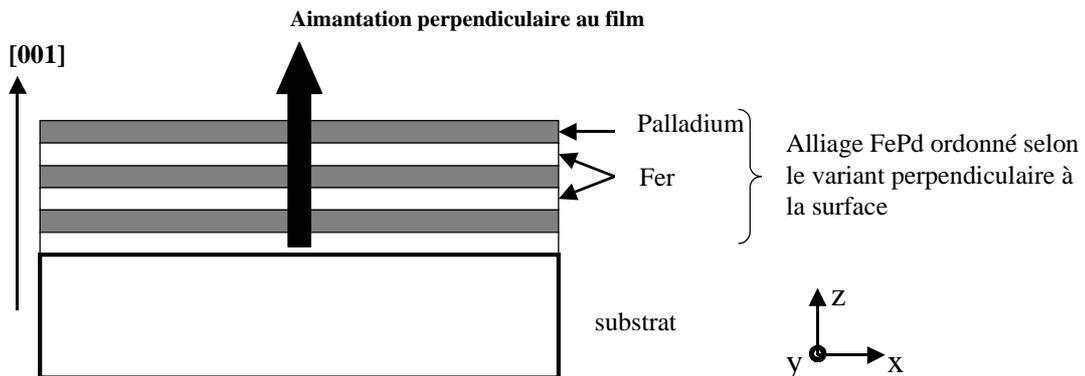


Figure 0.4: établissement d'une aimantation perpendiculaire au plan de la couche dans un alliage à mise en ordre.

On fera ici de brefs rappels concernant les résultats obtenus par Véronique Géhanno^{[8],[21],[22]} concernant des alliages FePd déposés sur la face (001) de substrats de MgO. L'obtention d'une aimantation perpendiculaire au plan de la couche mince passe par l'établissement de la structure ordonnée $L1_0$ avec le variant selon l'axe z, perpendiculaire au plan d'épitaxie (001) (fig. 0.4). Le lien entre propriétés magnétiques et mise en ordre au sein de l'alliage nous amène donc à étudier la mise en ordre de ces matériaux.

Les études réalisées par Véronique Géhanno ont montré que lors de l'Épitaxie par Jets Moléculaires du FePd, la mise en ordre dépendait de la température de croissance : les dépôts effectués à température ambiante ne font apparaître aucune mise en ordre, et un rapide recuit (15 mn) à 400°C n'induit pas de changements observables dans la structure de la couche. Par contre, les couches élaborées à 300°C présentent une mise en ordre presque totale selon le

variant z. Il a de plus été observé à la surface des alliages ordonnés la présence de marches de hauteur biatomique. Cette mise en ordre s'accompagne, lors de la croissance, d'un changement dans la période des oscillations du faisceau spéculaire en RHEED : la période correspond au dépôt de deux couches monoatomiques, au lieu d'une dans le cas de dépôts désordonnés. Ces observations suggèrent que les mécanismes de mise en ordre se produisent à la surface même de l'alliage, lors de la croissance.

Enfin, une mise en ordre partielle peut être obtenue à température ambiante en réalisant un dépôt alterné correspondant à un plan atomique de Fer puis un plan de Palladium et en répétant cette empilement qui correspond à l'un des variants de la structure $L1_0$. L'intérêt d'une telle technique d'élaboration est d'éviter le chauffage de l'échantillon, ce qui sera mis en évidence dans ce manuscrit. Cependant, la mise en ordre ainsi obtenue s'avère insuffisante pour développer une anisotropie perpendiculaire forte et induire une aimantation perpendiculaire au film.

L'importance du rôle joué par la surface lors de la croissance a été soulignée par de nombreux auteurs étudiant la mise en ordre d'alliages tels que $\text{CoPt}^{[28]}$ ou $\text{FePt}^{[7]}$, sans que jamais le mécanisme précis de mise en ordre ait été décrit. Il semble donc que les observations faites par Véronique Géhanno concernant la surface présentent un intérêt quant à la compréhension de la mise en ordre: il existe en effet de nombreuses études portant sur la structure d'équilibre de surfaces d'alliages^{[15][16]} métalliques, mais peu concernant l'effet de la surface sur la dynamique de mise en ordre pendant la croissance.

Comprendre les effets propres aux surfaces (ségrégation, diffusion,...) et aux films épitaxiés (relaxation des contraintes épitaxiales...) lors de la mise en ordre d'alliages recouvre des problèmes plus généraux que la formation d'une structure à anisotropie magnétique perpendiculaire. Les études menées par Véronique Géhanno ont donc été prolongées ici avec un double objectif : d'une part approfondir nos connaissances concernant la structure du FePd et ses conséquences magnétiques, et d'autre part comprendre les mécanismes propres à la mise en ordre d'alliages épitaxiés. L'analyse des propriétés magnétiques proprement dites a donc été laissée de côté pour se consacrer aux propriétés structurales qui les conditionnent.

Position du problème

Résumons les diverses questions que l'on peut soulever à la lecture des travaux antérieurs concernant la mise en ordre des films de FePd :

- Pourquoi la structure ordonnée $L1_0$ n'apparaît-elle de façon majoritaire qu'à partir d'une température de croissance de 300°C ? En effet, la phase d'équilibre prévue en dessous de 600°C est la phase ordonnée, or elle n'apparaît pas lors des croissances à 25°C .
- Pourquoi n'apparaît-il qu'un seul des trois variants possibles dans la structure $L1_0$?
- Quelle serait la différence entre une mise en ordre à 300°C pendant la croissance avec une mise en ordre après croissance. Il serait notamment intéressant d'étudier l'effet de recuits de couches minces afin de le comparer à une mise en ordre durant la croissance. Une autre

technique pouvant induire la mise en ordre $L1_0$ ex situ serait l'irradiation des couches minces.

On peut par ailleurs s'intéresser à l'influence des contraintes épitaxiales sur les propriétés magnétiques de l'alliage FePd. En outre, l'étude de la relaxation des contraintes épitaxiales et de ces conséquences sur la structure de l'alliage présente un intérêt fondamental : comprendre dans le détail les mécanismes d'apparition des défauts de relaxation et leur influence sur la croissance relève d'un problème plus général que l'étude couches minces magnétiques. Dans ce cadre, nous sommes amenés à nous interroger sur différentes questions :

- Quels sont les effets des contraintes épitaxiales sur la mise en ordre : des calculs effectués par M. Dynna et A. Marty^[19] montrent en effet que les contraintes épitaxiales en tension peuvent favoriser la mise en ordre selon un des trois variants. Il a de plus récemment été observé par Ichitsubo et coll.^[9] que l'on pouvait obtenir un monocristal de FePd ordonné $L1_0$ selon un seul variant, en recuisant celui-ci sous contrainte. La contrainte biaxiale due à la relation d'épitaxie de l'alliage pourrait donc expliquer la sélection d'un seul variant dans nos couches minces.
- Quelle peut être l'influence de la couche tampon sur les mécanismes de croissance, notamment sur la mise en ordre ? Des études menées sur des couches minces de FePd, déposées par pulvérisation^[2], ont déjà montré l'importance de la couche tampon vis-à-vis de la mise en ordre de l'alliage. Il serait intéressant de comprendre plus précisément l'influence de cette couche dans le cas de films épitaxiés, en comparant les propriétés de films réalisés avec et sans couche tampon.
- Quels types de défauts permettent la relaxation des contraintes épitaxiales ? Quelles sont leurs conséquences sur le magnétisme des films de FePd ?

Plan du mémoire

Deux aspects structuraux conditionnent fortement les propriétés magnétiques des films que nous élaborons : la densité et le type de défauts (par exemple associés à la relaxation des contraintes épitaxiales) influe sur la coercivité des couches tandis que la mise en ordre dans la structure $L1_0$ implique l'anisotropie magnétique.

Notre attention se portera donc sur ces deux aspects de la croissance de couches minces de FePd : la relaxation des contraintes épitaxiales et les défauts ainsi engendrés (chapitre 2) puis la mise en ordre de l'alliage en rapport avec les phénomènes de surface lors de la croissance (chapitre 3). Le chapitre suivant fera la synthèse entre ces deux volets en montrant l'influence réciproque de la relaxation et de la mise en ordre (chapitre 4). On s'intéressera dans la suite (chapitre 5) à la mise en ordre par recuit après croissance afin de dégager les phénomènes propres à une mise en ordre pendant la croissance de la couche. Enfin, la dernière partie (chapitre 6) sera consacrée à la mise en ordre de couches de FePd par irradiation, cette méthode présentant un intérêt technologique indéniable.

Références

- ^[1]Shoueng Sun, C.B. Murray, Dieter Weller, Liesl Folks, Andreas Moser, Science,(2000), vol 287, p1989
- ^[2]A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G.R. Harp, R.F.C. Farrow, R.F. Marks, R. Savoy, J.C. Scott, Phys. Rev. B 50 (1994) 3419
- ^[3]V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles, Y. Samson, Phys. Rev. B 55 (1997) 12 552
- ^[4] M. Maret, M.C. Cadeville, A. Herr, R. Poinso, E. Beaurepaire, S. Lefebvre, M. Bessière, J. Magn. Mater. 191 (1999) 61
- ^[5] V. Parasote, M.C. Cadeville, G. Garreau, E. Beaurepaire, J. Magn. Mater. 198-199 (1999) 375
- ^[6] V. Parasote, M.C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, W. Grange, in : « High-density magnetic recording and integrated magneto-optics: materials and devices. », Mater. Res. Soc, Warrendale, PA, USA; (1998), p325. Ed. : J. Bain, M. Levy, J. Lorenzo, T. Nolan, Y. Okamura, K. Rubin, B. Stasler, R. Wolfe.
- ^[7] R.F.C. Farrow, D. Weller, R.F. Marks, M.F. Toney, S. Horn, G.R. Harp, A. Cebollada, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1166
- ^[8]V. Gehanno, Y. Samson, A. Marty, B. Gilles, A. Chamberod, J. Magn. Mater. 172 (1997) 26
- ^[9]T. Ichitsubo, M. Nakamoto, K. Tanaka and M. Koiwa, Materials transactions, JIM, (1998),vol 39, n° 1, p 24.
- ^[10]E.A. Brandes and G.B. Brook, Smithells Metals Reference Book, 7th Ed., Butterworth-Heinemann (1997), p 12.
- ^[11] L.M. Magat, A.S. Yermolenko, G.V. Ivanova, G.M. Makorova, Y.A. Shur., Phys. Met. Metall, (1968),26,3,132.
- ^[12] B. Zhang, W. A. Soffa, Scripta Met. Mater,(1994),vol 30,6,683.
- ^[13] Osterloh I, P.M. Oppeneer, J. Sticht, J. Kübler, J.Phys. (1994), vol 6, 285.
- ^[14] Dieter Weller, Andreas Moser, Liesl Folks, Margaret E. Best, Wen Lee, F. Toney, M. Schwickert, Jan-Ulrich Thiele and Mary F. Doerner.
- ^[15]E. Le Goff, L. Barbier, S. Goapper, A. Loiseau, B. Salanon, Surf. Sci. 466 (2000) 73
- ^[16]Erwan Adam, PhD manuscript, Université Joseph Fourier, Grenoble (France), 1999.
- ^[17] H. Dosch, L. Mailänder, A. Lied, J. Peisl and R.L. Johnson, Phys. Rev. B (1991), 43, p 13172 .
- ^[18] C. Bourgognon, S. Tatarenko, J. Cibert, L. Carbonell, V. Etgens, M. Edrief, B. Gilles, A.marty and Y. Samson, A.P.L, (2000), 76,1455.
- ^[19] M. Dynna, A. Marty, B. Gilles, and G. Patrat, Acta. Mater 45,1 (1997), p257-272
- ^[20]B. Gilles, F.F. Xu, D. Halley, A. Marty, Y. Samson, G. Patrat, Mater. Res. Soc. Proc., Vol. 615 (in press)
- ^[21] V. Gehanno, Thèse-Institut National Polytechnique de Grenoble (1997)
- ^[22] V. Gehanno, R. Hoffmann, Y. Samson, A. Marty, S. Auffret, Eur. Phys. J. B , (1999), vol 10, n° 3, p 457.
- ^[23] Y. Samson, A. Marty, V. Gehanno, R. Hoffmann, B. Gilles, J.Appl. Phys., (1999), vol 85, n° 8, p 4604.

[24] G. Van Der Laan, E. Duzdik, S.P. Collins, SS. Dhesi, HA. Durr, M. Belakhovsky, K. Chesnel, A. Marty, Y. Samson, B. Gilles, *Physica B*, (2000), vol 283, n° 1-3, p 171

[25] M. Viret, Y. Samson, P. Warin, A. Marty, E. Ott, E. Sondergard, O. Klein, C. Fermon, *PRL* (2000), vol 85, n° 18, p 3962.

[26] J.P. Attané, Y. Samson, A. Marty, D. Halley, *Appl. Phys. Lett.***79**, 794 (2001)

[27] O. Klein, Y. Samson, A. Marty, S. Guillous, M. Viret, C. Fermon, H. Alloul, *J. Appl. Phys.*, (2001), vol 89, n° 11, p 6781.

[28] V. Parasote, Thèse-Université Louis Pasteur (1998)

Chapitre 1

Techniques d'élaboration et Techniques d'analyse

Chapitre 1: Techniques d'élaboration et techniques d'analyse 11

1. Elaboration des couches minces.....	11
1.1. Présentation du bâti d'épitaxie	11
1.2. Technique de croissance	12
2. Techniques d'analyses par spectroscopie.....	15
2.1. Spectroscopie d'électrons Auger	15
Principe.....	15
Analyse quantitative	16
2.2. Etude par effet Mössbauer	16
Principe.....	16
Exploitation : environnement local du ⁵⁷ Fe.....	17
2.3. Imagerie EELS.....	19
Références du chapitre 1	21

Chapitre 1

Techniques d'élaboration et Techniques d'analyse

1. Elaboration des couches minces

Les couches minces d'alliages que nous étudions sont réalisées par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM).

1.1. Présentation du bâti d'épitaxie

Le bâti d'épitaxie comporte une chambre d'introduction, une chambre d'évaporation et enfin un microscope AFM-STM. Deux autres chambres (chambre d'analyse, et chambre de préparation) sont elles aussi connectées au reste du bâti. L'ultravide (de l'ordre de 10^{-10} Torr) est assuré au moyen de pompes turbo-moléculaires, de pompes ioniques et de sublimateurs de Titane. De plus, une circulation d'azote liquide permet, lors des dépôts, de refroidir les parois afin de piéger les atomes métalliques évaporés et les molécules du vide résiduel.

La chambre d'évaporation comporte deux évaporateurs à bombardement électronique, chacun contenant 4 sources métalliques différentes. De plus, une cellule à effusion peut être utilisée afin de déposer du ^{57}Fe pur en petites quantités. Des caches obturent l'entrée des canons et de la cellule de façon à maîtriser les temps de dépôt sur l'échantillon. Des balances à quartz permettent de réguler les flux d'évaporation. Enfin, un cache motorisé peut se déplacer devant l'échantillon pendant la croissance, de façon à obtenir des échantillons dont l'épaisseur varie continûment (échantillon en "coin" d'épaisseur). Le cache est situé très près de la surface de l'échantillon (un millimètre environ) pour éviter les effets de pénombres par rapport aux différentes sources. Le porte-échantillon est muni d'un filament permettant d'effectuer un chauffage des échantillons jusqu'à 600°C lors de la croissance.

La chambre d'évaporation est équipée d'un canon RHEED (diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante) travaillant à une énergie d'accélération de (30 keV). Le diagramme de diffraction obtenu est recueilli sur un écran fluorescent puis enregistré au moyen d'une caméra.

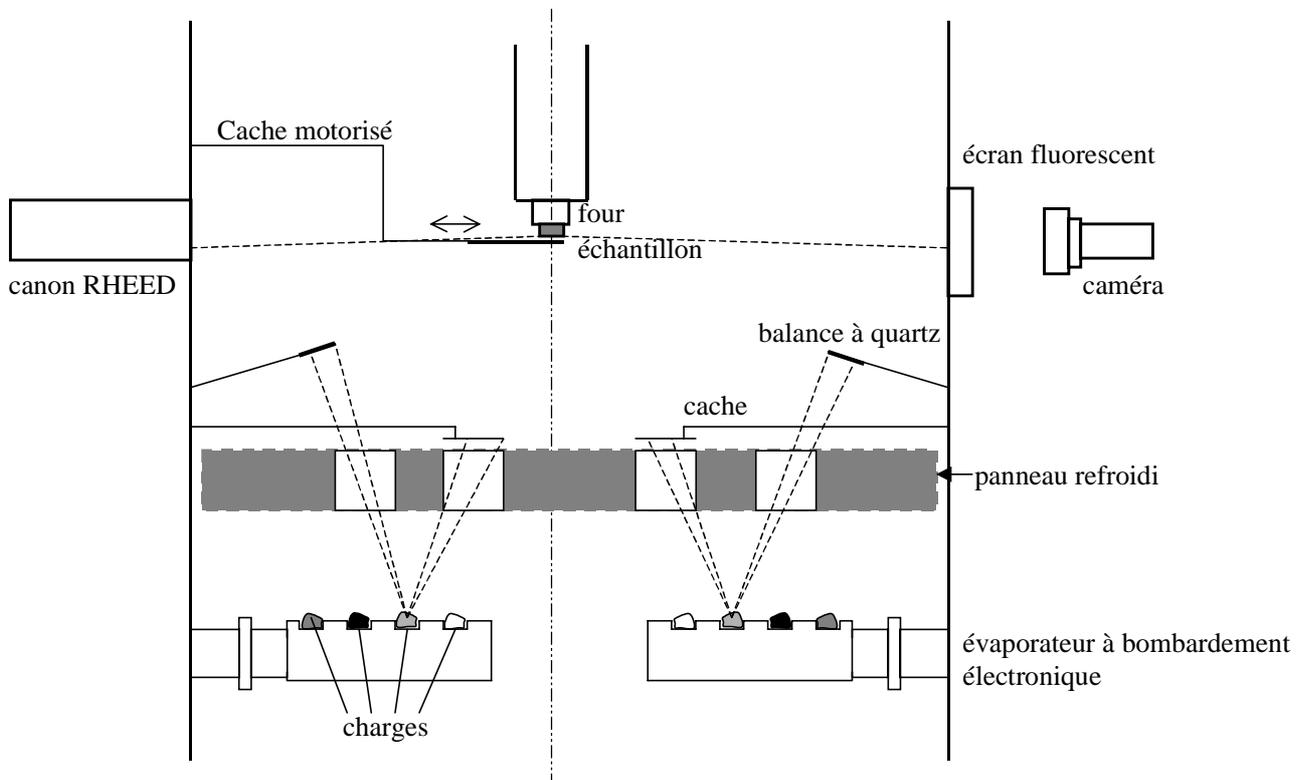


Figure 1.1: schéma du bâti d'Épitaxie par Jets Moléculaires.

1.2. Technique de croissance

La procédure suivie lors de la croissance reprend celle utilisée par Véronique Géhanno^[2] et Grégory Abadias^[1]. Nous rappelons ici les principales étapes.

- nettoyage des surfaces

Tous les échantillons ont été réalisés sur la face (001) de substrats de MgO. Il s'agit de substrats polis, monocristallins, fournis par Sumitomo. Ils sont préalablement dégraissés dans un bain de trichloréthylène, puis rincés dans un bain d'acétone et enfin de méthanol. Une fois séchés à l'azote sec, ils sont collés par de l'Indium sur leur support, puis introduits dans la première chambre. Là, ils subissent un chauffage par paliers pendant 4h30 de façon à faire désorber les radicaux -OH, le Carbone puis les radicaux chlorés.

- croissance d'une couche tampon

Le plus souvent une couche tampon est déposée à température ambiante sur cette surface avant le dépôt de FePd. Dans ce cas on procède à la croissance d'une mince couche (30 Å) de Chrome qui permet une meilleure nucléation de la couche de Palladium. La maille du Chrome est cubique centrée, tournée de 45° par rapport à celle cubique face centrée du MgO : la relation d'épitaxie observée en RHEED est la suivante^[1]: Cr[100] (001) // MgO [110] (001). La croissance est tridimensionnelle en début de dépôt.

Dans le plan de croissance, la maille relaxée du Chrome serait de 4.04 Å. Cette couche adapte donc une partie du désaccord de maille entre le MgO (a=4.21 Å) et le Palladium (a=3.89Å). Le dépôt de Palladium (c.f.c) est réalisé à température ambiante à une vitesse de 2 Å/seconde. L'épaisseur déposée est de l'ordre de 60 nm. Le diagramme RHEED traduit la relation d'épitaxie Pd[100](001) // Cr [110] (001). Un recuit à 350°C pendant 15 minutes permet de lisser la surface de Palladium, ce qui se traduit par un affinement des tiges de diffraction^{[1],[2]}.

On procède de même dans le cas de la croissance d'une couche tampon de Platine. Celle-ci est recuite à 450°C.

- calibration des flux d'évaporation

Lorsque l'incidence du faisceau RHEED sur la surface est suffisamment faible, on observe, outre les tiges de diffraction, le faisceau spéculaire. Il est nécessaire pour cela que la surface de l'échantillon soit très lisse. L'intensité du faisceau réfléchi est en effet très sensible à la densité de marches atomiques à la surface du film. C'est pourquoi il faut recuire la couche tampon de Palladium, qui, déposée à température ambiante est initialement rugueuse : au fur et à mesure que sa surface se lisse et que les tiges de diffraction s'affinent, on voit apparaître le faisceau spéculaire.

Lors d'une croissance plan par plan, l'intensité du faisceau spéculaire oscille en fonction de la complétude des couches atomiques déposées : une couche atomique pleine correspond à la densité minimum de marches atomiques, tandis qu'une demie couche correspond à la plus forte densité de marches. L'intensité oscille donc avec une période égale au temps de remplissage d'une couche^[3-5].

Cela nous permet d'effectuer une calibration des flux d'évaporation : on réalise à température ambiante, sur un échantillon sacrifié, un dépôt de Palladium pur puis d'alliage FePd. En mesurant les périodes d'oscillation, on mesure les vitesses de dépôts. Ceci permet d'établir les consignes de régulation des balances à quartz.

- croissance de l'alliage FePd

Les dépôts sont, le plus souvent, réalisés par évaporation simultanée des sources de Fe et de Palladium, que ce soit sur la couche tampon ou directement sur MgO. De la calibration dépend la stoechiométrie de l'alliage : il faut des flux de Fer et de Palladium égaux pour parvenir à l'alliage équiatomique visé Fe₅₀Pd₅₀. La vitesse de dépôt est de 0.17 Å/s. L'épaisseur de couche déposée varie de quelques Angströms à 100 nm. Le chauffage lors de la croissance est réalisé au moyen du four monté sur le porte échantillon : un étalonnage de la température au niveau de l'échantillon en fonction du courant dans le filament nous permet de connaître la température lors de la croissance.

Le suivi du diagramme RHEED lors de la croissance sur couche tampon montre^[2] une épitaxie cube sur cube : FePd[100](001) // Pd [100] (001). Les taches de diffraction conservent leur aspect en tiges : la surface demeure lisse ; la croissance se fait selon un mode couche par couche. On observe encore la tache spéculaire en début de croissance.

Elle n'apparaît pas dans le cas de dépôts à même le MgO ce qui traduit une surface plus rugueuse. Les tiges de diffraction disparaissent d'ailleurs dans les premiers moments de la croissance pour laisser apparaître un diagramme caractéristique d'une croissance à trois dimensions. Il s'agit probablement d'un problème de mouillage du FePd sur le MgO qui conduit à la formation d'îlots de nucléation. Les tiges de diffraction réapparaissent ensuite, mais moins fines que lors de dépôts sur couche tampon.

Les échantillons destinés à être observés par STM sont transférés dans la chambre dédiée après s'être thermalisés à température ambiante. Le microscope à champ proche de marque Omicron peut fonctionner en mode AFM (Atomic Force Microscopy) ou STM (Scanning Tunnelling Microscopy) à température ambiante.

Les échantillons sont encapsulés sous 2 nanomètres de Palladium avant leur sortie du bâti, de façon à les protéger de l'oxydation à l'air pendant les analyses ex situ.

Remarque : préparation des lames minces destinées aux études MET.

Pour les observations en vues planes, l'échantillon est d'abord aminci mécaniquement par polissages successifs jusqu'à 60µm d'épaisseur environ. L'échantillon est ensuite collé sur une rondelle métallique et introduit dans un appareil PIPS de marque Gatan. Une attaque par des ions Argon d'énergie 3keV permet alors de perforer la lame mince. Les sections transverses sont réalisées de façon similaire: on colle initialement deux morceaux d'échantillon face-à-face (cf. figure 1.1b), puis on découpe selon la section souhaitée une fine lame (moins de 1 mm d'épaisseur) de l'échantillon. Le polissage et l'attaque ionique sont ensuite identiques à ce qui a été décrit, mais avec un taux d'échec plus élevé (dû au décollement des deux lames).

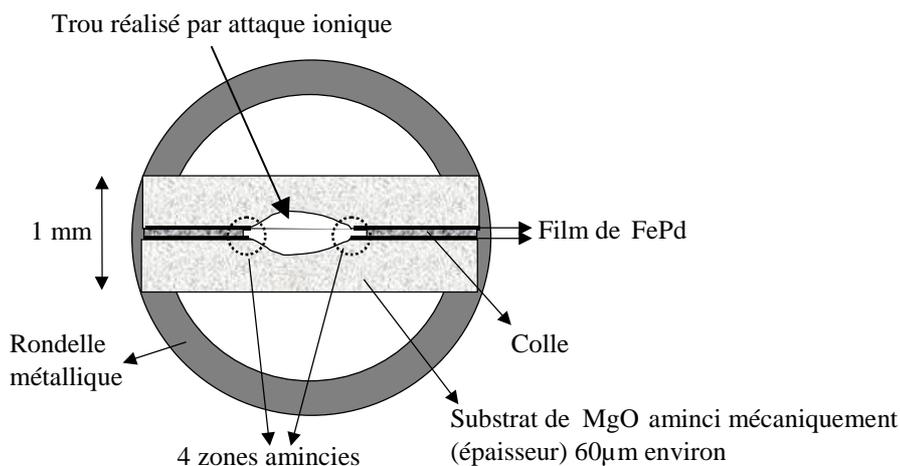


Figure 1.1b : réalisation d'une lame mince pour une section transverse

Les observations de microscopie électronique en transmission sont pratiquées grâce à un microscope 4000EX de marque Jeol. La tension d'accélération des électrons est de 400kV. Le coefficient de sphéricité est égal à $C_s=1.05\text{mm}$, la résolution ponctuelle est de 0.165 nm..

2. Techniques d'analyses par spectroscopie

On présentera ici brièvement les techniques d'analyses utilisées, et plus particulièrement les techniques de spectroscopie : électrons Auger, spectroscopie Mössbauer et imagerie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Le but est de rappeler le principe de ces mesures et d'introduire les notations utilisées dans les chapitres suivants.

2.1.Spectroscopie d'électrons Auger

Principe

Lorsqu'un électron est éjecté d'un atome, il laisse l'ion dans un état excité. La désexcitation peut se faire par fluorescence (émission d'un photon emportant l'énergie nécessaire au retour à l'état fondamental) ou par émission d'un électron secondaire, appelé électron Auger. C'est ce dernier mécanisme qui nous intéresse : il s'agit d'un processus d'émission d'électrons secondaires mettant en jeu trois niveaux d'énergie d'un atome.

La première ionisation se traduit par une lacune dans une couche K. Un électron d'une couche supérieure L peut alors occuper ce trou. L'énergie E_L-E_K est disponible pour éjecter un électron d'une couche supérieure M, avec une énergie cinétique égale à $E_L-E_K-E_M$. On voit que cette énergie cinétique est indépendante de l'énergie à laquelle s'effectue la première ionisation, et ne dépend que d'une différence de niveaux énergétique de l'atome. Ainsi, le spectre des électrons émis porte la signature de l'atome.

L'analyse Auger est effectuée in situ dans la chambre de dépôt. L'énergie des électrons primaires est de 3 ou 5 keV. Si la valeur de celle-ci ne modifie pas l'énergie des électrons Auger, elle modifie cependant la section efficace d'ionisation et donc l'allure des spectres obtenus.

Les électrons émis doivent pouvoir s'échapper vers la surface pour être détectés. Or le libre parcours moyen de ces électrons secondaires est de l'ordre de quelques couches atomiques. Il s'en suit qu'on ne recueille que les électrons issus d'une couche très proche de la surface. La profondeur d'échappement λ_e varie avec l'énergie de l'électron considérée, selon des valeurs répertoriées^[6].

L'analyse des électrons Auger émis est réalisée au moyen de cylindres défecteurs (analyseur CMA) qui sélectionnent les électrons en fonction de leur énergie E. L'application d'une rampe de tension permet de balayer le spectre en énergie de ces électrons Auger. L'acquisition du signal est réalisée de façon synchrone : la rampe de tension est modulée par un signal sinusoïdal dont on extrait la valeur dérivée du signal dN/dE .

Analyse quantitative

Le spectre obtenu est envisagé comme une combinaison linéaire des spectres des éléments purs. Pour cela il est nécessaire d'avoir des zones de références sur lesquelles on dépose une forte épaisseur de chacun des éléments. Les spectres obtenus sur ces zones sont considérés comme ceux des éléments purs. Les effets chimiques peuvent induire des modifications des liaisons électroniques, ce qui a pour conséquence un déplacement et une modification de la forme des pics Auger. Lors de l'ajustement des spectres, on autorise un léger déplacement des pics par rapport à leur valeur de référence, mais leur forme reste inchangée.

2.2. Etude par effet Mössbauer

Principe de l'effet.

L'effet Mössbauer est un effet d'absorption résonnante, sans recul, d'un photon γ par le noyau d'un atome de ^{57}Fe . Dans une description non quantique, le photon incident, porteur d'une quantité de mouvement, implique un recul du noyau de Fer qui l'absorbe. Cependant, un calcul quantique montre qu'il existe une fraction des atomes de ^{57}Fe pour lesquels c'est l'ensemble du cristal qui recule. Or la masse de celui-ci peut être considérée comme infinie, ce qui entraîne que la vitesse de recul est nulle. Ainsi donc, l'énergie du photon incident, dans le référentiel du noyau de Fer est la même que celle du photon dans le référentiel du laboratoire. Elle doit donc être égale à la différence entre les niveaux d'énergie du noyau pour qu'il y ait absorption résonnante. La mesure de ces niveaux d'énergie est très précise, vue qu'elle ne dépend pas de l'énergie de recul sur laquelle l'incertitude est élevée. La source de photons est du ^{57}Co qui se désintègre en ^{57}Fe , via un niveau excité de celui-ci. La désexcitation se fait par émission d'un photon γ ($E_\gamma=14.4\text{keV}$), qui pourra à son tour être absorbé par un noyau de ^{57}Fe dans son état fondamental.

L'intérêt de l'effet Mössbauer réside dans la sensibilité des niveaux d'énergie des noyaux de ^{57}Fe en fonction de l'environnement de l'atome. Les champs électriques et magnétiques dans le matériau impliquent en effet un déplacement des niveaux énergétiques du noyau. L'énergie du photon γ nécessaire à une absorption résonnante varie donc avec l'environnement du noyau absorbant. Pour cela, on module l'énergie des photons γ par effet Doppler. En imposant une translation de la source de ^{57}Co , à de faibles vitesses (de l'ordre de grandeur de 0.01 cm/s), on décale l'énergie apparente du photon γ ($\Delta E_{\text{Doppler}}$ est de l'ordre de grandeur de 5.10^{-9} eV). Modifier la vitesse de la source permet d'effectuer un balayage en énergie, et de faire résonner des noyaux de Fer d'environnements différents.

Vu l'épaisseur des substrats utilisés, on ne peut détecter les photons γ transmis. On recueille donc les électrons Auger émis par les noyaux de ^{57}Fe . En effet, la désexcitation des noyaux qui ont absorbé un photon γ se fait majoritairement par émission d'un électron des couches K, suivie par l'émission d'électrons Auger. Ceux-ci ont un libre parcours moyen de l'ordre de grandeur de 100nm . Il est donc possible de détecter ces électrons pourvu que l'épaisseur de la couche à étudier soit inférieure à 100 nm , ce qui est toujours le cas pour les couches que nous étudions. Le signal ainsi obtenu est donc proportionnel au nombre d'atomes de ^{57}Fe qui peuvent effectuer une absorption résonnante pour une énergie donnée. Dans la pratique le spectre d'électrons est donné en fonction de la vitesse de déplacement de la source.

Seul le ^{57}Fe participe au signal, or à l'état naturel on trouve seulement 2% de cet isotope dans le Fer. On utilise donc une cellule de ^{57}Fe pur à 95% lors des dépôts destinés à une étude Mössbauer. Ceci permet d'accroître l'intensité du signal Mössbauer d'un facteur 50.

Exploitation : environnement local du ^{57}Fe

L'effet Mössbauer permet d'accéder à une information sur l'environnement local des atomes de ^{57}Fe dans l'échantillon. On suppose de plus qu'il n'y a pas de différences chimiques entre le ^{57}Fe et le ^{56}Fe dans le cristal, c'est donc un renseignement sur les positions des atomes de Fer en général que l'on obtient.

Les niveaux nucléaires du ^{57}Fe sont perturbés par les électrons du cristal : c'est ce que l'on appelle les « interactions hyperfines ». L'énergie d'interaction peut s'écrire comme la somme de produits de termes électroniques et de termes nucléaires :

- Déplacement isomérique : (densité d'électrons au noyau) * (rayon nucléaire)

Ce terme décale l'énergie de tous les niveaux mais ne change pas la forme du spectre (fig. 1.2)

- Éclatement quadrupolaire : (gradient de champ électrique) * (moment quadrupolaire du noyau)

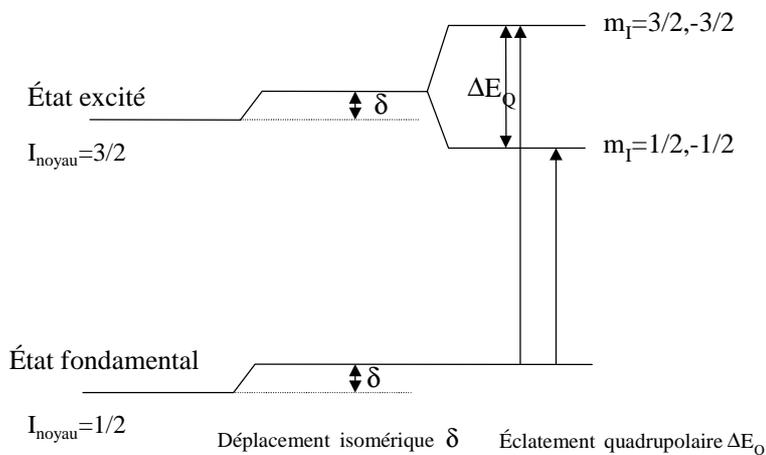


Figure 1.2 : levées de dégénérescence des états de moment cinétique $I=3/2$ et $I=1/2$ du noyau de ^{57}Fe : ces modifications des niveaux d'énergie sont dues à la densité électronique au niveau du noyau et au gradient de champ électrique.

Le moment quadrupolaire Q du noyau est non nul dans l'état excité, il y a donc une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des états excités, ce qui fait apparaître deux pics d'absorption dans le spectre. L'amplitude de la levée de dégénérescence ΔE_Q dépend du gradient de champ électrique (fig. 1.2)

- Champ magnétique hyperfin : (champ magnétique hyperfin) * (moment magnétique dipolaire du noyau)

Il y a là encore une levée de dégénérescence : 6 transitions sont possibles qui donnent donc 6 pics d'absorptions. L'amplitude de la levée de dégénérescence est proportionnelle à H_{hf} , champ magnétique hyperfin. Les rapports entres pics dépendent de l'orientation relative α entre l'aimantation et la direction du photon γ incident.

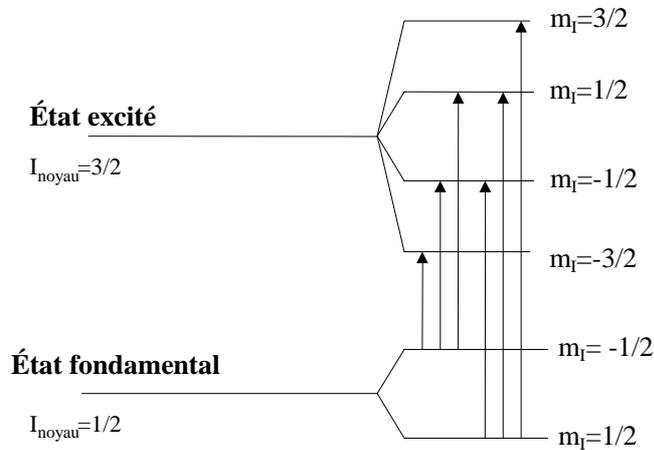


Figure 1.3 : levées de dégénérescence des états de moment cinétique $I=3/2$ et $I=1/2$ du noyau de ^{57}Fe : ces modifications des niveaux d'énergie sont dues au champ hyperfin H_{hf} .

Un spectre doit donc être interprété comme la juxtaposition de spectres élémentaires, dus aux différentes levées de dégénérescence. La présence de différents sites de fer nous amène à introduire une distribution de champs hyperfins, de gradient de champ et de déplacement isomérique et à les ajuster pour retrouver le spectre expérimental. Pour cela il est nécessaire de calculer l'angle α entre l'aimantation et le photon γ incident, ce qui est fait en fonction de l'intensité relative des 6 raies dues au champ hyperfin.

Dans le cas de l'alliage FePd, on peut s'attendre à avoir 4 composantes principales sur lesquelles décomposer les spectres :

- Le FePd ordonné, tétragonal : il doit présenter un gradient de champ électrique le long de l'axe quaternaire. L'atome de Fer dans une zone ordonné porte donc comme signature un éclatement quadrupolaire dans le spectre Mössbauer. Si l'aimantation est perpendiculaire au plan de la couche, la forme du spectre dû à ces noyau de Fer est caractéristique (certaines raies du sextuplet sont éteintes)
- Les atomes de Fer dans une zone ordonnée qui correspond à une paroi magnétique : ils présentent un spectre correspondant à une aimantation isotrope.
- Les atomes de Fer dans des zones désordonnées, avec une aimantation perpendiculaire au plan de la couche.
- Les atomes de Fer dans les zones désordonnées qui sont des parois magnétiques, donc présentant une aimantation isotrope.

L'intensité relative des composantes permet de remonter quantitativement à la répartition des atomes de Fer sur les différents sites.

Une dernière information nous est apportée par la valeur du champ hyperfin : celle-ci peut être reliée au nombre de premiers voisins Fer pour un atome. D'après Gros et coll.^[7] la valeur du champ hyperfin dans une structure FeNi L1₀ similaire à celle du FePd, s'écrit : $B_{hf} = B_{hf, isotrope} + h_d$ où h_d est le champ dipolaire dû à la tétragonalisation de la maille ordonnée. $B_{hf, isotrope}$ est la valeur du champ hyperfin dans une zone d'aimantation isotrope. Cette valeur est obtenue en considérant le signal provenant des zones qui constituent des parois magnétiques. Par ailleurs la valeur de $B_{hf, isotrope}$ vérifie la formule suivante : $B_{hf, isotrope} = 21 + 1.6N$ (en Teslas)^[2] où N est le nombre de premiers voisins Fer pour l'atome considéré.

2.3. Imagerie EELS

La spectroscopie de pertes d'énergie (en anglais EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) permet d'étudier la nature chimique des atomes dans une lame mince. L'idée est d'utiliser les électrons qui sont diffusés de façon inélastique par le matériau étudié. Les atomes de chaque élément présentent des énergies d'absorptions caractéristiques de leur structure électronique : le spectre en énergie des électrons transmis présente donc des pics correspondant aux seuils des différents éléments de la lame mince. En prenant comme référence l'énergie des électrons transmis de façon élastique, on mesure la perte d'énergie ΔE pour chaque pic. Ceux-ci étant tabulés, on remonte à la nature chimique des atomes diffuseurs. Il est alors possible de reconstituer une image avec des électrons filtrés en énergie, ce qui permet d'établir une cartographie chimique de la lame mince.

Ces analyses sont réalisées à Grenoble au moyen d'un microscope électronique Jeol 3010 avec une tension d'accélération de 300kV. On travaille uniquement sur le faisceau transmis en éliminant les taches de diffraction au moyen d'un diaphragme. Puis, grâce à un analyseur GIF (Gatan Image Filter), qui constitue un spectromètre magnétique sous la colonne du microscope, les électrons sont dispersés en fonction de leur perte d'énergie (fig. 1.4). Il est alors possible de visualiser le spectre en énergie.

La particularité de la technique GIF consiste à reconstituer une image à partir d'électrons sélectionnés en énergie à la sortie de l'analyseur. On sélectionne par une fente de largeur variable une fenêtre en énergie, de l'ordre de 15 eV, puis, avec ces électrons seuls, on reforme l'image sur une caméra CCD. Pour obtenir une information quantitative quant à un élément chimique, il est nécessaire de réaliser une image en prenant une fenêtre centrée sur le pic caractéristique de l'élément, ainsi que deux images décalées par rapport au pic, afin de retirer le fond continu important sous les pics.

Il est par ailleurs nécessaire de tenir compte des variations d'épaisseur de la lame mince : une image réalisée avec les électrons diffusés élastiquement permet d'évaluer l'épaisseur t en chaque point en supposant une atténuation de l'intensité selon $I = I_0 \cdot \exp(-t/\Lambda)$ où Λ est le libre parcours moyen des électrons et t l'épaisseur de la lame en chaque point.

Il est ainsi possible d'obtenir des cartes d'intensité proportionnelle à la concentration en Fer ou en Palladium dans nos alliages. La résolution latérale est supérieure à 2 nanomètres.

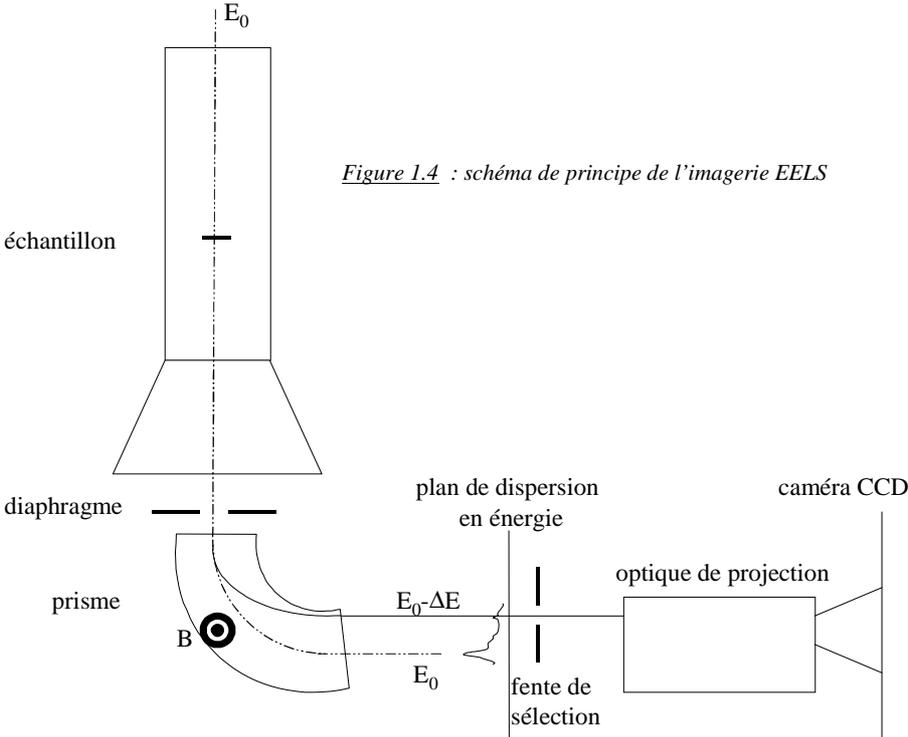


Figure 1.4 : schéma de principe de l'imagerie EELS

Références du chapitre 1

- [1] Grégory Abadias, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.(1998)
- [2] Véronique Géhanno, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.(1997)
- [3] B.A. Joyce, P.J. Dobson, J.H. Neave and K. Woodbridge, Surface Science, (1986), 168, p423.
- [4] Shaun Clarke and Dimitri D. Vvendensky, JAP, (1988), 63,7, p 2272.
- [5] T. Sakamoto, T. Kawamura, G. Hashiguchi, APL, (1986), 48, 23, p 1612.
- [6] D.Briffg et M.P. Seah, practical surface analysis, John Wiley & Sons, Chichester, (1988)
- [7] Y. Gros et J. Paulevé, Le journal de Physique, (1970) , Tome 31, p459.

Chapitre 2

Relaxation des contraintes épitaxiales

Chapitre 2: relaxation des contraintes épitaxiales21

1. Mécanismes généraux de relaxation	23
1.1. Nucléation et propagation de dislocations	23
1.2. Epaisseur critique.....	25
2. Relaxation du FePd sur substrat de MgO.....	26
2.1. Alliage désordonné	26
2.2. Alliage ordonné	31
2.3. Alliage présentant un ordre intermédiaire	33
3. Relaxation du FePd sur une couche tampon de Pd.....	34
3.1. Relaxation de la couche tampon de Palladium	34
3.2. Comparaison des mesures de relaxation in situ entre alliage ordonné et désordonné	38
3.3. relaxation des alliages ordonnés	40
3.3.1. Mesure du paramètre de maille par diffraction de rayons X.....	40
3.3.2. Observations en microscopie électronique	41
3.3.3. modélisation élastique et observation en champ proche des micromacles	43
3.3.4. Analyse d'images et évaluation de la relaxation.....	46
3.3.5. Modèle élastique de la répulsion entre cœurs de dislocations	52
3.4. relaxation des alliages désordonnés ou peu ordonnés.	53
4. Conclusions globales sur la relaxation	56
5. Conséquences sur les propriétés magnétiques.....	57
6. Annexe 1: calcul des forces de répulsion entre cœurs de dislocations.....	59
Références du chapitre 2	63

Chapitre 2

Relaxation des contraintes épitaxiales

1. Mécanismes généraux de relaxation

On rappellera ici brièvement certains mécanismes de relaxation des contraintes épitaxiales, et l'on définira les notations qui interviennent dans la suite de ce travail.

1.1. Nucléation et propagation de dislocations

Le désaccord de maille entre une couche épitaxiée et son substrat induit des contraintes élastiques qui sont, le plus souvent, relaxées par l'introduction de dislocations. Celles-ci permettent à la couche épitaxiée de retrouver le paramètre de maille a_{vol} qu'elle aurait dans sa phase naturelle de volume. L'apparition de ces dislocations se traduit par une perte de cohérence cristalline au niveau de l'interface entre le substrat et la couche épitaxiée.

Tous les cas que nous étudierons par la suite concernent une contrainte épitaxiale en tension: les dislocations doivent, dans ces conditions, faire apparaître des plans atomiques supplémentaires dans la couche épitaxiée. Pour chaque dislocation, seule la composante coin de son vecteur de Burgers projetée dans le plan de la couche (b_{para}^{coin}) contribue à la relaxation. Lorsque la relaxation est assurée par un réseau régulier de dislocations, l'espacement d entre celles-ci, nécessaire à une relaxation totale est de : $d = \frac{b_{para}^{coin}}{f}$ où f est le désaccord de maille :

$$f = \frac{a_{substrat} - a_{vol}}{a_{substrat}}$$

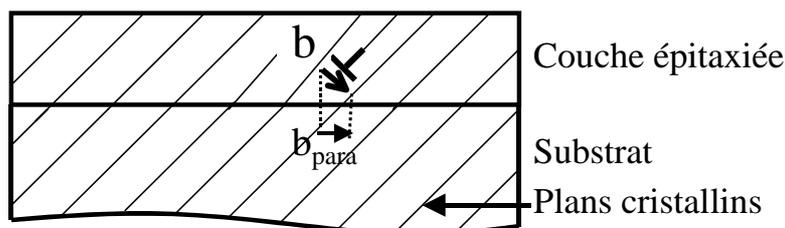


Figure 2.1: exemple d'une dislocation coin observée le long de la ligne de dislocation. Le vecteur de Burgers se décompose en b_{para} et b_{perp} , parallèlement et perpendiculairement à la surface.

Nucléations des dislocations

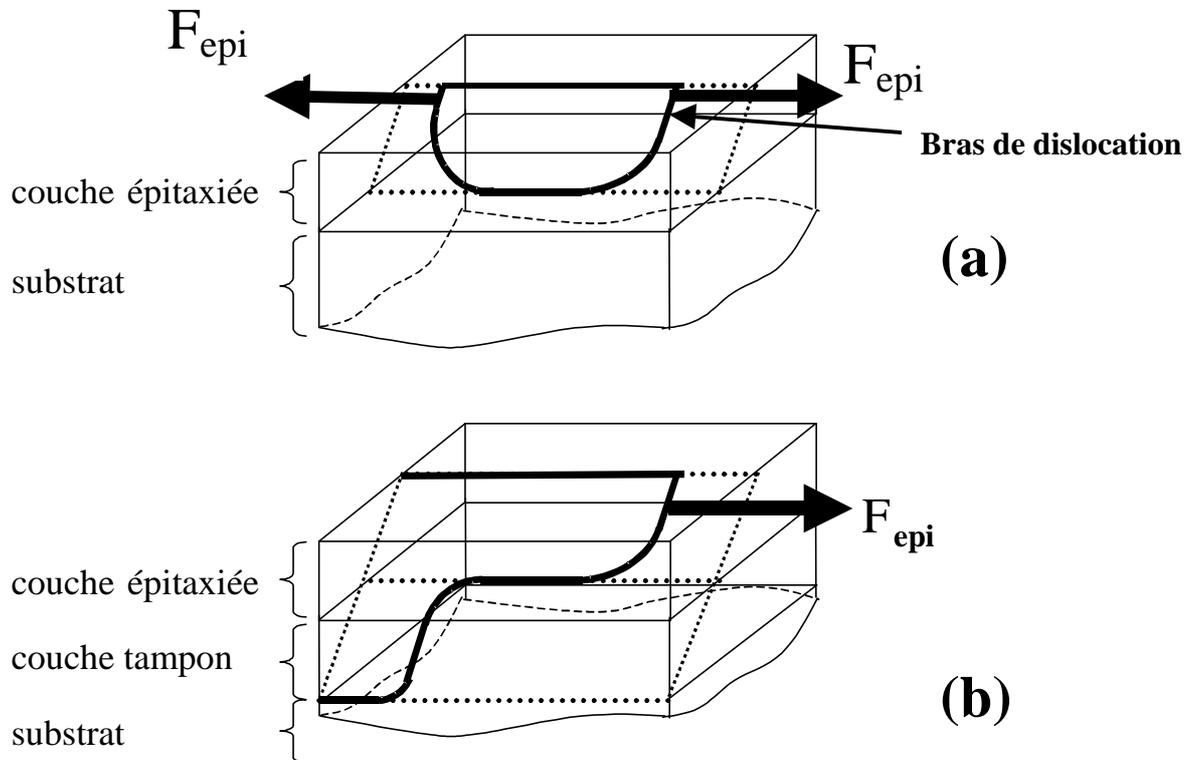


Figure 2.2: (a) nucléation d'une demie boucle de dislocation à la surface; (b) allongement d'une ligne de dislocation émergent de la couche tampon. F_{epi} est la force due aux contraintes épitaxiales, appliquée aux bras de dislocations.

La création des dislocations peut se produire par des mécanismes de multiplication semblables aux sources de Frank et Read, par nucléation sur des défauts du substrat, ou par nucléation de demies boucles de dislocations en surface (fig. 2.2a)

La propagation de dislocations peut aussi se produire par allongement^[1] de dislocations déjà présentes dans la couche tampon: ceci ne nécessite pas la nucléation de nouvelles dislocations. Ces dislocations (en anglais 'threading dislocations') ont par exemple pour origine la relaxation de la couche tampon entre le substrat et la couche épitaxiée. Une partie de la ligne de dislocation est enterrée à l'interface entre la couche tampon et le substrat, tandis que les bras émergents prolongent la dislocation jusqu'à la surface. Ces bras de dislocations traversent la couche épitaxiée. Du fait des contraintes épitaxiales, ils sont soumis à des forces qui tendent à faire se propager la dislocation le long de l'interface (fig. 2.2b) entre la couche épitaxiée et la couche tampon. Ainsi la dislocation accomode une partie du désaccord de maille entre la couche épitaxiée et la couche tampon.

Glissement des dislocations

L'avancée des lignes de dislocations peut se faire par montée^[11], ce qui implique un déplacement de matière, ou par glissement sur un plan cristallin déterminé. Les mécanismes de montée apparaissent à des températures élevées ; il n'intervient donc pas dans les cas de relaxation que nous étudierons ici. Le plan de glissement d'une dislocation est le plan contenant son vecteur de Burgers et la ligne de dislocation. Il s'agit en général des plans denses du cristal (plans {111} dans le cas des métaux et alliages c.f.c que nous étudions).

Les dislocations attendues dans le FePd sont de type $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$, si on se réfère aux observations réalisées sur l'alliage massif^[7]. Ce sont les dislocations parfaites qui possèdent le plus petit vecteur de Burgers dans un système cubique face centré. La partie de la ligne de dislocation qui relaxe la contrainte est dans le plan de la couche. Si la dislocation $\frac{1}{2}[101]$ possède une composante du vecteur de Burgers perpendiculaire à la surface du film, son plan de glissement peut être un des plans {111}. Elles peuvent alors glisser sur un plan dense {111} depuis la surface libre jusqu'à l'interface. La ligne de dislocation se trouve alors à l'intersection d'un plan {111} et du plan (001) de la couche: elle est attendue selon $\langle 110 \rangle$. Il s'agit dans ce cas de dislocations mixtes coin-vis.

Considérons maintenant des dislocations $\frac{1}{2}[110]$, qui ne possèdent pas de composante de leur vecteur de Burgers perpendiculaire au plan de la couche. Si leur plan de glissement est un plan dense {111}, il s'agit de dislocations purement vis. Ces dislocations peuvent glisser depuis la surface sur un plan dense {111}, mais elles ne contribuent en rien à la relaxation des contraintes puisque leur composante coin est nulle. Il n'existe pas de force motrice pour les faire se propager. Si ces dislocations ne sont pas purement vis, elles ne peuvent avoir pour plan de glissement {111}. En effet, la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers sont inclus dans le plan (001) et ne sont pas colinéaires entre eux, puisque la composante coin de la dislocation est non nulle. Le plan de glissement est donc (001) : ces dislocations ne peuvent glisser depuis la surface jusqu'à l'interface avec le substrat. On parle alors de dislocations non glissiles.

1.2. Epaisseur critique

La propagation des dislocations a pour moteur les contraintes épitaxiales mais elle sont contrebalancées par l'énergie associée aux dislocations (tension de ligne). Celle-ci s'oppose à l'allongement des dislocations émergentes tant que l'épaisseur de la couche épitaxiée déposée est inférieure à une certaine épaisseur dite critique. En dessous de cette épaisseur critique, la couche reste cohérente, avec un paramètre de maille égal à celui de son substrat. Passée cette épaisseur, le mécanisme d'allongement des lignes de dislocations permet la relaxation des contraintes épitaxiales, et le paramètre de maille de la couche se rapproche de sa valeur à l'état non contraint. Ce modèle dû à Matthews et Blakeslee^[2] permet une évaluation de l'épaisseur critique, par une équation implicite :

$$h_{\text{critique}} = \frac{b(1 - \nu \cdot \cos^2 \beta)}{8\pi(1 - \nu)f \cdot \cos \phi} \ln\left(\frac{\alpha h_{\text{critique}}}{b}\right), \text{ où } \nu \text{ est le coefficient de Poisson de la couche, } \alpha \text{ est}$$

le paramètre de cœur de la dislocation, ϕ et β sont définis par l'orientation de la dislocation (voir Annexe 1). Les hypothèses permettant d'aboutir à cette formule sont celles de l'élasticité

linéaire, homogène et isotrope, pour une couche ne présentant pas de rugosité.

Au-delà de l'épaisseur critique, la déformation résiduelle f^* dans le plan de la couche diminue progressivement avec l'épaisseur de dépôt selon ^[3]: $f^*(h) = f \frac{h_c}{h} \frac{\ln(4h/b)}{\ln(4h_c/b)}$, que l'on simplifie en général^[15] par $f \frac{h_c}{h}$.

L'évaluation de l'épaisseur critique donnée par la formule de Matthews et Blakeslee conduit à une valeur plus faible que les données expérimentales. A cela deux raisons principales : la formation de nouvelles dislocations est un processus activé thermiquement, or la nucléation des dislocations n'est pas prise en compte dans ce modèle ^[4]. D'autre part, l'interaction entre dislocations ralentit la propagation des dislocations déjà apparues (mécanisme de blocage de Freund ^[6]). Ce dernier mécanisme peut par ailleurs modifier ^[5,6] la loi d'évolution suivie par la contrainte résiduelle f^* .

En outre, les couches sont considérées comme lisses dans le modèle de Matthews, alors que la rugosité peut influencer l'apparition de l'épaisseur critique.

2. Relaxation du FePd sur substrat de MgO

On s'intéresse ici aux dépôts réalisés directement sur MgO, sans couche tampon, ni couche d'accrochage: le MgO est un substrat monocristallin de structure c.f.c et de paramètre de maille 4.21Å.

On étudie la relaxation dans différents cas, selon la température de croissance du FePd. Comme il a été rappelé en introduction, c'est ce paramètre qui contrôle la mise en ordre de l'alliage. On distingue donc les alliages ordonnés, déposés entre 300°C et 350°C, les alliages désordonnés déposés à température ambiante, et enfin les alliages présentant un ordre partiel, déposés à des températures intermédiaires (cf. chapitre 3).

2.1. Alliage désordonné

Le paramètre de maille du FePd désordonné volumique est de 3.80 Å ^[8]. Le désaccord de maille f est donc de l'ordre de 9.7% , cela dans l'hypothèse où l'épitaxie est cube sur cube.

Une mesure de diffraction de rayons X sur la raie asymétrique (113) d'un échantillon de 40 nm d'épaisseur de FePd nous renseigne sur les valeurs moyennes du paramètre de maille dans le plan et hors du plan :

- $a_{\text{paral}}=3.86 \text{ \AA}$
- $a_{\text{perp}}=3.76 \text{ \AA}$

La relaxation du FePd n'est donc pas totale : il est encore tétragonal du fait de la contrainte en tension. La déformation résiduelle f^* est donc de $\frac{3.86-3.8}{3.89}=1.5\%$. Il reste donc $\frac{1.5}{9.7} \approx 15\%$ de la contrainte initiale à relaxer.

L'observation de cette couche en coupe transverse a été réalisée par microscopie électronique en haute résolution (fig. 2.3), grâce à un microscope Jeol 400EX de tension d'accélération 400 keV. Ces images révèlent une structure partiellement maclée : on trouve une majorité de zones épitaxiées avec une orientation proche de celle du MgO, mais aussi des zones maclées dont l'axe [001] est tourné de 103° ($90^\circ+13^\circ$ cf. figure 2.5) par rapport au reste du cristal de FePd. Localement, à l'échelle des images de microscopie électronique, toutes les macles observées sont de même sens, i.e. inclinées dans la même direction par rapport à [001].

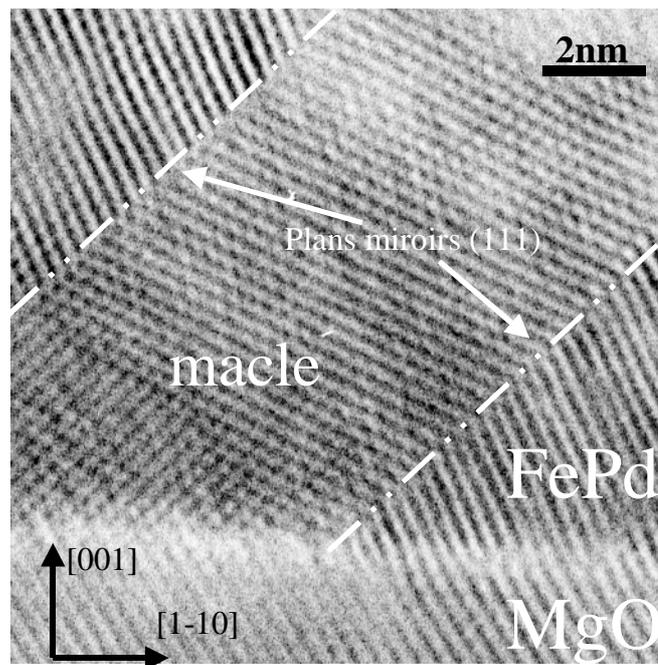


Figure 2.3 : section transverse d'un alliage FePd déposé à 25°C sur MgO. (axe de zone [110]). La macle comporte 30 plans (111).

Le maillage du FePd, correspond à une symétrie par rapport à des plans miroirs {111}, et se traduit, dans l'espace réciproque, par une symétrie par rapport à un axe $\langle 111 \rangle$ (fig. 2.4a). La coïncidence parfaite entre les plans {111} symétriques de part et d'autre des plans miroirs, inclinés à 70° de ceux-ci, suggère que l'interface de maillage est sans défauts, et donc que la symétrie miroir est rigoureusement respectée. En réalisant une image ^[9,10] en amplitude (voir

annexe) sur une des taches de diffraction dues au maillage (fig. 2.4b) on met en évidence les volumes maclés, larges de 5 à plus de 30 plans {111}. Ils traversent toute la couche d'alliage, de la surface à l'interface avec le MgO.

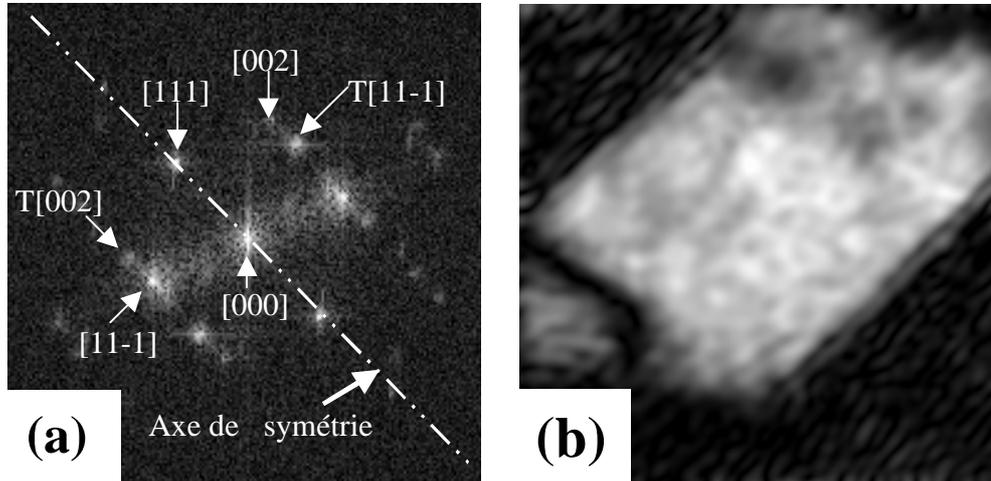


figure 2.4: (a) diagramme de diffraction numérique obtenu à partir de l'image de haute résolution 2.3: les taches $T[11-1]$ et $T[002]$ sont les symétriques de $[11-1]$ et $[002]$ par rapport à l'axe $[111]$; (b) image de phase obtenue à partir de $T[002]$: la zone claire correspond à la partie maclée.

Compte tenu de la symétrie miroir par rapport aux plans (111), la relation d'épitaxie au niveau de ces zones maclées ne peut pas être la relation cube-sur-cube attendue, i.e. $\text{MgO}(001)[100]//\text{FePd}(001)[100]$. Elle devrait être, en considérant un cristal maclé: $\text{MgO}(001)[110]//\text{FePd}(221)[110]$. En effet, l'image de l'axe de croissance $[001]$ par la symétrie miroir est $\frac{1}{3}[2,2,1]$, qui deviendrait donc l'axe de croissance pour la partie maclée.

Avec une telle relation d'épitaxie (fig. 2.5a) le désaccord de maille serait inchangé dans la direction $[1-10]$ invariante. La coïncidence selon la direction perpendiculaire $[110]$ se ferait entre les sites $\frac{1}{2}[330]$ du MgO et $\frac{1}{2}[-1-1\ 4]$ du FePd maclé. Là encore, le désaccord de maille serait identique à celui escompté dans le cas de l'épitaxie cube sur

$$\text{cube} : \frac{\|1/2[330]_{\text{MgO}}\|}{\|1/2[-1-1\ 4]_{\text{FePd}}\|} = \frac{\sqrt{18}a_{\text{MgO}}}{\sqrt{18}a_{\text{FePd}}} = \frac{a_{\text{MgO}}}{a_{\text{FePd}}}$$

Dans une telle hypothèse le maillage ne permettrait donc pas à l'alliage de relaxer une partie du désaccord de maille. Il n'y aurait donc aucun gain en énergie élastique pour le système. Cependant, on constate sur les observations en haute résolution (fig. 2.3) une distorsion du réseau de FePd, que ce soit dans les zones maclées ou non maclées : l'ensemble du cristal de FePd, tel que décrit plus haut, est tourné de 6° environ par rapport au MgO, autour de l'axe invariant $[1-10]$. Ceci a pour conséquence que la relation d'épitaxie présentée

plus haut n'est pas exacte. La coïncidence le long de l'axe $[110]$ du MgO se fait entre les sites $[220]$ du MgO et $1/2[-1-16]$ du FePd maclé (fig. 2.5b).

