



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnétorésistives

Julien Bran

► **To cite this version:**

Julien Bran. Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnétorésistives. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen, 2012. Français. NNT: . tel-00781148

HAL Id: tel-00781148

<https://theses.hal.science/tel-00781148v1>

Submitted on 25 Jan 2013

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.

UNIVERSITÉ DE ROUEN
U.F.R. des Sciences et Techniques

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Physique
Spécialité : Sciences des Matériaux

présentée par

Julien BRAN

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Elaboration et caractérisation de
nanostructures Cu-Co : corrélation avec les
propriétés magnétorésistives

soutenue le 11 décembre 2012 devant le jury composé de :

Philippe PAREIGE

Aziz DINIA

Alain PAUTRAT

Xavier PORTIER

Marco COÏSSON

Rodrigue LARDÉ

Malick JEAN

Jean-Marie

LE BRETON

Professeur des Universités, Rouen

Professeur des Universités, Strasbourg

Chargé de Recherche CNRS, Caen

Professeur des Universités, Caen

Chargé de Recherche, Torino

Maître de Conférences, Rouen

Maître de Conférences, Rouen

Professeur des Universités, Rouen

Président du Jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Encadrant

Encadrant

Directeur de Thèse



Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Groupe de Physique des Matériaux (GPM, UMR CNRS 6634) de l'Université de Rouen. Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur Didier Blavette de m'avoir accueilli au sein du laboratoire dont il était le directeur au début de cette thèse. Je remercie grandement le Professeur Aziz Dinia (rapporteur), Alain Pautrat (rapporteur), Marco Coïsson (examineur) et le Professeur Xavier Portier (examineur) d'avoir fait partie de mon jury de thèse ainsi que le Professeur Philippe Pareige, actuel directeur du GPM, d'en avoir accepté la présidence.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, le Professeur Jean-Marie Le Breton d'avoir encadré cette thèse au sein de son équipe de recherche sur les matériaux magnétiques pour applications (ERMMA). Je n'oublierais pas mes encadrants Malick Jean et Rodrigue Lardé pour leur soutien au quotidien. Ils m'ont permis d'être rapidement autonome autant dans la partie élaboration que dans la partie caractérisation d'échantillons que comporte cette thèse. Malick m'a beaucoup appris sur toute la partie chimie et électrochimie que contient cette thèse, tandis que Rodrigue m'a enseigné quasiment toutes les techniques présentes au sein du laboratoire. C'est donc grâce à la complémentarité de ces trois personnes que j'ai pu m'épanouir durant ma thèse. Ils ont su, au travers de toutes nos discussions et réunions, me donner un regain de motivation et d'enthousiasme dans les moments difficiles que j'ai pu traverser, notamment suite aux échecs successifs d'analyses de nanofils par Sonde Atomique Tomographique.

Je remercie particulièrement Xavier Sauvage pour toutes les analyses par Microscopie Electronique en Transmission que comporte cette thèse, Alain Pautrat (Crismat de Caen) pour les mesures de magnétorésistance et Charly Vaudolon pour la réalisation de la cellule électrochimique.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble des membres du GPM pour l'ambiance qui règne au sein du laboratoire, ambiance qui facilite l'intégration des doctorants. Je remercie Fabien Cuvilly, Emmanuel Cadet, Martin Brault, Gérald Da Costa, Alain Bostel et Jonathan Houard pour l'aide apportée à la manipulation et à la compréhension de toutes les techniques utilisées dans cette thèse. Je remercie aussi

Béatrice Foulon pour son aide à la préparation d'échantillons, Germain Martigny pour les impressions de documents, ainsi que tous les membres du service administratif (Claire, Christine, Agnès, Caroline) qui, malgré leur charge de travail en augmentation exponentielle, ont toujours 5 minutes à consacrer aux doctorants perdus dans la paperasse et enfin Marie-Ange Derue pour sa sympathie quotidienne et son aide lors des organisations de pots de soutenances permettant de soulager les doctorants qui sont tout particulièrement stressés lors de cette ultime journée.

Je vais maintenant m'attarder sur toute la bande de doctorants car, durant ces quatre années de thèse, nous avons formé une vraie équipe soudée et de vrais liens d'amitiés se sont formés. A Adeline (Doc Master), qui est et restera notre maman à tous grâce à tous ses succulents gâteaux et autres délicieuses soirées. A Emeric, Florent, Youssef et Arsène, les doctorants de l'ERMAMA, qui forment une équipe dans l'équipe, pour toutes les pauses café et toutes les discussions scientifiques et non scientifiques que nous avons eu. A Manuel (Dr Roussman-Müller), Thomas (Dr 3 atomes = 1 cluster) pour leur humour et toutes leurs blagues, plus ou moins racontables. A Viktor, qui m'a permis de découvrir son magnifique pays qu'est l'Ukraine, même si j'en suis revenu avec un poignet en moins. Je n'oublierais pas mon petit Lutin du Nord, Nicolas, et mon rayon de soleil indien, Megha, avec qui j'ai partagé tant de bons moments dans et en dehors de notre bureau. Et merci à tous les autres pour leur sympathie quotidienne : Constantin, Manon, Jonathan, Marilyne, Isabelle, Nooshin, Huiyuan, Sandip, Anouar, Abdel, Mukesh, Slava et Olena. Et un grand MERCI à mes amis de toujours, Ju, Charlyne, Dam, Ludo et Nini qui m'ont, malgré quelques moqueries, toujours soutenu. Je fais aussi une spéciale dédicace au premier nanofil que j'ai réussi à micro-manipuler et qui, à cause de ma maladresse, est tombé dans le couloir, tu nous auras bien fait rire.

Cette page de remerciements ne pourrait se conclure sans que je remercie vivement ma famille. Et plus particulièrement mes parents, qui m'ont permis d'aller au bout de ces dix années post-bac et d'obtenir ce grade de Docteur grâce à leur indéfectible soutien moral et financier.

Enfin, je remercie ma chère compagne, Lydie, pour sa patience, son soutien quotidien et son regard amusé, et malgré tout enthousiaste, à l'égard de mes travaux. Un grand merci pour m'avoir offert une magnifique petite fille et ainsi m'avoir fait passer le cap d'homme à père.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Généralités et état de l'art	5
I. La magnétorésistance géante	7
I.1. Définition	7
I.2. Principes de la magnétorésistance géante	7
II. Le système Cu-Co	12
II.1. Les éléments purs	12
II.2. Diagramme de phase et propriétés structurales	14
II.3. Alliage Cu-Co et solution solide	14
II.3.a. Diffraction de rayons X	15
II.3.b. Propriétés magnétiques	16
III. Alliages granulaires magnétorésistifs	17
III.1. Relation entre structure et propriétés magnétiques et magnétorésistives	17
III.1.a. La composition de l'alliage	18
III.1.b. Le traitement thermique	18
III.2. Poudres mécanobroyées $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$	19
III.2.a. Paramètre de maille en fonction du temps de broyage	19
III.2.b. Loi de Vegard et Cu-Co broyé	20
III.2.c. Magnétorésistance et Cu-Co mécanobroyés	22
III.3. Couches minces électrodéposées $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$	24
III.3.a. Solution solide et Cu-Co électrodéposé	24
III.3.b. Mesures magnétiques et Cu-Co électrodéposé	26
III.3.c. Magnétorésistance et Cu-Co électrodéposé	28
IV. Multicouches magnétorésistives	29
IV.1. Configurations CIP et CPP	30
IV.1.a. Historique	30
IV.1.b. Nanofils : structure idéale pour l'étude de la CPP-MR	33
IV.2. Influence de l'épaisseur des couches	33
IV.3. Mesures sur un fil unique	35
IV.3.a. Mesures magnétiques	35
IV.3.b. Mesures de magnétorésistance	36
 Bibliographie du chapitre I	40

Chapitre II : Techniques de caractérisation _____ **47**

I. Caractérisation micro et nano-structurale _____ **49**

I.1. Diffraction des rayons X	49
I.1.a. Principe	49
I.1.b. Traitement des diffractogrammes	51
I.2. Microscopie électronique à balayage et Tomographie 3D par faisceau d'ions focalisés (FIB-3D)	54
I.2.a. Microscopie électronique à balayage	55
I.2.b. Faisceau d'ions focalisés	57
I.2.c. Tomographie 3D par FIB	57
I.3. Sonde atomique tomographique	59
I.3.a. Principes	59
I.3.b. Préparations des échantillons pour analyse	61
I.3.c. Analyse et traitement de données (Spectrométrie de masse et reconstruction 3D)	65
I.3.d. Sonde laser	68
I.3.e. Effet de grandissement local	69
I.4. Microscopie électronique à transmission (MET)	70
I.4.a. Préparation des échantillons	71
I.4.b. Principes du microscope électronique à transmission	74
I.4.c. Mode conventionnel	75
I.4.d. Mode STEM HAADF	76

II. Mesures magnétiques et magnéto-résistives _____ **78**

II.1. Magnétomètre à SQUID	78
II.1.a. Principe	78
II.1.b. Courbes d'aimantation et cycles d'hystérésis	79
II.1.c. Courbes ZFC-FC	80
II.2. Mesures de magnéto-résistance	85

 **Bibliographie du chapitre II** _____ **88**

Chapitre III : Synthèse et étude de poudres mécanobroyées $Cu_{80}Co_{20}$ _____ **93**

I. Broyage mécanique à haute énergie _____ **95**

I.1. Principe	95
I.2. Le broyeur planétaire	97
I.3. Les paramètres de broyage	97
I.3.a. Les paramètres contrôlables	98
I.3.b. Paramètres difficilement contrôlables	98
I.3.c. Paramètres de broyage utilisés	99

II. Etude de la microstructure des poudres d'alliages granulaires $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$	100
II.1. Granulométrie et composition de la poudre en fonction du temps de broyage	100
II.2. Evolution des propriétés structurales durant le broyage	101
II.2.a. Diffraction des rayons X	101
II.2.b. Observations MEB et tomographie 3D par Focused Ion Beam	103
II.2.c. Analyses en Sonde Atomique Tomographique	106
II.3. Evolution des propriétés structurales après recuit	110
II.3.a. Diffraction des rayons X	110
II.3.b. Analyse en Sonde Atomique Tomographique	111
III. Propriétés magnétiques et magnétorésistives	113
III.1. Courbes d'aimantation en fonction de la température, ZFC/FC	113
III.2. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, M(H)	116
III.3. Propriétés magnétorésistives	120
Conclusion du chapitre III	122
 Bibliographie du chapitre III	124
Chapitre IV : Synthèse et étude de couches minces $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$	127
I. Elaboration de couches minces par électrodépôt	129
I.1. Principe de l'électrodépôt	129
I.1.a. Avantages de la technique d'électrodépôt	130
I.1.b. Inconvénients et limites de la technique d'électrodépôt	131
I.2. La cellule électrochimique	132
I.2.a. L'électrolyte	133
I.2.b. Les réactions aux électrodes	133
I.2.c. L'électrode de référence	134
I.3. Le potentiostat	134
I.4. Dépôt de couches minces $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$	135
I.4.a. Substrat	135
I.4.b. Bain électrolytique	135
I.4.c. Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale et paramètres de dépôt	136
I.5. Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée	137
II. Propriétés structurales des couches minces	139
II.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (MFA)	139
II.2. Diffraction des Rayons X	140
II.3. Microscopie électronique à transmission (MET)	142
II.4. Sonde Atomique Tomographique (SAT)	145
II.4.a. Sur substrat de plots de silicium	145
II.4.b. Sur substrat de Cu	147

III. Magnétisme et magnéto-résistance	150
III.1. Courbes d'aimantation en fonction de la température (ZFC/FC)	150
III.2. Cycles d'hystérésis	152
III.3. Courbes de Magnéto-résistance	153
Conclusion du chapitre IV	155
 Bibliographie du chapitre IV	157
Chapitre V : Synthèse et études de nanofils Cu-Co	161
I. Elaboration de nanofils par électrodépôt	163
I.1. Membranes nanoporeuses d'alumine	163
I.2. Dépôt au sein d'une membrane nanoporeuse	164
II. Nanofil d'alliage Cu₈₀Co₂₀	167
II.1. Paramètres de dépôt de nanofils Cu ₈₀ Co ₂₀	167
II.2. Caractérisation structurale des nanofils d'alliage Cu ₈₀ Co ₂₀	167
II.2.a. Microscopie électronique à balayage	167
II.2.b. Diffraction des rayons X	168
II.2.c. Sonde atomique tomographique LAWATAP	170
II.3. Caractérisations magnétique et magnéto-résistive des nanofils d'alliage Cu ₈₀ Co ₂₀	172
II.3.a. Courbes ZFC/FC	172
II.3.b. Cycles d'hystérésis	173
II.3.c. Mesures de magnéto-résistance	174
Conclusion sur les nanofils d'alliage Cu₈₀Co₂₀	176
III. Nanofils multicouches Cu/Co	177
III.1. Paramètres de dépôt de nanofils multicouches Cu/Co	177
III.2. Caractérisation structurale des nanofils multicouches Cu/Co	178
III.2.a. Diffraction des rayons X	178
III.2.b. Microscopie électronique à transmission	180
III.2.c. Sonde atomique tomographique LAWATAP	185
III.3. Caractérisation magnétique et magnéto-résistive des nanofils multicouches Cu/Co	187
III.3.a. Cycles d'hystérésis	187
III.3.b. Mesures de Magnéto-résistance	190
Conclusion sur les nanofils multicouches Cu/Co	192
 Bibliographie du chapitre V	193
Conclusion générale & perspectives	197
Liste de publications	201

Introduction

La magnétoresistance géante (MRG) se manifeste sous la forme d'une chute de la résistivité d'un matériau lorsque celui-ci est en présence d'un champ magnétique. Celle-ci a été découverte dans des multicouches Fe/Cr en 1988 simultanément par l'équipe du Pr Albert Fert de l'Université de Paris Sud Orsay, et par celle du Pr Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich en Allemagne. L'origine de cette réduction de la résistivité est la diffusion dépendante du spin des électrons aux interfaces entre un milieu magnétique et un milieu non magnétique. Ce phénomène est donc présent dans des empilements multicouches constitués de couches magnétiques séparées par des couches conductrices et non magnétiques. En 1992, Xiao et Berkowitz ont également mis en évidence cet effet dans des alliages granulaires Cu-Co. Ces alliages sont constitués d'une matrice de cuivre, conductrice et non magnétique, dans laquelle sont dispersés des précipités magnétiques de cobalt de taille nanométrique. Ces travaux de recherche ont marqué les débuts de l'électronique de spin ou plus communément spintronique.

La magnétoresistance géante présente dans ces systèmes multicouches a permis, depuis sa découverte, la réalisation de capteurs de champ magnétique très sensibles. Les structures appelées vannes de spin ont ainsi été développées et intégrées dans les têtes de lectures des disques durs. C'est principalement grâce à cette dernière utilisation, révolutionnant le stockage de données informatiques, qu'Albert Fert et Peter Grünberg se sont vus récompensés du prix Nobel de Physique en 2007. Les études menées sur les alliages granulaires n'ont pas débouché pour le moment sur des applications industrielles. Néanmoins, elles ont permis de mettre en évidence et d'étudier des comportements magnétiques particuliers tels que le superparamagnétisme, le superferromagnétisme et le comportement type verre de spins. De plus, l'étude des alliages granulaires reste intéressante non seulement du point de vue fondamental mais aussi pour le développement de capteurs de champ magnétique à bas coût.

Les propriétés magnétiques et magnétoresistives que présentent ces empilements multicouches et ces alliages granulaires sont intimement corrélées avec les propriétés structurales des matériaux (densité, taille et composition des précipités...). L'effet de magnétoresistance géante n'apparaît que lorsque le matériau présente une structure nanométrique. Ces matériaux nanostructurés nécessitent donc d'être caractérisés autant du

point de vue micrométrique que nanométrique. C'est pourquoi, ces dernières années, des techniques de caractérisation fine, telles que la sonde atomique tomographique (SAT) ou la microscopie électronique à transmission (MET), ont été développées et permettent maintenant des analyses jusqu'à l'échelle atomique.

Les techniques d'élaboration généralement utilisées (dépôt sous ultravide) pour la réalisation de telles structures sont souvent très onéreuses. C'est pourquoi, nous avons utilisé pour notre étude, les techniques de broyage mécanique à haute énergie et d'électrodépôt, qui si elles ne permettent pas d'atteindre des propriétés aussi élevées que celles des matériaux élaborés par dépôt sous vide, présentent l'avantage d'être peu coûteuses et facilement utilisables à une échelle industrielle.

L'objectif de cette thèse est l'étude de l'influence de la nanostructuration du système Cu-Co sur ses propriétés magnétiques et magnétorésistives. Dans un premier temps, l'alliage granulaire $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ a été réalisé sous différentes formes : poudres, couches minces et nanofils. Les poudres d'alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ ont été réalisées par broyage mécanique et les couches minces et nanofils par électrodépôt. Cela a permis de caractériser, d'une part, l'influence de la forme de l'échantillon et, d'autre part, l'influence de la technique d'élaboration, sur la nanostructure et les propriétés magnétiques et magnétorésistives des échantillons.

Dans le cas de l'alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ élaboré par broyage mécanique, l'évolution de la microstructure et des propriétés magnétiques en fonction du temps de broyage a été étudiée. Par la suite, l'influence d'un recuit sur la poudre broyée 20h a été étudiée jusqu'à l'échelle nanométrique.

Ensuite, le même alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ réalisé par électrodépôt, sous la forme d'une couche mince ainsi que sous forme de nanofils, a été étudié. L'influence d'un recuit a été également étudiée. Les analyses par microscopie électronique à transmission et par sonde atomique tomographique de tels alliages ont permis de conclure sur l'obtention de solutions solides Cu-Co.

Dans un second temps, des nanofils multicouches Cu/Co ont également été réalisés par électrodépôt. Leurs propriétés structurales, magnétiques et magnétorésistives ont été caractérisées et comparées aux propriétés des nanofils d'alliages $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$.

Par souci de clarté les résultats obtenus sur les différents échantillons élaborés sont présentés indépendamment les uns des autres au sein de différents chapitres. L'ensemble est discuté dans la conclusion générale.

Ce manuscrit s'articulera donc autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre rappelle des généralités sur l'effet de magnéto-résistance géante et présente un bref état de l'art de ce domaine. Dans le second chapitre, les techniques de caractérisation utilisées ainsi que les protocoles de préparation d'échantillons mis en place durant la thèse sont expliqués. Les chapitres 3, 4 et 5 portent respectivement sur les études des poudres mécanobroyées, des couches minces et des nanofils.

Chaque chapitre expérimental est ponctué d'une conclusion sur l'étude menée. Le manuscrit se termine par une conclusion générale dans laquelle l'ensemble des résultats est discuté ainsi que les perspectives de ces études.

Chapitre I : Généralités et état de l'art

Ce chapitre est consacré à la description des effets magnétorésistifs et en particulier à l'effet de magnétorésistance géante découverte en 1988 par l'équipe d'Albert Fert [Baibich 88] et par celle de Peter Grünberg.

Ce chapitre est découpé en quatre parties.

La première partie est consacrée à l'explication de l'effet de magnétorésistance géante.

La seconde a permis d'introduire les caractéristiques des éléments cuivre et cobalt utilisés durant les différentes études.

La magnétorésistance géante présente dans les structures granulaires est détaillée dans la troisième partie, que ce soit pour les poudres mécanobroyées ou pour les alliages électrodéposés.

Dans la dernière partie, la magnétorésistance présente dans les structures multicouches est introduite ainsi que l'importance de l'étude de nanofils pour la caractérisation de la magnétorésistance géante lorsque le courant est appliqué perpendiculairement au plan des couches. Enfin, les premiers résultats obtenus sur un unique nanofil sont détaillés en toute fin de chapitre.

I. La magnétorésistance géante

I.1. Définition

La magnétorésistance est la variation de la résistance d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique. Celui-ci peut agir directement sur les électrons de conduction ou indirectement en affectant l'aimantation, la résistance dépendant alors de l'état magnétique du système. Dans les métaux ferromagnétiques massifs, on distingue la magnétorésistance normale des métaux qui est la conséquence directe de l'effet du champ magnétique sur la résistivité, et l'AMR (*Anisotropic MagnetoResistance*) qui résulte de la variation de la résistance avec l'angle entre le courant et l'aimantation du matériau. Une nouvelle forme de magnétorésistance, la Magnétorésistance Géante (MRG en français et GMR en anglais pour *Giant MagnetoResistance*) a été découverte en 1988 par l'équipe du Pr. Fert au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay sur des multicouches Fe/Cr [Baibich 88]. Cette magnétorésistance a été qualifiée de géante car la réduction de la résistivité est importante, à hauteur de 45% pour un système multicouches (Fe 30 Å/Cr 9 Å)₆₀.

I.2. Principes de la magnétorésistance géante

Les principes de la magnétorésistance géante ont été expliqués avant même que des structures multicouches nanométriques présentant cette propriété ne puissent technologiquement être mises au point. C'est pourquoi ce paragraphe se limitera à l'explication minimale permettant la compréhension du reste du manuscrit.

L'origine de la MRG provient d'une diffusion des électrons différente suivant l'orientation des spins de ceux-ci. Il faut rappeler que, dans le cas du modèle de Mott, le courant est porté par deux canaux d'électrons indépendants : le canal d'électrons de spin up (\uparrow) et le canal d'électrons de spin down (\downarrow). Les électrons de conduction de la couche non magnétique vont diffuser vers la bande de conduction de la couche magnétique. Dans le cas des éléments Cr, Cu et Ag, la bande $3d$ est pleine, alors que dans le cas des éléments magnétiques Fe, Ni et Co, la bande $3d$ n'est pas totalement pleine. Comme le montre le schéma de la Figure I-1, lorsqu'un électron $4s$ provenant de la couche non magnétique rencontre une couche magnétique, il peut diffuser de l'état $4s$ vers l'état $3d$. Les bandes $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$ étant décalées dans les métaux de transition, les probabilités de diffusion vers un état $3d$ sont différentes selon l'orientation du spin électronique et de l'aimantation locale. Ainsi, les

deux canaux d'électrons, $4s\uparrow$ et $4s\downarrow$ ne subissent pas le même nombre d'évènements de diffusion dans la couche magnétique. Les électrons $4s$ ayant leur spin parallèle à la direction d'aimantation ne pourront pas diffuser vers la couche $3d$ alors que les électrons ayant leur spin anti-parallèle à la direction d'aimantation le pourront. Or, les électrons des bandes $3d$ étant plus localisés, leur participation à la conduction électrique sera moins importante. Si l'on choisit arbitrairement le sens de l'aimantation parallèle à l'orientation des électrons $4s\uparrow$, une diffusion des électrons $4s\uparrow$ de la couche non magnétique dans la bande de conduction $4s\uparrow$ de la couche magnétique sera observée ainsi qu'une diffusion des électrons $4s\downarrow$ vers la bande de conduction $3d\downarrow$ de la couche magnétique. Ainsi $\rho\downarrow$ sera supérieure à $\rho\uparrow$, $\rho\downarrow$ et $\rho\uparrow$ étant respectivement les résistivités associées aux canaux down (\downarrow) et up (\uparrow).

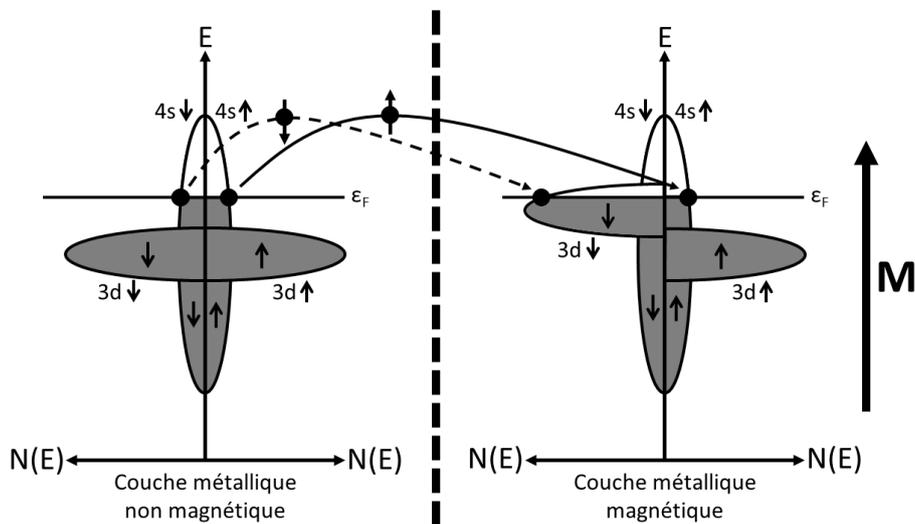


Figure I-1 : Mécanisme de diffusion des électrons de conduction dans une bicouche composée d'une couche métallique non magnétique et d'une couche magnétique.

La Figure I-2 représente plus simplement ce phénomène de transport des électrons dans des multicouches en configurations parallèle et anti-parallèle. La direction d'aimantation des couches est indiquée par des flèches blanches. Les lignes noires sont les trajectoires individuelles d'électrons aux travers des couches. Un schéma électrique est représenté à coté de chaque configuration. Le libre parcours moyen des électrons est supposé beaucoup plus grand que l'épaisseur des couches.

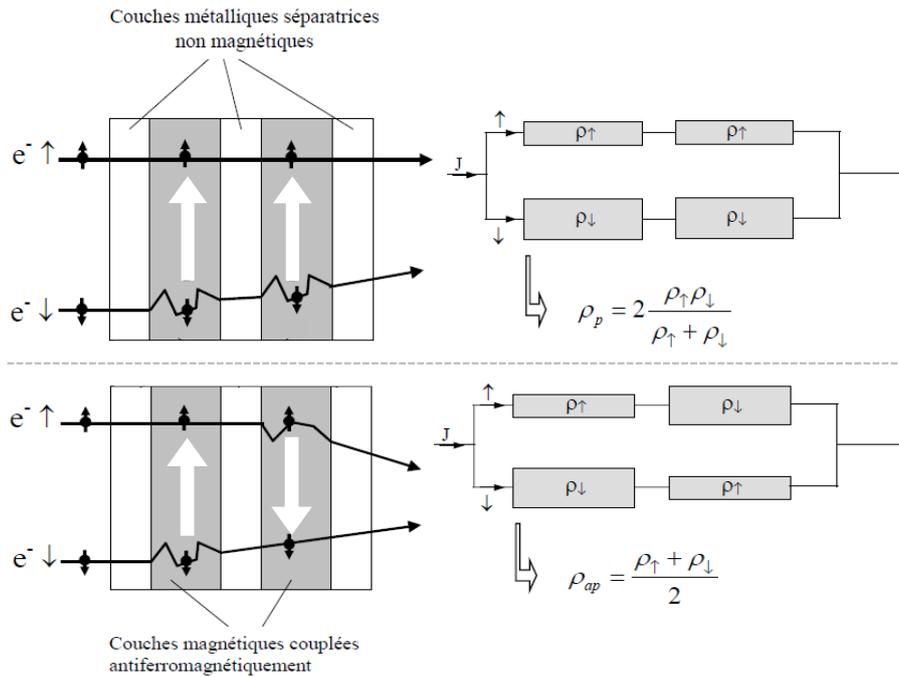


Figure I-2 : Mécanisme de conduction dans une structure multicouche périodique, et circuit équivalent en configurations magnétiques parallèle et anti-parallèle [Lardé 05].

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, les électrons dont le spin est dans le même sens que l'aimantation des couches magnétiques subissent moins de diffusion, leur résistance va donc être représentée par une résistance faible de valeur ρ_{\uparrow} , sur le schéma électrique. Tandis que la résistance des électrons dont le spin est dans le sens contraire à l'aimantation des couches magnétiques sera représentée par une résistance importante de valeur ρ_{\downarrow} .

Dans le cas où les couches magnétiques sont couplées parallèlement, les électrons de spin up sont peu diffusés. Un canal est donc favorisé par rapport à l'autre et la résistivité globale de la configuration parallèle notée ρ_p est la suivante :

$$\rho_p = 2 \frac{\rho_{\uparrow} \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$$

Dans le cas où les couches magnétiques sont couplées anti-parallèlement aucun canal n'est favorisé et la résistance globale de cette configuration, notée ρ_{ap} , est égale à :

$$\rho_{ap} = \frac{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}{2}$$

On remarque que : $\rho_p < \rho_{ap}$.

Les multicouches présentant des propriétés de MRG sont donc obtenues en déposant alternativement sur un substrat des couches ultraminces de métaux magnétiques (Fe, Co...) et non magnétiques (Cr, Cu, Ag...).

La Figure I-3 représente schématiquement la variation de la résistance en fonction du champ magnétique appliqué suivant les différentes configurations magnétiques des couches, ainsi que le cycle d'hystérésis correspondant. On peut ainsi remarquer qu'en l'absence de champ magnétique la résistance est élevée et la configuration des couches magnétiques est anti-parallèle. En effet, pour que l'effet de magnétorésistance soit important, il est nécessaire de définir l'épaisseur des couches non-magnétiques pour que le couplage des couches magnétiques soit antiparallèle lorsque qu'aucun champ magnétique n'est appliqué. Par la suite, lorsque le champ magnétique appliqué augmente, la résistance diminue pour atteindre une valeur de saturation notée R_P où la configuration des couches magnétiques est parallèle. On appellera R_P et R_{AP} respectivement la valeur de la résistance dans la configuration parallèle et anti-parallèle des couches magnétiques et H_S le champ de saturation, champ au-delà duquel la résistance de change pas car tous les moments sont alignés dans le sens du champ magnétique.

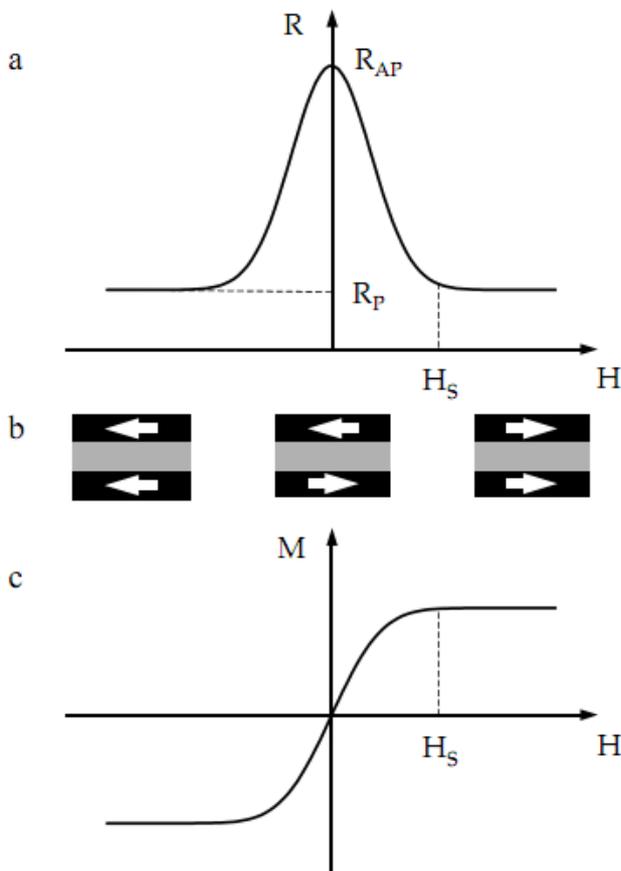


Figure I-3 : Représentation schématique de la Magnétorésistance Géante.

(a) Variation de la résistance de la multicouche magnétique en fonction du champ appliqué

(b) Configuration magnétique des couches magnétiques en fonction du champ appliqué (indiquée par les flèches)

(c) courbe d'aimantation de la multicouche [Tsymbol 01].

En 1992, la MRG a été observée dans des systèmes granulaires par Berkowitz et Xiao, simultanément [Berkowitz 92, Xiao 92]. Ces systèmes sont constitués de particules magnétiques dispersées dans une matrice non magnétique. Dans ces systèmes hétérogènes, la MRG est due au passage d'une configuration magnétique aléatoire des moments des particules à champ nul, à un alignement parallèle à haut champ (Figure I-4). Cette MRG peut atteindre jusqu'à 80% à 5 K dans le cas de particules de Co noyées dans une matrice d'argent [Chien 93].