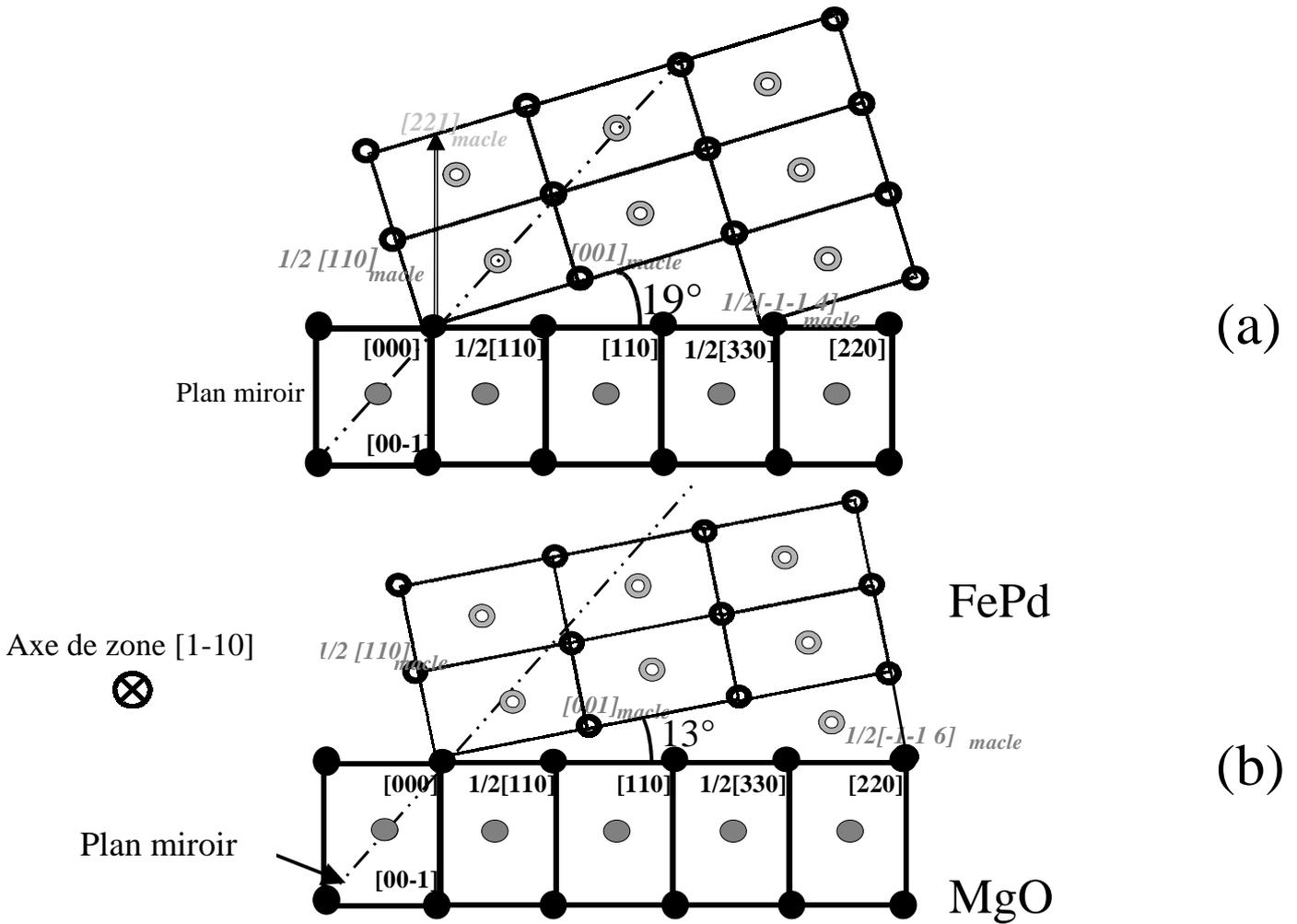


Figure 2.5 : relation d'épitaxie à l'interface FePd/MgO pour les grains maclés. (a) dans le cas d'une symétrie parfaite entre le cristal du MgO et la macle. (b) dans le cas d'une rotation de 6° par rapport à une symétrie miroir parfaite. Les notations d'axes cristallographiques du MgO sont représentées en noir, celles des grains maclés en gris. L'axe de zone $[1-10]$ est commun à tout le cristal. Les atomes du MgO sont représentés par des disques, ceux du FePd par des cercles

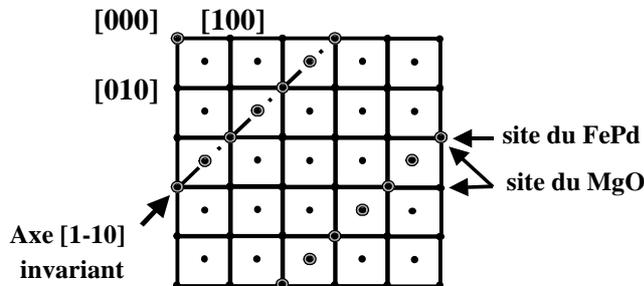


Figure 2.6: schéma en vue de dessus des sites de coïncidence entre les cristaux de MgO et de FePd maclé, dans le plan d'épitaxie. Les sites communs au substrat et au FePd sont représentés en noir cerclé de gris.

Le désaccord de maille f est alors de :

$$f = \frac{\| [220]_{\text{MgO}} \| - \| 1/2[-1-16]_{\text{FePd}} \|}{\| [220]_{\text{MgO}} \|} = \frac{\sqrt{8}a_{\text{MgO}} - 1/2\sqrt{38}a_{\text{FePd}}}{\sqrt{8}a_{\text{MgO}}} = 1.6\%$$

Cette relation d'épitaxie au niveau des zones maclées permet donc à l'alliage de présenter un désaccord de maille nettement plus faible que les 9.7% d'une croissance cube sur cube ou que l'orientation maclée (221).

En ce qui concerne l'interface du MgO avec le FePd non maclé, les images de haute résolution mettent en évidence un réseau de dislocations parfaites de vecteur de Burgers $a/2[101]$, espacées d'environ 1.7 nm. Sur une image en section selon $[110]$, chaque dislocation se traduit par un demi-plan supplémentaire $\{111\}$ dans le FePd (fig. 2.7). Sur toute l'étendue d'une zone observable en microscopie, les dislocations présentent un même vecteur de Burgers, sans alterner la direction de celui-ci. Une telle anisotropie implique une désorientation du cristal non maclé : en effet, si l'on considère chaque dislocation comme la somme d'une dislocation de vecteur de Burgers $a/2[100]$ et $a/2[001]$, chacune est équivalente à l'ajout d'un demi plan horizontal et d'un demi plan vertical dans le FePd. Comme tous les demis-plans horizontaux supplémentaires sont de même orientation, le réseau de dislocations revient à considérer la surface comme une surface vicinale, sur laquelle sont réparties des marches atomiques le long de $[1-10]$. Une telle surface vicinale, présentant une distance $d=1.7$ nm entre marches, ferait un angle $\alpha = \text{Arctg}[\frac{a/2}{d}] = 6.4^\circ$ par rapport au plan (001). Ceci explique la rotation d'ensemble du FePd, qui permet au cristal non maclé de rester cohérent avec les parties maclées.

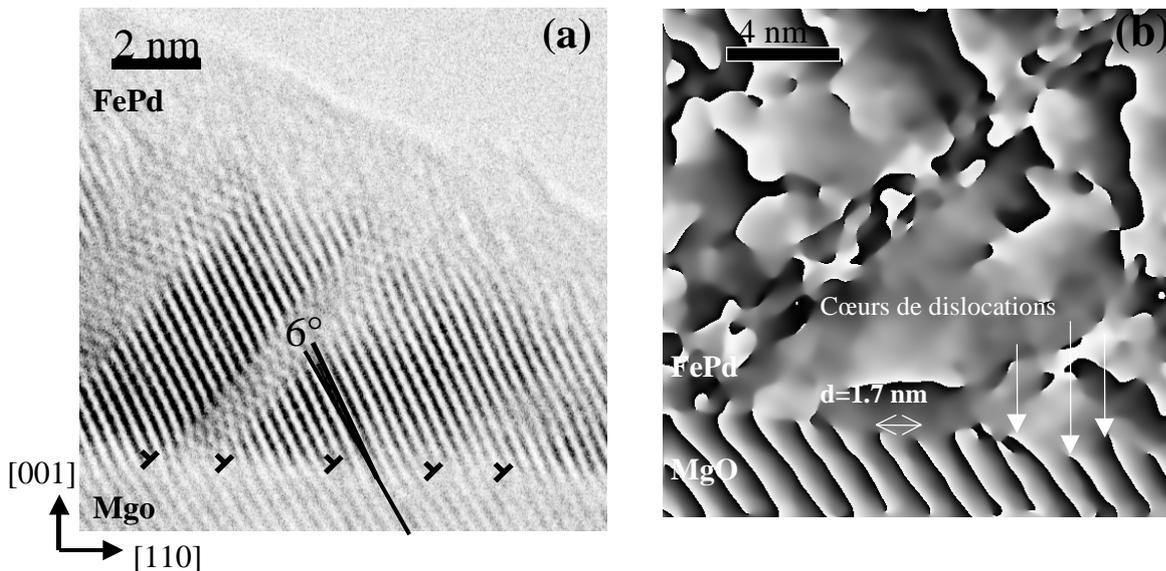


Figure 2.7: (a) observation en haute résolution d'un alliage FePd désordonné (axe de zone $[1-10]$) Les plans supplémentaires (111) apparaissent au niveau des dislocations $\frac{1}{2} [101]$. Le cristal est désorienté de 6° par rapport au MgO. (b) sur une section plus large, image de phase, obtenue à partir de partir de la tache (111), la référence étant prise dans le FePd. La distance moyenne entre cœurs de dislocations est de 1.7 nm.

Les dislocations apparaissent clairement en axe de zone $\langle 110 \rangle$, ce qui suggère que les lignes de dislocation sont selon ces mêmes directions $\langle 110 \rangle$. Cependant, cette observation pourrait être faussée par le fait qu'il s'agit d'une lame mince et que les dislocations ont tendance à se placer perpendiculairement aux surfaces libres. Il est donc nécessaire de confronter ces observations selon $\langle 110 \rangle$ à des observations selon $\langle 100 \rangle$, pour vérifier que les lignes de dislocation n'ont pas tourné (fig. 2.8). Il ressort de ces images qu'aucune dislocation n'est visible. Par ailleurs l'interface est relativement floue, certainement du fait de la rotation du FePd qui nous empêche de le placer en axe de zone en même temps que le MgO. La ligne de dislocation est donc bien selon $\langle 110 \rangle$. Dans ces conditions, la distance entre dislocations d , nécessaire à une relaxation totale est de 1.4 nm, légèrement inférieure à celle observée en microscopie ($d=1.7$ nm). Cette différence de 20% est compatible avec les mesures de rayons X qui indiquent qu'il reste 15% de la contrainte initiale à relaxer.

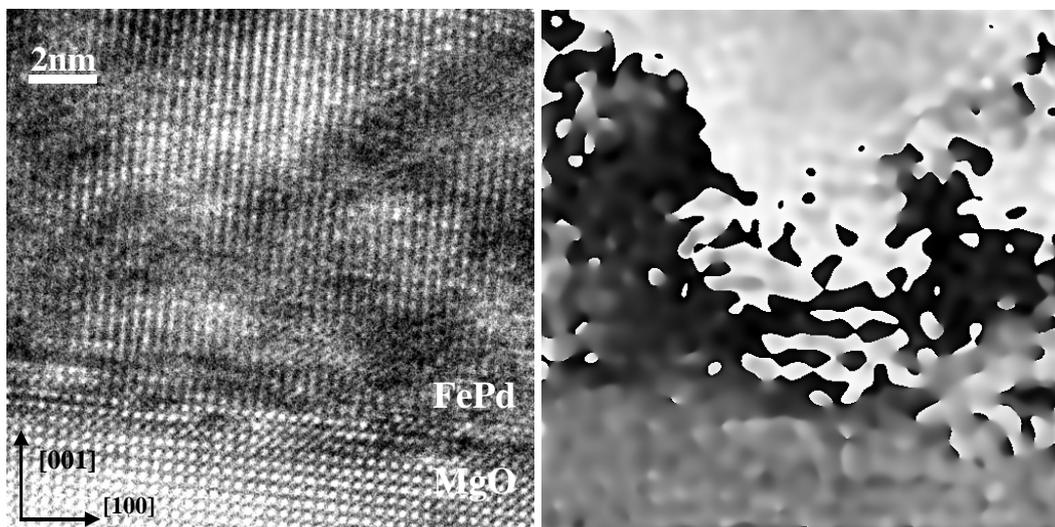


Figure 2.8: observation en section d'un alliage FePd désordonné ($h(\text{FePd})=40\text{nm}$) (axe de zone $[010]$). Il n'apparaît pas de réseau de dislocations sur l'image de phase obtenue à partir de (202) , dans cette axe d'observation.

2.2. Alliage ordonné

Le paramètre de maille du FePd ordonné est de 3.85\AA dans le plan de la couche, du fait de la maille tétragonale de la structure ordonnée $L1_0$. Le désaccord de maille sur MgO est dans ce cas environ de 9%. Les observations de microscopie électronique (fig. 2.9) montrent une croissance cube-sur-cube, sans grains maclés. Elles indiquent de plus un réseau de dislocations parfaites situées à l'interface FePd/MgO. L'analyse des circuits de Burgers met en évidence une large majorité de vecteurs de Burgers parallèle au plan du film (001) ($b=1/2[110]$). La visibilité des dislocations indique que les lignes de dislocations s'établissent selon $\langle 100 \rangle$, avec une distance d moyenne entre dislocations de 2.1 nm. La distance

nécessaire à une relaxation totale serait dans ce cas de 2 nm. Le film est donc presque totalement relaxé par ces dislocations.

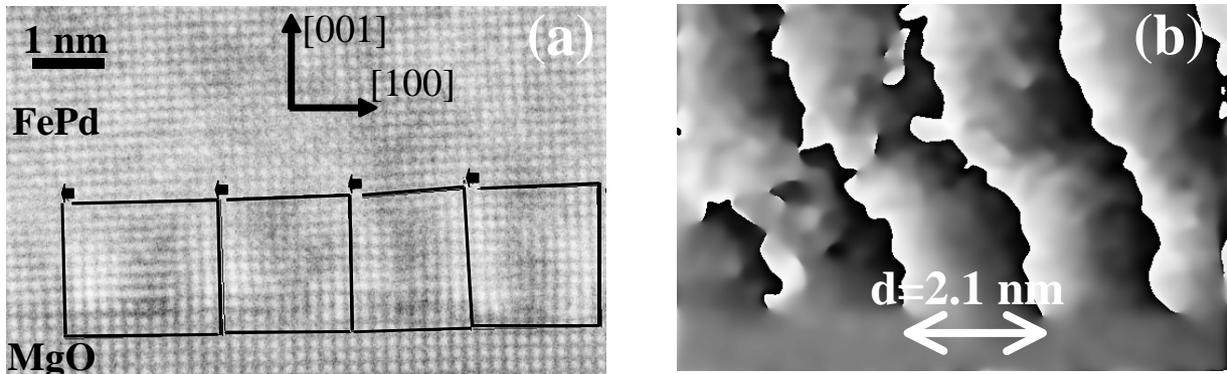


Figure 2.9: (a) section transverse d'un échantillon ordonné (axe de zone [010]) : les vecteurs de Burgers sont dans le plan de la couche. La mise en ordre chimique n'apparaît sur l'image. (b) image de phase obtenue à partir de la tache (200) : la distance moyenne entre cœurs de dislocations est de 2.1 nm.

Il s'agit ici de dislocations non glissiles^[11] dont le vecteur de Burgers ne possède pas de composante perpendiculaire au plan de la couche (cf. chapitre 2 partie1). Il semble donc qu'elles apparaissent avant que le film de FePd soit continu: si la croissance se fait dans un premier temps par formation d'îlots, comme le suggèrent les observations RHEED (cf. chapitre 1), l'introduction des dislocations peut se faire en bord d'îlots^[2] (fig. 2.10). Ce mécanisme de pénétration des dislocations a été observé à plusieurs reprises, par exemple dans le cas de dépôts Ag/MgO^[12] ou Pd/MgO.

Compte tenu de l'important désaccord de maille (9%), l'introduction de dislocations doit se faire très rapidement en début de croissance. Il est donc envisageable qu'elles apparaissent avant que le film soit continu.

La croissance en îlots, conséquence d'un mauvais mouillage de l'alliage sur MgO, doit être favorisée par le fait que le dépôt est réalisé à une température qui permet la diffusion de surface (350°C).

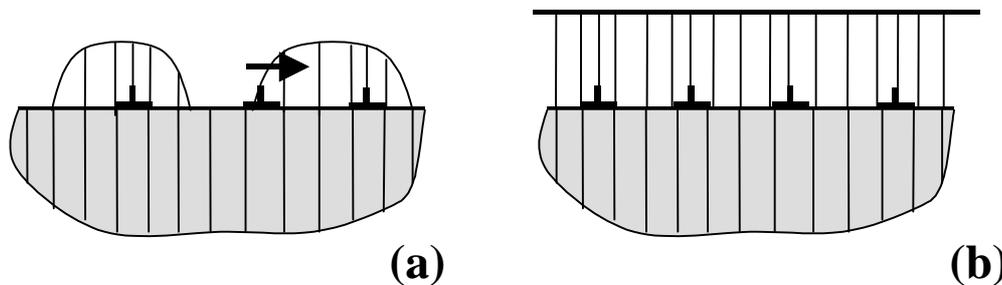


Figure 2.10: (a) introduction des dislocations en bord d'îlots, au début de la croissance. Les dislocations $\frac{1}{2} [110]$ glissent sur le plan (001). (b) réseau de dislocations enterrées à l'interface après coalescence des îlot.

2.3. Alliage présentant un ordre intermédiaire

Le désaccord de maille se situe entre 9% et 9.7%. On note encore, sur les clichés de microscopie électronique (fig. 2.11) des zones maclées nombreuses dans les alliages déposés à 120°C.

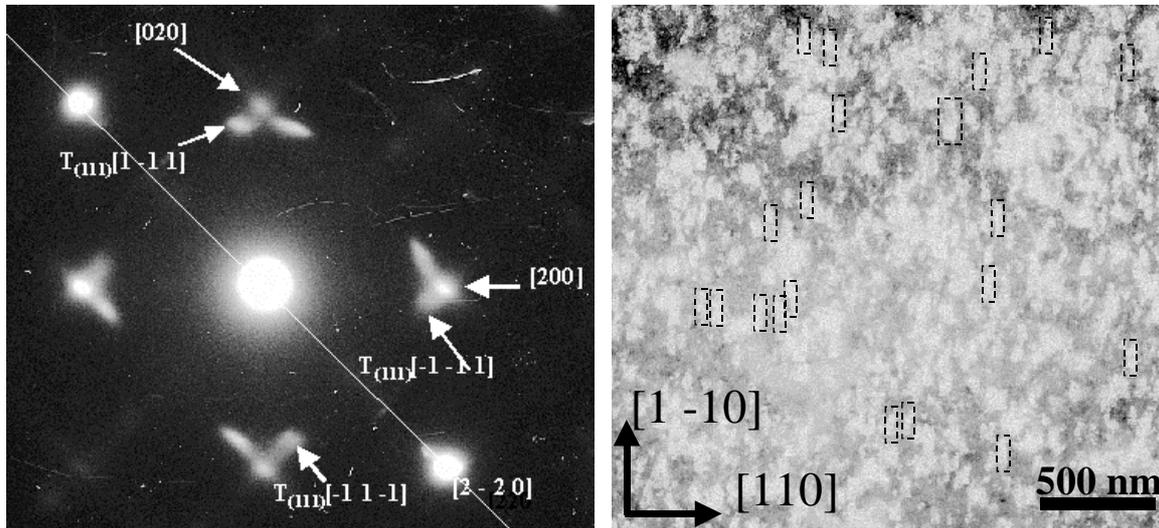


Figure 2.11: (a) diagramme de diffraction en vue plane d'un échantillon réalisé à 120°C (axe de zone proche de [001] avec rotation de 10° autour de la direction [2 - 2 0]). Les taches dues aux grains maclés apparaissent de forme allongée. On note $T_{(111)}[1 - 1 1]$ l'image de la tache [1 - 1 1] par la symétrie miroir par rapport au plan (111). (b) champ sombre obtenu à partir de la tache $T_{(111)}[-1 - 1 1]$. Les grains maclés apparaissent comme des rectangles de 200 nm de long et de largeur variable.

Des vues en section (fig. 2.12) d'un alliage déposé à 150°C montrent à l'interface des dislocations parfaites $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ des deux types : avec leur vecteur de Burgers dans le plan et hors du plan. On observe cependant là aussi une large majorité de dislocations avec vecteur de Burgers dans le plan, comme dans les alliages bien ordonnés. Les deux mécanismes d'introduction des dislocations, par la surface et par les bords d'îlots coexistent donc dans ces couches.

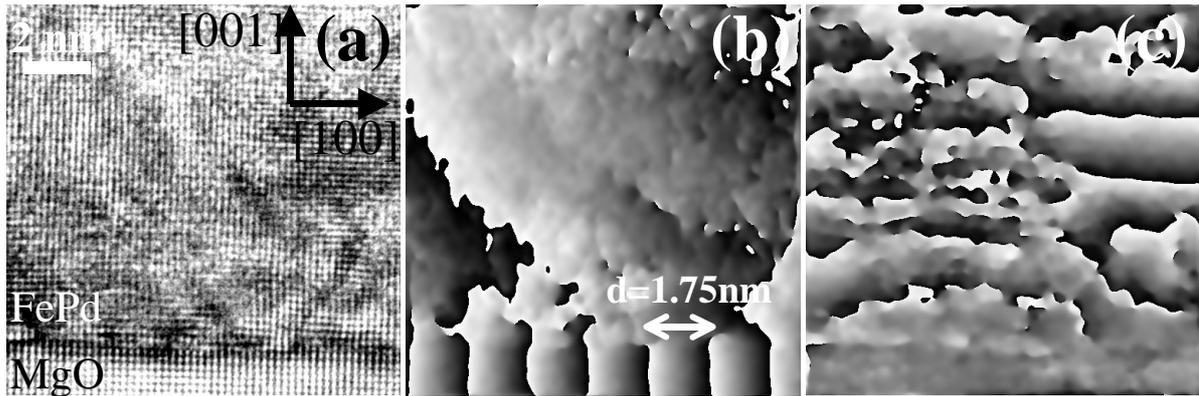


Figure 2.12: (a) section transverse d'un échantillon partiellement ordonné (axe de zone [010]): les vecteurs de Burgers sont majoritairement parallèles au plan de la couche .(b) image de phase obtenue à partir de la tache [200].(c) image de phase obtenue à partir de la tache [002]: les cœurs de dislocations n'apparaissent pas car \vec{b} est perpendiculaire à [002].

Conclusion : codépôts sur MgO.

Selon la température T lors du dépôt de l'alliage sur MgO, on observe :

- T=25°C : un réseau de dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ avec une composante de leur vecteur de Burgers hors du plan. Apparaissent de plus des grains maclés ne présentant pas la relation d'épitaxie cube sur cube.
- T=350°C : un réseau de dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ sans composante de leur vecteur de Burgers hors du plan.
- 140°C < T < 350°C : il existe les deux types de dislocations dont la plupart possède un vecteur de Burgers parallèle au plan de la couche.

3. Relaxation du FePd sur une couche tampon de Pd

3.1. Relaxation de la couche tampon de Palladium

Le rôle de la couche tampon est d'adapter le paramètre de maille entre le substrat (MgO) et la couche épitaxiée (FePd). On espère ainsi diminuer la densité de défauts de relaxation dans la couche et donc permettre la croissance d'un film de bonne qualité cristalline^[12,13]. En outre, la relation épitaxiale sur la couche tampon ainsi que les défauts présents dans celle-ci conditionnent aussi la croissance de l'alliage. En effet, comme on le verra au chapitre 3, les défauts de surface, notamment les marches, peuvent provoquer l'apparition d'antiphases au sein de la structure L1₀ déposée sur couche tampon de Palladium. Par ailleurs, les dislocations émergentes provenant de la couche tampon peuvent se prolonger dans la couche de FePd; il s'agit de zones distordues qui induisent des vis à la surface. Il est

donc nécessaire de caractériser à la fois la relaxation de la couche tampon et l'état de sa surface.

Le Palladium possède un paramètre de maille en volume de 3.89 Å. La couche tampon présente donc un désaccord de maille de 8% en tension sur le MgO. Nous déposons une épaisseur de Palladium importante, de l'ordre de 60 nm, afin de permettre une relaxation quasi totale de celle-ci : les mesures de rayons X indiquent bien un paramètre de maille de 3.89 Å pour la couche de Palladium, confirmant qu'elle relaxe bien toute la contrainte due au substrat de MgO. On s'attend, comme dans le cas des dépôts de FePd sur MgO, à ce que les dislocations qui accommodent le désaccord paramétrique soient du type $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$.

Dans ce cas, une partie de la ligne de dislocation est enterrée à l'interface Pd/MgO où elle relaxe le désaccord de maille. Les brins émergents traversent la couche de Palladium jusqu'à la surface (fig. 2.13) où les dislocations de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ bordent une

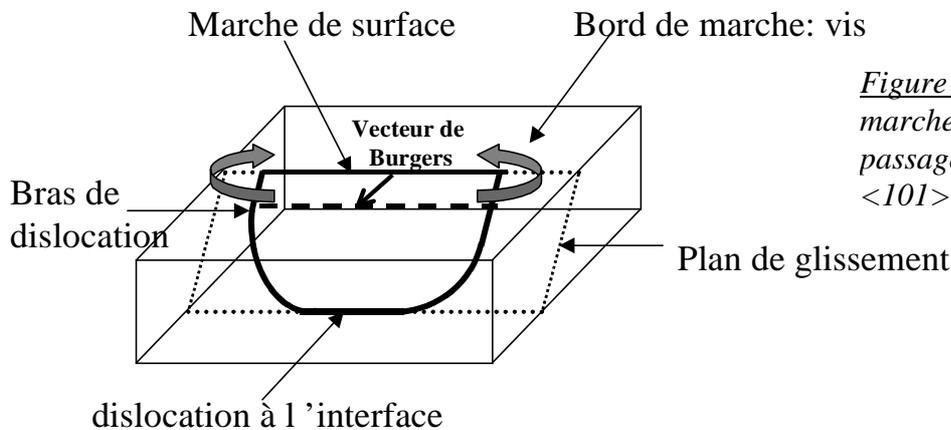


Figure 2.13: création d'une marche et de vis de surface au passage d'une dislocation $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$.

marche de surface de hauteur $a/2$ (marche monoatomique). Elle est comparable à une simple marche de croissance: l'arrivée d'adatoms lors de la croissance la fait se déplacer. Elle n'est donc pas droite parallèlement à une direction $\langle 110 \rangle$, mais courbée comme une marche de croissance, entre deux émergences de dislocations vis. Deux marches induites par deux dislocations différentes peuvent se rencontrer et coalescer (fig. 2.14). Les marches résultantes ne sont alors plus bordées par des vis correspondant à une même dislocation. Il est donc difficile de relier la longueur de marches en surface à la densité de dislocations sous-jacentes.

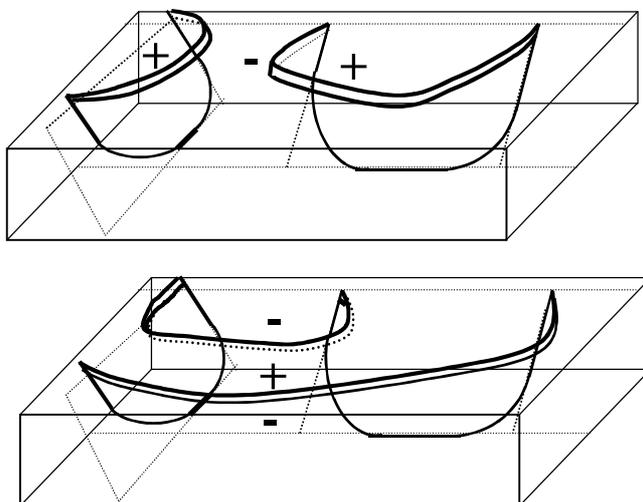


Figure 2.14: avancée et coalescence de deux marches issues de deux dislocations différentes.

L'étude par microscopie tunnel de la surface du Palladium révèle l'émergence de ces dislocations qui induisent une forte densité de marches et de vis (fig. 2.15).

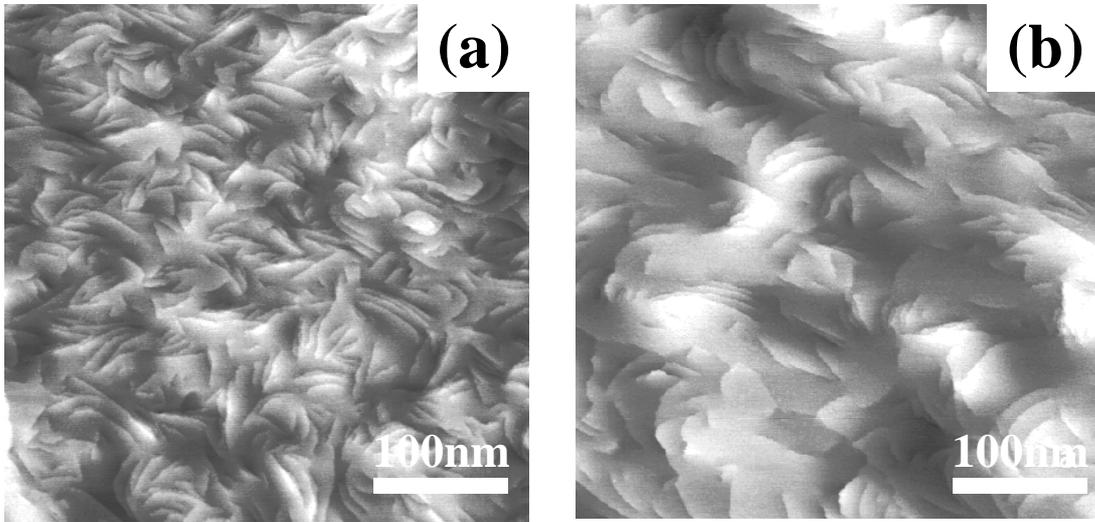


Figure 2.15 : observations STM de la surface de Palladium après recuit, pour une épaisseur déposée de 24 nm (a) et de 60 nm (b). Les marches sont de hauteur atomique

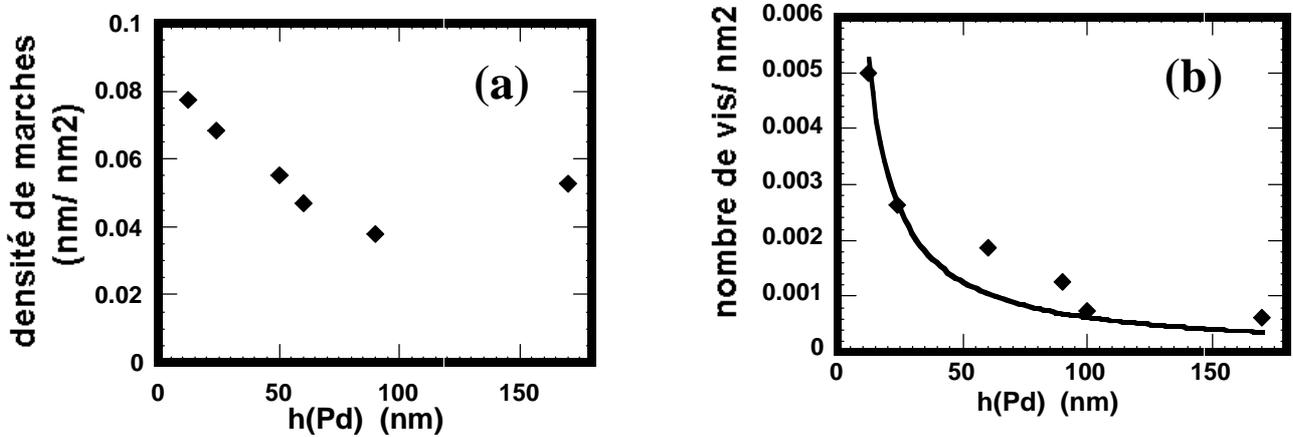


Figure 2.16 : (a) densité de marches observée en STM en fonction de l'épaisseur de Palladium ; (b) densité de vis et ajustement par une loi en $1/h$.

Nous avons évalué à partir de ces images la longueur totale de marches par unité de surface et la densité de vis, après recuit, en fonction de l'épaisseur de Palladium déposée.

- La longueur totale de marches sur la surface de Palladium après recuit à 420°C est donnée figure 2.16a. On observe qu'elle décroît légèrement avec l'épaisseur de la couche tampon.
- Un décompte du nombre de vis montre une très nette décroissance du nombre d'émergences de dislocations en fonction de l'épaisseur de Palladium déposée (fig. 2.16b).

Ceci s'explique par un mécanisme d'annihilation des brins de dislocations émergents, fortement dépendant de l'épaisseur de la couche. En effet, plus le film est épais, plus la mobilité des bras de dislocations est grande. Ainsi, lors de leur déplacement, deux brins peuvent se trouver en contact et, selon leurs vecteurs de Burgers relatifs, soit s'annihiler totalement, soit réagir pour laisser une ligne de dislocation sans composante de Burgers perpendiculaire à la surface. Il en résulte que le nombre de vis observables en surface décroît au fur et à mesure de la croissance. Le cas de dislocations émergentes $1/2 \langle 110 \rangle$ dans un système cubique face centré a été traité théoriquement par Romanov et al ^[15]. Ils prédisent une décroissance du nombre de dislocations émergentes proportionnel à $1/h$ où h est l'épaisseur de la couche tampon. Nos données s'accordent relativement bien à ce modèle (fig. 2.16b) dans la plage d'épaisseur étudiée 12-170 nm. Ceci justifie donc de déposer des couches tampons épaisses. La couche tampon joue son rôle en adaptant le paramètre de maille tout en laissant émerger peu de bras de dislocations.

L'observation par microscopie électronique d'une section de la couche tampon de Palladium montre certes les dislocations attendues du type $1/2 \langle 101 \rangle$ avec un vecteur de Burgers incliné, mais surtout une majorité de dislocations $1/2 \langle 110 \rangle$ dont le vecteurs de Burgers est entièrement dans le plan de la couche. Ces dernières sont non glissiles. Il est donc probable qu'elles apparaissent avant que la couche tampon soit continue, probablement dans la couche de mouillage de Chrome. Le début de la croissance s'effectue en effet selon un mode 3D ^[16] et il faut attendre plusieurs nanomètres avant qu'il y ait coalescence des grains. Ainsi, l'introduction de dislocations peut se faire par le bord des grains de mouillage; ce mécanisme est semblable à la relaxation décrite plus haut concernant le FePd ordonné sur MgO. Ces dislocations $1/2 \langle 110 \rangle$ n'ayant pas de composante du vecteur de Burgers perpendiculaire à la couche, elles ne créent pas de marche et de vis à la surface de la couche tampon.

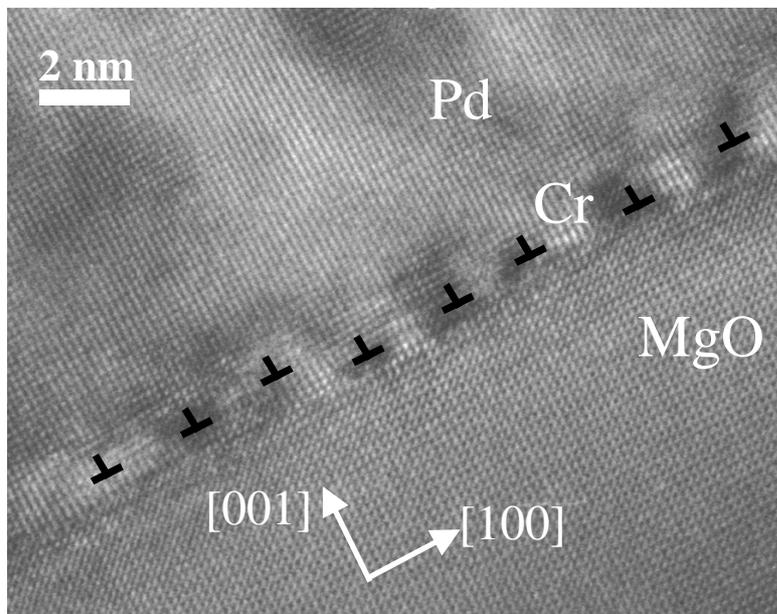


Figure 2.17: section transverse de la couche tampon de Pd après recuit (axe de zone [010]). Le vecteur Burgers des dislocations est dans le plan de la couche.

3.2. Comparaison des mesures de relaxation in situ entre alliage ordonné et désordonné

Valeur des désaccords de maille

On considère que le paramètre de maille du Palladium est à la valeur relaxée de 3.89 Å. Par ailleurs, le paramètre de maille de l'alliage FePd dépend de son degré de mise en ordre:

- le FePd désordonné est c.f.c, avec un paramètre de maille $a=3.80$ Å. Il présente donc un désaccord de maille de :
$$f = \frac{3.89 - 3.80}{3.89} = 2.4\% \text{ en tension sur le Palladium.}$$
- le FePd ordonné selon le seul variant c est tétragonal, avec comme paramètre de maille 3.85 Å dans le plan de la couche :
$$f = \frac{3.89 - 3.85}{3.89} = 1\%$$

On constate donc que la valeur du désaccord de maille à relaxer dépend fortement du degré de mise en ordre. La mise en ordre selon un seul variant permet d'adapter près de la moitié du désaccord de maille présent dans les alliages désordonnés. Les états de mise en ordre partiel doivent correspondre à un désaccord de maille intermédiaire. On peut en effet supposer que le paramètre de maille suit une loi pondérée par les volumes relatifs de domaines ordonnés et désordonnés. Ainsi le paramètre de maille moyen dans le plan de la couche doit évoluer continûment de 3.80 Å à 3.85 Å lorsque la température de croissance varie de l'ambiante à 300°C.

Observation RHEED in situ de la relaxation

Le diagramme de diffraction est enregistré lors du dépôt, puis digitalisé (fig. 2.18). Il est alors possible de tirer un profil d'intensité sur les différentes tiges de diffraction. Un ajustement parabolique des points proches du maximum permet d'obtenir la position du maximum avec une précision meilleure que le pixel. L'évolution de l'espacement entre les tiges donne la relaxation du paramètre de maille dans le plan, lors du dépôt.

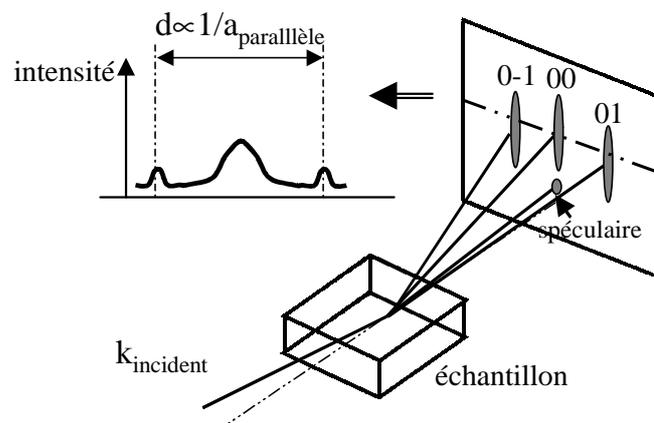


Figure 2.18: schéma de principe de la diffraction RHEED et de la mesure de la relaxation dans le plan de la couche

Finalement, cette technique est précise à environ 0.001 Angströms près, compte tenu du bruit observé sur les courbes de relaxation. Elle appelle certaines remarques :

- Les électrons, mêmes rasants, pénètrent de quelques Angströms sous la surface. Les variations observées sont donc moyennées sur la profondeur de pénétration.
- Les mesures de relaxation exigent des épaisseurs de couche importantes pour atteindre une relaxation totale. Ceci a pour conséquence une éventuelle évolution de la surface évaporante dans les sources à bombardement électronique, et donc des irrégularités des flux d'évaporation. Afin d'éviter ces dérives, nous n'avons pas étudié de couches plus épaisses que 100 nm.
- Le faisceau RHEED peut être perturbé par les électrons secondaires émis par les canons d'évaporation. Ces électrons chargent des pièces métalliques dans le bâti et peuvent alors modifier la trajectoire du faisceau. Il est possible que cet effet se manifeste particulièrement à l'ouverture des caches devant les sources. Il entraînerait alors un saut dans les mesures de relaxation au tout début du dépôt. On écarte donc le plus possible de la trajectoire du faisceau les pièces qui pourraient charger.

La figure 2.19 présente les courbes de relaxation obtenues pour des croissances à différentes températures :

- un dépôt réalisé à température ambiante (alliage désordonné : $S=0$).
- un dépôt à 220°C (ordre faible : $S\approx 0.15^\circ$).
- un dépôt réalisé à 300°C (alliage ordonné : $S=0.8$)

L'épaisseur critique est peu marquée et masquée par le bruit sur la courbe; il est donc difficile d'évaluer sa valeur. Seule la courbe obtenue à 300°C suggère une épaisseur critique de l'ordre de 10 nm.

Les mesures dépendent fortement de la température: la contrainte totale à relaxer dépend bien du degrés de mise en ordre. Les valeurs expérimentales observées en fin de dépôt (80 nm déposés) sont proches des valeurs attendues pour une relaxation totale : 0.8% pour l'alliage déposé à 300°C (relaxation totale d'un alliage ordonné : 1%) et 2.3% pour l'alliage déposé à 25°C (relaxation totale d'un alliage désordonné : 2.4%). L'échantillon partiellement ordonné se situe à une valeur intermédiaire, de 1.4%.

Un ajustement par la loi proposée par Matthews (cf. chapitre 2 partie 1) :
$$f^*(h) = f \frac{h_c \ln(4h/b)}{h \ln(4h_c/b)}$$
, s'avère correct pour les alliages désordonnés et peu ordonnés. Les asymptotes horizontales se situent proches des valeurs de 2.5 % et 1.6 %. Pour ces deux couches, la relaxation est à 80 % réalisée dès 50 nm de dépôt. Les valeurs h_c de l'épaisseur critique sont des paramètres d'ajustement des courbes : on trouve $h_c=4$ nm à 25°C et $h_c=7$ nm à 300°C. Ces estimations de l'épaisseur critique paraissent acceptables.

La courbe correspondant à un dépôt ordonné se distingue nettement par sa forme presque linéaire. Elle ne montre pas d'asymptote horizontale dans la plage d'épaisseur considérée. Il aurait été utile (mais difficile) de prolonger le dépôt au-delà de 100 nm afin d'observer l'inflexion de la courbe. En l'absence de ces mesures, on ne peut que constater la faiblesse de la vitesse de relaxation dans l'alliage ordonné. On remarquera surtout une relaxation linéaire sur les 100 nanomètres observés.

Le mécanisme de relaxation doit donc différer entre le FePd ordonné et désordonné. Il pourrait s'agir d'un effet de température : les dépôts ordonnés sont réalisés à température plus élevée. Cependant, l'accroissement de température devrait activer la propagation des dislocations, et donc accélérer la relaxation. Ce n'est pas le cas. La mise en ordre de l'alliage FePd doit s'accompagner d'un changement de mécanisme de relaxation. Nous allons donc étudier plus en détail les défauts de relaxation dans les deux cas : alliage ordonné et désordonné.

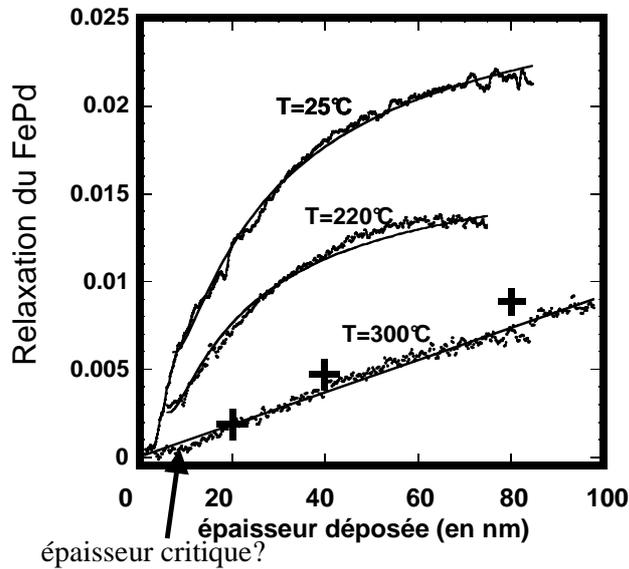


Figure 2.19: relaxation du FePd par rapport au Palladium d'après les mesures RHEED. Les courbes obtenues à 25°C et 220°C sont ajustées par une loi proposée par Matthews. La courbe obtenue à 300°C est ajustée linéairement. Les mesures de diffractions X sont marquées par des croix (+).

3.3. relaxation des alliages ordonnés

3.3.1. Mesure du paramètre de maille par diffraction de rayons X

Afin de confirmer les mesures de relaxation en RHEED, nous avons mesuré par diffraction de rayons X la relaxation de couches de différentes épaisseurs. Ces couches de 20, 40 et 80 nm ont été réalisées simultanément en masquant l'échantillon en cours de croissance pour obtenir trois épaisseurs de dépôt. La mesure du paramètre de maille dans le plan est réalisée par mesure de la position de raies asymétriques (113) et (1-13): connaissant par la mesure de position des raies (002) et (004) le paramètre de maille perpendiculaire on en déduit la valeur du paramètre de maille dans le plan à environ 0.005Å près. Les valeurs obtenues selon les deux directions perpendiculaires [110] et [1-10] sont très proches et cohérentes avec les mesures de relaxation faites en RHEED (fig. 2.19).

3.3.2. Observations en microscopie électronique

Une section selon (110) d'un échantillon ordonné montre (fig. 2.20), en haute résolution, des défauts parallèles aux plans $\langle 111 \rangle$: il s'agit de volumes maclés qui présentent une symétrie miroir par rapport au reste du cristal relativement aux plans $\langle 111 \rangle$. Ces défauts traversent toute la couche d'alliage, de la surface à l'interface Pd/FePd. On les observe avec un espacement de 50 à 200 nm. Il n'y a pas de périodicité visible dans l'arrangement de ces micromacles. Ces défauts ont déjà été observés dans les alliages épitaxiés de FePd par Véronique Géhanno^[17] et F.F Xu^[32]. Des observations similaires de micromacles ont été réalisées sur FePt^[20], AuNi^[18] et sur SiGe^{[22][20]}.

Ces micromacles ont la même orientation cristalline que les grains maclés observés dans les alliages FePd/MgO désordonnés. Cependant, elles se présentent sous la forme de zones beaucoup plus minces. Il ne s'agit pas de grains ayant adopté une relation d'épitaxie différente dès le début de la croissance, mais plutôt de défauts qui apparaissent lors du dépôt afin de relaxer les contraintes épitaxiales. Ce mécanisme de relaxation par des micromacles est expliqué comme suit^{[1][11]}: des dislocations de Shockley (dislocations partielles de vecteur de Burgers $a/6[112]$) nucléent à la surface de la couche et glissent sur des plans denses $\{111\}$. Ces dislocations coins permettent la relaxation de la contrainte épitaxiale.

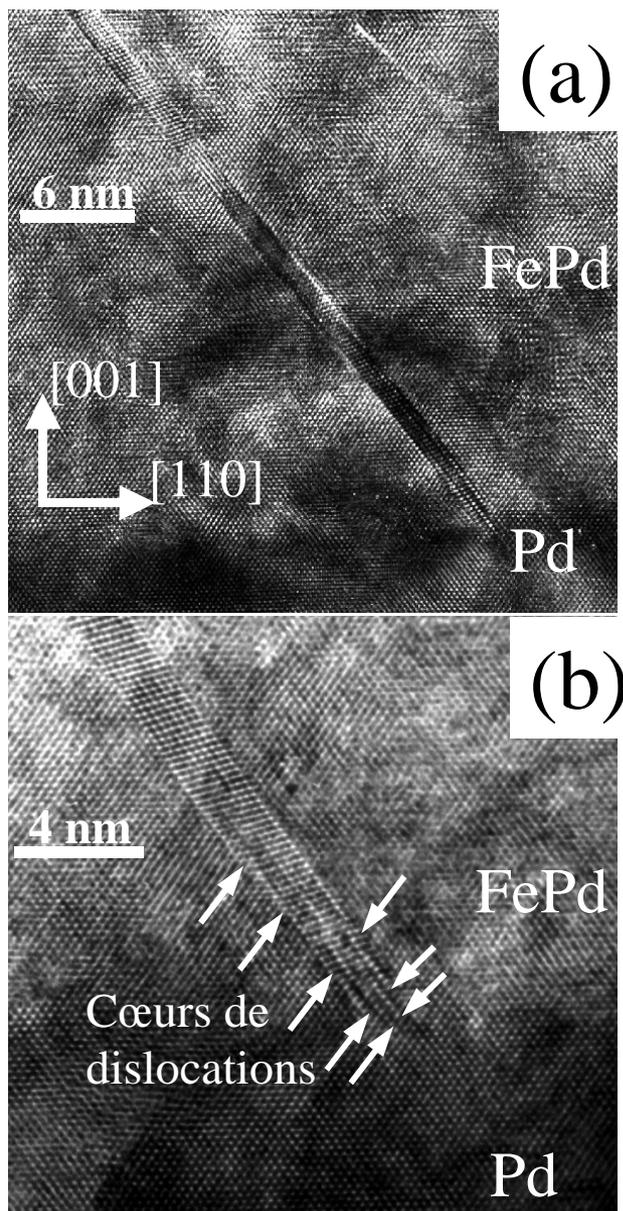
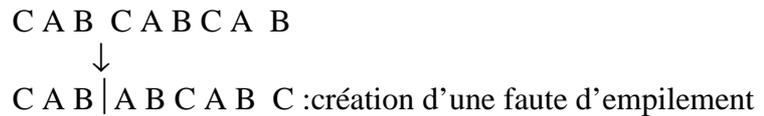


Figure 2.20: (a) section transverse d'une couche de FePd.(axe de zone $[1-1\ 0]$, $h(\text{FePd})=50\text{ nm}$) La micromacle traverse toute la couche d'alliage jusqu'à l'interface FePd/Pd. (b) extrémité inférieure d'une micromacle. Les cœurs de dislocations sont répartis le long de celle-ci.

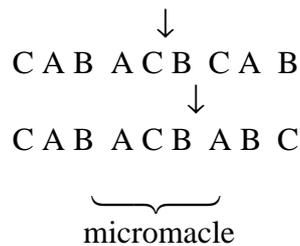
Le passage d'une dislocation partielle s'accompagne de la création d'une faute d'empilement sur le plan de glissement {111}. Dans un cristal c.f.c, l'alternance des plans {111} peut être décrite comme une répétition de plans A B C A B C. Le passage d'une dislocation partielle $a/6\langle 112 \rangle$ décale cet arrangement. Supposons que le premier plan de glissement se situe après un plan B: le plan suivant n'est plus C mais A, suivi de l'empilement correct:



Le passage d'une seconde dislocation se produit sur un plan adjacent, car le glissement d'une dislocation semblable sur le même plan donnerait une configuration: C A B | B C A B, où deux plans de type B seraient voisins, ce qui est énergétiquement très coûteux. La seconde dislocation glisse donc sur un plan adjacent. Elle conduit à :



On forme ainsi une micromacle qui s'accroît d'un plan à chaque glissement d'une dislocation partielle:



Une faute d'empilement a un coût en énergie non négligeable. On suppose que le passage d'une seconde dislocation sur un plan adjacent ne s'accompagne pas d'une augmentation d'énergie de faute. En effet, l'énergie de la faute d'empilement initiale est répartie en deux fautes de maclage; or on fait généralement l'approximation^[11]: $E_{\text{faute d'empilement}} = 2 * E_{\text{maclage}}$. Le passage de dislocations supplémentaires le long de la micromacle ne présente donc pas de coût énergétique supplémentaire. Ceci explique que les dislocations nucléent sur des plans adjacents et forment ainsi des micromacles.

On peut observer sur les images de haute résolution (fig. 2.20b) les cœurs des dislocations de Shockley. Ils ne sont pas tous à l'interface FePd/Pd, mais répartis le long de la micromacle à une profondeur variable. De ce fait, l'épaisseur de la micromacle décroît au niveau de l'interface, conduisant à une forme en coin du défaut.

3.3.3. modélisation élastique et observation en champ proche des micromacles

Une modélisation élastique de la déformation aux abords d'une micromacle a été réalisée en tenant compte de l'effet de la surface. La figure 2.21 vue en section (1-10) montre la déformation due à une micromacle comportant 4 dislocations de Shockley, enterrées à l'interface. Le déplacement atomique est calculé en faisant l'hypothèse d'une élasticité isotrope dans la couche et identique à celle de la couche tampon de Palladium, et en supposant que les dislocations sont des lignes infinies parallèles à l'interface. On se ramène ainsi à un problème à deux dimensions. Il est alors aisé de calculer par les formules de Head ^[23] la déformation due à une dislocation, puis de sommer les déformations pour des dislocations situées sur des plans adjacents. Les dislocations ont glissé depuis la surface jusqu'à leur position à l'interface FePd / Pd et elles laissent une faute d'empilement sur le plan de glissement {111}.

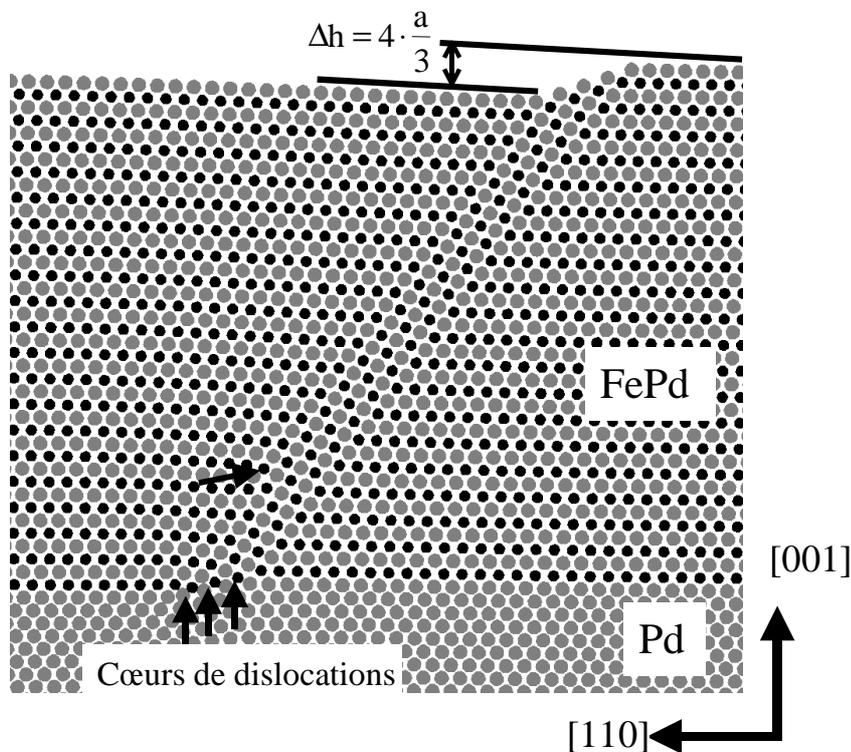


Figure 2.21: modélisation élastique d'une micromacle créée par le glissement de 4 dislocations partielles, dont 3 sont descendues jusqu'à l'interface FePd/Pd.

La constitution de la micromacle par juxtaposition des fautes d'empilement apparaît clairement ainsi que la distorsion des plans cristallins autour des dislocations. Il faut en outre noter la déformation induite à la surface : une zone désorientée, correspondant à l'émergence de la micromacle, forme un talus en surface. Chaque dislocation, en apparaissant à la surface, crée une marche haute de b_{perp} , soit $a/3 = 1.2 \text{ \AA}$. L'accumulation de ces marches sur des plans {111} adjacents forme le talus. Sa hauteur doit être proportionnelle au nombre de dislocations dans la micromacle : chacune contribue pour 1.2 \AA . Une mesure précise de la hauteur de talus permettrait donc de remonter au nombre de dislocations enfouies dans la micromacle.

Ces talus doivent se trouver à l'intersection des plans de glissement $\{111\}$ et de la surface (001) , selon les deux directions $[110]$ et $[1-10]$ de la surface. Il faut préciser que ces talus correspondent à l'émergence des micromacules et sont distincts de la déformation de la surface induite par les champs élastiques des dislocations. En effet, à l'aplomb des cœurs de dislocations, la surface est déformée^{[5], [23], [24], [28]} sur une distance de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche. Ce déplacement du plan de surface ne dépend que du type de dislocation (vecteur de Burgers, ligne de dislocation, profondeur), alors que le talus dépend aussi du plan de glissement des dislocations.

La microscopie en champ proche doit permettre d'observer ces talus. Les images ont été réalisées par STM sous UHV : l'échantillon est transféré dans la chambre STM connectée à la chambre d'évaporation, sans qu'il y ait dépôt d'une couche de protection. Ces observations à différentes étapes de la croissance de l'alliage ordonné nous montrent (fig. 2.22) en effet les

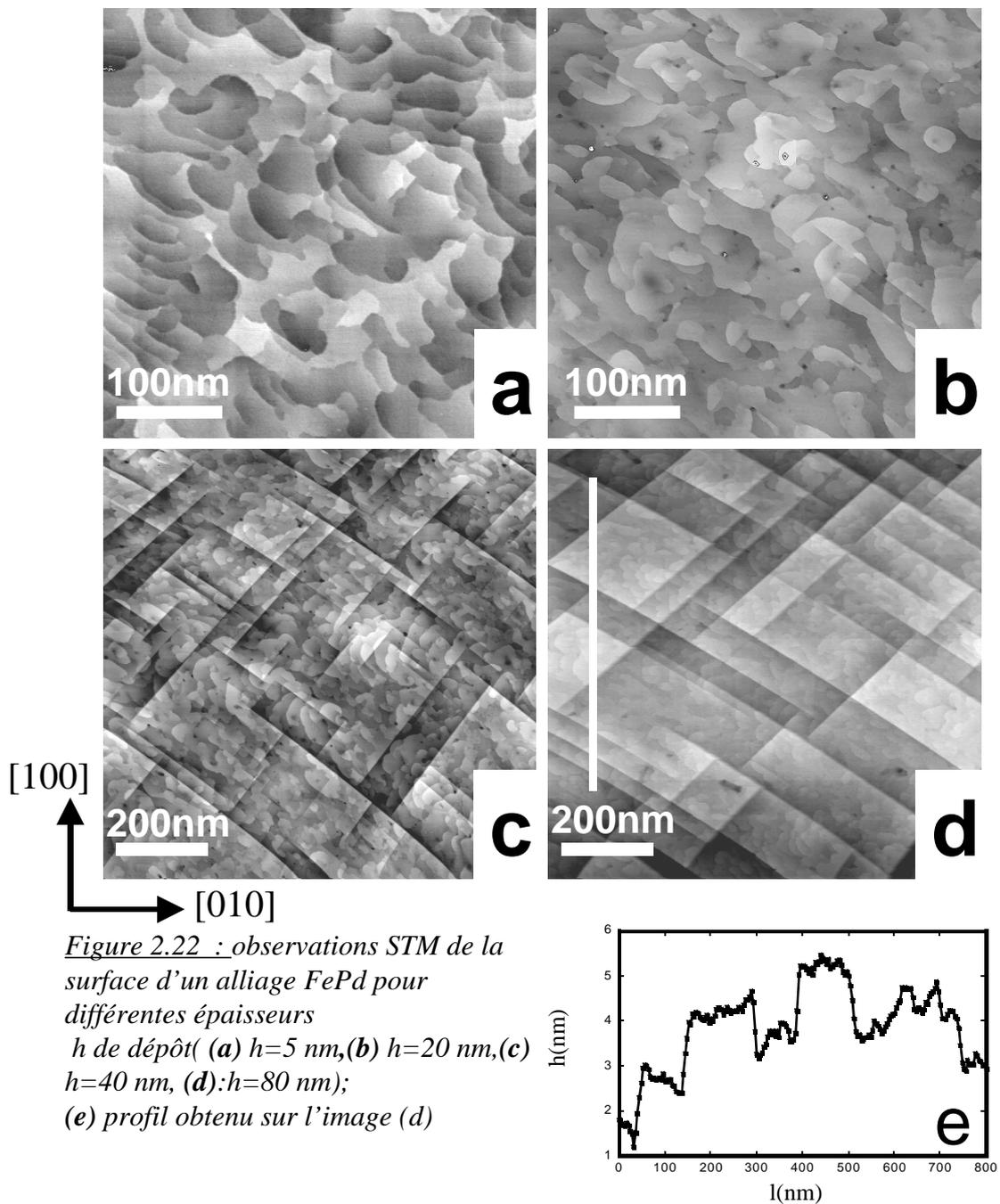


Figure 2.22 : observations STM de la surface d'un alliage FePd pour différentes épaisseurs h de dépôt (**(a)** $h=5$ nm, **(b)** $h=20$ nm, **(c)** $h=40$ nm, **(d)** $h=80$ nm); **(e)** profil obtenu sur l'image (d)

lignes de contraste attendues selon les deux directions $\langle 110 \rangle$. En dessous de 5 nm, seules les marches de croissance mono et bi-atomiques sont présentes. Puis, à partir de 20 nm, des lignes droites apparaissent ; le décrochement qui leur est associé est de plus en plus important au fur et à mesure de la croissance. La hauteur de ces talus s'accroît jusqu'à dépasser en moyenne un nanomètre dans les couches de 80 nm d'épaisseur. Il semble donc que dans un premier temps, en dessous de l'épaisseur critique des dislocations partielles (de l'ordre de 10 nm), il n'y ait aucune micromacle. Au-delà de cette épaisseur critique, une fois que les premières dislocations partielles sont apparues, les suivantes viennent glisser sur les plans adjacents ce qui conduit à l'épaississement des micromacles pendant la croissance.

Les observations STM appellent quelques remarques avant de passer à une analyse quantitative :

- Les moteurs piézo-électriques du microscope présentent une dérive de la vitesse de balayage (dans le système Omicron, la rampe d'alimentation est linéaire, ce qui ne permet donc pas la correction des non-linéarités des moteurs piézo-électriques): ceci se traduit par une déformation du bas et du haut des images qui sont respectivement dilatées et comprimées. Cette déformation a pour effet de courber les lignes des micromacles qui n'apparaissent plus tout à fait selon les directions $\langle 110 \rangle$.
- Les micromacles sont bordées par les émergences des bras de dislocation qui forment des vis à la surface. L'analyse locale montre que le nombre de dislocations constitutives d'une même micromacle varie légèrement le long de celle-ci : la hauteur du talus associé diminue à l'extrémité des micromacles. Ceci peut s'expliquer par la répulsion entre les bras émergents des dislocations : l'empilement de dislocations vis n'est pas ponctuel mais étalé sur plusieurs nanomètres. Ainsi, la longueur à l'interface FePd/Pd de chaque nouvelle dislocation doit être légèrement inférieure à celle des précédentes dans une même micromacle
- Le plus souvent, une micromacle s'arrête sur une micromacle perpendiculaire. Ceci conduit à la formation en surface de pavés rectangulaires délimités par les micromacles. Dans les couches très épaisses (80 nm), l'intersection des micromacles est plus fréquente et crée des croix. On ne dénombre aucune croix sur l'image d'un échantillon épais de 20nm mais 24 sur l'image à 80 nm. Le mécanisme de blocage d'une dislocation sur une dislocation perpendiculaire^[6] est sensible à l'épaisseur : en dessous d'une certaine épaisseur, les dislocations orthogonales ne peuvent se croiser dans la couche. Au delà de cette épaisseur, le croisement est possible et la ligne de dislocation peut se prolonger. Ici, le mécanisme de blocage est plus complexe, car il s'agit non seulement de dépasser le champ de contrainte des dislocations perpendiculaire, mais aussi de traverser le volume maclé.
- Le talus dû aux micromacles ne se comporte pas comme une marche de croissance : l'accumulation d'adatoms en bord de marche lors de la croissance conduirait à courber celle-ci. Or les talus demeurent rectilignes. C'est donc que l'émergence des micromacles ne constitue pas un site d'accumulation pour les adatoms. Il ne s'agit pas à proprement parler de marches, mais d'une zone désorientée de la surface. On peut d'ailleurs s'en convaincre en remarquant que certaines marches de croissance croisent l'émergence des

micromacles, ce qui serait impossible pour deux marches de croissance entre elles.

- La distance moyenne entre micromacles est de l'ordre de 40 à 300 nm. La distribution de celles-ci ne paraît pas périodique.
- On observe fréquemment des talus 'couplés', de même hauteur et même longueur, en regard l'un de l'autre: la distance entre ces émergences de micromacles est alors proche de $\sqrt{2}h$ où h est l'épaisseur de la couche (fig. 2.23). Les mêmes dislocations pourraient être dans ce cas à l'origine des deux micromacles : la dissociation des dislocations de Shockley selon $1/6[112] \rightarrow 1/6[-1-12] + 1/3[110]$ doit se produire à l'interface et donner lieu à un seconde micromacle ^[1], formée par le glissement de dislocations de Shockley. Ceci laisse une composante non glissile à l'interface. L'abondance de telles zones est très variable d'un échantillon à l'autre. A ce jour nous n'en avons observé aucune en MET, contrairement aux observations réalisées par Dynna sur AuCu^[19]. Certains échantillons de FePt montrent une grande densité de tels défauts (figure 2.23 (c)).

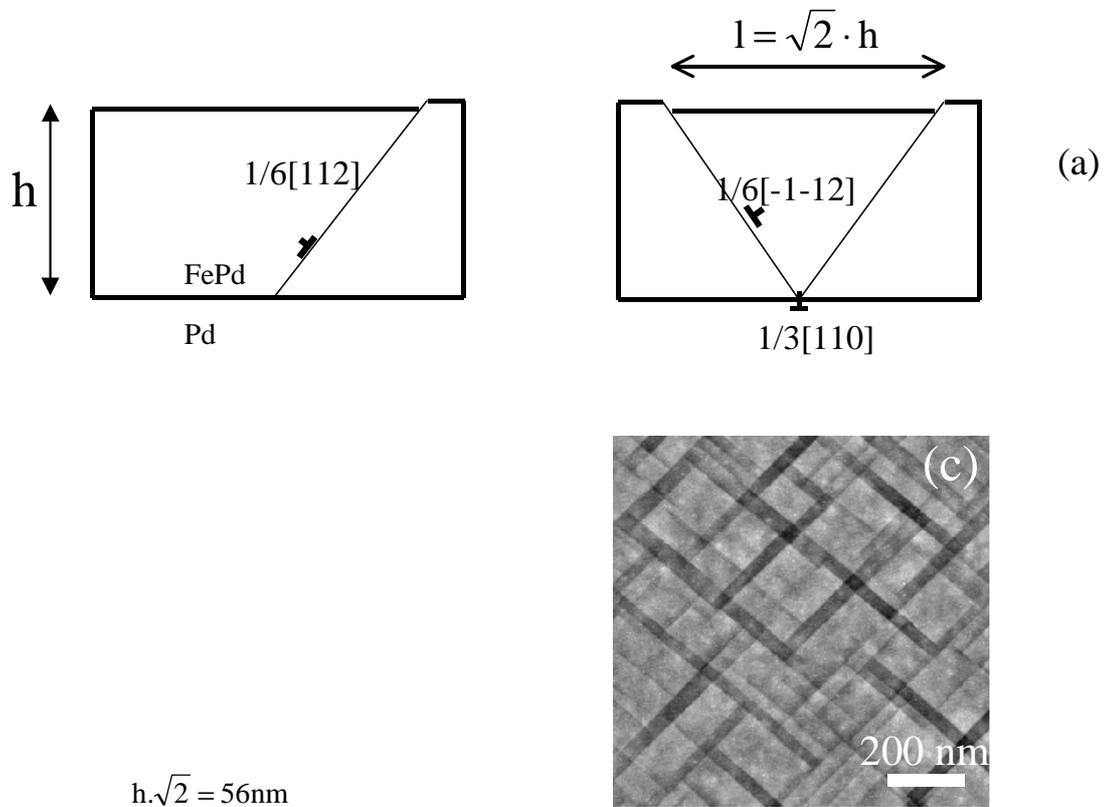


Figure 2.23: (a) schéma en section de la dissociation d'une dislocation de Shockley; (b) observation STM d'une couche d'alliage FePd épaisse de 40 nm; (c) observation AFM à l'air libre d'une couche de FePt ordonnée épaisse de 40 nm. Les micromacles appariées conduisent aux rectangles sombres observés.

3.3.4. Analyse d'images et évaluation de la relaxation

La précision avec laquelle sont mesurés par STM les sauts dus aux micromacles permet d'effectuer une analyse quantitative de façon à déduire la densité de dislocations partielles dans les micromacles et leur contribution à la relaxation. Les analyses d'images ont été réalisées au Cerem/Dem au CENG, sur un ordinateur Kontron Bild Analys dédié au

traitement d'images. Le programme de reconnaissance des micromacles a été élaboré par Jean Edouard Mazille (Cerem/Dem). Les deux principales étapes consistent à sélectionner sur l'image l'émergence des micromacles, puis à mesurer la valeur du saut en chaque point sélectionné.

L'étape de reconnaissance nécessite de distinguer les marches de croissance des micromacles. Les images STM analysées font un micromètre de côté et comportent 512*512 pixels. Un pixel correspond donc à deux nanomètre. A partir de l'image codée sur 256 niveau de gris, on procède comme suit :

1. Un filtrage médian est effectué avec une taille de boîte de 3 pixels/3 pixels. Ceci diminue notablement le bruit.
2. Une procédure permet d'accentuer le contraste en niveau de gris en 'creusant' le flanc des reliefs.
3. Un filtre directionnel est appliqué selon une des deux directions $\langle 110 \rangle$ des micromacles. Cela équivaut à effectuer une moyenne sur plusieurs pixels parallèlement à une direction $[110]$. On atténue ainsi le contraste dans cette direction et on le renforce dans la direction perpendiculaire.
4. La norme du gradient est calculée.
5. L'image est ensuite binarisée par seuillage de l'image précédente en gradient.
6. Le même filtre directionnel qu'en (3) est appliqué. Une tolérance est introduite de façon à ce que les objets compris entre 42° et 48° soient acceptés. Ainsi, les micromacles qui apparaissent courbées du fait de la dérive des piézo-électriques ne sont pas éliminées.
7. Les objets de petite taille sont éliminés.
8. On ne conserve que le squelette des lignes sélectionnées.

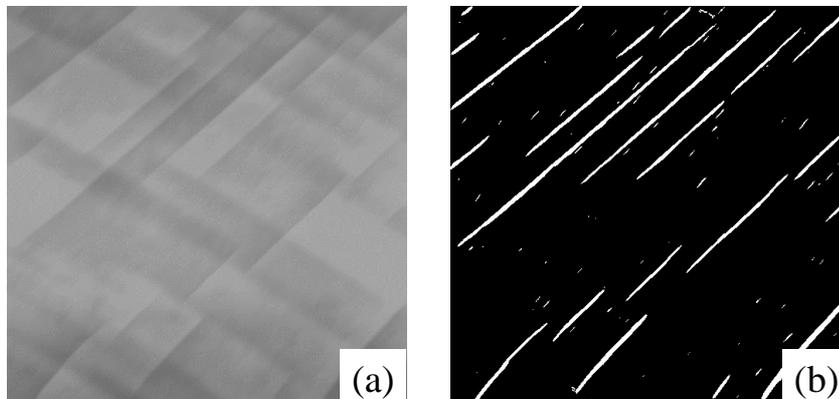


Figure 2.24 : deux étapes de l'analyse d'images STM ; (a) après l'étape (3) ; (b) après l'étape (5).

On parvient ainsi à éliminer totalement les marches de croissance (car il est rare qu'une marche reste parallèle sur une grande distance à la direction $\langle 110 \rangle$) et à ne conserver que les micromacles selon une des deux directions. Dans un second temps, on effectue en chaque pixel sélectionné une mesure de la hauteur du talus sur l'image originale. On calcule pour cela deux images préalables en niveau de gris : l'une attribue à chaque pixel la valeur maximum rencontrée sur une boîte 5/5 centrée sur le pixel considéré. L'autre lui attribue la valeur minimum rencontrée sur la boîte. La différence entre ces deux images donne une image en hauteur de saut, similaire à une image en amplitude de gradient. En ne considérant que les pixels appartenant aux lignes de micromacles, on obtient une image dont l'histogramme correspond à l'histogramme des hauteurs de saut sur toute l'image (fig. 2.25). Cette analyse doit être effectuée selon les deux directions $\langle 110 \rangle$.

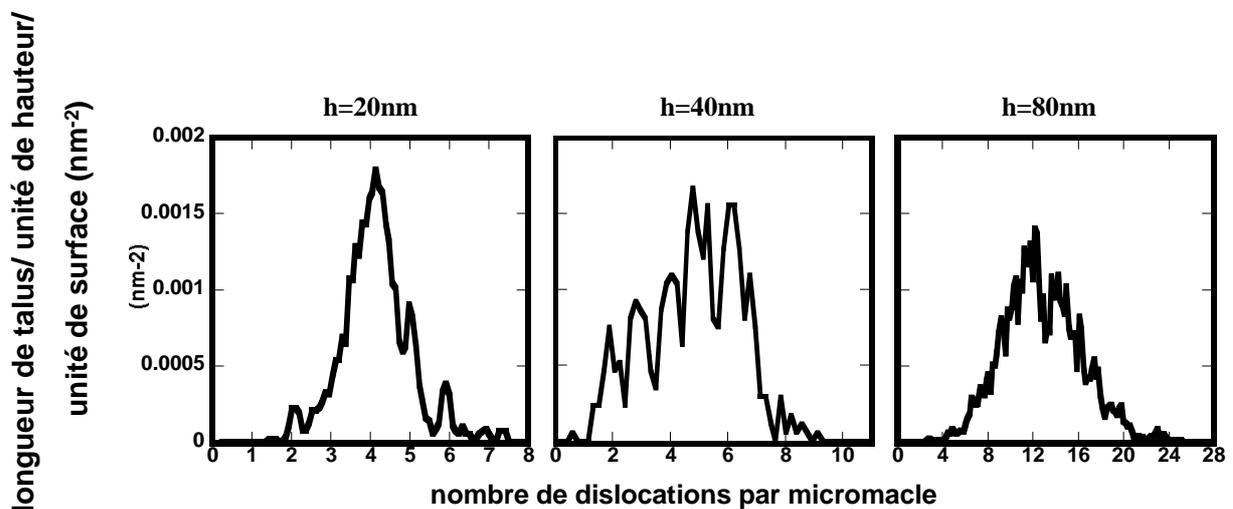


Figure 2.25: histogrammes des hauteurs de talus dus aux micromacles, ramenées au nombre de dislocations constitutives. h est l'épaisseur de FePd.

Les histogrammes ainsi obtenus sur une image contiennent les informations désirées : la distribution de la population de micromacles en fonction de la hauteur de talus. On observe, notamment sur l'histogramme concernant un alliage épais de 40 nm, une distribution quasi discrète des micromacles de l'image. La hauteur de talus, divisée par $a/3$ (1.2 \AA), donne en effet le nombre de dislocations par micromacle. Sur l'image prise à 20 nm d'épaisseur, la grande majorité des micromacles comporte 3 dislocations. A 40 nm, l'histogramme est plus étalé, entre 2 et 8 dislocations par micromacles, avec en majorité 5 ou 6 dislocations par micromacle. Outre le caractère discret de l'histogramme, on peut remarquer l'asymétrie de celui-ci : l'histogramme chute brutalement après 7 dislocations. Il ne semble pas y avoir de micromacles comportant plus de 8 dislocation. L'histogramme associé à une couche de 80 nanomètres présente trop de bruit pour que l'on puisse observer son caractère discret. Il y a en moyenne 12 dislocations par micromacle.

Densité de micromacles

La densité totale de micromacles a été reportée sur la figure 2.26. On constate que celle-ci évolue assez peu lors du dépôt, entre 20 et 80 nm. Ceci prouve bien qu'il y a peu de formations de micromacles nouvelles en cours de croissance, mais plutôt une accumulation de dislocations sur les micromacles déjà présentes. L'augmentation de la densité dans les couches de 80 nm pourrait provenir, non pas de nouvelles nucléations, mais d'un allongement des micromacles. Comme il a été remarqué plus haut, le blocage sur des micromacles perpendiculaires est moins efficace à forte épaisseur ; il est donc possible que, une fois l'obstacle franchi, les micromacles s'étendent à nouveau.

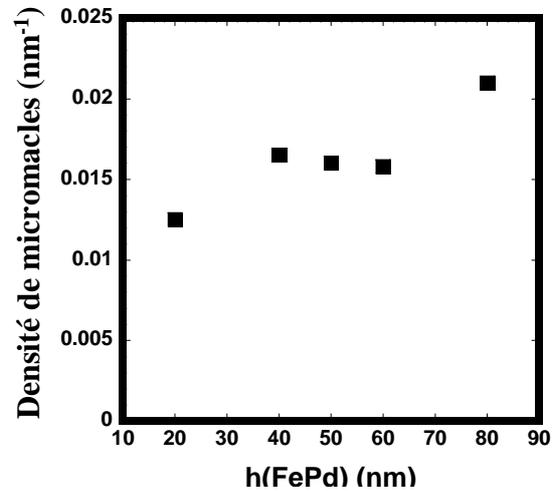


Figure 2.26 : densité de micromacles observées à la surface par STM, en fonction de l'épaisseur h de FePd.

Anisotropie de la densité de micromacles:

Sur une même image, la densité de micromacles n'est pas égale dans les deux directions $\langle 110 \rangle$. La différence entre les deux valeurs peut être importante. Il pourrait s'agir d'une anisotropie à longue échelle qui refléterait une anisotropie de la relaxation sur tout l'échantillon (due par exemple à une légère désorientation du MgO). Cette hypothèse est à écarter, puisque les mesures de rayons X réalisées sur les raies (113) et (1-13) ont abouti au même paramètre de maille dans le plan. Il n'y a donc pas d'anisotropie à grande échelle dans l'échantillon. On peut donc soupçonner un manque de statistique à l'origine de cette apparente anisotropie.

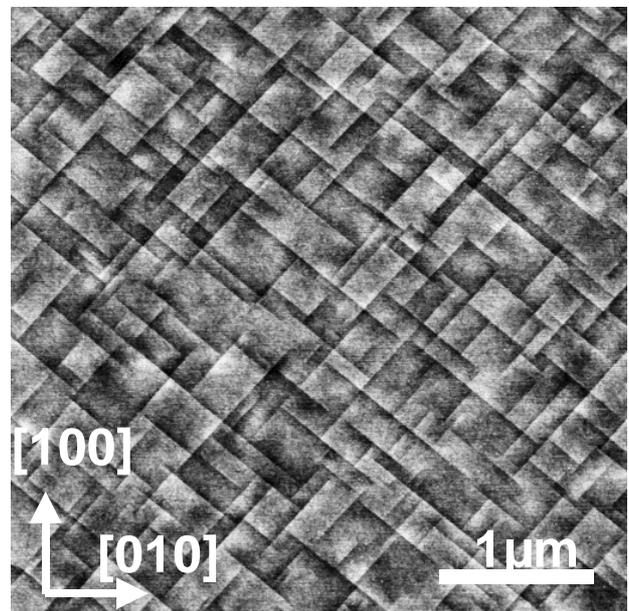


Figure 2.27 : observation AFM à l'air libre de la surface d'un alliage FePd ordonné ($h=50$ nm)

Afin de vérifier cette seconde hypothèse, et donc d'améliorer la statistique de comptage des micromacles, des images de grandes taille ont été réalisées. Notre microscope STM sous ultra vide ne permet cependant pas l'acquisition d'images beaucoup plus larges qu'un micromètre. Il a donc été nécessaire de réaliser ces observations sur un microscope à force atomique IIIa de Digital Instruments à l'air libre. Malgré la couche d'encapsulation de Palladium, les micromacles apparaissent toujours comme des lignes marquées selon $\langle 110 \rangle$ (fig. 2.27). La précision sur la mesure des hauteurs de saut est plus faible que par STM et il serait hasardeux d'en déduire une densité de dislocations. On se contente donc de relever la densité de micromacles dans les deux directions. L'anisotropie est évaluée en calculant le rapport des densités dans les deux directions, la plus élevée étant prise au numérateur. Cette

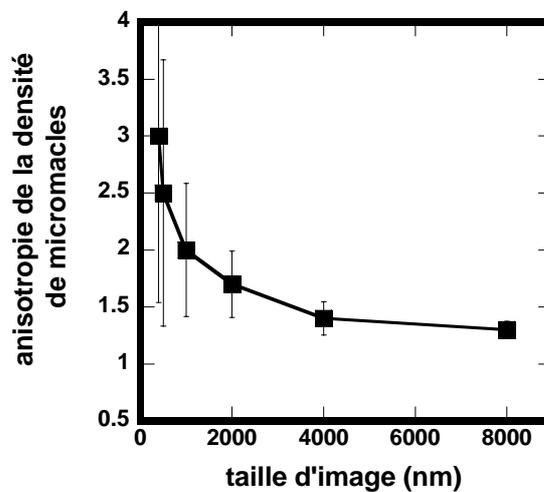


Figure 2.28 : rapport des densités de micromacles mesurées dans deux directions $\langle 110 \rangle$ en fonction de la taille

valeur est moyennée sur plusieurs images de même taille. On observe clairement une décroissance de l'anisotropie avec la taille de l'image (fig. 2.28). Pour les grandes tailles d'image, les deux directions sont équivalentes (anisotropie proche de un). Par ailleurs, sur un même échantillon, la direction qui présente la plus forte densité de micromacles varie d'une image à l'autre, ce qui confirme qu'il n'y a pas d'anisotropie à grande échelle.

Une évaluation de l'erreur statistique a été réalisée et reportée sur la figure 2.28 : pour cela on suppose une fluctuation du nombre de micromacles N en \sqrt{N} , ce qui nous donne un ordre de grandeur des barres d'erreur pour différentes tailles d'image. Il apparaît, compte tenu de ces très larges barres d'erreurs, que l'anisotropie observée provient vraisemblablement du manque de statistique.

L'erreur qui en découle doit nous inciter à prendre avec précautions les valeurs de relaxation que nous calculerons par la suite.

Calcul de la relaxation due au micromacles

A partir des histogrammes des hauteurs de talus on peut, pour chaque direction, extraire la densité totale de dislocations partielles dans les micromacles. Comme le vecteur de Burgers b et la direction des lignes des dislocations sont connus, il est ainsi possible de remonter à la valeur de la relaxation ^{[25],[26],[27],[29]} dans une direction par les micromacles. Si, pour une image donnée de taille L , on note l la longueur totale de micromacles dans une direction et N le nombre moyen de dislocations partielles par micromacles, la relaxation s'écrit alors $\frac{N \cdot b_{\text{para}} \cdot l}{L^2}$.

Les valeurs ainsi obtenues sont données dans le tableau 2.1. L'anisotropie observée sur les images, concernant la densité de micromacles se retrouve dans la relaxation permise par celles-ci. On constate que la valeur de la relaxation due aux micromacles, ramenée à la relaxation totale attendue (1%), est loin d'être négligeable: elle est presque totale dans une des deux directions pour la couche épaisse de 80 nm.

Malgré l'incertitude relative à la taille limitée des images analysées, les données obtenues démontrent l'importance des micromacles dans la relaxation totale de la couche. En effet, à l'échelle d'un micromètre, la relaxation par les micromacles est proche de 100% dans une direction (cf. 80 nm). Ceci indique que localement il n'y a quasiment pas de dislocations autres que celles incluses dans les micromacles. Ces mesures corroborent donc les observations MET qui montraient peu de dislocations hors des micromacles. On peut donc conclure que les micromacles constituent l'essentiel du mécanisme de relaxation des alliages ordonnés.

La densité de micromacles évoluant peu avec l'épaisseur de la couche de FePd, la relaxation est pilotée essentiellement par le nombre de dislocations par micromacle. On peut donc considérer essentiellement l'évolution du nombre N moyen de dislocations par micromacle pour comprendre la forme très particulière de la relaxation mesurée en RHEED

Epaisseur de FePd (nm)	Relaxation selon [110] (%)	Relaxation selon [1-10] (%)	Relaxation moyenne selon les deux directions(%)
20	0	6	3
40	22	29	25
50	12	28	20
80	33	90	62

Tableau 2.1: relaxation due au micromacles d'après les observations STM

3.3.5. Modèle élastique de la répulsion entre cœurs de dislocations

La forme en coin des micromacles est due à un étalement des dislocations le long de celles-ci. Elle résulte d'un effet de répulsion entre cœurs de dislocations. La première dislocation qui a nucléé dans une micromacle descend de la surface jusqu'à l'interface, la seconde s'arrête un peu plus haut que l'interface, du fait de la répulsion due à la première, etc.

Cette répartition des cœurs de dislocations partielles pourrait expliquer la taille des micromacles : pour une épaisseur donnée, le nombre de dislocations pouvant se trouver dans la micromacle est limité. Cet effet pourrait par conséquent contrôler le taux de relaxation de la couche de FePd avec l'épaisseur.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une évaluation de la répulsion entre dislocations partielles : un calcul d'énergie élastique (annexe 1) nous a permis d'estimer, pour une épaisseur donnée h de FePd, le nombre N_{\max} de dislocations partielles pouvant se trouver dans une micromacle en tenant compte de la relaxation globale dans la couche. Les résultats de ce calcul sont présentés sur la figure 2.29. L'évolution de N_{\max} n'est pas exactement linéaire : un infléchissement de la courbe montre qu'aux fortes épaisseurs, l'accroissement relatif de N_{\max} est plus faible. Cependant, en début de croissance, on peut faire l'approximation grossière d'une progression de N_{\max} proportionnelle à l'épaisseur h de la couche de FePd. La comparaison avec les observations STM montre que le nombre moyen de dislocations dans les micromacles, mesuré par STM, est proche de la valeur calculée de N_{\max} .

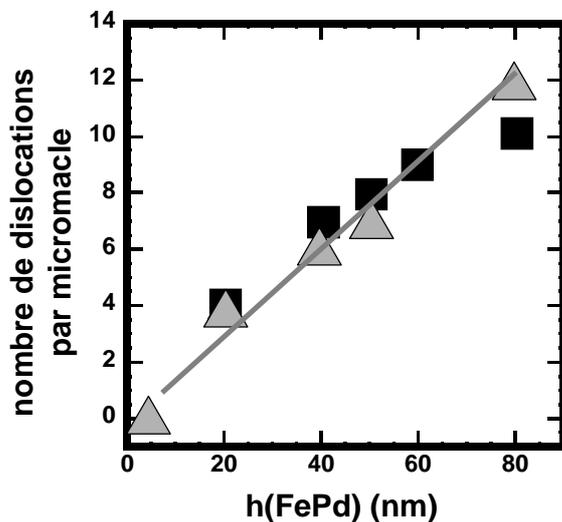


Figure 2.29: (■) nombre maximum de dislocations dans une macle d'après le calcul élastique. (Δ) nombre moyen N de dislocations dans les micromacles d'après les observations STM. N est presque proportionnel à h . La droite tracée a valeur de guide.

et conforme à ce qui a été observé en MET (cf. figure 2.20). Ceci suggère que la taille des micromacles est effectivement fixée par les phénomènes de répulsion entre cœurs.

Seule la valeur expérimentale obtenue pour des couches très épaisses (80 nm) se situe au-dessus de la valeur calculée de N_{\max} . Cette incohérence pourrait s'expliquer par une hypothèse injustifiée dans notre calcul : les dislocations sont bloquées à l'interface FePd/Pd. En fait, les dislocations les plus avant, poussées par les suivantes, pénètrent dans la couche de Palladium, comme observé en microscopie électronique (fig. 2.30). La présence de dislocations dans la couche tampon ne permet pas de faire relaxer le film mais diminue la

pression due aux autres dislocations. Suivant nos observations, il est possible que plusieurs dislocations pénètrent dans la couche de Palladium^[22]. Cet effet doit se manifester quand les micromacles contiennent un nombre élevé de dislocations, c'est à dire quand la couche est épaisse. On explique ainsi que le nombre de dislocations dans une micromacle dépasse la valeur calculée, dans le cas d'une couche épaisse.

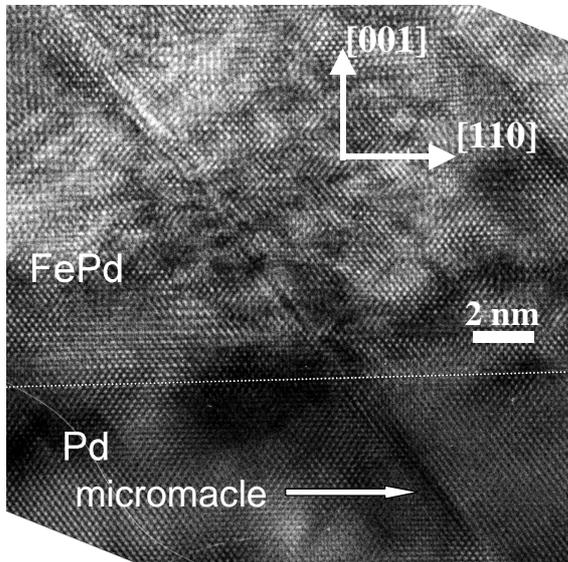


Figure 2.30: section transverse d'une micromacle au niveau de l'interface FePd/Pd (axe de zone $[1-1\ 0]$) ($h=50\text{ nm}$). La micromacle se prolonge dans la couche tampon sur plus de 6 nm.

3.4. relaxation des alliages désordonnés ou peu ordonnés.

Les échantillons déposés à température ambiante montrent par STM une surface légèrement rugueuse, organisée en îlots épais de quelques Angströms. On n'observe aucune des lignes caractéristiques de la présence des micromacles (fig. 2.31). De même, la surface d'un alliage codéposé à 280°C ne montre aucune ligne selon $\langle 110 \rangle$. Il semble que tous les dépôts réalisés à une température inférieure à 280°C ne présentent pas de micromacles. Il existe une transition à partir de cette température où apparaissent les premières micromacles (fig. 2.31). Cette température de 280°C est proche de la température où l'ordre atteint la valeur plafond de 0.8 (cf. chapitre 3 et référence [17]).

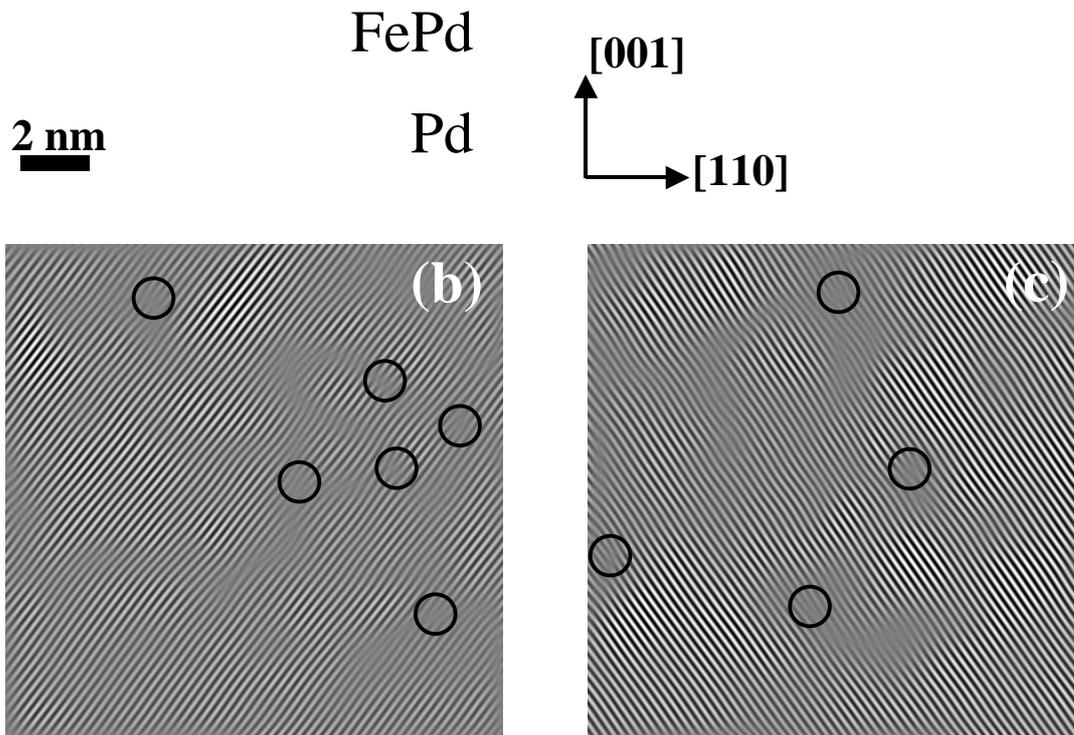


Figure 2.31: observation STM de surfaces de FePd pour différentes températures de croissance T ($h=40$ nm). (a) $T=25^{\circ}\text{C}$; (b) $T=220^{\circ}\text{C}$; (c) $T=280^{\circ}\text{C}$. L'image dérivée est donnée pour chacune.

Les images de microscopie électronique en section confirment l'absence de micromacles dans les alliages partiellement ordonnés (fig. 2.32). On observe par contre un très grand nombre de dislocations $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$, réparties dans l'épaisseur de la couche de FePd.

Figure 2.32:(a) section transverse d'une couche élaborée à 200°C,

(b) filtrage de Bragg obtenu à partir de la tache (-1-1 1). Les plans supplémentaires apparaissent au niveau des cercles noirs,
(c) idem à partir de (111)



Si seules ces dislocations relaxent la contrainte épitaxiale, la distance moyenne entre dislocations doit varier entre 5 nm pour un alliage désordonné et 13 nm pour un alliage ordonné. Même s'il n'apparaît pas de périodicité dans la distribution des dislocations sur la figure 2.32, on peut estimer la distance moyenne entre dislocations sur de larges zones à 4 nm ce qui est compatible avec la valeur attendue pour un alliage désordonné.

Ces dislocations ont probablement pour origine les dislocations émergentes provenant de la couche tampon de Palladium. Il s'agit en effet des mêmes dislocations de type $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$. Elles doivent donc relaxer le désaccord de maille dans le FePd par le mécanisme décrit en début de chapitre.

Conclusion : relaxation des alliages sur couche tampon

Le STM nous a permis de caractériser le mécanisme original que l'on soupçonnait d'après les mesures RHEED : les alliages FePd et FePt ordonnés relaxent par micromaclages, alors que les alliages peu ou pas ordonnés, relaxent par des dislocations parfaites isolées. Ceci explique les différences de comportement entre les croissances à 300°C et à température ambiante.

4. Conclusions globales sur la relaxation

Les mécanismes de relaxation du FePd diffèrent fortement selon que la croissance est faite sur MgO ou sur Palladium :

- **Sur MgO**, on observe des réseaux réguliers de dislocations parfaites $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$. Le vecteur de Burgers **b** présente deux orientations, selon la température de dépôt, donc selon le degré de mise en ordre :
 - dans les alliages ordonnés : **b** est parallèle au plan du film: il s'agit de dislocations non glissiles.
 - dans les alliages désordonnés **b** possède une composante perpendiculaire au plan du film, il s'agit de dislocations glissiles. On note de plus la formation de grains présentant une relation d'épitaxie différente de l'épitaxie cube-sur-cube.
- **Sur Palladium**, le type de dislocations diffère aussi selon la mise en ordre :
 - dans les alliages ordonnés : apparaissent des dislocations partielles $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$ qui forme des micromacles.
 - dans les alliages désordonnés : la relaxation est assurée par des dislocations parfaites $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, où **b** possède une composante perpendiculaire au plan du film.

Ces différences proviennent du mouillage de l'alliage FePd, meilleur sur Palladium que sur MgO : ceci conduit à une croissance en îlots sur MgO, et permet l'introduction de dislocations non glissiles par les bords d'îlots, avant que le film de FePd soit continu. Par ailleurs, la valeur du désaccord de maille est nettement plus élevée sur MgO, ce qui explique que les dislocations soient proches et forment donc un réseau régulier.

Dans le cas de croissances sur Palladium l'empilement de dislocations partielles dans les micromacles conduit à une dépendance 'anormale' de la relaxation en fonction de l'épaisseur de la couche. Cette dépendance linéaire est expliquée par la répulsion entre cœurs de dislocations partielles au sein des micromacles.

On peut par ailleurs s'interroger quant aux différences de relaxation en fonction du degré d'ordre, notamment pour les croissances sur couche tampon: l'apparition des micromacles se produit à partir d'une température de 280°C, proche de la température où l'alliage s'ordonne massivement. Pour des températures de croissances supérieure 300°C, ces micromacles assurent l'essentiel de la relaxation. En dessous de 220°C, ce sont les dislocations parfaites issues de la couche tampon qui font relaxer la couche. L'explication de ces modifications sera donnée au Chapitre 4 en prenant en compte la mise en ordre chimique de l'alliage.

Remarque concernant les alliages FePt :

Des observations en AFM sur des alliages FePt ordonnés, déposés sur couche tampon de Platine, montrent elles aussi des talus marqués en surface, le long des directions $\langle 110 \rangle$. On peut donc en conclure que le mécanisme de relaxation par micromaclage dans les couches minces de FePt est semblable à celui qui apparaît dans FePd.

5. Conséquences sur les propriétés magnétiques

Les images de microscopie à haute résolution (fig. 2.33) laissent deviner un contraste de mise en ordre à l'intérieur même des micromacles. Ceci était attendu pour la partie de la couche d'alliage élaborée avant l'apparition des micromacles: les dislocations viennent cisailer un alliage qui est déjà ordonné. L'ordre est alors dans la micromacle le symétrique du variant selon [001] qui est établi dans le reste du cristal. Il semble de plus que l'on observe ce contraste même dans la partie haute des micromacles (fig. 2.33). Dans l'hypothèse où l'ordre $L1_0$ serait bien établi dans les micromacles, ces défauts présenteraient une anisotropie magnétique inclinée par rapport au reste de l'alliage. Il est donc intéressant d'observer l'influence des micromacles sur le comportement magnétique des couches de FePd et de FePt. Des mesures de Microscopie à Force Magnétique ont été réalisées par Jean-Philippe Attane (DRFMC/SP2M) sur des alliages ordonnés de FePt^[30] possédant une aimantation perpendiculaire au plan de la couche. L'un, déposé sur MgO, relaxe par un réseau de dislocations parfaites, l'autre, déposé sur une couche tampon de Platine, relaxe via les micromacles. Dans ce dernier cas, on observe par MFM que les parois de domaines magnétiques prennent la forme de segments alignés selon les directions $\langle 110 \rangle$ (fig. 2.34b), alors que l'alliage déposé sur MgO ne présente pas une telle configuration (fig. 2.34a). Les micromacles constituent donc des sites privilégiés d'ancrage des parois magnétiques. Des calculs sont actuellement réalisés par Jean-Philippe Attané au sein du laboratoire pour déterminer s'il s'agit d'un effet de magnétostriction (associé au champ de contrainte dues aux dislocations), ou si l'effet observé peut être relié aux propriétés du volume même de la micromacle (où la direction d'empilement des plans atomiques purs, et donc de l'anisotropie magnétique, diffère du reste du cristal).

La conséquence sur les propriétés magnétiques n'est pas négligeable. Elle est illustrée de façon spectaculaire par les images obtenues par microscopie à force magnétique à des étapes intermédiaires d'un processus de retournement d'aimantation: les parois magnétiques s'ancrent fortement sur les micromacles.

Dans nos couches minces de FePt, le retournement d'aimantation est dominé par les mécanismes de propagation de parois, à partir de rares événements de nucléation. Aussi, d'un point de vue macroscopique, le piégeage des parois sur les micromacles est associé à un fort

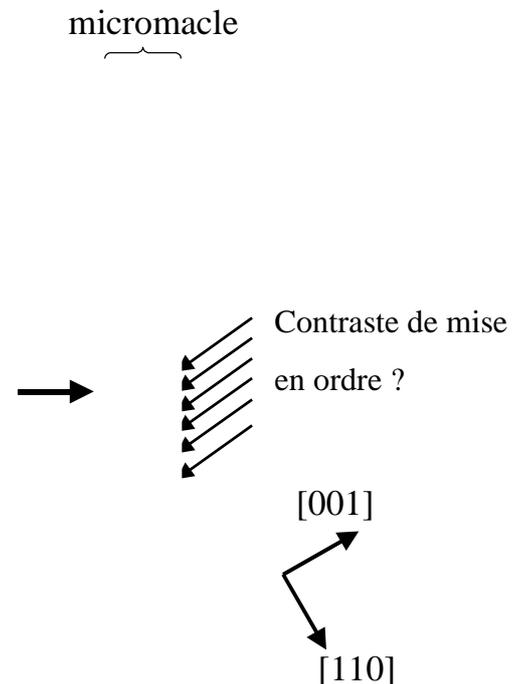


Figure 2.33 : section transverse d'une micromacle en MET sur un alliage FePd ($h=40$ nm) déposé à 350°C.

accroissement du champ coercitif, qui traduit la difficulté qu'ont les parois magnétiques à se propager dans la couche cisailée par les micromacles. D'un point de vue fondamental, il est intéressant de noter que les micromacles fournissent l'exemple assez rare d'un défaut bien connu, isolé, à l'origine de la coercivité magnétique

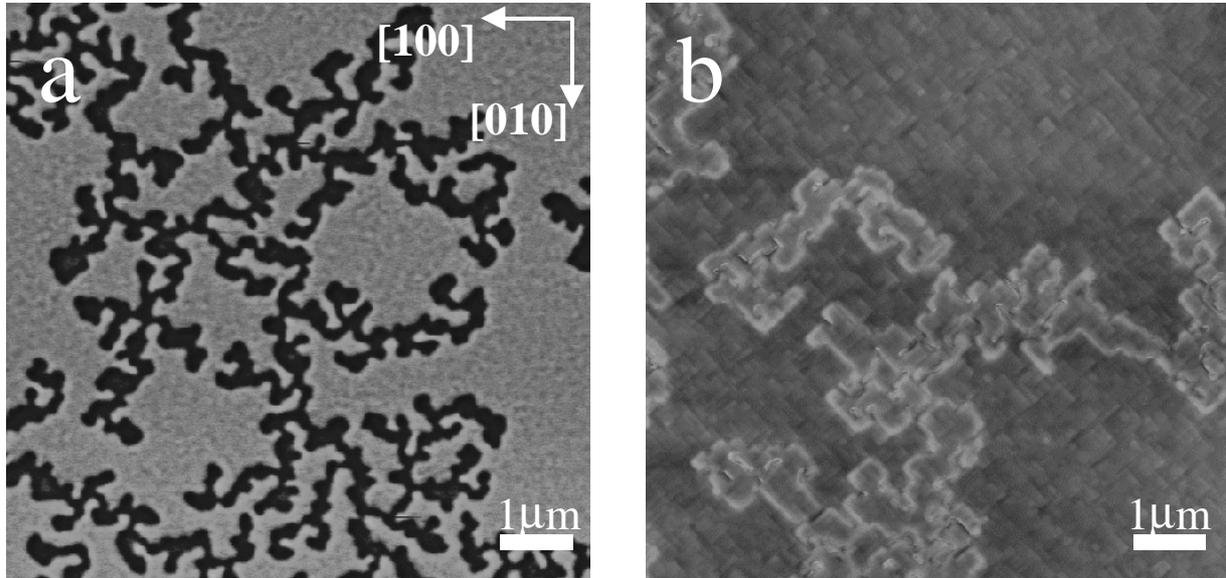


Figure 2.34 : Images obtenues par microscopie de force magnétique sur des couches minces ($h=40$ nm) d'alliage ordonné FePt, dans l'état rémanent correspondant à un retournement partiel de l'aimantation à partir de la saturation en champ perpendiculaire. (a) FePt/MgO : la configuration magnétique est isotrope. (b) FePt/Pt : cette image a été réalisée dans un mode particulier, en un seul passage, avec un point de consigne correspondant à un mode "tapping" très doux. De ce fait, la distance pointe-surface est fortement affectée au niveau des parois magnétiques par l'interaction du moment de la pointe avec le champ de fuite de l'échantillon. Ainsi, les parois magnétiques apparaissent, en blanc, en surimpression sur la topographie qui correspond à l'émergence des micromacles.

Le FePd ne présente pas un piégeage des parois aussi marqué, mais il semble cependant que l'on observe encore une anisotropie des parois selon les directions $\langle 110 \rangle$.

6. Annexe 1: calcul des forces de répulsion entre cœurs de dislocations.

On suppose que les dislocations de vecteurs de Burgers $a/6[112]$ sont des lignes infinies, parallèles à la surface. On néglige donc les parties émergentes des bras de dislocations. Il est ainsi possible d'effectuer un calcul à deux dimensions en utilisant les expressions données par Head^[23] et Dynna^[31] concernant des dislocations parallèles à une surface libre. Elles nous donnent en effet le champ de contrainte associé à chaque dislocation^[23] ainsi que l'énergie d'interaction^[31] avec la surface. Elles prennent comme hypothèse une élasticité isotrope dans la couche.

Les notations suivantes sont adoptées pour le calcul, avec des constantes élastiques prises égales dans la couche d'alliage et dans la couche tampon.

μ est le module de cisaillement du milieu élastique, ν est le coefficient de Poisson (ici $\nu = 0.3$), h est la profondeur de la dislocation par rapport à la surface, b est la norme du vecteur de Burgers, β est l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation (ici $\beta = \pi/2$ car il s'agit de dislocations coins), ϕ est l'angle entre la normale à la surface et la normale au plan de glissement des dislocations ($\phi = 54^\circ$), l est le vecteur directeur de la ligne de dislocation. L'idée du calcul suivant est d'estimer le rôle de la répulsion entre cœurs sur leur position dans la micromacle. On considère des dislocations qui se trouvent déjà dans la couche : la nucléation en surface n'est pas prise en compte, i.e. il s'agit d'un calcul d'équilibre.

Trois termes interviennent dans le calcul de l'énergie de l'empilement de dislocations dans une micromacle. L'énergie propre des dislocations et la répulsion entre cœurs tendent à les repousser hors de la couche, tandis que l'interaction avec le film contraint tend à faire descendre les dislocations jusqu'à l'interface FePd/Pd.

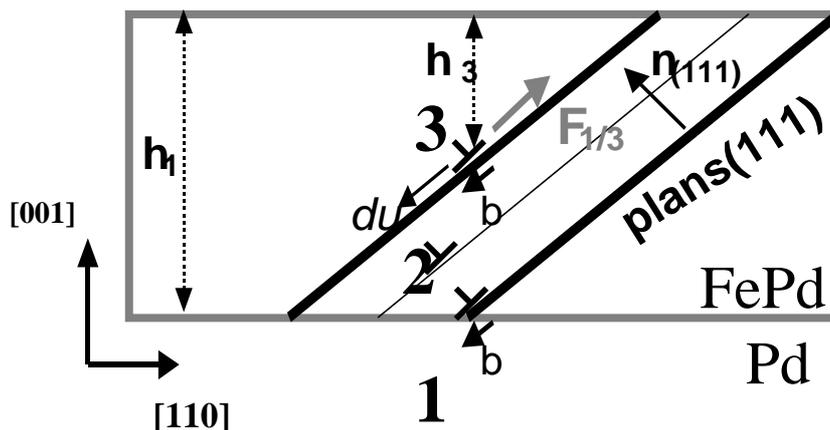


Figure 2.35 : schéma de la disposition des dislocations partielles dans une micromacle. Les dislocations indexées de 1 à N glissent sur des plans {111} adjacents.

▪ **Énergie propre de chaque dislocation E_{self} :**

Les contraintes induites par une dislocation i dans le volume de la couche ont un coût en énergie qui dépend de sa profondeur h_i sous la surface :

$$E_{\text{self}}^i = \mu b^2 \frac{(1-\nu \cdot \cos^2 \beta)}{4\pi(1-\nu)} \text{Ln}(2h_i / b) = \mu b^2 \frac{1}{4\pi(1-\nu)} \text{Ln}(2h_i / b)$$

Il s'agit d'une force qui tend à repousser la dislocation hors de la couche. On peut l'envisager comme une force attractive de la part de la dislocation image située dans le vide, en miroir de la dislocation réelle.

L'énergie totale des N dislocations est la somme de ces énergies propres :

$$E_{\text{self}}^{\text{total}}(h_1, h_2, \dots, h_n) = \sum_i E_{\text{self}}^i(h_i)$$

On ne prend pas en compte dans ce calcul l'énergie de cœur des dislocations. Ce terme apparaîtrait comme une constante par rapport à la position des dislocations et n'interviendrait donc pas dans la minimisation de l'énergie par rapport aux h_i .

• **Énergie d'interaction entre les dislocations $E_{\text{dis/dis}}$:**

Nous avons d'abord évalué au moyen des formules de Head les contraintes $[\sigma_{kl}]^{h_1}$ dues à une dislocation (1) située à une profondeur h_1 . Ensuite, nous appliquons la loi de Peach et Köhler, projetée sur le plan de glissement (111). Ceci permet d'évaluer la force $F_{1 \rightarrow 2}$ exercée par la dislocation (1) sur une dislocation (2) située à une profondeur h_2 , glissant sur un plan (111) parallèle mais décalé d'un nombre m_{12} de plans (m_{ij} est tel qu'il se trouve $(m_{ij}-1)$ plans (111) entre les plans de glissement de i et de j)

$$F_{1 \rightarrow 2} = \sigma_{kl}^{h_1}(h_2, m_{12}) b^k \cdot n^l$$

En intégrant $\vec{F}_{1 \rightarrow 2}(h_1, h_2, m_{12}) \cdot d\vec{u}$ par rapport à u , le long du plan (111), depuis la surface jusqu'à h_2 , on obtient $E_{(h_1, m_{12})}(h_2)$, l'énergie d'interaction entre les deux dislocations.

L'énergie totale de répulsion entre les N dislocations s'écrit: $E_{\text{disl/disl}}(h_1, h_2, \dots, h_n) = \sum_{i < j} E_{(h_i, m_{ij})}(h_j)$

On prend $m_{i,j} = j-i$, c'est à dire que l'on fait l'hypothèse que les nouvelles dislocations apparaissent toujours du même côté de la micromacle. Par conséquent, les cœurs de dislocation sont supposés répartis comme sur la figure 2.35.

▪ **Energie d'interaction entre le film contraint et les dislocations $E_{dis/film}$:**

Les dislocations partielles sont apparues car elles abaissent l'énergie de la couche d'alliage contrainte par le substrat. Cette énergie d'interaction $E_{dis/film}$ dépend de la contrainte résiduelle dans le film. Un calcul exact de cette contrainte prendrait en compte l'effet de toutes les dislocations présentes dans la couche. Or on ne connaît pas la disposition de toutes les dislocations, puisque les micromacles ne présentent pas de périodicité apparente. On se contente donc d'une approximation qui ne considère qu'une relaxation moyenne de la couche, résultant de toutes les dislocations qui y sont présentes. On suppose une relaxation homogène latéralement dans le film, uniquement fonction de la hauteur considérée dans la couche. La déformation résiduelle à une profondeur z , ($f(h,z)$) varie de $f(h,h)$ (=1%) à l'interface avec la couche tampon, à la valeur $f(h,0)$ à la surface. Cette valeur de la déformation à la surface du film ($f(h,0)$) est connue grâce aux mesures RHEED du paramètre de maille: on connaît donc son évolution en fonction de l'épaisseur h de la couche de FePd.

Si l'on suppose que la relaxation est très majoritairement due aux micromacles, et que les dislocations partielles y sont réparties dans la hauteur de la couche, on peut faire l'hypothèse que la déformation résiduelle $f_N(h, z=h_i)$ au niveau d'une dislocation i ne dépend que de son rang (i), à partir de l'interface, dans la micromacle, de l'épaisseur h de FePd, et du nombre moyen N de dislocations dans les micromacles. Ainsi, on suppose la déformation répartie dans l'épaisseur selon :

$$f_N(h, h_i) = \frac{f_N(h,0) - f_N(h,h)}{N} i + f_N(h,h)$$

L'énergie d'interaction d'une dislocation avec le film est donnée par:

$$E_{dis/film}^i = -\frac{2\mu(1+\nu)}{(1-\nu)} \cdot f_N(h, h_i) \cdot h_i \cdot b \sin \beta \cos \varphi$$

et l'énergie d'interaction avec le film des N dislocations situées en h_1, \dots, h_N vaut, pour un film d'épaisseur h : $E_{dis/film}^{total}(h_1, h_2, \dots, h_N, h) = \sum_i E_{dis/film}^i(h_i, h)$

Au total, l'énergie des N dislocations formant la micromacle s'écrit: $E^{total}(h_1, h_2, \dots, h_N, h) = E_{dis/film}^{total} + E_{dis/film}^{total} + E_{self}^{total}$

Dans les calculs, on pose $h_1=h$, c'est à dire que la première dislocation est bloquée à l'interface Pd/FePd.

Puis l'on minimise l'énergie E^{total} par rapport à toutes les positions h_i ($i>1$), pour une épaisseur h et un nombre de dislocations par micromacle donné. On obtient ainsi les différentes positions d'équilibre h_i .(fig. 2.36).

Le nombre de dislocations par micromacle N est progressivement accru, jusqu'à ce que la position d'équilibre de la dernière dislocation se trouve en surface ($h_N=0$), ce qui signifie que la répulsion due aux autres dislocations empêcherait la pénétration de cette dislocation. Le nombre maximum de dislocations possibles dans la micromacle $N_{max}(h)$ est alors $N-1$. On peut remarquer que la distribution des cœurs de dislocation n'est pas du tout régulière : ceux-ci sont très rapprochés au niveau de l'interface puis de plus en plus éloignés en se rapprochant de la surface. Il existe par ailleurs un zone proche de la surface dépourvue

de dislocations : cette instabilité s'explique par l'effet d'attraction de la surface.

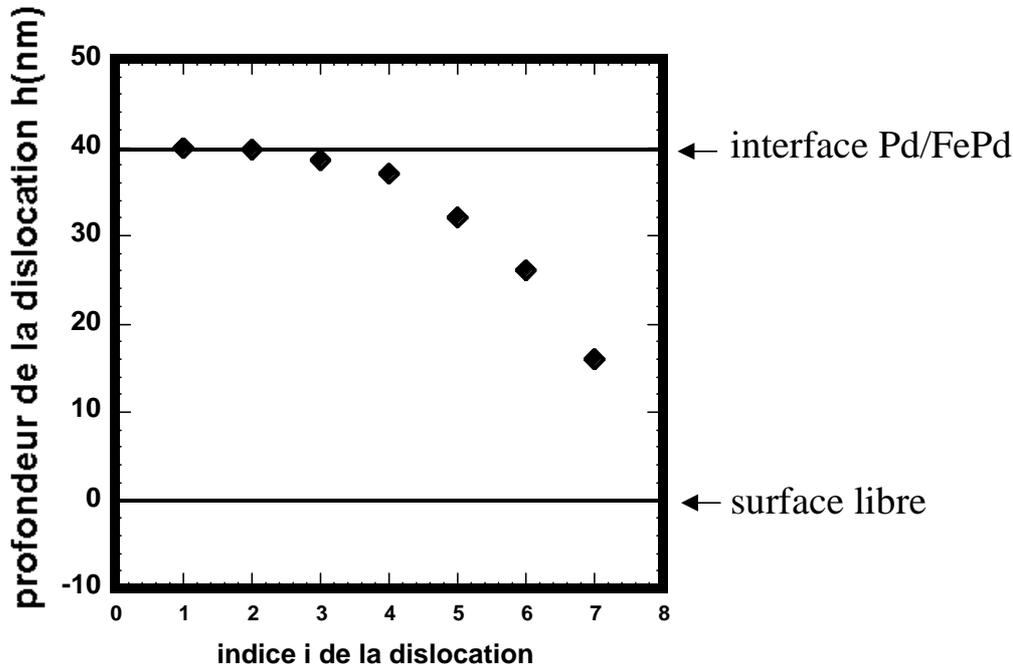


Figure 2.36: répartition à l'équilibre des cœurs de dislocations dans une micromacle. Ce cas correspond à une épaisseur de dépôt h de 40 nm, une contrainte résiduelle de 0.005 (cf. figure 2.19). Il y a 7 dislocations dans la micromacle. La huitième ne trouverait pas de position d'équilibre.

Le calcul réalisé ici appelle deux remarques :

- Le calcul de la stabilité de chaque dislocation donne une condition nécessaire mais pas suffisante à la présence de N dislocations dans une micromacle: nous avons laissé de côté les problèmes de nucléation en évaluant la stabilité de dislocations déjà présentes dans la couche. Par ailleurs il faudrait comparer l'énergie totale du système dans le cas de différentes configurations stables à N , $N-1$, $N-2$...dislocations. Si l'énergie totale pour $N-1$ dislocations est inférieure à celle à N dislocations, on devrait voir $N-1$ dislocations dans la micromacle. Pour effectuer ce calcul, il faudrait prendre en compte l'énergie de cœur des dislocations.
- Sachant que la courbe de relaxation mesurée en RHEED est linéaire et que la densité de micromacles évolue peu, on pouvait affirmer avant ce calcul que N serait à peu près proportionnel à l'épaisseur h de la couche. Le calcul réalisé ici explique seulement l'origine physique de la loi d'évolution de N .

Il faut insister sur le fait que l'on utilise la valeur expérimentale de la relaxation dans ces calculs, mais pas la valeur expérimentale de la densité de micromacles. La taille moyenne N des micromacles n'était donc pas fixée a priori dans le calcul.

Références du chapitre 2

- [1] J.W Matthews: J.Vac.Sci.Technol., Vol.12, No 1, Jan./Feb (1975)
- [2] J.W Matthews and A.E Blakeslee, J. Crystal. Growth **27**, 118 (1974)
- [3] G. Bochi, C.A. Ballentine, H.E. Inglefield, C.V. Thompson et al, P.R.B,(1995), vol 52, n°10, p7311
- [4] B.A Fox and W.A Jesser, J. Appl. Phys. **68**, 2801 (1990)
- [5] J.L Vassent (1997), thèse de l'institut national polytechnique de grenoble
- [6] L.B.Freund, JAP, (1990), 68, p2073
- [7] M.Rao and W.A. Soffa, Scripta Materialia, (1997), vol 36, n°7, p735 [22]
- [8] W.B.Pearson, Handbook of lattice spacings and structures of metals, Pergamon Press, ed. edition 1964
- [9] M.J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas, Ultramicroscopy 74 (1998) 131-146
- [10] M.J. Hÿtch, Microsc. Microanal. Microstruct. **8** (1997) 41-57
- [11] John Price Hirth- Jens Lothe: Theory of dislocations, Wiley Interscience Editor.
- [12] A.Trampert, F. Ernst, C.P. Flynn, H.F. Fischmeister and M. Rühle, Acta metall mater,(1992), vol 40, p S227
- [13] J.U Thiele, L. folks, M.F. Toney and D.K. Weller, JAP,(1998), vol 84, n°10, p5686
- [14] P. Caro, A. Cebollada, D. Ravelosona et al, Acta Mater (1998), vol 46,n°7, p 2299
- [15] A.E. Romanov, W. Pompe, S. Mathis, G.E. Beltz, J.S. Speck, J.A.P, (1999), vol 85, n°1
- [16] G. Abadias (1998), thèse de l'institut national polytechnique de grenoble
- [17] V. Gehanno, Thèse-Institut National Polytechnique de Grenoble (1996)
- [18] M. Dynna, A. Marty, B. Gilles, and G. Patrat, Acta. Mater. **45**, 257 (1997)
- [20] M. Dynna and G.C Weatherly, J of Cristal Growth,(1994), vol 142, p 315
- [21] M.H Hong, K. Hono and M. Watanabe: Journal of Applied Physics, Volume 84, n° 8, p4403-4409 (1998)
- [22] W.Wegscheider, K.Eberl and G.Abstreiter, Appl. Phys. Lett. 57 (15), (1990)
- [23] A.K.Head, Proc.Phys.Soc.66B, 793 (1953)
- [24] P. Sutter and M.G. Lagally, Phys. Rev. Letters.,vol 82, n°7, p 1490-1493,(1999)
- [25] G.Springholz, G.Bauer: Materials Science and Engineering **B37** (1996) 96-100
- [26] G.Springholz, G.Bauer, V.Holy : Surface Science **365** (1996) 453-460
- [27] N.Frank, G.Springholz and G.Bauer : Physical Review Letters , (1994),Volume 73, 16, p2236
- [28] J.G.Belk, D.W.Pashley, B.A.Joyce, T.S.Jones: J.Vac.Sci.Technol.A,15(3), May/Jun 1997
- [29] H. Zog, C.Maissen, S.Blunier, S.Teodoropol, R.M. Overney, T. Richmond and H.Haefke: Journal of Crystal Growth 127 (1993) 668-671
- [30] J.P. Attané, Y. Samson, A. Marty, D. Halley, Appl. Phys. Lett.**79**, 794 (2001)
- [31] M. Dynna, T. Okada, G.C. Weatherly, Acta metall. Mater. 42, 1661, (1994)
- [32] F.F. Xu, non publié.

Chapitre 3

mise en ordre lors de codépôts

Chapitre 3: mise en ordre lors de codépôts

1. description de l'ordre dans les couches de FePd	68
1.1. microscopie électronique	68
1.1. diffraction de rayons X	73
1.2. spectroscopie Mössbauer	82
1.3. imagerie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)	85
Conclusion sur la description de l'ordre	88
2. mécanismes de mise en ordre à la surface.....	89
2.1. observations du rôle joué par la surface.....	89
2.1.1. RHEED : période d'oscillations en fonction de la température de croissance.	89
2.1.2. observations STM	91
2.1.3. spectroscopie Auger	94
2.1.4. croissance en présence d'un élément surfactant.....	99
2.2. mécanisme de mise en ordre.....	101
2.3. conclusion-discussion	105
Références du chapitre 3	109

Chapitre 3

mise en ordre lors de codépôts

On cherche ici à approfondir notre compréhension des mécanismes de mise en ordre en fonction de la température de croissance. Il s'agit dans un premier temps de décrire la morphologie des couches ordonnées : l'ordre apparaît-il de façon homogène dans la couche, ou existe-t'il des germes ordonnés dans une matrice désordonnée. Si ces germes existent, quel est leur degré d'ordre, leur morphologie ? N'y a-t'il qu'un seul variant de la phase $L1_0$? Sont-ils cohérents avec le reste du cristal ? Quels sont les défauts éventuels dans la structure ordonnée ? Quelle est la dépendance en température de la mise en ordre ? Pour répondre à ces différentes questions nous avons recours à la microscopie électronique et à la diffraction de rayons X afin de caractériser l'ordre à longue distance dans l'alliage. La spectroscopie Mössbauer permet quant à elle d'étudier l'environnement local des atomes de Fer de l'alliage et donc de sonder l'ordre à courte distance.

Dans un second temps, nous tentons d'expliquer la mise en ordre et sa dépendance en température :

- quel est le rôle joué par la contrainte épitaxiale ? Si celle-ci est à l'origine de la mise en ordre lors de la croissance, le degré de mise en ordre devrait varier dans l'épaisseur de la couche.
- quel est l'effet de la surface lors de la croissance ? Ceci nous amènera à étudier plus en détail les phénomènes de surface, au moyen de la spectroscopie Auger et du STM.

On présentera ici essentiellement des résultats concernant l'alliage FePd. En outre, quelques mesures ont été effectuées sur des couches minces de FePt. Par ailleurs, on distinguera les alliages déposés sur couche tampon et ceux déposés directement sur MgO. Nous procéderons à une description de la mise en ordre en suivant les différentes techniques de caractérisation utilisées : microscopie électronique, diffraction de rayons X, spectroscopie Mössbauer et imagerie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy).

1. description de l'ordre dans les couches de FePd

1.1. microscopie électronique

Des images de haute résolution ont été réalisées sur des sections transverses d'échantillon selon les axes de zone [110] et [100]. L'ordre $L1_0$ apparaît du fait de la différence de contraste entre les plans riches en Fer et riches en Palladium. Des simulations d'image sur FePd ordonné^[31] ont montré que le contraste de mise en ordre dépendait fortement de la focalisation et de l'épaisseur de la couche mince : pour une focalisation donnée, le contraste peut être absent d'une zone bien qu'elle soit ordonnée. On ne peut donc pas tirer de conclusions des zones de l'image apparemment désordonnées, à moins de réaliser des séries focales. Nous réalisons par ailleurs sur des régions plus larges des images en champs sombres sur les taches de surstructure caractéristiques de l'ordre afin d'imager les zones ordonnées.

échantillons réalisés sur Palladium

Sur les échantillons réalisés à 300°C, on n'observe en haute résolution que le variant $L1_0$ selon z, à toute profondeur dans la couche. La taille latérale des domaines ordonnés est supérieure à 20 nm. On observe quelques parois d'antiphase (fig. 3.1) verticales qui présentent une largeur de un à deux nanomètres. Elles sont floues, car leur direction n'est probablement pas parallèle à l'axe de zone. Des images en champs sombres (fig. 3.2) obtenues à partir des taches (001) correspondant au variant selon l'axe [001] suggèrent des domaines ordonnés larges de 20 nm en moyenne. Ils présentent un aspect colonnaire, et traversent une grande partie de la couche. Les parois d'antiphase observées en haute résolution correspondent vraisemblablement aux lignes sombres séparant deux domaines : il s'agit de zones désordonnées entre deux volumes ordonnés.

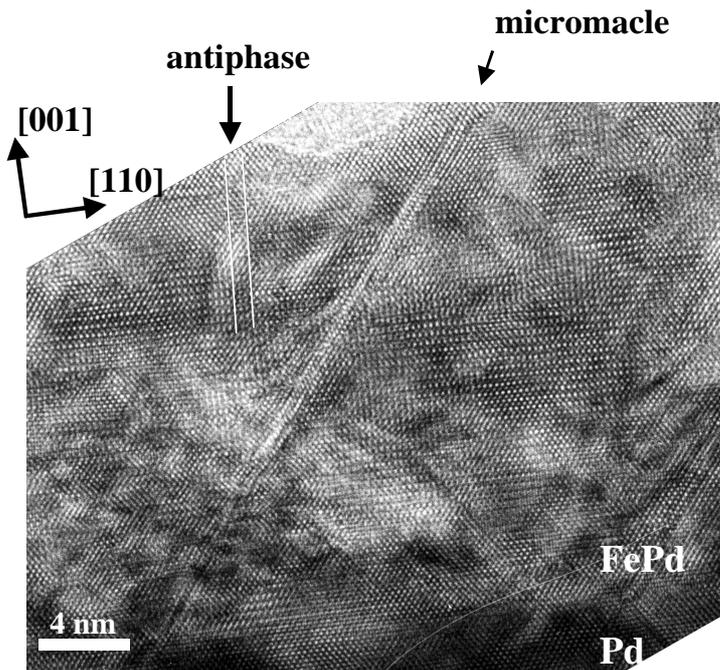


Figure 3.1: section transverse d'une couche de FePd déposée à 300°C. (axe de zone [1-10]). L'ordre $L1_0$ selon [001] se traduit par une alternance du contraste entre plans (001) successifs.

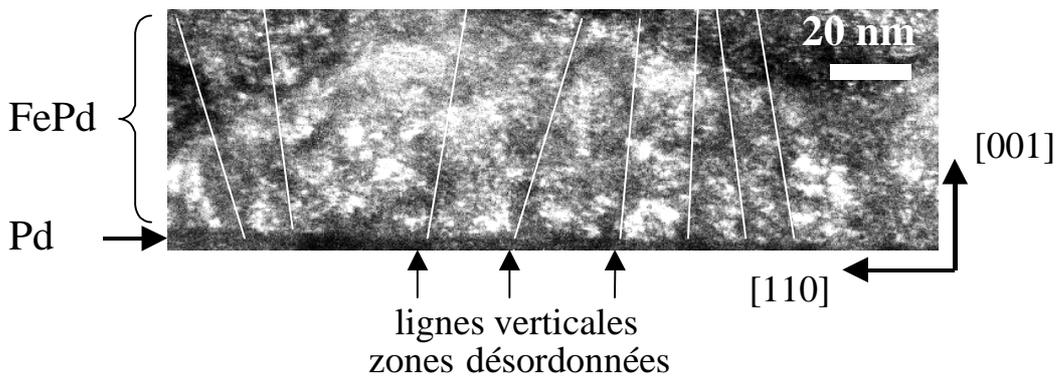


Figure 3.2: section d'un échantillon réalisé à 300°C, épais de 40 nm (axe de zone [1-1 0]). Champ sombre obtenu à partir de la tache (001). Les domaines ordonnés apparaissent en clair. Des lignes verticales ont été tracées au niveau des zones désordonnées attribuées aux possibles parois d'antiphase.

Sur les échantillons réalisés à 190°C, on observe, en haute résolution, une mise en ordre $L1_0$ selon le seul variant z (fig. 3.3a). Par contre, la taille des domaines ordonnés est plus faible, de l'ordre de 2.5 à 3 nm latéralement, et de 5 à 7 nm verticalement. Les antiphases qui bordent les domaines apparaissent toujours verticales et floues. Il est difficile de leur attribuer une épaisseur. Les observations sont similaires sur des sections selon $[100]$ et selon $[110]$. Un champ sombre sur la tache (001) (fig. 3.3b) confirme la présence de germes ordonnés de 2.5 à 3 nm par 5 nm de haut, avec une forme colonnaire :

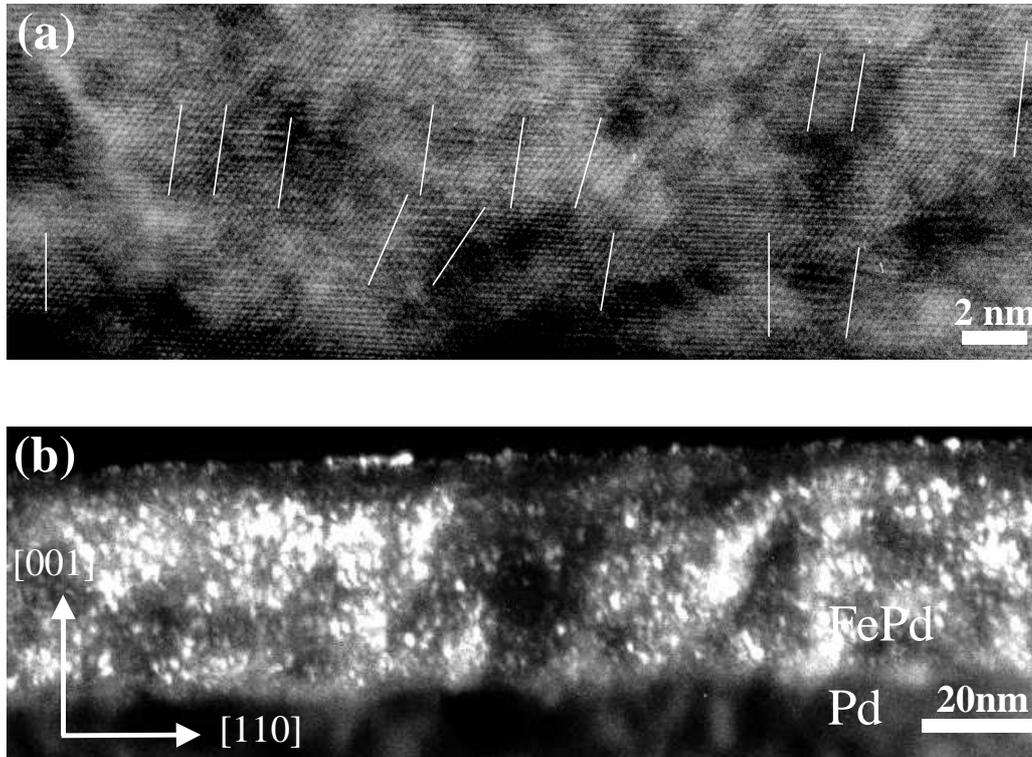


Figure 3.3: section transverse d'un échantillon réalisé à 190°C (axe de zone $[1-10]$). **(a)** observation en haute résolution : la taille latérale des domaines ordonnés est faible (de l'ordre de 3 nm). Les limites de domaines et les parois d'antiphase visibles sont repérés par une ligne blanche. **(b)** Champ sombre obtenu sur la tache $[001]$; les domaines ordonnés apparaissent en clair.

Une observation en vue plane d'un échantillon similaire montre de petits domaines ordonnés larges de quelques nanomètres, répartis de façon homogène dans la couche. Le diagramme de diffraction ne montre pas de taches en (100) et (010) ce qui prouve qu'il n'y a pas de domaines ordonnés selon les axes x et y . Les taches de surstructure $\{110\}$ utilisées pour réaliser les champs sombres sont des anneaux (fig. 3.4). Cette forme en anneau a déjà été observée^[14] sur des taches de surstructure d'alliages ordonnés AuCu et AuNi. L'explication apportée par M. Dynna réside dans la présence d'un réseau d'antiphases de taille caractéristique bien définie. Cette taille caractéristique entre parois d'antiphases se traduit dans l'espace réciproque par un éclatement de la tache en un anneau dont le diamètre est relié à la distance entre antiphases. Ici, compte tenu de la répartition des domaines en petites zones convexes, la distance entre antiphases correspond à la distance entre domaines ordonnés. On en déduit que la répartition des domaines ordonnés présente une période caractéristique d entre domaines. Ici, on peut estimer cette période entre 2.5 nm et 3 nm. Les anneaux ne présentent pas de renforcement marqué dans une direction particulière : la répartition des domaines est apparemment isotrope sur toute la zone éclairée.