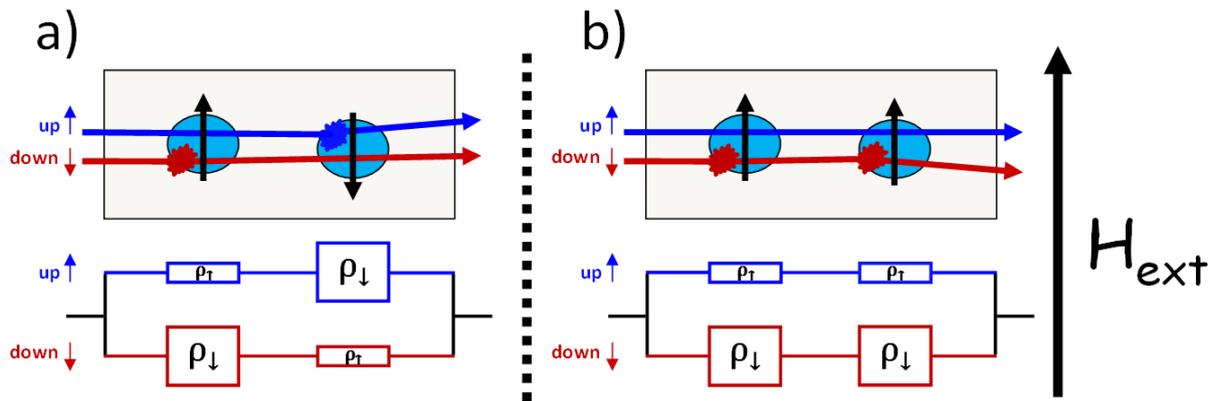


Figure I-4 : Représentation schématique du phénomène de transport des électrons dans des alliages granulaires en configurations parallèle (a) ou antiparallèle (b).

Les intérêts des matériaux granulaires sont leur facilité de préparation. Ils peuvent être préparés par trempe sur roue (melt spinning en anglais), par broyage mécanique, par pulvérisation, par évaporation ou par dépôt électrochimique. En modifiant les compositions des alliages et en jouant sur les paramètres des traitements thermiques, il est possible de modifier la concentration des particules, leur taille, ou leur densité et donc de faire évoluer leurs propriétés magnétorésistives.

Les études menées durant cette thèse ont porté sur les éléments cuivre et cobalt. Dans la partie suivante, les raisons du choix de ces éléments sont détaillées. Leurs caractéristiques individuelles (structure, masse, résistivité, comportement magnétique...) sont présentées ainsi que l'alliage qui peut être formé malgré leur forte immiscibilité présente sur le diagramme de phase.

II. Le système Cu-Co

Le système choisi tout au long de cette étude est le système cuivre-cobalt. Celui-ci est très utilisé pour les structures aux propriétés de magnétorésistance géante pour deux raisons :

- Ces éléments sont immiscibles à l'équilibre thermodynamique, ce qui permet de réaliser des alliages granulaires composés d'une matrice pure en cuivre et de précipités de cobalt purs.
- Il existe un faible écart paramétrique entre les paramètres des deux phases cubiques faces centrées des éléments. Ce faible écart entraîne une bonne cohérence du réseau entre deux couches successives d'une structure multicouches. Ceci limite les fautes d'empilements et les dislocations au niveau des interfaces. Ces défauts structuraux entraînent des événements de diffusion ne conservant pas l'orientation du spin des électrons, ce qui n'est pas favorable à l'obtention d'une valeur élevée de magnétorésistance géante. Ainsi, une bonne qualité d'interface entraîne la maximisation de la probabilité d'évènements de diffusion dépendant du spin au niveau des interfaces entre les régions magnétiques et non-magnétiques.

Cette partie rappelle les propriétés physiques et structurales, tout d'abord des différents éléments purs utilisés pour élaborer les échantillons, puis du système binaire Cu-Co.

II.1. Les éléments purs

Les caractéristiques structurales du cuivre et du cobalt sont rassemblées dans le Tableau I-1. Les abréviations cfc et hcp sont utilisées respectivement pour « cubique à faces centrées » et « hexagonal compact ». T_C est la température de Curie, μ_B est le magnéton de Bohr ($9,27.10^{-21}$ dans le système d'unités CGS ou $9,27.10^{-24}$ dans le système MKSA). On remarque que le cobalt cfc a un moment ferromagnétique plus élevé que le cobalt hcp [Berkowitz 92]. Les valeurs des moments ferromagnétiques données dans ce tableau sont valables pour les matériaux massifs. Dans le cas de nanoparticules de cobalt, le moment ferromagnétique par atome augmente lorsque la taille des particules devient inférieure à environ 2,5 nm. En effet, le moment ferromagnétique d'un atome situé en surface d'une particule magnétique est généralement plus élevé que dans le matériau massif, du fait de la coordinence plus faible, qui force les électrons à s'attarder plus longtemps sur ces atomes avant de sauter sur un site voisin. Lorsque les particules sont très petites, cet effet de surface

n'est plus négligeable, et le moment ferromagnétique moyen augmente. Dans le cas du cobalt, pour $D \leq 1$ nm, le moment ferromagnétique par atome est égal à $2,2 \mu_B$ [Wang 01].

Tableau I-1 : Données numériques du cuivre et du cobalt. Sources bibliographique [Wohlfarth 80, Chen 95, Feng 95].

	Cuivre	Cobalt	
Structure cristalline	cfc	α (cfc), $T > 410^\circ\text{C}$ β (hc), $T < 410^\circ\text{C}$	
Paramètre de maille	$a = 0,36148$ nm à 25°C	α : $a = 0,35446$ nm β : $a = 0,25071$ nm $c = 0,40695$ nm	
Masse atomique molaire à 20°C sous 1 bar	63,546 g/mol	58,9332 g/mol	
Masse volumique à 20°C sous 1 bar	8,96 g/cm ³	8,90 g/cm ³	
Température de fusion	1084°C	1495°C	
Résistivité électrique à 20°C sous un bar	1,63 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	6,24 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	
Comportement magnétique	diamagnétique	A $T_C = 1121^\circ\text{C}$, transition ferromagnétique/paramagnétique	
Moment magnétique	---	$\mu_{\text{ferro}} = 1,72 \mu_B$ (hcp) $\mu_{\text{ferro}} = 1,85 \mu_B$ (cfc) $\mu_{\text{para}} = 3,13 \mu_B$ ($T > T_C$)	
Coefficient d'anisotropie magnétocristalline	---	A basse température (5K)	A température ambiante
		$K = 6,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ (hcp) $K = 2,7 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ (cfc)	$K = 4,12 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ (hcp) $K = 3 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ (cfc)

II.2. Diagramme de phase et propriétés structurales

La Figure I-5 présente le diagramme de phase du système Cu-Co à l'équilibre thermodynamique. On constate qu'il présente une importante lacune de miscibilité. La solubilité du cobalt dans le cuivre est égale à 2,8%at à 900°C et inférieure à 0,1%at à 500°C. Celle du cuivre dans le cobalt est inférieure à 1%at à 500°C.

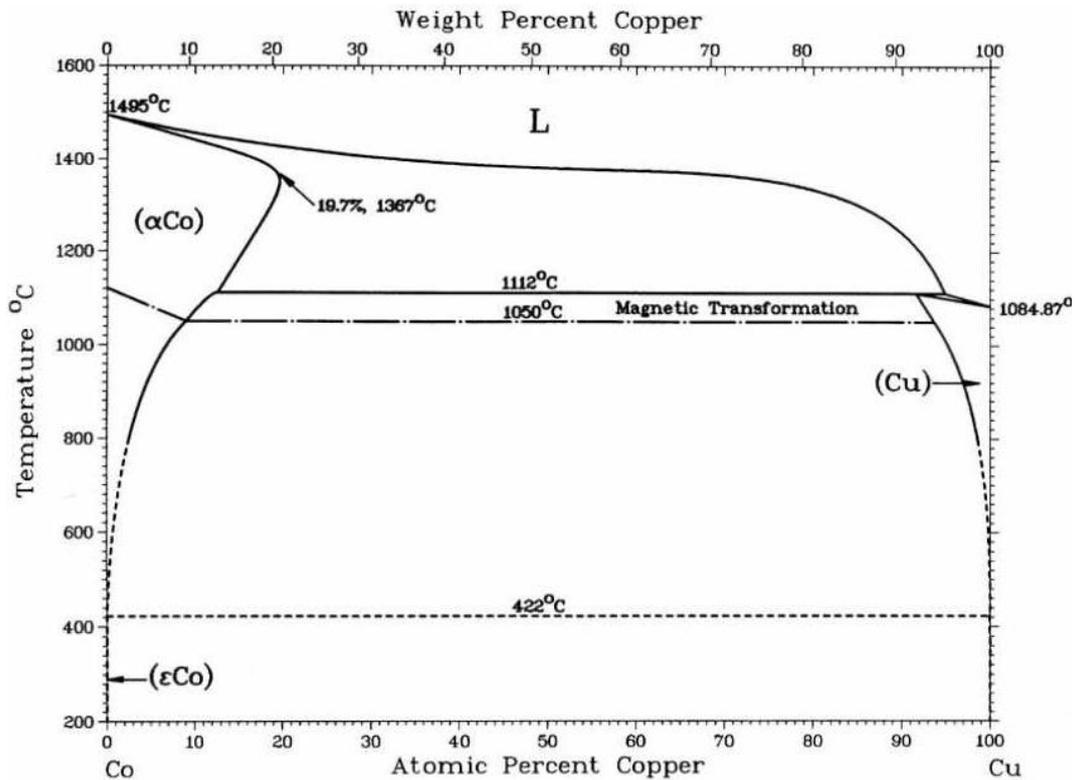


Figure I-5 : Diagramme de phase binaire Co-Cu à l'équilibre thermodynamique [Nishizawa 84].

II.3. Alliage Cu-Co et solution solide

Malgré l'existence de l'importante lacune de miscibilité, des solutions solides métastables Cu-Co ont pu être réalisées, dans de larges domaines de concentration, par pulvérisation d'après Childress *et al.* [Childress 91a]. Cette solution solide n'étant caractérisée qu'à partir de diffractogrammes X réalisés sur ces alliages à différentes compositions, la présence d'une telle solution solide est sujette à discussion. En effet, la présence d'amas magnétiques ne peut être exclue à partir de la diffraction des rayons X. Les techniques, permettant d'atteindre des échelles nanométriques, utilisées dans nos études ont permis de conclure sur la présence ou non de cette solution solide.

II.3.a. Diffraction de rayons X

La Figure I-6.a montre différents diffractogrammes réalisés pour différentes compositions d'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ élaborés par une technique de pulvérisation [Childress 91a]. Les alliages ainsi réalisés présentent, pour des concentrations en cobalt comprises entre 0 et 70%, une structure monophasée fcc. La coexistence des deux phases fcc et hcp est observée à partir de 80% de cobalt. L'évolution du paramètre de maille de la phase fcc (Figure I-6.b) montre une diminution linéaire avec l'augmentation de la teneur en Co (x). Cette diminution montre bien l'augmentation de l'insertion d'atomes de Co qui sont plus petits que les atomes de cuivre. Cette variation linéaire est prédite par la loi de Vegard. Ce point est développé dans le paragraphe III.2.b de ce chapitre et dans la partie diffraction de rayons X du chapitre II de ce manuscrit.

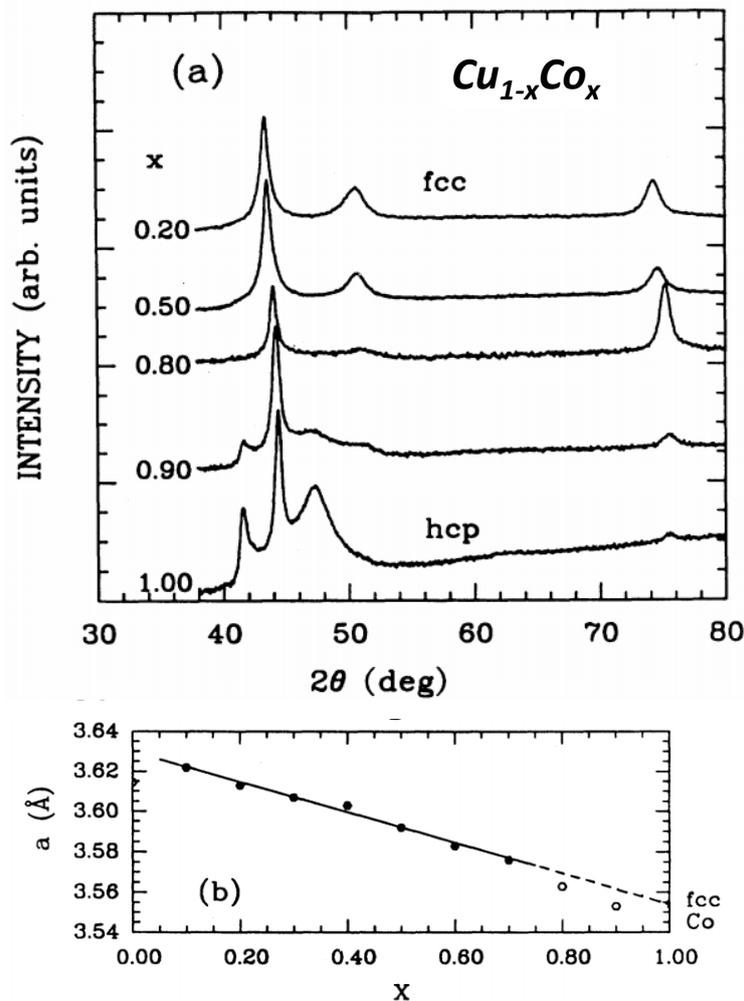


Figure I-6 : (a) Diffractogrammes X réalisés sur des alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ élaborés par une technique de pulvérisation. (b) Evolution du paramètre de maille de la phase fcc en fonction de x [Childress 91a].

II.3.b. Propriétés magnétiques

La Figure I-7 montre le diagramme de phases magnétiques de la solution solide $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ élaborée par pulvérisation [Childress 91a]. Un comportement ferromagnétique à partir d'une teneur en cobalt supérieure à 24% a été mis en évidence. Pour cette teneur le moment magnétique de chaque atome de cobalt a été déterminé à $0,85 \mu_B$ soit la moitié de la valeur du moment des atomes de cobalt au sein de la structure cfc. En dessous de cette teneur, pour laquelle l'aimantation ne sature pas, aucune information sur le moment des atomes de cobalt ne peut être déduite. La température de Curie augmente rapidement avec la concentration de cobalt : $T_C = 150 \text{ K}$ pour $x = 28\%$, et 400 K pour $x = 38\%$. De plus, à basse température ($T < 20 \text{ K}$), un comportement verre de spin a été observé dans un large domaine de concentration ($10 < x < 38\%$). La Figure I-8 représente l'aimantation à saturation des alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ en fonction de x , pour $x > 0,30$ (signal ferromagnétique), et l'aimantation à 5 T pour $x < 0,30$ (signal magnétique ne saturant pas). Le changement de pente observé au niveau de $x = 0,30$ est due à une rupture de l'ordre à longue distance. Ces figures vont, dans la suite du manuscrit, être utilisées comme éléments de comparaison pour nos échantillons.

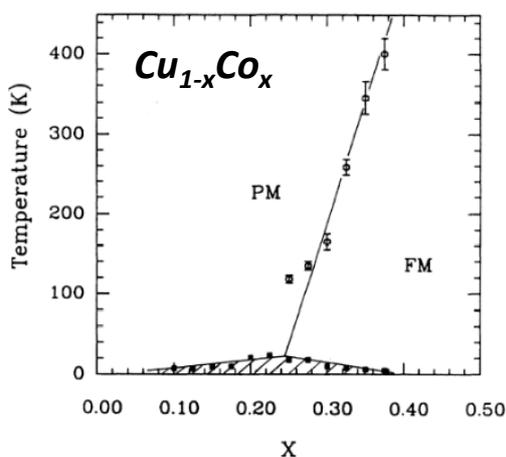


Figure I-7 : Diagramme de phase magnétique du système Cu-Co cfc montrant les phases paramagnétique (PM), ferromagnétique (FM) et verre de spins (surface hachurée) [Childress 91a].

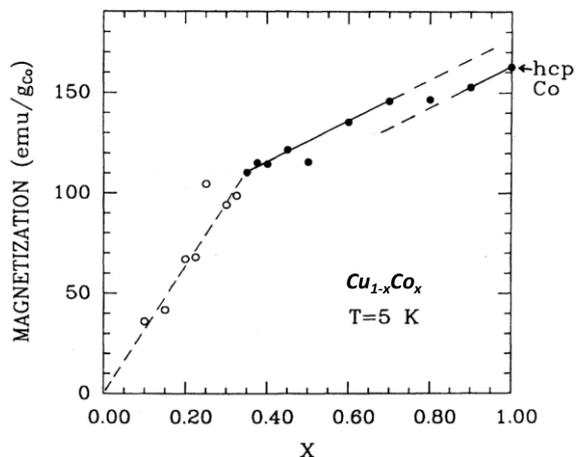


Figure I-8 : Cercles pleins, aimantation à saturation des alliages pulvérisés $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ en fonction de x . Cercles ouverts, aimantation sous un champ appliqué de 50 kG (5 T) [Childress 91a].

Il est important de noter que ces propriétés magnétiques semblent fortement dépendre de la méthode d'élaboration. C'est pourquoi ces valeurs pourront être remises en question suivant les techniques d'élaboration de nos échantillons (mécanobroyage ou électrodépôt).

La partie suivante est consacrée aux alliages granulaires magnétorésistifs. Dans un premier temps, la relation entre la structure et les propriétés magnétiques et magnétorésistives

est présentée. Par la suite, un bref état de l'art portant sur les alliages $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ réalisés à l'aide des techniques utilisées durant cette thèse (mécanobroyage et électrodépôt) est dressé.

III. Alliages granulaires magnéto-résistifs

III.1. Relation entre structure et propriétés magnétiques et magnéto-résistives

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie précédente, les alliages granulaires sont composés d'une matrice non magnétique dans laquelle sont dispersées des particules nanométriques magnétiques. Pour les synthétiser plusieurs techniques peu onéreuses existent comme la trempe sur roue, l'évaporation et le mécanobroyage. Ces techniques mènent, suivant les paramètres d'élaboration, à des solutions solides, c'est-à-dire, à une dilution totale des atomes magnétiques au sein de la matrice non magnétique. Par la suite, un recuit s'avère indispensable afin de séparer les deux phases, magnétique et non magnétique. Ce recuit est crucial puisque qu'il gouverne toutes les propriétés structurales, magnétiques et magnéto-résistives.

Afin d'obtenir les propriétés souhaitées, il est nécessaire de bien comprendre l'influence que joue la structure sur les propriétés magnétiques et magnéto-résistives. Pour cela, deux paramètres principaux sont à prendre en considération pour l'élaboration de ces alliages granulaires :

- La composition de l'alliage
- Le traitement thermique

III.1.a. La composition de l'alliage

Lors de l'élaboration d'un matériau granulaire, la composition en élément magnétique de l'alliage est fondamentale car elle permet de jouer sur le nombre de particules magnétiques et aussi sur les distances inter-particules.

Il faut garder à l'esprit qu'il est nécessaire d'avoir un grand nombre de particules magnétiques afin d'assurer un bon taux de diffusion. Il paraît donc fondamental d'introduire, lors de l'élaboration, une grande quantité d'élément magnétique. Cependant plus la densité de particules va augmenter, plus les distances inter-particules vont être réduites. La distance inter-particules va elle aussi jouer un rôle sur les propriétés magnétiques et magnétorésistives. Celle-ci devra être suffisamment faible pour permettre la diffusion des électrons de particule en particule, mais pas trop afin d'éviter les interactions magnétiques entre les particules, préjudiciables à l'obtention d'un effet magnétorésistif important. Voilà pourquoi, il existe un seuil au-delà duquel ajouter plus d'éléments magnétiques entraîne une dégradation des propriétés magnétiques et magnétorésistives. C'est pourquoi l'élément magnétique est introduit à hauteur de 20%at, comme pour le $\text{Ag}_{80}\text{Co}_{20}$ [Carey 92, Chien 93, Lorenz 96], le $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ [Drbohlav 96, Yermakov 96, Wanderka 01, Uhm 04] ou encore le $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$. Dans cette étude sur le cuivre-cobalt, nous nous intéresserons donc à l'alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$.

III.1.b. Le traitement thermique

Le second paramètre sur lequel peut agir l'expérimentateur est le traitement thermique.

La présence d'un (ou de plusieurs) traitement(s) thermique(s) est obligatoire car il influence la taille des particules magnétiques ainsi que la pureté de la matrice. En effet, lors de l'élaboration d'alliage granulaire, l'opérateur essaie d'obtenir, avant recuit, une solution solide où l'espèce magnétique est dispersée de manière homogène et uniforme au sein de la matrice. Ainsi, c'est lors du traitement thermique qu'apparaissent les particules magnétiques nanométriques. Lors de recuits thermiques, les espèces présentes diffusent et, dans le cas où l'on choisit deux espèces immiscibles, se séparent en deux phases pures. Plus le traitement thermique sera long plus la taille des particules sera grande.

La taille de ces particules doit être la plus grande possible afin d'avoir le plus de signal magnétique tout en restant suffisamment faible afin de rester dans le cas de particules monodomaines ferromagnétiques. Dans le cas de particules pures de Co-cfc, la taille critique au-delà de laquelle la particule n'est plus monodomaine est d'environ 50nm.

Le traitement thermique va jouer aussi sur la pureté des particules et de la matrice. En effet, il est nécessaire d'avoir des particules pures en élément magnétique afin d'obtenir le signal magnétique le plus fort possible et il est aussi nécessaire que la matrice soit exempte de toute impureté magnétique et de défauts qui pourraient augmenter la diffusion des électrons lors de leur passage.

L'influence de la structure de l'alliage sur les propriétés magnétiques et magnétorésistives est résumée dans le tableau de la Figure I-9 :

Paramètres expérimentaux liés à l'élaboration	Paramètres intrinsèques conditionnant la MRG	Optimisation des paramètres
Composition	Distance entre les particules	Suffisamment faible pour permettre la diffusion des électrons de particule en particule Pas trop faible, sinon interaction entre particules
	Nombre de particules	Suffisant pour assurer un bon taux de diffusion
Traitements thermiques	Taille des particules magnétiques	Suffisamment faible pour avoir des particules monodomaines ferromagnétiques Doit être comparable au libre parcours moyen des électrons
	Pureté de la matrice de Cu	Nécessaire pour réduire la diffusion due aux impuretés et aux défauts

Figure I-9 : Diagramme récapitulatif regroupant les paramètres déterminants pour l'effet de magnétorésistance géante dans les alliages granulaires [Lardé 05].

III.2. Poudres mécanobroyées $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$

III.2.a. Paramètre de maille en fonction du temps de broyage

Une étude portant sur la caractérisation par diffraction de neutrons d'un alliage $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ élaboré par broyage à haute énergie sous atmosphère inerte d'argon, en fonction du temps de broyage a été réalisé par Baricco *et al.* [Baricco 93]. Le résultat principal de cette étude est présenté sur la Figure I-10, montrant l'évolution du paramètre de maille de la phase de cuivre cfc en fonction du temps de broyage. Une forte diminution du paramètre de maille est observée durant les premières heures du broyage puis cette diminution semble atteindre un plateau proche d'un paramètre de maille intermédiaire entre ceux du cuivre cfc et du cobalt cfc.

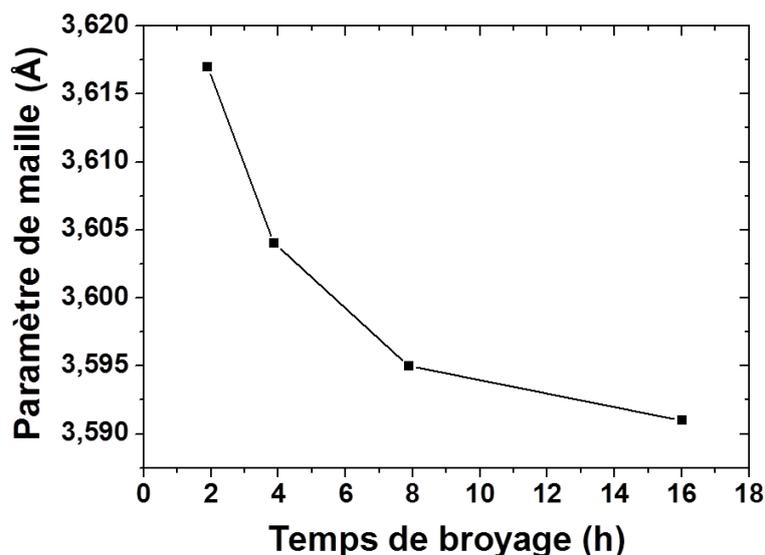


Figure I-10 : Paramètre de maille d'une poudre $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ en fonction du temps de broyage [Baricco 93].

III.2.b. Loi de Vegard et Cu-Co broyé

Les différentes études réalisées par diffraction de rayons X ont toutes montré la présence d'une unique phase cfc métastable, dont le paramètre de maille décroît lorsque la quantité de cobalt augmente (Figure I-11). On remarque que la variation du paramètre de maille est négative : le paramètre de maille de la phase cfc diminue. Cela est cohérent avec la substitution d'atomes de cuivre par des atomes de cobalt (plus petits). La loi de Vegard, correspond à une variation linéaire entre les paramètres de maille des phases pures, cuivre d'un côté et cobalt de l'autre. Elle est représentée sur la figure, par la droite discontinue. On remarque expérimentalement une déviation de la variation du paramètre de maille par rapport à cette loi. En effet, si l'on se place à un rapport de -0,3%, la loi de Vegard nous donne une composition de l'ordre de 16% tandis qu'en pratique, la teneur réelle en cobalt s'élève à 30%, soit près du double.

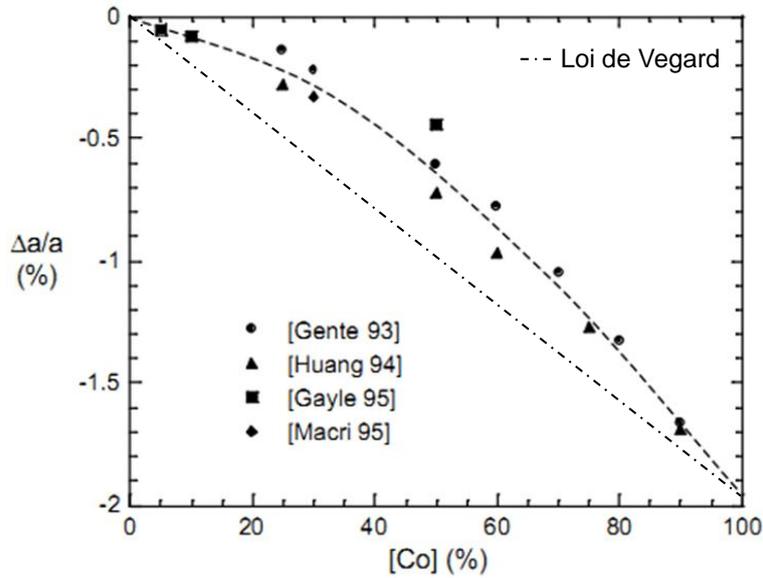


Figure I-11 : Evolution, en fonction de la concentration de cobalt, de la variation relative du paramètre de maille de l'état stationnaire (cfc) du système Cu-Co obtenu par broyage, par rapport à celui du cuivre pur. Les ronds, les triangles, les carrés et le losange représentent les points expérimentaux obtenus respectivement aux études menées par [Gente 93], [Huang 94], [Gayle 95] et [Macri 95]. La courbe tend vers -1,94%, valeur de variation relative du paramètre de maille du cobalt pur cfc par rapport à celui du cuivre pur.

Les observations réalisées par Mahon *et al.* [Mahon 96] sur le composé $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ ont montré une taille de domaines diffractant de 20 nm et un taux de déformation de 0,3%, ce qui est du même ordre de grandeur que les observations de HRTEM réalisées sur un composé $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$ par Huang *et al.* [Huang 97]. Les résultats ont montré que les grains sont constitués d'une solution sursaturée cfc de composition $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$ au sein de laquelle sont dispersées quelques grains de cobalt de structure hcp. Une faible proportion de cobalt n'est donc pas en solution dans le cuivre. Enfin, Gayle *et al.* ont étudié le composé $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ par diffraction de rayons X [Gayle 95]. Ils ont interprété l'élargissement à mi-hauteur des pics de Bragg obtenus comme une taille de grains apparente D_{app} , comprise entre 1/3 et 1/6 de la taille véritable D_{vraie} , du fait de la présence de fautes d'empilement. Toutefois, Gayle *et al.* ne précisent pas comment ils ont déterminé les différents paramètres nécessaires au calcul de la taille vraie. Pour $x=5\%$, $D_{app}^{(111)} = 49$ nm. Ils en déduisent alors que $D_{vrai}^{(111)} = 142$ nm. Lorsque la concentration en cobalt augmente ($x = 10$ et 50%), $D_{app}^{(111)}$ devient égale, respectivement, à 57 et 35 nm. D'après eux, la taille réelle $D_{vrai}^{(111)}$ vaut alors respectivement 306 et 211 nm. Ces tailles paraissent fortement surestimées par rapport aux tailles observées par Huang *et al.* [Huang 97].

La majeure partie des études portant sur l'alliage Cu-Co concluent sur la présence d'une solution solide à l'aide d'analyse par diffraction des rayons X. Or il a été montré que

l'on ne peut pas se limiter à cette technique pour déterminer si l'alliage obtenu est entièrement constitué d'une solution solide [Michaelsen 95]. En effet, les quelques observations MET et analyses en SAT [Ivchenko 00, Czubyko 02] réalisées sur de tels échantillons ont montré la présence de particules magnétiques de cobalt, tout comme le suggèrent les mesures magnétiques [Elkalkouli 97]. On pourra donc s'attendre, pour nos échantillons $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$, à obtenir, après un long temps de broyage, un matériau constitué en grande partie d'une matrice sursaturée en éléments magnétiques au sein de laquelle sont dispersées des particules nanométriques de cobalt. L'apport d'analyses par sonde atomique tomographique d'une telle structure se révèle primordiale pour la caractérisation nano-structurale des échantillons ainsi que pour la compréhension des propriétés magnétiques et magnéto-résistives.

III.2.c. Magnéto-résistance et Cu-Co mécanobroyés

L'intensité de la magnéto-résistance des poudres Cu-Co mécanobroyées est fortement dépendante de la microstructure de celle-ci. En effet, nous avons vu précédemment que celle-ci dépendait de la taille des particules magnétiques et de leur densité sur un alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$. Ueda *et al.* [Ueda 95] ont étudié la variation de la magnéto-résistance en fonction du temps de broyage, représentée en valeur absolue sur la Figure I-12.a. On remarquera qu'après 25h de broyage la magnéto-résistance est faible et vaut 0,3% à température ambiante. Après un recuit à 450°C, cette valeur augmente pour atteindre 5,7%, montrant ainsi la formation des nanoparticules magnétiques de cobalt nécessaires à l'obtention d'un effet de magnéto-résistance géante. Différentes températures de recuit ont été effectuées et ont montré (Figure I-12.b) que la température idéale est comprise entre 450 et 500°C. La valeur maximale de magnéto-résistance ainsi obtenue s'élève à 6,4% pour un échantillon broyé pendant 50h et recuit à 450°C pendant 3h sous 1,2 MA/m (15000 Oe).

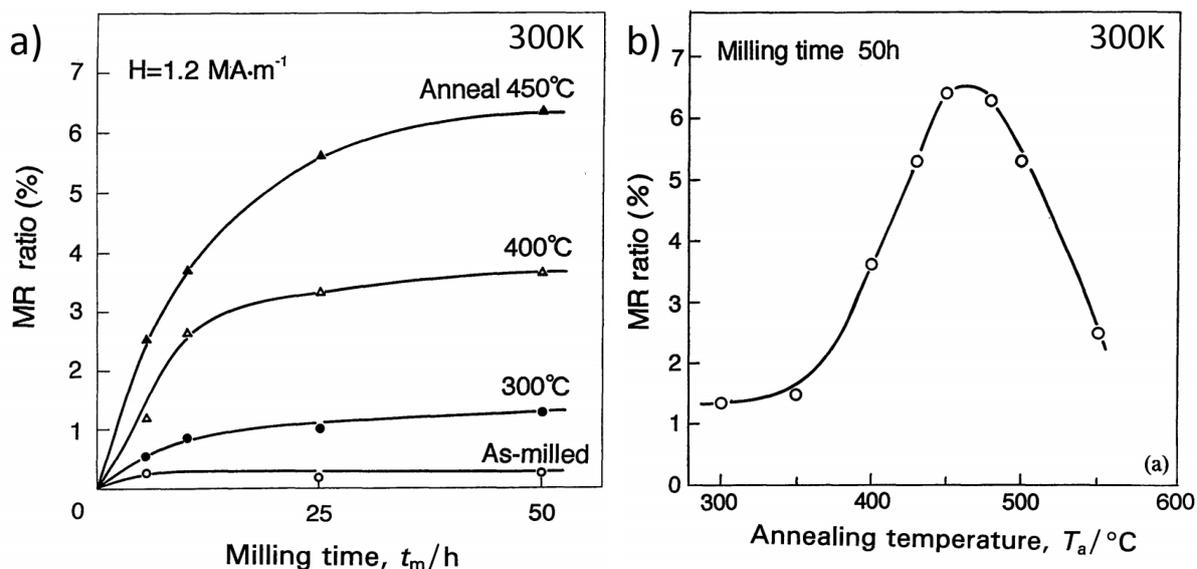


Figure I-12 : Mesures de magnétorésistance, réalisées à 300K, d'une poudre $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ a) en fonction du temps de broyage et b) en fonction de la température de recuit [Ueda 95].