Ces taches de surstructure en forme d'anneau ont déjà été observées par F.F. Xu ^[21] sur des couches de FePd partiellement ordonnées. Contrairement à nos observations, il mettait en évidence une anisotropie dans la forme de l'anneau : celui-ci était plus intense dans les directions $\langle 100 \rangle$ ce qui lui conférait une forme en croix, pour des dépôts effectués à 250°C. Cette anisotropie des parois d'antiphase était expliquée par une orientation privilégiée sur les plans $\{100\}$: ces parois d'antiphase sont conservatives et présentent donc un coût énergétique

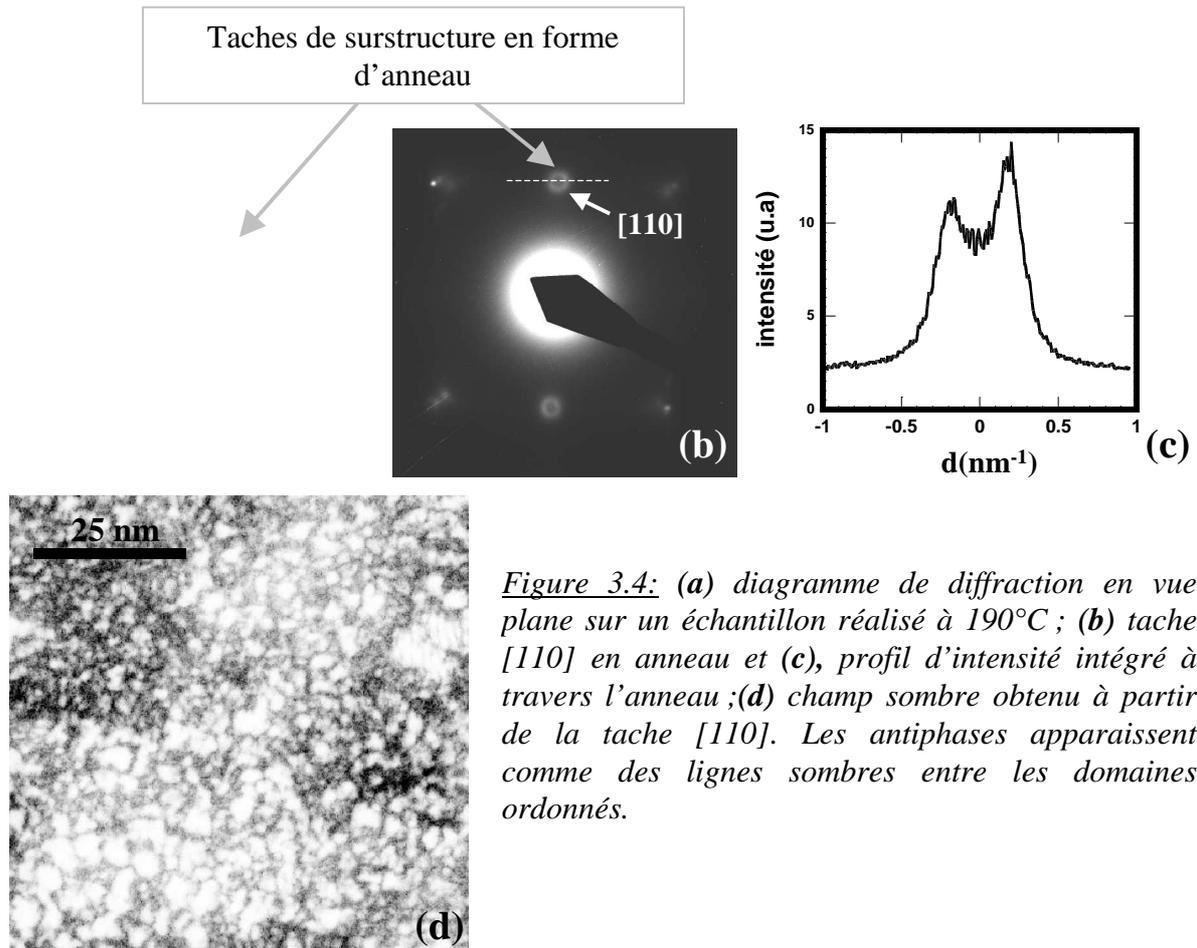


Figure 3.4: (a) diagramme de diffraction en vue plane sur un échantillon réalisé à 190°C ; (b) tache [110] en anneau et (c), profil d'intensité intégré à travers l'anneau ;(d) champ sombre obtenu à partir de la tache [110]. Les antiphases apparaissent comme des lignes sombres entre les domaines ordonnés.

plus faible. F.F. Xu observait par ailleurs une tache ponctuelle au centre de l'anneau. Cette tache correspondrait à des fautes dans l'alternance périodique des antiphases. Ces antiphases manquantes conduiraient à la formation de certains domaines ordonnés plus grands que les autres et donc à l'apparition d'une tache centrée sur la position $\{110\}$.

Nous ne retrouvons pas cette observation sur les mesures que nous avons effectuées par MET.

échantillons réalisés sur MgO :

Un échantillon élaboré à 350°C présente, comme les dépôts réalisés sur couche tampon, de larges domaines ordonnés du variant selon z. Ils occupent toute l'épaisseur de la couche. Leur taille latérale est supérieure à 15 nm.

Un échantillon élaboré à 150°C montre des zones $L1_0$ ordonnées selon z. On peut de plus observer (fig. 3.5) en axe de zone [010] quelques domaines inclinés à 45° qui présentent un contraste de mise en ordre selon le variant [100]. Ils paraissent cohérents avec le reste de la matrice.

La présence de grains ordonnés selon x et y est confirmée par l'observation en vue plane d'un échantillon similaire réalisé à 150°C. On observe sur le diagramme de diffraction, non seulement les taches $\langle 110 \rangle$ correspondant à la mise en ordre selon z, mais aussi, avec une intensité nettement plus faible, les taches (100) et (010), correspondant aux deux variants selon x et y. Apparaissent de plus les taches correspondant aux grains maclés décrits au chapitre 2. Les taches de surstructure ne présentent pas une forme d'anneaux. Il faut souligner qu'un échantillon similaire, réalisé en même temps que celui sur MgO, mais sur Palladium présente des taches $\langle 110 \rangle$ en anneau.

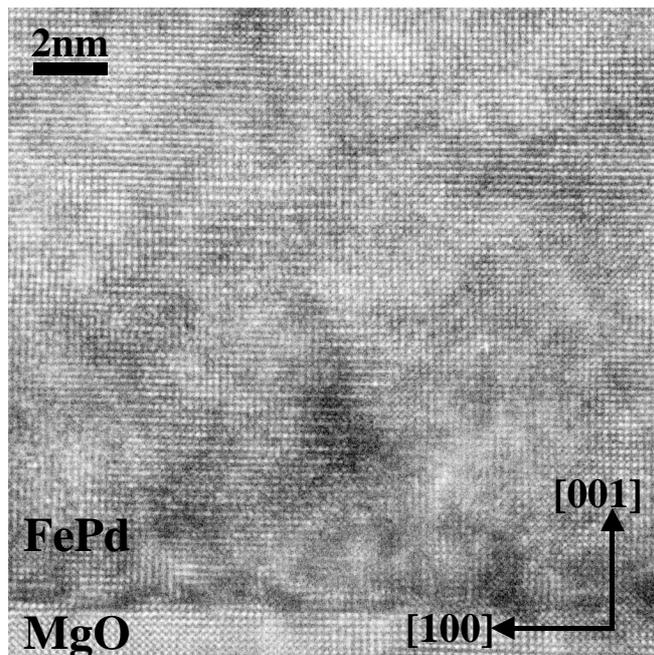


Figure 3.5 : section transverse d'un échantillon élaboré à 350°C.(axe de zone [010]).

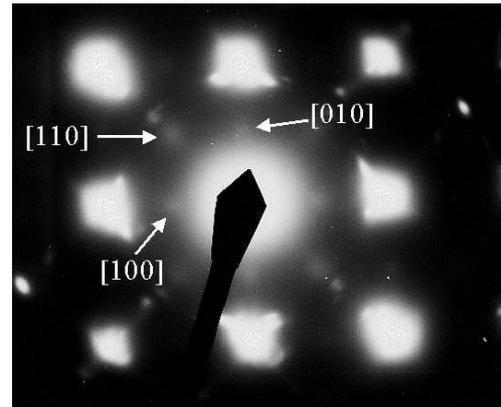
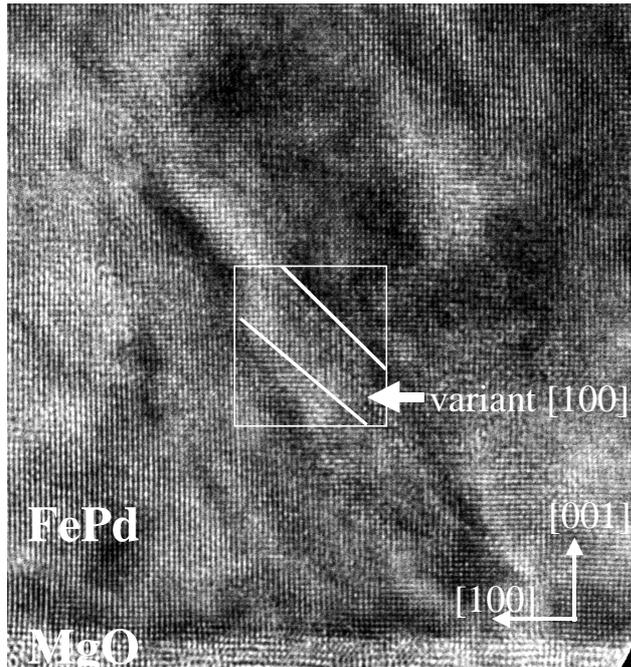


Figure 3.6: section transverse d'un échantillon déposé à 150°C (axe de zone [010] et diagramme de diffraction obtenu en vue plane.

Conclusion sur la microscopie électronique:

La mise en ordre selon z se produit dans des domaines ordonnés, cohérents dans une matrice qui reste désordonnée, pour des dépôts réalisés entre 300°C et 350°C. Ces domaines présentent une forme verticale colonnaire. Ils ne traversent pas toute l'épaisseur du film dans les alliages peu ordonnés. Quand la température de dépôt augmente, la taille des germes évolue jusqu'à occuper une majorité du volume dans les alliages déposés à 350°C. Les zones qui demeurent désordonnées sont probablement les parois d'antiphase^{[39][11]} : elles possèdent une épaisseur non nulle et correspondent donc à un volume non négligeable du cristal qui ne peut se mettre en ordre selon la phase L1₀. Cette structure biphasée a déjà été observée dans des alliages CoPt par Véronique Parasote : des germes ordonnés apparaissent au sein de l'alliage et sont entourés par une phase totalement désordonnée qui mouille les antiphases.

Par ailleurs on n'observe que le variant selon z, sauf dans le cas de dépôts sur MgO à température inférieure à 300°C, où de très petits volumes ordonnés selon x et y apparaissent. La répartition des germes ordonnés est périodique lorsque ceux-ci sont de petite taille. Cette périodicité donne lieu à l'apparition de taches de surstructure en anneaux, que l'on caractérisera plus en détail au moyen de la diffraction X.

1.1. diffraction de rayons X

Les rayons X nous permettent de quantifier les tendances observées par microscopie électronique. Ils nous renseignent sur le degré d'ordre à longue distance, sur la taille des domaines ordonnés et leur cohérence dans le cristal.

Echantillons réalisés sur Palladium

Les spectres obtenus en balayage θ - 2θ montrent l'évolution des raies de surstructures (001) et (003) en fonction de la température de dépôt. La raie (003) est faible et parfois impossible à observer (fig. 3.6). Par contre, la raie (001) apparaît clairement. Le pic à 65° provient de la couche d'accrochage de Chrome ; il s'agit de la raie (002).

Le paramètre de maille donné par les raies fondamentales correspond, à la précision des mesures près, au paramètre obtenu sur les raies de surstructure. On n'observe d'ailleurs pas de dédoublement ou d'épaulement dans les pics fondamentaux : le paramètre de maille perpendiculairement à la surface est le même pour toute la couche d'alliage.

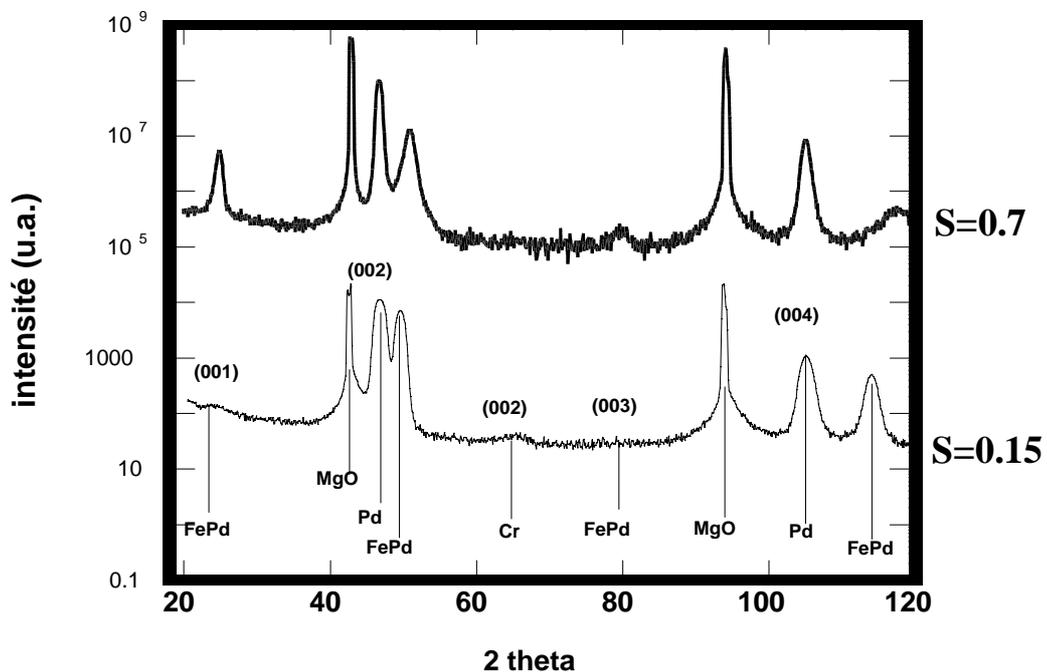
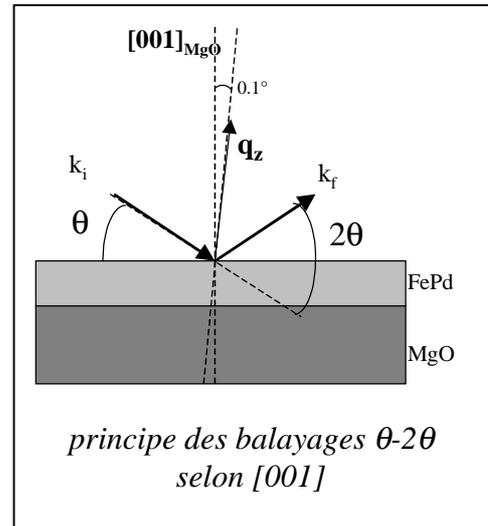


Figure 3.7: spectres en θ - 2θ sur deux échantillons réalisés sur couche tampon de Palladium à 190°C ($S=0.15$) et 280°C ($S=0.7$). L'échantillon est désaxé de 0.1° par rapport à l'axe perpendiculaire au MgO de façon à atténuer l'intensité des pics relatifs au MgO.

Calcul du paramètre d'ordre à longue distance S :

La procédure d'évaluation de S est identique à celle décrite par Véronique Géhanno^[31]: l'intensité totale des différentes raies est mesurée par intégrations lors de balayages en ω (ω est l'angle d'incidence sur l'échantillon). Les fentes sont ouvertes devant le détecteur afin de d'intégrer la totalité de la raie, sans toutefois empiéter sur la raie issue de la couche tampon. L'intensité des raies s'écrit, en fonction des facteurs de diffusion atomique:

$$I_{fond} = 4 \frac{LP(\theta)}{\sin(\theta)} ((f_{Fe} \cdot e^{-M} + f_{Pd} \cdot e^{-M})^2 + (\Delta_{Fe} \cdot e^{-M} + \Delta_{Pd} \cdot e^{-M})^2)$$
 pour les raies fondamentales et

$$I_{surst} = 4S^2 \frac{LP(\theta)}{\sin(\theta)} ((f_{Fe} \cdot e^{-M} - f_{Pd} \cdot e^{-M})^2 + (\Delta_{Fe} \cdot e^{-M} - \Delta_{Pd} \cdot e^{-M})^2)$$
 pour les raies de surstructure.

Où $M = b \cdot (\frac{\sin(\theta)}{\lambda})^2$, b est le facteur de Debye-Waller ; f_{Fe} , f_{Pd} , Δ_{Fe} , Δ_{Pd} sont les parties réelles et imaginaires des facteurs de diffusion atomiques pour le Fer et pour le Palladium. LP est le facteur de Lorentz-Polarisation

Nous avons évalué le paramètre d'ordre à longue distance S en fonction de T, la température lors du dépôt de l'alliage (fig.3.8) : un ajustement sur les valeurs d'intensité mesurées nous donne les valeurs recherchées de S et de b. On constate que S s'accroît rapidement au-delà d'une température de dépôt de 280°C environ. Le paramètre d'ordre plafonne alors à la valeur de 0.8.

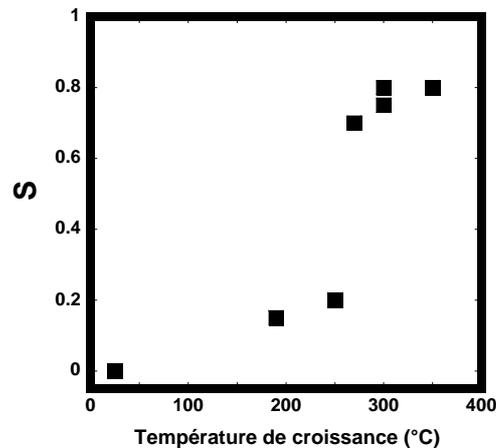


Figure 3.7: paramètre d'ordre à longue distance S, mesuré par diffraction de rayons X. (croissance sur Pd(001)/MgO(001)). L'épaisseur d'alliage est de 40 nm sauf pour la couche donnant S=0.75 (h=5 nm)

taille des domaines ordonnés

Nous cherchons à évaluer de façon plus systématique la taille latérale des domaines ordonnés en fonction de la température de croissance. Pour cela, des balayages en ω sur les différentes raies nous renseignent à la fois sur la mosaïcité et sur la taille de ces domaines. On utilise pour cela la mesure des largeurs à mi-hauteur des raies, qui diffère fortement selon la température de croissance (fig. 3.10)

On peut supposer que la forme des raies est due principalement à la convolution de deux effets, supposés indépendants:

- la mosaïque qui correspond à une légère désorientation des différents grains du cristal par rapport à la normale à la surface du film. Cet effet doit aboutir à un élargissement $\Delta\omega_{\text{mos}}$ constant sur toutes les raies considérées
- un effet de taille $\Delta\omega_{\text{taille}}$ dû à la largeur latérale des domaines ordonnés $L_{//}$: la longueur de cohérence mesurée sur les raies de surstructure est plus faible que celle mesurée sur les raies fondamentales. $\Delta\omega_{\text{taille}}$ est évalué par la formule de Scherrer

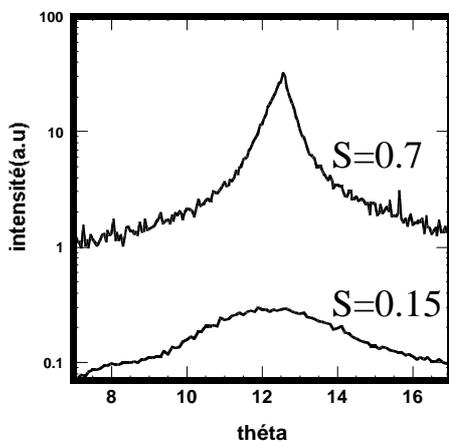


Figure 3.10: balayage ω sur la raie [001] pour deux échantillons épais de 40 nm, déposés sur Pd. L'un est réalisé à 190°C ($S=0.15$), l'autre à 280 °C ($S=0.7$).

$$\Delta\omega_{\text{taille}} = \frac{\lambda}{2 \cdot L_{//} \cdot \sin(\theta)} \text{ où } \lambda \text{ est la longueur d'onde utilisée.}$$

Si l'on considère^[39] que la forme finale des raies est la convolution de deux courbes Gaussiennes dues à la mosaïcité et à l'effet de taille, la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ s'écrit : $\Delta\omega^2 = \Delta\omega_{\text{taille}}^2 + \Delta\omega_{\text{mos}}^2$
 On considère que l'effet de taille latérale est négligeable concernant les raies fondamentales, donc $\Delta\omega = \Delta\omega_{\text{mos}}$

Quant aux raies de surstructure : $\Delta\omega^2 = \left(\frac{\lambda}{2 \cdot L_{//} \cdot \sin(\theta)}\right)^2 + \Delta\omega_{\text{mos}}^2$

soit : $(\Delta\omega \cdot \sin(\theta))^2 = \left(\frac{\lambda}{2 \cdot L_{//}}\right)^2 + (\Delta\omega_{\text{mos}} \cdot \sin(\theta))^2$

On reporte donc pour les différentes raies $(\sin(\theta) \cdot \Delta\omega)^2$ en fonction de $\sin^2(\theta)$ et l'on trace une droite pour les raies fondamentales, et une pour les surstructures. De l'ordonnée à l'origine de la droite des surstructure on obtient $L_{//}$, et des pentes des droites, on extrait $\Delta\omega_{\text{mos}}$ (fondamentales) et $\Delta\omega_{\text{mos}}$ (surstructures).

La mosaïcité n'est a priori pas la même pour les taches fondamentales et de surstructure : les domaines ordonnés peuvent être plus ou moins désorientés que le reste de la matrice. En toute rigueur il est donc nécessaire d'estimer la mosaïcité pour les deux types de taches. On constate

d'ailleurs (fig. 3.11) sur certaines mesures (échantillons peu ordonnés), une mosaïcité plus élevée sur les raies de surstructure, ce qui se traduit dans le tracé de la figure 3.11 par des droites de pente différente. Cependant, lorsque la raie (003) est trop faible pour être mesurée (alliages très peu ordonnés), et que l'on ne peut donc tracer la droite correspondant aux surstructures, on pose $\Delta\omega_{\text{mos}}(\text{fondamentales})=\Delta\omega_{\text{mos}}(\text{surstructures})$.

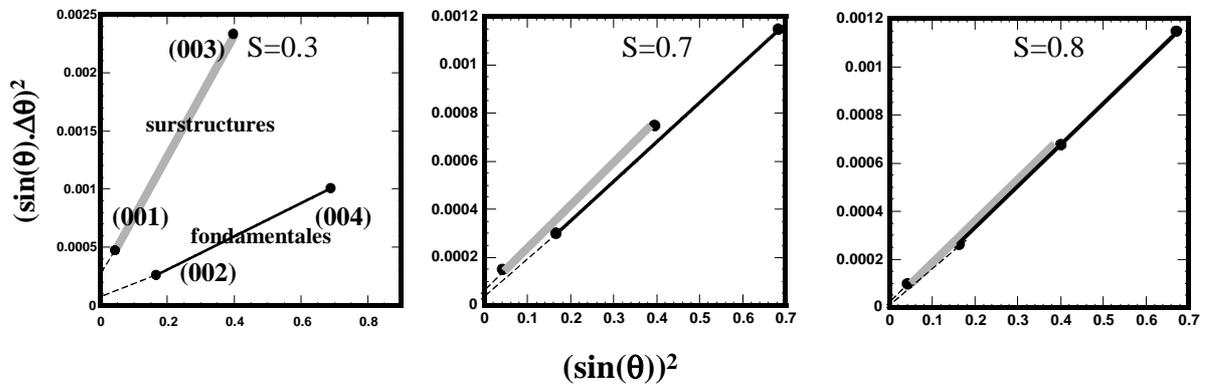


Figure 3.11 : largeurs à mi-hauteur $\Delta\theta$ des raies de diffractions en balayage ω en fonction de $\sin(\theta)$. Les trois diagrammes correspondent à trois échantillons de paramètre d'ordre S différent. Il s'agit de dépôts réalisés sur couche tampon, épais de 40 nm. Il n'y a pas lieu ici de supposer $\Delta\omega_{\text{mos}}(\text{fondamentales})=\Delta\omega_{\text{mos}}(\text{surstructures})$.

Les tailles de domaines obtenues sont données figure 3.12a concernant les dépôt réalisés sur couche tampon de Palladium. La taille s'accroît brutalement lorsque T dépasse 280°C . L'évolution de la mosaïcité avec la température de dépôt T est donnée figure 3.12b. La qualité du cristal s'améliore avec la température de croissance, ce qui se traduit par une diminution de la mosaïcité.

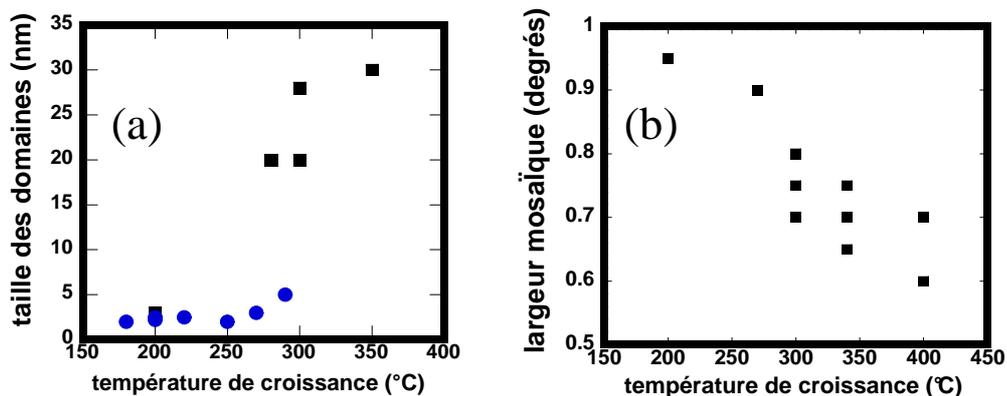


Figure 3.12: (a) taille latérale des domaines ordonnés mesurée en diffraction X : (■) par la formule de Scherrer, (●) par mesure du diamètre des anneaux. (b) largeur mosaïque déduite des largeurs de raies fondamentales sur les balayages ω .

Taches de surstructure en anneaux

La procédure décrite dans le chapitre précédent n'est valide que dans le cas de raies de surstructure qui ne se présentent pas sous la forme d'anneaux. C'est le cas pour les alliages déposés à plus de 280°C. Par contre, comme on l'a observé en microscopie électronique, les couches minces très peu ordonnées présentent des taches de surstructure en forme d'anneau. Les balayages en oméga réalisés sur des taches en anneau donnent des spectres du type de ceux de la figure 3.13. On peut intuitivement comprendre cette forme : lorsque l'anneau est tangent à la sphère d'Ewald, l'intensité reçue par le détecteur est maximale. Puis, quand il y a intersection entre l'anneau et la sphère d'Ewald, la zone qui diffracte est plus faible ce qui conduit à une baisse de l'intensité reçue. Le centre de l'anneau présente une tache de faible intensité qui se traduit par un pic central^[21] sur les balayages en oméga.

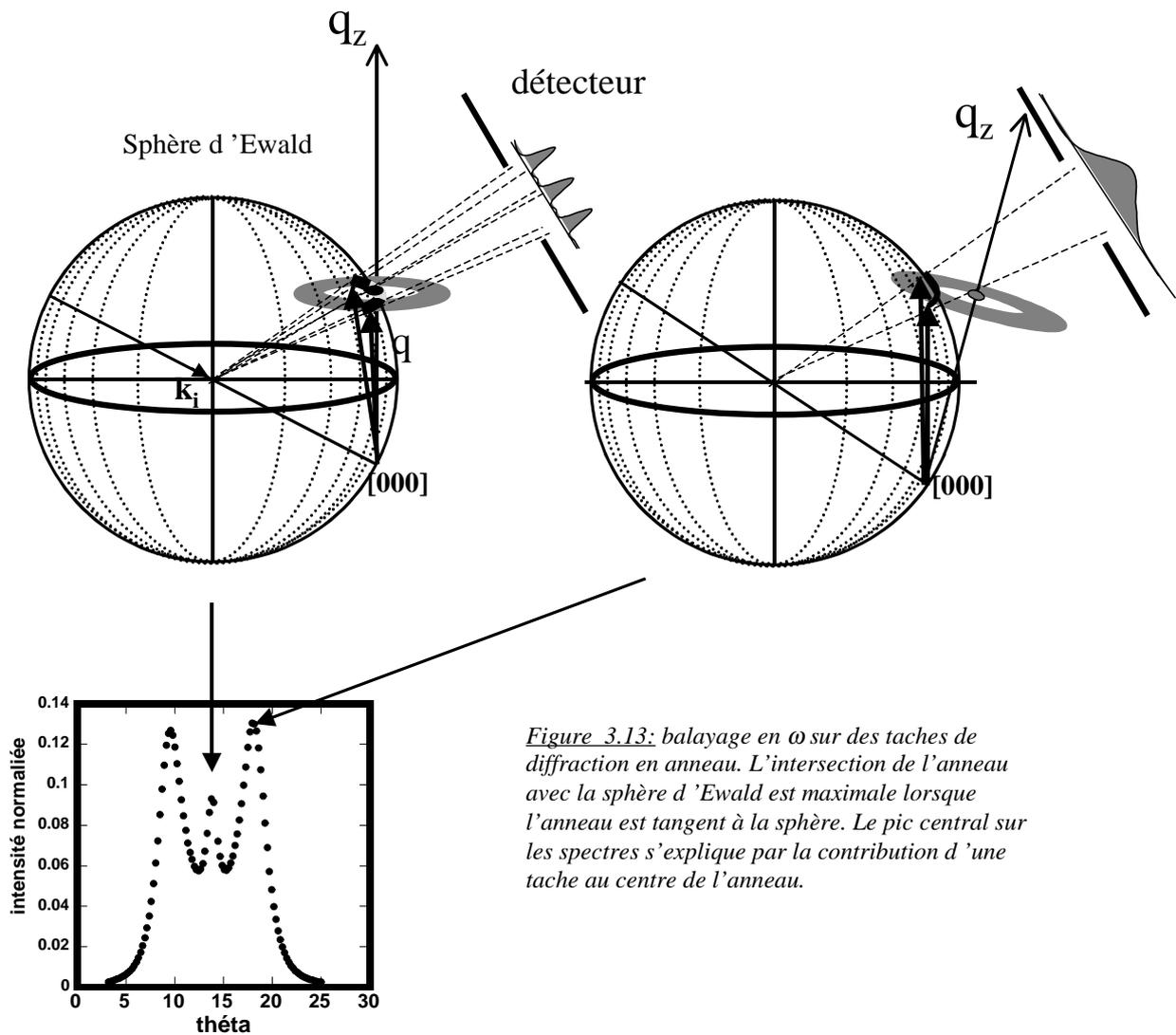


Figure 3.13: balayage en ω sur des taches de diffraction en anneau. L'intersection de l'anneau avec la sphère d'Ewald est maximale lorsque l'anneau est tangent à la sphère. Le pic central sur les spectres s'explique par la contribution d'une tache au centre de l'anneau.

Pour les alliages présentant des taches en anneaux, il est exclu d'utiliser la formule de Scherrer afin de déterminer la taille des domaines ordonnés. L'information recherchée se trouve dans le diamètre de l'anneau. Celui-ci se mesure par la distance entre les deux satellites sur les spectres en balayage oméga. Précisément, la distance obtenue n'est pas la taille latérale des domaines mais la période L entre domaines : $\frac{1}{L} = dq = \frac{2 \cdot \sin(\theta)}{\lambda} \cdot \Delta\omega$, où $\Delta\omega$ est le rayon de l'anneau mesuré lors des balayages ω .

Il est difficile de mesurer avec précision les spectres sur des taches en forme d'anneaux vu la faible intensité de celles-ci. C'est pourquoi la plupart des spectres de ce type ont été obtenus à l'ESRF sur la ligne BM02. Même s'il ne nous a pas été possible d'évaluer le paramètre d'ordre à longue distance, nous avons pu extraire la taille associée aux anneaux pour différents échantillons. Celle-ci a été reportée sur la figure 3.12a. Elle ne varie guère sur la gamme de température étudiée, et reste proche de 3 nm.

Les mesures sur synchrotron ont en outre montré un élargissement du pied des raies (001) et (003) sous les pics considérés 3.14. Cette forme pourrait être due à une tendance à la mise en ordre à très courte distance et traduirait une tendance à l'hétérocoordination.

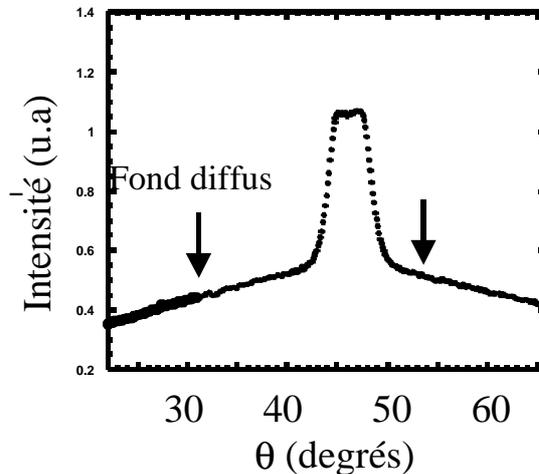


Figure 3.14: balayage ω sur la raie (001) d'un alliage élaboré à 250°C sur Pd. L'alliage est épais de 40 nm

Echantillons réalisés sur MgO

Comme il a été observé en microscopie électronique, la mise en ordre suit la même évolution en fonction de la température que sur Palladium: Pour les échantillons réalisés directement sur MgO (001) il n'y pas de mise en ordre à température ambiante, mais on trouve une mise en ordre presque totale à 350°C, et partielle aux températures intermédiaires.

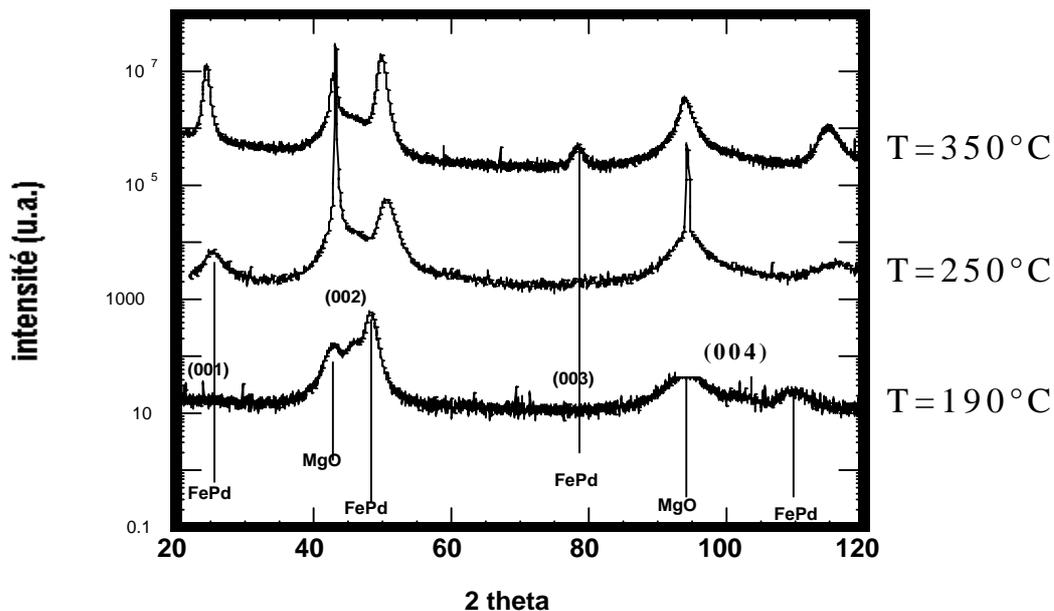


Figure 3.15: spectres en θ - 2θ sur deux échantillons réalisés sans couche tampon à 190°C ($S=0.1$), 250°C ($S=0.4$) et 350°C ($S=0.8$)

La taille des domaines ordonnés, déduite des balayages en oméga est légèrement inférieure à la taille des domaines pour des couches équivalentes déposées sur couche tampon. (fig. 3.16a)

Deux autres différences apparaissent par rapport aux dépôts réalisés sur couche tampon :

- la forte mosaïcité (de 2.5° à 4.5° de largeur à mi-hauteur sur les balayages en ω) s'explique par la désorientation de plusieurs degrés de l'alliage sur le MgO, ainsi qu'il a été observée en microscopie électronique (chapitre 2). Les taches de diffraction apparaissent donc désorientée par rapport à l'axe [001] du MgO.

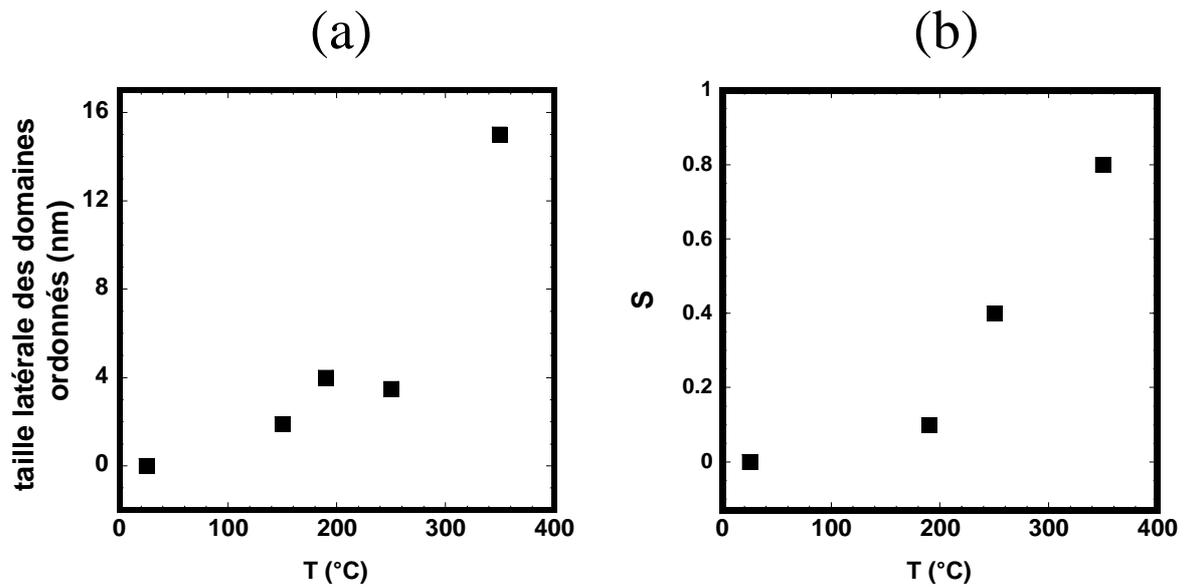


Figure 3.16: croissance directe sur MgO en fonction de la température de dépôt T ; $h(\text{FePd})=40$ nm. (a) taille latérale des domaines ordonnés; (b) paramètre d'ordre à longue distance S .

- La phase ordonnée est incohérente avec la phase désordonnée, dans les alliages d'ordre partiel. Il existe donc un dédoublement des raies fondamentales sur les balayages θ - 2θ (fig. 3.17). Un pic correspond au paramètre de maille perpendiculaire donné par les raies de surstructure (3.65\AA), l'autre correspond à un paramètre de maille plus grand (3.73\AA). Cette différence provient de la tétragonalisation de la maille dans les domaines ordonnés. Le pic associé aux domaines ordonnés est plus large que celui associé à la matrice désordonnée, ce qui prouve que la taille perpendiculaire des domaines ordonnés est nettement plus faible que l'épaisseur de la couche. Par les formules de Scherrer, on obtient : $L_{\text{perp}}=5\text{nm}$.

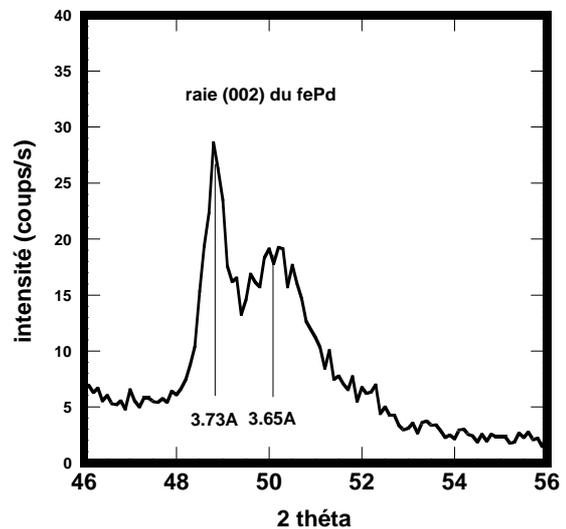


Figure 3.17: balayage $\theta.2\theta$ sur la raie (002) d'un alliage déposé à 250°C directement sur MgO. ($h(\text{FePd})=40$ nm).

Une déconvolution des deux pics formant la raie (002) permet d'évaluer les rapports d'intensité des volumes ordonné et désordonné $\frac{I(002)_{ordonné}}{I(002)_{désordonné}} = \frac{V_{désordonné}}{V_{ordonné}}$. Dans le cas du spectre de la figure 3.17 on obtient $I_{ordonné}/I_{total}=0.5$. En se contentant de cette déconvolution grossière, il est possible d'estimer le paramètre d'ordre au niveau des domaines ordonnés S_{dom} : l'ordre à longue distance S_{global} , (estimé avec l'intégration de toute la raie (002) en ce qui concerne l'intensité de la raie fondamentale), correspond à une normalisation par tout le volume de la couche ; si on le ramène au seul volume ordonné, en supposant qu'on est en présence de deux phases homogènes, l'une ordonnée, l'autre désordonnée, on peut écrire :

$$I_{surstructure} \propto V_{total} S_{tot}^2 = V_{ordonné} \cdot S_{dom}^2 \text{ donc } S_{dom} = S_{total} \cdot \sqrt{\frac{V_{total}}{V_{ordonné}}}$$

$S_{dom} = 0.75$, c'est à dire que les domaines présentent un ordre relativement proche de ce qui est obtenu sur toute la couche dans le cas de dépôt à plus haute température.

Les observations en microscopie électronique d'une section d'échantillon (fig. 3.6) ne permettent pas d'expliquer l'incohérence entre les deux phases : il n'apparaît pas d'incohérence sur les images de haute résolution entre les grains ordonnés et le reste du cristal.

On peut s'interroger sur l'origine de cette incohérence qui n'apparaît que dans les dépôts réalisés sur MgO. La même différence entre dépôts sur MgO et dépôts sur Palladium sera constatée au chapitre 5 concernant les recuits d'échantillons. Nous n'avons pas d'explication à avancer.

1.2. spectroscopie Mössbauer

Les mesures de diffraction X que nous avons réalisées ne nous renseignent pas sur l'ordre à courte distance dans l'alliage. Il serait par ailleurs nécessaire d'évaluer la mise en ordre en différents points dans l'épaisseur de la couche : pour cela, une technique plus locale telle que la spectroscopie Mossbauer s'avère utile^[29]. Ces mesures et analyses ont été réalisés par Pierrette Auric.

Le but est ici de mesurer une éventuelle évolution de l'environnement chimique des atomes lors de la croissance d'alliages ordonnés. Deux échantillons ont été réalisés à 350°C en déposant du ^{57}Fe pendant une partie seulement de la croissance de l'alliage avec une source d'évaporation enrichie à 95% en ^{57}Fe . Ainsi cette mince zone (3 nm), réalisée par coévaporation de ^{57}Fe et de Pd sert de témoin pour marquer une couche dans l'épaisseur de l'échantillon; c'est cette zone qui sera principalement à l'origine du signal Mössbauer. Les deux échantillons ont été élaborés simultanément: pour l'un (échantillon a), les trois nanomètres de $^{57}\text{FePd}$ sont déposés à même le Palladium, pour l'autre(b), ils sont déposés sur 30 nm de $^{nat}\text{FePd}$.

Pour ne recueillir que le signal provenant de la zone souhaitée on soustrait la contribution des atomes de ^{57}Fe situés dans les 30 nm de $^{nat}\text{FePd}$. Un troisième échantillon (c) a donc été utilisé comme référence : épais de 30 nm, il est considéré comme représentatif de la partie centrale de l'échantillon (b). Dans l'échantillon b, $2 \cdot 30 / (2 \cdot 30 + 3 \cdot 95) = 17\%$ du signal provient de la couche de fer naturel. On soustrait donc au spectre de l'échantillon (b) le spectre de (c) afin de ne retenir que le signal provenant de la couche supérieure.

Les différents spectres sont donnés figure 3.18. Ils diffèrent assez nettement. Après projection sur les quatre composantes principales^[30] (cf. chapitre 2.), on en déduit que :

- Echantillon (c) : 30 nm de ^{naturel}FePd (échantillon de référence).

58% des atomes de fer sont dans une structure bien ordonnée $L1_0$, tétragonale, avec une aimantation perpendiculaire.

14% des atomes de Fer sont localisés dans les parois magnétiques. D'après Gros et al^[30] la valeur du champ hyperfin dans une structure $L1_0$ similaire s'écrit : $B_{hf} = B_{hf, isotrope} + h_d$ où h_d est le champ dipolaire dû aux électrons du fer dans une structure tétragonale. Dans les parois magnétiques, $B_{hf} = B_{hf, isotrope}$. Par ailleurs $B_{hf, isotrope} = 21 + 1.6N$ ^[31] (Teslas) où N est le nombre de premiers voisins fer. Ici on obtient $N = 5.9$ au lieu des 4 attendus dans une structure $L1_0$ parfaite.

28% des atomes correspondent à un alliage chimiquement désordonné, riche en fer, dans une structure tétragonale, d'aimantation perpendiculaire. La distribution assez large de champ hyperfin donne la distribution du nombre N de premiers voisins fer. Celui-ci varie de 5.6 à 12 premiers voisins Fer.

- échantillon (b) : 3 nm de ⁵⁷FePd / 30 nm de FePd naturel

L'enregistrement des spectres a été réalisé avec un rayonnement γ normal à la surface, puis incliné à 30° de la normale, et enfin avec un champ de 0.3 Tesla appliqué perpendiculairement à la couche. On retrouve les mêmes composantes dans ces spectres que dans l'échantillon (c). Le nombre de premiers voisins fer pour la structure ordonnée est plus faible ($N = 5.1$ premiers voisins fer au lieu de 5.9), la distribution de champ hyperfin est étroite, et la composante désordonnée est moins importante. Ceci tendrait à dire que la mise en ordre s'améliore au cours de la croissance. Cependant les deux échantillons (b) et (c) n'ont pas été réalisés simultanément, il est donc malaisé de tirer une conséquence d'une telle différence.

- échantillon (a) : 3 nm de ⁵⁷FePd

Les atomes bien ordonnés dans une structure $L1_0$ avec aimantation perpendiculaire ne représentent plus que 15% du total des atomes de Fer. Une partie (15%) des atomes de fer dans la phase $L1_0$ présente une aimantation dans le plan de la couche. Celle-ci se redresse par application d'un champ de 0.3 Tesla perpendiculaire à la couche.

La moitié des sites du fer ne sont pas dans la structure $L1_0$. Le spectre dû à cette contribution peut s'expliquer^[37] par la présence d'une mince couche d'interdiffusion du Fer dans le Palladium, large de 1 nm environ conduisant à un alliage désordonné avec des amas riches en fer. Cette zone de mélange pourrait provenir de la diffusion du Fer dans la couche tampon. Elle pourrait aussi s'expliquer par la ségrégation du Palladium lors de la croissance : comme on le verra en deuxième partie de chapitre, le Palladium a tendance à ségréger à la surface de l'alliage lors de la croissance. Par conséquent le Fer devrait se retrouver enterré sous les premières couches de Palladium de la couche tampon. Ceci aboutirait à la formation d'une zone d'alliage appauvri en Fer, à l'interface entre couche tampon et dépôt. La mise en ordre chimique de l'alliage ne se fait donc pas correctement pour les premières couches de Fer. On peut estimer la quantité d'atomes de Fer comprise dans ces couches peu ordonnées à deux ou trois couches atomiques.

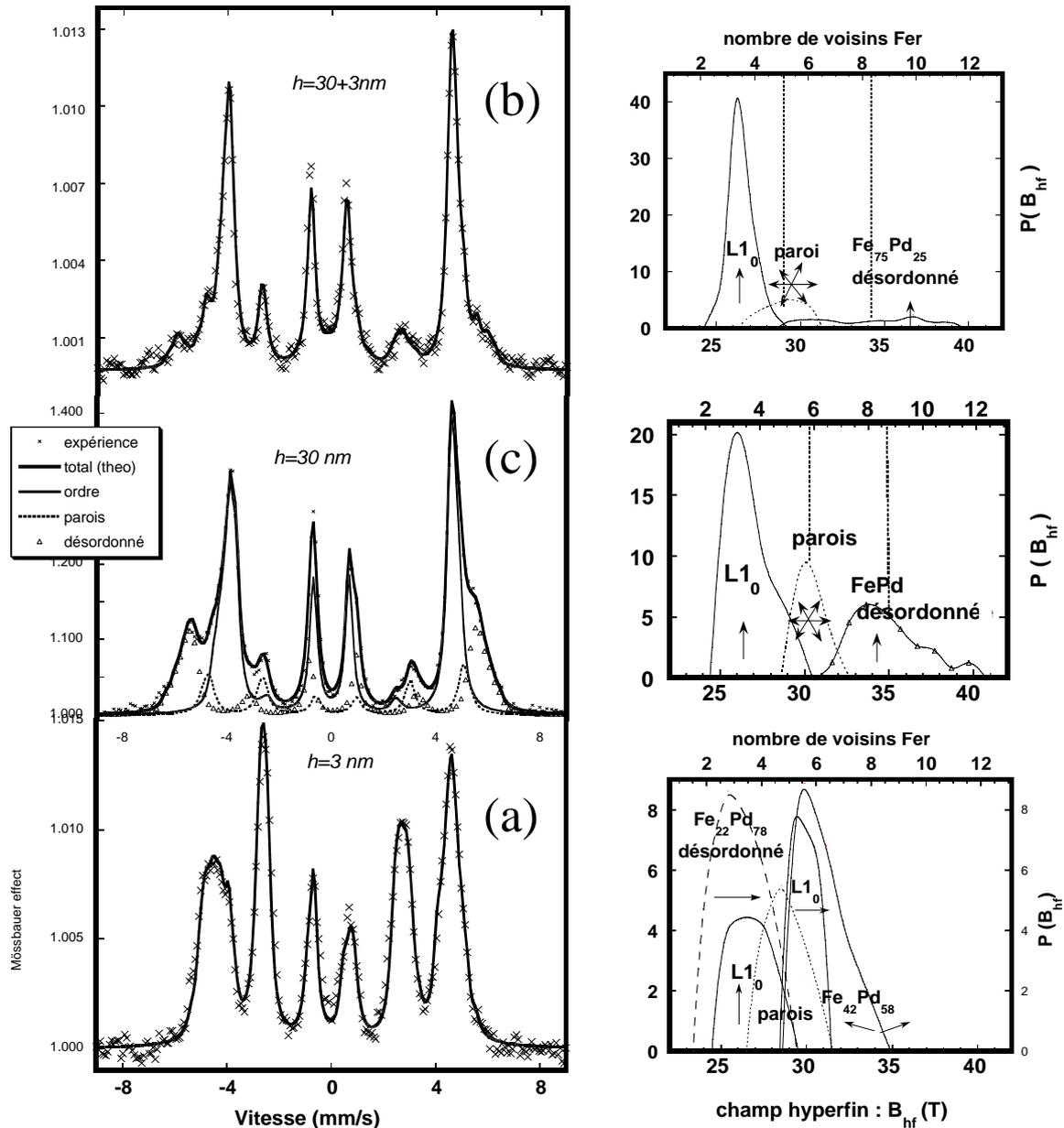


Figure 3.18: spectres Mössbauer obtenus sur trois échantillons de FePd d'épaisseur différente avec trois localisations de la zone enrichie en ^{57}Fe (voir texte). Les histogrammes donnés à droites indiquent la distribution de champ hyperfin utilisée pour ajuster les spectres. La valeur du champ hyperfin équivaut à la donnée d'un nombre de premiers voisins pour les structures désordonnées ou isotropes. On distingue les atomes dans une structure $L1_0$ avec aimantation perpendiculaire (\uparrow), avec aimantation planaire (\rightarrow), les atomes dans les parois magnétiques, et les atomes dans une structure désordonnée.*

Conclusions :

L'analyse Mössbauer montre que l'ordre ne se dégrade pas en cours de croissance, tout au moins pendant les premières dizaines de nanomètres de dépôt. Ceci prouve que la contrainte épitaxiale n'explique pas à elle seule la mise en ordre selon un seul variant: les phénomènes de relaxation conduisent en effet à une diminution des contraintes pendant la croissance. Cela devrait se traduire par une diminution de l'ordre au fur et à mesure de la croissance. Il est cependant possible que les contraintes en tension interviennent en début de croissance, avant qu'il y ait relaxation : ainsi serait sélectionné le seul variant selon z , qui persisterait lors de la croissance, même après relaxation des contraintes.

Par ailleurs ces mesures ont confirmé ce qui avait été observé par Véronique Géhanno^[31]: une tendance à l'homo-coordination des atomes de Fer dans les zones désordonnées. La formation de petits amas de Fer au sein de l'alliage apparaît comme contradictoire avec la tendance à l'ordre de l'alliage FePd, à moins que l'on se situe hors stoechiométrie, dans la zone riche en Fer du diagramme de phase. L'observation de ces amas de Fer par diffraction de rayons X est impossible sur les couches déposées sur Palladium: la couche d'accrochage de Chrome ou de Fer donne un signal qui masque une éventuelle contribution d'amas de Fer.

Enfin, l'étude Mössbauer a mis en évidence une mince zone d'interdiffusion à la surface de la couche tampon de Palladium. Ainsi, sur les trois ou quatre premières couches atomiques, la mise en ordre de l'alliage est perturbée par un phénomène de mélange qui s'explique probablement par un effet de ségrégation du Palladium (cf. chapitre 3. deuxième partie).

1.3. Imagerie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)

Afin de localiser les amas riches en Fer révélés par la spectroscopie Mössbauer, nous avons procédé à une analyse EELS sur des échantillons de FePd ordonnés déposés à 350°C, semblables à ceux étudiés par Mössbauer. L'étude a été réalisée sur un microscope Jeol 3000.EX équipé d'un système GIF (Gatan Image Filter). La figure 3.19 présente une section de film observée selon l'axe de zone [1-10]. La lame mince est légèrement désaxée autour de [110] de façon à se placer hors axe de zone. On augmente ainsi l'intensité du faisceau transmis, utilisé pour l'analyse chimique. Par ailleurs, cette rotation a pour effet de renforcer le contraste entre les plans (002) : on observe donc un contraste de mise en ordre correspondant à la phase $L1_0$, sur les images réalisées avec les électrons diffusés élastiquement (fig. 3.19).

On note sur les images en concentration chimique des contrastes marqués, qui ne correspondent pas à une variation d'épaisseur de la lame mince. Ils traduisent un enrichissement local en Fer (fig. 3.19d) et correspondent bien à une diminution de concentration de Palladium (fig. 3.19e). Le contraste est particulièrement net sur les images b et c : celles-ci sont réalisées respectivement pour le Fer et le Palladium en faisant le rapport d'une image obtenue au seuil d'absorption et d'une image obtenue avant le seuil ('jump ratio'). Même s'il n'est pas question d'utiliser ces dernières images de façon quantitative, elles

nous montrent qu'il y a complémentarité entre enrichissement en Fer et appauvrissement en Palladium. Cela confirme qu'il ne s'agit pas d'un artefact.

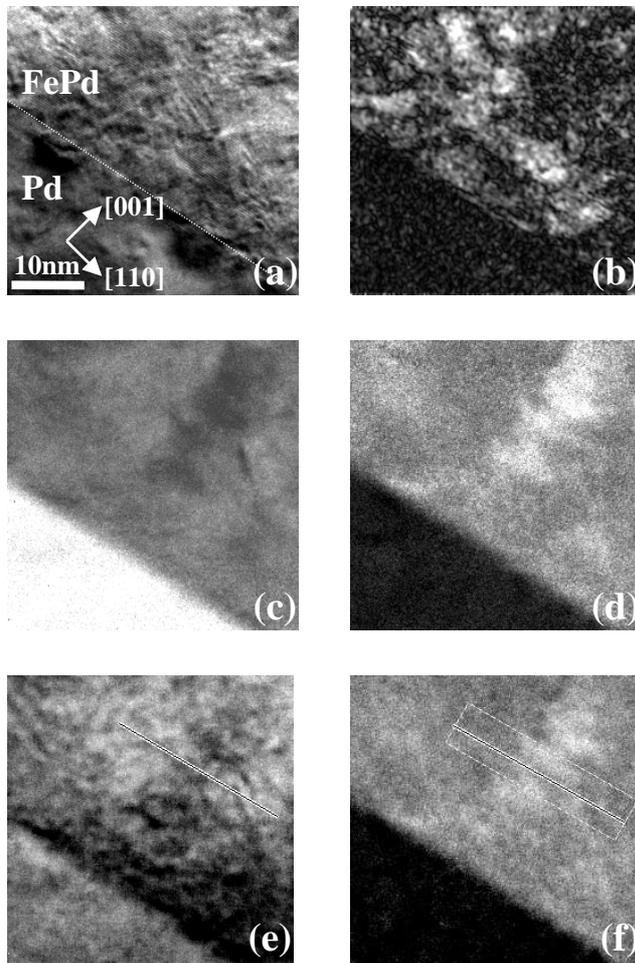
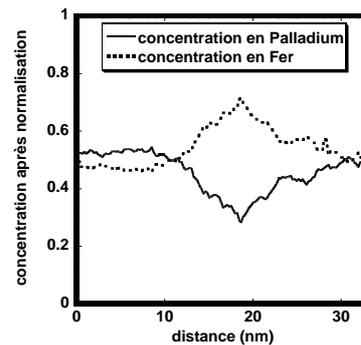


Figure 3.19: images obtenues en EELS sur des sections de couches ordonnées. (a) image obtenue avec les électrons diffusés élastiquement. On distingue les plans (001); (b) image en amplitude sur la tache (001), obtenue à partir de (a); (c) et (d) 'jump ratio' au seuil du Palladium (M_{45} à 365 eV) et du Fer (L_{23} à 708eV); (d) et (e) cartographie du Palladium et du Fer obtenue sur ces mêmes seuils. La largeur des fenêtres en énergie est de 15eV.



On peut estimer le profil de concentration chimique au niveau de tels amas. On normalise les intensités obtenues pour le Fer et le Palladium en considérant que seuls ces deux éléments sont présents dans la couche : $c_{Fe} + c_{Pd} = 1$. Le profil obtenu sur la figure 3.19 montre que la composition au centre de l'amas est au moins de 70% Fer. Si l'amas est cylindrique il doit être moins large que la lame mince. S'il traverse toute la lame, il est peu probable qu'il soit parallèle à l'axe de zone, et l'on observe une projection de l'amas sur la surface (1-10). Dans ces deux cas, l'enrichissement en Fer mesuré serait donc une valeur moyenne sur toute la lame, plus faible que la valeur réelle au centre de l'amas. Dans ces conditions, les valeurs de concentration obtenues en EELS ne sont pas incompatibles avec les valeurs obtenues en Mössbauer. Celles-ci suggéraient en effet des zones d'enrichissement procurant jusqu'à douze voisins Fer aux atomes, c'est à dire 100% Fer.

La forme de ces zones enrichies en Fer écarte l'hypothèse d'une irrégularité dans les flux d'évaporation. En effet, de tels accidents lors de la croissance se signaleraient par des couches horizontales de composition chimique différente. Ce n'est pas le cas. Tous les amas observés présentent une forme globalement verticale : certains traversent toute l'épaisseur de la couche, soit 40 nm dans le cas de l'échantillon étudié. Une image de phase en amplitude (3.19b), réalisée à partir de l'image (3.19a), à partir de la tache (001), montre que la zone enrichie en Fer ne présente pas de mise en ordre $L1_0$.

Le diagramme de phase de l'alliage massif (cf. chapitre d'introduction) montre une asymétrie par rapport à la composition 50-50. La phase $L1_0$ n'est pas attendue dans le domaine riche en fer. Il est donc possible que des fluctuations de composition locale conduisent à la précipitation de Fer au sein d'une matrice stœchiométrique ou riche en Palladium. La matrice s'ordonnerait dans la structure $L1_0$, tandis que les zones riches en Fer seraient désordonnées.

Les parois d'antiphase pourraient être des zones privilégiées pour la concentration des atomes de Fer. Elles correspondent en effet à des zones désordonnées^{[34],[39]} qui possèdent une certaine largeur et occupent un volume non négligeable. Il a par exemple été observé^[13] dans un alliage TiAl ordonné $L1_0$, que les parois d'antiphase étaient des zones appauvries en Aluminium. En extrapolant ces observations à notre système FePd, on peut envisager un gradient de Fer au niveau des parois d'antiphase. Ainsi s'expliquerait la très large distribution du nombre de premiers voisins fer dans les zones d'homocoordination. En outre, les parois d'antiphase étant globalement verticales dans nos alliages FePd, elles expliqueraient la forme des amas riches en Fer.

Conclusion sur la description de l'ordre

Il ressort de nos observations que :

- La structure ordonnée $L1_0$ existe dans la couche pour des températures de croissance inférieures à 280°C. Elle occupe une majorité du volume de la couche au-delà de 280°C. La transition en température entre ces deux régime est assez brutale.
- On observe presque exclusivement le variant perpendiculaire à la surface de la couche.
- La mise en ordre se fait dans des germes bien ordonnés, séparés par des parois d'antiphase verticales qui correspondent à des zones désordonnées, enrichies en Fer.
- Il n'y a pas de dégradation de la mise en ordre lors de la croissance. La contrainte épitaxiale n'explique donc pas à elle seule l'apparition de la phase $L1_0$ avec un seul variant.
- La croissance de l'alliage sur MgO sans couche tampon suit la même dépendance en température que sur couche tampon, avec une moindre qualité cristalline et des domaines ordonnés de taille légèrement plus petite.
- La croissance sur Palladium fait apparaître une organisation des germes ordonnés avec une organisation pseudo-périodique de ceux-ci.

2. mécanismes de mise en ordre à la surface

Les observations réalisées par Véronique Géhanno suggèrent une modification du mode de croissance en surface lorsque l'alliage s'ordonne : la mise en ordre s'accompagne en effet d'un changement de la période des oscillations RHEED et de l'apparition de marches de surface de hauteur bi-atomique. Par ailleurs des études menées sur des alliages à mise en ordre similaires, FePt et CoPt, ont elles aussi souligné l'importance des phénomènes de surface : Robin Farrow^[36] a montré que l'évolution du paramètre d'ordre pour le FePt suivait une loi d'Arrhenius : l'énergie d'activation était caractéristique de phénomènes de diffusion^[27] de surface lors de la croissance ($E_a \approx 0.15$ eV). Véronique Parasote^[39] a par ailleurs tenté d'expliquer la présence d'un seul variant par des raisons de ségrégation en surface. Nous allons donc nous pencher plus en détail sur la description des phénomènes de surface. Dans une deuxième partie, nous avancerons une explication de la mise en ordre en tenant compte des effets de surface.

2.1. Observations du rôle joué par la surface

2.1.1. RHEED : période d'oscillations en fonction de la température de croissance.

Les oscillations d'intensité du faisceau spéculaire RHEED ont été mesurées lors de codépôts de FePd réalisés à différentes températures (fig. 3.20) sur Palladium. On observe ce qui avait été vu par V. Géhanno pour deux températures: les dépôts effectués à température ambiante présentent des oscillations dont la période correspond au dépôt d'une monocouche atomique, puis, à température plus élevée (340°C), les oscillations sont de période double. On s'intéresse ici au régime transitoire : aux

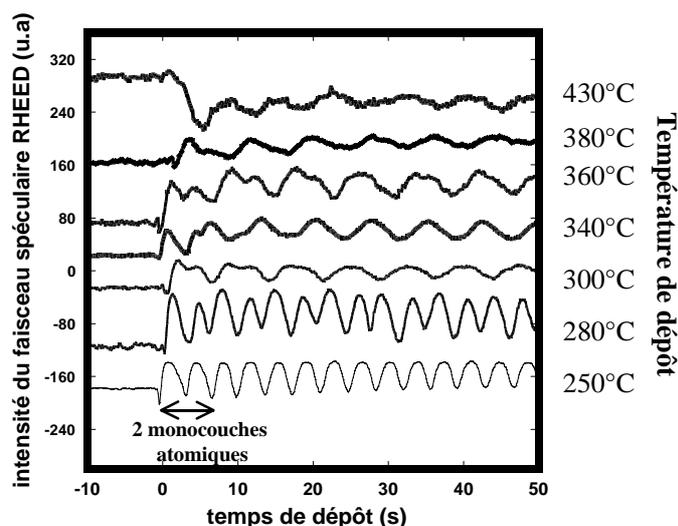


Figure 3.20: oscillations du faisceau spéculaire RHEED pour différentes températures de croissance.

températures intermédiaires coexistent en effet des oscillations des deux types ce qui donne lieu au phénomène de battements observé. On note une dégradation de l'amplitude des oscillations quand la température de dépôt dépasse 380°C. La transformée de Fourier des signaux montre deux composantes en fréquence (fig. 3.20), reliées aux deux périodes d'oscillations. On peut estimer grossièrement l'importance relative des deux types d'oscillations en évaluant le rapport d'aire intégrée sous les deux différents pics. Il apparaît que les oscillations doubles sont dominantes pour les dépôts réalisés à plus de 300°C.

Le changement de mode d'oscillation est relié au mécanisme de mise en ordre : la température d'apparition des doubles oscillations coïncide avec la température de mise en ordre massive selon la phase $L1_0$. Ce régime d'oscillations doubles suggère que la densité de marches varie avec une période double de celle attendue et donc que la croissance se fait par bicouches atomiques.

Remarques : On peut noter qu'en début de croissance le régime d'oscillations doubles ne s'établit qu'après deux ou trois oscillations : les premières alternances sont simples, comme si la croissance directement sur la couche tampon de Palladium ne permettait pas la formation de bicouches atomiques. Ceci peut être relié aux observations Mössbauer qui montraient que les deux ou trois premières couches d'alliage déposées sur Palladium ne présentaient pas la structure ordonnée $L1_0$ ^[37].

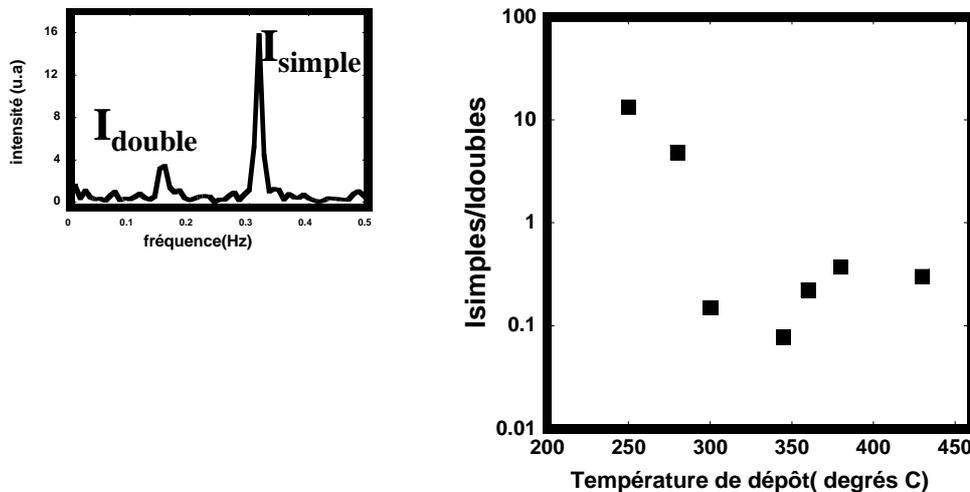


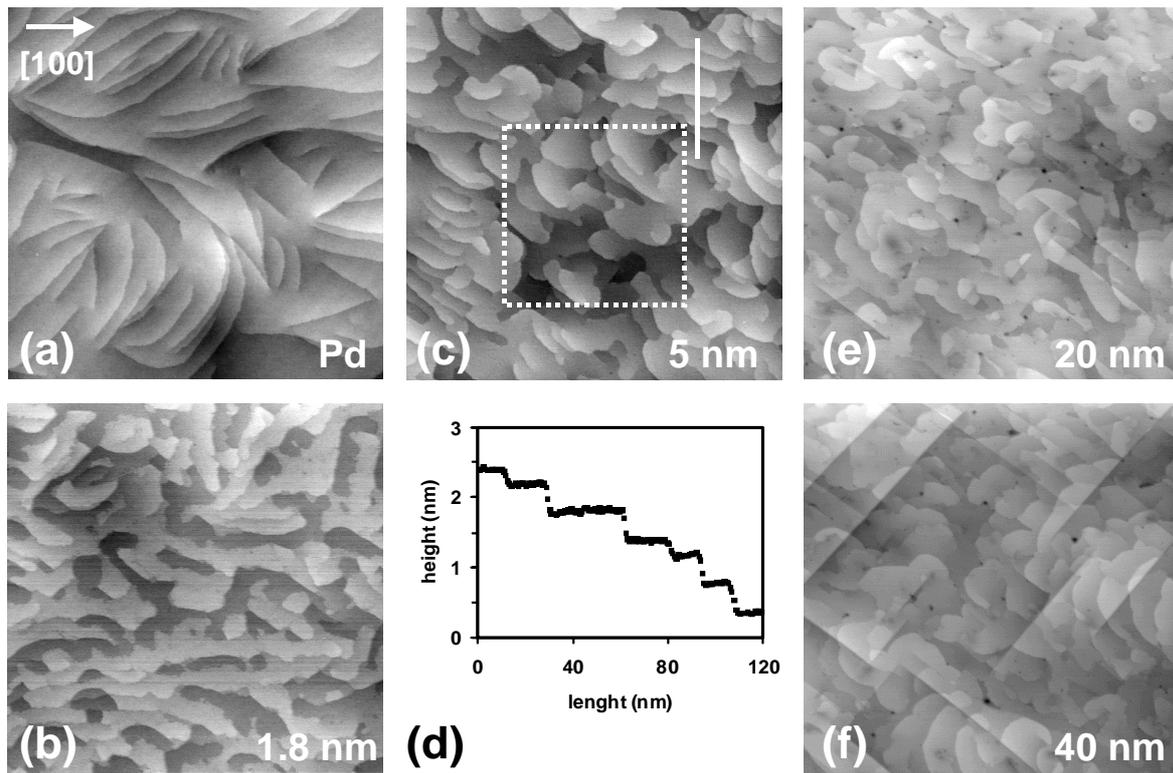
Figure 3.21: module carré I de la transformée de Fourier du signal RHEED à 280°C et rapport $I_{simples}/I_{doubles}$ pour différentes températures de croissance.

Ces oscillations n'ayant pas la période correspondant au dépôt d'un plan atomique sont exceptionnelles. Concernant les métaux, un exemple de telles oscillations de période double a été observé sur les alliages FeAl^[28] : cet alliage présente un structure ordonnée B2 (type CsCl) ; sa croissance sur une surface AlAs (100) à 200°C s'accompagne d'oscillations RHEED de période double.

2.1.2. Observations STM

L'hypothèse d'une croissance en bicouches ordonnées au-delà d'une certaine température de dépôt doit être confirmée par l'observation de la surface en champ proche.

- **alliages ordonnés par codépôts à 300°C**



*Figure 3.22: images STM (400*400 nm) de la surface d'une couche de FePd pour différentes épaisseurs de dépôts h : (a) couche tampon de palladium; (b) $h=1.8$ nm; (c) $h=5$ nm, (e) $h=20$ nm; (f) $h=40$ nm. (d) : section obtenue à partir de (c) : les marches biatomiques sont proches de 0.4 nm de haut.*

La présence de marches de hauteur biatomique avait été observée en STM par Véronique Géhanno.^[31] sur une surface d'alliage FePd ordonnés. On observe en effet à la fois des marches de hauteur monoatomique (proche de 2\AA), et des marches de hauteur biatomique (3.8\AA) (fig.

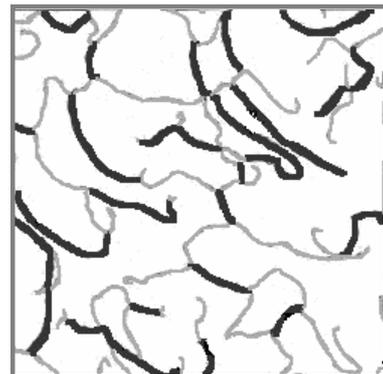


Figure 3.23: simples marches (en gris) et doubles marches (en noir) à la surface de l'alliage FePd (zone extraite de l'image 3.22c)

3.23). On constate (fig 3.23) que les doubles marches se prolongent en général en deux simples marches. L'angle formé à la bifurcation entre la double marche et chacune des marches simples est élevé, proche de 90° . Les marches simples qui n'aboutissent pas à une marche double s'arrêtent sur des vis.

Il paraît utile d'évaluer la proportion de marches doubles si celles-ci sont reliées à la formation de la structure ordonnée. On peut en outre s'intéresser à l'évolution de cette proportion en cours de croissance, notamment pour vérifier une éventuelle influence des contraintes sur la formation de ces marches.

Pour cela, une étude quantitative de la densité de doubles marches, pour différentes épaisseurs d'alliage, a été réalisée^[33]. Nous avons effectué les analyses d'image au CENG/CEREM sur un Bild Kontron Analys, grâce à Jean-Edouard Mazille.

Afin de ne prendre en compte que les marches mono et biatomiques, les zones de l'image correspondant à des émergences de micromacles sont préalablement masquées. La procédure suivie ensuite est très proche de celle décrite au chapitre 2 relative à l'analyse des marches dues aux micromacles. On obtient ainsi l'histogramme des hauteurs de saut sur toutes les marches d'une image STM : la répartition entre marches mono et biatomiques apparaît clairement. Il faut noter la présence, même très faible, de quelques marches de hauteur apparente tri-atomique. En décomposant la courbe en deux pics gaussiens on peut évaluer le rapport de longueur P de doubles marches aux simples marches. L'évaluation de P pour différentes épaisseurs de FePd conduit à des valeurs proches 0.43 en moyenne (fig. 3.24). Le mécanisme de formation des doubles marches apparaît donc indépendant de l'épaisseur de la couche d'alliage, et donc notamment de la contrainte dans la couche. La densité de marches simples (de l'ordre de $38 \mu\text{m} \mu\text{m}^{-2}$) est proche de la densité initiale de marches sur la couche tampon de Palladium ($35 \pm 5 \mu\text{m} \mu\text{m}^{-2}$). On peut donc supposer que les marches simples ont pour origine les marches de la surface initiale.

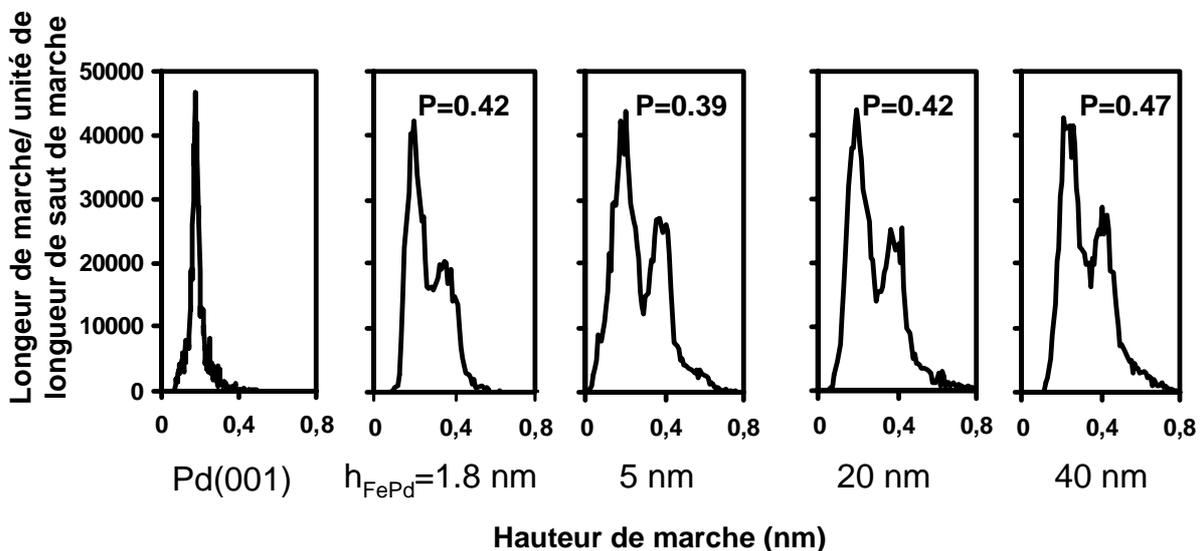


Figure 3.24: histogrammes des hauteurs de marche sur les images de la figure 3.22 ; P est le rapport de longueurs des marches doubles aux marches simples.

La proportion de marches bi-atomiques ne semble pas évoluer avec l'épaisseur d'alliage. L'origine de ces marches n'est donc pas la contrainte épitaxiale dans le film : celle-ci décroît en effet avec l'épaisseur déposée. On devrait donc voir les doubles marches

disparaître au fur et à mesure du dépôt. Ce n'est pas ce que nous observons.

La formation de ces marches de hauteur double est surprenante, et devrait être énergétiquement défavorable : pour des raisons d'entropie. On peut tout de même citer le cas original de la surface (430) du tungstène^[8] qui présente des marches de hauteur biatomique : l'explication de ces marches semble reposer sur le fait que l'énergie de coin de marche est plus faible pour une marche double que pour une marche simple. Il existe donc un régime de température qui favorise l'apparition de ces marches sur cette surface vicinale du tungstène.

Il a par ailleurs été observé, lors de la croissance d'éléments magnétiques sur un métal non magnétique, la formation de marches de hauteur bi-atomique ; c'est notamment le cas de Mn/Ag(001)^[3], Co/Cu(111)^[2] ou Pd/Fe(111)^[4]. L'explication avancée^[2] réside dans la différence de tension de surface des deux éléments, qui conduit à la formation d'îlots de hauteur bi-atomique ou tri-atomique. Une éventuelle influence de la nature magnétique du dépôt a par ailleurs été suggérée comme explication de ce phénomène par Wondong et coll.^[3]

La plupart des observations de marches doubles ont été réalisées sur des alliages ordonnés: Le système NiAl ($L1_0$) présente des doubles marches sur la face (111) observée en STM^{[1][9]}.

Utilisant des monocristaux de $Cu_{83}Pd_{17}$ et $AuCu_3$, Barbier et coll.^[5,6,7,10] ont étudié l'influence de la transition ordre ($L1_2$)-désordre sur les marches de surface de ces alliages. Cette transition dans le volume de l'alliage se traduit par une transition doubles-simples marches sur une surface vicinale de (001).

- **alliages désordonnés (codépôts à 25°C)**

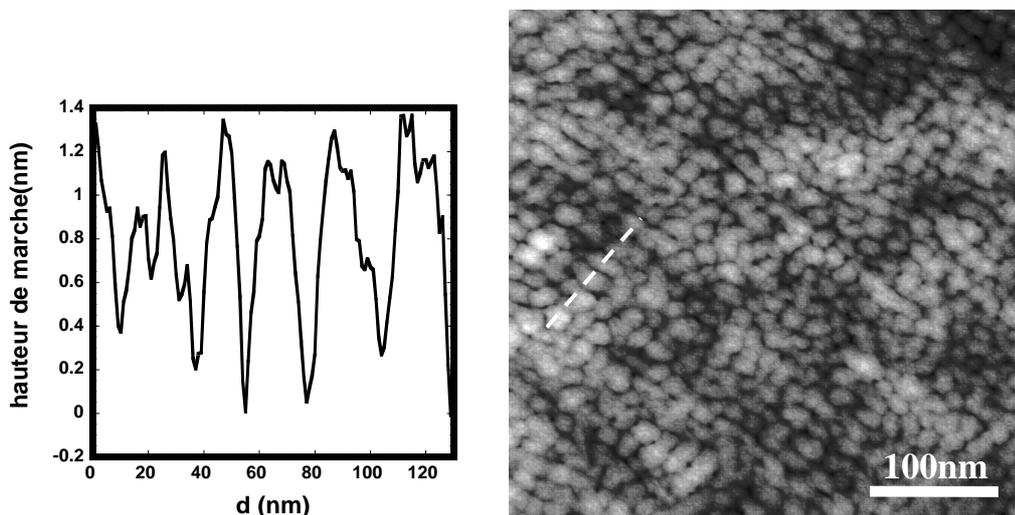


Figure 3.25: observation STM d'un alliage FePd déposé à température ambiante.

La surface présente une structure granulaire avec des grains hauts de 1 nm environ et larges de 10 à 15 nm. On ne note donc pas de marches biatomiques contrairement au cas d'alliages ordonnés.

- **alliages peu ordonnés déposés à 220°C**

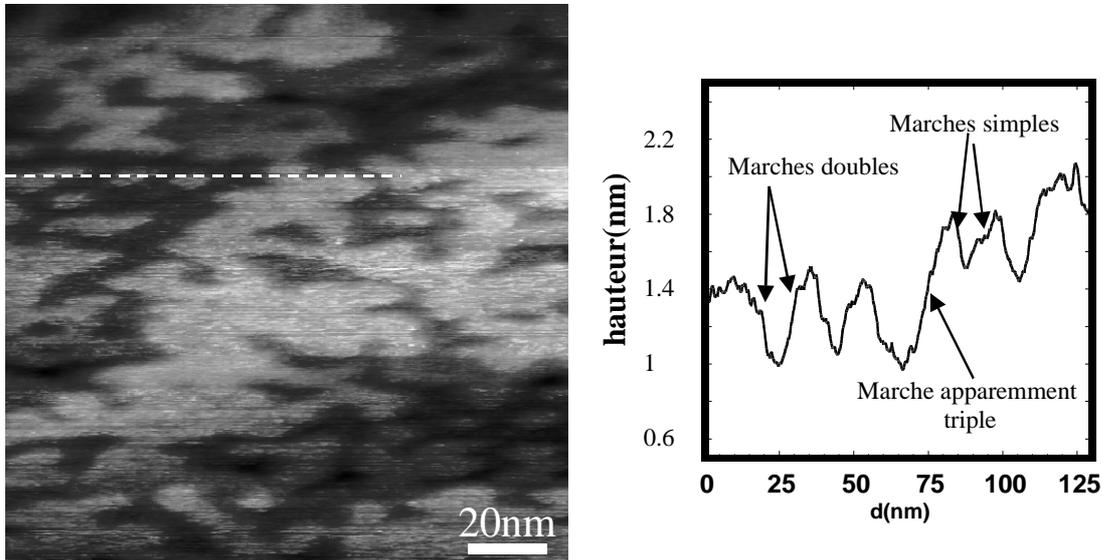


Figure 3.26: image STM d'un alliage FePd épais de 4 nm, déposé à 220°C. On note la présence d'îlots bordés par des doubles marches ainsi que de marches simples.

Les images montrent (fig. 3.26) une surface lisse, sans les grains observés dans le cas de dépôts à température ambiante. On note des bords de terrasse assez découpés et certains îlots bordés par des marches de hauteur biatomique. Sur les terrasses, on observe également des marches monoatomiques et des marches de hauteur triple. Ces dernières pourraient provenir de deux marches proches, une simple et une double, que nous ne résolvons pas.

Il faut préciser que l'épaisseur de couche déposée est faible (4 nm). Nous verrons plus loin (chapitre 4) que lorsque l'épaisseur de dépôt dépasse l'épaisseur critique, la morphologie de la surface se modifie.

2.1.3. spectroscopie Auger

Les observations STM ne nous renseignent pas sur la composition chimique de la surface. Cette information nous est nécessaire afin d'interpréter la morphologie particulière de la surface de l'alliage. On peut en effet penser que la formation de doubles marches est due à la terminaison préférentielle des terrasses par un des deux éléments (fig. 3.26b). Le système $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ est un exemple d'alliage à mise ordre pour lequel le dernier plan atomique est du Cuivre pur. Avec la structure de mise en ordre L1_2 du CuPd , cette terminaison préférentielle conduit à la formation de marches de hauteur biatomique à la surface de l'alliage ^[5]. Dans le cas de la structure L1_0 monovariant que nous

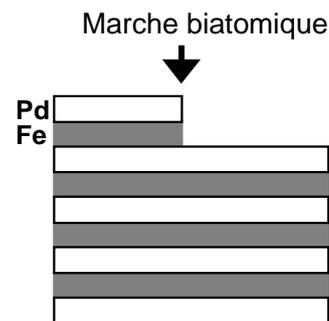


Figure 3.26b: terminaison pure Pd dans une structure L1_0 .

études, une terminaison pure Fer ou Palladium aboutirait aussi à la création de marches de hauteur double.

Nous recherchons donc si un des deux éléments présente une ségrégation marquée à la surface, aboutissant à un dernier plan atomique chimiquement pur.^{[24][26]}

Trois effets principaux peuvent être à l'origine de la ségrégation d'un des éléments dans un alliage :

- Un effet de taille qui induit la ségrégation du plus gros des deux atomes, ici l'atome de Palladium.
- Un effet dû à une différence d'énergies de surface entre les deux éléments.
- Un effet d'alliage, qui, dans les alliages ordonnés, a tendance à faire ségréger l'espèce majoritaire. Cette effet est à exclure dans le cas du FePd, qui est à la stoechiométrie 50/50.

Il a déjà été observé dans un alliage très dilué en palladium, que le Palladium présentait une forte ségrégation en surface^{[22] [23]}. En effet, un alliage Fe₉₉Pd₁ recuit à 800K aboutit à la formation d'une dernière couche atomique enrichie à 55% en Palladium.

Nous étudions ici la surface de FePd au moyen de la spectroscopie Auger (cf. chapitre 1).

Trois échantillons de FePd ont été réalisés :

- un coin d'épaisseur de Fer déposé à température ambiante sur une couche épaisse de palladium.
- un coin d'épaisseur de FePd codéposé à température ambiante sur Platine.
- un coin d'épaisseur de FePd codéposé à 350°C sur Platine.

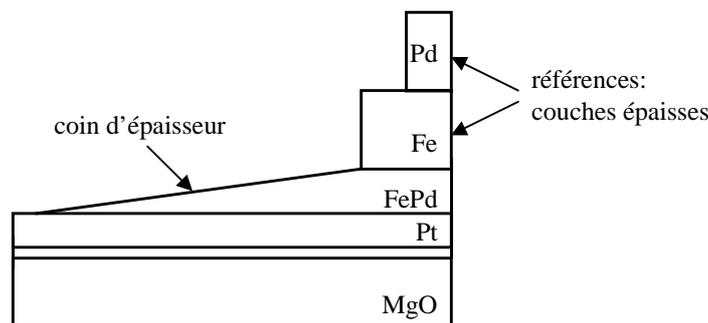


Figure 3.27: coins de FePd utilisés pour mesurer les profils de ségrégation par mesures Auger.

En bout de chaque échantillon, est déposée une couche épaisse de Fer et de Palladium : ces zones servent de références pour les spectres Auger des éléments purs. On étudie ensuite l'évolution des spectres Auger en différents points le long du gradient d'épaisseur. En chaque point, le spectre obtenu est envisagé comme une combinaison linéaire des spectres des éléments purs. La pondération correspondant à chacun donne l'intensité du signal relatif à chaque élément. Les effets d'alliage peuvent induire des modifications des niveaux électroniques, ce qui a pour conséquence un déplacement et une modification de la forme des pics Auger. Lors de l'ajustement du spectres, on autorise donc un léger déplacement des pics par rapport à leur valeur de référence, mais leur forme reste inchangée.

On s'intéresse à différentes raies d'émission Auger caractéristiques du Fer (vers 50eV et 700eV) et du Palladium (330eV). Pour chacune, le profil d'intensité obtenu est différent car la profondeur d'échappement des électrons λ_e varie avec l'énergie de ceux-ci. Il en résulte que l'épaisseur de la zone sondée sous la surface varie selon la raie Auger choisie^[40].

Coin de fer déposé à température ambiante sur Palladium

Un modèle très simple d'échange atomique entre couches lors de la croissance a été proposé par Grégory Abadias pour l'alliage AuNi [32]. Ce modèle peut s'appliquer au cas d'un coin de Fer déposé sur palladium. On fait l'hypothèse suivante : la ségrégation implique qu'une proportion K des atomes de Palladium enterrés sous la couche atomique de surface s'échange avec les atomes de Fer de la couche supérieure. Cet échange se reproduit pour chaque nouvelle couche de Fer déposée. On suppose que l'échange ne se produit qu'entre les deux couches atomiques de surface, et l'on néglige la rugosité de la couche (les oscillations RHEED indiquent que la croissance se fait plan par plan).

On aboutit ainsi à une distribution d'atomes de Palladium dans la couche de Fer. Il en résulte que le signal Auger caractéristique du Palladium le long du coin de Fer s'atténue moins rapidement que dans le cas d'une interface abrupte.

On définit pour ce calcul :

- λ_e , profondeur d'échappement des électrons, exprimée en unité de monocouches atomiques. Sa valeur dépend de l'énergie de la raie considérée.
- $A = e^{-1/\lambda_e}$, facteur d'atténuation du signal par une monocouche atomique.
- K, fraction de monocouche échangée avec le premier plan de surface.
- $I_{Pd}^\infty = \int_0^\infty e^{-z/\lambda_e} \cdot dz = \lambda_e$, intensité du signal émis par une couche infinie de Palladium.
- $I_1 = \int_0^1 e^{-z/\lambda_e} \cdot dz = \lambda_e \cdot (1 - e^{-1/\lambda_e}) = I_{Pd}^\infty (1 - A)$, intensité du signal émis par une monocouche de Palladium se trouvant en surface.

La relation de récurrence entre I_{n+1} et I_n , permet de montrer^[32] que I_n s'écrit :

$$I_n = \frac{(1-A)^2}{K-A} K^n + \frac{A(2K - KA - 1)}{K-A} A^n \tag{i}$$

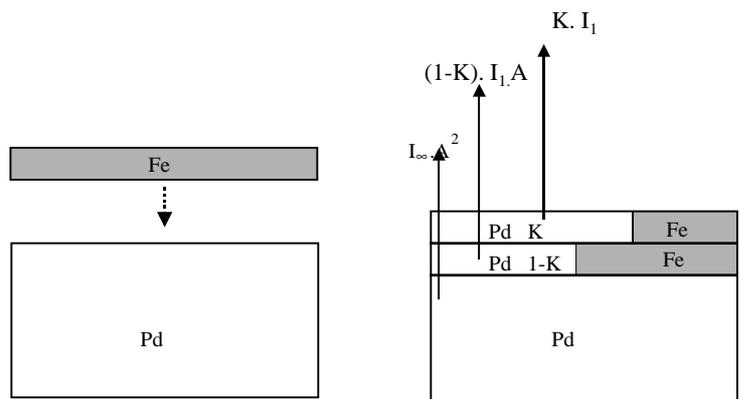


Figure 3.28: schéma de l'échange dû à la ségrégation du Palladium sur les deux plans de surface. Ce cas correspond au dépôt d'une monocouche de Fer sur une couche épaisse de Palladium. Les intensités Auger correspondant à ce modèle sont reportées au-dessus de la figure.

On déduit ainsi la valeur du coefficient K, supposé constant, en ajustant le profil d'intensité du Palladium avec la courbe théorique donnée par la formule(i).(fig. 3.29). Dans le cas d'un coin de fer déposé à température ambiante sur Palladium, l'ajustement donne $K=0.3$. La ségrégation n'est donc pas négligeable, même à température ambiante.

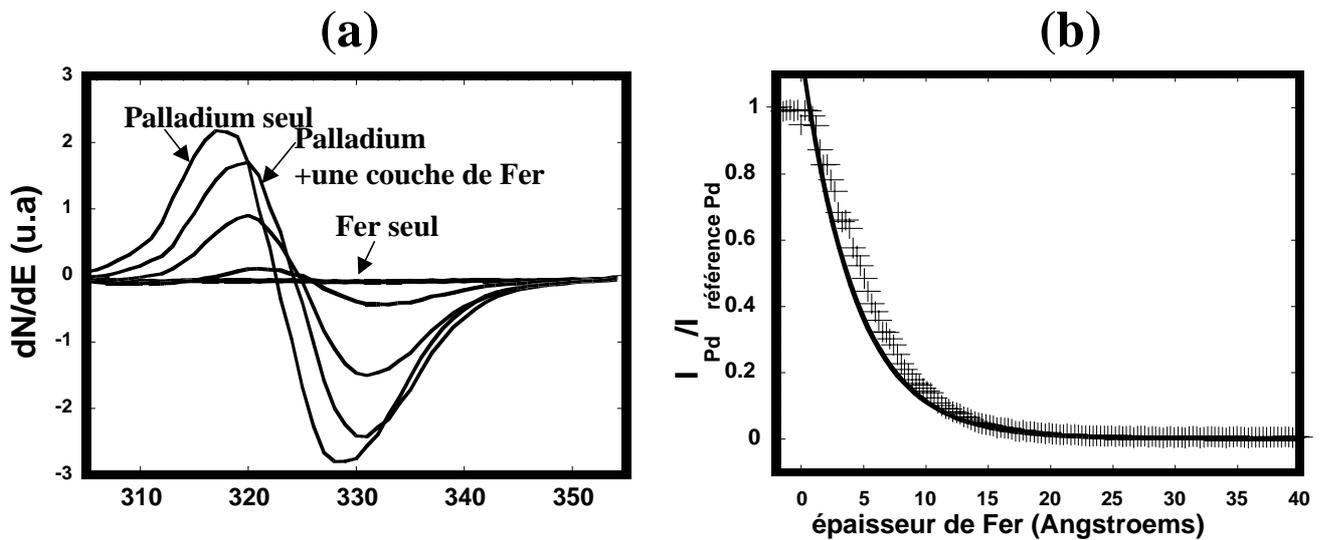


Figure 3.29: (a) spectres Auger sur une raie caractéristique du Palladium : couche épaisse de Palladium recouverte par différentes épaisseurs de Fer. (b) intensité normalisée du signal Auger du Palladium en fonction de l'épaisseur de Fer déposée ; l'ajustement par une courbe du type (i) donne $K=0.3$, avec $\lambda_e=2$ monocouches.

Coin de FePd déposé à température ambiante et à 350°C.

Des mesures similaires ont été réalisées sur l'alliage FePd codéposé sur une surface de Platine. Les résultats obtenus à 25°C et à 350°C montrent tous deux un enrichissement de la surface en Palladium (fig. 3.30). Une modélisation de l'évolution des spectres est réalisée en supposant la présence d'une zone de surface de composition différente du reste de l'alliage :

- La zone enrichie en surface est d'épaisseur h_1 , et de concentration en Palladium c_1 .
- Le reste de la couche d'alliage, d'épaisseur $h-h_1$, possède une concentration en

Palladium de : $\frac{h/2 - h_1 \cdot c_1}{h - h_1}$ en supposant que la stoechiométrie de l'alliage est

globalement 50/50 dans toute la couche.

Au total l'intensité du signal de Palladium peut s'écrire :

$$I_{Pd} = c_1 \cdot (1 - e^{-h_1/\lambda_e}) + \left(\frac{h/2 - h_1 \cdot c_1}{h - h_1} \right) \cdot (1 - e^{-\frac{(h-h_1)}{\lambda_e}}) \cdot (e^{-h_1/\lambda_e})$$

On procède de même pour le signal obtenu sur les raies caractéristiques du Fer. Un ajustement sur les profils expérimentaux permet d'obtenir les valeurs de h_1 et de c_1 . Les raies utilisées sont celles du Palladium à 330 eV ($\lambda_e=2$ monocouches) et du Fer à 700eV ($\lambda_e=2.9$ monocouches). Avec un tel modèle, on aboutit à $h_1=1,5$ monocouche et $c_1=0.7$ dans le cas d'un alliage déposé à température ambiante, et $h_1=1,5$ monocouche et $c_1=1$ dans le cas d'un alliage déposé à 350°C.

On peut améliorer ce modèle de façon à reproduire la faible 'bosse' observée vers 4 monocouches pour les dépôts à 350°C. On permet alors une évolution de h_1 et de c_1 en fonction de l'épaisseur totale h . Avec ce type d'ajustement, on obtient $h_1=1.5$ monocouches et $c_1=1$ pour $h<4$ monocouches, puis $h_1=1$ et $c_1=0.7$ pour $h>4$ monocouches.

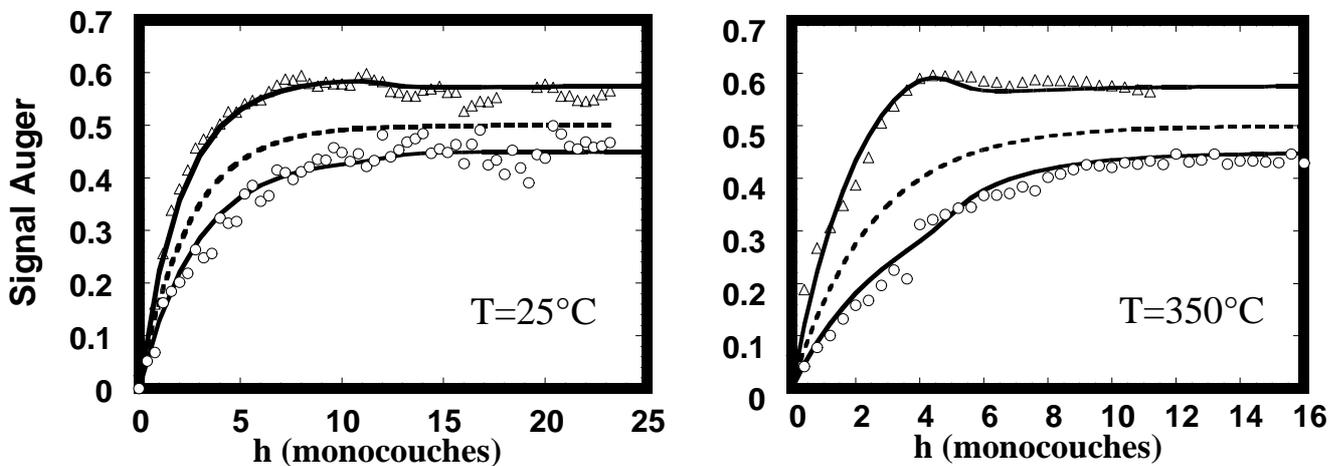


Figure 3.30: intensité des signaux Auger normalisés (les valeurs asymptotiques vérifient : $I_{Fe}^{asympt} + I_{Pd}^{asympt} = 1$) pour le dépôt d'une couche d'alliage FePd à 25°C et à 350°C sur Platine. Les raies utilisées sont (o) signal du Fer; (Δ) signal du Palladium; (—) ajustement des signaux Auger d'après (i), (- - -) signal théorique en l'absence de ségrégation.

Il ressort de ces mesures que le Palladium présente une tendance à la ségrégation en surface de la couche, même à température ambiante. Ces observations suggèrent que la dernière couche atomique est essentiellement composée de Palladium, surtout dans le cas de croissances de l'alliage à 350°C.

Dans le cas d'un coin de Fer sur Palladium, la fraction de Palladium qui ségrège pour chaque nouvelle couche est trop faible pour permettre la création d'une couche terminale de palladium ($K=0.3$). Il est donc vraisemblable que le mécanisme de ségrégation sur le plan de surface soit différent dans le cas de la croissance de l'alliage FePd et dans le cas d'une croissance Fe/Pd.

On peut par ailleurs s'interroger quant à la cinétique de la ségrégation : les mesures Auger sont effectuées plusieurs minutes après la croissance, à température ambiante, alors que lors du dépôt une couche est enterrée par la suivante après 3 secondes : on n'observe donc pas forcément le même effet de ségrégation lors de nos mesures.

Il est difficile d'interpréter la variation de h_1 lors de l'ajustement des courbes expérimentales : l'enrichissement en Palladium, à la surface, paraît plus important pour les premières couches atomiques déposées. Aucune explication ne peut être avancée pour l'instant.

2.1.4. croissance en présence d'un élément surfactant

Une indication supplémentaire du rôle de la surface lors de la mise en ordre de l'alliage FePd a été apportée par l'étude de la croissance en présence d'un élément modifiant l'état de surface.

croissance sur substrat recouvert de Selenium ou de Tellure

Plusieurs couches de FePd ont été réalisées par Christophe Bourgognon dans des conditions semblables à celles que nous avons utilisées lors des dépôts décrits jusqu'ici. Seul le substrat diffère, puisqu'il s'agit de dépôts sur des semi-conducteurs (CdTe, ZnSe) recouverts d'une couche de Tellure ou de Sélénium. C'est sur cette surface qu'est réalisée la croissance de la couche tampon de Platine. Les atomes de Tellure ou Sélénium présentent une forte tendance à la ségrégation : une couche 'flotte' à la surface de la couche tampon pendant la croissance de celle-ci. Elle se manifeste par l'apparition de tiges de reconstruction sur le diagramme RHEED qui n'est alors pas celui du Platine seul. Cette couche de surface subsiste pendant une partie de la croissance de l'alliage FePd, comme en atteste le diagramme RHEED. Elle joue donc le rôle d'un surfactant qui occupe la dernière couche atomique en surface.

L'étude d'une couche de FePd déposée dans de telles conditions à 300°C montre que la mise en ordre est médiocre : le paramètre d'ordre mesuré aux rayons x est nettement inférieur à la valeur de 0.8 escomptée, et l'on n'observe pas l'anisotropie magnétique attendue^[38].

Il est possible de diminuer la quantité d'atomes surfactants, par un léger bombardement ionique (ions Argon) à la surface de la couche tampon, avant croissance de l'alliage. Ainsi, lors du dépôt de FePd, on élimine la couche de pollution de surface, ce qui se traduit par un diagramme RHEED débarrassé des tiges de reconstruction. La qualité de la mise en ordre $L1_0$ est alors grandement accrue. On pourra pour plus de précisions se référer à la thèse de Christophe Bourgognon^[38]. Il en ressort que la présence d'un élément surfactant, même en très faible quantité, modifie les mécanismes de mise en ordre de la phase $L1_0$. Cela confirme que les toutes dernières couches atomiques sont le siège de la mise en ordre: s'il n'y a pas de ségrégation du le Palladium en surface, du fait de la présence d'un meilleur surfactant, l'ordre ne s'établit pas.

Croissance en présence d'éléments contaminants surfactants.

Plusieurs couches de FePd ont été réalisées sur MgO avec une couche tampon de Palladium en présence accidentelle d'un élément surfactant. Celui-ci se manifeste par l'apparition de tiges de reconstruction peu marquée sur le diagramme RHEED. Cette contamination est vraisemblablement due au cache de masquage qui est avancé en face de l'échantillon lors de la calibration : ce cache avait été contaminé lors d'une précédente croissance sur les semi-conducteurs évoqués plus haut. Une rapide analyse Auger réalisée après coup sur la couche de FePd indique qu'il s'agit probablement d'une contamination au Cadmium.

Lors de la croissance de l'alliage FePd à 350°C, cette couche de contamination demeure en surface comme l'atteste le diagramme RHEED. Il s'agit donc bien d'un surfactant pour la couche d'alliage. L'effet sur la mise en ordre est semblable à celui décrit dans le cas d'une croissance sur semiconducteur II-VI : le paramètre d'ordre à longue distance est plus faible qu'escompté ($S=0.5$). On observe par ailleurs en diffraction de rayons X une forme en anneau des taches de surstructure. La distance entre antiphases associée à la taille de l'anneau est de l'ordre de 6 nanomètres. Sans contamination, à cette température de dépôt on n'observerait normalement qu'un pic ; les anneaux n'apparaissent que pour des températures inférieures de 100°C à celle-ci. L'effet des atomes surfactants est donc analogue à un abaissement de la température de croissance.

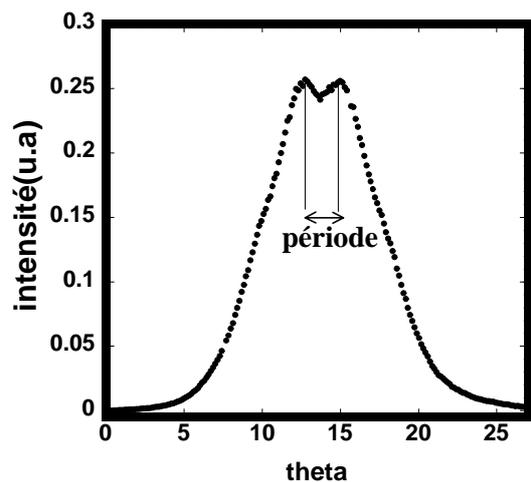


Figure 3.31: balayage ω sur la raie (001) d'un alliage déposé à 350°C en présence d'un élément surfactant. Les parois d'antiphase présentent une distance caractéristique de 6 nm environ.

2.2.mécanisme de mise en ordre

Nous avons montré que les effets de la contrainte épitaxiale ne suffisaient pas à expliquer la mise en ordre uniaxiale du FePd dans les couches étudiées. L'apparition d'un seul variant semble plutôt liée à la rupture de symétrie due à la surface et à la diffusion sur la surface pendant la croissance. Nous allons donc détailler le mécanisme qui apparaît vers 280°C-300°C et permet la mise en ordre de l'alliage.

Formation des doubles marches

L'observation de marches bi-atomiques sur les alliages FePd ordonnés explique la période double des oscillations RHEED : la croissance des alliages ordonnés se fait en en formant des bicouches reprenant la structure alternée Pd/Fe/Pd. L'hypothèse d'une couche de surface riche en Palladium explique cette structure : d'une part la tendance à former la structure d'équilibre $L1_0$ se traduit par des

plans chimiquement purs parallèles à la surface ; d'autre part une terminaison préférentielle par un plan de Palladium conduit à la création de terrasses de hauteur double. La phase $L1_0$ se construit donc sur la surface au fur et à mesure de la croissance. Ce mécanisme de mise en ordre explique la présence d'un seul variant dans la phase $L1_0$: seul le variant qui présente des plans chimiquement purs parallèles à la surface est formé.

Si l'on suppose que le plan de surface est un plan riche en Palladium, et que d'autre part la couche est ordonnée dans presque tout le volume, la présence de marches mono-atomiques (fig. 3.22) doit correspondre à l'émergence d'antiphases (fig. 3.32).

Ce modèle est à rapprocher des observations effectuées sur des surfaces vicinales de monocristaux de $Cu_{83}Pd_{17}$: la surface de ces alliages présente à l'équilibre des terrasses de hauteur biatomique. Cette structure permet de concilier une terminaison par un plan de Cuivre avec une structure ordonnée de type $L1_2$: l'alternance de plans purs Cuivre et mixtes Cuivre-Palladium parallèles à la surface aboutit comme dans le cas du FePd à la création de marches de hauteur double. Les marches monoatomiques observées à la surface du $Cu_{83}Pd_{17}$ sont dues à l'émergence d'antiphases au sein de l'ordre $L1_2$: un décalage des plans purs Cuivre implique la création d'une marche simple afin de conserver la terminaison pure Cuivre.

Dans le cas des alliages FePd ordonnés que nous étudions, la densité des marches monoatomiques est relativement constante lors de la croissance, et proche de la densité de marches observée à la surface de la couche tampon de Palladium. Ce résultat suggère que les parois d'antiphase dans les couches ordonnées ont pour origine les marches initiales sur la couche de Palladium. La forme colonnaire des domaines ordonnés (fig. 3.1) indique que les parois d'antiphase présentes entre les domaines sont globalement perpendiculaires à la surface et traversent toute la couche de FePd. Elles prennent naissance sur les marches de la couche tampon et se propagent durant la croissance : la marche atomique créée par l'émergence d'une

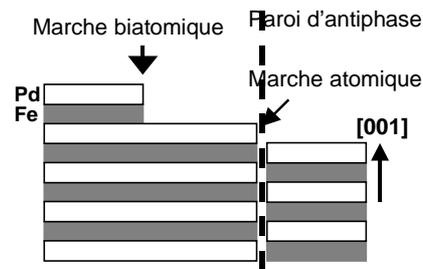


figure 3.32: schéma des marches de surface et parois d'antiphase dans un alliage ordonné $L1_0$.

paroi d'antiphase implique elle-même un décalage lorsque la couche suivante se met en ordre. Ainsi se prolonge la paroi d'antiphase.

On peut s'en convaincre en constatant que la distance moyenne entre antiphases, déduite des mesures de diffraction X ou de microscopie ($d \approx 20,30$ nm), est du même ordre de grandeur que la distance moyenne entre marches de la couche tampon ($d \approx 30$ nm). Le rôle joué par les marches initiales du substrat confirme l'importance de la qualité de la couche tampon^[21].

Il a été observé que la ségrégation d'un des éléments conduisait, dans certains alliages A-B à mise en ordre, à un profil de concentration chimique oscillant au niveau de la surface (premier plan atomique riche A, second riche B, troisième riche A, etc.). Cette configuration est considérée comme un précurseur de la mise en ordre^{[18][20][25]}, et crée les germes qui se développent par recuit. Dans cette hypothèse, la ségrégation du Palladium observée dans FePd par mesures Auger expliquerait le développement d'un seul variant de la structure $L1_0$. Cependant, la ségrégation du Palladium ne suffit pas à expliquer la croissance en bicouches atomiques observée sur les alliages ordonnés.

Il nous faut donc détailler les mécanismes possibles de diffusion élémentaires en surface (fig. 3.33) afin d'expliquer le changement de mode de croissance en fonction de T (température de dépôt).

Supposons, comme le suggèrent les mesures de spectroscopie Auger, que le dernier plan atomique de surface soit pur Palladium, pour des croissances réalisées à 25°C (alliage désordonné) comme pour des croissances réalisées à plus de 300°C (alliage ordonné).

Considérons alors un adatome de Fer se trouvant sur ce plan de Palladium. Il peut s'échanger avec un atome de Palladium sous-jacent (1). Il peut en outre diffuser (2) jusqu'à une marche atomique ou s'agréger à un autre adatome de Fer (2'). Dans ces deux derniers cas (2) et (2'), il est encore susceptible de s'enfouir par échange avec un atome de Palladium sous-jacent par le processus (1).

Considérons de même un adatome de Palladium : il peut diffuser jusqu'à un bord de marche (3), ou, s'il existe des terrasses atomiques de Fer, 'monter' sur celles-ci (4).

A chacun de ces différents mécanismes élémentaires correspond un temps caractéristique τ dépendant de la température. L'hypothèse suivante peut être avancée afin d'expliquer la présence d'un dernier plan atomique pur Palladium (pour 25°C < T < 350°C) et la formation de bicouches atomiques (T > 300°C).

▪ **croissance à 25 °C :**

- soit $\tau_1 \ll \tau_2$ et $\tau_1 \ll \tau_2'$: les atomes de Fer s'enfouissent sans diffuser vers les bords de marches ou former des agrégats de Fer.
- soit ($\tau_1 \gg \tau_2$ ou $\tau_1 \gg \tau_2'$) et $\tau_1 \ll \tau_4$: les atomes de Fer peuvent diffuser vers les bords de marche mais ils s'enfouissent avant d'être recouverts par des adatoms de Palladium.

Ces deux variantes aboutissent à une surface pure Palladium, et n'impliquent pas une croissance par bicouches.

▪ **croissance à plus de 300°C :**

- ($\tau_1 \gg \tau_2$ ou $\tau_1 \gg \tau_2'$) et $\tau_1 \gg \tau_4$: les atomes de Fer peuvent diffuser suffisamment pour former des terrasses atomiques en surface. Ils sont recouverts par des adatoms de Palladium avant d'avoir le temps de s'enfouir par échange avec la couche de Palladium sous-jacente.

Ce mode de croissance de l'alliage formerait les bicouches atomiques observées, tout en présentant une terminaison pure Palladium.

- Atome de Pd
- Atome de Fe
- Atome de Pd ou de Fe

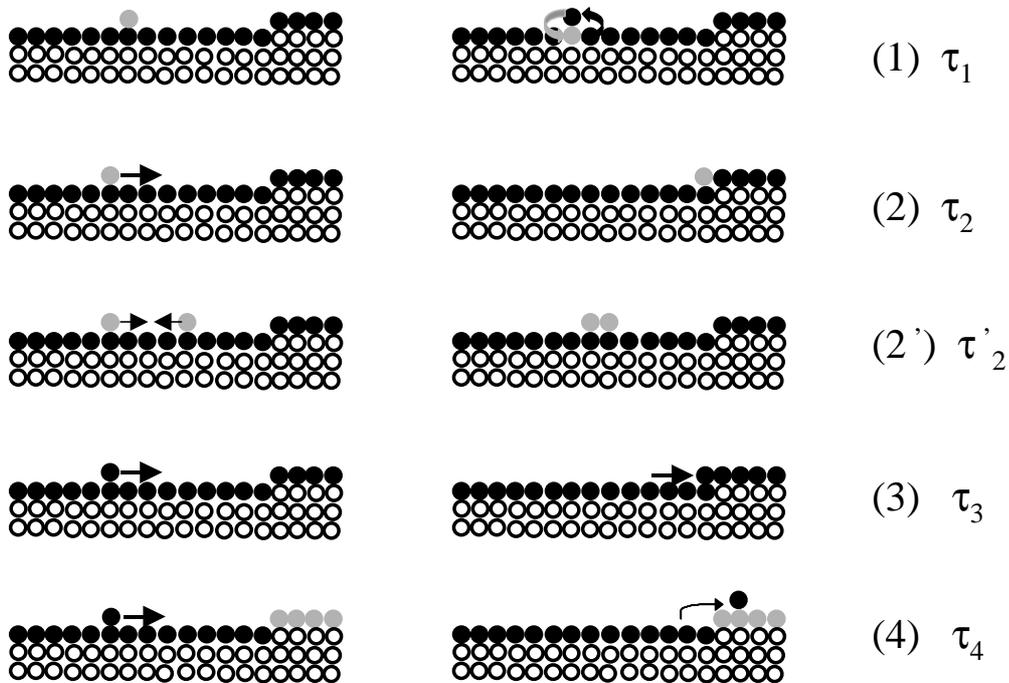


Figure 3.33 : schéma des mécanismes élémentaires de diffusion des adatoms à la surface de l'alliage FePd

L'hypothèse avancée ici se base donc sur une évolution différente en fonction de la température des temps caractéristiques de diffusion en surface et d'échange entre plans. Il y aurait compétition entre le mécanisme d'enfouissement et celui de formation des terrasses de

hauteur bi-atomique: les cinétiques relatives des deux processus ($\frac{\tau_1}{\tau_2}$ et $\frac{\tau_1}{\tau_4}$ en fonction de T)

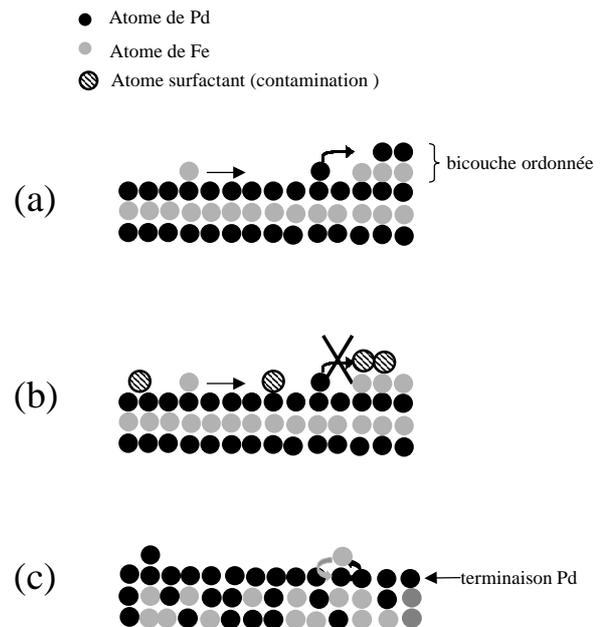
doivent jouer un rôle prépondérant dans la mise en ordre. (On suppose que les atomes de Palladium sont suffisamment mobiles pour négliger τ_3 face aux autres constantes de temps). A

partir de 300°C, c'est le mécanisme de formation des terrasses de hauteur bi-atomique qui est prépondérant (fig. 3.34a). Il nécessite que puissent se former en surface des terrasses de Fer et qu'elles soient recouvertes par le Palladium. A 25°C, une de ces deux conditions n'est pas remplie lors de la croissance (fig. 3.34c). Soit le facteur limitant est le temps caractéristique de diffusion du Fer qui ne permet pas de former des terrasses de Fer, soit la 'montée' des atomes de Palladium n'est activée qu'à plus haute température.

On peut par ailleurs s'interroger quant à l'influence de la vitesse de croissance sur la mise en ordre : il faudrait non seulement comparer entre elles les valeurs $\tau_1, \tau_2,$ et τ_4 , mais aussi les comparer à τ , temps caractéristique correspondant au dépôt d'une monocouche atomique. Une modélisation quantitative des mécanismes de mise en ordre nécessiterait de connaître l'énergie d'activation des différents processus élémentaires de diffusion de surface.

La présence d'un élément contaminant surfactant durant la croissance doit inhiber la 'montée' des atomes de Palladium sur le Fer : en effet ces atomes contaminant se maintiennent sur les terrasses de Fer que devraient recouvrir les atomes de Palladium. Ceux-ci ne peuvent donc jouer leur rôle de surfactant nécessaire à la mise en ordre (fig.3.34b). Ainsi s'explique le faible paramètre d'ordre mesuré sur les échantillons contaminés durant la croissance.

Figure 3.34: schéma des mécanismes de mise en ordre en surface lors de la croissance de l'alliage FePd. (a) croissance à 300°C avec une 'montée' des atomes de Palladium, conduisant à la formation de marches doubles ; (b) croissance en présence d'atomes surfactants (Se,Cd,Te...). (c) croissance à température ambiante



La croissance des films d'alliage à une température intermédiaire entre 25°C et 300°C doit faire coexister les deux mécanismes possibles: enfouissement des atomes de Fer et formation de bicouches atomiques ordonnées. On explique ainsi les observations d'oscillations RHEED présentant des battements : une partie seulement des atomes de Palladium 'montent' sur les terrasses de Fer.

Un dernier argument peut être avancé pour étayer les hypothèses concernant la diffusion en surface : on verra en effet (cf. chapitre 5) qu'après de long recuits d'échantillons initialement désordonnés, la surface ne présente pas les doubles marches observées lors des codépôts à 300°C. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les échantillons initialement désordonnés, déposés à 25°C, montrent une ségrégation de Palladium en surface (fig.3.34c).

Les atomes de Fer se retrouvent donc enfouis une ou plusieurs couches atomiques sous la surface : ainsi, lors du recuit, il est certain^[5,6,7,34] que jamais ne se forment de terrasses d'atomes de Fer en surface, et donc que la formation de bicouches atomiques par diffusion du Palladium sur le Fer soit exclue.

Formation d'amas de Fer

On peut supposer que les zones enrichies en Fer, suggérées par les mesures de spectroscopie Mössbauer et observées en EELS, se forment à la surface de l'alliage pendant la croissance à 300°C, puisque la diffusion en volume pendant la croissance est faible. Si l'on suppose que ces zones se situent au niveau des parois d'antiphase, elles doivent se former sur les marches monoatomiques qui caractérisent l'émergence des antiphases. Un scénario possible serait donc l'accumulation d'atomes de Fer au bord inférieur des marches monoatomiques.

Remarque : aucune observation des phénomènes de surface n'a été menée concernant des couches déposées directement sur MgO (la surface est plus rugueuse que sur couche tampon). Globalement les résultats de la mise en ordre sont similaires à ceux obtenus sur couche tampon. Le variant selon l'axe z est notamment très majoritaire. On peut donc supposer que le mécanisme de surface décrit plus haut est encore valable. Il faut cependant remarquer la présence de petits domaines du variant x ou y, que l'on n'observe pas pour l'alliage déposé sur couche tampon.

2.3 conclusion-discussion

Nous avons montré que la mise en ordre se produisait en surface lorsque la température de croissance permettait un mécanisme de 'montée' des atomes de Palladium sur les atomes de Fer. Cette croissance par bicouches ordonnées explique l'apparition d'un seul variant sur les trois possibles.

L'essentiel du mécanisme d'apparition de la phase L1₀ est donc attribué à la diffusion des atomes en surface. L'observations de la morphologie de surface rappelle les surfaces vicinales de monocristaux d'alliages Cu₈₃Pd₁₇ ou AuCu₃ où la transition ordre-désordre s'accompagne d'une transition doubles-simples marches^[5,6,7]. Il faut cependant souligner que dans notre cas la surface des couches de FePd n'est pas contrôlée par la mise en ordre du volume sous-jacent : au contraire, ce sont les mécanismes de surface seuls qui permettent l'établissement de la structure ordonnée lors de la croissance. Le reste de l'alliage reste comme figé une fois qu'il est enterré sous de nouvelles couches déposées. Cette mise en ordre contrôlée par la surface se rapproche donc plus des observations réalisées par Le Goff et coll. sur des monocristaux d'alliages Cu₈₃Pd₁₇ et AuCu₃ non vicinaux^[41] : il a en effet été montré que sur ces surfaces se développait une structure ordonnée imposée par le plan terminal de surface et différent de celle apparaissant dans le volume du cristal.

Il demeure cependant une interrogation concernant l'apparition de parois d'antiphase pseudo-périodiques entre les domaines ordonnés des couches déposées à température

intermédiaire. Pourquoi, vu la largeur des terrasses de départ sur la couche tampon de Palladium, obtient-on des domaines antiphases de si petite taille? Quel est le mécanisme qui crée des parois d'antiphase alors que la surface de départ présente une faible densité de défauts? Comment ce fait-il que ces parois d'antiphase présentent une organisation avec une certaine distance caractéristique? En outre, si l'on suppose que les parois d'antiphase ne sont pas idéales, mais possèdent une largeur non négligeable, le mécanisme qui les génère pourrait limiter le volume susceptible de se mettre en ordre. Il est donc nécessaire d'approfondir notre compréhension du mécanisme de formation des parois d'antiphase.

A ce stade de notre analyse, différentes hypothèses peuvent être avancées si l'on se réfère aux études consacrées dans la littérature aux alliages ordonnés:

- l'alliage AuCu présente la structure ordonnée $L1_0$, notée AuCu I. Il existe par ailleurs une phase AuCu II ^[15,16], dans une faible gamme de température sous la température de transition ordre-désordre. Cette phase consiste en une structure $L1_0$ hachée périodiquement par des parois d'antiphase parallèles entre elles, et se trouvant sur des plans {100}(fig. 3.35). La distance entre parois d'antiphase est égale à 4.7 mailles atomiques en moyenne. Cette périodicité se traduit dans l'espace réciproque par la présence de satellites autour des taches de surstructure caractéristiques de la phase $L1_0$. On pourra se référer à l'élégante explication de cette structure, donnée par Sato^[16]. Elle est basée sur l'étude des électrons libres disponibles dans l'alliage. La structure à parois d'antiphase périodique s'avère en effet énergétiquement favorable pour la configuration électronique au-dessus d'une certaine température. Il a en outre été montré^[16] que l'adjonction de faibles quantités d'éléments donneurs ou accepteurs d'électrons modifiait la valeur de la période entre antiphases. On pourrait donc extrapoler ces résultats à l'alliage FePd : les anneaux observés seraient caractéristiques d'une phase ordonnée FePd II. La présence d'éléments contaminants, en diminuant la distance entre parois d'antiphase, ferait apparaître des anneaux que l'on n'observerait pas sinon à ces températures de croissance^[21].

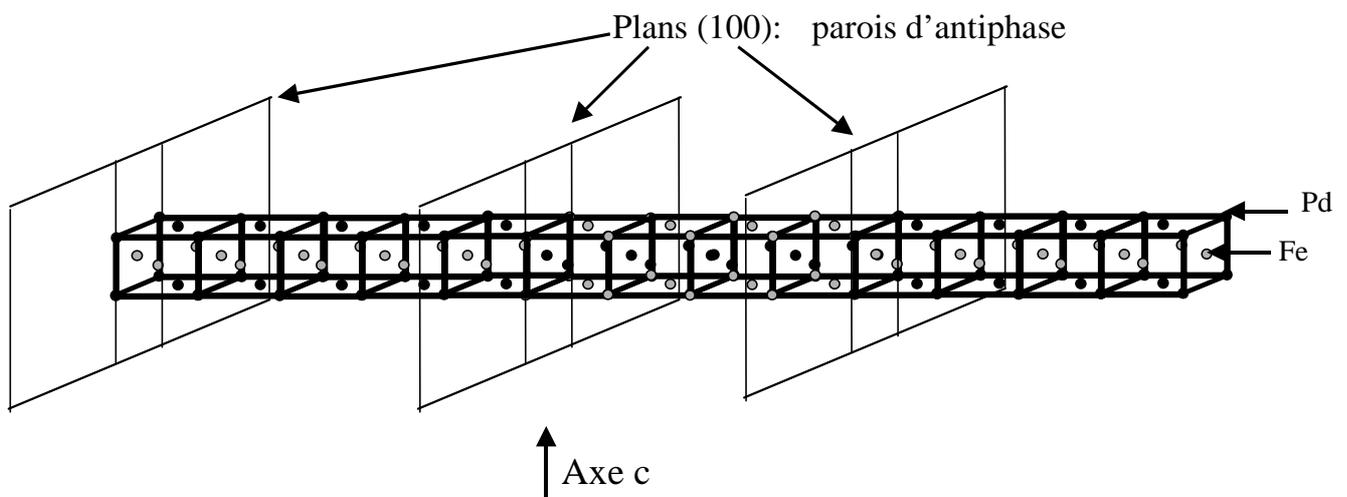


Figure 3.35 : parois d'antiphase périodiques dans AuCu II. La distance entre parois d'antiphase correspond à 4 ou 5 mailles atomiques.

Quoique plaisante, cette explication ne paraît pas satisfaisante : il n'a jamais été observé de phase FePd II dans l'alliage massif. Par ailleurs la période observée entre les parois d'antiphase varie avec la température. Il ne s'agirait donc pas réellement d'une phase d'équilibre, contrairement au cas de AuCu II (il faut cependant remarquer qu'il existe dans le diagramme de phase de l'alliage ordonné CuPd plusieurs longues périodes d'équilibre possibles dans un domaine de composition très proche). Enfin, la structure observée en microscopie électronique est foncièrement différente de celle de l'alliage AuCu II. On n'observe en effet pas les parois d'antiphase droites et idéales constatées sur cet alliage, mais plutôt de petits domaines ordonnés régulièrement espacés, bordés par des antiphases qui constituent un volume d'alliage désordonné. Il faudrait donc vraisemblablement écarter l'explication due à une phase de type FePd II.

- Différents alliages, et notamment le FePd, développent lors du recuit d'un cristal désordonné une structure appelée 'tweed'^{[12][17][42]}. Il s'agit d'une organisation périodique des différents germes ordonnés qui apparaissent dans la matrice désordonnée dans laquelle ils sont cohérents. Ces germes appartiennent à un des trois variants possibles dans la structure $L1_0$. Du fait de la tétragonalisation selon l'axe du variant il apparaît des contraintes au sein de l'alliage. Ces contraintes induisent une organisation entre les germes qui minimisent ainsi l'énergie élastique^[35] du cristal. Les germes correspondant au même variant s'alignent selon la direction $[110]$ (fig. 3.36a) et deux types de variants alternent périodiquement selon la direction perpendiculaire $[1-10]$. Il n'a pas été observé de période dans l'alignement des germes selon $[110]$. Cette structure est un précurseur de la structure de l'alliage massif totalement ordonné : lorsque les germes coalescent, ils forment des bandes (fig. 3.36b) d'un même variant. Ces bandes alternent périodiquement formant une structure maclée par rapport aux plans $(1-10)$. On ne peut étendre ces observations au cas des couches que nous étudions : nous n'observons qu'un seul variant de la phase $L1_0$, donc l'effet de la tétragonalisation ne devrait pas induire d'organisation à longue distance.

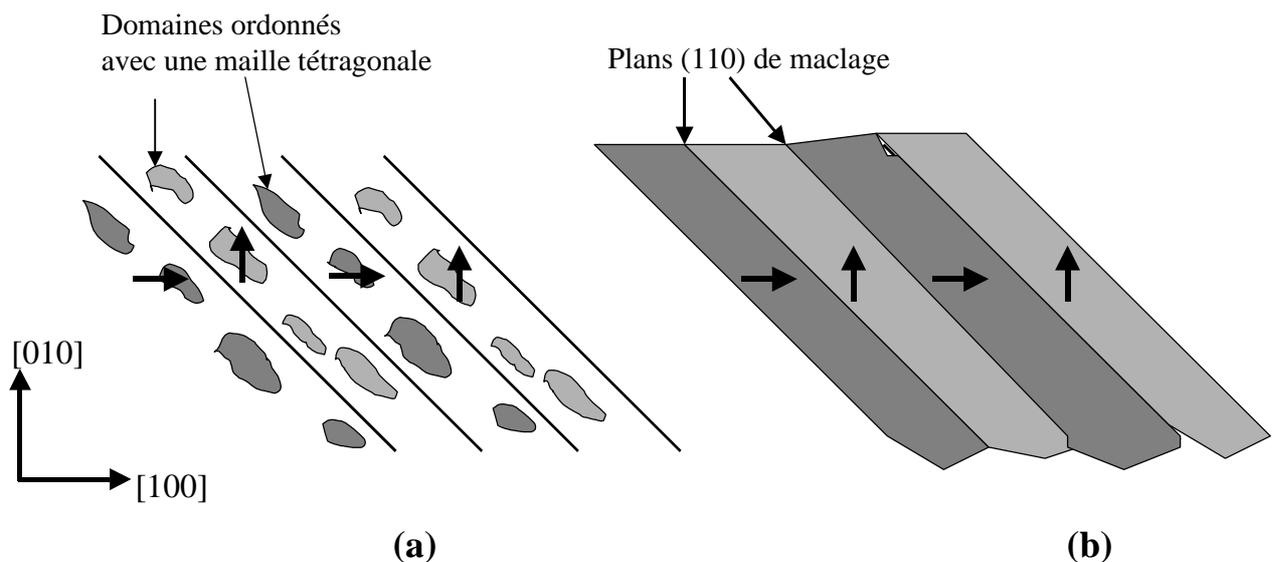


Figure 3.36 : (a) structure en tweed : des domaines ordonnés $L1_0$ tétragonaux apparaissent avec le même variant le long de directions $\langle 110 \rangle$. (b) structure ordonnée $L1_0$ en lamelles périodiques avec alternance de deux variants

- Il a aussi été mis en évidence un éclatement des raies d'ordre dans le cas d'un ordre à courte distance notamment pour des alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$. Ceci a été expliqué ^[43] par la présence d'amas répartis au sein de la structure f.c.c. Dans ces amas, des arrangements caractéristiques des premiers voisins traduisent un ordre à courte distance anisotrope.

Une dernière explication sera proposée au chapitre suivant. A la différence des hypothèses passées en revue plus haut, elle prend en compte le fait que l'alliage se trouve en couche mince épitaxiée. Elle inclut notamment le fait que nombre de défauts sont créés par la relaxation des contraintes épitaxiales.