Une autre étude pouvant être comparée avec la nôtre a été menée par Champion *et al.* [Champion 02] sur des alliages Cu-Co de compositions allant de 5 à 50% de cobalt. Ces échantillons ont été élaborés par mécanobroyage dans un broyeur planétaire. Pour un pourcentage de 20% en cobalt, la magnétorésistance d'une poudre broyée 12h s'élève à 2,5% à 4,2 K.

Maintenant que l'alliage granulaire Cu-Co élaboré par mécanobroyage a été détaillé, les alliages granulaires électrodéposés sont expliqués dans la partie suivante.

III.3. Couches minces électrodéposées $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$

L'élaboration de couches minces électrodéposées d'alliage Cu-Co ont pour but de d'obtenir des couches composées d'une solution solide. Celle-ci est ensuite recuite à des températures comprises entre 400 et 500°C afin de décomposer la solution solide et ainsi de former des nanoparticules magnétiques au sein de la matrice non magnétique. Cette structure est celle qui permet des valeurs de magnéto-résistance élevées. Néanmoins, il est nécessaire de bien optimiser les paramètres de dépôt ainsi que les conditions de recuit afin que les particules restent de taille nanométrique avec des distances inter-particules assez grandes afin d'éviter toute interaction magnétique.

III.3.a. Solution solide et Cu-Co électrodéposé

De nombreuses études s'accordent à dire que les couches minces sont, après dépôt, composées, en majorité, d'une solution solide Cu-Co. Les preuves de l'existence de celle-ci sont fondées sur les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X et la comparaison des paramètres de maille à la loi de Vegard [Yamamoto 95, Zaman 98, Miyazaki 99, Ueda 99, Pattanaik 02], ce qui, comme dans le cas des alliages mécanobroyés, ne se révèle pas être suffisant pour déterminer la présence d'une solution solide. Les diffractogrammes obtenus montrent un décalage des pics de Cu-cfc vers les grands angles montrant une insertion d'atomes de Co au sein de la maille de Cu (Figure I-13.a). Ainsi, Ueda *et al.* ont pu tracer l'évolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage de Co (Figure I-13.b). On remarque que l'évolution du paramètre de maille est en accord avec la loi de Vegard sur un large domaine de composition. On remarque, après recuit à 450°C pendant 1h, une augmentation du paramètre de maille pouvant être liée à une décomposition de cette solution solide menant à une purification de la phase de cuivre et à la formation d'une phase de cobalt.

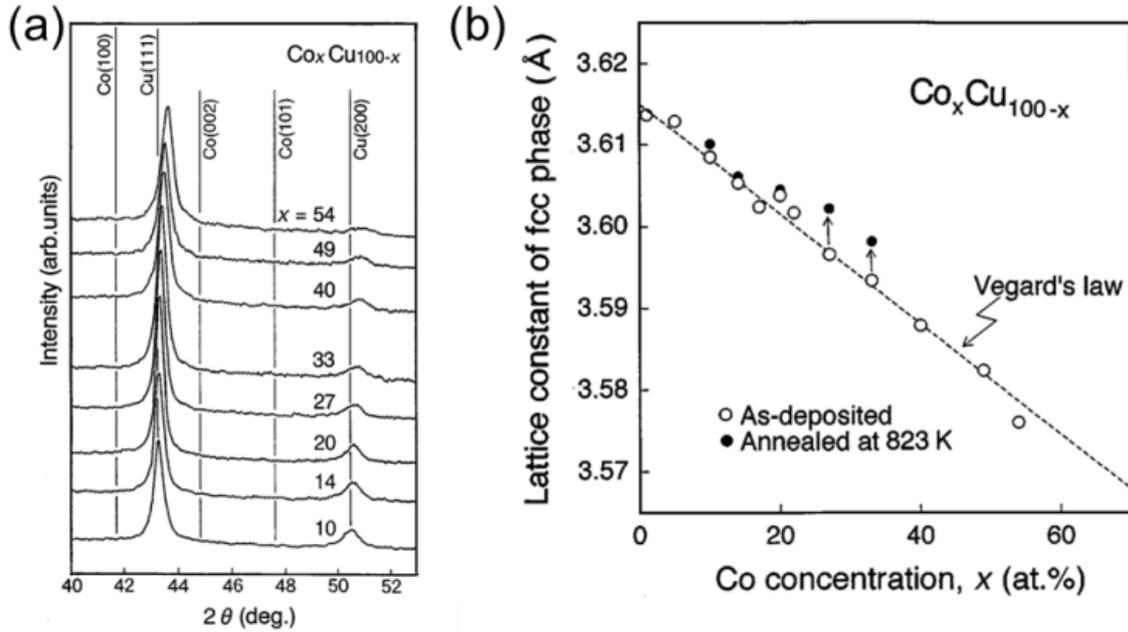


Figure I-13 : (a) Evolution du diffractogramme de l'alliage $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ en fonction de x
 (b) Evolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en Co de l'alliage $\text{Cu}_x\text{Co}_{100-x}$ électrodéposé, avant et après un recuit à 450°C pendant 1h [Ueda 99].

L'influence du recuit sur de telles couches a été étudiée par Pattanaik *et al.* en 2000 [Pattanaik 00]. L'évolution du diffractogramme réalisé sur des couches minces électrodéposées $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$ est représenté sur la Figure I-14.a. On remarque, qu'au cours du recuit, les pics de la phase fcc riche en cuivre, au départ larges et de faible intensité, s'affinent et se dissocient en deux pics correspondant aux phases fcc de cuivre et de cobalt.

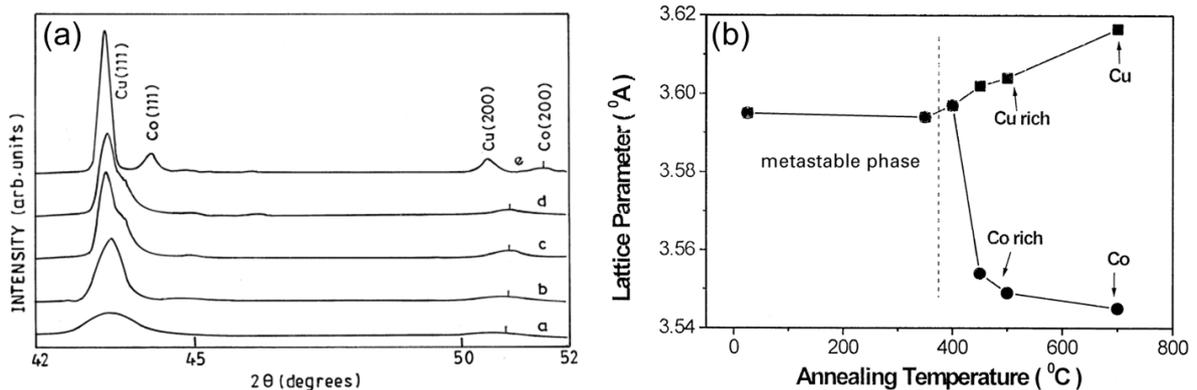


Figure I-14 : (a) Diffractogrammes des couches minces électrodéposées $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$ réalisés : [a] avant recuit, et après recuit d'une heure à [b] $T_A = 400^\circ\text{C}$, [c] $T_A = 450^\circ\text{C}$, [d] $T_A = 500^\circ\text{C}$ et [e] $T_A = 700^\circ\text{C}$.
 (b) Phases et évolution du paramètre de maille en fonction de la température de recuit des couches $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$ [Pattanaik 00].

L'évolution des paramètres de maille calculés à partir des diffractogrammes en fonction de la température de recuit est représentée sur la Figure I-14.b. Celle-ci permet de montrer

clairement que pour les recuits à des températures inférieures à 380°C, la couche mince est constituée d'une phase métastable cfc riche en cuivre. Pour des températures supérieures, l'apparition de deux pics distincts permet de déterminer deux paramètres de maille correspondant à des phases cfc, l'une riche en cuivre et l'autre riche en cobalt. Pour des températures supérieures à 700°C, on observe alors deux phases cfc pures de Cu et de Co. Ces résultats concordent avec une décomposition de la solution solide Cu-Co initiale en deux phases pures de Cu et de Co.

Durant cette étude Pattanaik *et al.* ont aussi réalisé des images par microscopie électronique à transmission ainsi que des clichés de diffraction des couches minces avant et après un recuit d'une heure à 400°C. Ceux-ci ont révélé une structure polycristalline avec des tailles de cristallites de l'ordre de 5-20 nm avant recuit et de 40-60 nm après recuit. Les clichés de diffraction ont montré la présence d'anneaux correspondant à une phase cfc, en accord avec les résultats de diffraction de rayons X. Ces anneaux ne peuvent être précisément assignés à une phase de cuivre ou de cobalt au vu du faible écart paramétrique existant entre ces deux structures. Après recuit, un anneau pouvant correspondre à une phase hcp de Co de faible intensité vient s'ajouter démontrant la présence de grosses particules de Co. Ces analyses confirment une séparation de phase à partir d'une solution solide Cu-Co. Le mécanisme de séparation de phase est vraisemblablement de la germination-croissance de particules de Co au sein d'une matrice de Cu induit par la diffusion des éléments durant le recuit. La séparation de phase devient complète à partir d'un recuit à 700°C pendant 1h.

III.3.b. Mesures magnétiques et Cu-Co électrodéposé

Nous nous attardons maintenant sur les mesures d'aimantation réalisés sur ces couches minces Cu-Co électrodéposées.

La Figure I-15 montre l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la concentration de cobalt de l'alliage [Ueda 99]. On remarque que l'aimantation dévie de la loi de dilution simple. En effet, l'aimantation à saturation diminue de façon monotone avec la quantité de cobalt et disparaît pour des concentrations inférieures à 10% de Co. Ceci suggère la mise en solution du cobalt au sein de la matrice de cuivre. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par diffraction des rayons X et TEM. Après recuit, l'aimantation augmente pour se rapprocher de la valeur d'une dilution simple suggérant la décomposition de la solution solide.

L'aimantation à saturation (M_S) peut être représentée en fonction de la température de recuit, comme le montre la Figure I-16 obtenue pour des couches $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ à température ambiante [Childress 91b]. On remarque, pour des teneurs en Co élevées ($> 40\%$), des valeurs de M_S élevées montrant la présence de particules ferromagnétiques. Les recuits réalisés ne montrent aucune augmentation de l'aimantation. Pour des teneurs en Co inférieures à 40% , des valeurs plus faibles de M_S sont obtenues montrant qu'une partie du Co est dissoute au sein de la matrice de cuivre. Dans ce cas, on observe une forte augmentation de M_S avec la température de recuit indiquant une démixtion à partir de cette matrice sursaturée Cu-Co en deux phases distinctes, l'une riche en cuivre et l'autre riche en cobalt. On peut noter qu'à partir d'une température de recuit élevée ($> 650^\circ\text{C}$), M_S diminue indiquant un changement de structure des particules de Co, passant d'une structure cfc à hcp. Ce changement est dû à l'augmentation en taille des particules magnétiques qui, lorsqu'elles deviennent plus grosses adoptent une structure hcp plus favorable qu'une structure cfc.

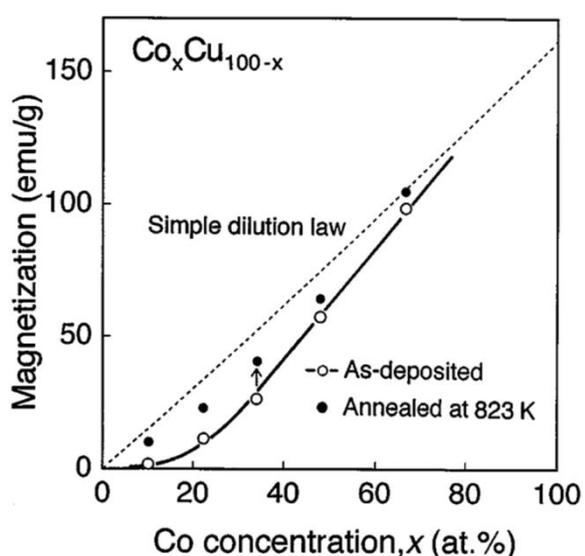


Figure I-15 : Evolution de l'aimantation à saturation de films électrodéposés Cu-Co en fonction de la concentration en Co [Ueda 99].

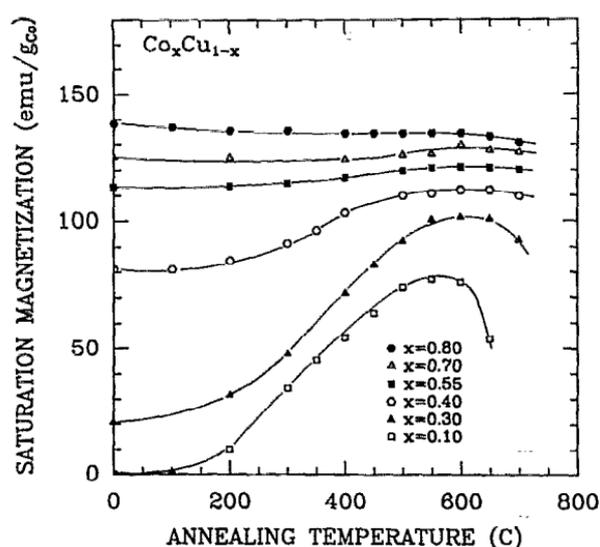


Figure I-16 : Aimantation à saturation par gramme de cobalt en fonction de la température de recuit de couches minces électrodéposées $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ pour différentes valeurs de x [Childress 91b].

De plus, des mesures d'aimantation en fonction de la température à faible champ magnétique appliqué (mesure ZFC/FC) apportent d'autres informations sur la microstructure du dépôt. En effet, comme le montre la Figure I-17 représentant cette courbe sur une couche électrodéposée de $\text{Cu}_{73}\text{Co}_{27}$, on peut voir un large pic sur la partie ZFC de la courbe [Ueda 99]. Ce pic est caractéristique de la réponse d'une assemblée de nanoparticules superparamagnétiques dispersées au sein d'une matrice non magnétique. Le diamètre des particules peut être estimé à 9 nm. Ainsi, malgré les résultats de diffraction de rayons X

montrant uniquement la présence d'une solution solide, les mesures magnétiques permettent de montrer la présence de nanoparticules magnétiques.

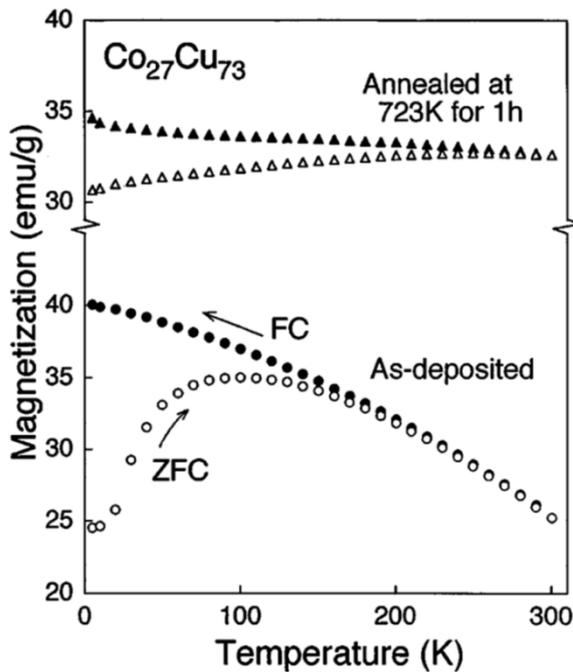


Figure I-17 : Mesures ZFC/FC réalisées sur une couche mince $\text{Cu}_{73}\text{Co}_{27}$ avant et après recuit à 450°C pendant 1h [Ueda 99].

Des résultats similaires ont été obtenus par Blythe et Zaman [Blythe 96, Zaman 98]. De plus, les mesures effectuées sur des couches recuites à 450°C pendant 1h montrent la disparition de ce pic associée à la formation de particules magnétiques plus grosses.

III.3.c. Magnétorésistance et Cu-Co électrodéposé

Comme nous l'avons déjà expliqué auparavant, la forme de la courbe et la valeur de magnétorésistance sont directement liées à la nanostructure de l'alliage élaboré. L'influence de la microstructure sur la valeur de la magnétorésistance est représentée sur le schéma de la Figure I-18 [Takanashi 96]. Ce schéma montre que pour de faible teneur de Co, les nanoparticules sont peu nombreuses et très espacées. Plus on augmente cette teneur plus le nombre de nanoparticules magnétiques augmentent diminuant ainsi la distance inter-particules. La réduction de cette distance entraîne des interactions entre particules entraînant un couplage entre celles-ci diminuant la valeur de la magnétorésistance. Ainsi la valeur optimale de la magnétorésistance est obtenue pour une teneur proche de 20% de Co.

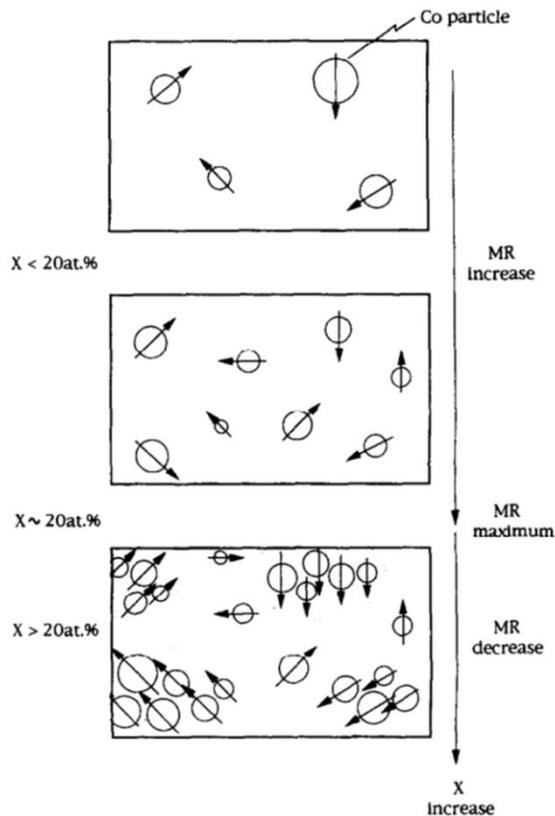


Figure I-18 : Illustration schématique représentant la relation entre la magnétorésistance et la microstructure de films d'alliage hétérogène Cu-Co [Takanashi 96].

Les meilleures valeurs de MR, à température ambiante, de la littérature ont été obtenues sur ces composés après un recuit à 450°C pendant 1h [Zaman 98, Miyazaki 99, Ueda 99, Pattanaik 01, Kainuma 02]. Ces valeurs de MR varient entre 4 et 6%. Fedosyuk *et al.* [Fedosyuk 96] ont atteint la valeur de 10% à une température de mesure de 10 K sur une couche $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ recuite à 600°C pendant 30 minutes. Néanmoins, la valeur de MR mesurée à température ambiante chute alors à hauteur de 4%.

IV. Multicouches magnétorésistives

Les structures multicouches ont été les premières à présenter des propriétés de magnétorésistance géante [Baibich 88]. Ces structures sont constituées alternativement d'une couche magnétique suivie d'une autre non-magnétique. Ces dernières années, de nouveaux dispositifs élaborés par des techniques de nanofabrication ont été commercialisés utilisant les deux états de spin possibles (spin-up et spin-down) des électrons. Les progrès ont été rendu possibles à l'aide du développement rapide des technologies permettant des dépôts de films minces de structures multicouches. Dans de telles structures deux configurations sont possibles pour mesurer les effets de magnétorésistance : la configuration CIP (*Current In Plane*) où le courant appliqué est dans le plan des couches et la configuration CPP (*Current Perpendicular to Plane*) où le courant est appliqué perpendiculairement au plan des couches.

Dans un premier temps, l'intérêt de réaliser celles-ci sous forme de nanofil est expliqué en détaillant les différentes configurations de mesures de magnétorésistance (CIP et CPP). Ensuite, les résultats de la littérature pour le système Cu/Co sont détaillés. Enfin, les mesures de magnétorésistance effectuées sur un unique nanofil sont présentées. En effet, c'est dans l'utilisation d'un nanofil unique que résident de possibles applications.

IV.1. Configurations CIP et CPP

IV.1.a. Historique

Le transport en courant perpendiculaire au plan des couches est très utilisé dans les structures de mémoires magnétiques (MRAM) basées sur les jonctions tunnel, cependant elle est évitée pour les structures formées de multicouches métalliques (vannes de spin). La raison est que pour une résistivité donnée, la résistance dépend de la taille de l'échantillon comme l/S où l est la longueur de la dimension parallèle au courant et S est la section. Pour une structure dont la section du plan d'une couche est de 1 mm^2 et l'épaisseur de $1 \text{ }\mu\text{m}$ dans la direction de croissance, le rapport $l/S = 10^3 \text{ mm}^{-1}$ en CIP, alors que $l/S=10^{-3} \text{ mm}^{-1}$ en CPP. Donc pour une raison géométrique, la résistance est un million de fois plus petite en CPP qu'en CIP. Néanmoins, il a été montré que la CPP-MR possède trois avantages majeurs sur la CIP-MR qui rendent son étude importante :

- Il a été prédit par Zhang et Levy [Zhang 91] que le rapport de magnétorésistance de la CPP-MR est plus grand que celui de CIP-MR. Dans cet article, les auteurs montrent aussi que l'expression de la conductivité en CPP est plus simple qu'en CIP. Ce résultat a été confirmé expérimentalement par Pratt *et al.* [Pratt 91] qui ont montré que le rapport de magnétorésistance est cinq fois plus élevé dans la géométrie CPP comparé à celui mesuré en géométrie CIP pour des échantillons identiques.
- La CPP-MR permet de séparer de manière beaucoup plus simple les effets de diffusion dans le volume des couches ferromagnétiques de ceux se produisant aux interfaces.
- La longueur caractéristique de l'épaisseur des couches en CIP-MR est le libre parcours moyen électronique. La CPP-MR fait apparaître une nouvelle longueur caractéristique d'un ordre de grandeur supérieur au libre parcours moyen : la longueur de diffusion de spin. Les couches en CPP peuvent être alors plus épaisses qu'en CIP ce qui les rend plus fiables du point de vue des applications.

Malgré cela, la CPP-MR pose un problème expérimental : contrairement à la géométrie CIP, où il est possible de faire une mesure de résistance à quatre points (Figure I-19), l'analogue en CPP, illustré par la Figure I-20, est plus difficile et nécessite des soudures d'une grande précision réalisables à l'aide de techniques de pointes comme la lithographie ou encore par injection de gaz dans un microscope électronique à balayage.

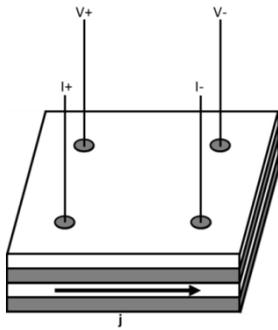


Figure I-19 : Disposition des électrodes pour une mesure de résistance de films minces en courant dans le plan des couches (CIP) [Blondel 97].

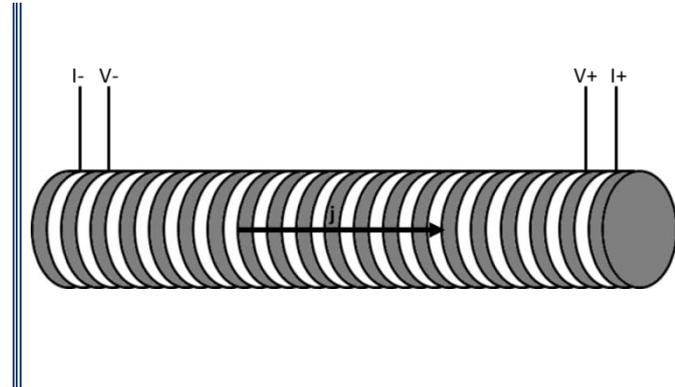


Figure I-20 : Géométrie idéale pour une mesure de résistance en courant perpendiculaire au plan des couches (CPP) [Blondel 97].

La première étude portant sur des mesures de magnétorésistance avec une configuration CPP fut celle de Pratt *et al.* en 1991 [Pratt 91]. Cette étude porte sur des multicouches de Co/Ag sous forme de couche mince. Leur montage spécifique représenté sur la Figure I-21 permet de mesurer la magnétorésistance dans les deux configurations CIP et CPP. Ce dispositif est complexe et leur méthode de dépôt de multicouches sur des bandes de Nb est expliquée plus en détail dans la publication de Slaughter *et al.* [Slaughter 89]. Le principe est de déposer sur une bande de Nb d'environ 1mm d'un empilement de multicouches d'épaisseur totale d'environ $0,7\mu\text{m}$ et enfin d'ajouter une seconde bande de Nb de même dimension. Pour la mesure CIP, des fils de cuivre sont soudés entre les points A et B du schéma. Pour la mesure CPP la zone de recouvrement entre les bandes de Nb définit la zone mesurée de l'échantillon.

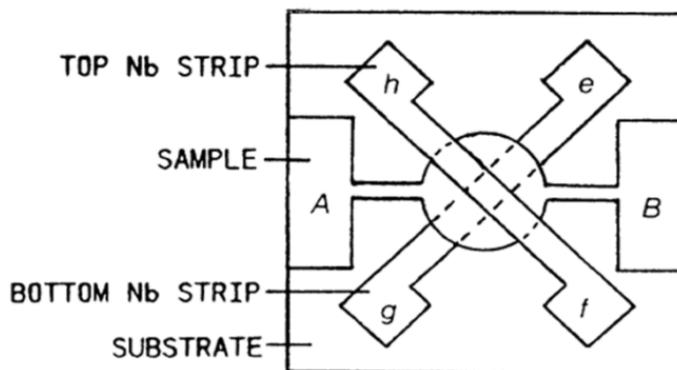


Figure I-21 : Schéma de montage d'un échantillon pour la mesure de magnétorésistance. La mesure en géométrie CPP est faite en utilisant les bandes de Nb du dessus et du dessous avec un courant injecté entre e et f et la tension est mesurée entre g et h. La géométrie CIP est faite en envoyant le courant entre A et B et la tension est mesurée entre A et B [Pratt 91].

Ce dispositif permet d'obtenir les courbes CPP-MR (a), CIP-MR (b) et M(H) (c) représentées sur la Figure I-22. Ces courbes ont été réalisées sur des multicouches Ag(6 nm)/Co(6 nm) à 4,2 K. La dernière figure (d) représente la CPP-MR des multicouches Nb/Co(9 nm)/Nb engendrée par les contacts de Nb. La magnétorésistance en configuration CPP s'élève à 45% tandis que la configuration CIP n'est qu'à 9%. On observe également une faible influence des contacts de Nb sur la magnétorésistance. Pratt *et al.* ont donc montré que la configuration CPP-MR peut être 5 fois plus grande que la CIP-MR. Cette conclusion est en accord avec les prévisions du modèle de Zhang *et al.* [Zhang 91].

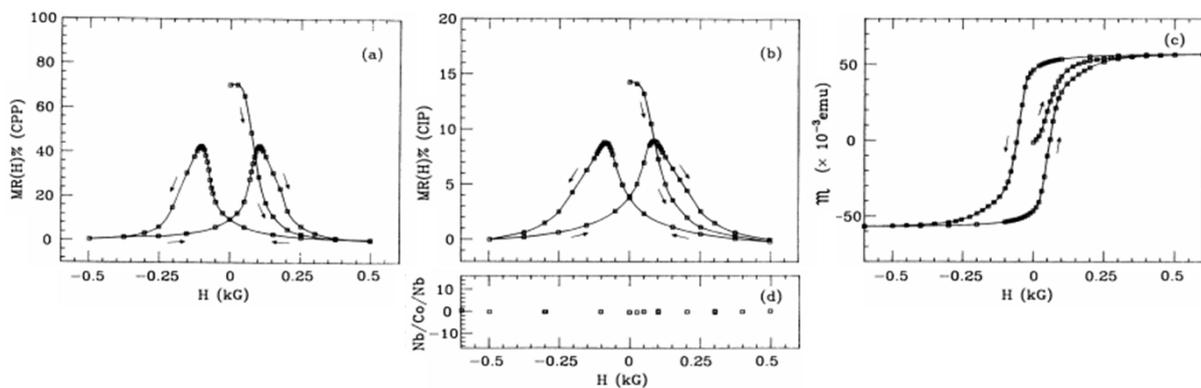


Figure I-22 : (a) – (c) Données en fonction du champ appliqué de multicouches Ag(6 nm)/Co(6 nm) avec les bandes de Nb. (d) Données pour les multicouches Nb/Co(9 nm)/Nb. (a) MR(H) pour la géométrie CPP. (b) MR(H) pour la géométrie CIP. (c) Aimantation M(H). (d) MR(H) pour la configuration CPP [Pratt 91].

Ces premiers résultats et la prévision du modèle de Zhang ont donc entraîné par la suite un engouement pour l'étude de nanofils multicouches. En effet, cette structure est particulièrement adaptée à cette configuration car le faible diamètre des nanofils permet à la densité de courant traversant les couches d'être plus homogène que sur un film mince. De plus cela ne nécessite pas un montage aussi complexe que celui expliqué précédemment. Le montage que nous avons utilisé lors de cette étude est plus simple et expliqué dans le chapitre II de ce manuscrit.

Une revue des principaux résultats expérimentaux a été effectuée par M.A.M. Gijs [Gijs 97]. Les principales contributions à la compréhension de la CPP-MR ont été obtenues par les techniques de mesures ultrasensibles. En particulier la variation de la CPP-MR a été effectuée en fonction de l'épaisseur et du nombre de couches. Il a été montré qu'un modèle de résistance en série à deux courants permet de rendre compte des variations de CPP-MR observées [Pratt 91]. Il a également été montré que l'ajout d'impuretés paramagnétiques dans

les couches non magnétiques réduit la longueur de diffusion de spin [Pratt 93], en accord avec le modèle de CPP-MR de Valet et Fert [Valet 93].

IV.1.b. Nanofils : structure idéale pour l'étude de la CPP-MR

Les premiers nanofils Cu/Co ont été réalisés par Piraux *et al.* en 1994 [Piraux 94]. La CPP-MR mesurée s'élève à 19% à 4,2K et 15% à température ambiante (Figure I-23). On remarque qu'à température ambiante la magnétorésistance vaut encore 80% de la magnétorésistance à 4,2 K. Cette valeur est élevée comparé au 55% obtenus par Gijs *et al.* [Gijs 94] sur les mêmes multicouches sous forme de film mince. Dans la même année, Blondel *et al.* [Blondel 94] ont réalisé le même type de nanofils et ont obtenu des résultats similaires.

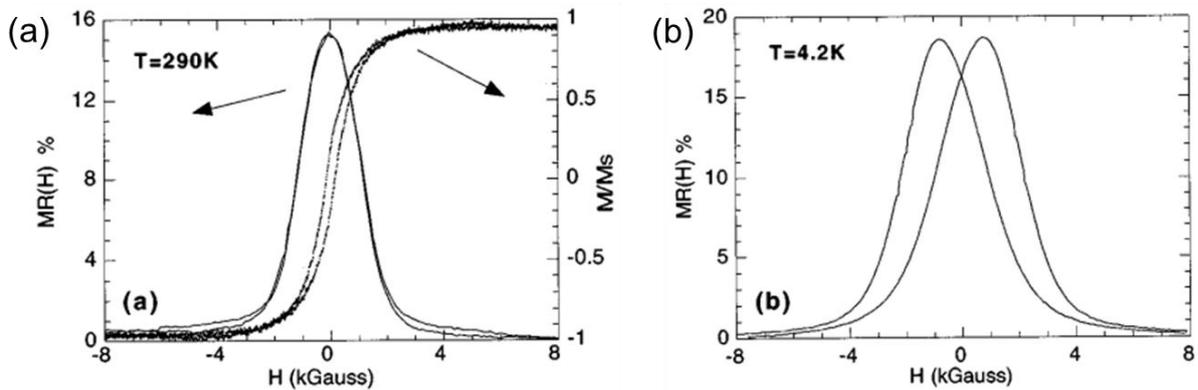


Figure I-23 : Courbes de magnétorésistance en fonction du champ appliqué (a) T=290K et (b) T=4,2K de nanofils multicouches Cu/Co. Ils ont défini la magnétorésistance comme $MR(H)=[R(H)-R(H_{sat})]/R(H_{sat})$ où H_{sat} est le champ magnétique où la résistance sature [Piraux 94].

IV.2. Influence de l'épaisseur des couches

Par la suite, en 1996, Piraux *et al.* [Piraux 96] ont réalisé une série de mesures de magnétorésistance en faisant varier les épaisseurs des différentes couches. Les données obtenues ont été comparées au modèle de Valet-Fert pour des mesures en configuration perpendiculaire au plan des couches. Ils ont tracé l'évolution de l'inverse de la racine de la magnétorésistance en fonction de l'épaisseur des couches de cuivre. Puis, cette courbe a été ajustée et en utilisant la formule suivante, tirée des expressions (44)-(46) de la référence [Valet 93] :

$$\left(\frac{\Delta R}{R_{AP}}\right)^{-1/2} = \frac{\rho_F^* t_F + 2r_b^*}{\beta \rho_F^* t_F + 2\gamma r_b^*} + \frac{\rho_N^* t_N}{\beta \rho_F^* t_F + 2\gamma r_b^*}$$

avec $\Delta R = R_{AP} - R_P$, où R_{AP} et R_P sont respectivement les résistances dans les configurations antiparallèle et parallèle des couches magnétiques.

Lorsque l'on ajuste les données à l'aide de l'expression précédente et en utilisant les résultats de deux valeurs d'épaisseur de couche de Co (8 nm et 25 nm), on peut obtenir la longueur de diffusion de spin des couches de cuivre, $l_{sf}^{(Cu)} = 140 \pm 10$ nm. Cette longueur de diffusion de spin est importante car elle indique que pour obtenir un effet de magnétorésistance géante il est nécessaire que les couches de cuivre n'excèdent pas 140 nm.

Une étude similaire a été effectuée en laissant l'épaisseur de cuivre constant à 8 nm et en faisant varier l'épaisseur des couches de cobalt de 60 à 950 nm. L'inverse de la magnétorésistance en fonction de l'épaisseur des couches de cobalt a été tracée puis ajustée à l'aide de l'expression suivante issue des équations (40)-(42) du modèle de Valet-Fert [Valet 93] :

$$\frac{\Delta R}{R_p} = \xi \frac{2\beta^2 l_{sf}^{(F)}}{(1 + \beta^2)t_F}$$

où ξ représente le paramètre d'ordre magnétique valant 1 pour un arrangement antiparallèle entre les couches ferromagnétique sans champ appliqué ; ξ prend la valeur autour de 0,5 pour un arrangement aléatoire. L'ajustement effectué a permis de déterminer $l_{sf}^{(Co)}$, la longueur de diffusion de spin dans les couches de cobalt. Cette longueur vaut 45 nm en utilisant une configuration magnétique aléatoire sans champ, $\xi = 0,5$. Toutes ces valeurs déterminées expérimentalement à 77K sont très importantes dans la compréhension du phénomène de magnétorésistance.

Cette étude a permis de déterminer les deux longueurs de diffusion de spin au sein des couches de cuivre et de cobalt. Les couches de cuivre doivent donc être inférieures à 140 nm et celles de cobalt doivent être inférieures à 45 nm. De plus, cette étude a permis de constater que l'effet de magnétorésistance augmente lorsque les épaisseurs de couches diminuent. Pour des nanofils $Co_{(25\text{ nm})}/Cu_{(20\text{ nm})}$, d'épaisseurs proches de celles utilisées dans le chapitre V de ce manuscrit, la magnétorésistance géante vaut 16% à 77 K.

IV.3. Mesures sur un fil unique

IV.3.a. Mesures magnétiques

Les premières mesures magnétiques réalisées sur un fil unique ont été réalisées par micro-SQUID et MFM (Magnetic Force Microscopy) par Wernsdorfer *et al.* [Wernsdorfer 96, Wernsdorfer 97]. Ces mesures ont été obtenues à l'aide du montage de la Figure I-24 où l'on peut voir un fil déposé sur une micro grille SQUID. Les nanofils ont été fabriqués par électrodépôt à travers une membrane de polycarbonate. Le flux induit par le nanofil peut être détecté par le micro-SQUID. L'axe de facile aimantation est le long du nanofil et le champ de retournement entre les deux polarisations opposées peut être déterminé comme une fonction de l'angle θ entre le champ appliqué et l'axe du fil.

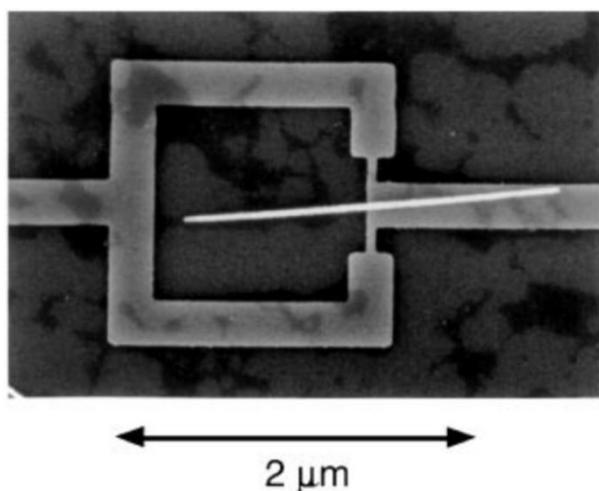


Figure I-24 : Image MEB d'un nanofil de Ni de diamètre 65 ± 4 nm déposé sur une micro-grille SQUID [Wernsdorfer 96].

Pour des diamètres de fils supérieurs à 75 nm, la dépendance angulaire du champ de retournement est en accord avec ce qui a été prédit dans le cas d'un retournement d'aimantation de mode « curling », avec un maximum à $\pm 90^\circ$. Par la suite, des mesures MFM ont été réalisées sur des nanofils de Co et des multicouches Cu/Co par Belliard *et al.* [Belliard 98]. Dans les nanofils de cobalt, une structure complexe de domaine a été observée avec coexistence de domaines aimantés axialement et transversalement. Dans les nanofils Cu/Co, Belliard *et al.* ont clairement identifié des séquences d'arrangement antiferromagnétique entre les moments magnétiques des couches successives de Co. De telles images MFM ont été utilisées pour la détermination de la proportion de configuration antiferromagnétique et ont permis l'interprétation des résultats de MRG obtenus par Piroux *et al.* [Piroux 98].

IV.3.b. Mesures de magnétorésistance

Des méthodes de préparation d'échantillons permettant la réalisation de mesures de magnétorésistance sur un nanofil unique ont été développées à partir des années 2005.

La première d'entre elles consiste à déposer un unique nanofil au sein d'une membrane de polycarbonate constituée d'un unique pore. Ce pore est obtenu par bombardement d'ions lourds sur la membrane à travers un masque. Le bombardement est interrompu au moment où un ion atteint un détecteur placé derrière la membrane. C'est ce qu'ont réalisé Daub *et al.* sur un nanofil de nickel [Daub 05]. Le nanofil déposé dans la membrane à un pore est contacté aux deux extrémités de la membrane afin de réaliser la mesure de magnétorésistance. Ce nanofil ne présente aucune variation de résistance lorsqu'un champ est appliqué parallèlement à son axe. Mais il présente une variation à hauteur de 1% lorsque le champ est appliqué perpendiculairement montrant ainsi la présence d'une magnétorésistance anisotrope.

Cette technique a par la suite été utilisée par Enculescu *et al.* en 2007 [Enculescu 07] sur un nanofil multicouche $\text{Cu}_{14\text{nm}}/\text{Co}_{28\text{nm}}$. Cette étude a montré une MRG de 10% à température ambiante (Figure I-25).

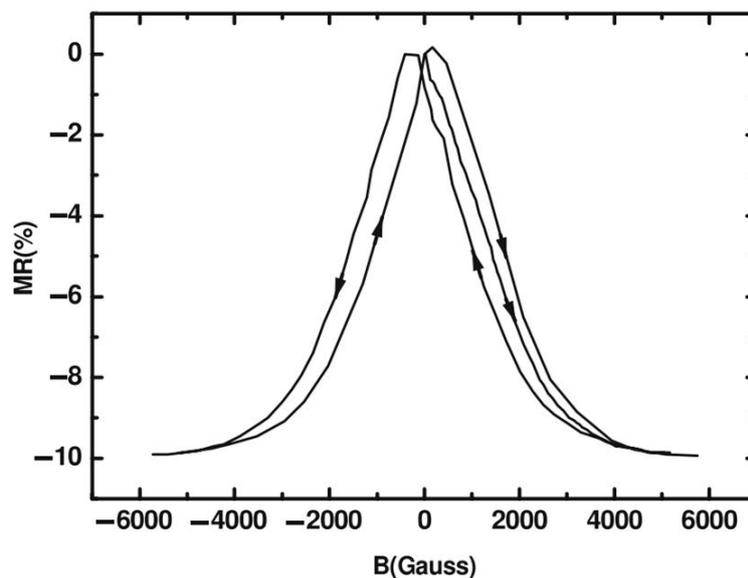


Figure I-25 : Mesure à température ambiante de la MRG sur un unique nanofil multicouche (600 bicouches, $\text{Cu}_{14\text{nm}}/\text{Co}_{28\text{nm}}$). Le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe du fil [Enculescu 07].

La seconde technique de préparation a été mise en œuvre par Fusil *et al.* [Fusil 05] permettant cette fois-ci de réaliser la mesure sur un fil unique au sein d'une membrane

d'alumine en suivant le schéma représenté sur la Figure I-26. Ce protocole consiste à déposer des nanofils multicouches de $\text{Cu}_{7\text{nm}}/\text{Co}_{14\text{nm}}$ à travers une membrane nanoporeuse puis de polir celle-ci afin que la majorité des nanofils apparaissent au sommet de la membrane. Celle-ci est ensuite recouverte d'un polymère isolant (60 nm) puis une indentation est réalisée à l'aide d'une pointe AFM afin de faire apparaître un unique nanofil. Ce dispositif est ensuite recouvert d'une couche conductrice d'or permettant un contact à travers cet unique nanofil au niveau de l'indentation précédente.

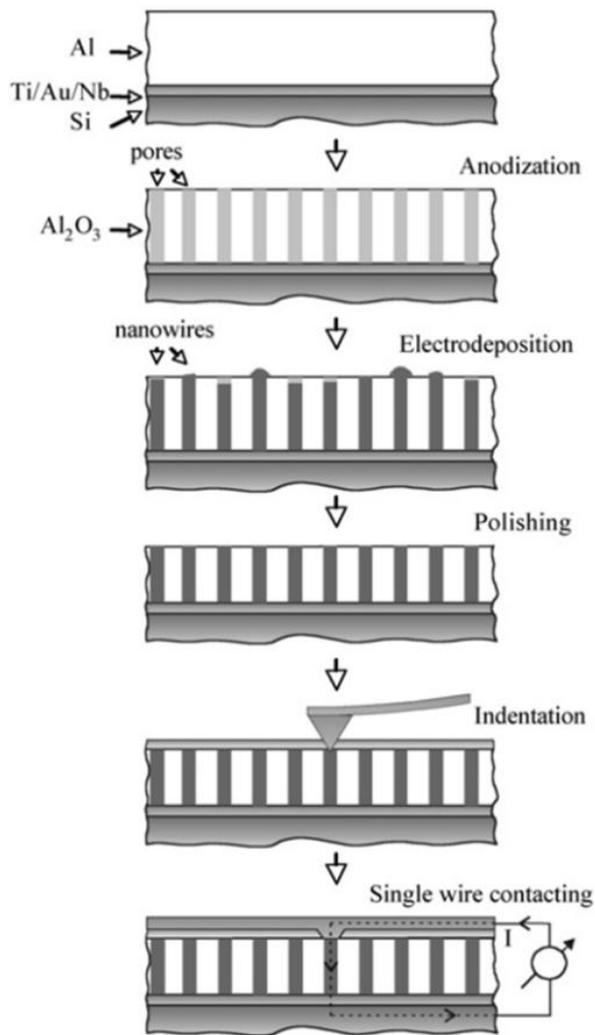


Figure I-26 : Illustration schématique du procédé de contact d'un unique nanofil électrodéposé au sein d'une membrane nanoporeuse d'alumine [Fusil 05].

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure I-27. L'encart représentant la variation du courant en fonction du potentiel à température ambiante est caractéristique de contacts ohmiques de bonne qualité aux deux extrémités du fil. Les courbes de résistance réalisées avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe du fil montrent une valeur de MRG de l'ordre de 3,1% sous une excitation de 100 μ A. Cette valeur de magnétorésistance est en bonne accord avec celles obtenues dans des travaux antérieurs sur des nanofils multicouches Cu/Co [Fert 99, Ohgai 03]. Afin de démontrer la stabilité du système pour un fort courant appliqué, la figure montre aussi une courbe réalisée avec un courant de 15 mA correspondant à une densité de courant de $3 \cdot 10^8$ A.cm⁻². Une faible diminution de la MRG a été observée (2,95%). Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de la température du nanofil dû à l'effet Joule.

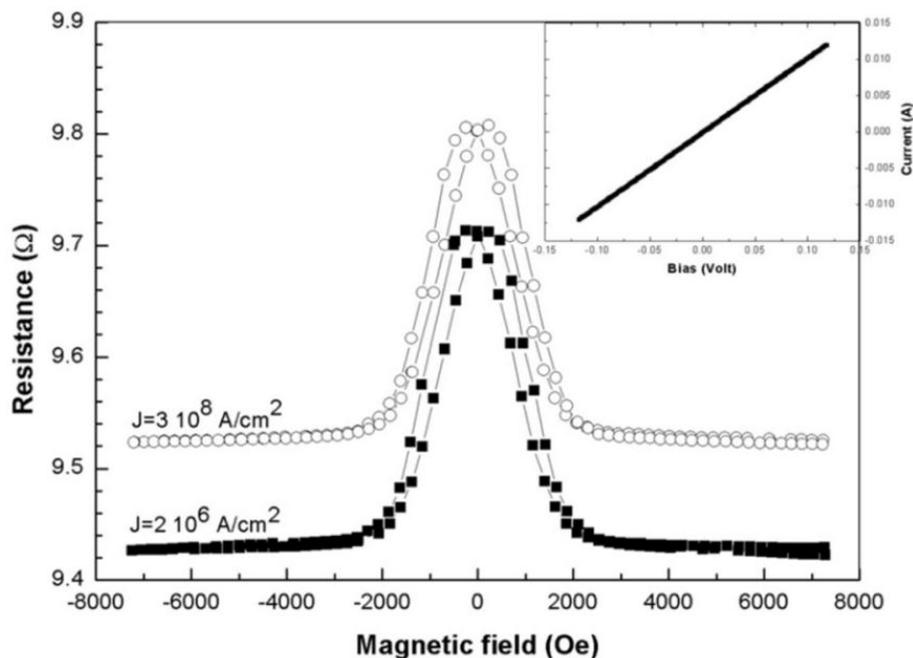


Figure I-27 : Variation de la résistance en fonction d'un champ magnétique appliqué mesurée sur un unique nanofil multicouche Cu/Co à 300 K. Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe du fil. Les carrés correspondent à un courant appliqué de 100 μ A et les cercles à un courant appliqué de 15 mA. L'encart représente la courbe I(V) [Fusil 05].

La dernière technique permettant de contacter un unique nanofil nécessite l'utilisation de la lithographie électronique. Cette méthode est plus lourde au niveau instrumentation que les précédentes mais permet une mesure 4 points, représentée sur la Figure I-28. Elhoussine *et al.* ont utilisé cette technique en 2005 [Elhoussine 05] sur un nanofil multicouches constitué de 350 bicouches de $\text{Cu}_{5\text{nm}}/\text{Co}_{55\text{nm}}$.

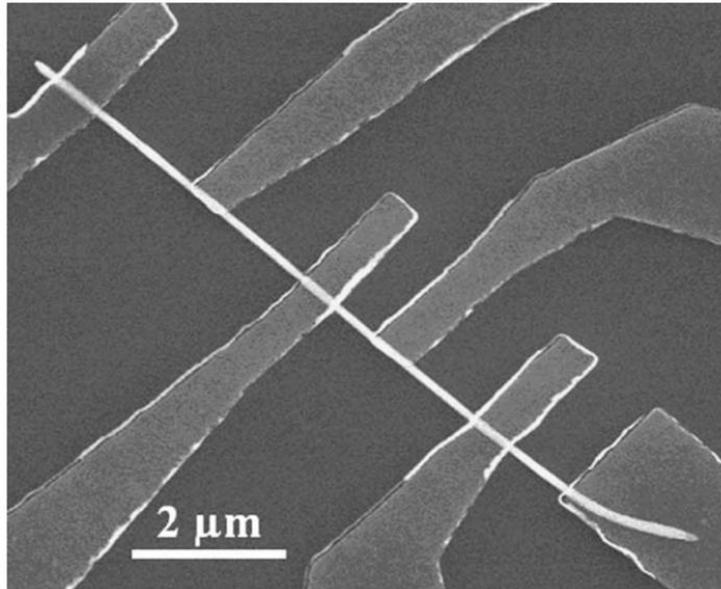


Figure I-28 : Image MEB montrant les connexions réalisées par lithographie électronique sur un nanofil multicouches isolé [Elhoussine 05].



Bibliographie du chapitre I

- [Baibich 88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich & J. Chazelas. *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*. Phys. Rev. Lett., vol. 61, no. 21, pages 2472–2475, 1988.
- [Baricco 93] M. Baricco, N. Cowlam, L. Schiffrini, P. P. Macrí, R. Frattini & S. Enzo. *Copper–cobalt f.c.c. metastable phase prepared by mechanical alloying*. Philosophical Magazine Part B, vol. 68, no. 6, pages 957–966, 1993.
- [Belliard 98] L. Belliard, J. Miltat, A. Thiaville, S. Dubois, J.L. Duvail & L. Piraux. *Observing magnetic nanowires by means of magnetic force microscopy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 190, no. 1–2, pages 1–16, 1998.
- [Berkowitz 92] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young & S. Shang. *Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys*. Phys. Rev. Lett., vol. 68, pages 3745–3748, 1992.
- [Blondel 94] A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin & J.-Ph. Ansermet. *Giant magnetoresistance of nanowires of multilayers*. Appl. Phys. Lett., vol. 65, no. 23, pages 3019–3021, 1994.
- [Blondel 97] A. Blondel, B. Doudin & J.-Ph. Ansermet. *Comparative study of the magnetoresistance of electrodeposited Co/Cu multilayered nanowires made by single and dual bath techniques*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 165, no. 1-3, pages 34–37, 1997.
- [Blythe 96] H. J. Blythe & V. M. Fedosyuk. *Thermoremanence and zero-field-cooled susceptibility measurements of electrodeposited granular CuCo alloys*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 155, no. 1-3, pages 352–354, 1996.
- [Carey 92] M. J. Carey, A. P. Young, A. Starr, D. Rao & A. E. Berkowitz. *Giant magnetoresistance in heterogeneous AgCo alloy films*. Appl. Phys. Lett., vol. 61, no. 24, pages 2935–2937, 1992.
- [Champion 02] Y. Champion, H. Meyer, J.L. Bonnetien & E. Chassaing. *Fabrication of Cu-Co nanogranular bulk materials by mixing of nanocrystalline powders*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 241, no. 2-3, pages 357–363, 2002.

- [Chen 95] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde & G. C. Hadjipanayis. *Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles*. Phys. Rev. B, vol. 51, no. 17, pages 11527–11532, 1995.
- [Chien 93] C. L. Chien, John Q. Xiao & J. Samuel Jiang. *Giant negative magnetoresistance in granular ferromagnetic systems (invited)*. J. Appl. Phys., vol. 73, no. 10, pages 5309–5314, 1993.
- [Childress 91a] J. R. Childress & C. L. Chien. *Reentrant magnetic behavior in fcc Co-Cu alloys*. Phys. Rev. B, vol. 43, no. 10, pages 8089–8093, 1991.
- [Childress 91b] J. R. Childress & C. L. Chien. *Granular cobalt in a metallic matrix*. J. Appl. Phys., vol. 70, no. 10, pages 5885–5887, 1991.
- [Czubayko 02] U. Czubayko, N. Wanderka, V. Naundorf, V. A. Ivchenko, A. Ye. Yermakov, M. A. Uimin & H. Wollenberger. *Three-dimensional atom probing of supersaturated mechanically alloyed Cu-20at.% Co*. Mater. Sci. Eng., A, vol. 327, no. 1, pages 54–58, 2002.
- [Daub 05] M. Daub, I. Enculescu, R. Neumann & R. Spohr. *Ni nanowires electrodeposited in single ion track templates*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 7, no. 2, pages 865–870, 2005.
- [Drbohlav 96] O. Drbohlav, W. J. Botta & A. R. Yavari. *Nanostructure of melt-spun Cu₈₀Fe₂₀*. Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, vol. 225, pages 359–364, 1996.
- [Elhoussine 05] F. Elhoussine, L. Vila, L. Piraux & G. Faini. *Multiprobe perpendicular giant magnetoresistance measurements on isolated multilayered nanowires*. J. Magn. Mater., vol. 290-291, pages 116–119, 2005.
- [Elkalkouli 97] R. Elkalkouli, R. Morel & J.F. Dinhut. *Microstructure and magnetic hysteresis of Cu₈₀Co₂₀ mechanically alloyed powders*. Nanostruct. Mater., vol. 8, no. 3, pages 313–320, 1997.
- [Enculescu 07] I. Enculescu, M.E. Toimil-Molares, C. Zet, M. Daub, L. Westerberg, R. Neumann & R. Spohr. *Current perpendicular to plane single-nanowire GMR sensor*. Appl. Phys. Mater. Sci. Process., vol. 86, no. 1, pages 43–47, 2007.

- [Fedosyuk 96] V. M. Fedosyuk, O. I. Kasyutich, D. Ravinder & H. J. Blythe. *Giant magnetoresistance in granular electrodeposited CuCo films*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 156, no. 1-3, pages 345–346, 1996.
- [Feng 95] J. W. Feng, S. S. Kang, F. M. Pan, G. J. Jin, M. Lu, A. Hu, S. S. Jiang & D. Feng. *Magnetic anisotropy and interlayer exchange coupling in the sputtered Co/Ag multilayers*. J. Appl. Phys., vol. 78, no. 9, pages 5549–5553, 1995.
- [Fert 99] A. Fert & L. Piraux. *Magnetic nanowires*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 200, no. 1-3, pages 338–358, 1999.
- [Fusil 05] S Fusil, L Piraux, S Mátéfi-Tempfli, M Mátéfi-Tempfli, S Michotte, C K Saul, L G Pereira, K Bouzehouane, V Cros, C Deranlot & J-M George. *Nanolithography based contacting method for electrical measurements on single template synthesized nanowires*. Nanotechnology, vol. 16, no. 12, pages 2936–, 2005.
- [Gayle 95] F.W. Gayle & F.S. Biancaniello. *Stacking faults and crystallite size in mechanically alloyed Cu-Co*. Nanostructured Materials, vol. 6, no. 1–4, pages 429–432, 1995.
- [Gente 93] C. Gente, M. Oehring & R. Bormann. *Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying*. Phys. Rev. B, vol. 48, no. 18, pages 13244–13252, 1993.
- [Gijs 94] M. A. M. Gijs, J. B. Giesbers, M. T. Johnson, J. B. F. aan de Stegge, H. H. J. M. Janssen, S. K. J. Lenczowski, R. J. M. van de Veerdonk & W. J. M. de Jonge. *Perpendicular giant magnetoresistance of microstructures in Fe/Cr and Co/Cu multilayers (invited)*. J. Appl. Phys., vol. 75, no. 10, pages 6709–6713, 1994.
- [Gijs 97] M.A.M. Gijs & G.E.W. Bauer. *Perpendicular giant magnetoresistance of magnetic multilayers*. Advances in Physics, vol. 46, no. 3-4, pages 285–445, 1997.
- [Huang 94] J.Y. Huang, Y.K. Wu, A.Q. He & H.Q. Ye. *Direct evidence of nanocrystal enhanced complete mutual solubility in mechanically alloyed Co–Cu powders*. Nanostructured Materials, vol. 4, no. 3, pages 293–302, 1994.
- [Huang 97] J. Y. Huang, Y. D. Yu, Y. K. Wu, D. X. Li & H. Q. Ye. *Microstructure and homogeneity of nanocrystalline Co–Cu supersaturated solid solutions prepared by*

- mechanical alloying*. Journal of Materials Research, vol. 12, no. 4, pages 936–946, 1997.
- [Ivchenko 00] V.A. Ivchenko, N. Wanderka, U. Czubayko, V. Naundorf, A.Y. Yermakov, M.A. Uimin & H. Wollenberger. *Mechanically alloyed nanocrystalline Cu₈₀Co₂₀ investigated by AP/FIM and 3DAP*. Materials Science Forum, vol. 343-346, pages 709–714, 2000.
- [Kainuma 02] S. Kainuma, K. Takayanagi, K. Hisatake & T. Watanabe. *Giant magnetoresistance and particle size distribution in pulse-plated Co-Cu granular films*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 246, no. 1-2, pages 207–212, 2002.
- [Lardé 05] R. Lardé. *Etude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : Corrélation microstructure-comportements magnétiques-propriétés magnéto-résistives*. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2005.
- [Lorenz 96] T. Lorenz, M. Moske, H. Geisler, R. vonHelmolt, M. Weiss & K. Samwer. *Magnetization and magnetoresistance in granular AgCo films*. Thin Solid Films, vol. 275, no. 1-2, pages 220–223, 1996.
- [Macri 95] P. P. Macri, S. Enzo, N. Cowlam, R. Frattini, G. Principi & W. X. Hu. *Mechanical alloying of immiscible Cu₇₀TM₃₀ alloys (TM = Fe,Co)*. Philosophical Magazine Part B, vol. 71, no. 2, pages 249–259, 1995.
- [Mahon 96] S.W. Mahon, R.F. Cochrane & M.A. Howson. *GMR and precipitation kinetics in mechanically alloyed Cu₉₀Co₁₀*. Nanostructured Materials, vol. 7, no. 1-2, pages 195–204, 1996.
- [Michaelsen 95] C. Michaelsen. *On the structure and homogeneity of solid solutions: The limits of conventional X-ray diffraction*. Philos. Mag. A, vol. 72, no. 3, pages 813–828, 1995.
- [Miyazaki 99] K. Miyazaki, S. Kainuma, K. Hisatake, T. Watanabe & N. Fukumuro. *Giant magnetoresistance in Co-Cu granular alloy films and nanowires prepared by pulsed-electrodeposition*. Electrochim. Acta, vol. 44, no. 21-22, pages 3713–3719, 1999.
- [Nishizawa 84] T. Nishizawa & K. Ishida. *The Co–Cu (Cobalt-Copper) system*. Journal of Phase Equilibria, vol. 5, no. 2, pages 161–165, 1984.

- [Ohgai 03] Takeshi Ohgai, Xavier Hoffer, Laurent Gravier, Jean-Eric Wegrowe & Jean-Philippe Ansermet. *Bridging the gap between template synthesis and microelectronics: spin-valves and multilayers in self-organized anodized aluminium nanopores*. Nanotechnology, vol. 14, no. 9, pages 978–, 2003.
- [Pattanaik 00] G.R. Pattanaik, S.C. Kashyap & D.K. Pandya. *Structure and giant magnetoresistance in electrodeposited granular Cu-Co films*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 219, no. 3, pages 309–316, 2000.
- [Pattanaik 01] G.R. Pattanaik, D.K. Pandya & S.C. Kashyap. *Giant magnetoresistance and magnetic properties of electrodeposited Cu-Co granular films*. J. Alloy Comp., vol. 326, no. 1-2, pages 260–264, 2001.
- [Pattanaik 02] G.R. Pattanaik, , D.K. Pandya & S.C. Kashyap. *Preparation of Cu-Co alloy thin films on n-Si by galvanostatic DC electrodeposition*. J. Electrochem. Soc., vol. 149, no. 7, pages C363–C369, 2002.
- [Piroux 94] L. Piroux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela & A. Fert. *Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires*. Appl. Phys. Lett., vol. 65, no. 19, pages 2484–2486, 1994.
- [Piroux 96] L. Piroux, S. Dubois, C. Marchal, J. M. Beuken, L. Filipozzi, J. F. Despres, K. Ounadjela & A. Fert. *Perpendicular magnetoresistance in Co/Cu multilayered nanowires*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 156, no. 1-3, pages 317–320, 1996.
- [Piroux 98] L. Piroux, S. Dubois, A. Fert & L. Belliard. *The temperature dependence of the perpendicular giant magnetoresistance in Co/Cu multilayered nanowires*. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, vol. 4, no. 4, pages 413–420, 1998.
- [Pratt 91] W. P. Pratt, S.-F. Lee, J. M. Slaughter, R. Loloee, P. A. Schroeder & J. Bass. *Perpendicular giant magnetoresistances of Ag/Co multilayers*. Phys. Rev. Lett., vol. 66, no. 23, pages 3060–3063, 1991.
- [Pratt 93] W. P. Pratt Jr., S.-F. Lee, Q. Yang, P. Holody, R. Loloee, P. A. Schroeder & J. Bass. *Giant magnetoresistance with current perpendicular to the layer planes of Ag/Co and AgSn/Co multilayers (invited)*. J. Appl. Phys., vol. 73, no. 10, pages 5326–5331, 1993.

- [Slaughter 89] J. M. Slaughter, W. P. Pratt Jr. & P. A. Schroeder. *Fabrication of layered metallic systems for perpendicular resistance measurements*. Rev. Sci. Instrum., vol. 60, no. 1, pages 127–131, 1989.
- [Takanashi 96] K. Takanashi, J. Park, T. Sugawara, K. Hono, A. Goto, H. Yasuoka & H. Fujimori. *Giant magnetoresistance and microstructure in Cr-Fe and Cu-Co heterogeneous alloys*. Thin Solid Films, vol. 275, no. 1-2, pages 106–110, 1996.
- [Tsymbal 01] E.Y. Tsymbal & D.G. Pettifor. *Perspectives of giant magnetoresistance*. volume 56, pages 113–237. Academic Press, 2001.
- [Ueda 95] Y. Ueda & S. Ikeda. *Magnetoresistance in Co-Cu alloys prepared by the mechanical alloying*. Mater. Trans., vol. 36, no. 2, pages 384–388, 1995.
- [Ueda 99] Y. Ueda, T. Houga, H. Zaman & A. Yamada. *Magnetoresistance effect of Co-Cu nanostructure prepared by electrodeposition method*. J. Solid State Chem., vol. 147, no. 1, pages 274–280, 1999.
- [Uhm 04] Y. R. Uhm, W. W. Kim & C. K. Rhee. *Study of mechanically alloyed nano Cu-Fe particles with a heterostructure*. Physica Status Solidi A-applied Research, vol. 201, no. 8, pages 1802–1805, 2004.
- [Valet 93] T. Valet & A. Fert. *Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers*. Phys. Rev. B, vol. 48, no. 10, pages 7099–7113, 1993.
- [Wanderka 01] N. Wanderka, U. Czubayko, V. Naundorf, V. A. Ivchenko, A. Y. Yermakov, M. A. Uimin & H. Wollenberger. *Characterization of nanoscaled heterogeneities in mechanically alloyed and compacted CuFe*. Ultramicroscopy, vol. 89, no. 1-3, pages 189–194, 2001.
- [Wang 01] Z. L. Wang. *Characterization of Nanophase Materials*. Particle and Particle Systems Characterization, vol. 18, no. 3, page 142, 2001.
- [Wernsdorfer 96] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J. Ph. Ansermet & B. Barbara. *Nucleation of magnetization reversal in individual nanosized nickel wires*. Phys. Rev. Lett., vol. 77, no. 9, pages 1873–1876, 1996.

- [Wernsdorfer 97] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, B. Doudin, J. Meier, J.-Ph. Ansermet & D. Mailly. *Measurements of magnetization switching in individual nickel nanowires*. Phys. Rev. B, vol. 55, no. 17, pages 11552–11559, 1997.
- [Wohlfarth 80] E.P. Wohlfarth. *Ferromagnetic materials - A handbook on the properties of magnetically ordered substances*. Elsevier, vol. 1, pages 1–70, 1980.
- [Xiao 92] J.Q. Xiao, J.S. Jiang & C. L. Chien. *Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems*. Phys. Rev. Lett., vol. 68, no. 25, pages 3749–3752, 1992.
- [Yamamoto 95] K. Yamamoto & M. Kitad. *Microstructure and magnetoresistance in Cu-Co alloy thin films*. Thin Solid Films, vol. 263, no. 1, pages 111–116, 1995.
- [Yermakov 96] A. Y. Yermakov, M. A. Uimin, A. V. Shangurov, A. V. Zarubin, Y. V. Chechetkin, A. K. Shtolz, V. V. Kondratyev, G. N. Konygin, Y. P. Yelsukov, S. Enzo, P. P. Macri, R. Frattini & N. Cowlam. *Magnetoresistance and structural state of Cu-Co, Cu-Fe compounds obtained by mechanical alloying*. Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, vol. 225, pages 147–156, 1996.
- [Zaman 98] H. Zaman, A. Yamada, H. Fukuda & Y. Ueda. *Magnetoresistance effect in Co-Ag and Co-Cu alloy films prepared by electrodeposition*. J. Electrochem. Soc., vol. 145, no. 2, pages 565–568, 1998.
- [Zhang 91] S. Zhang & P. M. Levy. *Conductivity perpendicular to the plane of multilayered structures*. J. Appl. Phys., vol. 69, no. 8, pages 4786–4788, 1991.

Chapitre II : Techniques de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la présentation des diverses techniques de caractérisation utilisées durant cette thèse. Les grands principes ainsi que les interprétations des analyses sont développés afin de faciliter la compréhension des chapitres expérimentaux suivants.

Dans une première partie, les analyses microstructurales et nanostructurales sont détaillées. Ces analyses se composent de la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage couplée à la tomographie 3D par faisceau d'ions focalisé, la sonde atomique tomographique et la microscopie électronique à transmission. Dans cette partie, les protocoles expérimentaux qui ont été mis en place durant la thèse sont détaillés pour chaque forme d'échantillon étudiée.