Références du chapitre 3

- [¹] Horst Niehus, Werner Raunau et al, Surface Science Letters, (1990), 225, L8.
- [²] M.Ø. Pedersen, I.A. Bönicke et al, Surface Science, (1997), 387, p 86
- [³] Wondong Kim et al, Phys. Rev. B, volume 57, n° 15, pp8823-8826 :
- [⁴] C. Binns, C. Norris, PRB, (1986), vol 34,n°12, p 8221,
- [⁵] L. Barbier, B. Salanon, A. Loiseau, Phys. Rev. B 50 (1994) 4929
- [⁶] E. Le Goff, L. Barbier, S. Goapper, A. Loiseau, B. Salanon, Surf. Sci. 466 (2000) 73
- [⁷] S. Goapper, L. Barbier, B. Salanon, A. Loiseau, X. Torelles, Phys.Rev. B 57 (1998) 12497
- [⁸] S. Dey, S. Kiriukhin, J. West, E. H. Conrad, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 530
- [⁹] S. Hirono, M. Tanimoto et al, A.P.L., (1993),63, n°1,p 69
- [¹⁰] S. Goapper, L. Barbier, B. Salanon, Surface Science 409 (1998) 81
- [¹¹] X.D. Zhang, Y.G. Li, M.J. Kauffman and M.H. Loretto, Acta Mater., (1996), vol 44, p3735
- [¹²] Electron Microscopy and structure of materials, Thomas Fulrath Fisher Ed., H. Warlimont p 505 :
- [¹³] X.D. Zhang, S. Godfrey, M. Weaver, M. Strangwood, P. Threadgill, M.J. Kaufman and M.H Loretto, Acta mater,(1996), vol. 44, p3723
- [¹⁴] G. Abadias, V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles, M. Dynna, Thin films, structure and morphology, Symp. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, USA; (1997), xvii+793pp.
- [¹⁵] Shiro Ogawa, Denjiro Watanabe et al, Acta Cryst. (1958),11, p 872
- [¹⁶] Hiroshi Sato and Robert S. Toth, Physical Review, (1961), vol 124, n°6, p 1833
- [¹⁷] S.Muto et al., Acta metall mater., Vol 38, No. 4, pp.685-694, 1990
- [¹⁸] H. Reichert, P.J. Eng, H. Dosch and I.K. Robinson, PRL, (1997), vol 78, n°18, p3475
- [¹⁹] Todd J. Raeker et al, J. Vac.Sci, Technol.A 10(4), 1992 p2396
- [²⁰] M. Schmid, H. Stadler and P. Varga, PRL (1993), vol 70, n° 10, p 1441.
- [²¹] B. Gilles, F.F. Xu, D. Halley, A. Marty, Y. Samson, G. Patrat, Mater. Res. Soc. Proc., Vol.615
- [²²] J.C. Bertolini, J.L. Rousset, P. Miegge, J. Massardier, B. Tardy, Y. Samson, B.C. Khanra, C. Creemers, Surf. Sci. 281 (1993) 102
- [²³] C. Creemers, P. Deurinck, Surf. Interface Anal. 25 (1997) 177.
- [²⁴] A. Aslanides, M. Hayoun, V. Pontikis, Surf. Sci. 370 (1997) L163
- [²⁵] Erwan Adam, PhD manuscript, Université Joseph Fourier, Grenoble (France), 1999.
- [²⁶] P.T. Wouda, B.E. Nieuwenhuys et al, Surface Science, (1996), 359, p17
- [²⁷] Per Stolz, J. Phys. Condensed Matter, (1994),vol 6, p 9495
- [²⁸] A.M. Wowchak, J.N. Kuznia, P.I. Cohen, J. Vac. Sci. Technol. B 7 (1989) 733
- [²⁹] F.Pan et al., Physica B 293 (2001) pp237-243
- [³⁰] Y. Gros et J. Paulevé, Le journal de Physique, (1970), Tome 31, p459
- [³¹] V. Gehanno, Thèse-Institut National Polytechnique de Grenoble (1997)
- [³²] G. Abadias thèse-institut national polytechnique de Grenoble, (1998).
- [³³] D. Halley, Y. Samson, A. Marty, C. Beigné et B. Gilles, Surface Science (2001), 481, p25
- [³⁴] H. Dosch, L. Mailänder, A. Lied, J. Peisl and R.L. Johnson, Phys. Rev. B (1991), 43, p13172 .
- [³⁵] P Eurin, Thèse-Université de grenoble(1973)
- [³⁶] R.F.C. Farrow, D. Weller, R.F. Marks, M.F. Toney, S. Horn, G.R. Harp, A. Cebollada,

Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1166

^[37] D. Halley, P. Auric, B. Gilles and A. Marty, en préparation.

^[38] C. Bourgonon, S. Tatarenko, J. Cibert, L. Carbonell, V. Etgens, M. Edrief, B. gilles, A.Marty and Y. samson, A.P.L, (2000), 76,1455.

^[39] V. Parasote, Thèse-Université Louis Pasteur (1998)

^[40] M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, ed. Briggs and P.P Seah (J. Wiley and Sons, 1998) pp181-216.

^[41] E.Le Goff, D. Le Floc'h, L. Barbier, S. Goapper and B. Sallanon, Phys. Rev. B, (2001), vol 63, p 125418.

^[42] T. Krekels, G. Van Tendeloo, D. brodin, S. Amelinckx, L. Tanner, M. Mehbod, E. Vanlathem, R. Deltour, Physica-C , 15. Feb. 1991, vol 173, n° 5-6, p361.

^[43] P. De Meulenaere, M. Rodewald, G. Van Tendeloo, Phys. Rev. B, (1998), vol 57, n°18, 11132.

Chapitre 4

influence réciproque entre relaxation et mise en ordre

Chapitre 4: influence réciproque entre relaxation et mise en ordre..... 111

1. Influence de la mise en ordre sur la relaxation	113
1.1. croissance sur Palladium	113
1.1. croissance sur Mgo	115
1.2. énergie de faute associée à une dislocation dans la structure ordonnée	115
1.3. conclusion : explication du micromaclage	118
2. Influence de la relaxation sur la mise en ordre du FePd déposé sur une couche tampon de Palladium.....	118
2.1. création de parois d'antiphase par les dislocations parfaites.....	118
2.2. conséquences sur la surface - hypothèse quant à la structure de parois d'antiphase pseudo-périodiques.....	121
3. Conclusion	123
Références du chapitre 4	125

Chapitre 4

influence réciproque entre relaxation et mise en ordre

L'étude de la relaxation de l'alliage FePd nous conduit à distinguer différents cas selon que l'alliage est ordonné ou désordonné. Il a en effet été constaté concernant des dépôts sur couche tampon que le micromaclage (empilement de dislocations $1/6\langle 112 \rangle$) n'apparaissait que dans des alliages bien ordonnés tandis que les couches peu ou pas ordonnées relaxaient par des dislocations parfaites de types $1/2 \langle 101 \rangle$. De même pour des couches réalisées directement sur le substrat de MgO, le type de dislocations parfaites est différent selon que l'alliage est ordonné ou désordonné. Cela nous amène à nous interroger sur l'influence de la mise en ordre sur le mode de relaxation

Réciproquement, la relaxation des contraintes épitaxiales pourrait influencer la mise en ordre: la forte densité de défauts induits par la relaxation des contraintes épitaxiales pourrait en effet modifier les conditions de mise en ordre, notamment la morphologie de la surface.

1. Influence de la mise en ordre sur la relaxation

1.1. croissance sur Palladium

La différence de mécanismes de relaxation entre les alliages ordonnés et désordonnés pourrait être associée à un changement de la température lors des dépôts. En effet, les couches ordonnées sont déposées à plus de 300°C, les couches désordonnées ou peu ordonnées sont réalisées à des températures inférieures. On pourrait donc attribuer l'apparition des dislocations partielles à une différence entre les barrières de nucléations des dislocations parfaites et partielles. Ceci expliquerait alors l'apparition des micromacles par une activation des dislocations de Shockley au-delà de 300°C. Dès lors le micromaclage ne serait qu'une conséquence directe de la température de dépôt.

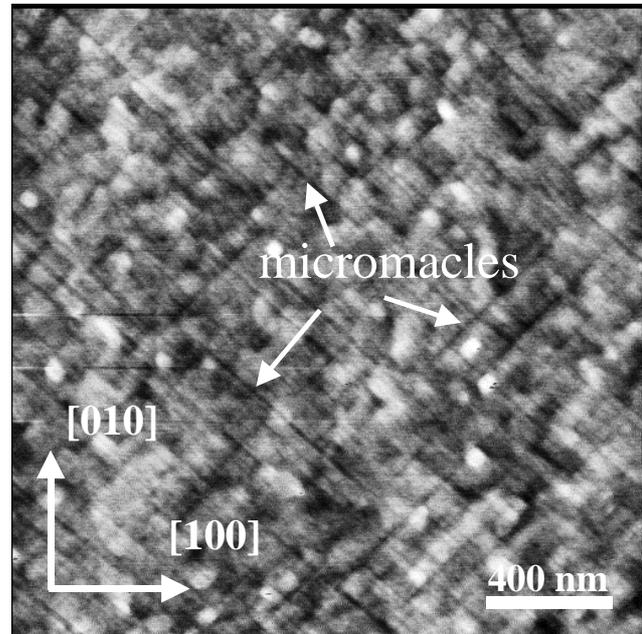
Ceci va à l'encontre du calcul réalisé par M. Dynna^[5] qui attribuait aux dislocations de Shockley une énergie de nucléation plus faible qu'aux dislocations parfaites $1/2 \langle 101 \rangle$. Ce calcul a été réalisé pour des alliages AuNi présentant également un phénomène de micromaclage. Cependant, les dislocations parfaites $1/2 \langle 101 \rangle$ sont déjà présentes dans la

couche de FePd, émergeant du Palladium. Il n'est donc pas nécessaire de les voir nucléer pour qu'elles relaxent les contraintes. On pourrait donc concevoir un mécanisme de relaxation par ces dislocations parfaites, bien qu'elles présentent une énergie de nucléation supérieure à celle des partielles. Dans ce cas, l'hypothèse d'une modification du mode de relaxation vers 300°C, due à une activation thermique, serait valide.

Cette explication est infirmée par deux arguments :

- Comme on le verra au chapitre 6, il est possible de réaliser à température ambiante des couches d'alliage assez bien ordonnées en réalisant des dépôts couche par couche. La présence de micromacles a été observée en AFM sur de tels échantillons (figure) de FePt ($S=0.5$). Les dislocations de Shockley peuvent donc apparaître à température ambiante dans ces alliages.

Figure 4.1: observation AFM d'un échantillon de FePt déposé couche par couche.



- Par ailleurs, on peut s'intéresser aux échantillons réalisés à 350°C en présence accidentelle d'atomes de Cadmium, du fait d'une contamination à l'intérieur de la chambre d'évaporation. Comme il a été mentionné plus haut (chapitre 3), la présence de ces atomes surfactant en surface de l'alliage FePd perturbe la mise en ordre lors des codépôts. Ces échantillons présentent un paramètre d'ordre plus faible qu'escompté compte tenu de la température de croissance. Des observations en microscopie électronique sur de tels échantillons montrent une faible densité de micromacles mais de nombreuses dislocations parfaites $1/2 \langle 101 \rangle$ (fig. 4.5).

Il semble donc que la présence de micromacles tiennent, non pas à la température lors du dépôt de la couche mince, mais au degré de mise en ordre $L1_0$.

1.1. croissance sur Mgo

Rappelons que l'alliage FePd relaxe par un réseau de dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ sans composante du vecteur de Burgers b selon z lorsque l'alliage est déposé à 300°C, et donc ordonné, alors qu'il présente un réseau de dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ avec une composante de b selon z lorsqu'il est déposé à température ambiante, et donc désordonné. Pour des températures de dépôt intermédiaires on observe les deux types de dislocations. Il semble donc que, comme sur Palladium, les dislocations $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$ (avec $b.z \neq 0$) soient d'autant moins nombreuses que l'alliage est ordonné.

1.2. énergie de faute associée à une dislocation dans la structure ordonnée

Nous proposons d'expliquer ces différences de comportement par le coût énergétique associé au glissement des différents types de dislocations. En effet, nous montrons ci-dessous que la structure ordonnée $L1_0$ rend le passage des dislocations de type $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$ plus difficile que dans la structure désordonnée. Dans la suite nous allons donc évaluer l'énergie de faute associée à chaque type de dislocation.

- Cisaillement de la structure ordonnée par une dislocation parfaite $a/2 \langle 101 \rangle$.

Le glissement d'une dislocation sur un plan $\{111\}$ cisaille le cristal: les atomes qui se situent sur le plan de glissement voient certaines de leurs liaisons rompues. Dans le cas d'une dislocation parfaite, un atome du plan de glissement retrouve un environnement équivalent après passage de la dislocation: il n'y a pas de faute d'empilement. Cependant, dans le cas d'un alliage ordonné, il faut considérer le caractère parfait des dislocations vis-à-vis du super-réseau. En effet, si le passage d'une dislocation $a/2 [101]$ ne modifie pas les positions des premiers voisins, il peut modifier leur nature chimique: le nombre de premiers voisins de même espèce n'est pas forcément conservé. En somme une dislocation $a/2 \langle 101 \rangle$, parfaite pour un réseau c.f.c désordonné, peut être partielle vis-à-vis du super-réseau ordonné.

Le passage de la dislocation revient à décaler d'un vecteur b le demi-cristal qui se trouve d'un côté du plan de glissement. Supposons l'alliage initialement parfaitement ordonné selon un seul variant $[001]$. Il faut considérer l'orientation du vecteur de Burgers par rapport à cet axe $[001]$.

- Une dislocation de vecteur de Burgers $a/2 [101]$ ou $a/2 [011]$ ((1) et (2) sur la Figure 4.2) déplace les atomes du sous-réseau du Fer sur le sous-réseau du Palladium et inversement. De part et d'autre du plan de glissement, les sous-réseaux sont décalés de telle façon que les plans chimiquement purs Fe et Pd sont inversés. Le plan de glissement est donc une paroi d'antiphase pour l'ordre $L1_0$. (2) ou (3) sont donc des dislocations partielles pour le super-réseau.
- Une dislocation de vecteur de Burgers $a/2 [110]$, perpendiculaire à l'axe c de mise en ordre $[001]$, déplace les atomes de Fer et de Palladium sur leur propre sous-

réseau((3) sur la figure.4.2: cela ne crée pas de paroi d'antiphase. C'est une dislocation parfaite pour le super-réseau.

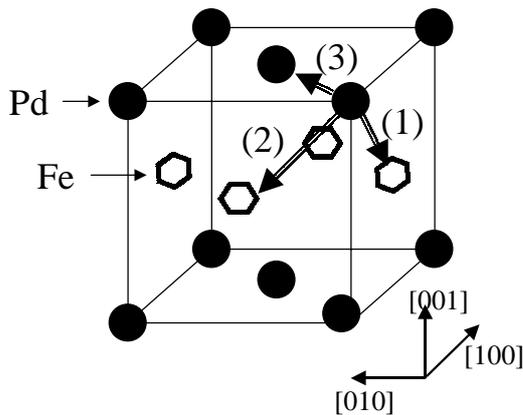


Figure 4.2: sous-réseau du Fer et du Palladium dans une structure ordonnée L1₀ selon [001]. Un atome change de sous-réseau par translation selon a/2 [101] (cas (1)) ou a/2 [011] (cas (2)). Une translation selon [110] ne modifie pas l'appartenance d'un atome à un sous-réseau (3).

Dans les cas (2) et (3), il convient de prendre en compte l'énergie de paroi d'antiphase que coûte une telle dislocation, de même que l'on associe une énergie de faute d'empilement à une dislocation partielle. Il est possible d'évaluer de façon grossière l'énergie de paroi d'antiphase en comptant le nombre de premiers voisins d'un atome qui se trouve sur le plan de glissement.

Avant passage de la dislocation, si l'ordre L1₀ est parfait, cet atome compte 4 premiers voisins de même nature et 8 de l'autre espèce. Après passage d'une dislocation (2) ou (3) sur un plan {111} il a 5 premiers voisins de même nature et 7 de l'autre espèce.

La différence entre le nombre de paires Pd-Pd et Pd-Fe passe donc de 4-8=-4 à 5-7=-2. En s'appuyant sur un modèle d'ordre très simple(de type Ising) où l'énergie associée à une paire Pd-Pd (ou Fe-Fe) vaut J, et celle associée à une paire Pd-Fe vaut -J, on attribue un coût de 2J pour chaque atome d'une telle paroi d'antiphase.

Reste à évaluer l'interaction J dans le cas de l'alliage FePd L1₀. Le paramètre pertinent qui permet d'y accéder est $\frac{k_B T_c}{J}$ où T_c est la température critique de transition ordre-désordre.

Des simulations par des méthodes de type Ising attribuent une valeur de 1.75^[3] ou 1.81^[2] à ce paramètre dans le cas de la phase L1₀. La valeur de la température de transition ordre-désordre T_c pour la phase L1₀ nous est donnée par le diagramme de phase de l'alliage FePd: T_c est de 900 K pour l'alliage équiatomique. On en déduit donc la valeur approximative de J:

$$J = \frac{8.6 \cdot 10^5 \cdot 900}{1.75} \approx 4.5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

Dans un plan {111}, la densité d'atomes est de $\frac{4}{a^2 \sqrt{3}}$ atomes/m². On obtient donc une

$$\text{énergie surfacique associée à cette antiphase: } \gamma_{111}^{\text{antiphase}} = \frac{4}{a^2 \sqrt{3}} * 0.045 \approx 0.1 \text{ J/m}^2$$

- Cisaillement de la structure ordonnée par une dislocation partielle $a/6\langle 112 \rangle$.

Le passage d'une dislocation partielle $a/6\langle 112 \rangle$ dans l'alliage ordonné s'accompagne de la création d'une faute d'empilement et aussi, a priori, d'une modification de l'environnement chimique des atomes. L'évaluation exacte de l'énergie totale requerrait un calcul élaboré. Il est fréquent de supposer^[1] que cette énergie est la somme de l'énergie de faute d'empilement et d'un terme purement chimique, qui peut être évalué de façon comparable à ce qui a été fait dans le cas d'une dislocation parfaite.

Dans un cristal c.f.c, l'alternance des plans $\{111\}$ peut être décrit comme une répétition de plans A B C A B C... dans lesquels l'arrangement est hexagonal. Le passage d'une dislocation partielle $a/6\langle 112 \rangle$ décale cet arrangement. Supposons que le plan de glissement se situe après un plan B: le plan suivant n'est plus C mais A, suivi de l'empilement correct:



Considérons un atome témoin de Pd appartenant au plan B (en pointillés sur la figure 4.3), au bord du plan de glissement. Il a, avant passage de la dislocation, deux premiers voisins Fe et un Pd dans le plan C (marqué par un trait double). Si la dislocation a pour vecteur de Burgers $a/6 [112]$ et si l'ordre est selon $[001]$, le plan C devient A et offre toujours deux premiers voisins Fe et un Pd à notre atome de Pd. Il est possible de s'en convaincre sur la Figure 4.3 : il n'y a donc pas de modification du nombre de premiers voisins de même espèce. Le coût chimique associé au plan de glissement est donc nul.

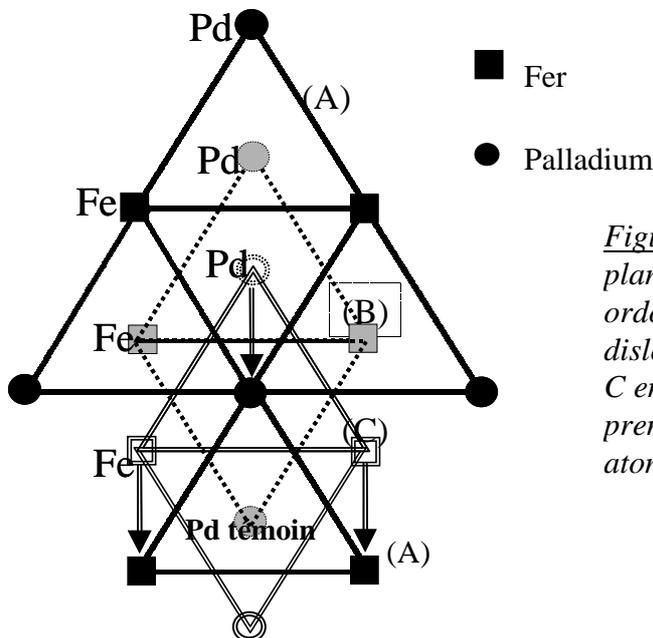


Figure 4.3: vue en projection selon $[111]$ des plans successifs $\{111\}$ A,B,C. L'alliage est ordonné $L1_0$ selon $[001]$. Le passage d'une dislocation parfaite $a/6[112]$ translate le plan C en un plan A mais ne modifie pas le nombre premiers voisins de même espèce pour un atome situé sur le plan de glissement.

Seules les dislocations partielles de type $a/6[112]$ sont présentes dans les micromacles des couches de FePd. Il n'y a donc que l'énergie de faute d'empilement à prendre en compte. Celle-ci est évaluée dans l'alliage en considérant la moyenne des énergies de faute

d'empilement dans le Fer et le Palladium purs. Ces valeurs sont de 0.16 J/m^2 pour le Fer f.c.c.^[4] (extrapolée de mesures à haute température) et de 0.18 J/m^2 pour le Palladium^[8]. On obtient donc une énergie de faute d'empilement de 0.16 J/m^2 pour l'alliage. Cette valeur est proche de la valeur de l'énergie de faute dans le cas des dislocations parfaites.

1.3. conclusion : explication du micromaclage

Le mécanisme de relaxation apparaît comme le résultat d'une compétition entre dislocations partielles et parfaites. Les dislocations parfaites sont présentes dans la couche dès le début de la croissance, du fait des dislocations émergeant de la couche tampon de Palladium. Elles n'ont donc pas besoin de nucléer mais seulement de se propager dans la couche d'alliage. C'est probablement ce mécanisme qui se produit dans les films désordonnés ou peu ordonnés. Par contre, dans une structure bien ordonnée, le coût énergétique dû au glissement de ces dislocations parfaites est comparable à celui dû aux dislocations partielles $1/6 \langle 112 \rangle$. Il est donc probable que la relaxation se produise initialement via les deux types de dislocations. Mais, étant donné que le coût associé à un empilement de dislocations partielles est égal à celui associé à une dislocation partielle seule, il devient plus avantageux énergétiquement de relaxer la contrainte par des empilements de dislocations de Shockley, que par propagation de dislocations parfaites. On explique ainsi la formation des micromacles.

2. Influence de la relaxation sur la mise en ordre du FePd déposé sur une couche tampon de Palladium

Il s'agit là d'étudier l'effet réciproque de ce qui a été montré plus haut :

2.1. création de parois d'antiphase par les dislocations parfaites

Lorsque l'alliage ne présente pas de micromacles, seules les dislocations parfaites $1/2 \langle 110 \rangle$, avec une composante de leur vecteur de Burgers b selon z , assurent la relaxation de la couche de FePd. C'est notamment le cas pour les alliages déposés à température intermédiaire (entre 25°C et 300°C), présentant une mise en ordre partielle.

Ces dislocations parfaites doivent se propager lorsque la couche d'alliage dépasse l'épaisseur critique h_c . Elles engendrent alors des parois d'antiphase au sein de l'ordre $L1_0$ dans toute l'épaisseur du film d'alliage^[7]. On peut estimer l'influence de ces dislocations sur la mise en ordre en comparant la densité totale de parois d'antiphase observée avec la densité de dislocations attendue pour relaxer le désaccord de maille:

- Les alliages déposés à des températures inférieures à 300°C s'ordonnent en laissant apparaître une organisation quasi-périodique des parois d'antiphase qui conduit aux taches de surstructure en anneaux. Il est ainsi aisé d'estimer la distance moyenne entre antiphases (cf. chapitre 3). Dans le domaine de température où l'on observe

ces taches en anneau, la distance entre antiphases évolue légèrement, mais reste proche de $d_{\text{antiphases}}=3 \text{ nm}$.

- Si l'on suppose que les dislocations $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ restent sur le plan de glissement $\{111\}$, la ligne des dislocations est selon les directions $\langle 110 \rangle$. La distance entre dislocations parallèles est donnée par : $d_{\text{dislocations}} = \frac{b_{\text{parallèle}}^{\text{coin}}}{f}$, où f est le désaccord de maille. Comme il a déjà été souligné, f dépend de la tétragonalisation et donc de la mise en ordre. Cependant, les alliages auxquels nous nous intéressons ici sont très peu ordonnés; il est donc légitime de négliger la tétragonalisation de la maille. Le désaccord de maille f est donc proche de 2.4%. Dans ces conditions $d_{\text{dislocation}}$ vaut 5 nanomètres environ.

Les valeurs obtenues pour $d_{\text{dislocations}}$ et $d_{\text{antiphases}}$ sont relativement proches. On en déduit donc que la densité d'antiphases dans ces couches faiblement ordonnées peut être en grande partie due aux dislocations qui se propagent en cours de croissance. En regard, la densité de marches monoatomiques à la surface de la couche tampon est faible (cf. chapitre 3), avec une distance moyenne entre marches de l'ordre de 30 nm. La principale origine des parois d'antiphase réside donc plutôt dans les phénomènes de relaxation par des dislocations parfaites.

Afin de confirmer l'hypothèse avancée, on peut s'intéresser à l'échantillon codéposé à 350°C en présence d'un élément surfactant. Il a été observé par diffraction de rayons X la présence d'anneaux au niveau des taches de surstructure. La distance caractéristique entre parois d'antiphase, associée à la taille d'anneau est de l'ordre de 6 nanomètres. Cette taille latérale de domaines ordonnés, plus élevée que dans le cas de dépôts mentionnés plus haut,

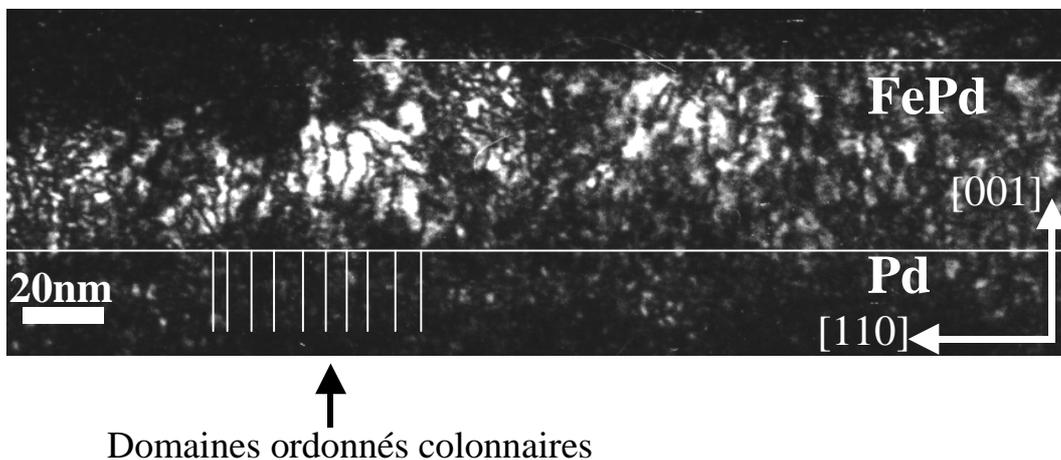


Figure 4.4: section transverse d'un échantillon élaboré à 350°C en présence d'atomes surfactants (axe de zone $[1-10]$). Champ sombre obtenu à partir de la tache (001).

permet d'imager avec plus de précision les zones ordonnées. Une image en champ sombre montre des domaines ordonnés colonnaires, traversant une grande partie de la couche, avec une distance moyenne entre domaines de 6 nm environ (figure 4.4).

Les observations de haute résolution montrent la présence de dislocations parfaites $\frac{1}{2}\langle 101 \rangle$ ainsi que de rares micromacles. Les images de la figure 4.5 montrent la répartition

des dislocations parfaites dans la couche : la distance moyenne entre elles est de l'ordre de 6 nm. Cette valeur est comparable à la distance moyenne entre parois d'antiphase

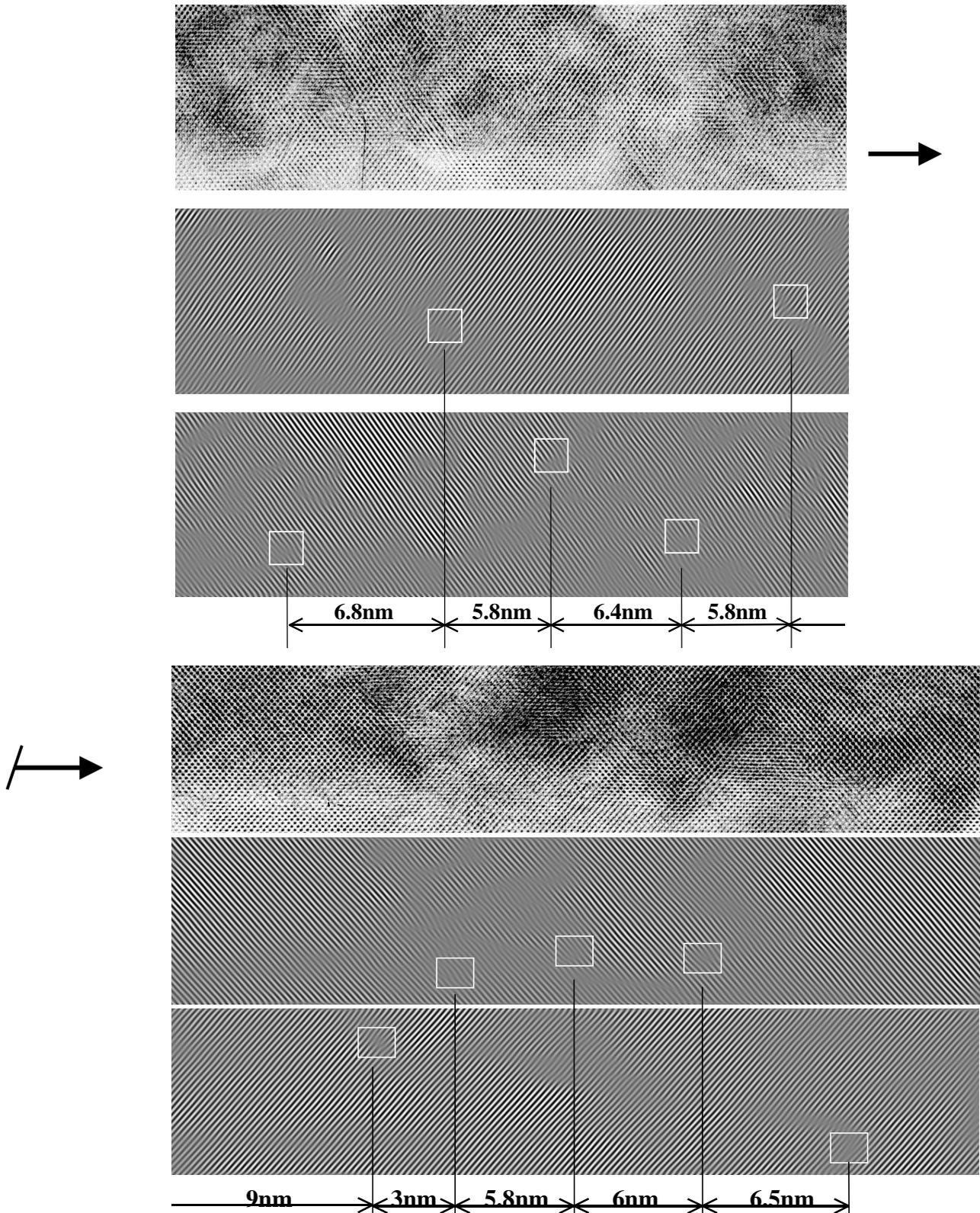


Figure 4.5: section transverse d'une couche de FePd déposée à 350°C en présence d'un élément surfactant. (axe de zone [1-10]). Les images filtrées de Bragg permettent de mettre en évidence les plans {111} supplémentaires. Les dislocations $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$ sont réparties au dessus de l'interface FePd/Pd, avec une distance moyenne de 6.1 nm.

Il apparaît donc pour ces échantillons que la distance entre parois d'antiphase est contrôlée par la densité de dislocations parfaites $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$. En effet les dépôts élaborés à moins de 300°C ou en présence de surfactants s'ordonnent moins bien que ceux réalisés à 300°C (cf. chapitre 3). Le micromaclage ne se produit donc pas et laisse les dislocations parfaites $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$ relaxer la contrainte. La densité de parois d'antiphase ainsi créées détermine la taille latérale des domaines ordonnés et la période entre eux.

Quant aux couches réalisées à plus de 300°C, la relaxation se produit essentiellement par micromaclage comme il a été montré au chapitre 2. La faible densité de dislocations $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$ induit peu de parois d'antiphase. Il est alors probable que les marches présentes sur la couche tampon de Palladium soient la principale origine des parois d'antiphase (cf. chapitre 3).

2.2. conséquences sur la surface - hypothèse quant à la structure de parois d'antiphase pseudo-périodiques.

Les dislocations $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$ ne font apparaître d'antiphases que dans la partie cisailée par leur passage. Seule l'épaisseur de couche déjà déposée est donc a priori concernée par la formation d'une paroi d'antiphase lorsqu'une dislocation se propage. Reste à comprendre comment se comportent les défauts ainsi formés après passage d'une dislocation. L'observation de domaines colonnaires (fig. 4.4) suggère que ces antiphases se prolongent dans la partie supérieure de la couche qui croît par la suite. Dans une telle hypothèse, on devrait observer en surface de l'alliage une forte densité de marches simples, conséquences des antiphases sous-jacentes.

Les observations STM sur les alliages peu ordonnés montrent que la morphologie de la surface évolue en fonction de l'épaisseur déposée. En deçà de l'épaisseur critique, la surface est relativement lisse avec coexistence de marches de hauteur simple et double (cf. chapitre 3, fig. 3.26). Au delà de l'épaisseur critique on observe une distribution d'îlots bordés par des marches de hauteur simple, et parfois double ou triple. Il apparaît donc clairement qu'à ces températures les atomes de surface possèdent une mobilité suffisante pour former des marches biatomiques nécessaires à l'établissement de l'ordre. Ils ne forment cependant pas de larges terrasses quand l'épaisseur est supérieure à l'épaisseur critique. Ceci peut s'expliquer si l'on considère (cf. chapitre 3) que l'émergence des parois d'antiphase se traduit par une marche simple. Ainsi, au delà de l'épaisseur critique, la propagation des dislocations aboutit à une forte densité de parois d'antiphase et donc à la création de nombreuses marches monoatomiques délimitant des terrasses. Sur celle-ci peuvent se former des îlots de hauteur biatomiques de petite taille.

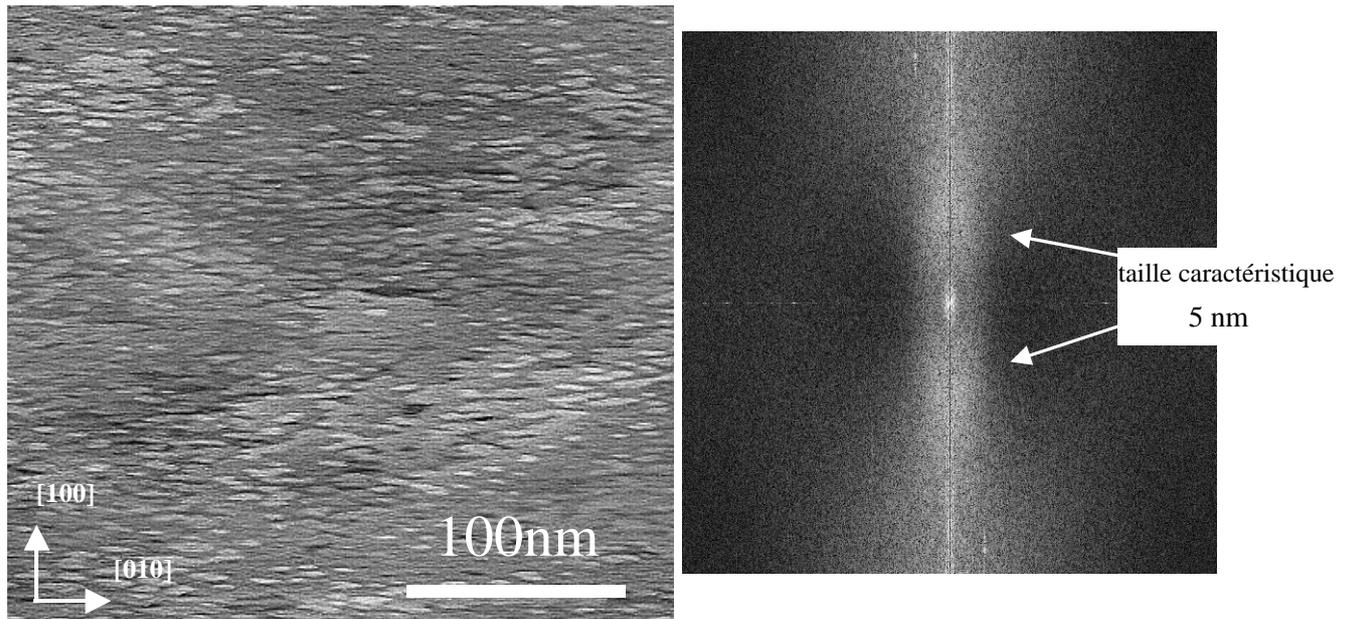


Figure 4.6 : observation STM d'une couche de FePd épaisse de 20 nm, déposée à 220°C. Les îlots sont essentiellement mono-atomiques. La transformée de Fourier de l'image suggère une distance caractéristique de 5 nm dans une des deux directions $\langle 100 \rangle$.

Les terrasses présentent une forme en ellipse avec un rapport d'aspect de l'ordre de 2. Leurs dimensions moyennes sont environ de 5 par 10 nanomètres. Localement, il apparaît une anisotropie dans leur distribution: leur grand axe est, à l'échelle d'une image, toujours selon la direction [010]. La transformée de Fourier de l'image suggère une distance caractéristique selon la direction perpendiculaire [100] (fig. 4.6), d'une valeur proche de 5 nm.

La présence de parois d'antiphase quasi-périodiques, constatée par diffraction X, est vraisemblablement liée à cette dernière observation. En effet, on peut faire l'hypothèse du mécanisme suivant:

- en deçà de l'épaisseur critique, seules les antiphases dues aux marches à la surface de la couche tampon sont présentes (cf. chapitre 3 fig. 3.26).
- au delà de l'épaisseur critique, la propagation de dislocations induit la création d'antiphases dans toute la couche.
- l'émergence de ces antiphases engendre la formation de nombreuses marches monoatomiques à la surface.
- la forte densité de marches crée de petites terrasses bordés par des marches simples ou triples
- les antiphases se prolongent lors de la croissance à partir des marches simples ou triples
- ces îlots s'organisent de façon périodique lors de la croissance
- par conséquent les antiphases présentent un arrangement quasi-périodique latéralement dans toute la couche.

Cela ne nous fournit par contre aucune explication quant à l'anisotropie locale des îlots. On peut supposer qu'il existe différentes régions avec les deux axes possibles d'anisotropie. Ceci aboutirait à une forme en croix des taches de surstructure, comme il a déjà été observé^[6]. La forme en anneaux observée au chapitre 3 pourrait provenir de ces croix, avec une légère désorientation des îlots.

Par ailleurs la relaxation des contraintes ne se produit pas brutalement à l'épaisseur critique. On devrait donc observer une dépendance de la densité de dislocations avec l'épaisseur de FePd et par conséquent une augmentation de la densité des îlots lors de la croissance.

Conclusion concernant l'influence des dislocations sur la mise en ordre:

Les dislocations parfaites de types $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$ qui permettent la relaxation des contraintes dans les couches peu ordonnées sont un obstacle à la mise en ordre selon de larges domaines. Elles induisent en effet une forte densité de parois d'antiphase. On explique ainsi la faible taille des domaines ordonnés pour des températures de dépôt inférieures à 300°C. Une autre conséquence est la formation de nombreuses marches à l'émergence des antiphases. L'organisation de ces marches de façon quasi-périodique est à l'origine de la répartition quasi-périodique des parois d'antiphase et explique les anneaux observés sur les taches de surstructure pour des échantillons réalisés à moins de 300°C.

L'apparition de micromacles avec l'augmentation du degré de mise en ordre se traduit par une diminution de la densité de dislocations parfaites de type $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$. L'augmentation marquée de la taille des domaines au dessus d'une température de dépôt de 280°C coïncide donc avec l'apparition de micromacles.

Remarque :

Les dépôts réalisés à même le substrat de MgO présentent eux aussi des dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ qui créent des parois d'antiphase ($b_z \neq 0$) et de dislocations qui ne perturbent pas la mise en ordre ($b_z = 0$). On n'observe certes pas la structure périodique des antiphases, mais l'accroissement de la taille des domaines ordonnés avec la température de dépôt est net. On peut là aussi envisager que la diminution de la densité de dislocations du type $b_z \neq 0$ avec la température est à l'origine de cet effet. Il est intéressant de remarquer que si la relaxation avait lieu uniquement via des dislocations pour lesquelles b_z est non nulle, la forte densité de parois d'antiphase limiterait la taille des domaines à moins de 2 nm de large. Dans ce cas, la mise en ordre demeurerait faible, quelle que soit la température.

3. Conclusion

Il apparaît clairement que les mécanismes de mise en ordre à la surface de l'alliage sont perturbés par les phénomènes de relaxation : malgré la présence de doubles marches à des températures inférieures à 300°C, il est probable que le mécanisme de 'montée' du Palladium n'est pas systématique à ces températures et ne conduit pas à un ordre à courte distance élevé. Par conséquent, le passage de dislocations parfaites est encore possible. Il en résulte une forte densité de parois d'antiphase entre les petits domaines ordonnés. A plus haute température, le mécanisme de 'montée' du Palladium aboutit à un degrés d'ordre à

courte distance élevé, qui se traduit par un blocage des dislocations parfaites et un micromaclage de la couche.

L'explication de la mise en ordre ne peut donc pas se faire sans prendre en compte la relaxation des contraintes épitaxiales.

De même, les phénomènes de relaxation sont fortement influencés par la structure ordonnée de l'alliage.

Références du chapitre 4

- [1] John Price Hirth- Jens Lothe: Theory of dislocations, Wiley Interscience Editor.
- [2] Alphonse Finel, Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (1987).
- [3] D.F Styer, Phys. Rev. B.,32, 393 (1985).
- [4] P.N. Okrainets, VK-Pishchak, Metallofizika, (1978), n° 72, p31
- [5] M. Dynna, A. Marty, B. Gilles, and G. Patrat, Acta. Mater. (1996),44, n°11, p 4417.
- [6] B. Gilles, F.F. Xu, D. Halley, A. Marty, Y. Samson, G. Patrat, Mater. Res. Soc. Proc., Vol. 615 (in press)
- [7] Spiecker, Seibt, communication orale, congrès E-MRS Strasbourg 2001.
- [8] I.L. Dillamore and R.E. Smallman, Phil. Mag., (1965), 12, 191.

Chapitre 5

Mise en ordre par recuit

Chapitre 5: Mise en ordre par recuit	127
1. diffraction de rayons X	130
1.1. FePd sur couche tampon de Palladium	130
1.1.1. diffraction hors du plan	130
1.1.2. Diffraction dans le plan.....	132
1.2. FePd déposé sans couche tampon.....	134
1.2.1. diffraction hors du plan	134
1.2.2. Diffraction dans le plan.....	135
2. microscopie électronique	135
2.1. Vue plane.....	135
2.2. Section selon (100)	137
2.3. Electron Energy Loss Spectroscopy	142
2.4. Remarques sur la forme des zones ordonnées	143
2.5. Relaxation des contraintes et répartition des différents variants	143
3. observations en champ proche	144
4. conséquences sur les propriétés magnétiques	146
Remarque : recuit sous champ.....	148
5. conclusion sur les recuits	148
Références du chapitre 5	149

Chapitre 5

Mise en ordre par recuit

Afin de comprendre le rôle joué par la dynamique du front de croissance, il semble nécessaire de comparer la mise en ordre obtenue lors des codépôt à 300°C avec une mise en ordre obtenue par recuit après croissance. Il s'agit d'abord de constater si l'on aboutit à la même structure, notamment si l'ordre $L1_0$ est toujours mono-variant. En effet, si la sélection d'un seul variant est due à un effet de ségrégation en surface, on doit observer le même mécanisme lors des recuits. Il est par ailleurs intéressant de comparer les temps de mise en ordre dans le cas où celle-ci se produit en surface (codépôt) et dans le cas où elle implique une diffusion dans le volume de la couche (recuits).

La mise en ordre dans des échantillons massifs d'alliages binaires du type CoPt, FePt, ou FePd a été largement étudiée^{[2-4][7-9][11]}. Les recuits d'alliages équiatomiques font apparaître une structure ordonnée montrant les trois variants de la structure ordonnées. Localement, coexistent deux variants qui se présentent sous la forme de zone maclées qui alternent par rapport aux plans $\{110\}$. Ceci permet en effet de minimiser l'énergie de contrainte élastique due à la tétragonalisation des différents domaines. (cf. chapitre 3, figure 3.35). Dans tout l'échantillon recuit, des domaines présentant les variants $(x+y)$, $(x+z)$, ou $(y+z)$ coexistent. Les premiers temps de la mise en ordre se traduisent par une structure en germes tétraonaux, dite structure en 'tweed' (cf. chapitre 3). Des études récentes menées par Yann Le Bouar^{[5][9]} sur les alliages CoPt portent sur les structures biphasées $L1_0$ - $L1_2$. Il a notamment été montré dans cette étude un phénomène de mouillage des parois d'antiphase $L1_2$ par des domaines $L1_0$, dont le variant est déterminé par le type de la paroi d'antiphase.

Par ailleurs, des recuits réalisés sous champs intenses^[12] (de l'ordre de 6 Teslas) ou sous contrainte mécanique^[13], ont montré qu'il était possible de favoriser un des trois variants de la phase $L1_0$, et même d'obtenir des monocristaux présentant un seul variant.

Nous cherchons ici à étudier l'évolution de l'alliage FePd lors de recuits de films minces. Les contraintes épitaxiales, ainsi que la rupture de symétrie due à la présence de la surface, peuvent entraîner des différences de comportement avec les recuits d'échantillons massifs.

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de surfaces d'alliages^[21], et de leur composition chimique : la surface est souvent considérée comme un précurseur de l'ordre ou du désordre dans les transitions ordre désordre^{[14][15]}. Notamment, comme il a été rappelé au

chapitre 3, les effets de ségrégation, en induisant un profil chimique d'équilibre à l'interface peuvent conditionner l'apparition de l'ordre.

En ce qui concerne l'effet de recuits sur la surface d'alliages, on pourra se reporter aux études réalisées par Barbier et coll.^[16,17,18], concernant notamment les alliages $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ et AuCu_3 : il a été montré que l'ordre qui s'établissait en volume pouvait conditionner la morphologie de surface, notamment les marches en surface.

Les échantillons que nous avons étudiés sont déposés à température ambiante, donc initialement désordonnés. Ils sont ensuite recuits in situ à 400°C avant le dépôt de la couche d'encapsulation. Ceci évite la diffusion des atomes de Fer dans la couche protectrice de Palladium, ce qui modifierait la stoechiométrie de l'alliage. Par contre, la plupart des échantillons ont été réalisés sur une couche tampon de Palladium dans laquelle il peut y avoir diffusion. Une estimation grossière de la longueur de diffusion des atomes de Fer dans le Palladium peut être réalisée comme suit : le coefficient de diffusion du Fer dans le Palladium est donné par une loi d'Arrhenius : $D=D_0 e^{-Q/kT}$ où $Q=260.10^3 \text{ J/mol}$ et $D_0=1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces valeurs sont obtenues^[1] d'après des mesures réalisées à haute température (vers 1300K). Comme on le verra par la suite, leur extrapolation à de plus basses températures n'est pas forcément valide.

Les recuits sont effectués à 400°C , ce qui donne une valeur de $1.44 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2/\text{s}$ pour D . La longueur de diffusion du Fer dans le Palladium peut alors être estimée, en considérant une diffusion selon z (axe perpendiculaire) par $\xi = \sqrt{\langle z^2 \rangle} = \sqrt{2Dt} \approx 2\text{\AA}$, pour un recuit de 24h. Cette valeur passerait à 3 nm pour un recuit de même durée à 500°C . Les temps de recuit varient d'une heure à 48 heures. On constate donc que la longueur de diffusion à la température de recuit est théoriquement très faible. Cela nous autorise à effectuer des recuits en négligeant a priori le risque d'un mélange massif avec la couche tampon.

1. diffraction de rayons X

1.1. FePd sur couche tampon de Palladium

1.1.1. diffraction hors du plan

Après un recuit d'une heure, aucune raie de surstructure n'est visible en (001) ou (003) sur les spectres θ - 2θ . En revanche apparaissent des pics de surstructure marqués pour les échantillons recuits huit heures et plus (fig. 5.1). On constate peu d'évolution entre l'échantillon recuit 24h et l'échantillon recuit 48h. Ceci suggère que le cristal a atteint un état proche de l'équilibre avant 24h. Les pics (001) et (003) nous renseignent seulement sur la mise en ordre selon le variant perpendiculaire. Aucune raie asymétrique du type (103) ou (013), correspondant aux variants selon x ou y , n'a pu être mise en évidence. L'absence de ces pics plaiderait en faveur d'une mise en ordre unidirectionnelle comme dans le cas des codépôts.

La valeur des paramètres de maille est conforme à ce qui est attendu dans un alliage non contraint et ordonné: $3.71(\pm 0.005)\text{\AA}$ perpendiculairement à la couche. La mesure de la position de la raie asymétrique (113) sur l'échantillon recuit 48h donne un paramètre de maille dans le plan de $3.82(\pm 0.005)\text{\AA}$, plus faible que les 3.85\AA attendus pour un alliage bien ordonné et totalement relaxé.

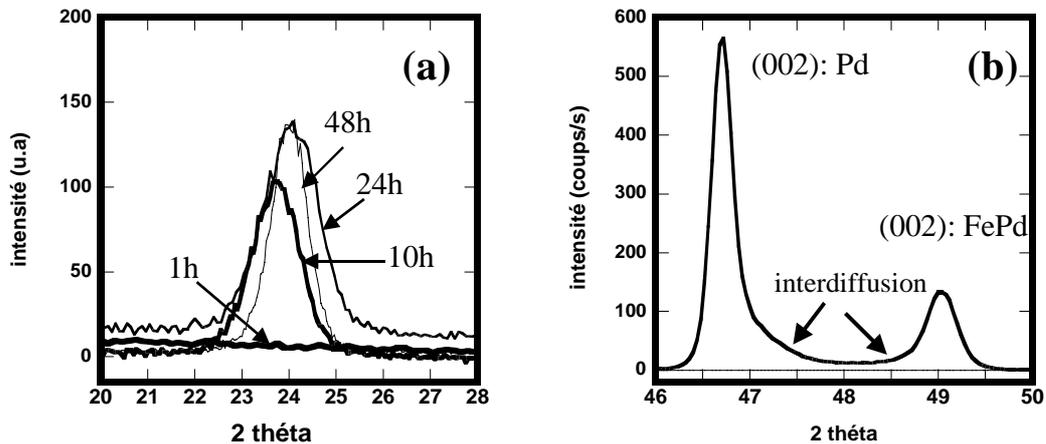


Figure 5.1: (a) balayages en θ - 2θ sur la raie (001) d'échantillons recuits à 400°C pendant un temps variable. (b) raie (002) en balayage θ - 2θ sur un échantillon recuit 48 h.

On observe par ailleurs une asymétrie de la raie (002) du FePd, qui présente ainsi une zone intermédiaire entre les paramètres de maille du FePd et du Pd (fig. 5.1b). La diffusion dans la couche tampon de Palladium doit être à l'origine de cette zone de mélange. Nous ne pouvons donc pas la négliger, contrairement à ce que laissait prévoir l'estimation de la longueur de diffusion. La stoechiométrie de l'alliage n'est donc 50/50 que sur une partie seulement de la couche. Ceci limite donc le volume qui peut s'ordonner selon la phase $L1_0$. La zone d'interdiffusion pourrait elle aussi s'ordonner si elle présentait localement une composition proche de $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{75}$. La phase $L1_2$, attendue à cette composition, contribuerait alors aux taches de diffraction de surstructure. Elle éclairerait notamment les taches $\{103\}$. Or, on a constaté que ces taches paraissaient éteintes : on peut donc négliger la contribution d'une éventuelle phase $L1_2$ aux taches (001) et (003).

Ainsi, le paramètre d'ordre correspondant au variant perpendiculaire peut être évalué (fig. 5.2): il semble plafonner vers une valeur de 0.65 pour les échantillons recuits plus de 24h. La taille latérale des domaines ordonnés selon z, déduite des largeurs à mi-hauteur des raies de surstructure est supérieure à 120\AA . L'amélioration de la qualité du cristal lors des recuits se manifeste par une faible mosaïcité (inférieure à 0.7°) et par de faibles coefficients de Debye-Waller (inférieurs à un pour le Fer et le Palladium). Nous n'avons pas observé de pic de surstructure sur les échantillons recuits une ou deux heures. S doit être proche de zéro pour ces échantillons.

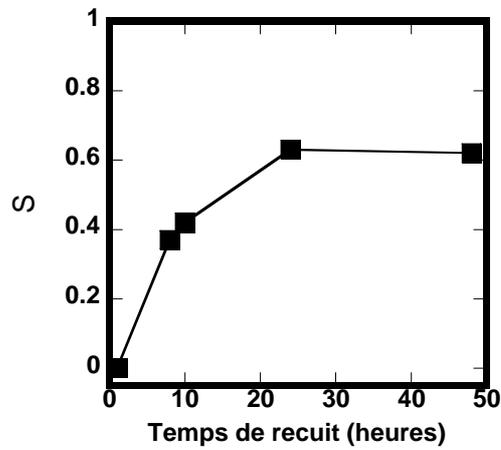


Figure 5.2: paramètre d'ordre à longue distance S correspondant au variant selon $[001]$. Les échantillons sont initialement désordonnés. Les recuits sont effectués à 400°C .

1.1.2. Diffraction dans le plan

Afin d'obtenir une réponse quant aux variants dans le plan de la couche, il a été nécessaire d'effectuer une étude par diffraction dans le plan^[10]. Cette technique nous donne en effet accès aux taches de type $\{100\}$ qui doivent être plus intenses que les raies asymétriques $\{103\}$. Les mesures ont été réalisées par Gaétan Patrat au laboratoire de cristallographie de Grenoble.

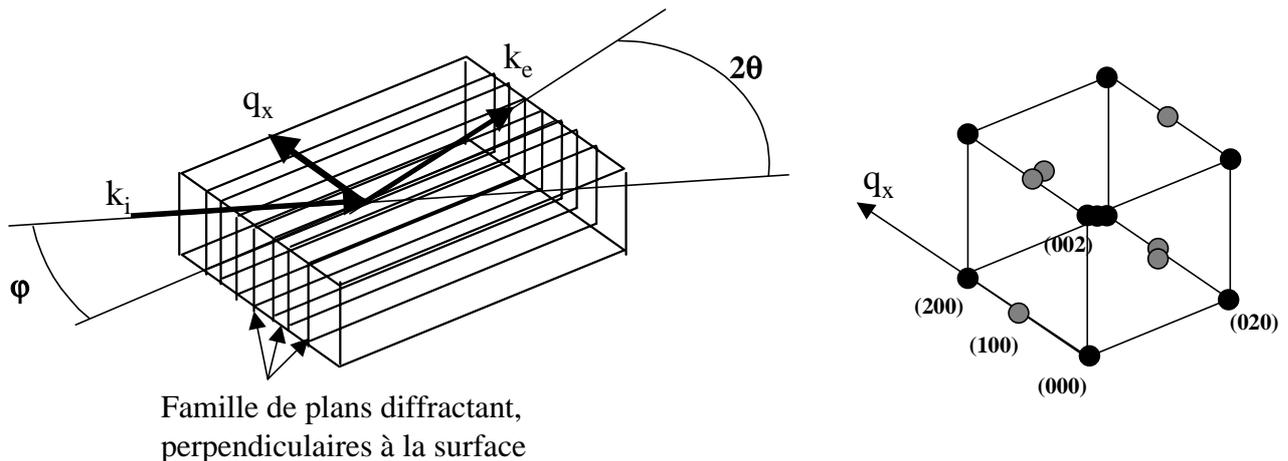


Figure 5.3: schéma de principe de la diffraction dans le plan. Celle-ci nous donne accès aux raies (100) par des balayages $\varphi-2\theta$.

Les raies de surstructure (100) , (300) , et (110) apparaissent nettement sur les balayages $\varphi-2\theta$ (fig. 5.4). La raie (110) est associée au variant $L1_0$ perpendiculaire à la couche, mais par

contre, les raies (100) et (300) correspondent au variant selon x. On peut donc affirmer qu'il y a présence des trois variants de la structure $L1_0$.

Par ailleurs, les raies fondamentales (200) et (400) présentent un épaulement : une contribution à 3.85 Å et l'autre, proche de 3.76 Å. La raie à 3.85 Å correspond donc au variant perpendiculaire selon [001] et au variant planaire selon l'axe [010], tandis que l'épaulement à 3.76 Å correspond au variant planaire selon [100]. La raie à 3.85 Å est nettement plus intense que l'autre contribution à 3.76 Å : la mise en ordre perpendiculaire à la couche doit être majoritaire. En déconvoluant grossièrement les deux contributions à la raie (200), on peut estimer le rapport de volumes des différents variants. En effet, la contribution à la raie fondamentale est proportionnelle au volume occupé, donc : $\frac{I_x}{I_{\text{totale}}} = \frac{V_x}{V_{\text{total}}} \approx \frac{1}{6}$. Où l'on note I_x l'intensité relative au variant selon x, i.e. [100].

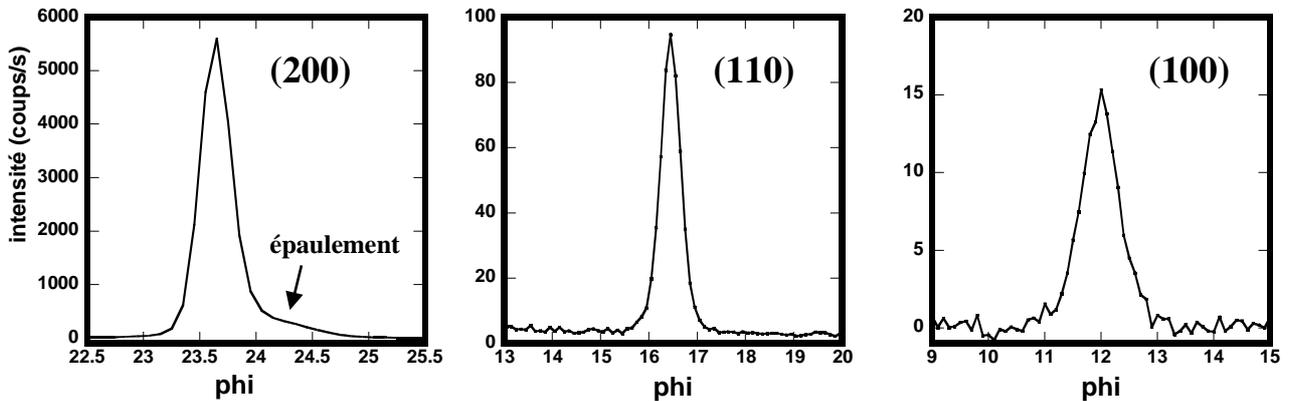


Figure 5.4: balayage ϕ - 2θ sur les raies (200), (110)(variant selon z), et (100) (variant selon x).

Les mesures des largeurs à mi-hauteur des différentes raies, mesurées en θ - 2θ , donnent, en appliquant la formule de Scherrer, les tailles dans le plan des différents domaines. On aboutit ainsi à : $L_z \approx 110$ Å et $L_x \approx 60$ Å.

remarque : recuit d'échantillons peu ordonnés

Un échantillon réalisé par codépôt à 220°C, et présentant des taches de surstructure en anneau (cf. chapitre 3) a été recuit 2 heures à 400°C. Le spectre obtenu en balayage ω sur la raie suggère que la forme en anneau subsiste : la distance caractéristique entre parois d'antiphase, déduite de la taille de l'anneau, est de l'ordre de 3 nm. Cette valeur est très proche de ce que l'on observe avant recuit (cf. chapitre 3, fig. 3.12a).

1.2. FePd déposé sans couche tampon

1.2.1. diffraction hors du plan

Un échantillon a été élaboré à température ambiante à même le substrat de MgO, puis recuit 10 heures. Le spectre θ - 2θ diffère notablement des spectres obtenus dans le cas de films sur couche tampon : les raies fondamentales (002) et (004) sont dédoublées (fig. 5.5a). Elles donnent un paramètre de maille perpendiculaire de 3.69 Å et 3.83 Å. Les raies de surstructure (001) et (003) donnent environ 3.69 Å. Il semble donc que les zones ordonnées selon l'axe c soient incohérentes avec le reste du cristal. La tétragonalisation qui accompagne la mise en ordre explique cette différence de paramètre de maille, comme dans le cas des codépôts sur MgO (cf. chapitre 3).

Le paramètre de maille de 3.83 Å trouvé pour le reste du cristal est plus élevé que les valeurs trouvées jusqu'à présent. Il pourrait s'agir de domaines ordonnés avec un variant selon x ou y.

La taille des domaines ordonnés selon z est comparable à celle des échantillons déposés sur Pd (110 Å) et la valeur du paramètre d'ordre S est de 0.58.

En déconvoluant les deux pics qui participent aux raies fondamentales, il est possible d'estimer la proportion du volume qui s'est ordonné. Le rapport d'intensité du variant

perpendiculaire (I_z) à l'intensité totale est : $\frac{I_z}{I_{\text{totale}}} \approx \frac{2}{3}$

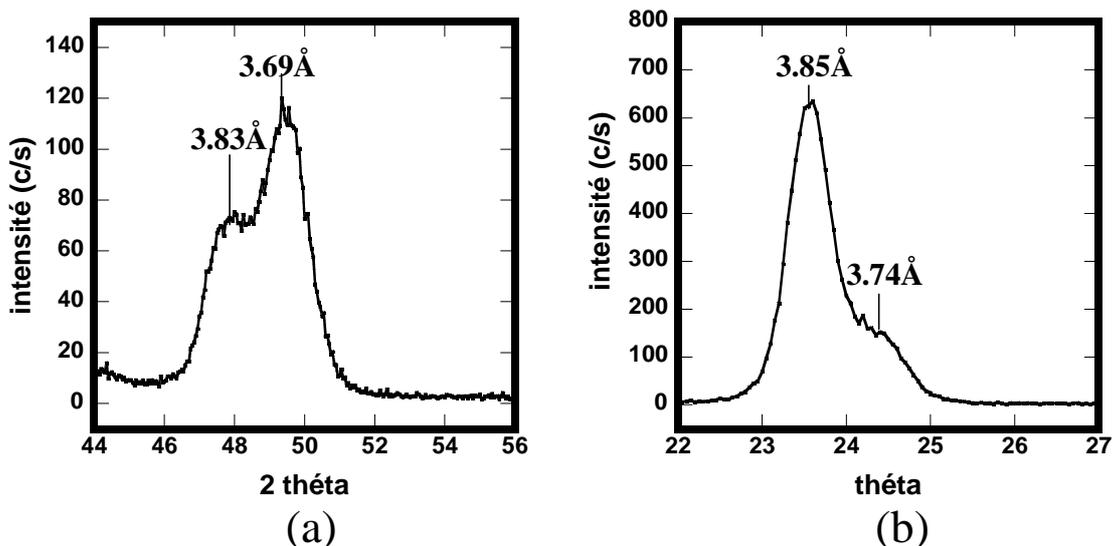


Figure 5.5: (a) balayage θ - 2θ sur la raie (002) d'un échantillon déposé sur MgO et recuit 10 h (diffraction hors du plan) (b) balayage ϕ - 2θ sur la raie (200) (diffraction dans le plan).

Le paramètre d'ordre global, calculé en intégrant toute la raie fondamentale, sans distinguer parties ordonnées et parties désordonnées, est de 0.58. Si on le ramène aux seules zones ordonnées selon z, on trouve un paramètre d'ordre $S=0.8$ dans ces domaines.

On note, comme toujours pour les dépôts sans couche tampon, une mosaïcité élevée (2.3°). Le recuit n'a donc pas éliminé les défauts à l'origine de la distorsion du réseau (cf. chapitre 2).

1.2.2. Diffraction dans le plan

On retrouve les mêmes caractéristiques que sur Pd : les raies (001) et (003) apparaissent en balayages $\varphi-2\theta$, et les raies fondamentales sont dédoublées (fig. 5.5b) : les paramètres de mailles correspondant sont de 3.85-3.86 Å pour le variant perpendiculaire et de 3.71-3.74 Å pour le variant planaire. En déconvoluant les deux pics sur les différentes raies, on peut là encore estimer la proportion de domaines ordonnés selon x ou y ; on obtient $\frac{V_x}{V_{total}} \approx 0.15-0.2$, et donc $\frac{V_c}{V_{total}} \approx 0.6-0.7$ proche de la valeur obtenue en diffraction perpendiculaire à la couche.

L'intégration des raies (100), (300), (110), (200), (400), (220), (120) et (011) a été réalisée par des balayages en ϕ . Les fentes sont comme toujours largement ouvertes, si bien que la valeur obtenue sur les raies fondamentales englobe les contributions à la raie des différents variants. On ajuste ainsi les paramètres d'ordre globaux correspondant au variant selon z (S_z) et au variant selon x (S_x). On obtient ainsi $S_z=0.66$ et $S_x=0.29$. La valeur obtenue pour S_z est compatible avec la valeur obtenue plus haut par diffraction perpendiculaire à la couche ($S_z=0.58$). Par ailleurs, si l'on ramène l'ordre selon x au volume mesuré (environ 1/6 du volume total), on trouve un paramètre d'ordre local pour les variants selon x ou y de $S_{local}=0.78$, assez proche de 1. On trouve de même $S_{local}=0.8$ pour le variant selon z.

2. microscopie électronique

L'échantillon déposé sur couche tampon de Palladium et ensuite recuit 48h a été observé en vue plane et en section selon [110]. L'épaisseur d'alliage est de 50 nm.

2.1. Vue plane

Le diagramme de diffraction en vue plane montre clairement les taches de surstructure {110} associées au variant perpendiculaire ainsi que les taches {100} associées aux deux variants x et y dans le plan. Celles-ci présentent un aspect allongé parallèle à $\langle 100 \rangle$, qui traduit une forme allongée des domaines ordonnés selon ces variants. Les champs sombres (fig. 5.6) réalisés sur ces taches révèlent des domaines rectangulaires de 50 par 200 nm environ. Les taches (100) donnent des domaines allongés selon (010), et vice et versa.

Dans les parties les plus minces de l'échantillon, ces domaines apparaissent non plus comme des rectangles mais comme des trapèzes, la petite base étant proche du bord de l'échantillon. La lame est plus mince que la couche de FePd, ce qui implique que l'on tronque les domaines. Si ceux-ci étaient des pavés droits, leur projection sur la surface aurait toujours la même forme, ce qui n'est pas le cas. On peut en déduire que l'on observe la projection de domaines inclinés dans la couche, dont l'épaisseur doit être nettement plus faible que 50nm.