Dans une seconde partie, les techniques de mesures magnétiques et magnéto-résistives sont détaillées. Les mesures magnétiques ont été effectuées au travers de courbes d'aimantation et de courbes ZFC/FC réalisées à l'aide d'un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Les mesures magnéto-résistives ont été réalisées au laboratoire Crismat de l'EnsiCaen à l'aide d'un PPMS (Physical Property Measurement System).

I. Caractérisation micro et nano-structurale

I.1. Diffraction des rayons X

I.1.a. Principe

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse permettant de déterminer la structure cristalline des matériaux aussi bien sous forme de matériaux massifs, de poudres ou de couches minces. L'intérêt de cette technique pour l'étude de l'état solide vient du fait que ces radiations électromagnétiques ont des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström, c'est-à-dire de l'ordre de grandeurs des distances interatomiques dans la matière à l'état condensé [Denarles 62].

Lorsque les rayons X éclairent un échantillon, ils sont diffusés par chacun des atomes qui le constituent. Si les atomes sont ordonnés et placés selon des plans réticulaires désignés par les indices de Miller (hkl) avec une distance d interplans, le matériau présente les caractéristiques de l'état cristallin (Figure II-1). La diffusion des rayons X va, dans ce cas, donner lieu à des interférences constructives ou destructives selon la direction. Ces interférences d'ondes diffusées constituent le phénomène de diffraction.

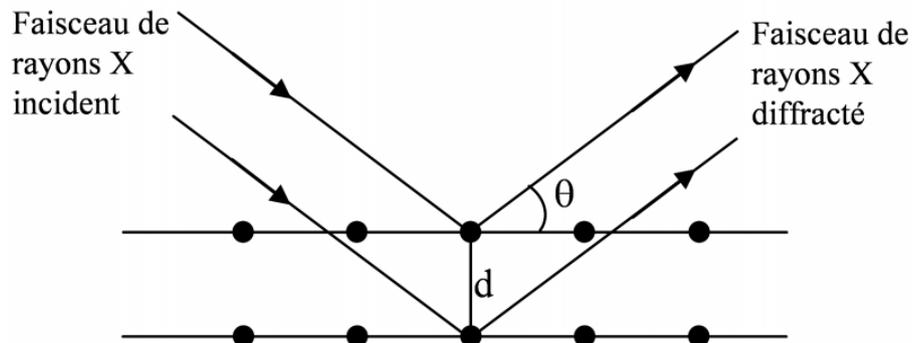


Figure II-1 : Faisceau de rayons X diffracté sur une famille de plans atomiques caractérisés par la distance réticulaire d .

En éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure constituée d'anneaux de diffraction appelé cliché de Debye-Scherrer (Figure II-2.a). Les appareils de diffraction actuels sont capables de donner l'intensité de ces anneaux et ainsi de former un diffractogramme constitué de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractants (Figure II-2.b). Un exemple de diffractogramme est représenté sur la Figure II-2.c et a été réalisé sur

un substrat de cuivre pur. Celui-ci représente donc l'intensité du signal reçu par le détecteur de rayons X en fonction de l'angle 2θ avec θ , l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon. La position de chaque pic vérifie la loi de Bragg suivant la relation :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où d_{hkl} est la distance réticulaire des plans d'indices (hkl) , n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X utilisés. Ainsi, les positions des pics constituant un diffractogramme peuvent donc être indexées suivant les familles de plans diffractants d'une structure précise, comme le montre la Figure II-2 pour le cuivre cubique à faces centrées.

Les paramètres de maille sont reliés aux indices de Miller (hkl) et à la distance réticulaire d par la relation qui dépend de la structure cristalline. Par exemple, pour une structure cubique de paramètre de maille a :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

A partir de la position de chaque pic et des indices (hkl) des plans diffractants, les paramètres de maille a d'une structure cristalline peuvent être calculés.

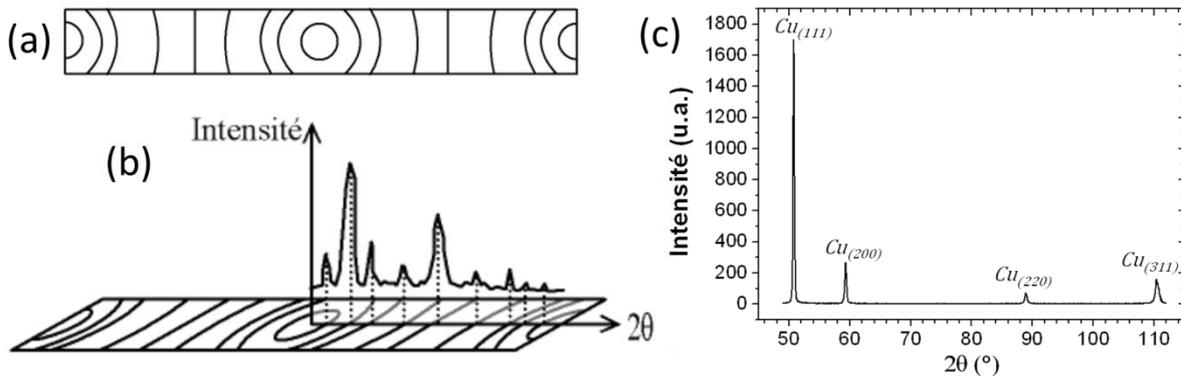


Figure II-2 : (a) Cliché de Debye-Scherrer, (b) rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$ et (c) exemple de diffractogramme obtenu sur un substrat de cuivre pur.

Les analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées au laboratoire à l'aide d'un diffractomètre Brucker D8, le rayonnement utilisé est composé des radiations $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du Co ($\lambda_1 = 1,78897 \text{ \AA}$ et $\lambda_2 = 1,79285 \text{ \AA}$). Deux montages sont possibles :

Le montage appelé Bragg-Brentano (ou θ - 2θ), où l'angle d'incidence varie d'un angle θ et le détecteur d'un angle 2θ . Dans cette configuration ce sont l'échantillon et le détecteur qui bougent simultanément en accord avec les conditions θ - 2θ . Ce montage est beaucoup utilisé lors d'analyses de matériaux massifs et de poudres.

Le montage en incidence rasante, où l'angle d'incidence est faible et fixe. Dans cette configuration seule la position du détecteur varie. Cette configuration est, quant à elle, très utilisée dans le cas de couches minces.

I.1.b. Traitement des diffractogrammes

i) Identification des phases et ajustement des pics de diffraction

L'application la plus importante en diffractométrie est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon.

Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son « empreinte » caractéristique. L'identification de phases consiste à comparer le diffractogramme de l'échantillon à ceux des matériaux de référence répertoriés dans la base de données JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Ces fiches sont composées des positions (2θ) et des intensités relatives (I) des pics. Cette identification de phase se fait à l'aide du logiciel DIFFRAC^{plus} EVA[®], commercialisé par la société Bruker, qui, en fonction des éléments qui composent l'échantillon, compare automatiquement les positions et hauteurs des pics avec la base de données JCPDS et ainsi ne nous propose seulement les fiches les plus proches du diffractogramme expérimental.

Le traitement approfondi des diffractogrammes peut être effectué avec le logiciel Winplotr, développé et distribué gratuitement par le laboratoire Léon Brillouin (C.E.A-CNRS) [Roissnel 00]. Ce logiciel permet de procéder à un ajustement de chaque pic par une fonction de Voigt qui est la somme d'une Gaussienne et d'un Lorentzienne. Les principaux paramètres d'ajustement sont la position des différents pics, la largeur à mi-hauteur, le pourcentage de Gaussienne dans la fonction de Voigt, ainsi que le bruit de fond. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour déterminer les paramètres de maille et la taille des grains diffractants. Un exemple d'ajustement réalisé sur un mélange Ni₃Fe/Fe est présenté sur la Figure II-3 [Lardé 05]. Le résultat de cet ajustement montre que le pic expérimental est en fait

constitué de deux pics caractéristiques de la phase de nickel pur et de la phase de Ni₃Fe en formation.

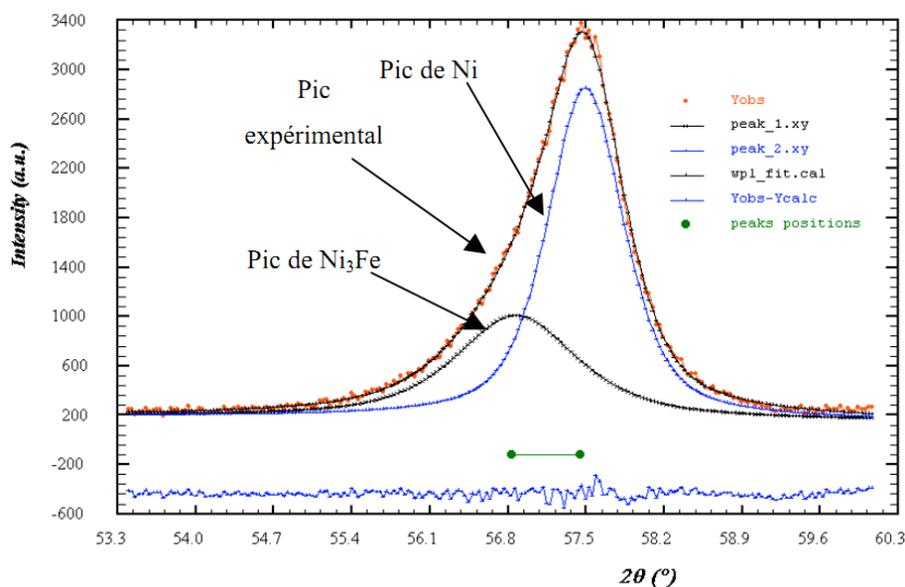


Figure II-3 : Exemple d'ajustement d'un pic de diffraction X obtenu sur un mélange de poudres de nickel et de fer broyé pendant 1h30. Le pic expérimental est une superposition de deux pics caractéristiques des phases de nickel pur et de Ni₃Fe [Lardé 05].

ii) Détermination des paramètres de maille

La position des pics de diffraction repérée, de manière précise, à l'aide du logiciel Winplotr permet de calculer les paramètres de maille. Le calcul peut être réalisé avec le logiciel Checkcell [Laugier 00]. Celui-ci est capable, lorsque l'on lui donne le système cristallin (cubique, hexagonal...), le groupe d'espace ainsi que des valeurs de paramètres de mailles proches de celles recherchées (utilisation des fiches JCPDS), de générer les positions théoriques des pics de diffraction. Il compare ces positions à celles du spectre expérimental. Il fait, ensuite, varier le paramètre de maille jusqu'à avoir le plus faible écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. De plus, il utilise l'écart entre chaque pic afin de s'affranchir des possibles problèmes de positionnement de l'échantillon.

iii) Effet d'alliage et loi de Vegard

Dans le cas d'une solution solide où un atome B vient se substituer à un atome A de la structure cristalline, un décalage des pics de diffraction peut être observé vers les petits ou grands angles suivant que l'atome B de substitution est respectivement plus gros ou plus petit que l'atome A. Ce décalage traduit une variation du paramètre de maille et peut être relié au pourcentage d'atomes B à l'aide de la loi de Vegard. Cette loi suppose que le paramètre de

maille varie linéairement en fonction de la quantité d'atomes B introduits. La relation qui en découle est la suivante :

$$a_{exp} = \%A \cdot a_A + \%B \cdot a_B, \quad \text{avec } \%A + \%B = 1$$

$$\text{ou } a_{exp} = (1 - \%B) \cdot a_A + \%B \cdot a_B$$

où a_{exp} est le paramètre de maille expérimental, a_A et a_B les paramètres de mailles des structures cristallines des phases respectivement pures en A et B. Ce raisonnement suppose que les phases A et B appartiennent à la même structure cristalline.

Ainsi si l'on veut déterminer la teneur d'un élément B (comme le cobalt de paramètre de maille cfc a_{Co}) introduit au sein d'une structure d'élément A (comme le cuivre de paramètre de maille cfc a_{Cu}) à l'aide d'un paramètre de maille calculé à partir d'un diffractogramme expérimental (a_{Cu-Co}), on utilisera directement la relation suivante :

$$\%Co = \frac{a_{Cu} - a_{Cu-Co}}{a_{Cu} - a_{Co}} \cdot 100$$

Cette relation est valable dans le cas de solution solide. C'est pourquoi, elle a été utilisée, durant nos différentes études, seulement à titre indicatif car l'alliage Cu-Co ne semble pas former une réelle solution solide, à l'aide des techniques d'élaboration utilisées ici.

iv) Taille des cristallites

Les techniques de diffraction des rayons X permettent également de caractériser les imperfections structurales dans un solide. A partir de l'analyse des profils de pics de diffraction X, il est possible de mesurer des écarts à la structure cristalline parfaite. Les principales imperfections accessibles sont la taille des cristallites et les distorsions de réseau (ou micro-contraintes). La théorie de la diffraction des rayons X prévoit des raies très fines, mais celles-ci sont élargies par les aberrations instrumentales (fonction $g(\theta)$). Le profil vrai (fonction $f(\theta)$), représentatif des imperfections structurales, ne peut être obtenu directement par l'expérience, car il est déformé par $g(\theta)$. Le profil de raie observé (fonction $h(\theta)$) est alors le résultat de la convolution de $f(\theta)$ par $g(\theta)$: $h(\theta) = f(\theta) * g(\theta)$.

Dans notre étude, nous avons négligé l'influence de l'instrumentation ainsi que les micro-contraintes internes à l'échantillon. Ainsi, l'estimation des tailles de cristallites L est donnée par la relation de Scherrer [Cullity 56] :

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

où β correspond à la largeur expérimentale du pic de diffraction, K est un facteur fonction de la forme des cristallites (dans la plupart des cas égal à 0,9) et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident utilisé. La relation de Scherrer nous donnera donc accès à une estimation des tailles des cristallites les plus petits que l'on pourra trouver dans nos échantillons.

I.2. Microscopie électronique à balayage et Tomographie 3D par faisceau d'ions focalisés (FIB-3D)

Les échantillons élaborés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage afin d'en déterminer la topographie. Néanmoins, avec l'avènement de nouveaux microscopes électronique à balayage qui peuvent être couplés à de nombreux autres appareils (micro-manipulateur, détecteur EDS, détecteur BSE, colonne FIB, injecteur de gaz, EBSD...), leurs utilisations prennent un tout autre essor que de simples observations de surface d'un matériau. En effet, un tel microscope permet à présent de réaliser tout un panel d'analyses et de préparations d'échantillons, telles que :

- la préparation de pointes pour analyse en Sonde Atomique Tomographique par faisceau d'ion annulaire (détaillée dans la partie Sonde Atomique Tomographique de ce chapitre) ;
- la réalisation et l'extraction par une méthode appelée « LIFT OUT » de lames minces permettant des analyses en microscopie électronique à transmission ou la préparation de pointes à un endroit précis d'un échantillon pour analyse en Sonde Atomique Tomographique (détaillée dans la partie Microscopie Electronique à Transmission de ce chapitre) ;
- la réalisation de spectres EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) afin de déterminer les espèces présentes au sein de l'échantillon ;
- la tomographie 3D, permettant de reconstruire un volume 3D à partir d'images de tranches successives réalisées au sein de l'échantillon.

I.2.a. Microscopie électronique à balayage

i) Principe

Lorsqu'un faisceau d'électrons accélérés à une tension de quelques kilovolts rencontre un objet massif, leur interaction avec la matière produit divers types de rayonnements (Figure II-4.a), exploitables pour l'étude de la topographie et de la composition de la surface de l'objet. Un microscope électronique à balayage (MEB, Figure II-4.b) se compose d'un canon à électrons dont le faisceau électronique traverse tout un système de condensateurs permettant la focalisation de celui-ci. Ce faisceau d'électrons balaye en X et Y, grâce au système de bobines de balayage, un rectangle de la surface de l'échantillon.

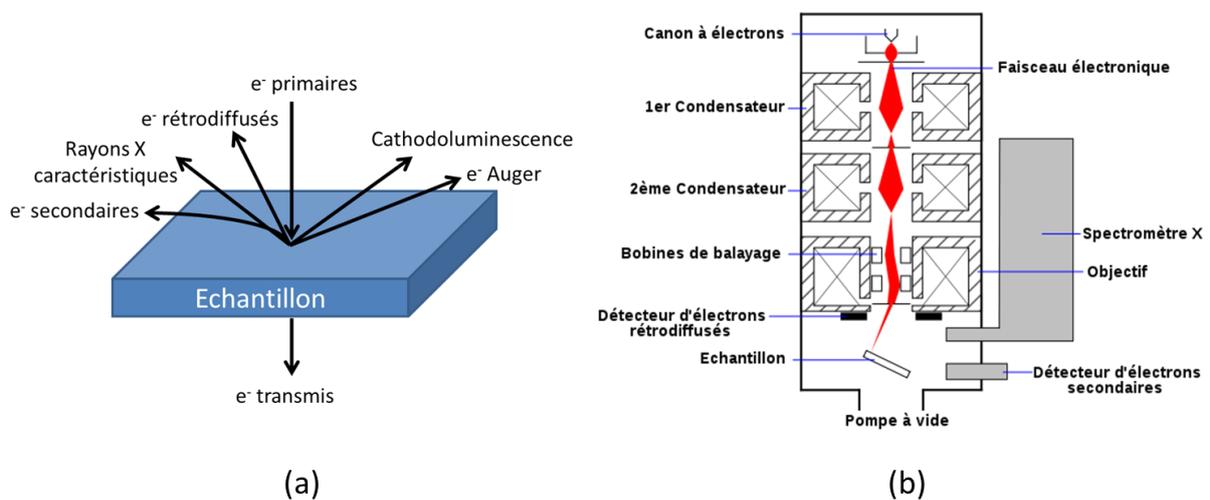


Figure II-4 : (a) Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un échantillon, (b) schéma de principe d'un Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Après interaction avec la matière, l'image souhaitée est obtenue à l'aide de divers détecteurs permettant de collecter :

- Soit le signal des électrons rétrodiffusés, qui proviennent d'interactions élastiques avec l'échantillon ; son intensité croît avec le numéro atomique des éléments contenus dans l'échantillon.
- Soit le signal des électrons secondaires, ré-émis par les atomes de l'échantillon à l'issue de chocs inélastiques ; son intensité est surtout fonction de l'orientation locale de la surface de l'échantillon.
- Soit le signal des rayons X, dont l'énergie est caractéristique de la nature des éléments présents dans l'échantillon ; l'acquisition de ce signal nécessite un comptage de longue durée du spectre d'énergie des rayons X ré-émis.

- L'énergie des électrons Auger est également caractéristique des éléments chimiques présents à l'extrême surface de l'échantillon, et en permet un dosage précis ; ce dosage est généralement effectué dans un spectromètre spécialement conçu.

Les images obtenues offrent donc diverses possibilités de détection (topographie, composition...) et se caractérisent par une grande profondeur de champ. L'examen d'un échantillon au MEB ne demande pas de préparation spéciale mais nécessite cependant que l'échantillon soit conducteur de l'électricité, faute de quoi il accumule progressivement les charges électriques au cours de l'observation. Les échantillons non métalliques doivent donc être revêtus d'un film conducteur déposé par évaporation (C amorphe, Au...)

ii) Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

Parmi les divers signaux pouvant être recueillis par les différents détecteurs, celui provenant des rayons X ré-émis par les atomes excités par le rayonnement incident est particulièrement intéressant. En effet, les électrons incidents transfèrent une partie de leur énergie aux électrons des atomes de l'échantillon et ceux-ci se trouvent temporairement élevés à un niveau d'énergie supérieur en situation instable. En revenant à leur couche et leur niveau d'origine, ces électrons libèrent leur excès d'énergie sous forme d'un rayonnement X dont le spectre de longueurs d'ondes est caractéristique des transitions d'énergies effectuées, donc de la nature de l'élément chimique concerné. Le rayonnement X ré-émis est analysé à l'aide de spectromètres adaptés, permettant l'acquisition de l'ensemble du spectre afin de détecter les différents éléments présents. Un exemple de spectre d'énergie obtenu sur des nanofils d'alliage $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ est représenté sur la Figure II-5. Ce spectre est composé de pics caractéristiques des énergies d'excitations des raies K, L et M de chaque élément qui compose le matériau. Ainsi, un ajustement de ce spectre en énergie peut être réalisé à l'aide du logiciel et la composition précise des éléments peut être connue dans un volume minimal de la « poire d'interaction » des électrons, de dimension $\sim 1 \mu\text{m}^3$.

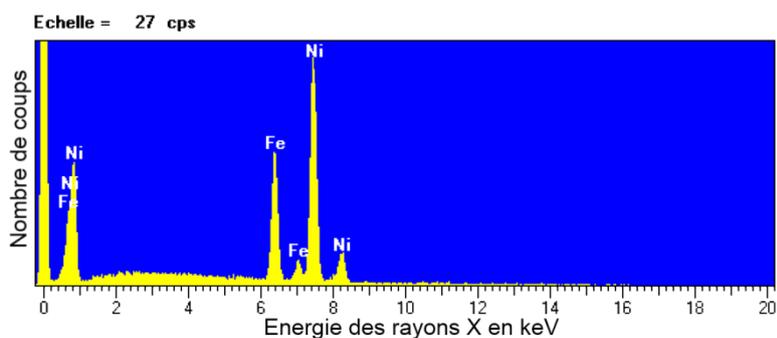


Figure II-5 : Exemple de spectre d'énergie obtenu sur des nanofils $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$.

I.2.b. Faisceau d'ions focalisés

Un autre élément important pouvant être additionné à un microscope électronique à balayage est une colonne ionique FIB (*Focused Ion Beam*). Le principe de base d'un FIB est simple et peut être comparé au principe du MEB. En effet, le FIB envoie des ions Ga⁺ possédant une masse beaucoup plus élevée que les électrons, ainsi leur interaction avec l'échantillon est plus forte. Un tel canon permet donc d'arracher de la matière du matériau de manière très précise. Accessoirement ce bombardement d'ions arrache lui aussi des électrons secondaires à l'échantillon, ce qui permet d'obtenir de ce dernier une image de qualité.

Le «dernier cri» en matière de technologie FIB consiste donc à combiner en une seule installation un FIB avec un microscope électronique à balayage classique et différents dispositifs d'injection de gaz. Ce type d'installation, dénommé Dual-Beam-FIB, multiplie les avantages du FIB par ceux de la microscopie électronique à balayage classique. Cela nous a permis, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, de mettre en forme les échantillons pour les analyses par microscopie électronique à transmission (*MET*) et par sonde atomique tomographique (*SAT*). Néanmoins la préparation d'échantillon n'est pas le seul avantage d'un tel FIB. En effet, il permet aussi de réaliser de la tomographie 3D.

I.2.c. Tomographie 3D par FIB

Le principe de la tomographie 3D par faisceau d'ions focalisés est simple et tire pleinement avantage des microscopes électroniques à balayage couplés à une source d'ions focalisés (*FIB*) tel que celui utilisé pour cette étude : le NVISION-40 de ZEISS. En effet, ces nouveaux microscopes permettent, à l'aide de systèmes automatisés de prendre une image après chaque ablation d'une tranche de matière par FIB. L'ablation à l'aide du FIB se faisant à faible courant (quelques dizaines de pA) afin de ne pas endommager le matériau analysé. Si les phases présentes au sein du matériau ont un taux de pulvérisation différent, elles peuvent apparaître avec des contrastes différents. Une analyse dispersive en énergie, EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*), peut alors être effectuée sur les différentes phases afin de les identifier. Une fois la série d'ablation/image terminée, les images collectées sont exploitées à l'aide d'un logiciel de reconstruction 3D tel que AVIZO® [AVIZO 09]. La Figure II-6 montre le schéma de la procédure. La première étape (Figure II-6.a) consiste à déposer, à l'aide d'un injecteur de gaz, une couche de protection, ici de platine, permettant de protéger la surface de l'échantillon de tout amorphisation induit par le faisceau d'ions focalisés de Ga. Ensuite, l'échantillon est orienté en face du faisceau d'ion afin de dégager un « mur » d'intérêt (Figure

II-6.b et c). Puis une image est prise après chaque ablation d'une tranche (Figure II-6.d). Pour finir les images sont superposées pour former un volume en trois dimensions à l'aide d'un logiciel d'imagerie (Figure II-6.e et f). La résolution de cette technique dépend de la précision de chaque ablation et aussi de la résolution des images prises à l'aide du microscope électronique à balayage. Celle-ci peut atteindre, dans le meilleur des cas, 10 nanomètres.

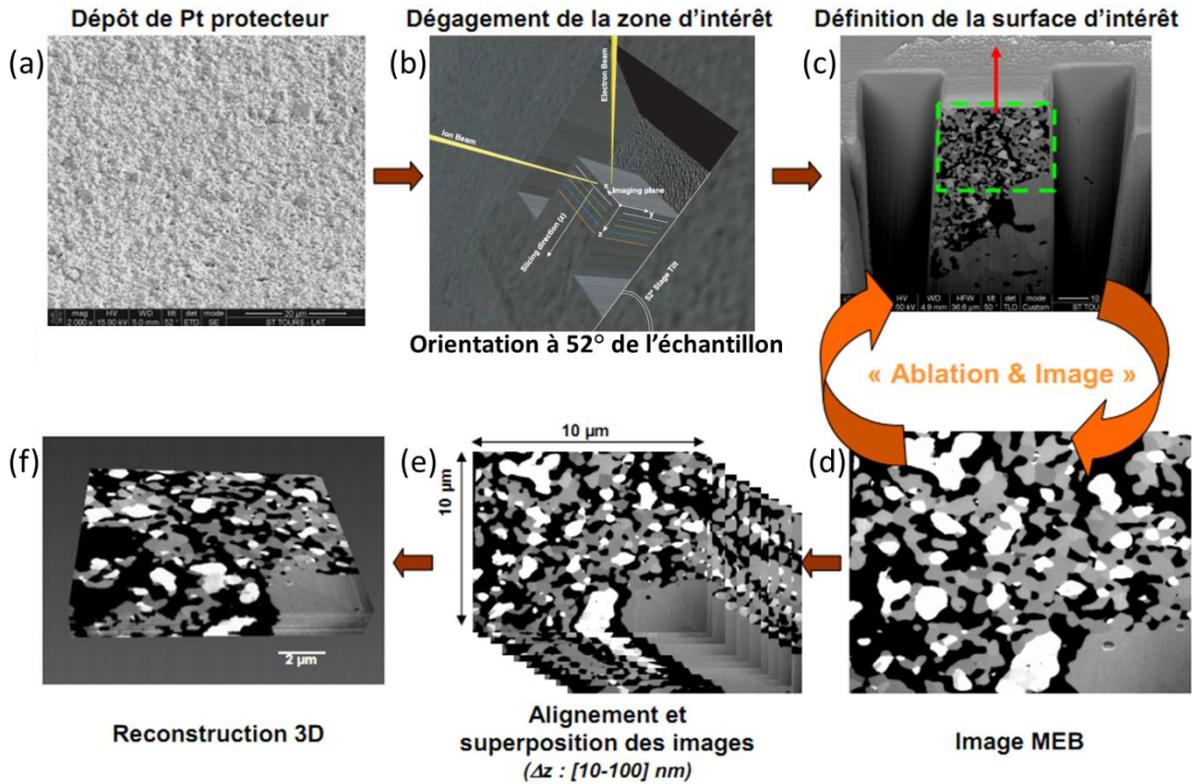


Figure II-6 : Procédure de la technique de tomographie 3D par FIB [Vivet 10, Holzer 04].

Cette technique n'est pas très répandue à l'heure actuelle, néanmoins elle peut être utile afin d'observer en profondeur la microstructure. De plus, les logiciels d'imagerie, tel que AVIZO, possèdent des outils quantitatifs qui peuvent s'avérer très pertinents à l'échelle micrométrique. La Figure II-7 représente une reconstruction d'un volume par tomographie 3D par FIB réalisé sur des manganites de lanthane et de strontium (LSM) par Gunda *et al.* [Gunda 11]. Celle-ci permet, dans ce cas, de mettre en avant la microstructure 3D de la matrice solide (Figure II-7.a), l'arrangement des pores (Figure II-7.b) ainsi que la superposition des deux (Figure II-7.c).

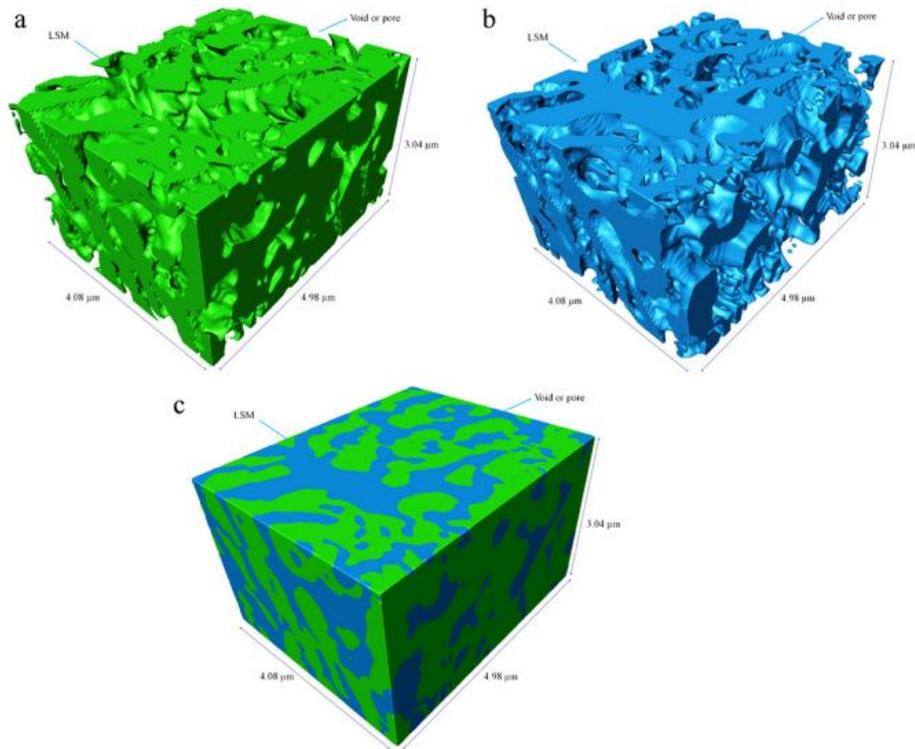


Figure II-7 : Reconstruction 3D de l'échantillon LSM : (a) reconstruction matrice solide de LSM, (b) reconstruction du réseau de pores et (c) superposition de la matrice LSM (en vert) et du réseau de pores (en bleu) [Gunda 11].

I.3. Sonde atomique tomographique

La Sonde Atomique Tomographique (1993) a été à maintes reprises expliquée de façon précise et de manière exhaustive dans de nombreux ouvrages de référence [Müller 68, Blavette 89, Blavette 93ba, Blavette 93ab, Blavette 95, Deconihout 08, Miller 09] et des thèses réalisées au sein du laboratoire [Vurpillot 01, Houard 10]. C'est pourquoi cette partie se limitera à la présentation des principes de cette technique. La préparation des différents échantillons puis l'analyse et la reconstruction 3D seront ensuite détaillées. Pour finir la liste des avantages et inconvénients de la sonde Laser, utilisée dans cette étude, sera dressée.

I.3.a. Principes

La sonde atomique tomographique est décrite comme l'association d'un microscope ionique, d'un spectromètre de masse à temps de vol et d'un détecteur sensible en temps et en position, comme représenté sur la Figure II-8. Elle repose sur le principe de l'évaporation des atomes par effet de champ [Müller 56]. L'échantillon, taillé sous la forme d'une pointe de faible rayon de courbure ($R < 50$ nm), est placé dans une enceinte à ultravide (environ 10^{-10} mbar) et est soumis à un potentiel électrique V_0 de quelques kilovolts. L'application de ce potentiel crée un champ électrique E intense à l'apex de l'échantillon, par effet de pointe, dont

l'expression est donnée par la relation $E = \frac{V_0}{\beta R}$ où β est un facteur de forme sans dimension compris entre 2 et 8. En présence de ce champ électrique les états ionisés des atomes à la surface de l'échantillon deviennent plus stables que les atomes neutres. Les atomes de l'échantillon tendent alors à s'évaporer sous la forme d'ions en franchissant une faible barrière de potentiel dont la hauteur Q_a dépend du champ électrique. Lorsqu'un atome de la surface est ionisé, il vole selon une trajectoire « rectiligne » vers un détecteur sensible en position (X_d et Y_d).

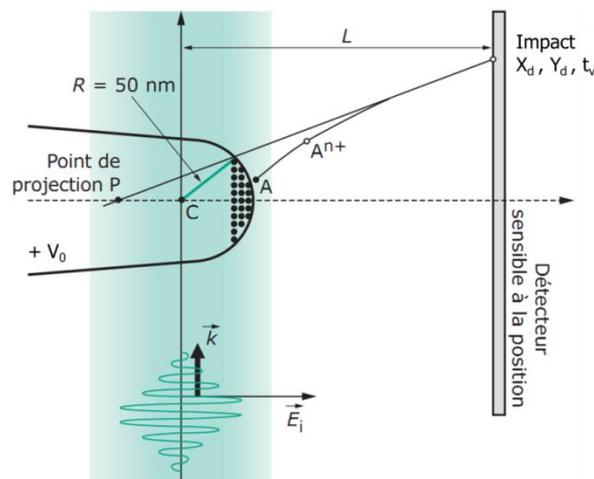


Figure II-8 : Schéma de principe de la sonde atomique tomographique [Deconihout 08].

La nature chimique des ions collectés est déterminée par spectrométrie de masse à temps de vol. Il est donc nécessaire de mesurer le temps de vol (t_v) exact des ions évaporés depuis l'échantillon jusqu'au détecteur. Pour cela, le potentiel électrique, V_0 appliqué à la pointe est tel qu'il ne crée pas un champ électrique suffisant pour évaporer des atomes de la surface. L'évaporation des atomes est contrôlée en superposant au potentiel continu des impulsions d'évaporation qui permettent l'ionisation des atomes de la surface. Ces impulsions peuvent être électriques dans le cas des sondes atomiques conventionnelles, ou générées par un laser [Gault 06a, Gault 06b]. Dans le premier cas, le champ supplémentaire engendré par l'impulsion permet de diminuer la hauteur de la barrière de potentiel Q_a . Dans le second cas, on augmente transitoirement la température de quelques centaines de kelvins pour permettre à l'atome de surface de franchir cette barrière. Cette nouvelle génération a permis d'ouvrir les analyses par sonde atomique tomographique aux matériaux peu voire non conducteurs. Elle est également très utilisée pour des matériaux conducteurs fragiles tels que les nanofils réalisés durant cette thèse.

I.3.b. Préparations des échantillons pour analyse

La sonde atomique tomographique est donc un microscope à effet de champ dont les utilisateurs aiment dire que « le principal objectif est l'échantillon lui-même ». C'est pourquoi l'obtention d'une bonne analyse est conditionnée par la qualité de la préparation de l'échantillon. Néanmoins, suivant les échantillons, cette préparation peut s'avérer être l'étape la plus délicate à réaliser. C'est pourquoi cette partie sera consacrée à l'explication des protocoles de préparation des échantillons pour analyse qui ont été mis en place durant cette thèse.

i) Echantillons sous forme de poudres

La préparation des pointes pour l'analyse en sonde atomique a été réalisée en suivant le protocole utilisé dans la publication de Lardé *et al.* [Lardé 11]. Ce protocole est schématisé dans la Figure II-9.

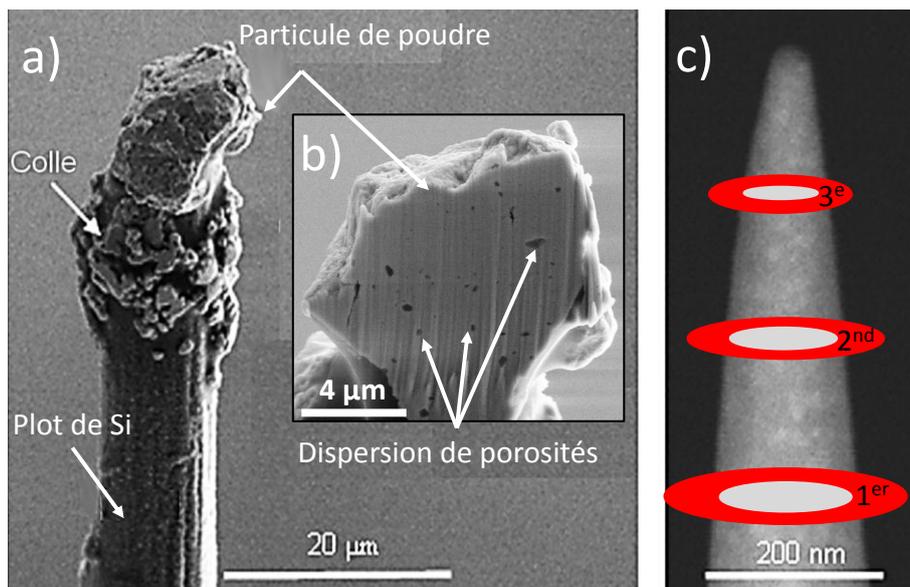


Figure II-9 : Images MEB d'un grain de poudre collée à l'extrémité d'un plot de Si monté sur une pointe support a) avant, b) pendant et c) après usinage annulaire par FIB. Les différents masques utilisés sont représentés suivant les étapes de l'usinage annulaire.

La première étape consiste à coller, à l'aide d'une colle conductrice, un plot de silicium de diamètre égal à 10 μm à l'extrémité d'une pointe support en acier. Cette étape permet d'avoir une extrémité bien plate, ce qui permet d'y placer aisément un grain de poudre. Ce grain de poudre de diamètre proche de 10 μm est sélectionné et collé à l'extrémité du plot de silicium à l'aide d'un micro-manipulateur sous un microscope optique (Figure II-9.a). Une fois le grain de poudre collé, la pointe est placée dans un microscope électronique à balayage équipé d'une

colonne ionique permettant d'usiner ce grain. Dans un premier temps, le grain de poudre est usiné grossièrement à courant élevé afin d'en réduire rapidement son diamètre (Figure II-9.b). La dernière étape consiste à réaliser un usinage annulaire précis à l'aide de masque de diamètre de plus en plus petit. Les courants d'usinage utilisés sont de plus en plus petits suivant les étapes afin de limiter l'amorphisation du matériau et l'implantation d'ions Ga au sein de celui-ci (Figure II-9.c). Sur la dernière image, on observe un rayon, à l'apex de la pointe réalisée, inférieur à 100 nm permettant une bonne analyse en sonde atomique tomographique. Des contrastes de phases apparaissent lors de la dernière étape d'usinage montrant que le matériau est nanostructuré avec la présence de nanoparticules au sein de celui-ci.

ii) Echantillons sous forme de couches minces

La préparation d'une pointe pour analyser une couche mince nécessite d'utiliser une technique nommée « LIFT OUT », technique initialement utilisée pour la préparation de lames minces en microscopie électronique. Son principe est expliqué dans de nombreux ouvrages [*Giannuzzi 99, Anderson 05, Miller 07, Takahashi 07, Shearing 09*]. La Figure II-10 présente les différentes étapes de lift out effectuées dans une couche Cu-Co. Dans un premier temps, il est nécessaire de dégager un mur à la surface de l'échantillon, (Figure II-10.a). Après la réalisation de ce mur on peut observer en vue transverse (Figure II-10.b), l'empilement des différentes couches constitutives du matériau. On observe le substrat de cuivre massif présentant des grains micrométriques, vient ensuite la couche d'intérêt Cu-Co avec des grains beaucoup plus petits et au-dessus, la couche de protection de platine déposée par GIS avant la réalisation du mur. Ce mur est ensuite prélevé in-situ par un micromanipulateur et placé au sommet d'une pointe support tronquée de diamètre de 3 μm (Figure II-10.c). Une partie de ce mur est ensuite soudée au sommet de la pointe support. Le reste du mur peut alors être utilisé à la préparation d'autres pointes (Figure II-10.d). Un mur peut donc servir à la préparation de 4 ou 5 pointes. Ces pointes sont ensuite affinées par usinage annulaire jusqu'à atteindre un rayon, à l'apex de la pointe, suffisamment faible pour permettre l'évaporation par effet de champ nécessaire à une analyse en sonde atomique tomographique (Figure II-10.e).

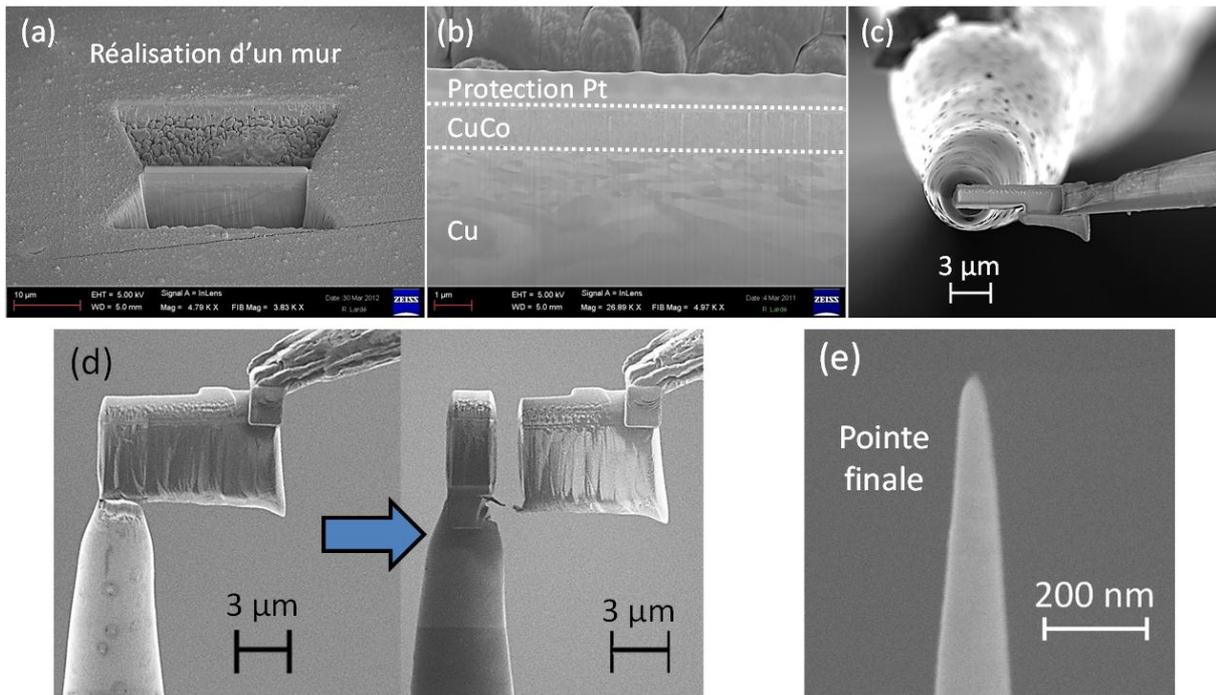


Figure II-10 : Réalisation d'une pointe pour analyse par SAT à partir d'une couche mince Cu-Co.

iii) Echantillons sous forme de nanofils

Les nanofils, après leur élaboration, sont dispersés sur un substrat de silicium. Sous un microscope optique équipé d'un bras articulé de déplacement micrométrique XYZ, l'apex de la pointe support est lentement approché du substrat où un nanofil unique a préalablement été sélectionné. Puis, le nanofil est attiré par l'apex de la pointe support via les interactions de Van der Waals (Figure II-11.a). Ces interactions étant très faibles, il est nécessaire de les renforcer en utilisant des soudures de Pt réalisées à l'aide d'un injecteur de gaz (GIS) sous faisceau d'électrons (Figure II-11.b). Ensuite, le nanofil est taillé sous forme de pointe pour analyse sous faisceau d'ions focalisés de Ga (30 kV) [Thompson 04] (Figure II-11.c). Le nanofil est finalement nettoyé à l'aide d'un faisceau de faible intensité (2 kV) afin de réduire l'amorphisation du sommet du fil et l'implantation de Ga induit par le faisceau à haute énergie. Les images finales des nanofils sont représentées sur les figures II-11.d et II-11.e pour les cas de nanofils respectivement composés d'alliage et de multicouches. Après de nombreux essais, permettant une prise en main précise du micro-manipulateur, cette technique s'est avérée simple et rapide. La partie la plus difficile étant l'orientation du nanofil le plus dans l'axe de la pointe support. La simplicité de cette manipulation est due au diamètre assez gros des nanofils (environ 250 nm), cette technique est toujours bonne dans le cas de nanofils réalisés dans des membranes de polycarbonate (diamètre des fils 80 nm). Nous pensons que des nanofils de diamètres proches de 50 nm peuvent être manipulés de cette manière, grâce à

leur grand rapport d'aspect. En dessous de cette limite, cette technique de micro-manipulation ne pourra plus être appliquée et nécessitera l'utilisation d'autres techniques, telle que la di-électrophorèse.

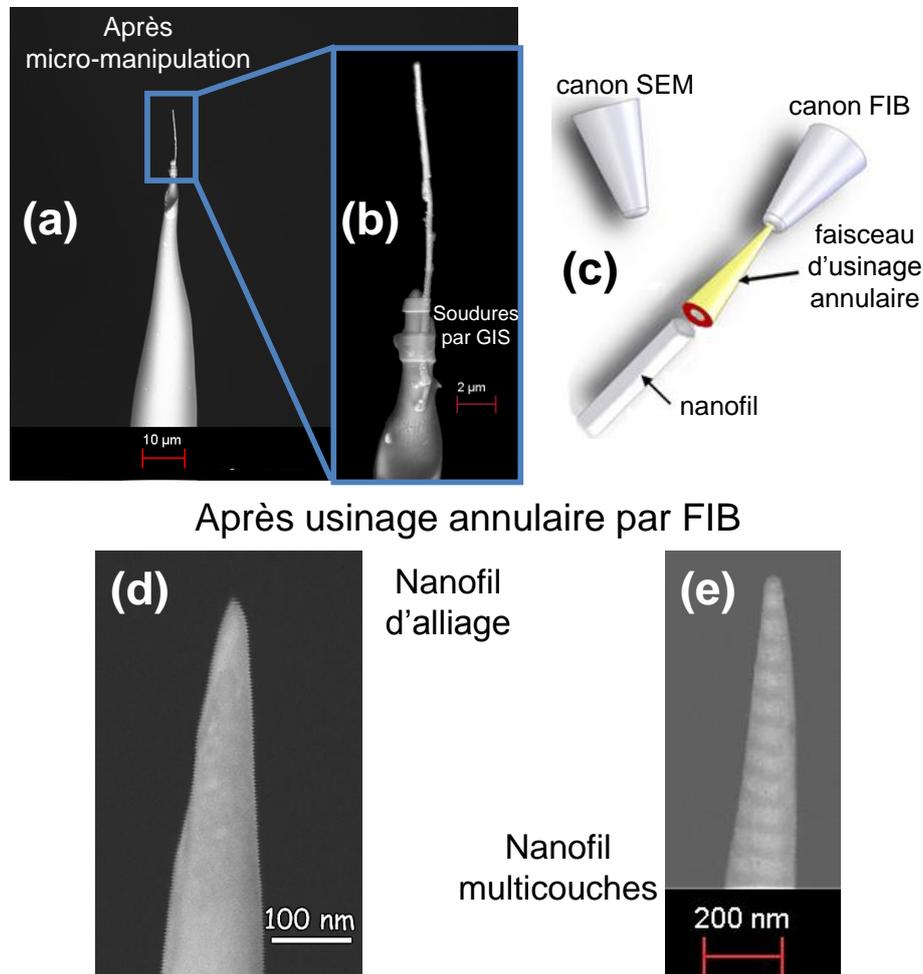


Figure II-11 : Protocole de préparation d'un nanofil pour analyse en sonde atomique tomographique. (a), (b) nanofil unique au sommet d'une pointe support, (c) schéma de l'usinage annulaire et (d) et (e) pointes finales avec un apex de rayon inférieur à 80 nm dans le cas respectif d'un nanofil d'alliage et d'un nanofil multicouche.

Ce protocole expérimental de préparation de nanofils pour l'analyse en sonde atomique est maintenant bien maîtrisé. Cela a permis de préparer de nombreux échantillons pour analyse. Malgré la mise en place d'un bon protocole de préparation, la majorité des analyses effectuées ont mené à une rupture anticipée des fils, dont les raisons seront expliquées dans la partie sonde Laser de ce chapitre.

I.3.c. Analyse et traitement de données (Spectrométrie de masse et reconstruction 3D)

Durant l'analyse, les atomes de la surface de l'échantillon s'évaporent atome par atome et couche atomique par couche atomique. Les ions collectés sont contingentés selon leur rapport masse sur état de charge sous la forme d'un spectre de masse représentant le nombre d'impacts détectés en fonction du rapport masse sur état de charge. La Figure II-12 présente le spectre de masse d'un alliage Cu-Co. Ainsi à chaque pic est associé un isotope d'un élément.

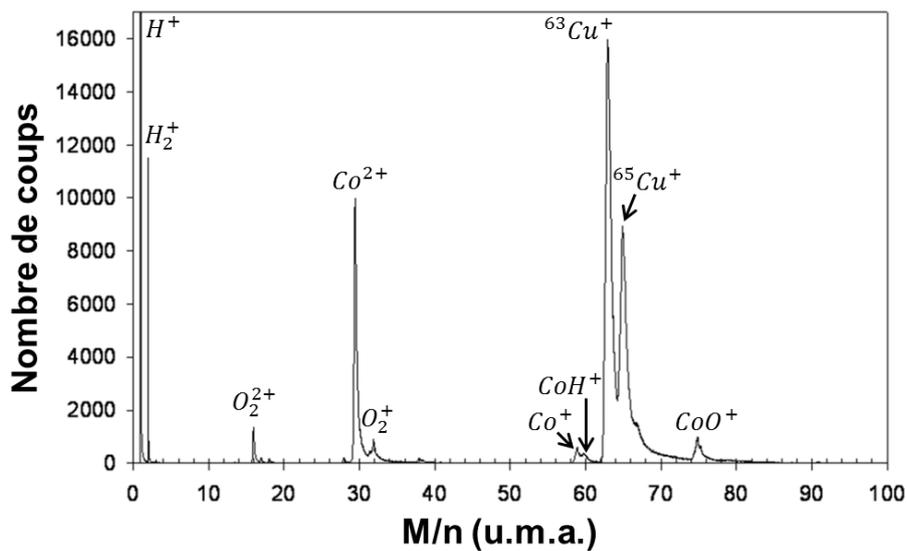


Figure II-12 : Exemple de spectre de masse obtenu par sonde atomique sur un alliage $Cu_{80}Co_{20}$.

De plus, les pics correspondants aux ions H^+ et H_2^+ ne proviennent pas de l'échantillon analysé mais de la chambre d'analyse. En effet, malgré le vide poussé existant dans cette chambre, de l'hydrogène y est toujours présent. C'est pourquoi des espèces comme CoH^+ peuvent être détectés représentant un atome de Co auquel s'est additionné un atome de H. La concentration atomique C de chaque élément dans le matériau peut être mesurée en dénombrant le nombre d'éléments contenu dans chaque pic. L'incertitude ΔC sur la mesure est purement d'origine statistique, et est donnée par un écart type : $2\sigma = \Delta C = 2\sqrt{\frac{C(1-C)}{N}}$ où N est le nombre d'atomes total collectés.

Les méthodes de reconstruction des volumes analysés par la sonde atomique tomographique sont détaillées dans la littérature [Bas 95, Vurpillot 01]. La sonde atomique tomographique étant un microscope à projection, selon ce qui est schématisé sur la Figure II-13, les atomes évaporés peuvent être considérés comme provenant du point P situé à une profondeur $(1+m)R$ de la surface de la pointe, où m est un facteur géométrique sans dimension.

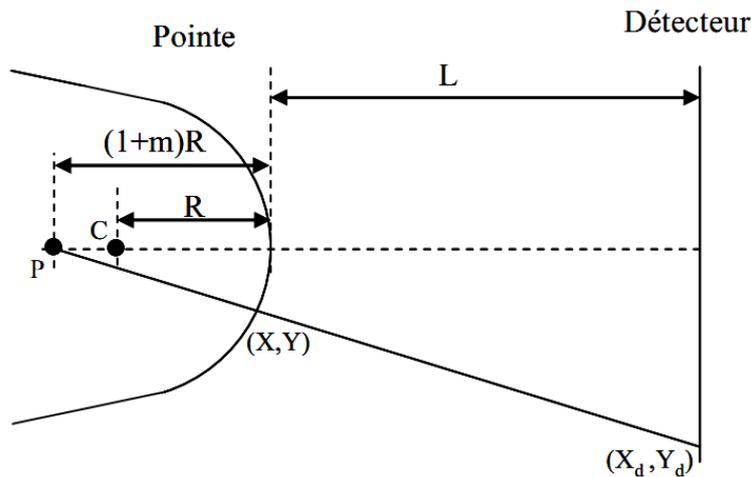


Figure II-13 : Schéma de géométrie pointe-détecteur déterminant les paramètres de projection du microscope à sonde atomique.

Les coordonnées des impacts des ions sur le détecteur (X_d et Y_d) permettent alors de calculer par projection inverse la position d'origine des atomes à la surface de la pointe (X, Y). La troisième dimension, relative à la profondeur, est obtenue à partir du nombre total d'atomes évaporés. Pour chaque atome détecté, la profondeur analysée est incrémentée d'une valeur Δz , donnée par la relation : $\Delta z = \frac{G^2 V_{at}}{Q S}$ où G est le grandissement, V_{at} le volume atomique, Q le rendement de détection et S la surface du détecteur. L'origine du rendement Q de l'analyse provient du détecteur utilisé. En effet, celui-ci se compose d'une galette de microcanaux dont la surface effective est inférieure à la surface totale du détecteur. L'incrément en profondeur et donc la reconstruction en trois dimensions dépend du grandissement donné par la relation $G \approx \frac{L}{(1+m)R}$, il dépend du rayon de courbure de l'échantillon R et de la distance L entre l'échantillon et le détecteur. Il peut donc s'écrire $G \approx \frac{L E \beta}{(1+m) V_0}$ lorsqu'on l'exprime en fonction de E . Ce grandissement G est de l'ordre de 10^7 [Bas 95].

Généralement, la pointe a la forme d'un tronc de cône, dont le rayon de courbure augmente au fur et à mesure de l'évaporation. Afin de maintenir l'intensité du champ électrique $E = \frac{V}{\beta R}$ constante (à la valeur du champ d'évaporation), le potentiel V_0 est asservi au flux d'évaporation et augmente ainsi progressivement tout au long de l'analyse. L'augmentation du rayon de courbure induit également une diminution du grandissement de la projection G au cours de l'analyse et peut être calculé pour chaque atome évaporé. De plus, les relations précédentes montrent que le grandissement G dépend du champ d'évaporation des éléments constituant l'échantillon. Des phénomènes de grandissement local appelés « effets de loupe » sont alors observés lorsque l'échantillon analysé est constitué de phases présentant des champs d'évaporation différents. L'effet de loupe peut ainsi introduire des artefacts dans la reconstruction en 3D [Miller 91]. Il convient donc de les prendre en compte afin d'interpréter au mieux les résultats obtenus. Après le traitement des données on obtient donc une cartographie de la distribution spatiale des atomes constituant l'échantillon analysé. La Figure II-14 présente la reconstruction 3D obtenue sur un alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ mécanobroyé durant 20 h sous atmosphère ambiante [Lardé 11].

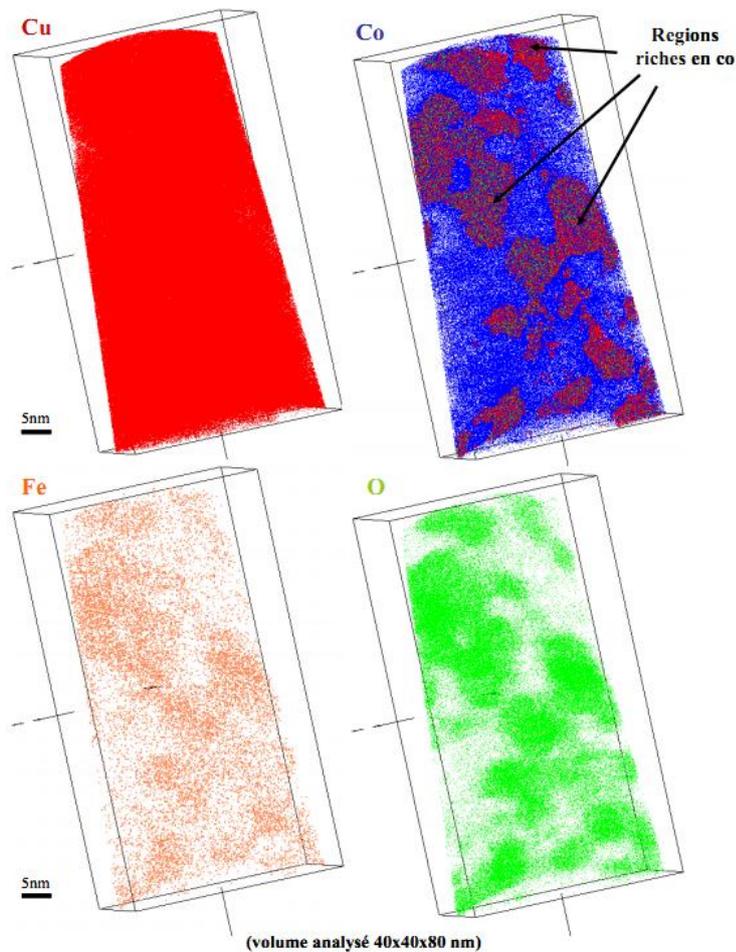


Figure II-14 : Reconstruction 3D obtenue après analyse en sonde atomique tomographique d'un alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ réalisé par mécano-broyage durant 20 h sous atmosphère ambiante.

I.3.d. Sonde laser

La sonde laser est une sonde conventionnelle à laquelle a été ajouté un laser femtoseconde. Ce laser femtoseconde sert à remplacer les impulsions électriques permettant l'évaporation contrôlée des atomes durant l'analyse. En effet, le départ des atomes est alors contrôlé par des impulsions lasers. Ces impulsions permettent d'échauffer de manière ultra-brève l'extrémité de la pointe à analyser. Cet échauffement donne assez d'énergie aux atomes de la surface pour sauter la barrière d'énergie et ainsi permettre le départ des atomes vers le détecteur. De plus, la sonde atomique appelée LAWATAP (*Laser Assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe*) a été utilisée tout au long de cette thèse car elle possède l'avantage d'avoir un angle de cône d'analyse plus élevé permettant d'analyser de plus grands volumes. Néanmoins, cette technique possède des avantages et des inconvénients.

i) Avantages

Comme indiqué précédemment, le premier grand avantage de la sonde LAWATAP est la détection d'un grand angle. En effet, lors de l'analyse d'alliage granulaire, il est nécessaire

de pouvoir reconstruire un grand volume afin de rendre compte de la densité et de la dimension des nanoparticules.

Le second avantage est celui qui a motivé la recherche sur ce type de sonde. Il repose sur le fait que l'ajout d'un laser permet d'analyser des matériaux peu, voire non conducteurs du courant.

Le laser permet d'éviter de trop fortes contraintes induites sur le matériau. Ainsi, des matériaux réputés « fragiles », tels que les nanofils, peuvent maintenant être analysés à l'aide de cette technique. En effet, l'évaporation des atomes étant principalement due à un effet thermique, le laser réduit la contrainte exercée sur le matériau.

ii) Inconvénients

Le principal inconvénient réside dans l'utilisation d'une distance plus courte entre la pointe et le détecteur permettant l'obtention du « grand angle ». Cette distance étant directement liée au temps de vol des ions évaporés, elle joue ainsi un rôle important sur la qualité du spectre de masse obtenu. En effet, la distance étant plus courte entre le point de départ et d'arrivée des espèces évaporées, l'écart, sur le spectre de masse, entre deux espèces de masses proches s'en trouve réduit.

Le second inconvénient provient de l'ajout du laser lui-même. En effet, une traîne thermique peut apparaître après un pic de forte intensité. Cette traîne est composée d'impacts provenant d'ions s'évaporant après l'impulsion laser lorsque la pointe est encore à température élevée. Cette traîne thermique est plus marquée sur certaines espèces comme le cuivre. Elle représente un réel problème de quantification élémentaire puisque ces espèces évaporées hors impulsions ne peuvent être précisément associées à un pic. De plus, cette traîne peut masquer des pics mineurs pouvant être présents à proximité du pic originel. Elle peut être réduite en réduisant la température d'analyse de 80 à 20 K, mais cette diminution entraîne une augmentation du risque de rupture anticipée de la pointe.

I.3.e. Effet de grandissement local

Un autre inconvénient, intrinsèque à la technique de sonde atomique tomographique, est l'effet de grandissement local. Cet effet apparaît dans le cas de précipités nanométriques. Celui-ci est plus important à mesure que le diamètre du précipité est plus faible.

Le phénomène de grandissement local au niveau des précipités engendre des perturbations lors de la reconstitution du volume analysé [Vurpillot 01]. En effet, le précipité sera plus difficilement ou plus facilement évaporé suivant que son champ d'évaporation est respectivement supérieur ou inférieur à celui de la matrice. Il se forme alors une protubérance ou un creux à la surface de la pointe, Figure II-15, les trajectoires des ions issus du précipité sont alors modifiées. Dans le cas d'un précipité à haut champ, les trajectoires divergent dans un angle solide plus large que celles des ions issus de la matrice environnante. Ce phénomène est qualifié de grandissement local défocalisant.

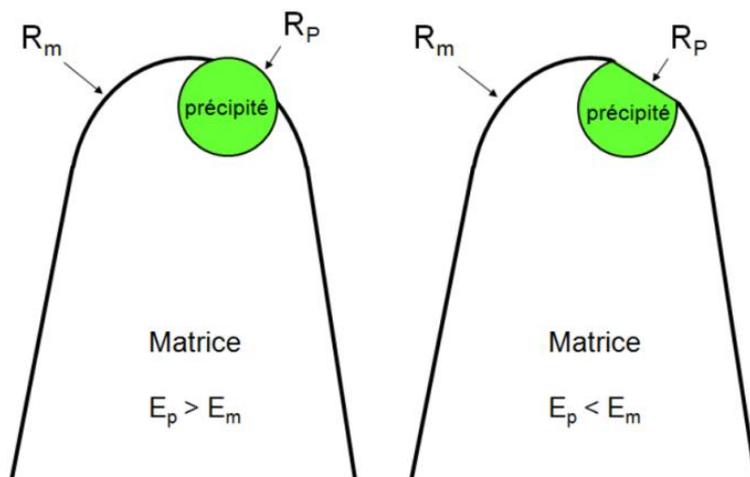


Figure II-15 : Schéma des échantillons de sonde atomique tomographique avec la présence du précipité qui affleure à la surface de la pointe suivant que celui-ci possède un champ d'évaporation supérieur (à gauche) ou inférieur (à droite) à celui de la matrice [Chbihi 11].

L'algorithme de reconstruction ne prenant pas en compte les variations de grandissement entre les différentes phases, il en résulte une faible densité atomique moyenne au cœur du précipité reconstruit. De plus, une zone de recouvrement des trajectoires ioniques est générée, où les ions issus du précipité se mélangent à ceux de la matrice. La définition claire de l'interface devient difficile : celle-ci se trouve « diluée » dans la matrice adjacente. Cet effet est d'autant plus important que le diamètre du précipité est faible. Ainsi, dans le cas de précipité de taille nanométrique, les concentrations et les interfaces seront biaisées.

I.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les matériaux utilisés dans ce travail (couches minces et nanofils Cu/Co) ont également été analysés par microscopie électronique en transmission. Les observations ont été réalisées par Xavier Sauvage (GPM) avec un microscope – JEOL ARM 200F équipé d'un correcteur d'aberration sur le condenseur (« correcteur sonde ») permettant des analyses chimiques de types EDS ou EELS de haute résolution. Les modes d'observation utilisés sont le mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) champ sombre HAADF (High

Angle Annular Dark Field). Dans cette partie, le principe de base de ce type de microscope ainsi que les différents modes seront succinctement développés. Préalablement, la préparation des échantillons pour analyse est présentée.

I.4.a. Préparation des échantillons

i) Echantillons sous forme de couches minces

Les préparations de lames minces pour analyse en MET ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à un faisceau d'ions focalisé. En effet, l'épaisseur d'une lame TEM doit être de quelques dizaines de nanomètres pour permettre aux électrons de traverser cette épaisseur. C'est pourquoi le protocole de « LIFT-OUT » décrit sur la Figure II-16 est nécessaire. Cette méthode est très utilisée pour extraire une lame mince analysable à l'aide d'un microscope électronique à partir d'un matériau massif. Le protocole suivi est le suivant :

- (a) La zone d'intérêt de notre échantillon est, tout d'abord, protégée à l'aide d'un dépôt de platine ou de tungstène réalisé à l'aide d'un injecteur de gaz (GIS : *Gas Injection Source*). Un mur est, ensuite, réalisé à la surface de notre échantillon à l'aide de la partie FIB du microscope.
- (b) Ce mur est extrait à l'aide d'un micromanipulateur et placé sur un support MET spécial. Les différentes soudures sont réalisées à l'aide du GIS.
- (c) Cette lame est ensuite amincie, de part et d'autre, par ablation FIB à faible courant d'usinage.
- (d) Cet usinage laisse apparaître la couche d'intérêt (en blanc) entre la couche de protection et le substrat de silicium. L'usinage est arrêté lorsque la couche est suffisamment fine pour être transparente aux électrons.

Durant la réalisation de cette lame mince, la couche d'intérêt semble uniforme et l'épaisseur peut être estimée autour de 30 nm.