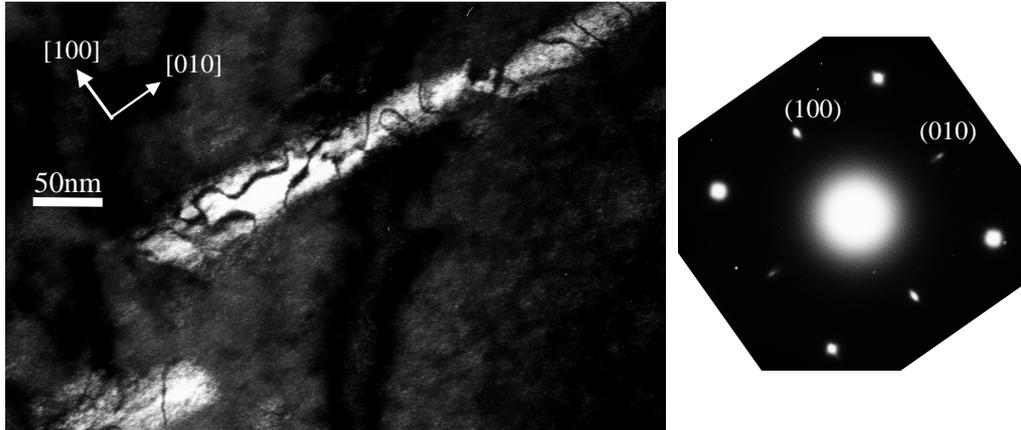


Figure 5.6: Champ sombre sur une tache (100) en vue plane: les domaines ordonnés selon le variant x apparaissent comme des rectangles large de 50 nm environ.

On observe par ailleurs des courbes sombres qui correspondent à des parois d'antiphase qui apparaissent particulièrement bien contrastées. Sur une même zone apparaissent des domaines des deux types de variants x et y dans le plan (fig. 5.8). La distance entre domaines de même nature est variable. Il ne semble pas que leur répartition soit périodique : la transformée de Fourier des images en champ sombre ne révèle aucune période à longue distance.

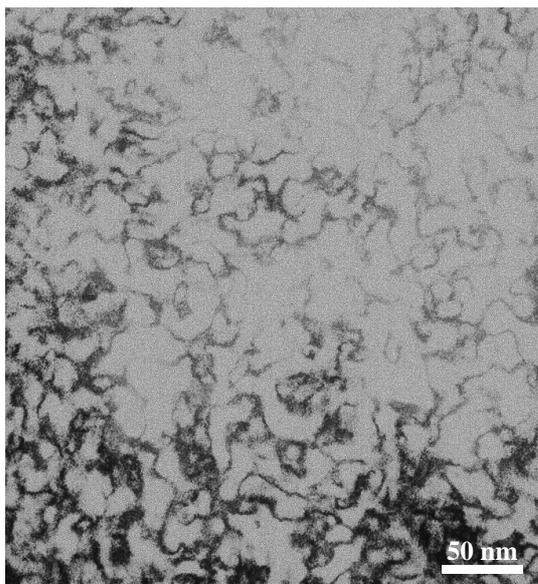


Figure 5.7: Champ sombre sur une tache (110) en vue plane: les domaines ordonnés selon le variant z sont majoritaires dans la couche.

Des champs sombres réalisés sur les taches $\{110\}$ mettent en évidence une mise en ordre importante selon le variant perpendiculaire z. On image là encore des parois d'antiphase bien contrastées. Les domaines ordonnés dans le plan devraient apparaître en négatif sur ces champ sombre. Or on ne les distingue qu'en bord de lame mince. Ceci indique à nouveau qu'il y a recouvrement des domaines x et y, qui sont inclinés, et des domaines ordonnés selon z. Seules les zones très minces ne donnent pas lieu à ce recouvrement : il n'y a alors pas de signal provenant de $\{110\}$ et les domaines x et y apparaissent en sombre. On image ainsi à la fois les deux variants dans le plan (fig. 5.8).

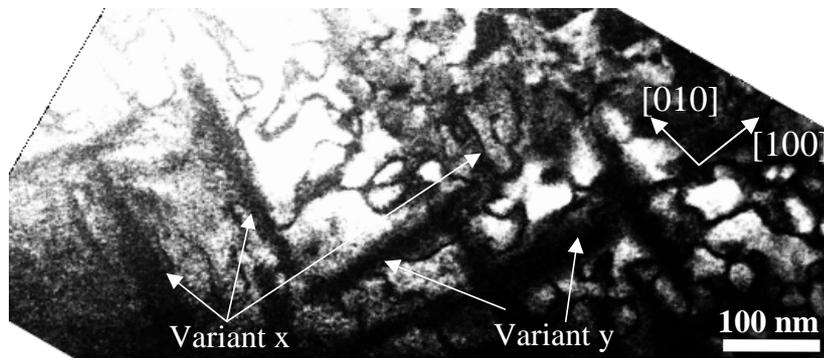


Figure 5.8: Champ sombre sur une tache (110) en vue plane, dans une zone très mince de l'échantillon ; les domaines ordonnés selon x ou y apparaissent comme des zones sombres rectangulaires.

Il s'avère que les domaines x et y peuplent les mêmes zones de la couche, contrairement à ce qui est observé dans les recuits massifs^[8]. Ils forment ainsi une sorte de quadrillage : un domaine s'arrête sur un domaine du variant perpendiculaire.

2.2. Section selon (100)

Le même échantillon, observé en section selon l'axe de zone [100], nous permet d'affiner la description des domaines ordonnés dans le plan.

Les champs sombres sur la tache (010) mettent en évidence les domaines dans le plan (fig. 5.9). Ils sont inclinés à 45° environ, avec une largeur moyenne de 5 nm, et traversent presque toute la couche ou s'arrêtent parfois sur un domaine du même variant, incliné à 90°. On comprend ainsi qu'en vue plane leur taille apparente soit proche de 50 nm. Il est clair qu'ils ne présentent pas de périodicité : leur arrangement est aléatoire. On distingue des parois d'antiphase au sein de ces petits domaines, sur les champs sombres (fig. 5.9) ainsi que sur les images de haute résolution (fig. 5.10).

Le champ sombre sur [001] fournit l'image complémentaire de l'image précédente : la majorité de la couche est ordonnée selon l'axe perpendiculaire, avec des domaines antiphases assez larges. Quant aux domaines ordonnés selon [100], du fait de leur faible épaisseur dans la direction d'observation, ils participent peu au contraste et ne sont donc pas observables.

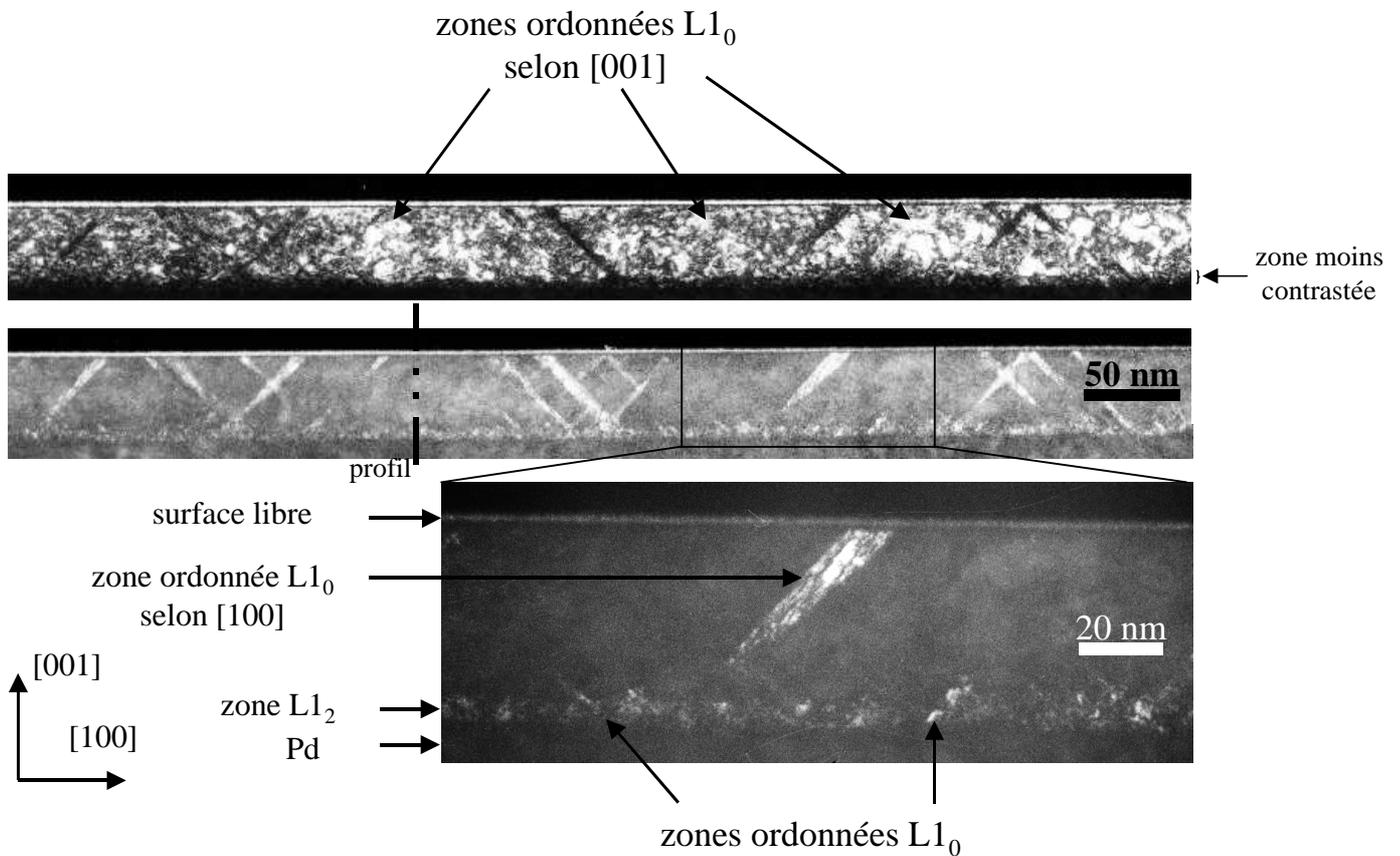


Figure 5.9: champ sombre sur (001) (en haut) et sur (100) (en bas). Une bande ordonnée $L1_2$, de faible contraste, apparaît sur les deux champs sombres à 40 nm sous la surface. Elle présente des zones plus contrastées attribuées à de petits domaines ordonnés $L1_0$.

Les images de microscopie à haute résolution (fig. 5.11) nous permettent d'analyser avec précision l'interface entre les domaines de type x et z. Le contraste de mise en ordre est en effet homogène sur tout le domaine x, et son contour apparaît bien marqué. Les domaines de type x sont compris entre deux plans $\{101\}$ parallèles, distants d'environ 5 nm. L'interface ne présente pas d'incohérence le long de ces plans. Les domaines de type x peuvent en effet être considérés comme des micromacles par rapport aux plans $\{110\}$. Le maclage traduit la symétrie miroir entre les variants $[001]$ et $[010]$. De part et d'autre du plan (110) l'alternance des plans Pd et Fe présente une symétrie miroir: il n'y pas de discontinuité des plans chimiquement purs.

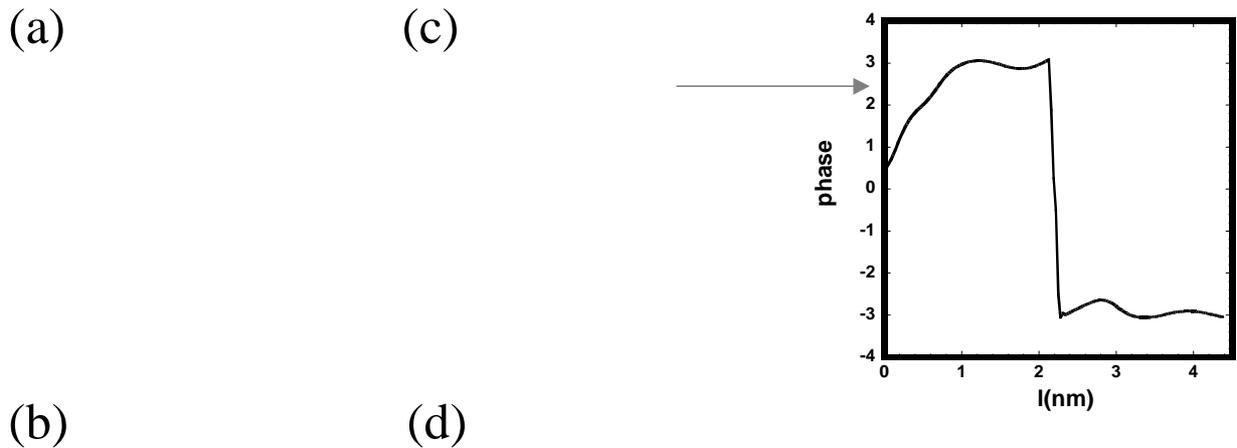


Figure 5.10: (a) section transverse d'un domaine ordonné selon l'axe [100]. (axe de zone [010]). (b) transformée de Fourier de (a) : les taches de mise en ordre (100) apparaissent clairement. (c) image de phase obtenue à partir de (100) la référence étant prise dans le domaine ordonné selon [100]. Une paroi d'antiphase apparaît dans ce domaine (cf. le profil de la phase). (d) image en amplitude obtenue à partir de (100) : le domaine ordonné selon [100] (de type x) apparaît en clair.

On observe par ailleurs que les plans (020) dans les domaines de type x ne sont pas perpendiculaires au plan de la couche, mais présentent une désorientation de 2° environ. Ceci provient du fait que la maille $L1_0$ est tétragonale. Les plans {110}, dans les domaines de type z, ne sont pas à 45° par rapport à la surface, mais à $45^\circ - \alpha$, car la maille est tétragonale. La symétrie miroir par rapport au plan à $45^\circ - \alpha$ n'amène pas [002] sur [200] mais à α de cette direction. α vaut $45 - \arctg(3.72/3.85)$ soit 1.8° . Ceci explique donc les deux degrés de désorientation observés en haute résolution (fig. 5.11). Selon que le domaine x est incliné le long de (101) ou de (10-1), le signe de α change : chaque variant x ou y doit donc donner lieu à deux taches de diffraction écartées de part et d'autre de l'axe perpendiculaire.

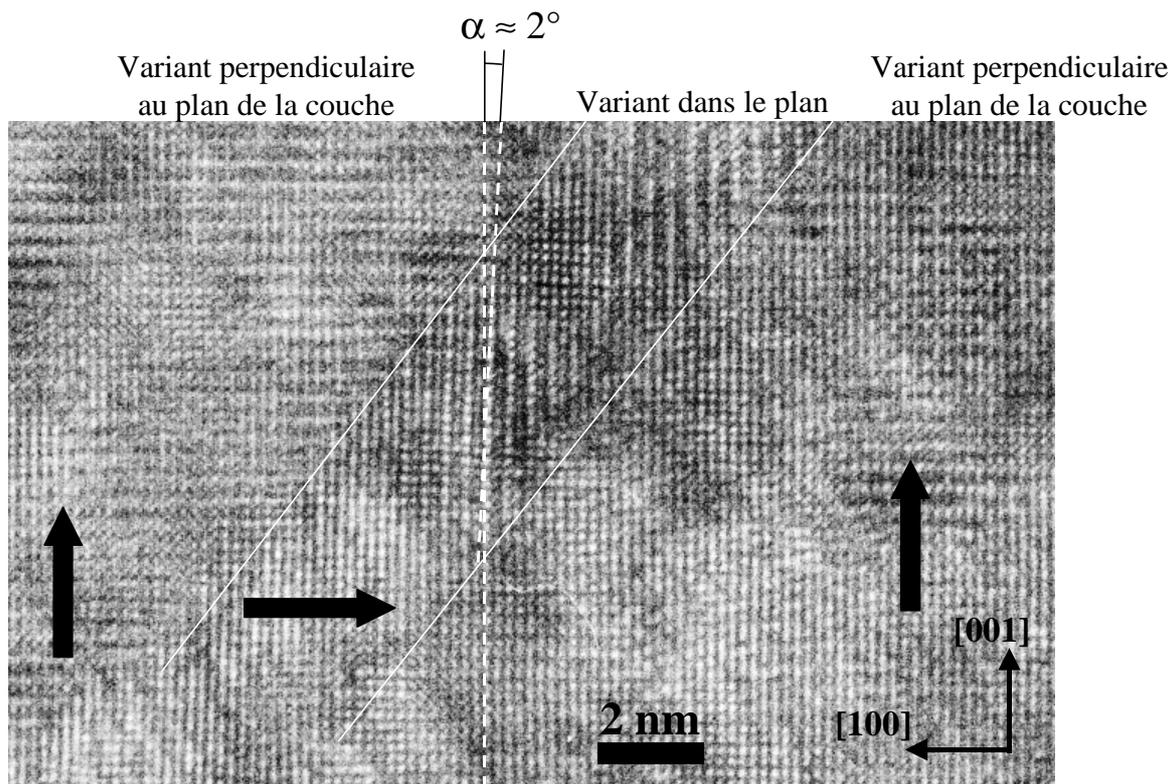


Figure 5.11: section transverse d'une couche désordonnée recuite 24h à 400°C.(axe de zone [010]). La zone ordonnée selon le variant [100] forme une bande large de 4 nm, maclée par rapport au plan (101).

La raison pour laquelle l'interface entre variants est selon $\{110\}$ vient du fait que seuls les plans $\{110\}$ ont une structure commune aux deux variants x (ou y) et z. Même sans tenir compte des plans chimiquement purs, on voit que seuls ces plans peuvent constituer une interface cohérente, et cela, du simple fait de la tétragonalisation.

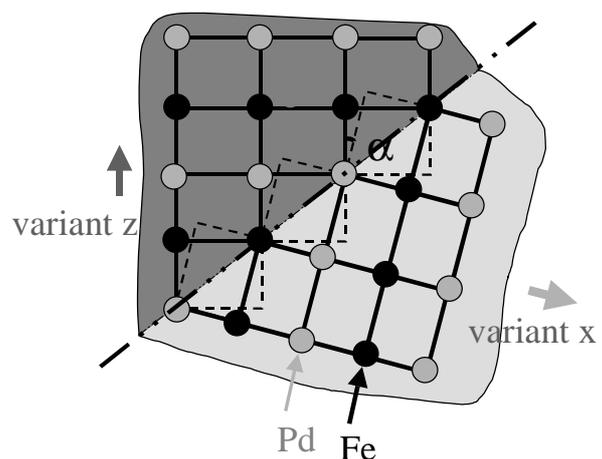


Figure 5.12: schéma du plan de maillage entre deux domaines ordonnés selon deux variants différents.

Enfin, une zone ordonnée selon la phase $L1_2$ se signale par un contraste en croisillons parallèles aux plans $\{100\}$. (fig. 5.13). Cette zone se situe à 40 nm sous la surface. Le contraste en croisillons n'apparaît que par endroits. Sinon, on observe à l'intérieur de cette bande soit une absence de contraste, soit un contraste correspondant à la phase $L1_0$. Les régions présentant ce contraste $L1_0$ sont étroites, mais semblent dépasser l'épaisseur de la bande (6 nm) et se prolonger dans

la couche supérieure. Les images de haute résolution seules ne permettent pas d'être affirmatif. Cependant, on peut faire le rapprochement avec les observations en champ sombre.

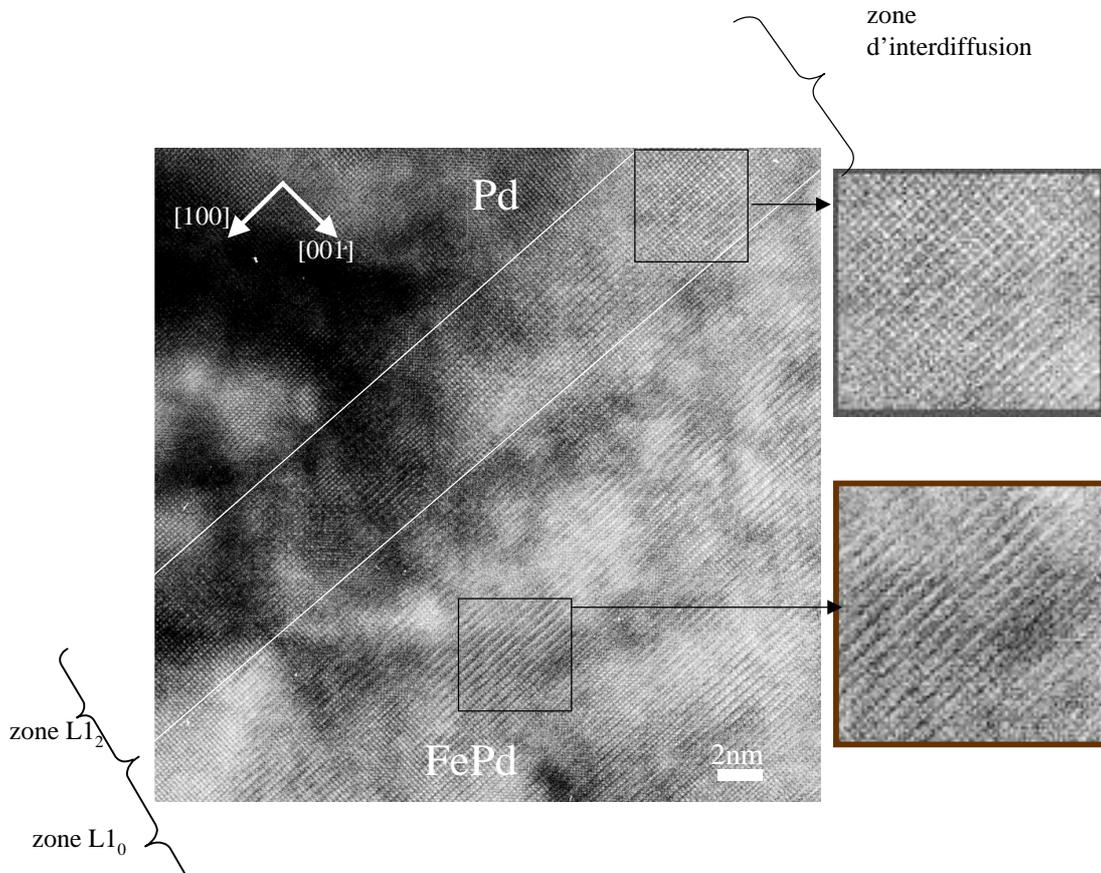


Figure 5.13: section transverse selon (010) d'un échantillon recuit 48 heures. La zone d'interdiffusion entre Pd et FePd donne lieu à une mise en ordre $L1_2$ qui se traduit par un contraste en croisillon sur les images de haute résolution.

En effet, outre les différents variants $L1_0$, les champs sombres sur les taches $\{100\}$ montrent une bande claire parallèle à la surface (fig. 5.9), d'environ 6 à 8 nm de haut, à 40 nm de la surface. Cette bande est commune aux différents champs sombres sur les taches $\{100\}$ et est moins contrastée que sur les domaines $L1_0$ de la couche. Il s'agit probablement d'une partie de la zone de diffusion qui s'est mise en ordre selon la phase $L1_2$. En effet, l'épaisseur d'alliage est initialement de 50 nm. La diffusion du fer dans la couche tampon doit appauvrir l'alliage à l'interface et former une zone à gradient de concentration entre Palladium pur et alliage équiatomique. Dans une zone de composition proche de $Fe_{25}Pd_{75}$ le recuit aboutit à la phase d'équilibre $L1_2$. Elle est cubique, et doit éclairer toutes les taches de surstructure du type $\{hkl\}$ avec h, k et l entiers n'ayant pas tous la même parité. On ne peut la mettre en évidence directement par la présence de tache de diffraction propre, vu que toutes ses taches d'ordre pourraient appartenir à un des variants de la structure $L1_0$. Le facteur de (sur)structure associé à ces taches dues à la phase $L1_2$ est deux fois plus faible que celui associé aux taches de la phase $L1_0$, pour un degré d'ordre équivalent. C'est pourquoi l'intensité de la bande $L1_2$ apparaît plus faible que le reste des zones ordonnées.

On peut de plus remarquer que l'intensité n'est pas homogène au sein de la bande supposée $L1_2$. Celle-ci montre en effet des domaines de petite taille (5 à 10 nm), plus intenses

que le reste de la bande. Ils semblent se prolonger dans la partie supérieure, avec une forme en pointe. Ainsi, ils apparaissent comme des amorces de domaines $L1_0$ dont le germe serait dans la bande appauvrie en Fer et qui auraient commencé à se propager dans la partie supérieure. Peut-être sont-ils associés à des parois d'antiphase au sein de la bande $L1_2$ ^[5]19].

2.3. Electron Energy Loss Spectroscopy

Afin de mesurer la diffusion à l'interface entre FePd et Pd, nous avons effectué sur une section d'échantillon recuit 48 heures une cartographie chimique obtenue par filtrage en énergie des électrons. La figure 5.14 montre une cartographie représentant l'intensité du pic de perte du Fer L_{23} (708eV) à travers la couche. On observe :

- un zone proche de la surface (40 nm) où il n'y a pas eu de diffusion. La concentration en palladium est relativement constante, théoriquement égale à 0.5.
- un zone d'interdiffusion large de 20 nm environ.
- une partie de la couche tampon où il n'y a pas eu de diffusion.

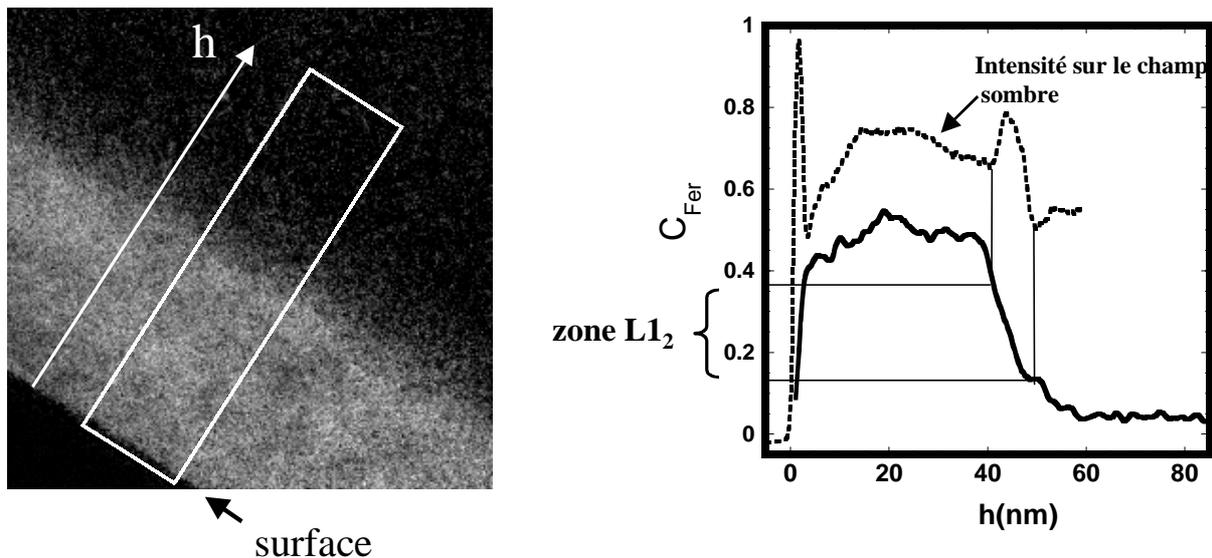


Figure 5.14 : cartographie du Fer sur une section d'échantillon recuit 48 h. Elle est obtenue à partir de trois images : une, au seuil L_{23} du Fer à 708 eV, deux avant le seuil, à 615 et 675eV. La largeur des fenêtres en énergie est de 15 eV. Le graphique de droite montre une juxtaposition du profil de concentration en Fer et du profil d'intensité obtenu sur le champ sombre sur (100) de la figure 5.9. La zone ordonnée $L1_2$ apparaît comme un pic d'intensité dans ce dernier profil.

Il serait nécessaire de comparer ce profil à celui du Palladium. Malheureusement, une forte contamination au Carbone, sous le faisceau électronique, a perturbé l'acquisition du spectre du Palladium. Le spectre du Carbone (seuil K à 284 eV) comporte en effet une forte composante à une énergie proche de celle du Palladium (seuil M_{45} à 365 eV), ce qui atténue le signal du Palladium. En confrontant le profil chimique obtenu sur le seuil du Fer, aux images de champ sombre où apparaît la zone $L1_2$, on peut estimer le domaine de composition de cette phase. La plage de composition est Fe_xPd_{1-x} avec $0.15 < x < 0.38$, compatible avec ce qui est

prévu par le diagramme de phase du FePd (cf chapitre d'introduction). La précision sur la composition doit être de l'ordre de 5%.

2.4. Remarques sur la forme des zones ordonnées

La forme des domaines ordonnés selon x et y n'est pas rigoureusement celle d'un prisme incliné : si tous les domaines partent de la surface, certains se terminent en pointe avant la profondeur de 40 nm (fig. 5.9). On peut donc supposer que ces structures ordonnées prennent naissance à la surface du film et se propagent à l'intérieur de celui-ci durant le recuit. Le fait qu'elles présentent des parois d'antiphase semblent cependant indiquer que différents germes apparaissent dans un même domaine, ce qui est à rapprocher des observations réalisées sur FePd massif ^[7] : des germes d'un même variant apparaissent sur un même plan {110} du fait des contraintes dues à la tétragonalisation. En croissant, ils forment des bandes périodiques maclées, avec des parois d'antiphase^[20] à la jonction entre différents germes (cf.chapitre 3). On peut supposer, dans le cas des recuits que nous étudions, que le premier germe apparaît au niveau de la surface et qu'il provoque la formation de nouveaux germes sur un même plan (110), dans l'épaisseur de la couche. Ainsi le domaine ordonné dans le plan progresse à travers tout le film. Il est probable que de même, l'ordre associé au variant selon z s'initie à la surface de l'alliage.

2.5. Relaxation des contraintes et répartition des différents variants

D'après les mesures de diffraction X, le paramètre de maille moyen dans le plan de la couche n'est pas modifié par le recuit de 24 h sur l'échantillon épais de 40 nm. En effet, sur couche tampon, le paramètre de maille est environ de 3.825 Å après recuit. Or, si l'on se réfère à la courbe de relaxation RHEED donnée au chapitre 2 (alliage désordonné), le paramètre de maille dans le plan est pour cette épaisseur de dépôt de 3.825Å. La mise en ordre s'accompagne d'une tétragonalisation de la maille ; la seule façon de conserver un paramètre de maille moyen constant, dans une matrice cohérente, est de répartir les différents variants pour compenser les effets de dilatation dans un domaine par une contraction dans l'autre. Dans ces conditions, les volumes V_x, V_y, V_z des variants ordonnés selon x, y ou z doivent vérifier :

$$V_{x,y} (3.825 - 3.71) = (V_{x,y} + V_z)(3.85 - 3.825)$$

où 3.85 Å et 3.71 Å sont les valeurs des paramètres de la maille tétragonale et $V_{x,y}$ correspond à V_x ou V_y , qui doivent être égaux. On obtient donc :

$$V_{x,y} = \frac{2}{7} V_z = 0.18V_{\text{total}} \text{ et } V_z = 0.64V_{\text{total}}$$

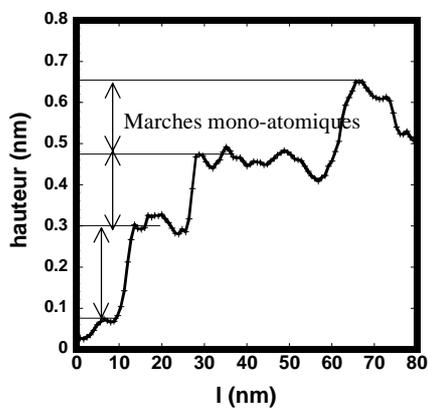
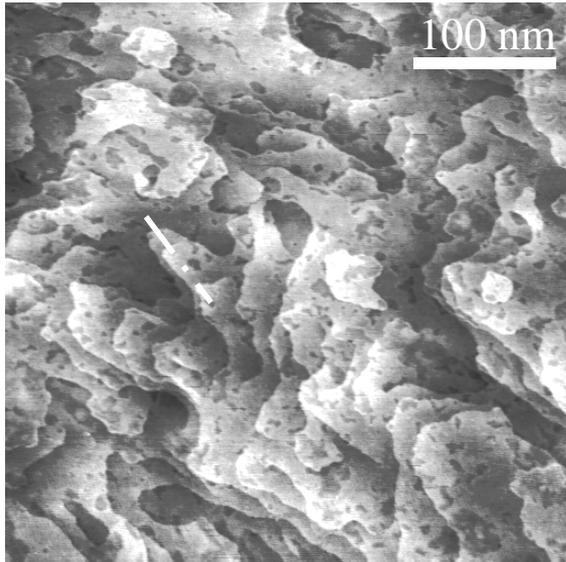
Cette valeur est tout à fait en accord avec les estimations faites d'après l'éclatement des raies fondamentales ($V_z=2/3 V_{\text{total}}$). Par ailleurs, ceci explique que le paramètre d'ordre pour le variant selon z plafonne à une valeur de 0.6 . Cette répartition des trois variants doit permettre à la couche de se mettre en ordre sans augmenter les contraintes élastiques, et sans nécessiter le passage de nouvelles dislocations.

Dans le cas de couches déposées à même le MgO, le problème pourrait être différent, car les variants selon x et y paraissent incohérents avec le reste du cristal. Par ailleurs il existe des grains maclés par rapport au reste du cristal (cf. chapitre 2) qui compliquent le calcul des contraintes résiduelles.

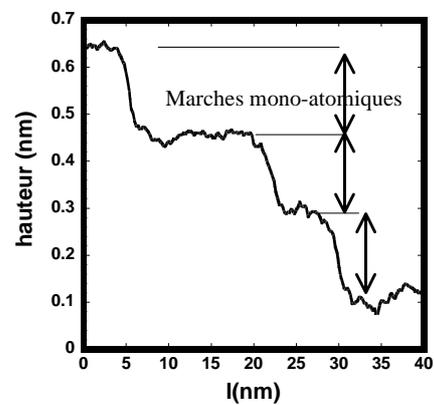
3. Observations en champ proche

Deux échantillons, épais de 40 nm, ont été déposés à température ambiante puis recuits pendant 45 et 60 mn à 350°C. L'état initial de la surface avant recuit est donc celui observé au chapitre 3: des grains de 10 à 20 nm, hauts de 1 nm. On observe en STM (fig. 5.15), sur les échantillons recuits, une surface localement très lisse, avec des terrasses aux contours fermés. La différence est notable en comparant avec les images obtenues sur des codépôts réalisés à 300°C.

- On ne note pas de lignes parallèles à $\langle 110 \rangle$ qui révéleraient des micromacles. Ceci confirme bien ce qui a été observé en microscopie électronique : il n'y a pas de micromacles dans les échantillons déposés à température ambiante, et elles n'apparaissent pas lors des recuits.
- Les terrasses aux contours fermés sont nombreuses, et reposent sur des terrasses plus larges. Sur ces larges terrasses, on observe des trous irréguliers de diamètre variable qui se concentrent à proximité des bords de marche. Ce mécanisme de mûrissement tend à lisser la surface en chassant les lacunes par les bords de terrasses. On peut d'ailleurs noter que la densité de ces trous diminue entre l'échantillon recuit 45 et 60mn. Les îlots aux contours fermés ainsi que les trous ne sont pas observés sur les codépôts.
- Aucune élément ne révèle les variants x et y sous jacents : ils doivent former de longues bandes parallèles à $\langle 100 \rangle$. Ils ne semblent pas avoir d'influence sur la surface, contrairement aux micromacles.
- La principale différence avec les échantillons déposés à 350°C réside dans l'absence de doubles marches sur les échantillons recuits. Seules quelques marches présentent localement une hauteur qui semble biatomique. Il s'agit apparemment de deux marches simples très proches sur une portion de leur contour, notamment des îlots en bord de terrasse. L'image STM ne résout pas les deux marches et n'en montre qu'une, de hauteur double. Il semble donc que toutes les marches soient monoatomiques



(a)



(b)

Figure 5.15: observation STM sous ultravide d'échantillons de FePd après recuit à 350°C ; (a) après 45 minutes, (b) après 60 minutes.

Ce dernier point est troublant. Si l'on se réfère aux travaux de Goapper et Barbier^[16,17,18] comme on l'a fait au chapitre 3, on s'attend à ce que les doubles marches traduisent l'ordre sous jacent. Or la mise en ordre se fait, comme on l'a vu, essentiellement selon l'axe c. De plus, les observations de microscopie électronique suggèrent fortement que la mise en ordre s'initie à la surface de la couche. Elle devrait donc, sur une majorité de la surface, conduire à la formation de marches doubles.

Différentes hypothèses peuvent être avancées afin de justifier l'absence de marches de hauteur biatomique sur les recuits:

- L'état initial en petits grains désordonnés est éloigné de l'état de surface très lisse des codépôts. Ceci pourrait perturber la diffusion et la formation des doubles marches. Cependant, l'état après recuit montre une surface localement très lisse. Par ailleurs le temps de formation des marches biatomiques sur une surface lisse est très rapide : en effet, les oscillations de période double apparaissent aussitôt dans les codépôts ordonnés sur

Palladium. Par conséquent la surface de recuit une fois lissée devrait rapidement faire apparaître des marches doubles..

- La ségrégation du Palladium se manifeste même à température ambiante : les mesures Auger suggèrent que l'alliage, même désordonné, possède une dernière couche atomique de Palladium. Que se passe-t'il lorsque l'on recuit longuement la surface: la ségrégation continue-t'elle de façon à amener en surface plusieurs couches atomiques majoritairement Palladium ? Dès lors la mise en ordre par recuit ne se traduirait plus par des doubles marches puisque le Fer serait enfoui, plusieurs couches sous la surface. Une telle hypothèse soulignerait l'importance des effets dynamiques lors des codépôts, et confirmerait l'idée avancée au chapitre 3 : il existe deux phénomènes distincts qui permettent d'enrichir la surface en Palladium, et c'est bien la formation de bicouches atomiques qui explique la mise en ordre unidirectionnelle.

4. conséquences sur les propriétés magnétiques

Initialement, l'aimantation des films de FePd désordonnés est dans le plan de la couche. Le changement de structure induit par les recuits doit, en développant majoritairement le variant perpendiculaire, contribuer à redresser l'aimantation hors du plan.

Des cycles d'hystérésis ont été réalisés sur l'échantillon recuit 48h. La mesure de l'aimantation dans le plan est réalisée par V.S.M (Vibrating Sample Magnetometer); la mesure perpendiculaire est réalisée par effet Hall extraordinaire. On déduit de la différence entre ces deux courbes un facteur de qualité Q ^[22]. Celui-ci correspond au rapport des énergies dans le cas d'une configuration de l'aimantation dans le plan et perpendiculaire au plan. On trouve ici une valeur de Q de 1.25 selon l'axe c : Q est supérieur à 1, donc l'aimantation est hors du plan.

Un calcul simple permet d'évaluer la valeur de Q attendue d'après les mesures de diffraction X. Supposons que les domaines ordonnés selon les trois variants présentent localement un coefficient d'anisotropie K_u égal à celui des couches ordonnées selon un seul variant : $\frac{K_u}{2\pi M_s^2} \approx 2$, où M_s est l'aimantation à saturation du FePd. Soit V la fraction volumique

de la couche ordonnée selon z . Chacun des deux variants x et y compte alors pour $\frac{1-V}{2}$. Q

$$s'écrit alors : Q = \frac{VK_u + \frac{1-V}{2}K_u}{(1-V)K_u + 2\pi M_s^2} = \frac{V+1}{3-2V}$$

D'après les mesures de diffraction X, V vaut environ 2/3 dans cet échantillon, ce qui donnerait $Q=1$, légèrement inférieur à la valeur mesurée (1.25). En conservant les mêmes hypothèses il faudrait $V=0.75$ pour retrouver une valeur de Q égale à 1.25

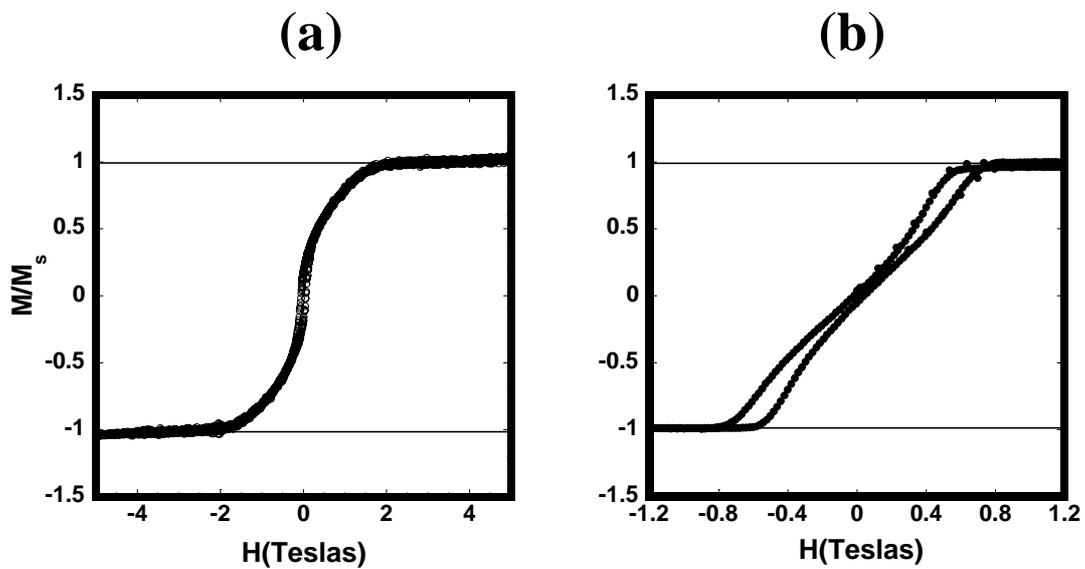
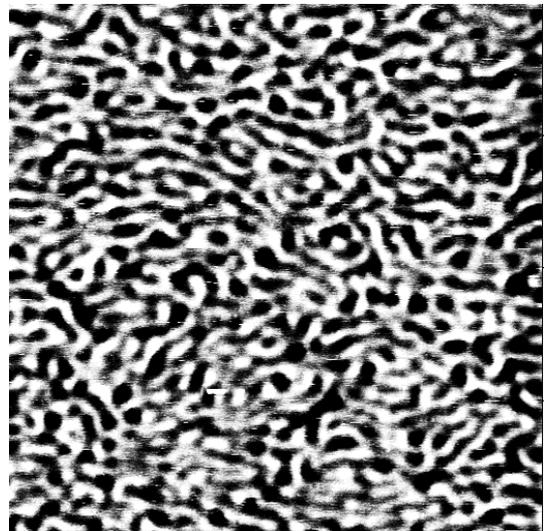


Figure 5.16: cycles d'hystérésis obtenus sur un échantillon initialement désordonné recuit 48 h. (a) mesure obtenue par VSM : le champ H est appliqué dans le plan de la couche. On mesure la composante de l'aimantation dans ce plan. (b) mesure obtenue par effet Hall extraordinaire : le champ H et la composante mesurée de l'aimantation sont perpendiculaires au plan de la couche.

Les images MFM obtenues sur de telles surfaces ne révèlent pas de différence avec les échantillons ordonnés par dépôt à 300°C. (fig. 5.17). Les domaines 'up' et 'down' forment des figures en serpents^[22,23]. On n'observe par ailleurs aucune anisotropie le long de $\langle 100 \rangle$: on aurait pu s'attendre à un accrochage des parois de domaines magnétiques sur les domaines ordonnés dans le plan. Ces domaines de type x ou y présentent une anisotropie dans le plan et sont plus larges que les micromacules. Il serait donc envisageable qu'ils jouent le même rôle d'ancrage que celles-ci.



1 μ m

Figure 5.17: observation MFM d'un échantillon recuit 48 heures. Les zones sombres et claires correspondent à des domaines magnétiques 'up' et 'down'

Remarque : recuit sous champ

L'influence du magnétisme sur la mise en ordre du FePd massif a été étudiée de façon systématique par T. Katsui^[12]. En recuisant à 500°C pendant une heure un échantillon soumis à un champ de 6 Teslas, il a été possible d'induire une mise en ordre $L1_0$ quasiment unidirectionnelle dans le sens du champ. Il a été montré que l'effet de l'interaction avec le champ était similaire à une mise en ordre sous contrainte qui favorise donc un des trois variants.

Nous ne disposons pas de dispositifs permettant de recuire les échantillons sous un champ aussi important que 6 Teslas. Il nous a seulement été possible d'effectuer un recuit ex situ dans un four placé dans l'entrefer d'un aimant permanent. L'intensité du champ au niveau de l'échantillon est de 0.3 Tesla. L'échantillon a été déposé à température ambiante sur couche tampon de Palladium. Il a ensuite été recuit 8 heures à 400°C. Le champ est appliqué dans le plan de la couche, selon une direction [100]. Le but était d'induire une asymétrie entre les deux variants dans le plan du film.

Cependant aucune influence n'a été constatée, que ce soit par diffraction de rayons X ou par mesure des cycles d'hystérésis dans différentes directions du plan de la couche. Il est fort probable que le champ appliqué soit trop faible pour influencer la mise en ordre.

5. Conclusion sur les recuits

L'étude des recuits de films minces a montré que la mise en ordre différait de celle des structures ordonnées par codépôt : la présence de domaines ordonnés dans le plan de la couche indique que la présence de la surface ne suffit pas à induire la formation d'un seul variant. Cela souligne l'importance des phénomènes dynamiques pendant la croissance. Il n'est pas possible d'obtenir une mise en ordre unidirectionnelle après coup.

On peut penser que le variant perpendiculaire à la couche est majoritaire du fait de la rupture de symétrie due à la surface et donc des phénomènes de ségrégation expliqués plus haut (chapitre 3). Il ressort notamment de notre étude que l'ordre doit apparaître en premier à la surface, ce qui expliquerait son importance dans la sélection d'un variant.

Cependant, les contraintes résiduelles dans la couche jouent un rôle important qui explique la répartition de volume des différents variants. Elles limitent le volume qui peut s'ordonner selon le variant z et ainsi contrôlent le degré d'ordre maximal que l'on peut atteindre par recuit.

Références :

- [¹] E.A. Brandes and G.B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, 7th Ed., Butterworth-Heinemann (1997), p 12.
- [²] J.M. Péniisson, A. Bourret et Ph. Eurin, *Acta Metall.*, (1971), vol 19, p 1195
- [³] G.M.Gushin, F.N. Berseneva, *Phys. Metall.*, (1987), vol 63,n°5, p
- [⁴] C. Leroux, A. Loiseau, D. Broddin and G. Van Tendeloo, *Philosophical Magazine B*, (1991), vol 64, p 57.
- [⁵] Y. le Bouar, A. Loiseau, A. Finel and F. Ducastelle, *PRB*, (2000), vol 61, n°5, p3317
- [⁶] B ; Bian, K. Sato and Y. Hirotsu, *APL*, (1999),vol 75, n° 23, p 3868.
- [⁷] S.Muto, R. Oshima and F.E. Fujita, *Acta metall. mater.*, (1990), vol 38,n° 4, p685.
- [⁸] B. Zhang and W.A. Soffa, *Scripta Metallurgica et Materialia*, (1994), vol. 30, n°6, p 683.
- [⁹] Y. Le Bouar, thèse de l'Ecole Polytechnique. (1998)
- [¹⁰] S. Dietrich, A. Haaqe, *Phys. Rep.* (1995), 260,1
- [¹¹] *Electron Microscopy and structure of materials* , Thomas Fulrath Fisher Ed , H. Warlimont p 505
- [¹²] Tanaka Katsui et al.,*Materials Transactions, JIM*, Vol 41, No 8(2000), pp. 917 à 922.
- [¹³] T. Ichitsubo, M. Nakamoto, K. Tanaka and M. Koiwa, *Materials Transactions, JIM*, (1998),Vol. 39, n° 1, p24.
- [¹⁴] Erwan Adam, PhD manuscript, Université Joseph Fourier, Grenoble (France), 1999.
- [¹⁵] H. Reichert, P.J. Eng, H. Dosch and I.K. Robinson, *PRL*, (1997), vol 78, n°18, p3475
- [¹⁶] L. Barbier, B. Salanon, A. Loiseau, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4929
- [¹⁷] E. Le Goff, L. Barbier, S. Goapper, A. Loiseau, B. Salanon, *Surf. Sci.* 466 (2000) 73
- [¹⁸] S. Goapper, L. Barbier, B. Salanon, A. Loiseau, X. Torelles, *Phys.Rev. B* 57 (1998) 12497
- [¹⁹] R. Arenal de la Concha, Mémoire de Stage (CEA Grenoble/DRFMC/SP2M/SGX).
- [²⁰] T. Klemmer, d. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang and W.A. Soffa, *Scripta Metall. et Mater.*, (1995), vol 33, n° 10/11, p1793
- [²¹] C. Gallis Thèse de l'Université Paris 6(1997)
- [²²] V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles, Y. Samson, *PRB*, (1997), vol 55, n° 8, p 12552.
- [²³] V. Gehanno, Thèse-Institut National Polytechnique de Grenoble (1997)

Chapitre 6

Mise en ordre par irradiation

<u>Chapitre 6: Mise en ordre par irradiation</u>	151
1. Principe de l'irradiation	154
2. Mise en ordre sous irradiation.....	155
2.1. Echantillons codéposés	155
2.1.1.FePd	155
2.1.2.FePt	157
2.2.Echantillons obtenus par dépôt couche par couche.....	160
2.2.1.Avant irradiation	160
2.2.2.Après irradiation	162
3. Conclusions sur l'irradiation	170
Référence du chapitre 6	172

Chapitre 6

Mise en ordre par irradiation

L'irradiation d'alliages, dans le but d'obtenir leur mise en ordre chimique, est un vieux sujet dans la littérature. Ainsi, l'irradiation par des neutrons a été utilisée dès les années 60 afin d'induire la mise en ordre d'alliages magnétiques : la formation de la phase $L1_0$ dans l'alliage FeNi se traduit^[1,2] par l'apparition d'une anisotropie magnétique, qui peut être renforcée par l'application d'un champ lors de l'irradiation.

Ce thème a cependant connu un fort regain d'intérêt suite aux travaux associant l'Institut d'Electronique Fondamentale et l'IN2P3 à Orsay. Cet intérêt est motivé par de vastes perspectives d'applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique : l'irradiation par des ions pourraient être utilisée afin d'ajuster les propriétés de media magnétiques, ou de couches minces servant dans des capteurs magnétiques, comme des têtes de lecture. L'utilisation des ions pour ajuster les propriétés de couches minces magnétiques présente des avantages indéniables: il s'agit d'un traitement post-dépôt, il peut être utilisé localement (en masquant par une résine les zones à préserver de l'irradiation) pour nanostructurer latéralement les propriétés de la couche mince irradiée.

Parmi les résultats marquants, citons en premier lieu le travail réalisé sur une tricouche Pt/Co/Pt^{[4][15]}, système où une anisotropie perpendiculaire est associée aux interfaces Pt/Co. L'irradiation est réalisée par des ions légers (Hélium), à des énergies de l'ordre de 30 keV. Aux faibles fluences, elle entraîne la disparition de l'anisotropie perpendiculaire, sans doute du fait des modifications introduites dans l'environnement local des atomes de Cobalt situés à l'interface Co/Pt. Pour des fluences plus élevées, l'échantillon devient paramagnétique : en effet, l'accentuation du mélange aux interfaces Co/Pt entraîne la dilution du cobalt dans un environnement riche en Platine, et la perte du ferromagnétisme.

Dans un second temps, les mêmes groupes ont étendu leur étude à l'irradiation de couches minces d'alliages ordonnés (FePt)^[3]. La démarche apparaît beaucoup plus originale, car il s'agit d'utiliser l'irradiation pour créer l'ordre chimique. Concernant des films minces obtenus par pulvérisation cathodique, les travaux de D. Ravelosona et coll. montrent que le paramètre d'ordre à longue distance S de films initialement désordonnés ($S=0$) ou peu ordonnés ($S=0.4$), peut être augmenté, passant respectivement à $S=0.3$ et $S=0.6$. Ces résultats sont obtenus lors d'un processus court d'irradiation (30 à 1200 s), réalisé à des températures modérées (280°C). Là réside tout l'intérêt de cette technique. En effet, les alliages chimiquement ordonnés (FePt, FePd, CoPt...) sont d'excellents candidats pour remplacer les alliages CoCr(PtTa...) dans les disques durs magnétiques^[20]: la très forte anisotropie magnétique associée à la mise en ordre chimique dans la structure $L1_0$ permet, en augmentant l'énergie d'activation associée au retournement d'aimantation dans les grains magnétiques, de repousser la limite superparamagnétique^[19]. Cependant, les températures élevées nécessaires à

la mise en ordre chimique lors de la croissance, ne sont pas compatibles avec les processus actuels de fabrication des media magnétiques. Il est donc utile de rechercher des processus opérant à plus basse température.

Les travaux de D. Ravelosona et coll. montrent que l'irradiation par des ions légers répond à ce problème. Cependant, cette technique présente des limites : l'augmentation de la fluence ne permet pas d'accroître l'ordre chimique au delà des valeurs intermédiaires obtenues (par exemple $S=0,6$ en partant d'un film initialement partiellement ordonné, ou $S=0,3$ en partant d'un film déposé à température ambiante et donc désordonné). La raison de cette limitation n'est pas clairement comprise et pose un problème fondamental intéressant.

Ceci nous a amenés à irradier des couches minces de FePt et FePd, obtenues, non plus par pulvérisation, mais par EJM. Le but est de comparer l'évolution de ces couches, de microstructure initiale très différente.

1. Principe de l'irradiation

L'irradiation de nos échantillons a été effectuée au CSNSM à Orsay ; les couches minces sont bombardées par des ions légers He^+ accélérés à 30keV. Lors de l'irradiation, les échantillons peuvent être chauffés. Une partie en est masquée pour servir de témoin non irradié. Les fluences utilisées sont de l'ordre de 10^{16} ions/cm² (sur FePd et FePt). On considère qu'avec une telle dose, chaque atome subit en moyenne au moins un déplacement, la probabilité d'un tel événement étant de l'ordre de 1 ‰ nm⁻¹ (par nanomètre traversé)^[20]. Dans ce qui suit, on ne joue guère sur ce paramètre, mais plutôt sur la température de la couche mince lors de l'irradiation

L'intérêt d'utiliser des ions He^+ à cette énergie réside dans le fait qu'il n'y a pas d'implantation d'Hélium dans la couche métallique : les ions la traversent entièrement et sont arrêtés dans l'épaisseur du substrat de MgO. En effet, l'épaisseur de la zone irradiée sans implantation d'ions He^+ est supérieure à 100 nm dans les couches métalliques^[8].

L'énergie des ions incidents est cédée aux degrés de liberté électronique des atomes du matériau mais aussi en partie aux degrés de liberté de translation des atomes par collisions nucléaires. Les collisions dites 'douces' avec un transfert d'énergie très inférieur à l'énergie maximum transférée sont les plus probables. Quantitativement, l'énergie associée au seuil de déplacement d'un atome hors de son site est estimée à 25 eV dans les métaux. Il est important de percevoir, qu'avec des ions aussi légers et dans cette gamme d'énergie, il n'y a pas de cascades de collisions au sens usuellement donné à ce terme. Lors des événements d'interaction, le nombre d'atomes mis en jeu est très faible, et la distance typique à leur position initiale est de l'ordre d'une ou quelques distances interatomiques. Souvent, ce processus conduit à la création d'une paire interstitiel – lacune.

- Lorsque la lacune et l'atome interstitiel créés lors de l'irradiation se situent à une faible distance, il peut y avoir recombinaison spontanée. Le volume de recombinaison spontanée est de l'ordre de 100 atomes dans les métaux. Ceci conduit à l'annihilation rapide de la paire créée.
- Cette paire peut être stable, la diffusion de la lacune ou de l'atome interstitiel est alors possible, avec une vitesse qui dépend de la température. Les

processus de diffusion donnent lieu à un mélange au sein de l'alliage, puisque tous les atomes qui participent à la diffusion peuvent changer de site du réseau cristallin. Dans le cas qui nous intéresse, ce processus permet d'explorer de nouveaux environnements, plus proches de la structure $L1_0$; configuration de plus basse énergie (phase stable du diagramme de phase de l'alliage). Finalement, les défauts créés peuvent migrer jusqu'à une surface libre, une dislocation ou un joint de grain, où ils disparaissent.

Insistons sur le fait que les énergies utilisées ne permettent pas d'altérations cristallines aboutissant à un risque d'amorphisation. Comme par ailleurs il n'y a pas d'implantation des ions hélium, l'irradiation ne doit pas induire d'altérations cristallines. Le but de l'irradiation est donc de créer dans la couche nombre de paires lacunes-interstitiels. La température de la couche mince lors de l'irradiation influe sur les mécanismes de recombinaison et sur les vitesses de diffusion : avec une température plus élevée, le système peut explorer plus de configurations, favorisant l'évolution vers les états de basse énergie qui sont les états localement ordonnés de l'alliage.

2. Mise en ordre sous irradiation

On s'intéresse ici à l'évolution structurale des couches minces après irradiation. Elles sont caractérisées par diffraction de rayons X, notamment par la mesure de l'ordre à longue distance.

2.1. Echantillons codéposés

2.1.1. FePd

Afin d'éviter une éventuelle interdiffusion avec la couche tampon, ces dépôts ont été réalisés directement sur MgO. Trois types d'échantillons codéposés ont été irradiés :

- Un échantillon initialement désordonné, codéposé à température ambiante ($S=0$).
- Un échantillon partiellement ordonné ($S=0.45$) codéposé à 250°C . Les mesures de rayons X montrent initialement (cf. chapitre 3) sur cet échantillon un dédoublement des raies fondamentales qui permet d'évaluer l'ordre local dans les domaines ordonnés ($S_{\text{local}}=0.75$). ces domaines ordonnés n'occupent qu'un tiers du volume de la couche.
- Un échantillon ordonné ($S=0.8$) déposé à 350°C .

L'irradiation a été réalisée avec une fluence de 2.10^{16} ions/cm² et à une température de 300°C.

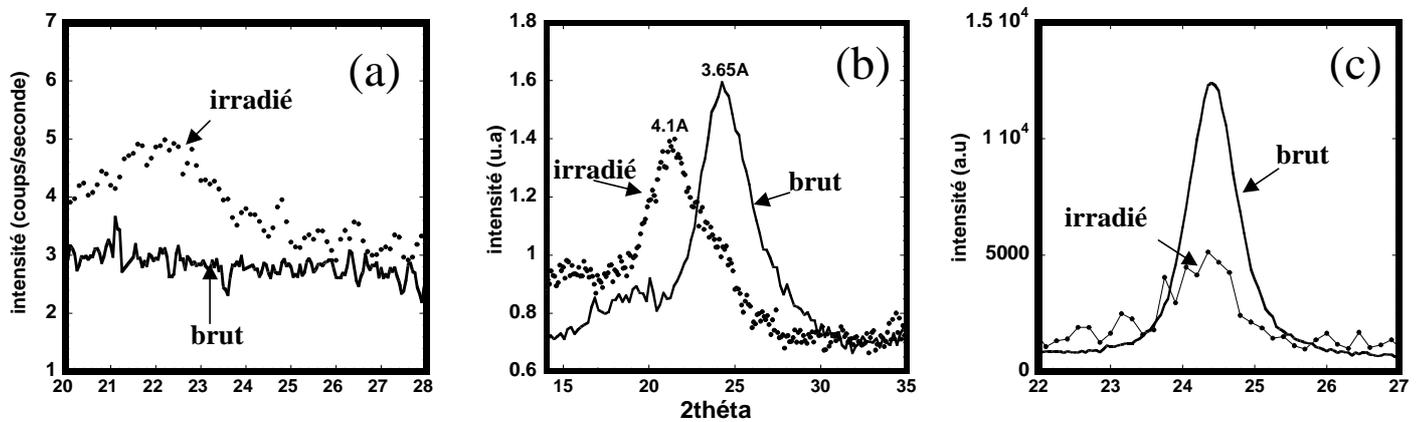


Figure 6.2: balayages θ - 2θ sur les raies (001) d'échantillons codéposés, avant et après irradiation ($h(\text{FePd})=40$ nm). Les pics sont normalisés sur la raie (002). (a) S initial=0 ; (b) S initial = 0.45 ; (c) S initial =0.8. L'irradiation a été réalisée avec une fluence de 2.10^{16} ions/cm² et à une température de 300°C.

- Echantillon désordonné

L'irradiation implique l'apparition d'une raie de faible intensité à 22° sur les balayages θ - 2θ . Elle correspondrait à un paramètre de maille perpendiculaire de 4.05Å s'il s'agissait d'une raie (001). Cette valeur est nettement plus élevée que celle attendue pour la raie de surstructure du FePd, et trop faible pour une raie $\lambda/2$ provenant du MgO. Par ailleurs, un balayage ω sur la raie à 22° ne montre pas de pic, mais seulement un signal proportionnel à l'aire d'échantillon irradiée. La raie d'indice double est attendue à 44.8° mais est certainement masquée par le pied de la raie (002) du MgO.

Le paramètre de maille mesuré sur les raies fondamentales, ainsi que la mosaïcité restent quasiment inchangés après irradiation (cf. chapitre 3).

- Echantillon partiellement ordonné

Là encore, apparaît un pic proche de 22° sur les balayages θ - 2θ . Par ailleurs il semble subsister une raie (001) vers 24.2°, qui se manifeste par un épaulement du pic principal centré à 22°. La raie (003), quoique très faible, est toujours présente. On note de plus l'apparition d'une nouvelle raie à 70.2° qui, indexée (003), correspondrait à un paramètre de maille perpendiculaire de 4.03Å.

Une évaluation du paramètre d'ordre est réalisée en intégrant sans distinction toute la raie située entre 22° et 24°. On obtient donc un majorant du paramètre d'ordre total. La valeur

obtenue après irradiation ($S=0.16$) est nettement inférieure à la valeur obtenue avant irradiation ($S=0.45$).

La comparaison des balayages en oméga sur la raie (001), avant et après irradiation (fig. 6.1) montre une largeur à mi-hauteur identique: la taille latérale des domaines n'a donc pas évolué et reste à 3.5 nm environ après irradiation.

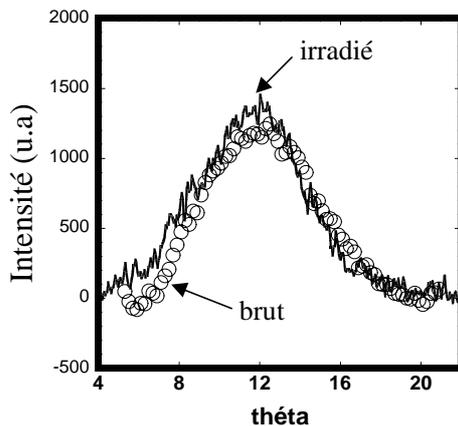


Figure 6.1: balayage oméga sur (001) avant et après irradiation d'une couche de FePd de paramètre d'ordre initial 0.45 ($h(\text{FePd}) = 40 \text{ nm}$). L'irradiation est réalisée à 300°C avec une fluence de $2 \cdot 10^{16} \text{ ions/cm}^2$. Les deux spectres sont réajustés à la même échelle: la forme et la largeur à mi-hauteur de la raie n'ont pas évolué.

- Echantillon ordonné

L'irradiation de l'échantillon initialement ordonné ne fait pas apparaître de pic à 22° . Par contre, l'intensité des raies de surstructure est nettement plus faible qu'avant irradiation.

Les positions ainsi que les largeurs de raies sont semblables aux valeurs mesurées avant irradiation. On en déduit qu'il n'y a pas de modification des paramètres de maille perpendiculaire, et que la mosaïcité (cf. chapitre 3) comme la taille latérale des domaines ordonnés sont inchangées.

2.1.2.FePt

Deux échantillons de FePt, codéposés sur MgO, ont été irradiés à 300°C :

- Un échantillon codéposé à 310°C est initialement partiellement ordonné ($S=0.3$).
- L'autre, codéposé à 400°C est initialement ordonné ($S=0.8$).

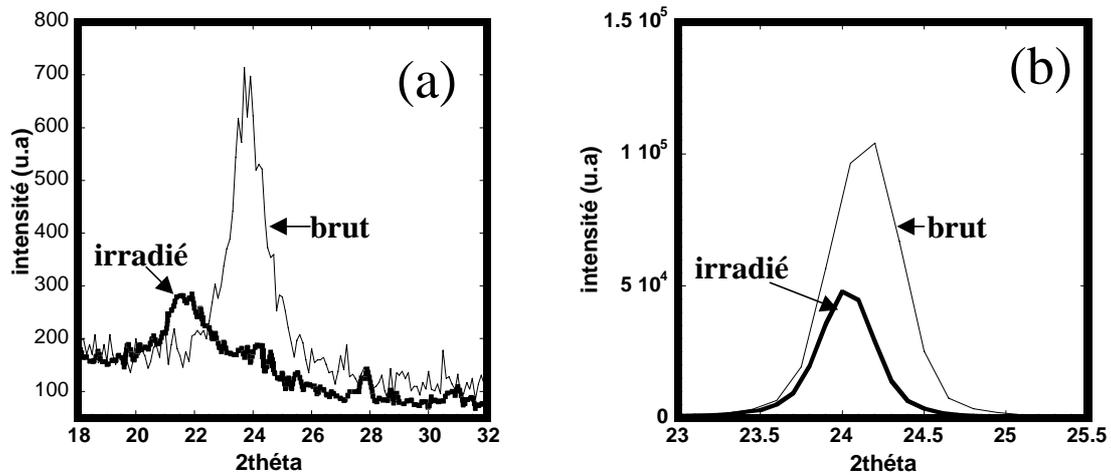


Figure 6.3: balayages θ - 2θ sur les raies (001) d'échantillons de FePt codéposés, avant et après irradiation ($h(\text{FePt})=40\text{nm}$). L'irradiation est se déroule à 300°C avec une fluence de 2.10^{16} ions cm^2 . Les pics sont normalisés sur la raie(002). (a) $S_{\text{initial}}=0.3$; (b) $S_{\text{initial}}=0.8$.