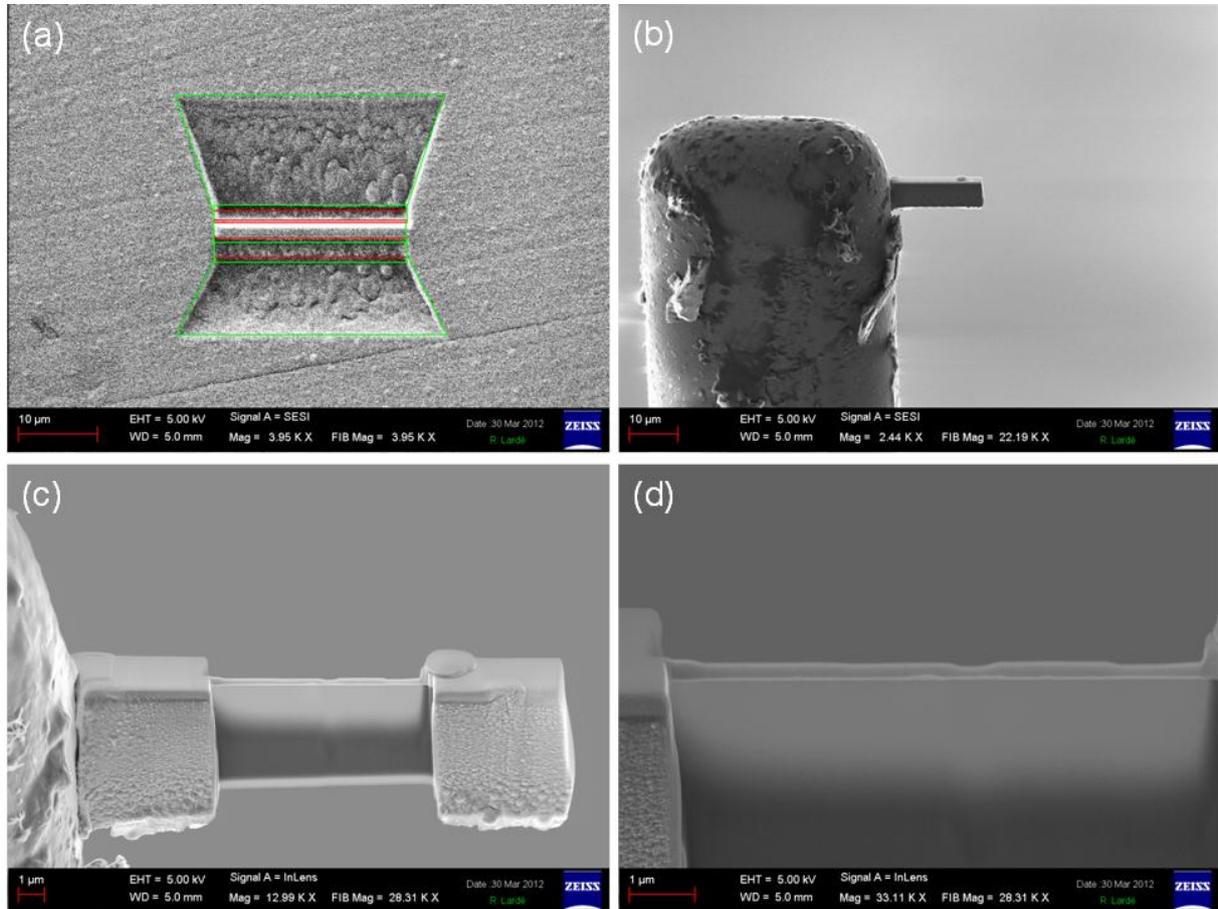


Figure II-16 : Préparation d'une lame mince pour analyse en microscopie électronique à transmission.

ii) Echantillons sous forme de nanofils

La préparation de l'analyse par microscopie électronique à transmission s'avère être une étape difficile mais nécessaire en raison du grand diamètre des nanofils étudiés. En effet, afin d'obtenir une analyse quantitative des compositions des couches par EDS, il est nécessaire que les électrons traversent une épaisseur assez fine (moins de 50 nm) et que les parois de la lame mince soient parallèles entre elles. C'est pourquoi il nous est indispensable d'affiner nos nanofils avant analyse. Pour cela, le principe de préparation d'une lame mince à travers un nanofil est basé sur la méthode de « LIFT OUT » expliquée précédemment. Le protocole reste le même et est représenté sur la Figure II-17.

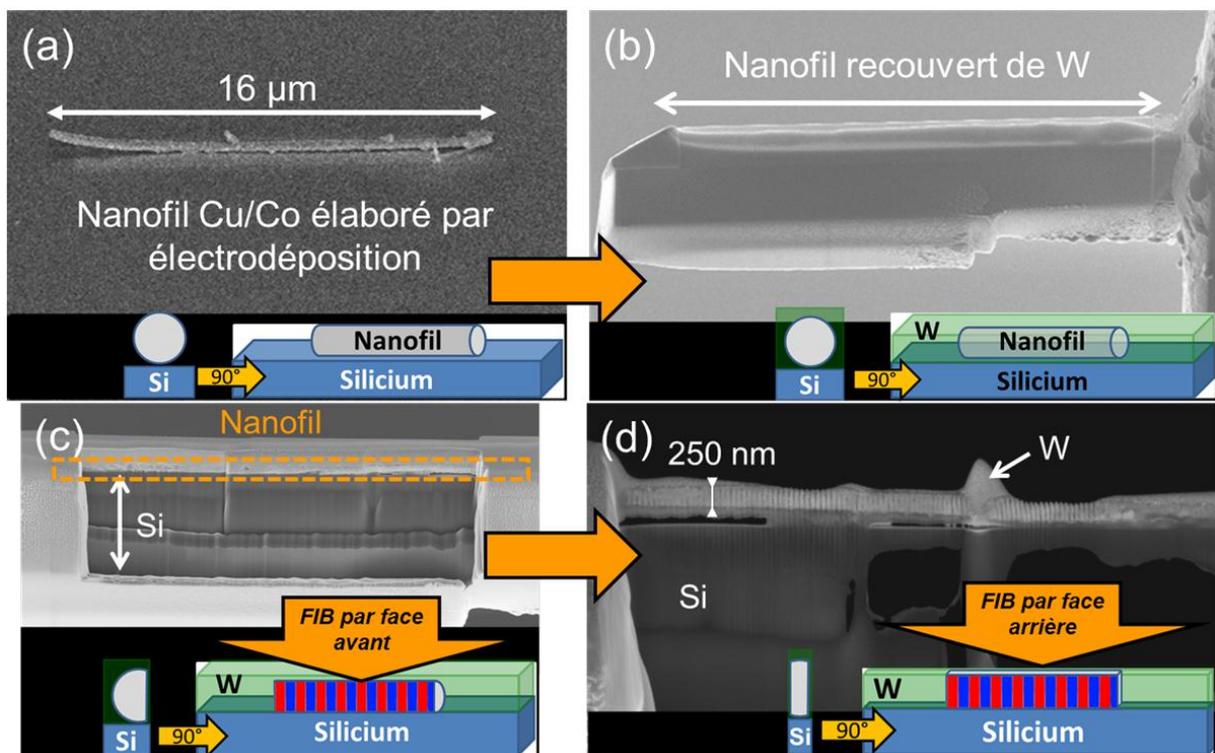


Figure II-17 : Protocole d'élaboration d'une lame mince à travers un nanofil.

- Des nanofils sont dispersés sur un substrat de Si
- Un fil long et droit est sélectionné et recouvert de tungstène. Cette couche de W sert à protéger le nanofil du faisceau d'ions focalisé de Ga nécessaire à son usinage. Il est ensuite extrait à l'aide de la technique « LIFT OUT » et placé sur un support spécial de MET.
- La lame mince est amincie par FIB à partir de la face avant. Une fois que le nanofil apparaît, l'amincissement se poursuit par la face arrière.

- (d) L'amincissement est arrêté lorsque l'épaisseur de la lame est suffisamment faible pour être transparente aux électrons

Une fois cette lame mince réalisée, elle est analysée par microscopie électronique à transmission.

I.4.b. Principes du microscope électronique à transmission

Le MET est utilisé depuis une cinquantaine d'années pour observer des échantillons massifs à la fois dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. Celui-ci est très largement utilisé dans le domaine de la métallurgie ainsi que dans le domaine des matériaux nanostructurés mais il s'ouvre actuellement à des nouvelles thématiques avec l'avènement de microscopes in-situ et environnementaux. En effet, les microscopes in-situ permettent maintenant d'observer en temps réel l'évolution de la microstructure d'un échantillon soumis des contraintes extérieures (traction, compression, contrainte thermique...). Tandis que les microscopes environnementaux permettent d'étudier l'influence d'un environnement gazeux sur les échantillons. En réduisant la tension d'accélération du faisceau électronique, des cellules biologiques peuvent aussi être étudiées.

Le principe de fonctionnement du MET est présenté sur le schéma de la Figure II-18. Un faisceau d'électrons est généré par un canon et vient traverser l'échantillon. Les interactions échantillon-électrons permettent la formation d'une image sur un écran fluorescent. Sur le trajet du faisceau d'électrons sont disposés plusieurs systèmes de lentilles. Les lentilles condenseurs servent à la focalisation du faisceau et au changement de la densité de courant électronique arrivant sur l'échantillon. Ces lentilles peuvent être électrostatiques ou électromagnétiques, néanmoins les lentilles électromagnétiques présentant moins d'aberrations, ce sont celles-ci qui sont utilisées en MET. La lentille objectif est fondamentale car elle détermine la résolution du MET. Les meilleures lentilles objectives ont des coefficients d'aberration sphérique C_s de 0,5 mm, ce qui permet d'atteindre une résolution de 0,19 nm. Le MET utilisé dans cette étude dispose d'un correcteur d'aberration sphérique pour le mode STEM qui permet de diminuer la résolution à 0,08 nm.

Des systèmes de diaphragmes sont aussi présents. Le diaphragme condenseur est centré selon l'axe optique et permet de ne garder que la partie centrale du faisceau incident. Le diaphragme objectif est situé dans le plan focal arrière de la lentille objectif. Celui-ci permet de ne sélectionner qu'une partie des faisceaux diffractés par l'objet pour former l'image.

Enfin, la partie basse du système est appelé le projecteur. Cette partie se compose de plusieurs lentilles et permet de projeter sur l'écran soit le cliché de diffraction, soit l'image de l'objet.

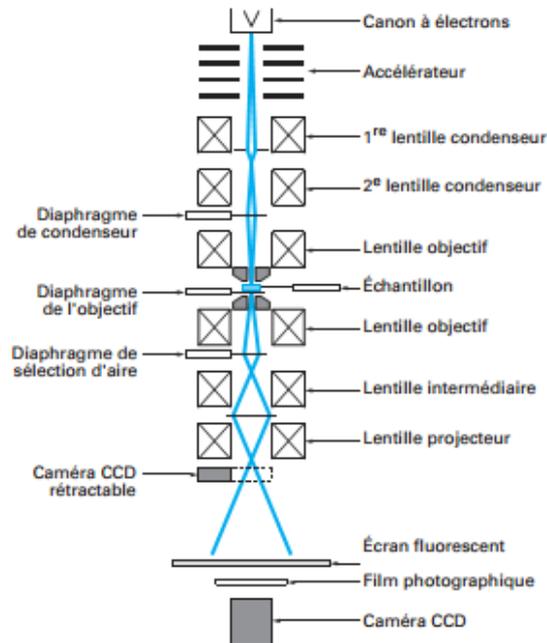


Figure II-18 : Schéma du microscope électronique à transmission conventionnel (TEM) [Karlik].

I.4.c. Mode conventionnel

En microscopie conventionnelle, l'image obtenue est formée en sélectionnant une partie des électrons par le positionnement du diaphragme objectif au niveau du diagramme de diffraction. Le diaphragme doit être suffisamment petit pour ne sélectionner qu'une partie du faisceau transmis (champ clair) ou diffracté (champ sombre). Si le diaphragme est suffisamment grand pour sélectionner à la fois le faisceau transmis et diffracté (ou diffusé pour les matériaux amorphes) alors le contraste obtenu est dit de phase car il est lié aux interférences entre des faisceaux déphasés.

➤ Champ clair

Les parties qui diffusent peu transmettent bien les électrons et donnent une image claire. C'est le cas des trous, des zones riches en éléments légers, des bords de cristaux et des zones cristallines loin de toute position de Bragg (Figure II-19.a).

En fond clair, le contraste ne dépend que de l'orientation cristallographique du cristal par rapport au faisceau incident.

➤ Champ sombre

Les parties qui diffusent beaucoup, ou les parties du cristal en position de Bragg pour le faisceau diffracté sélectionné par le diaphragme objectif donnent une image claire, le reste est sombre (Figure II-19.b).

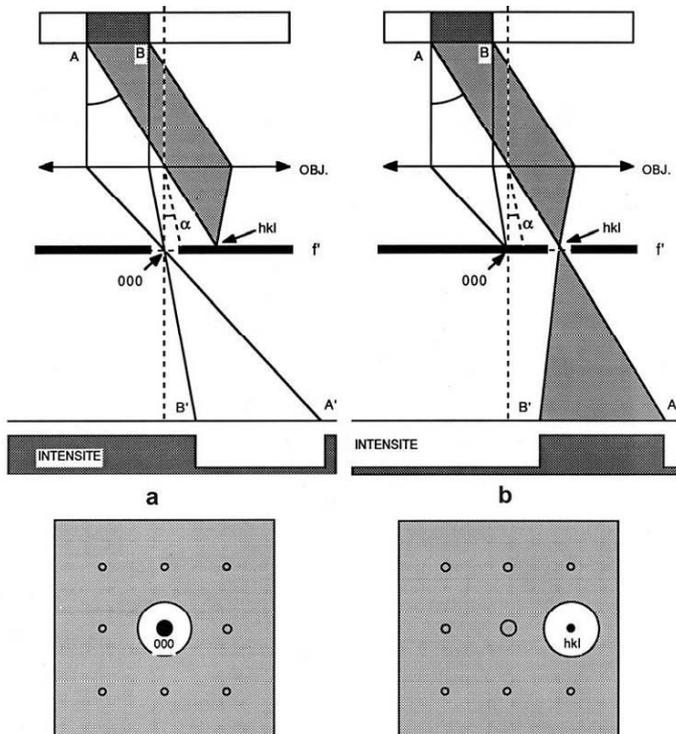


Figure II-19 : Analyse en champ clair (a) et en champ sombre (b) d'un échantillon cristallin : en champ clair l'image est formée à partir du faisceau transmis avec au-dessous la position du diaphragme objectif ; en champ sombre formant une image avec un faisceau diffracté hkl avec au-dessous la position du diaphragme objectif [Ghanbaja 08].

I.4.d. Mode STEM HAADF

Le principe du mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) est globalement le même que précédemment (Figure II-20). Le faisceau d'électrons est focalisé (taille de faisceau < 0.1 nm) avant de traverser l'échantillon. Cependant, un système de bobines magnétiques est ajouté afin de permettre au faisceau de balayer la surface de l'échantillon. Des détecteurs sont placés plus ou moins loin du faisceau incident permettant de récupérer différents types de contrastes.

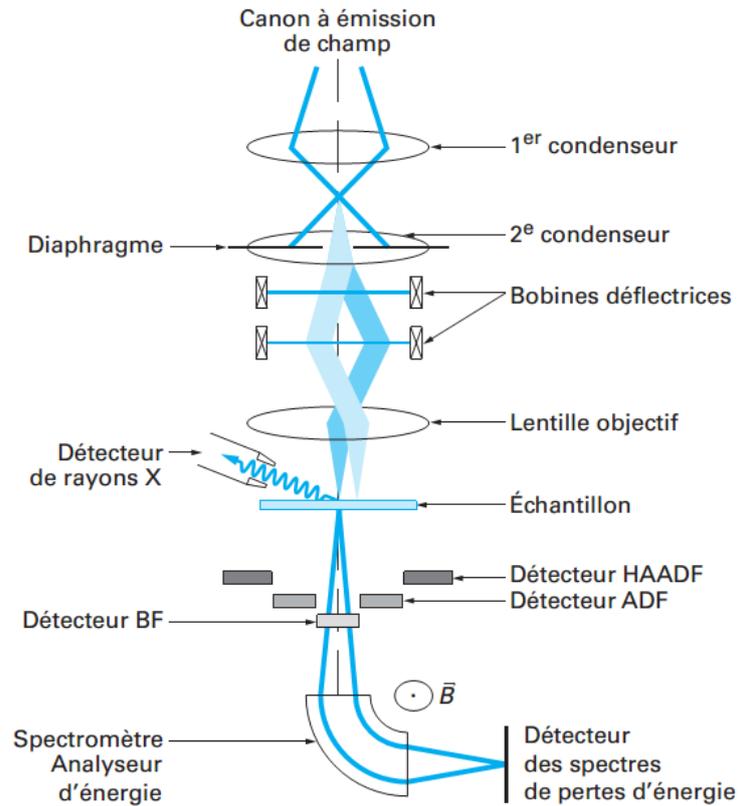


Figure II-20 : Schéma du microscope électronique à balayage en transmission (STEM) [Karlik].

L'imagerie STEM HAADF (High Angle Annular Dark Field) permet d'avoir une information structurale et chimique à l'échelle atomique. Ce mode d'imagerie permet de récupérer les électrons diffusés aux grands angles. Ces électrons correspondent à ceux qui ont interagit directement avec le cœur des atomes composant l'échantillon et le contraste obtenu nous renseigne sur le numéro atomique des éléments sondés. Les éléments de nombre atomique élevé auront un contraste brillant et inversement pour les éléments légers. L'utilisation d'un détecteur annulaire permet de collecter l'intensité seulement sur une gamme d'angle précise. Le plus souvent, on recommande d'ajuster les paramètres de collecte pour que l'angle minimum du détecteur soit au moins le double de l'angle de Bragg des faisceaux les plus diffractés. Cette condition de collecte permet d'éviter d'obtenir sur l'image HAADF un signal de diffraction résiduel.

Le microscope utilisé possède aussi un détecteur de rayons X ré-émis placé à proximité de l'échantillon. Celui-ci nous permet de réaliser des spectres d'énergie ainsi que des cartographies élémentaires de nos échantillons.

II. Mesures magnétiques et magnétorésistives

II.1. Magnétomètre à SQUID

II.1.a. Principe

Les mesures magnétiques ont été effectuées au laboratoire à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (*Superconducting Quantum interference Device*), modèle MPMS XL de Quantum Design. Ce magnétomètre comporte une bobine supraconductrice permettant d'atteindre un champ magnétique de 5 Tesla, dans un intervalle de température allant de 5 à 400K. Le principe de mesure au SQUID est fondé sur le déplacement de l'échantillon dans des bobines de mesure. La détection du flux magnétique se fait grâce à un anneau supraconducteur comportant une ou deux jonctions Josephson appelées SQUID (Figure II-21). La tension induite par la variation de flux magnétique provoquée par le déplacement de l'échantillon permet de mesurer le moment magnétique de l'échantillon, et ainsi d'en déduire son aimantation [Bloyet 96]. La sensibilité de ce magnétomètre permet de mesurer des variations de moment magnétique de l'ordre de 10^{-8} uem.

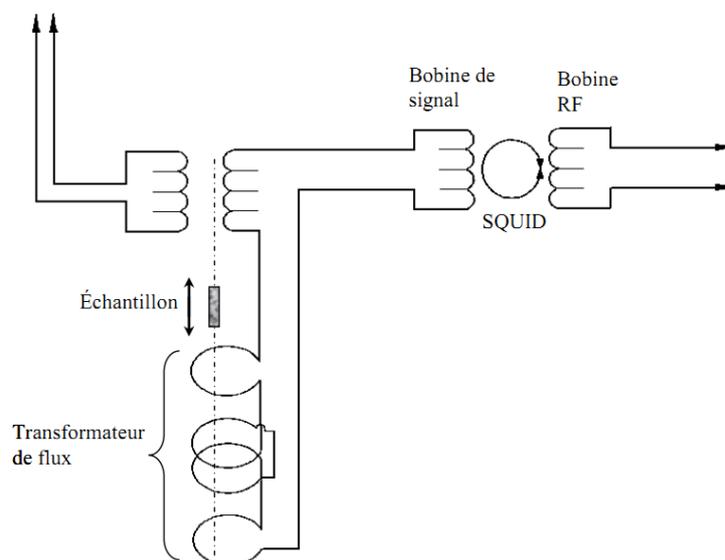


Figure II-21 : Principe de fonctionnement d'un SQUID.

Ce magnétomètre a été utilisé de deux façons :

- soit à température fixe. On s'intéresse, dans ce cas, à la variation de l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique appliqué. Ceci permet d'obtenir des cycles d'hystérésis.
- soit à champ fixe. On s'intéresse alors à la variation de l'aimantation du matériau en fonction de la température. On peut ainsi tracer des courbes Zero Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC).

II.1.b. Courbes d'aimantation et cycles d'hystérésis

Le processus d'aimantation d'un matériau magnétique est étudié en enregistrant, à une température donnée, la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, $M(H)$. Le processus de désaimantation est caractérisé par un cycle d'hystérésis, obtenu de la manière suivante. A température fixée, les mesures d'aimantation sont tout d'abord réalisées en appliquant un champ magnétique de 5 Tesla, puis en le diminuant de 5 à -5 Tesla. Les mesures sont ensuite effectuées en augmentant le champ magnétique de -5 à 5 Tesla. On obtient ainsi un cycle d'aimantation en fonction du champ magnétique constitué de deux branches. La Figure II-22 schématise un cycle d'hystérésis $M(H)$.

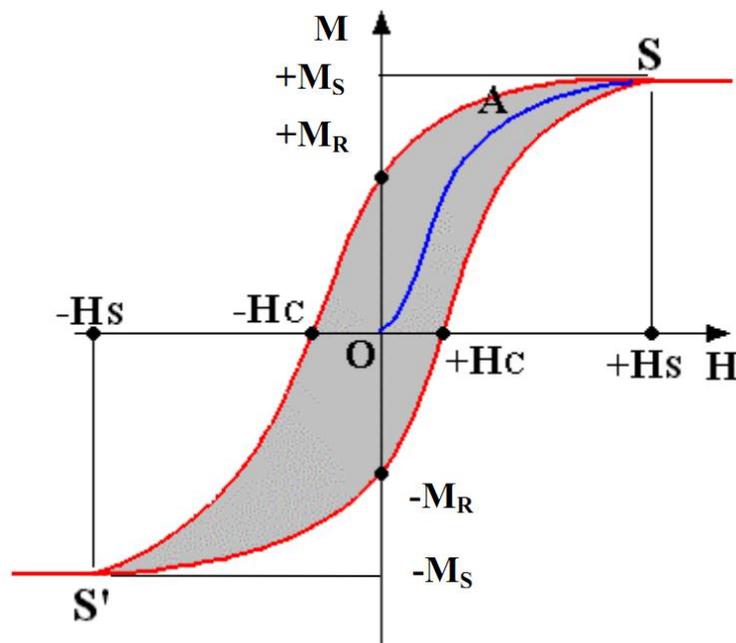


Figure II-22 : Cycle d'hystérésis $M(H)$ schématique.

L'aimantation augmente progressivement jusqu'à atteindre la valeur à saturation notée M_S . La croissance de l'aimantation avec le champ magnétique peut être plus ou moins rapide selon les matériaux. De plus, on remarque que les deux branches de la courbe ne se superposent pas totalement. Cette irréversibilité, appelée hystérésis, peut être également plus ou moins importante selon les matériaux. Elle est caractérisée par le champ coercitif H_C qui par définition correspond au champ qu'il faut appliquer à un matériau aimanté pour annuler son aimantation. Pour les matériaux magnétiques « doux » (métaux Fe, Co, Ni), le champ coercitif est faible (quelques dizaines d'Oersted) tandis que pour les matériaux magnétiques « durs » (aimants Al-Ni-Co, Sm-Co, Nd-Fe-B...), le champ coercitif est beaucoup plus élevé (plusieurs kiloOersted). Les matériaux magnétiques nanostructurés peuvent, quant à eux, présenter un comportement superparamagnétique, qui se caractérise par une absence d'hystérésis et une difficulté à atteindre la saturation suivant la température.

Ce comportement superparamagnétique peut être confirmé en réalisant des courbes ZFC/FC, courbes représentant l'aimantation du matériau en fonction de la température à un champ magnétique appliqué faible et fixe.

II.1.c. Courbes ZFC-FC

i) Principe

Les courbes ZFC-FC sont des courbes de variation thermique de l'aimantation réalisées à faible champ magnétique. L'échantillon est dans un premier temps plongé dans le cryostat à 5 K en l'absence de champ magnétique. Un faible champ magnétique (10-100 Oe) est ensuite appliqué. On effectue alors, comme le montre la Figure II-23, des mesures d'aimantation en augmentant la température de 5 à 300 K, ce qui constitue la première branche de la courbe. Cette branche est nommée ZFC (Zero-Field-Cooled) car obtenue après un refroidissement en champ nul. Une fois la branche ZFC obtenue, on effectue les mêmes mesures d'aimantation en diminuant la température de 300 à 5 K. On obtient ainsi la deuxième branche de la courbe appelée FC (Field-Cooled) car obtenue en refroidissant l'échantillon sous champ magnétique. Ce protocole expérimental permet d'étudier les phénomènes de relaxation superparamagnétique ainsi que les comportements de type verre de spins.

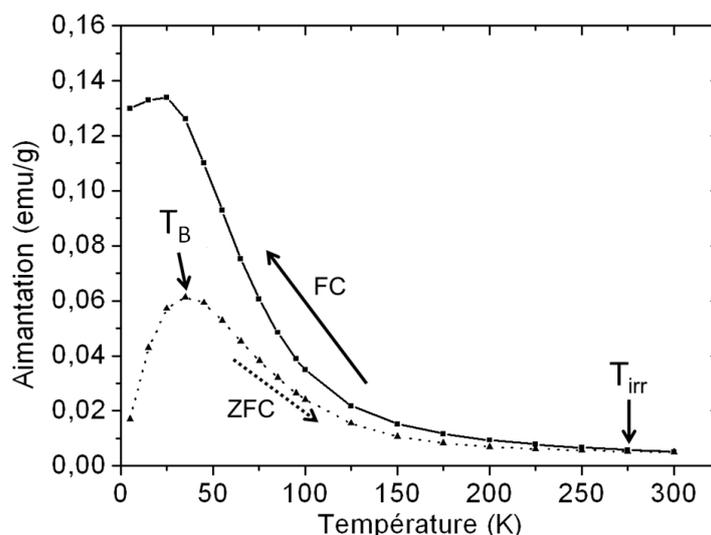


Figure II-23 : Exemple de courbe ZFC/FC.

Sur cette courbe ZFC/FC, différentes conclusions peuvent être déduites. Le pic obtenu sur la branche ZFC est caractéristique de la relaxation superparamagnétique d'une assemblée de nanoparticules. Le sommet de ce pic est appelé température de blocage, notée T_B . La température d'irréversibilité T_{irr} est la température pour laquelle la branche ZFC et la branche FC se séparent. Elle donne une information sur la dispersion en taille des nanoparticules. De plus, lorsque la branche FC possède, elle aussi, un pic où l'aimantation diminue pour de faibles températures, cela peut, dans certains cas, être relié à un effet verre de spin.

ii) Interprétations de courbes ZFC/FC et superparamagnétisme

Le superparamagnétisme est un comportement des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques qui apparaît lorsqu'ils sont sous la forme de petits grains ou nanoparticules ($\varnothing < 30$ nm). A cette échelle nanométrique, les particules sont monodomaines et leurs moments sont alors associés à un macro-spin, Figure II-24, d'intensité correspondant à la somme des moments.

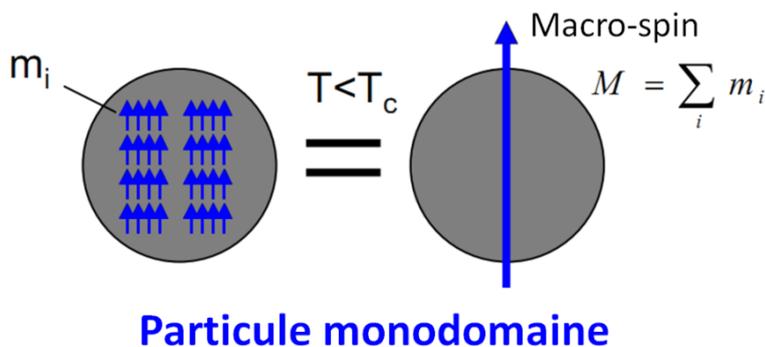


Figure II-24 : Schéma d'une particule monodomaine.

En effet le comportement d'une nanoparticule dépend du rapport entre l'énergie d'anisotropie : $K_{eff} \cdot V$ (où K_{eff} est la constante d'anisotropie effective : énergie d'anisotropie par unité de volume et V le volume de la particule) et l'énergie thermique à la température T , $k_B T$ (où k_B est la constante de Boltzmann).

Pour des températures supérieures à la température critique dite de blocage : T_B (température pour laquelle les énergies d'anisotropie et thermique du système considéré se compensent), l'aimantation de la particule peut se retourner librement en réponse aux sollicitations extérieures. Nous sommes alors dans un régime pouvant être considéré comme un paramagnétisme de spin géant. C'est ce régime de fluctuation magnétique qui est appelé superparamagnétique.

Les directions de facile aimantation sont séparées par une barrière d'énergie correspondant à l'énergie d'anisotropie. Le temps pendant lequel l'aimantation de la particule demeure dans une direction de facile aimantation (temps de relaxation) est donné par une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{K_{eff} \cdot V}{k_B \cdot T}\right)}$$

où τ_0 est un temps caractéristique d'essai de retournement de l'ordre de 10^{-9} s.

Suivant le temps caractéristique de mesure expérimentale (τ_{mesure}) deux situations sont possibles :

- Si $\tau_{mesure} > \tau$, la direction des moments magnétiques fluctue pendant le temps de la mesure expérimentale. L'aimantation mesurée est nulle. Le comportement observé est assimilable à celui existant à haute température.
- Si $\tau_{mesure} < \tau$, la direction des moments magnétiques ne fluctue pas pendant le temps de mesure expérimentale. Une aimantation est mesurée. Le comportement observé est assimilable à celui existant à basse température.

La température de blocage T_B est définie comme étant la température à laquelle $\tau_{mesure} = \tau$. La valeur mesurée dépendra donc de la technique de mesure utilisée car elle est liée au temps de mesure par la relation :

$$T_B = \frac{K_{eff} \cdot V}{k_B \ln(\tau_{mesure} / \tau_0)}$$

On parlera donc de température de blocage relative à une mesure. Cette précision ne sera apportée que lorsque les mesures de températures de blocage ne seront pas réalisées à l'aide d'un SQUID.

Il est donc important, pour comparer les températures de blocage d'échantillons différents, de réaliser les mesures dans des conditions identiques, sur le même appareil.

Le temps de mesure d'un magnétomètre à SQUID est estimé à 100s. L'expression précédente s'écrira alors : $25.k_B.T_B \approx K_{eff}.V$. Cette relation permet, connaissant la constante d'anisotropie effective, de déterminer les tailles des objets étudiés.

Dans le cas où les particules magnétiques sont monodisperses, elles possèdent toutes la même température de blocage T_B . Les parties ZFC et FC de tels systèmes sont montrés respectivement sur les figures II-25.a et II-25.b. Après refroidissement sans champ magnétique, les macro-spins sont désalignés et les particules sont bloquées aléatoirement, l'aimantation est donc nulle. Pour des températures inférieures à T_B , aucune particule ne se débloque et l'aimantation reste nulle. Une fois la température T_B atteinte, les particules se débloquent et deviennent superparamagnétiques. On observe alors à T_B un saut de l'aimantation puis une décroissance qui obéit à la loi de Langevin. Cette évolution de l'aimantation de la branche ZFC est très schématique, en réalité il n'y a pas de saut brusque de l'aimantation à T_B . En effet, le déblocage des précipités est un phénomène statistique qui provoque une augmentation progressive de l'aimantation autour de T_B . Lorsque la température diminue l'aimantation de la branche FC (Figure II-25b) croît en suivant la loi de Langevin. La branche FC est alors confondue avec la branche ZFC. Lorsque la température devient inférieure à la température de blocage T_B , les particules se bloquent et la présence du champ magnétique oblige les moments à s'orienter dans une direction privilégiée proche de la direction du champ magnétique. C'est pourquoi une irréversibilité apparaît au-dessous de T_B .