- Echantillon partiellement ordonné

On observe le même phénomène que sur le FePd partiellement ordonné : un raie apparaît vers 22° sur les balayages θ - 2θ et la raie (001) est quasiment inexistante (fig. 6.3a). Il semble donc que l'irradiation ait pour effet de faire disparaître la structure ordonnée.

Les positions et largeurs des autres raies sont peu modifiées après irradiation.

Une observation en microscopie de cet échantillon après irradiation montre (fig. 6.4) l'absence de défauts d'irradiation dans le cristal. Il n'apparaît par ailleurs aucune zone de mélange marquée à l'interface avec le substrat de MgO. Il faudrait procéder à une analyse chimique en EELS pour être catégorique à ce sujet.

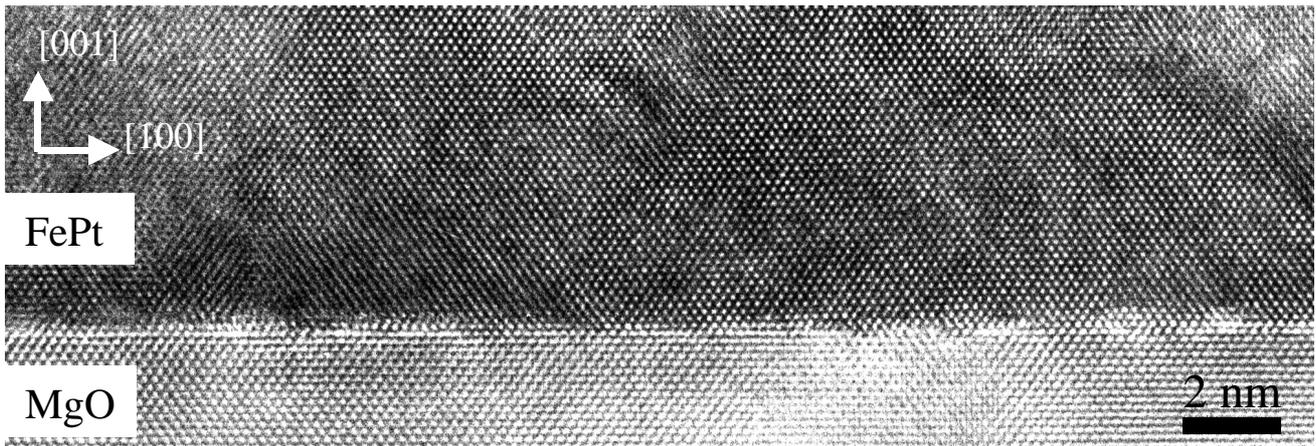


Figure 6.4: section transverse d'un échantillon de FePt d'ordre initial $S=0.3$, irradié à 300°C . (axe de zone $[010]$). La qualité du cristal ne semble pas perturbée par l'irradiation.

- Echantillon ordonné

L'irradiation a le même effet que sur les échantillons ordonnés de FePd : une diminution de l'intensité des raies de surstructure (fig. 6.3b) Le paramètre d'ordre à longue distance passe de 0.8 initialement à 0.46.

On n'observe pas de raie évidente à 22° , mais celle-ci pourrait être masquée par la raie (001) encore intense.

Conclusion sur l'irradiation de codépôts de FePd et FePt:

FePt et FePd codéposés ont des comportements similaires vis-à-vis de l'irradiation. L'irradiation décroît le degré d'ordre dans ces échantillons et la taille latérale des domaines ordonnés reste inchangée. On peut donc supposer que la densité de parois d'antiphase dans ces échantillons n'évolue pas (il n'y aurait pas de gain en énergie à cette échelle à déplacer les parois d'antiphase) et que, par ailleurs, l'irradiation n'induit pas la croissance de nouveaux germes. Il semble même que le degré d'ordre local diminue du fait de l'irradiation : la température d'irradiation joue un rôle important. L'influence de la température a été étudiée par Dafiné Ravelosona sur un échantillon de FePd de paramètre d'ordre initial 0.4. Il semble que plus la température d'irradiation est faible plus l'irradiation désordonne, en diminuant l'ordre local. Seule l'irradiation à 400°C laisse le paramètre d'ordre presque inchangé ($S=0.35$)^[12].

La raie à 22° qui apparaît dans les échantillons initialement peu ou pas ordonnés pourrait s'expliquer par la formation d'une spinelle à l'interface FePd/MgO ou par la formation d'un oxyde à la surface de l'alliage. Le fait que les balayages ω sur ces raies ne montrent pas de pic suggère que les domaines ne sont pas cohérents avec la matrice de FePd. Quant aux images de microscopie électronique (fig. 6.4), elles ne montrent aucun grain incohérent avec le reste du film. L'origine de cette raie reste donc incomprise .

On note peu de modifications sur le reste des spectres de diffraction, notamment pas d'évolution du paramètre de maille perpendiculaire.

L'évolution observée est donc très différente de celle relevée par Dafiné Ravelosona sur des couches minces préparées par pulvérisation. Les raisons physiques de cette différence de comportement ne sont pas élucidées. Pour aller plus loin, nous proposons de prendre en compte le fait que l'irradiation, dans les conditions utilisées, ne permet que des échanges locaux entre atomes proches. Aussi, nous avons élaboré des échantillons par une autre procédure de croissance, en réalisant un dépôt alterné de monocouches atomiques de Fer et de Palladium. La structure de ces échantillons est décrite plus longuement ci-dessous. Retenons simplement l'idée que cette structure n'est éloignée de l'ordre idéal $L1_0$ que par des échanges locaux entre plans, permis par la faible température de croissance (25°C). De ce fait, il est possible de considérer qu'il s'agit d'échantillons naturellement optimisés pour l'irradiation.

2.2. Echantillons obtenus par dépôt couche par couche

2.2.1. Avant irradiation

Le principe de ces échantillons est de reproduire la structure $L1_0$ en déposant alternativement une couche atomique de Fer et une couche atomique de Palladium (ou de Platine)^{[7][6]}. Les dépôts sont réalisés à température ambiante, après une calibration soignée des flux de Fer et de Palladium. Les sources sont ouvertes alternativement de façon à permettre l'évaporation pendant un temps correspondant au dépôt d'une couche atomique (6s). On laisse une seconde de délai entre la fermeture d'une source et l'ouverture de l'autre. Ces dépôts sont réalisés sur une couche tampon de Palladium afin d'obtenir une bonne qualité cristalline : comme on l'a vu au chapitre 2, la croissance de l'alliage, à température ambiante, directement sur MgO, conduit à l'apparition de grains ne présentant pas la bonne relation d'épitaxie.

L'ordre à longue distance S , ainsi obtenu dans le cas du FePd a été mesuré par Véronique Géhanno: $S = 0.08$. Il est insuffisant pour obtenir une forte anisotropie perpendiculaire à la couche^[7]. Il correspond en effet à un facteur de qualité magnétique Q de 0.4 contre 1.6 pour une alliage ordonné, codéposé à 350°C .

On peut supposer que la ségrégation du Palladium, observée même à température ambiante (chapitre 3), perturbe la mise en ordre artificielle et explique le faible degrés d'ordre. En effet si, lors du dépôt d'une couche de Fer, une partie des atomes de Palladium de la couche inférieure s'échangent avec les atomes de Fer, l'empilement idéal de la structure $L1_0$ n'est pas conservé. Il a cependant été constaté que le spectre Mössbauer^[7] de ces échantillons présentait de fortes différences avec les échantillons codéposés désordonnés, ce qui laisse supposer que l'ordre à courte distance est de nature différente dans les deux types d'échantillons. Des mesures EXAFS ont par ailleurs confirmé ce dernier point^[14].

La structure artificielle de ces multicouches $(\text{Fe/Pd})_n$ conduit aux spectres donnés sur la figure 6.5. Les raies de surstructure (001) et (003) apparaissent assez faibles, avec la particularité d'être dédoublées sur les balayages θ - 2θ . Ceci provient d'un décalage entre le temps d'ouverture des caches et le temps de dépôt d'une monocouche^{[6][7]} : chaque ouverture de cache devant les sources correspond au dépôt d'une monocouche atomique plus une fraction δ de monocouche. Ce décalage entraîne l'apparition d'une modulation chimique dans l'épaisseur de la couche, modulation dont la période est $\Lambda = 2(1 + \delta)d_{002}$. Cette modulation

implique un éclatement des pics relatifs à la mise en ordre. En effet, dans le réseau réciproque, le vecteur $q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$ correspondant à un pic de surstructure s'écrit ^{[6][11]}: $\frac{q}{2\pi} = \frac{m}{d_{002}} + \frac{n}{\Lambda}$ avec m et n entier. Lorsque $\delta=0$, les ordres ($m=2, n=-1$) et ($m=0, n=1$) coïncident et donnent lieu à la raie (001). Mais ici, avec δ non nul, les deux pics sont distincts. La valeur de δ est variable d'un échantillon à l'autre (0.08 pour l'un et 0.13 pour l'autre) : il est difficile d'obtenir une valeur reproductible de δ , vu qu'il s'agit d'un écart à la valeur souhaitée ($\delta=0$). Ces différences pourraient avoir des conséquences non négligeables sur l'ordre à longue distance, et ainsi compliquer l'interprétation des résultats d'un échantillon à l'autre.

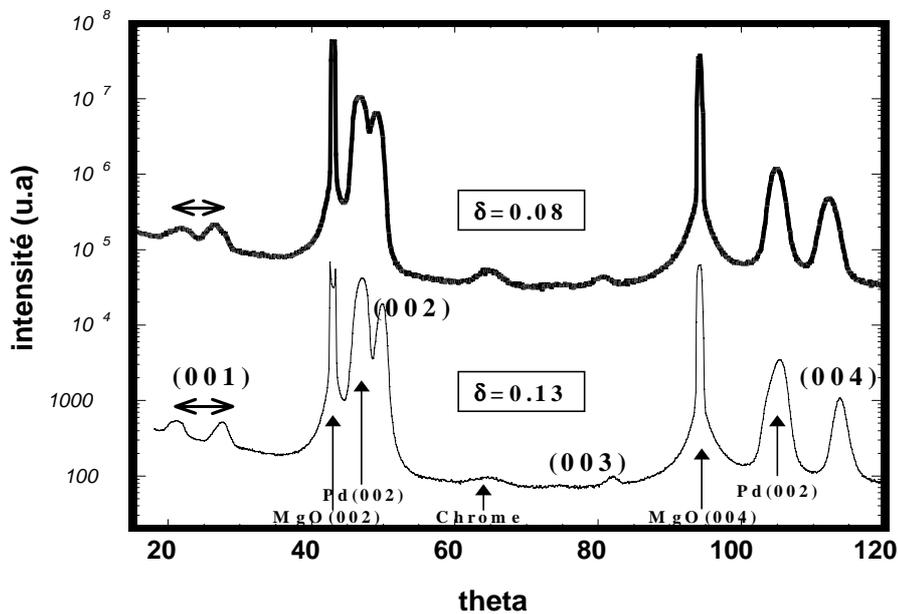


Figure 6.5: balayage θ - 2θ sur deux couches de FePd réalisées couche par couche.

Le paramètre d'ordre à longue distance S a été mesuré en effectuant des intégrations en balayages θ - 2θ sur les différentes raies : l'éclatement de la raie (001) nécessiterait, pour une intégration par balayage en ω , d'ouvrir beaucoup trop les fentes devant le détecteur. Les résultats des mesures sur deux échantillons épais de 40 nm sont donnés dans le tableau 6.1.

	S	δ	Taille latérale des domaines ordonnés	mosaïcité	Paramètre de maille perpendiculaire
Echantillon a non irradié	0.1-0.15	0.08	20nm	0.75°	3.71Å
Echantillon b non irradié	0.2-0.25	0.13	15nm	0.8°	3.69Å

Tableau 6.1: caractéristiques structurales de films de FePd déposés couche par couche à 25°C, avant irradiation ($h(\text{FePd})=40$ nm).

Les paramètres d'ordre sont proches, et assez faibles. On peut remarquer que la taille latérale des domaines ordonnés, déduite de la formule de Scherrer, est élevée (15 et 20nm). A degré d'ordre égal, les échantillons codéposés présentent une taille de domaines de 3nm environ. Ceci confirme la différence de nature de l'ordre dans les deux types d'échantillons.

FePt

Des films de FePt sont déposés sur une couche tampon de Platine par le même procédé : les spectres obtenus aux rayons X présentent les mêmes caractéristiques, avec un éclatement des raies de surstructure

La valeur initiale du paramètre d'ordre à longue distance obtenue pour cette méthode de dépôt est plus élevée que dans le FePd . Les deux échantillons réalisés donnent : ($S=0.4$, $\delta=0$) et ($S=0.2$, $\delta=0.1$). Une plus faible mobilité sur la surface du Platine par rapport au Palladium pourrait expliquer cette différence. En effet la méthode de dépôt force l'ordre chimique $L1_0$; il est donc possible de poser que son imperfection provient essentiellement des phénomènes de diffusion (surtout entre plans) à l'œuvre lors de la croissance. Or, il a été constaté lors des codépôts que la mise en ordre du FePt nécessitait une température plus élevée que pour le FePd, ce qui confirme la mobilité moindre du Platine par rapport au Palladium.

Des observations AFM de la surface de ces échantillons montrent la présence de micromacles. Si on se réfère au chapitre 4, la relaxation de l'alliage via des micromacles est une conséquence de la forte mise en ordre $L1_0$. L'observation de ces défauts est donc une façon indirecte de constater la bonne mise en ordre de l'alliage.

2.2.2. Après irradiation

2.2.2.1. Analyse structurale

FePd irradié

L'irradiation de ces échantillons a été réalisée à fluence constante ($2 \cdot 10^{16}$ ions par cm^2), à différentes températures. L'influence de la température sur l'évolution des spectres de rayons x est très nette (fig. 6.6). La raie de surstructure (001) présente toujours un éclatement en deux satellites. L'écartement entre ceux-ci est constant, correspondant à la valeur initiale de δ . Par contre, une composante centrale de la raie apparaît à la valeur médiane entre les deux satellites. Elle dépend fortement de la température d'irradiation et correspond à un accroissement du paramètre d'ordre à longue distance S (fig. 6.7).

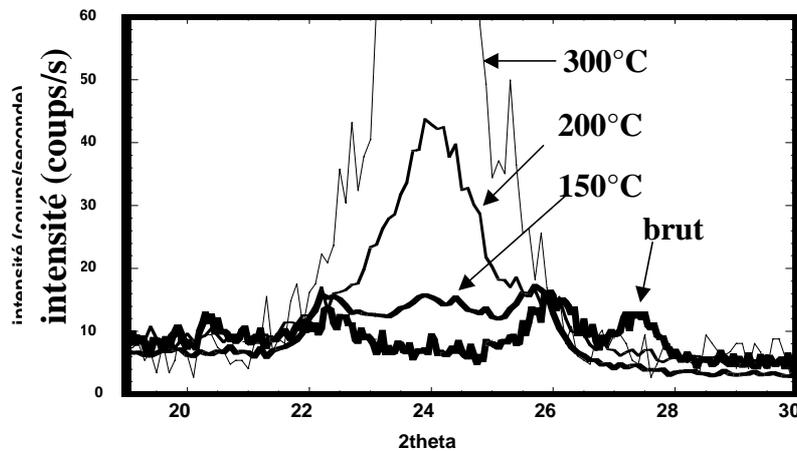


Figure 6.6: balayage θ - 2θ sur la raie (001) d'un film de FePd réalisé en couche par couche, pour différentes températures d'irradiation. Les intensités sont normalisées sur les raies (002). ($h(\text{FePd})=40\text{nm}$).

On peut remarquer que l'évolution du paramètre d'ordre semble relativement reproductible, malgré les différences initiales portant sur S et δ d'un échantillon à l'autre. En effet, la figure 6.7 a été obtenue à partir de trois échantillons distincts (pour lesquels $\delta=0$, $\delta=0.08$, $\delta=0.13$).

La taille latérale des domaines ordonnés semble par contre peu sensible à l'irradiation (fig. 6.7b): elle reste proche de la valeur initiale, de l'ordre de 15 nm. Quant à la taille perpendiculaire de ces domaines, il est mal aisé de la calculer du fait de l'éclatement de la raie (001) en deux, puis trois pics. On l'évalue par la formule de Scherrer en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un des deux satellites, ou, quand elle existe, de la raie centrale (fig. 6.7a). La taille perpendiculaire mesurée sur les satellites est constante (de l'ordre de 10 nm). La taille déduite de la raie centrale est plus faible (de l'ordre de 5 nm), puis s'accroît pour retrouver la valeur de 10 nm.

Comme il a été dit plus haut, la structure initiale d'un dépôt couche par couche est localement proche d'une structure bien ordonnée. Ainsi chaque zone dans l'épaisseur de l'échantillon peut être considérée comme un germe pour la phase $L1_0$. Il est probable que la mise en ordre s'effectue à partir de ces germes dus à la phase artificielle. Leur extension latérale est importante (proche de 15 nm) et détermine la distance entre parois d'antiphase verticales. Elle ne varie guère par la suite.

Sur les spectres, seule la raie centrale s'accroît lors de l'irradiation, alors que les satellites dus à la modulation de composition restent inchangés. La mise en ordre doit donc consister en la croissance de quelques germes entre deux parois d'antiphase. Ces germes doivent ainsi envahir tout l'espace compris entre ces deux limites verticales.

Les domaines ordonnés sont cohérents avec le reste de la matrice : il n'apparaît pas d'épaulement sur les raies fondamentales, et les valeurs du paramètre de maille déduites des raies fondamentales et de surstructure coïncident. La valeur du paramètre de maille perpendiculairement à la couche n'évolue pas lors de l'irradiation. Il n'y a donc pas de relaxation induite par celle-ci (fig. 6.6).

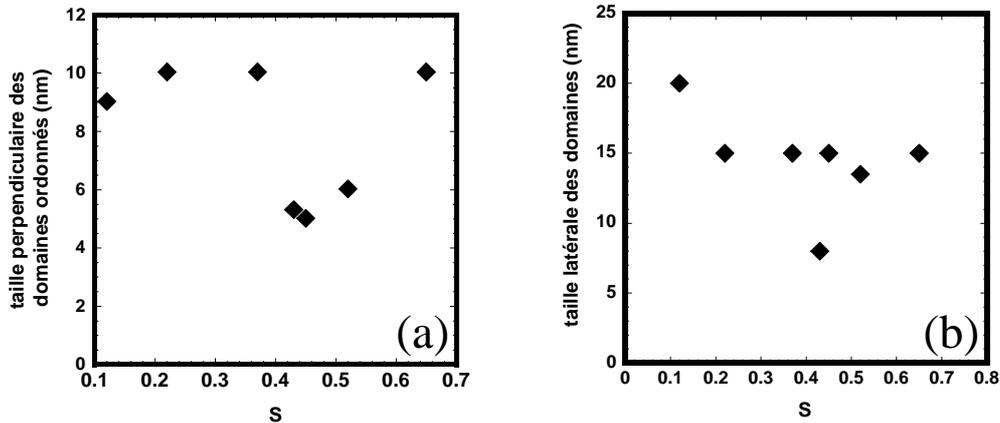


Figure 6.7: Taille des domaines ordonnés après irradiation de couches de FePd, déposées couche par couche. (en fonction du paramètre d'ordre S , correspondant à différentes températures d'irradiation) ($h(\text{FePd})=40$ nm). (a) taille perpendiculaire à la couche, (b) taille latérale.

La qualité cristalline du FePd semble donc peu affectée par l'irradiation; elle n'a entre autres choses pas créé de défauts étendus (il n'apparaît par exemple pas de raies (111)), ni modifié les paramètres de maille. Il faut cependant noter une légère zone d'interdiffusion entre l'alliage d'une part et la couche tampon ou d'encapsulation d'autre part. Ce mélange entraîne l'apparition d'une zone à gradient de paramètre de maille entre FePd et Pd. Cette zone est à l'origine du signal observé entre les pics (002) du Pd et du FePd sur la figure 6.8.

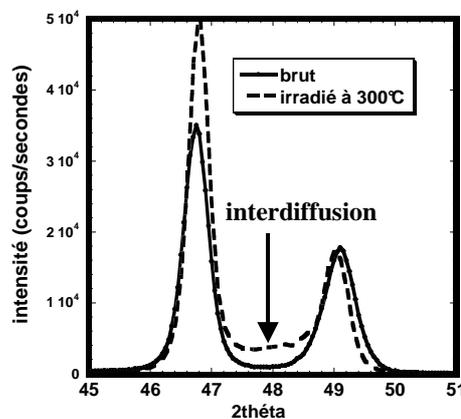


Figure 6.8: balayage θ - 2θ sur les raies (002) du Pd et du FePd: une zone d'interdiffusion apparaît après irradiation

La comparaison entre l'échantillon irradié à 300°C et un échantillon témoin chauffé à 300°C mais masqué pendant l'irradiation (fig. 6.9) prouve que l'effet du recuit seul n'implique pas d'évolution des raies de surstructure : c'est donc bien l'effet concomitant de l'irradiation et du chauffage qui induit la mise en ordre observée^[13].

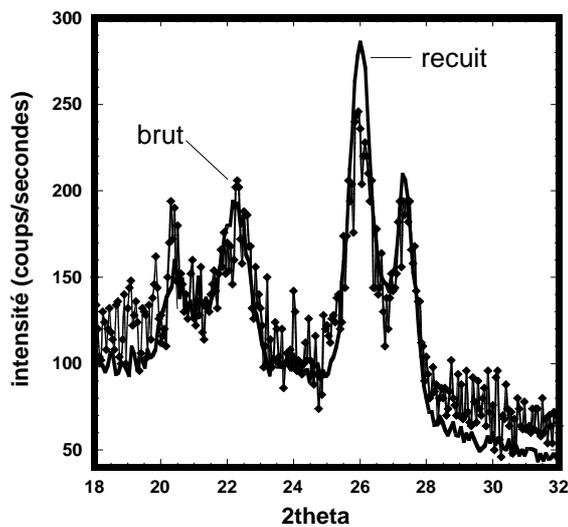


Figure 6.9: balayage θ - 2θ sur la raie (001) présentant deux paires de satellites. L'échantillon brut et l'échantillon témoin, recuit à 300°C pendant l'irradiation présentent des spectres identiques.

FePt irradié

Le paramètre d'ordre, élevé avant irradiation ($S=0.4$), évolue assez peu après irradiation à 200°C et 300°C. On obtient en effet $S=0.5$ dans les deux conditions d'irradiation à 200°C et 300°C.

La taille des domaines ordonnés, déduite des largeurs à mi-hauteur sur les raies de surstructure, semble décroître légèrement après irradiation. On note enfin une augmentation de la mosaïcité après irradiation : celle-ci passe à 1.3° contre 0.8° avant irradiation..

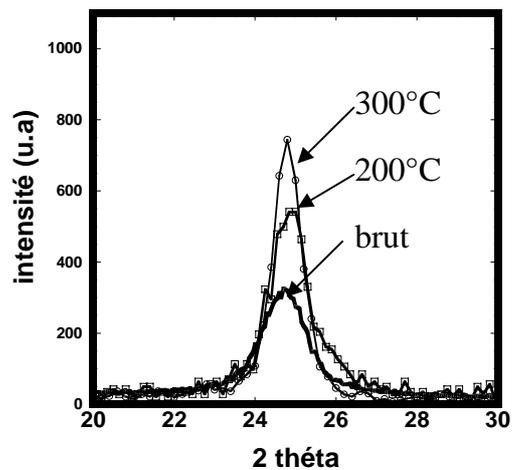


Figure 6.10: balayage θ - 2θ sur les raies (001) de films FePt déposés couche par couche, pour différentes températures d'irradiation. L'intensité est normalisée sur les raies (002).

2.2.2.2 Conséquences magnétiques sur les échantillons déposés couche par couche.

- sur FePd

Des mesures magnéto-optiques ont été réalisées à l'IEF (CNRS/ Orsay) par Dafiné Ravelosona. Elles sont complétées par des mesures de magnétométrie (VSM) effectuées dans notre laboratoire. La figure 6.10 montre l'évolution des cycles en champ perpendiculaire lors de l'irradiation .

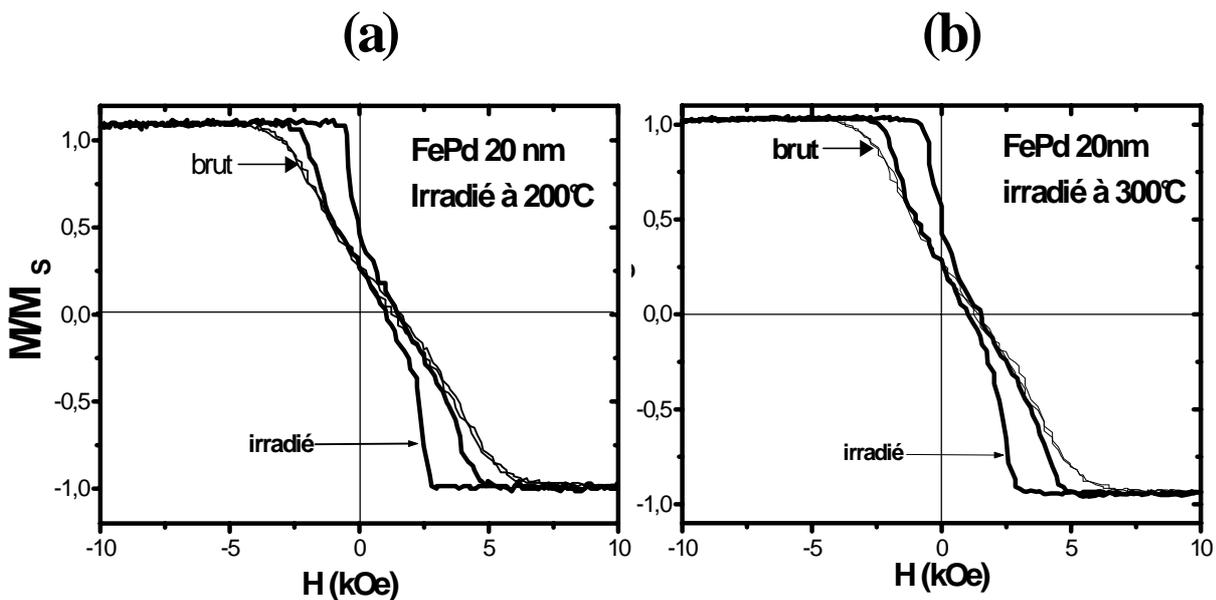


Figure 6.10: cycles d'hystérésis obtenus par effet Kerr polaire sur des échantillons de FePd irradié ($h(\text{FePd})=40\text{nm}$). (a) irradiation à 200°C. (b) irradiation à 300°C. Sur un échantillon similaire, l'irradiation à 300°C permet une évolution du facteur de qualité de $Q=0.6$ à $Q=1.6$ (cette dernière valeur est comparable à celles observées pour des alliages parfaitement ordonnés).

L'observation de ces différents échantillons par MFM (fig. 6.11) souligne elle aussi l'apparition d'une anisotropie perpendiculaire au film. L'évolution d'une structure de domaines magnétiques en rubans à une configuration enchevêtrée accompagne le changement d'axe facile de l'aimantation¹. On peut par ailleurs remarquer l'augmentation de la taille latérale des domaines magnétiques (tab. 6.2) : cette évolution est caractéristique d'un accroissement de l'anisotropie, qui déplace l'équilibre entre coût en énergie des parois (grossièrement $\sqrt{A.K_u}$ où A est la constante d'échange) et le gain en énergie magnétostatique associé à la création de domaines.

¹ Indépendamment de l'anisotropie magnétique, la configuration d'équilibre correspond à des serpents parallèles. Cependant, cette configuration d'énergie minimale est bien plus facilement obtenue dans le cas d'une faible anisotropie, car la forte proportion d'aimantation dans le plan accroît le coût d'une rotation de paroi.

Les échantillons témoins non irradiés présentent une modification en fonction de la température de recuit, mais nettement plus faible que les échantillons irradiés.

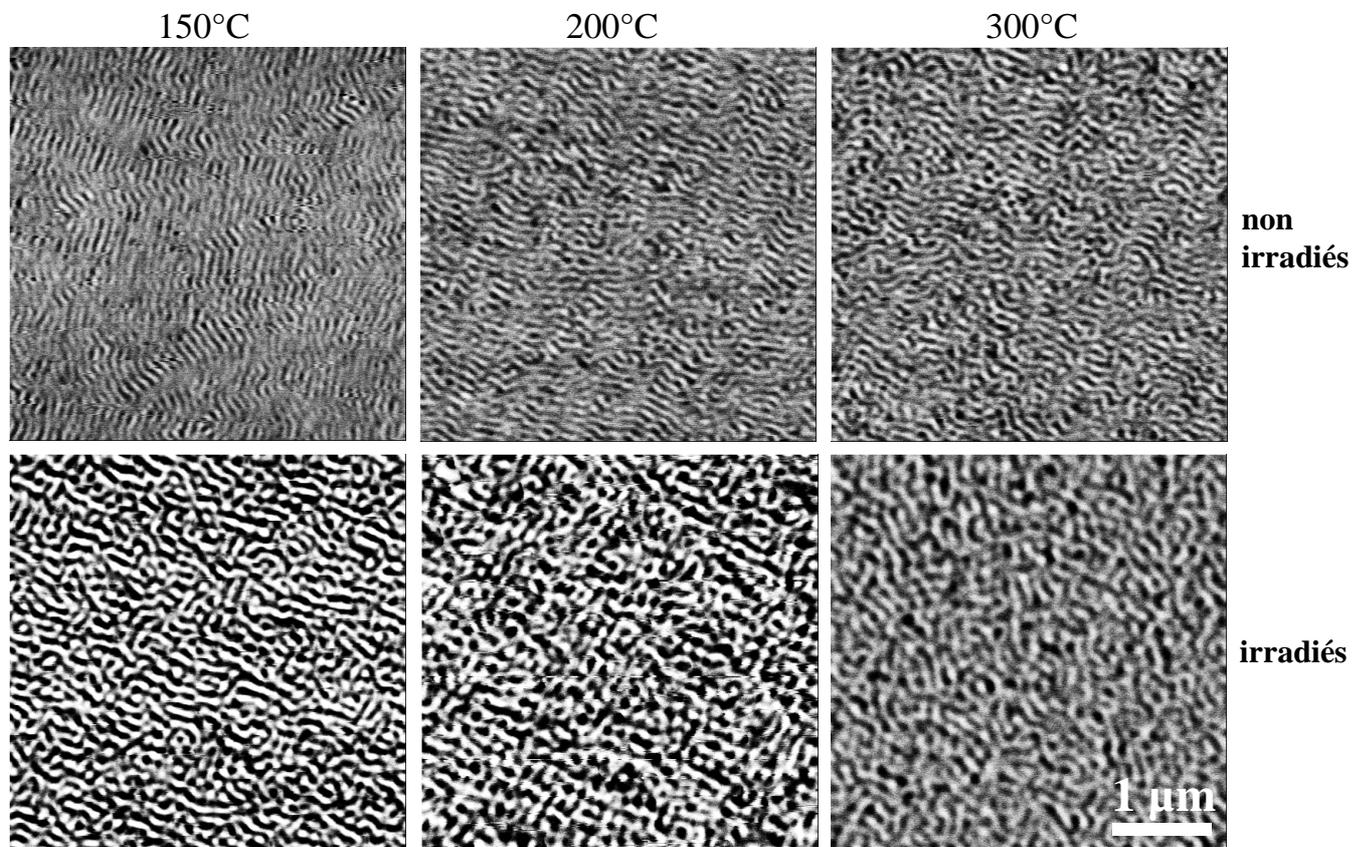


Figure 6.11: observations MFM de couches de FePd irradiées à différentes températures. Les échantillons témoins sont masqués pendant l'irradiation mais subissent le même chauffage que l'échantillon irradié.

Température(°C) d'irradiation	Taille des domaines magnétiques (échantillons témoins) (nm)	Taille des domaines magnétiques (échantillons irradiés) (nm)
150	85	128
200	93	139
300	99	137

Tableau 6.2: largeur des domaines magnétiques observés sur la figure 6.2.

• Sur FePt

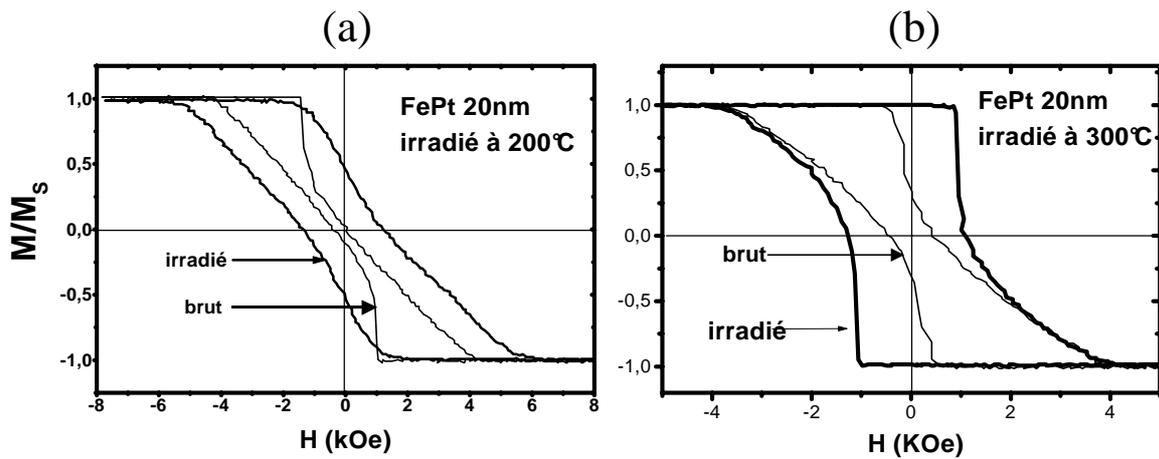


Figure 6.12: cycles d'hystérésis obtenus par effet Kerr polaire sur des échantillons de FePt irradié. (a) irradiation à 200°C. (b) irradiation à 300°C : la rémanence sous champ nul est de 100%.

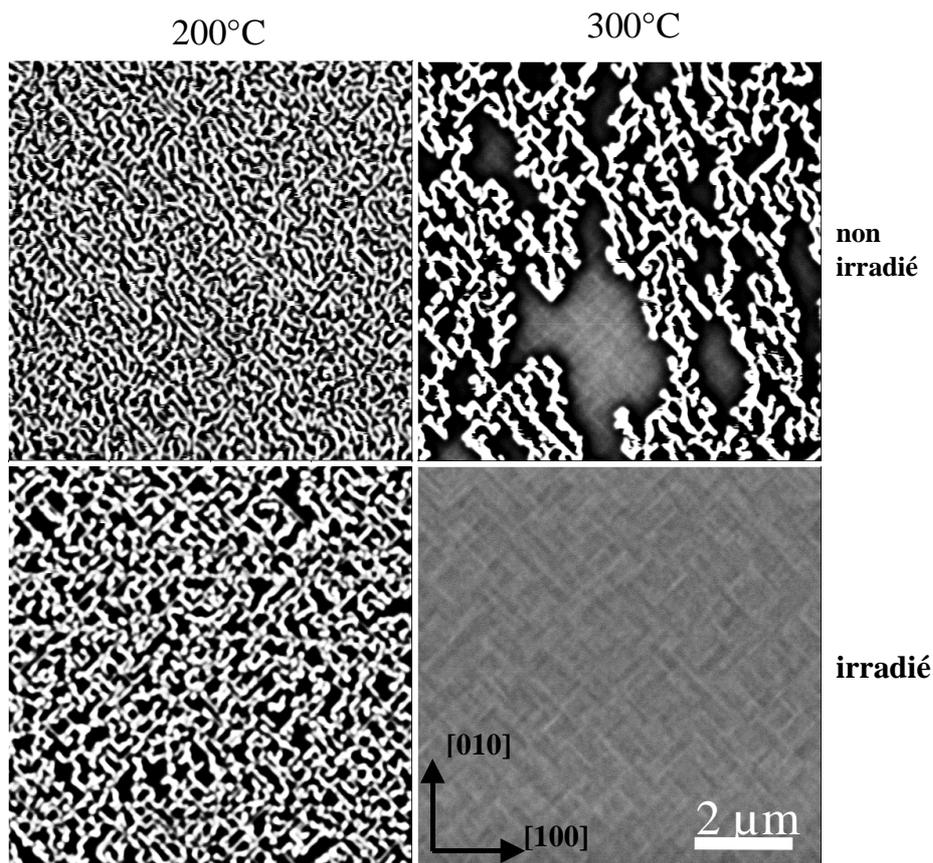


Figure 6.13: images MFM obtenues sur des couches de FePt irradiées à différentes températures. (l'échelle en phase des niveaux de gris est identique pour les 4 images). Les images sont réalisées en champ nul après application d'un champ perpendiculaire saturant l'échantillon. L'accrochage des parois magnétiques sur les micromacles selon $\langle 110 \rangle$ est visible. L'échantillon irradié à 300°C est mono-domaine car il présente une rémanence de 100%; les faibles contrastes qui apparaissent sont dus à la topographie de la surface.

Chapitre 6 : mise en ordre par irradiation

L'effet de l'irradiation à 300°C se traduit par une rémanence en champ nul de 100% qui est observée sur les cycles d'hystérésis (fig. 6.12) ainsi que sur les images MFM (fig. 6.13) où l'on n'imagine qu'un seul type de domaine magnétique sous champ nul.

On peut remarquer que les micromacules observées en AFM sur les échantillons de FePt couche par couche impliquent là encore un accrochage des parois magnétiques : ceci se traduit par des domaines alignés selon les directions $\langle 110 \rangle$ (cf. chapitre 2).

3. Conclusions sur l'irradiation

Contrairement à ce qui a été observé sur des échantillons réalisés par pulvérisation cathodique, nous montrons que l'irradiation n'est pas un moyen efficace pour induire la mise en ordre chimique sur des couches minces préparées par codépôt des deux éléments Fer et Palladium par Epitaxie par Jets Moléculaires. Cependant, nous montrons que des films minces préparés par dépôt couche par couche à température ambiante présentent une microstructure appropriée pour se mettre en ordre sous irradiation.

La différence entre ces deux types de couches réside dans la structure initiale des zones ordonnées dans ces échantillons : les codépôts donnent lieu à des germes où le paramètre d'ordre est proche de 1, séparés par des parois d'antiphase désordonnées (cf. chapitre 3), tandis que les dépôts couche par couche présentent un ordre local médiocre, mais sur de larges domaines. Si l'irradiation ne parvient pas à diminuer le volume occupé par les parois d'antiphase (en supprimant ou déplaçant ces parois d'antiphase), on comprend que le second cas (dépôts couche par couche) soit plus favorable : en améliorant l'ordre local sur de larges domaines, l'irradiation fait croître le paramètre d'ordre à longue distance S de façon marquée.

L'importance de la structure initiale des zones ordonnées apparaît aussi si l'on compare nos résultats sur des couches réalisées par EJM, avec ceux obtenus par Dafiné Ravelosona sur des couches obtenues par pulvérisation. En effet, l'irradiation de ces derniers films de FePt impliquait^[3] une augmentation de S : il est probable que la structure en grains de ces couches modifie les mécanismes de diffusion des atomes interstitiels et donc l'effet de l'irradiation. Par ailleurs, la structure initiale ne présente peut-être pas la même densité de parois d'antiphase que sur les couches déposées par EJM.

L'influence sur la mise en ordre de la température T lors de l'irradiation est primordiale : à température ambiante, la recombinaison des paires lacunes-interstitiels conduit à désordonner l'alliage. Par contre, lorsque T est accrue, la diffusion des lacunes est activée et la tendance à l'ordre se manifeste en favorisant les recombinaisons des paires lacunes-interstitiel qui améliorent S . Ainsi s'explique l'influence marquée de la température dans tous les cas étudiés.

On peut par ailleurs s'interroger sur le rapport entre paramètre d'ordre à longue distance, paramètre d'ordre à courte distance et propriétés magnétiques. L'irradiation des couches de FePt montre en effet peu d'évolution du paramètre S , alors que les propriétés magnétiques sont fortement modifiées, puisque la rémanence de la couche passe à 100%. Il semblerait donc que l'évolution des propriétés magnétiques soit plutôt reliée à l'amélioration de l'ordre à courte distance par irradiation.

L'accroissement de S implique une augmentation de l'ordre à courte distance, mais la réciproque n'est pas vraie. On peut en effet concevoir^[7] une amélioration de l'ordre à courte distance sans qu'il y ait une augmentation marquée de S . Par conséquent, S n'est un paramètre pertinent pour caractériser l'effet de l'irradiation que dans le cas d'une augmentation marquée de celui-ci. Une valeur stationnaire de S peut correspondre à une forte augmentation de l'anisotropie magnétique.

Chapitre 6 : mise en ordre par irradiation

Enfin l'interprétation des différences entre les résultats obtenus sur des échantillons réalisés par EJM et des échantillons réalisés par pulvérisation reste ouverte. Il serait nécessaire d'y consacrer des études ultérieures afin de comparer en détail les structures des deux types d'échantillons (EXAFS, MET,...).

Références :

- ^[1]J.Paulevé et D.Dautreppe, Comptes rendus,(1960), 250, p3804
- ^[2]J.Paulevé, D.Dautreppe et J. Laugier, Comptes rendus, (1962), 119, p455
- ^[3]D. Ravelosona, C. Chappert, V. Mathet and H. Bernas, Appl. Phys. Lett. (2000) 76, p236.
- ^[4]C. Chappert , H. Bernas, J. Ferré, V. Kotter, J-P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet, H. Launois, Science 280 (1998) 1919
- ^[5]T. Devolder, C. Chappert, V. Mathet, H. Bernas, Y. Chen, J.P. Jarnet, J. Ferre, J.Appl.Phys., (2000), vol 87, n°12, p8671
- ^[6]Katsuaki Sato, Eishi Takeda et al, J.A.P, (1999), vol 86, n° 9, p4985
- ^[7]V. Gehanno, Thèse-Institut National Polytechnique de Grenoble (1996)
- ^[8]T. Devolder, thèse de l'Université Paris-Sud, (2000)
- ^[9]Y. Gros et J. Paulevé, Le journal de Physique, (1970) , Tome 31, p459
- ^[10]D. Ravelosona, T. Devolder, H. Bernas, C. Chappert, V. Mathet, D. Halley ,Y. Samson, B. Gilles, A. Marty, 44th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, San Jose (USA), (2001), Journal of Applied Physics
- ^[11]M. Dynna, A. Marty, B. Gilles, G. Patrat, Acta Mater (1997), 45, 1, , p257.
- ^[12]D. Ravelosona, T. Devolder, H. Bernas, C. Chappert, V. Mathet, D. Halley ,Y. Samson, B. Gilles, A. Marty, 44th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, San Jose (USA), (2001), Journal of Applied Physics
- ^[13]R. Arenal de la Concha, Mémoire de Stage (CEA Grenoble/DRFMC/SP2M/SGX).
- ^[14]V. Gehanno et coll., J.A.P, (1998), vol 84, n°4, p 2316.
- ^[15]J. Ferré et coll. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 198-199 (1999) 191
- ^[16]T. Devolder, C. Chappert, Y. Chen, E. Cambril, H. Bernas, J.P. Jamet, et J. Ferré, Applied Physics Letters 74 (1999) 3383
- ^[17]B.D. Terris, D. Weller, L. Folks, J.E.E. Baglin, A.J. Kellock, H. Rothuizen et P. Vettiger, Journal of Applied Physics 87 (2000) 7004
- ^[18]D. Weller, A. Moser, L. Folks, M.E. Best, W. Lee, M/F. Toney, J.E. Thiele, M. F. Doerner, IEEE Transactions on Magnetics 36 (2000) 10
- ^[19]D. Weller, A. Moser, IEEE Transactions on Magnetics 35 (1999) 4423
- ^[20]J. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, dans : The stopping of ions in Matter. New York : Pergamon, 1985.

Conclusion générale

Conclusion générale

Résultats

Rappelons la motivation initiale de cette étude : d'une part comprendre les mécanismes de relaxation des contraintes épitaxiales et leur conséquences sur la structure et le magnétisme des couches minces d'alliages FePd, d'autre part analyser les phénomènes de mise en ordre conditionnant l'anisotropie magnétique de ces films.

L'étude des différents modes de relaxation de la contrainte épitaxiale du FePd a été menée au moyen de la microscopie électronique et des techniques de champ proche. Diverses conditions de croissance des couches d'alliage ont été explorées : sur MgO ou sur couche tampon de Palladium, et à des températures de croissance variant entre 25°C et 350°C.

L'analyse d'images de microscopie électronique nous a permis de caractériser les réseaux de dislocations qui assurent la relaxation de l'alliage déposé directement sur MgO : ce sont des dislocations parfaites $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ avec un vecteur de Burgers dans le plan de la couche pour les alliages ordonnés, et avec un vecteur de Burgers ayant une composante perpendiculaire au plan de la couche pour les alliages désordonnés.

Dans le cas de films désordonnés, nous avons par ailleurs expliqué la croissance de grains ne présentant pas la relation d'épitaxie cube-sur-cube sur le substrat de MgO.

L'étude des films réalisés sur couche tampon de Palladium s'est appuyée sur la microscopie électronique ainsi que sur les techniques de champ proche. Une analyse quantitative d'images STM a ainsi permis de quantifier le rôle joué par les micromacles qui apparaissent dans les alliages ordonnés déposés sur Palladium : le micromaclage est le mécanisme de relaxation prépondérant dans ces alliages ordonnés déposés sur couche tampon. Cette analyse a aussi mis en évidence une dépendance originale de la relaxation avec l'épaisseur du film d'alliage.

L'apparition de deux modes de relaxation différents en fonction de l'ordre chimique de l'alliage a été analysée ; une explication a pu être proposée. En effet, l'explication du micromaclage qui apparaît dans de telles couches réside dans l'énergie de propagation des dislocations parfaites $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$. Celles-ci sont présentes dans la couche d'alliage, émergeant de la couche tampon. Ce sont ces dislocations qui assurent la relaxation des couches désordonnées. Cependant, dans une structure ordonnée $L1_0$, leur glissement s'accompagne de la création d'une paroi d'antiphase, coûteuse en énergie. Ces dislocations se retrouvent donc comme bloquées. Ce sont alors des dislocations partielles $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$ qui assurent la relaxation, formant les micromacles observées. La relaxation via des micromacles s'avère plus lente que la relaxation via des dislocations parfaites : une explication a été apportée par un calcul d'énergie élastique qui montre l'importance de la répulsion entre cœurs de dislocations au sein des micromacles.

Les défauts dus à la relaxation impliquent deux conséquences majeures sur les propriétés des couches de FePd :

- Les dislocations parfaites qui relaxent la contrainte épitaxiale dans des alliages peu ordonnés déposés sur couche tampon créent une forte densité de parois d'antiphase qui perturbent la mise en ordre de l'alliage.
- Les micromacles constituent des sites d'ancrage des parois magnétiques et modifient donc fortement la coercivité des films étudiés.

Quant à l'établissement de la structure $L1_0$, il se produit en surface, lors de la croissance, par un mécanisme de 'montée' des atomes de Palladium sur ceux de Fer, ce qui implique une croissance par bicouches atomiques. Ainsi s'explique la sélection d'un seul des trois variants possibles dans la structure $L1_0$. L'étude de la morphologie de surface montre la présence de marches de surfaces monoatomiques et biatomiques qui traduisent, soit l'émergence de parois d'antiphase, soit la présence de marches doubles respectant la structure ordonnée $L1_0$. Ce processus activé devient efficace à partir de 280°C environ ce qui permet alors l'établissement d'un paramètre d'ordre proche de 1.

L'étude de la structure de la phase $L1_0$ dans les couches d'alliage a été réalisée grâce à la microscopie électronique, la diffraction de rayons x et la spectroscopie Mössbauer. L'observation des alliages déposés à une température plus faible que 300°C montre des germes bien ordonnés dans une matrice désordonnée. Ces germes présentent une taille caractéristique dont nous avons suivi l'évolution en fonction de la température de croissance. Cette taille est directement reliée à la distance moyenne entre parois d'antiphase. Il apparaît en effet que la densité de parois d'antiphase est élevée dans les alliages déposés à moins de 300°C. Leur origine proviendrait de la forte densité de dislocations parfaites $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ dues au mode de relaxation. Il faut attendre un changement du mode de relaxation à partir de 300°C (micromaclage) pour voir disparaître ces parois d'antiphase et ainsi obtenir un paramètre d'ordre élevé.

L'étude de la relaxation des contraintes épitaxiales et de la mise en ordre de l'alliage devaient donc être menées en parallèle, compte tenu de l'influence réciproque existant entre ces deux mécanismes.

Il semble en outre que la contrainte épitaxiale, qui favorise un des trois variants de la phase $L1_0$ ne soit pas déterminante dans l'établissement de l'ordre. Ce sont plutôt la brisure de symétrie impliquée par la surface et les mécanismes de diffusion en surface, ainsi que les défauts dus à la relaxation qui contrôlent la mise en ordre.

L'étude d'alliages recuits a souligné l'importance des mécanismes de diffusion de surface lors de la croissance dans l'établissement d'un ordre chimique uniaxial. Elle a en effet montré que l'on n'obtenait pas un ordre unidirectionnel par recuit après croissance. En outre, la mise en ordre est beaucoup plus lente lorsqu'il s'agit d'établir la structure $L1_0$ par diffusion dans le volume de la couche. Il ressort par ailleurs de ces observations que les contraintes résiduelles existant dans la couche épitaxiée avant recuit déterminent la proportion du volume occupé par chacun des variants de la structure $L1_0$: le paramètre de maille moyen n'est pas modifié pendant le recuit ; donc, du fait de la tétragonalisation de chacun des variants de la structure $L1_0$, leur proportion est fixée par le paramètre de maille avant recuit, c'est-à-dire par la relaxation atteinte par le film d'alliage avant recuit. Ceci explique que les trois variants de

la structure $L1_0$ soient présents et que le paramètre d'ordre associé au variant perpendiculaire à la couche plafonne à une valeur proche de 0.6.

Ceci conduit à la recherche d'autres méthodes pour obtenir la mise en ordre chimique après dépôt. Ainsi nous avons étudié la mise en ordre de couches de FePd et de FePt par irradiation avec des ions légers. Ceux-ci induisent la création de paires lacunes-interstitiels, qui peuvent diffuser dans l'alliage ; les recombinaisons qui se produisent sur le passage d'une lacune peuvent s'accompagner d'une augmentation locale de l'ordre. L'effet dépend fortement de la température lors de l'irradiation ainsi que de la structure initiale des germes ordonnés. Des échantillons codéposés à moins de 300°C, présentant des domaines bien ordonnés dans une matrice désordonnée, se trouvent désordonnés par l'irradiation à moins de 400°C. Par contre, l'irradiation d'échantillons réalisés couche par couche, présentant une structure plus homogène, se traduit par une augmentation marquée de l'anisotropie magnétique, même pour de basses températures d'irradiation. Cette différence de comportement provient d'une densité de parois d'antiphase moins grande dans ces couches, malgré un paramètre d'ordre initial plus faible. L'irradiation de ces derniers échantillons permet de redresser l'aimantation perpendiculairement à la couche (irradiation du FePd à 300°C), ou d'amener l'alliage à 100% de rémanence (irradiation du FePt à 300°C). L'évolution magnétique provient d'une amélioration de l'ordre à courte distance qui ne se traduit pas systématiquement par une augmentation du paramètre d'ordre à longue distance.

Perspectives

Différents points peuvent être évoqués, qui se situent dans la continuité du travail présenté ici :

- Une étude de la cinétique de formation des doubles marches lors de la croissance permettrait d'approfondir notre compréhension des mécanismes de mise en ordre. C'est notamment ce qui a été amorcé lors de mesures très récentes effectuées à l'ESRF : le but est d'observer la croissance des tous premiers plans atomiques de FePd par diffraction de surface. Il serait par ailleurs nécessaire de coupler ces mesures à des calculs de dynamique moléculaire afin de comprendre plus en détail les mécanismes de diffusion de surface et leur dépendance en température.
- L'application d'un champ magnétique, durant la croissance, dans le plan ou hors du plan de la couche, permettrait d'évaluer l'influence du magnétisme sur la structure de la couche d'alliage. Certes, l'étude des recuits sous champ n'a pas montré d'effet remarquable, mais il est possible que le comportement en cours de croissance soit différent. Il s'agirait en effet de modifier les mécanismes de diffusion de surface, non pas ceux de diffusion en volume.
- Les résultats présentés dans ce mémoire incluent la description précise de plusieurs types de défauts présents dans le cristal (micromacles, réseau de dislocations, zones ordonnées $L1_0$ selon x ou y). Ces travaux peuvent être prolongés par une étude approfondie de l'influence de ces défauts sur le magnétisme. C'est ce qui est entrepris dans le cadre de la thèse de Jean-Philippe Attané, qui s'intéresse notamment au blocage d'une paroi magnétique sur un défaut structural bien déterminé. Ceci peut être riche d'enseignements afin de comprendre la coercivité de ces alliages.

- On peut de même songer à organiser ces défauts, notamment les micromacles, de façon à obtenir une configuration périodique des domaines magnétiques. Ceci semble cependant peu aisé. On peut tout de même envisager de déposer un échantillon sur une surface vicinale dont la période des marches influencerait la nucléation des micromacles.
On peut également penser à tirer avantage des problèmes de mouillage lors des dépôts directs sur MgO : la croissance à 350°C d'une faible quantité de FePd, avant coalescence des îlots de mouillage, pourrait conduire à la formation de petits domaines organisés, d'aimantation perpendiculaire au plan de la couche.
- Il serait par ailleurs intéressant de mener une étude sur des couches minces de FePd présentant la structure biphasée L1₀-L1₂. La forme et la répartition des différents domaines, abondamment étudiées pour l'alliage CoPt massif^[1,2], pourraient donner lieu à une structuration quasi-périodique des grains d'aimantation perpendiculaire, et ainsi permettre de nombreuses études magnétiques.
- Enfin, les résultats encourageants concernant l'irradiation d'alliages déposés couche par couche doivent être utilisés dans le but de former des nanostructures magnétiques : l'irradiation sous des masques permettrait de créer des domaines d'aimantation perpendiculaire dans un film d'aimantation planaire ou des domaines rémanents dans un film de rémanence nulle.

^[1] Y. Le Bouar, A. Loiseau, A. Finel and F. Ducastelle, *Phys.Rev.B*, (2000), vol 61, n°5, p3317

^[2] Y. Le Bouar, *thèse de l'Ecole Polytechnique*. (1998)

Annexe 2

Méthode des phases

La méthode des phases, développée par Martin Hÿtch^[1,2] permet une analyse rapide dans l'espace réel des images obtenues par microscopie en haute résolution. Elle met en effet en évidence les écarts à la périodicité idéale du réseau cristallin et permet donc de repérer et d'identifier avec précision les défauts (dislocations, antiphases,...) ainsi que les variations de paramètre de maille et déplacements d'atomes sur toute une partie de l'image. L'idée initiale est d'exploiter l'information contenue dans la zone diffuse autour des pics de Bragg.

Une image de haute résolution est constituée par une somme de franges d'interférence. Ces franges correspondent aux taches de Bragg sélectionnées dans la transformée de Fourier. Si l'on note \vec{g} ces différents vecteurs de Bragg, on peut, dans l'hypothèse d'un cristal de périodicité parfaite, écrire l'intensité $I(\vec{r})$ comme une série de Fourier :

$$I(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} H_{\vec{g}} \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) \quad (1)$$

$H_{\vec{g}}$ étant alors la composante complexe de Fourier sur la périodicité \vec{g} . On définit $A_{\vec{g}}$ et $P_{\vec{g}}$ module et phase de $H_{\vec{g}}$. Cependant, d'une zone à l'autre d'une image réelle, la périodicité peut évoluer: les composantes $H_{\vec{g}}$ peuvent changer, il faut donc les définir localement. On décrit alors l'intensité en un point \vec{r} par:

$$I(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} H_{\vec{g}}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}), \quad (2)$$

où $H_{\vec{g}}(\vec{r})$ est la composante de Fourier selon \vec{g} , définie localement en \vec{r} .

La transformée de Fourier de $I(\vec{r})$ s'écrit alors :

$$\tilde{I}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} \sum_{\vec{k}'} (\tilde{H}_{\vec{g}}(\vec{k}') \cdot (\delta(\vec{g} - (\vec{k} - \vec{k}')))) = \sum_{\vec{g}} \tilde{H}_{\vec{g}}(\vec{k} - \vec{g}), \quad (3)$$

Idéalement, si l^[1,2]e cristal était parfait, $\tilde{H}_{\vec{g}}(\vec{k})$ serait une fonction de Dirac de \vec{k} . Mais dans le cas réel, elle peut être non nulle entre les positions de Bragg. Ceci revient à dire que les écarts à une périodicité parfaite se traduisent par une zone diffuse autour des pics de Bragg. En ne considérant que les valeurs de \vec{k} prises dans une zone de Brillouin centrée sur un vecteur de Bragg particulier \vec{g} , on a $\tilde{I}(\vec{k}) = \tilde{H}_{\vec{g}}(\vec{k} - \vec{g})$ (4)

^[1,2] M.J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas, Ultramicroscopy 74 (1998) 131-146
M.J. Hÿtch, Microsc. Microanal. Microstruct. 8 (1997) 41-57

Il est fréquent d'utiliser un simple filtrage de Bragg: si l'on place un masque dans l'espace réciproque afin de sélectionner les taches \vec{g} et $-\vec{g}$ et si l'on effectue la transformée de Fourier inverse on obtient une image dont l'intensité $B_{\vec{g}}$ est donnée par :

$$B_{\vec{g}}(\vec{r}) = H_{\vec{g}}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) + H_{-\vec{g}}(\vec{r}) \exp(-2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) \quad (5)$$

$$\text{or, } H_{-\vec{g}}(\vec{r}) = H_{\vec{g}}^*(\vec{r}), \text{ donc:}$$

$$B_{\vec{g}}(\vec{r}) = 2\text{Re}(H_{\vec{g}}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r})) \quad (6)$$

en écrivant $H_{\vec{g}}(\vec{r}) = A_{\vec{g}}(\vec{r}) \exp(iP_{\vec{g}}(\vec{r}))$, où $A_{\vec{g}}(\vec{r})$ et $P_{\vec{g}}(\vec{r})$ sont le module et la phase de $H_{\vec{g}}(\vec{r})$, on obtient:

$$B_{\vec{g}}(\vec{r}) = 2A_{\vec{g}}(\vec{r}) \cos(2\pi \vec{g} \cdot \vec{r} + P_{\vec{g}}(\vec{r})) \quad (7)$$

Cependant, le filtrage de Bragg ne fait que calculer $B_{\vec{g}}(\vec{r})$, et ne permet pas de remonter à l'amplitude $A_{\vec{g}}(\vec{r})$ et à la phase $P_{\vec{g}}(\vec{r})$. Dans la pratique, l'évaluation de la phase et de l'amplitude se fait en plaçant un masque gaussien circulaire sur une tache de Bragg dans la transformée de Fourier $\tilde{I}(\vec{k})$ de l'image : contrairement à un filtrage de type Bragg, on ne sélectionne que la tache \vec{g} , ce qui revient à ne garder qu'un terme dans l'équation (1). Ainsi, on calcule la transformée de Fourier inverse $H'_{\vec{g}}(\vec{r})$ qui est complexe:

$$H'_{\vec{g}}(\vec{r}) = H_{\vec{g}}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) = A_{\vec{g}}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r} + iP_{\vec{g}}(\vec{r})) \quad (8)$$

à partir de là, on obtient les expressions cherchées:

$$\begin{aligned} B_{\vec{g}}(\vec{r}) &= 2\text{Re}(H'_{\vec{g}}(\vec{r})) \\ A_{\vec{g}}(\vec{r}) &= \left\| H'_{\vec{g}}(\vec{r}) \right\| \\ P_{\vec{g}}(\vec{r}) &= \text{Arg}(H'_{\vec{g}}(\vec{r}) - 2\pi \vec{g} \cdot \vec{r}) \end{aligned}$$

Il est alors possible de créer des images dont l'intensité est donnée par $A_{\vec{g}}(\vec{r})$ (image en amplitude) ou par $P_{\vec{g}}(\vec{r})$ (image de phase).

Interprétation des images

▪ Image en amplitude :

L' amplitude peut s'interpréter comme la fonction enveloppe qui, multipliée par une fonction cosinus idéale, redonne l'intensité des franges expérimentales. En clair, elle correspond en chaque point à l'intensité de la périodicité \vec{g} , et apporte le même type d'informations qu'un champ sombre sur la tache \vec{g} . Il s'agit d'une valeur moyennée dans l'espace réel, sur une zone dont l'extension est déterminée par la taille du masque choisi dans l'espace réciproque. Plus le masque est grand (idéalement il occuperait toute une zone de Brillouin) plus la zone sur laquelle on moyenne est petite.

▪ Image de phase géométrique:

Dans le cas d'un cristal de périodicité parfaite , on peut écrire :

$$B_{\vec{g}}(\vec{r}) = 2A_{\vec{g}} \cos(2\pi\vec{g}.\vec{r} + P_{\vec{g}})$$

Si, par contre, il existe un champ de déplacement \vec{u} des atomes, le décalage des franges peut s'écrire, en supposant \vec{g} inchangé:

$$B_{\vec{g}}(\vec{r}) = 2A_{\vec{g}} \cos(2\pi\vec{g}.\vec{r} - 2\pi\vec{g}.\vec{u}) = 2A_{\vec{g}} \cos(2\pi\vec{g}.\vec{r} - 2\pi\vec{g}.\vec{u})$$

En confrontant cette équation à (7), on obtient: $P_{\vec{g}}(\vec{r}) = -2\pi\vec{g}.\vec{u}$.

La mesure de phase permet donc d'accéder à la mesure du champ de déplacement \vec{u} : en effectuant une image de phase selon deux vecteurs \vec{g}_1 et \vec{g}_2 non colinéaires on obtient les deux composantes du champ de déplacement dans le plan de l'image.

Si la valeur de \vec{g} varie d'un faible $\Delta\vec{g}$ en un point \vec{r} de l'image, par rapport à une zone de référence, on peut écrire:

$$B_{\vec{g}}(\vec{r}) = 2A_{\vec{g}} \cos(2\pi(\vec{g} + \Delta\vec{g}).\vec{r})$$

Cette fois-ci, en comparant cette équation à (7), on aboutit à:

$$P_{\vec{g}}(\vec{r}) = 2\pi\Delta\vec{g}.\vec{r}$$

Soit, en prenant le gradient de cette expression: $\vec{\nabla}P_{\vec{g}}(\vec{r}) = 2\pi\Delta\vec{g}$

En somme, dans une région où le paramètre de maille est légèrement différent de la référence, la phase présentera un gradient proportionnel à $\Delta\vec{g}$

Dans la pratique, ces analyses d'images sont réalisées grâce au logiciel Digital Micrograph et à un programme développé sur Semper.

Résumé

Nous étudions des films de FePd déposés par Epitaxie par Jets moléculaires sur MgO(001). La caractérisation des modes de relaxation de la contrainte épitaxiale a été menée pour différentes conditions de croissance. Une analyse quantitative d'images STM a permis d'expliquer un changement de mécanisme de relaxation dans les alliages ordonnés déposés sur Palladium. L'origine du micromaclage qui apparaît dans ces dernières couches réside dans un mécanisme de blocage des dislocations parfaites dans la structure ordonnée $L1_0$.

Par ailleurs la mise en ordre selon la structure $L1_0$, lors de codépôts à plus de 300°C, se produit en surface, pendant la croissance, par un mécanisme de montée des atomes de Palladium qui construisent l'ordre $L1_0$ en formant des bicouches Pd/Fe. Ainsi s'explique la sélection d'un seul variant de la structure $L1_0$. L'étude des alliages déposés à température plus faible que 300°C montre des germes bien ordonnés dans une matrice désordonnée. Une explication de cette structure repose sur la forte densité de parois d'antiphase dues au mécanisme de relaxation.

L'étude d'alliages initialement désordonnés puis recuits a souligné l'importance des mécanismes de diffusion lors de la croissance en montrant que l'on n'obtenait pas un ordre unidirectionnel par recuit. Il ressort par ailleurs de ces observations que les contraintes résiduelles dans la couche épitaxiée déterminent la proportion du volume occupé par chacun des variants de la structure $L1_0$.

Enfin, l'effet de l'irradiation par des ions légers dépend fortement de la température lors de l'irradiation ainsi que de la structure initiale des échantillons. L'irradiation d'échantillons réalisés couche par couche se traduit par une augmentation marquée de l'anisotropie magnétique. Ceci permet de redresser l'aimantation perpendiculairement à la couche pour le FePd et d'amener l'alliage à 100% de rémanence pour le FePt.

Abstract

The relaxation of strain in epitaxial FePd films, grown by MBE, has been studied thanks to RHEED, TEM and STM. The preferential relaxation by microtwins in well $L1_0$ -ordered films grown on Pd layers has been described through a quantitative use of STM images. This modification of the relaxation mechanism in ordered films is explained by the energy cost of $\frac{1}{2}\langle 101 \rangle$ perfect dislocations in the $L1_0$ structure.

This study outlined the role of the surface concerning the $L1_0$ ordering during growth: the ordering takes place at 300°C by a 'step-up' mechanism of Pd atoms at the surface, forming bi-atomic steps, and thus selecting one of the three possible variants of the ordered structure. The growth at temperatures lower than 300°C leads to the formation of well-ordered domains within a disordered film. This structure is explained by the high density of antiphase boundaries due to perfect dislocations taking on the relaxation of the epitaxial strain.

Post growth annealing of disordered layers yielded ordered films with the 3 possible variants of the $L1_0$ structure. The proportion of the volume of each variant is set by the residual strain in the layer before annealing.

The effect of irradiation by He^+ ions proved to be dependant on the temperature during irradiation and on the initial structure of ordered particles in the alloy. Irradiation at 300°C of layer-by-layer-grown films improves the magnetic anisotropy: initially in-plane magnetisation of FePd layers becomes perpendicular to the film, and FePt films become 100% remnant.

Mots clefs: Couches minces métalliques
Epitaxie par Jets Moléculaires
Contraintes épitaxiales
Alliage FePd

Diffraction de rayons X
Microscopie électronique
Microscopie champ proche
Irradiation d'alliages