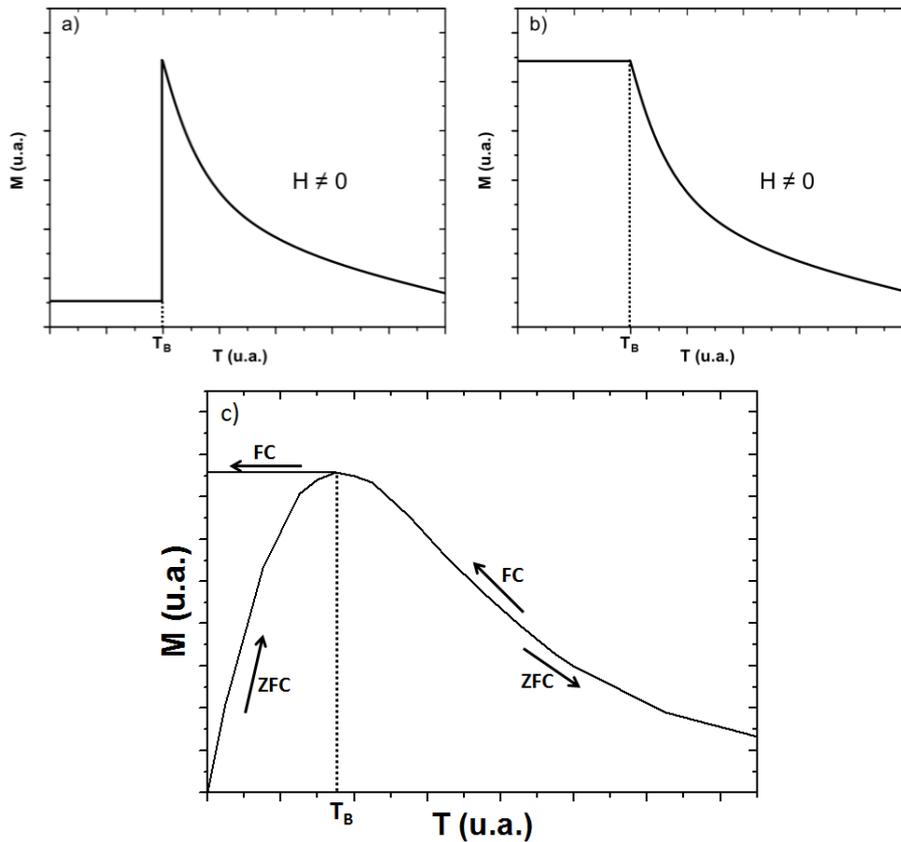


Figure II-25 : Courbes théoriques a) ZFC et b) FC d'une assemblée de particules superparamagnétiques mono-disperses et (c) courbe ZFC/FC schématisée d'un échantillon réel.

En réalité, les particules ne sont pas monodisperses et les moments des particules sont souvent distribués, ce qui crée une distribution de température de blocage. On n'observe pas de pic très net au niveau de T_B , mais un pic assez large, dont le maximum correspond à la valeur moyenne de la distribution de moments magnétiques des précipités, comme le montre la Figure II-25c. La position du pic de la branche ZFC (T_B) augmente avec la taille moyenne des précipités. Le volume moyen des particules V peut donc être estimé à l'aide de la relation $K_{eff} \cdot V \approx 25k_B T_B$, où K_{eff} est la constante d'anisotropie de l'espèce constituant les nanoparticules valant, respectivement, $2,7 \cdot 10^5$ et $3 \cdot 10^4$ J/m³ à basses températures et à température ambiante pour une structure Co-cfc (voir chapitre I).

II.2. Mesures de magnétorésistance

Le principe de mesure de magnétorésistance repose sur la loi d'Ohm. Le schéma de principe est représenté sur la Figure II-26.

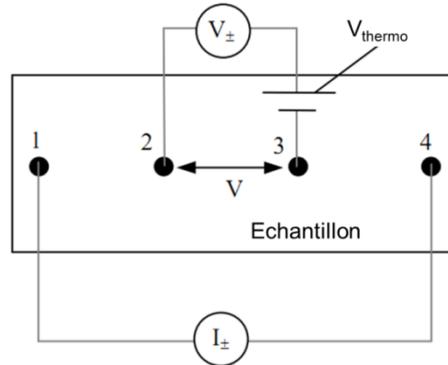


Figure II-26 : Circuit de mesure de la magnétorésistance faisant apparaître la f.e.m. thermoélectrique [Lardé 05].

La méthode utilisée est dite à quatre points, celle-ci permet de s'affranchir de la résistance des fils servant à la mesure. Elle fut utilisée par Wenner pour mesurer la résistivité des sols. Quatre contacts électriques sont déposés en ligne sur l'échantillon à étudier. Un courant est injecté entre les contacts 1 et 4, la tension développée entre les points 2 et 3 est mesurée grâce à un voltmètre. Ainsi, connaissant l'intensité I du courant injecté et la tension U développée aux bornes 2 et 3, on peut déterminer la résistance électrique correspondante, par la relation suivante :

$$R_{23} = \frac{U}{I}$$

Lorsque les tensions à mesurer sont très faibles (de l'ordre du microvolt), il faut tenir compte des effets thermoélectriques. Ces effets thermoélectriques (effet Peltier et effet Thomson) sont responsables de la création d'une force électromotrice au sein du circuit de mesure de la tension. Cette f.e.m. thermoélectrique est notée V_{thermo} et est représentée sur la Figure II-26 par un générateur de tension continu. Elle dépend uniquement de la température. Pour s'affranchir de cette tension d'offset, on procède à deux mesures de la tension V , l'une réalisée pour un sens donné (positif) du courant et l'autre réalisée pour le sens contraire (négatif). On mesure donc deux tensions notées V_+ et V_- . La différence entre ces tensions permet d'éliminer la tension d'offset thermoélectrique. On a alors :

$$V = \frac{V_+ - V_-}{2}$$

La valeur de la résistance correspondant au segment défini par les contacts 2 et 3 est alors donnée par l'expression suivante :

$$R_{23} = \frac{V_+ - V_-}{2 I}$$

Les mesures de magnétorésistance consistent ensuite à soumettre l'échantillon à un champ magnétique extérieur et à effectuer des mesures de la résistance R_{23} pour différentes valeurs du champ magnétique. On définit ensuite la magnétorésistance de l'échantillon par le taux de variation relatif de la résistance en fonction du champ magnétique. La magnétorésistance est alors exprimée par la relation suivante :

$$MR(\%) = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_H - R_0}{R_0} \times 100$$

Durant cette thèse, ce montage à 4 points n'est possible que pour les poudres et les couches minces de cuivre-cobalt. En ce qui concerne les nanofils d'alliage ou multicouches, seul un montage deux points est possible. En effet, la géométrie de l'échantillon composée d'une membrane d'alumine recouverte sur une face d'or à l'intérieur de laquelle des nanofils ont été déposés rend le montage à quatre points impossible.

Le schéma de montage nécessaire pour les mesures de magnétorésistance des nanofils est représenté sur la Figure II-27.

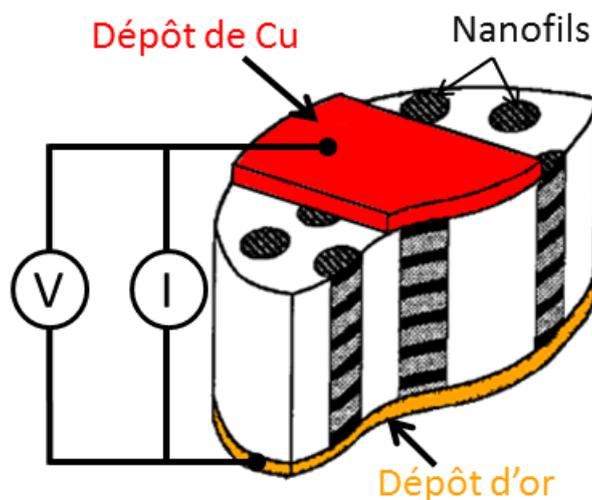


Figure II-27 : Schéma de montage pour les mesures de magnétorésistance sur des nanofils.

Comme le montre la figure, ce montage correspond à un montage deux points avec le courant injecté à travers les nanofils. La mesure du potentiel se fait donc aux mêmes endroits que l'injection de courant. Bien entendu ce montage n'est pas représentatif d'un unique fil, mais il permet tout de même d'observer de manière simple l'évolution de la résistance d'une assemblée de nanofils en fonction du champ magnétique appliqué.

Les mesures de magnéto-résistance ont été effectuées au laboratoire CRISMAT de Caen par Alain Pautrat. Le matériel utilisé est un PPMS de Quantum Design en mode résistivité.



Bibliographie du chapitre II

- [Anderson 05] R. Anderson & S.J. Klepeis. *Practical aspects of FIB-TEM specimen preparation*. Springer US, 2005.
- [AVIZO 09] AVIZO. *Avizo software website*, <http://www.vsg3d.com>, 2009.
- [Bas 95] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout & D. Blavette. *A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data*. Appl. Surf. Sci., vol. 87-88, pages 298–304, 1995.
- [Blavette 89] D. Blavette & A. Menand. *Microscopie ionique à effet de champ et sonde atomique*. Techniques de l'ingénieur, vol. PE900, pages 1–16, 1989.
- [Blavette 93a] D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconihout & A. Menand. *An atom probe for three-dimensional tomography*. Nature, vol. 363, no. 6428, pages 432–435, 1993.
- [Blavette 93b] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. Bouet & A. Menand. *The tomographic atom probe: A quantitative three dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale*. Review of Scientific Instruments, vol. 64, no. 10, pages 2911–2919, 1993.
- [Blavette 95] D. Blavette & A. Menand. *Sonde atomique tridimensionnelle*. Techniques de l'ingénieur, vol. P902, pages 1–7, 1995.
- [Bloyet 96] D. Bloyet & C. Gunther. *Les SQUID et leurs applications*. Techniques de l'ingénieur, vol. R928, pages 1–14, 1996.
- [Chbihi 11] A. Chbihi. *Etude de l'effet d'une déformation plastique préalable sur les transformations de phases dans les alliages modèles : CuCr et FePd*. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2011.
- [Cullity 56] B.D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.

- [Deconihout 08] B. Deconihout, F. Vurpillot, A. Menand & D. Blavette. *La sonde atomique tridimensionnelle laser*. Techniques de l'ingénieur, vol. IN83, pages 1–9, 2008.
- [Denarles 62] F. Denarles & C. Duval. *Mesures et Analyses*. Techniques de l'ingénieur, page 1080, 1962.
- [Gault 06a] B. Gault. *Physique de l'évaporation par effet de champ assistée par impulsions Laser ultracourtes - application à la sonde atomique*. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2006.
- [Gault 06b] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette & B. Deconihout. *Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe*. Rev. Sci. Instrum., vol. 77, no. 4, pages 043705–8, 2006.
- [Ghanbaja 08] J. Ghanbaja. *Microscopie électronique à transmission et ses techniques d'analyses*, <http://www.scmem.uhp-nancy.fr/Cours%20MET%20v2008.pdf>, 2008.
- [Giannuzzi 99] L. A. Giannuzzi & F. A. Stevie. *A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation*. Micron, vol. 30, no. 3, pages 197–204, 1999.
- [Gunda 11] N. S. K. Gunda, H.-W. Choi, A. Berson, B. Kenney, K. Karan, J. G. Pharoah & S. K. Mitra. *Focused ion beam-scanning electron microscopy on solid-oxide fuel-cell electrode: Image analysis and computing effective transport properties*. Journal of Power Sources, vol. 196, no. 7, pages 3592–3603, 2011.
- [Holzer 04] L. Holzer, F. Indutnyi, Ph. Gasser, B. Münch & M. Wegmann. *Three-dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography*. Journal of Microscopy, vol. 216, no. 1, pages 84–95, 2004.
- [Houard 10] J. Houard. *Effet de champ sous éclairage ultra-bref "Application à la sonde atomique"*. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2010.
- [Karlik] M. Karlik. *Etude des métaux par microscopie électronique en transmission*. Techniques de l'ingénieur, vol. M 4 134, pages 1–16.

- [Lardé 05] R. Lardé. *Etude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : Corrélation microstructure-comportements magnétiques-propriétés magnéto-résistives*. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2005.
- [Lardé 11] R. Lardé, J. Bran, M. Jean & J.M. Le Breton. *Nanoscale characterization of powder materials by atom probe tomography*. Powder Technology, vol. 208, no. 2, pages 260–265, 2011.
- [Laugier 00] J. Laugier & B. Bochu. *Checkcell: A software performing automatic cell-space group determination*. 2000.
- [Miller 91] M.K. Miller & M.G. Hetherington. *Local magnification effects in the atom probe*. Surf. Sci., vol. 246, no. 1-3, pages 442–449, 1991.
- [Miller 07] M.K. Miller & K.F. Russell. *Atom probe specimen preparation with a dual beam SEM/FIB miller*. Ultramicroscopy, vol. 107, no. 9, pages 761–766, 2007.
- [Miller 09] M.K. Miller & R.G. Forbes. *Atom probe tomography*. Mater. Charact., vol. 60, no. 6, pages 461–469, 2009.
- [Müller 56] E.W. Müller & K. Bahadur. *Field ionization of gases at a metal surface and the resolution of the field ion microscope*. Phys. Rev., vol. 102, no. 3, pages 624–631, 1956.
- [Müller 68] E.W. Müller, J.A. Panitz & S.B. McLane. *The atom-probe field ion microscope*. Rev. Sci. Instrum., vol. 39, no. 1, pages 83–86, 1968.
- [Roisnel 00] T. Roisnel & J. Rodriguez-Carvajal. *WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum*. Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), pages 118–123, 2000.
- [Shearing 09] P.R. Shearing, J. Golbert, R.J. Chater & N.P. Brandon. *3D reconstruction of SOFC anodes using a focused ion beam lift-out technique*. Chemical Engineering Science, vol. 64, no. 17, pages 3928–3933, 2009.
- [Takahashi 07] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Yamaguchi & M. Sugiyama. *Development of atom probe specimen preparation techniques for specific regions in steel materials*. Ultramicroscopy, vol. 107, no. 9, pages 744–749, 2007.

- [Thompson 04] G.B Thompson, M.K Miller & H.L Fraser. *Some aspects of atom probe specimen preparation and analysis of thin film materials*. Ultramicroscopy, vol. 100, no. 1–2, pages 25–34, 2004.
- [Vivet 10] N. Vivet. *Analyse 3D de matériaux polyphasés reconstruits par tomographie FIB*. Conférence au CEA Le Ripault, Merignac, 2010.
- [Vurpillot 01] F. Vurpillot. *Etude de la fonction de transfert pointe-image de la sonde atomique tomographique*. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2001.

Chapitre III : Synthèse et étude de poudres mécanobroyées $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$

Ce chapitre est consacré à l'étude d'alliages granulaires $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ élaborés par broyage mécanique à partir de poudres pures de Cu et de Co. Celles-ci ont été broyées dans le but d'obtenir une solution solide puis recuites afin de former des nanoparticules de Co favorables à l'augmentation de la magnéto-résistance géante. Ce chapitre est structuré en trois parties.

La première partie décrit le principe du broyage mécanique à haute énergie et présente le broyeur et les paramètres de broyage utilisés dans ce travail.

La seconde partie présente les résultats de la caractérisation microstructurale des échantillons réalisés. L'évolution de la microstructure des échantillons en fonction du temps de broyage et l'influence d'un traitement thermique y sont discutés.

La troisième partie présente l'évolution des propriétés magnétiques et magnéto-résistives des échantillons en fonction du temps et après recuit.

Les propriétés physiques des échantillons sont finalement corrélées aux propriétés microstructurales dans la conclusion de ce chapitre.

I. Broyage mécanique à haute énergie

I.1. Principe

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécanosynthèse a été développé dans les années 60, par John Benjamin [Benjamin 70] pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. A partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes [Koch 83, Hellstern 87], des solutions solides sursaturées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés [Schwarz 85, Fecht 90]. La technique de mécanosynthèse a un potentiel d'application assez vaste. Elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990.

Le broyage mécanique consiste à agiter une jarre contenant des billes d'acier et de la poudre. Considérons le broyage d'une poudre métallique. Cette poudre peut être un mélange de poudres d'éléments purs ou de poudres d'éléments pré-alliés. Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudres sont écrasés (Figure III-1). Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou de particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudure et de fracture.

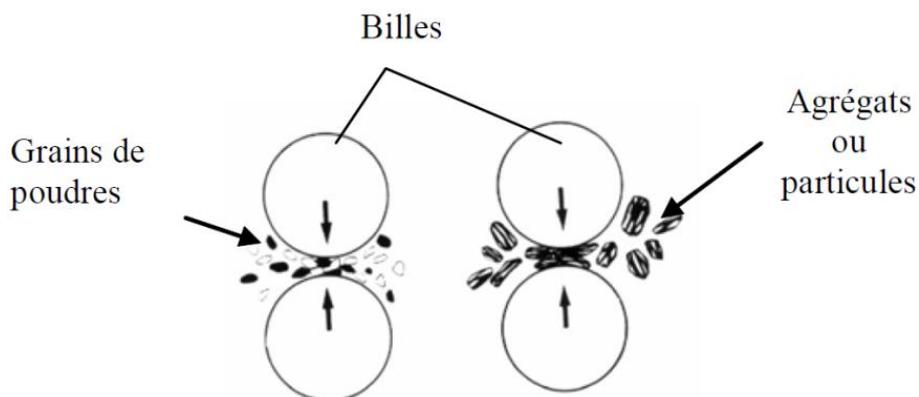


Figure III-1 : Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécaniques.

Dans le cas d'un broyage mécanique réalisé sur deux éléments ductiles, des analyses en microscopie électronique à transmission ont montré que durant les premiers temps de broyage une structure en lamelles alternées des deux éléments se développe créant ainsi les

interfaces favorables au mélange [Fecht 92, Suryanarayana 01], comme le représente la Figure III-2. L'épaisseur des lamelles décroît avec le broyage jusqu'à ce que celles-ci ne soient plus détectables.

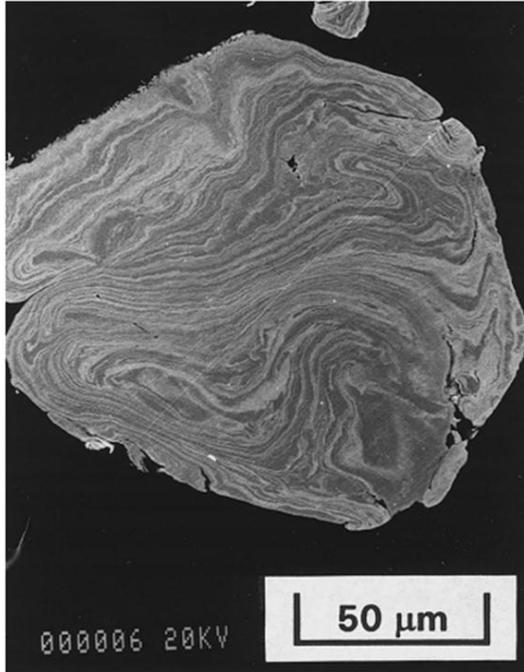


Figure III-2 : Image MEB de la structure lamellaire obtenue durant le broyage de deux éléments ductiles (Ag-Cu) [Suryanarayana 01].

Différents types de broyeurs peuvent être utilisés comme les broyeurs attriteurs, où les billes sont mises en mouvement par l'intermédiaire de palettes en rotation (Figure III-3.a), ou encore les broyeurs vibrants où le mouvement des billes est provoqué par des vibrations haute fréquence (Figure III-3.b). Pour cette étude, nous avons utilisé un troisième type de broyeur, un broyeur planétaire, où le mouvement des billes résulte de la rotation de la jarre (Figure III-3.c).

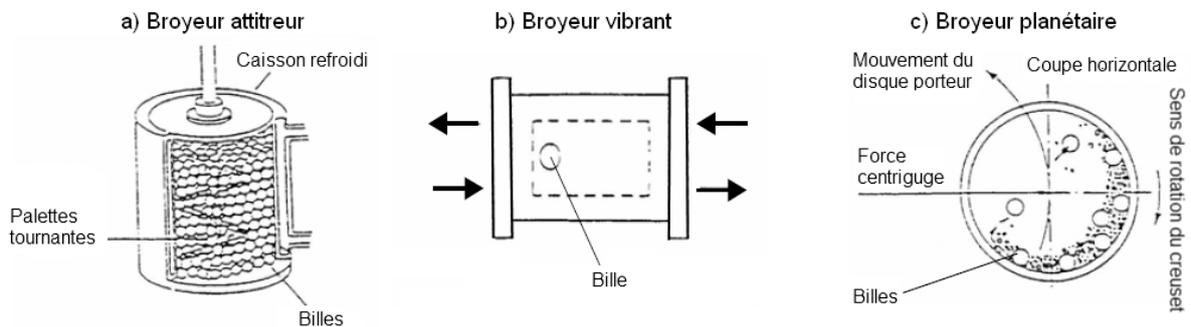


Figure III-3 : Différents types de broyeurs.

I.2. Le broyeur planétaire

Le broyeur utilisé dans cette étude pour l'élaboration de nos échantillons est un broyeur planétaire Pulvérisette P5 de Fritsch (Figure III-4). Le principe est le suivant : des jarres, contenant des billes et de la poudre, sont fixées sur un plateau tournant à une vitesse variable Ω ($\Omega_{max} = 360 \text{ tr/min}$). Elles sont elles-mêmes animées d'un mouvement de rotation dont le sens est contraire à celui du plateau. La vitesse de rotation des jarres $\omega = -1,25\Omega$. Ainsi, le mouvement total des jarres résulte de la composition des deux mouvements de rotation.

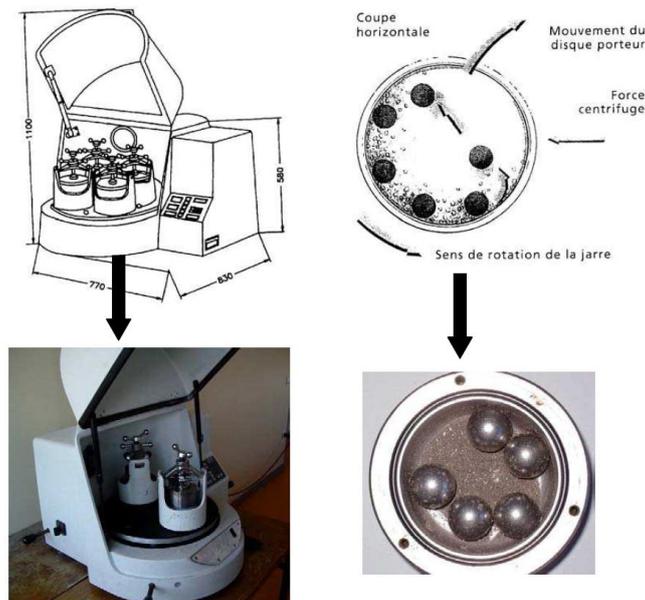


Figure III-4 : Schéma et photographie du broyeur Pulvérisette P5 de Fritsch.

Sous l'effet de la force centrifuge, les billes se mettent en mouvement dans les jarres, et la poudre se trouve broyée lors des collisions bille-bille et bille-paroi.

I.3. Les paramètres de broyage

Les propriétés des poudres broyées vont dépendre de nombreux paramètres. On peut distinguer les paramètres contrôlables et les paramètres difficilement contrôlables ou mal maîtrisés.

I.3.a. Les paramètres contrôlables

Dans le cas du broyeur planétaire, ces paramètres sont :

- La géométrie des jarres (volume et diamètre)
- La géométrie des billes (diamètre et masse)
- Le nombre de billes
- Le rapport masse de billes/masse de poudre
- La vitesse de rotation
- L'atmosphère de broyage

La difficulté de la technique de mécanosynthèse est de prévoir quel sera le produit final pour des conditions de broyages données. Dans la plupart des cas, c'est une approche empirique qui permet de dégager l'influence des paramètres de broyage.

I.3.b. Paramètres difficilement contrôlables

Les paramètres difficilement contrôlables sont essentiellement la température et la contamination par les outils de broyage.

i) La température

Lors du broyage, la poudre est soumise à d'importantes contraintes de cisaillement, il en résulte un pic de température au niveau de l'impact. Cette élévation de température peut être significative, et favoriser certaines transformations thermiquement activées. Toutefois la température locale reste inférieure à la température de fusion. A ce pic local de température vient s'ajouter une augmentation de la température moyenne des outils de broyage qui dépend essentiellement du broyeur utilisé et des paramètres de broyage. Des études ont montré que le plus souvent l'élévation de la température ne dépasse pas 300°C [Schwarz 85, Koch 83].

ii) La contamination par les outils de broyage

La poudre obtenue après broyage contient toujours des contaminations provenant des outils de broyage, usés par les chocs répétés. Cette pollution dépend à la fois de l'intensité de broyage (plus le broyage est intense et plus la pollution sera grande) mais aussi du temps de broyage.

I.3.c. Paramètres de broyage utilisés

L'alliage de composition de $Cu_{80}Co_{20}$ a été obtenu par broyage à haute énergie. L'échantillon a été élaboré à partir d'un mélange de 12g des poudres élémentaires Cu et Co placé dans des jarres en acier chromé de 80 ml et contenant cinq billes en acier chromé d'un diamètre de 20 mm. Le rapport masse de billes sur masse de poudre est alors de 13. Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement. Une fois ces opérations terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur.

Le broyage a été effectué avec une vitesse de rotation du plateau de 300 tours par minute, par cycles de 3h sous atmosphère ambiante. Un cycle est constitué de 1h30 de broyage suivi de 1h30 de pause, ceci afin d'éviter un échauffement des jarres trop important (Figure III-5). A chaque fin de cycle, les jarres sont ouvertes afin de réaliser un prélèvement d'une partie de la poudre.

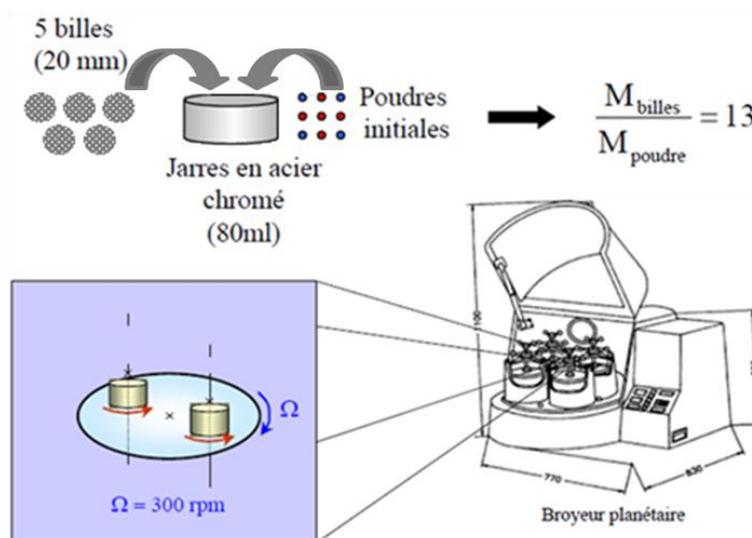


Figure III-5 : Paramètres de broyage utilisés.

II. Etude de la microstructure des poudres d'alliages granulaires $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$

II.1. Granulométrie et composition de la poudre en fonction du temps de broyage

Avant toute analyse, les poudres ont été observées par microscopie électronique à balayage. Après 1h30 de broyage, la poudre présente un aspect noir et terne. Celle-ci présente des particules de tailles comprises entre 50 et 100 μm (Figure III-6.a et c). La présence d'agrégats de taille supérieure n'est pas observée. Des particules de cette poudre ont été enrobées dans une matrice conductrice puis polies. Ceci a permis de réaliser des mesures EDS au cœur des particules. La composition obtenue ($\text{Cu}_{79}\text{Co}_{21}$) est proche de la composition nominale.

De plus, une partie de la poudre réalisée a été envoyée au service central d'analyse afin de réaliser un dosage des éléments présents après 1h30 de broyage. Les résultats ont permis une quantification beaucoup plus précise sur une grande quantité de poudre. Ce dosage donne des pourcentages de 74,76% de cuivre et de 17,22% de cobalt. Du fer est aussi détecté à hauteur de 0,56% ainsi que de l'oxygène à 3,29%. Lorsque l'on ne prend en considération que les espèces initialement introduites, on obtient un pourcentage proche de celui attendu s'élevant à 80,1 % de Cu et 19,9% de Co. Le fer détecté provient d'une pollution des jarres de broyage. Il est à noter que celle-ci est inférieure à la quantité habituellement détectée dans la plupart des poudres broyées, pour ce système de 1 à 5% [Suryanarayana 01]. Pour ce temps de broyage l'oxydation de la poudre a déjà commencé mais reste assez faible. Cette oxydation n'est pas surprenante car le broyage a été réalisé sous atmosphère ambiante.

La poudre obtenue après 20h a, elle aussi, été observée par microscopie électronique à balayage, Figure III-6.b et d. Les images réalisées montrent des particules homogènes, de tailles comprises entre 10 et 30 μm . La taille des particules observée diminue lorsque le temps de broyage augmente.

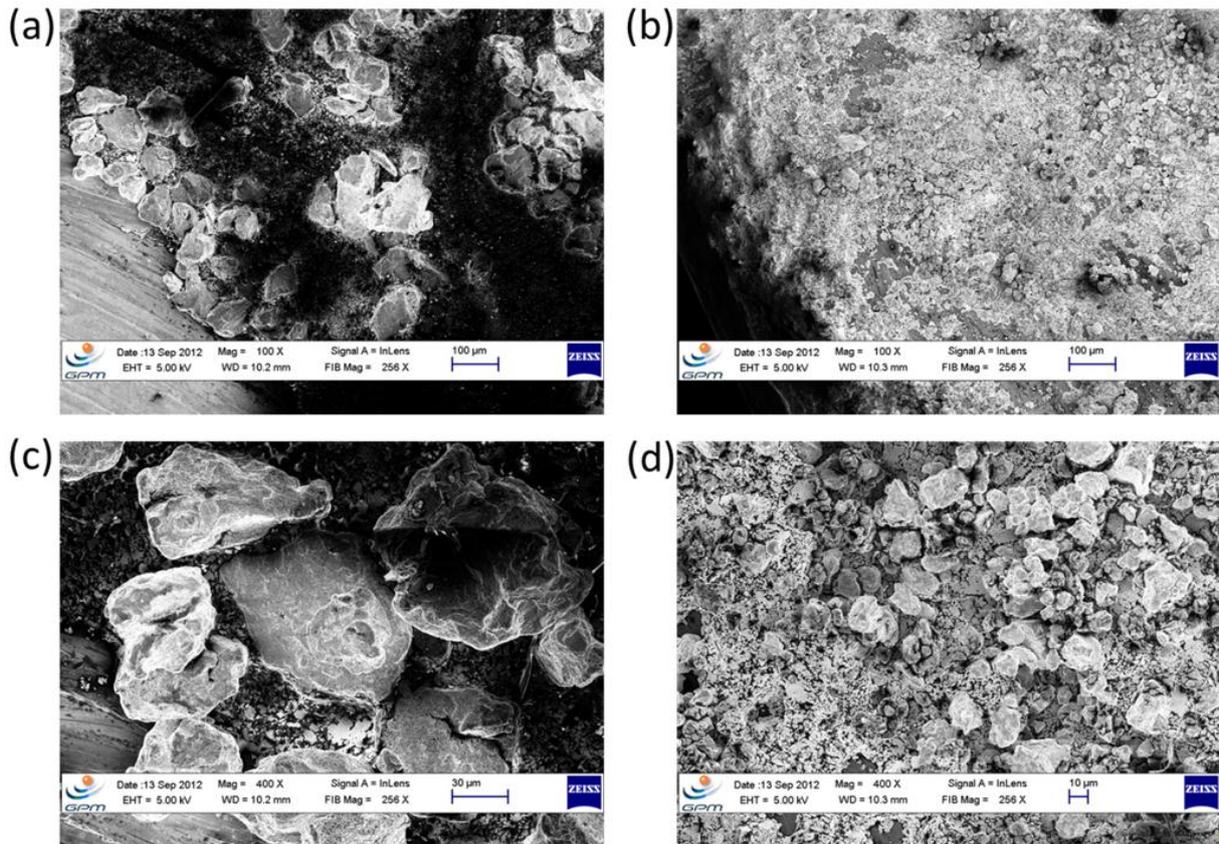


Figure III-6 : Images par microscopie des poudres $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ broyées pendant 1h30 (a, c) et 20h (b, d).

II.2. Evolution des propriétés structurales durant le broyage

II.2.a. Diffraction des rayons X

La Figure III-7 présente l'évolution du diffractogramme de rayons X de la poudre $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ en fonction du temps de broyage. Avant broyage, on observe les pics de diffraction de la phase de Cu-cfc (représenté par les lignes verticales) ainsi que les pics associés aux phases α -Co (cfc) et β -Co (hcp) dont les positions sont indiquées au bas de la figure. Après 1h30 de broyage, on constate que l'intensité de l'ensemble des pics de Cu et de Co a fortement diminué. A partir de 3h de broyage, les pics de Co ont complètement disparu et seuls les pics de Cu sont observés. On constate néanmoins un élargissement et un décalage vers les grands angles de ces derniers. On peut également noter l'apparition de pics d'oxyde à partir de 9h de broyage. Ces pics peuvent être associés à la présence de CoO, CuO et/ou Cu_2O en accord respectivement avec les fiches JCPDS 03-065-2902, 01-0778-428 et 01-077-0199. La présence de ces oxydes peut être expliquée par l'oxydation partielle du cobalt et/ou du cuivre par l'oxygène de l'air venant de l'atmosphère de broyage.

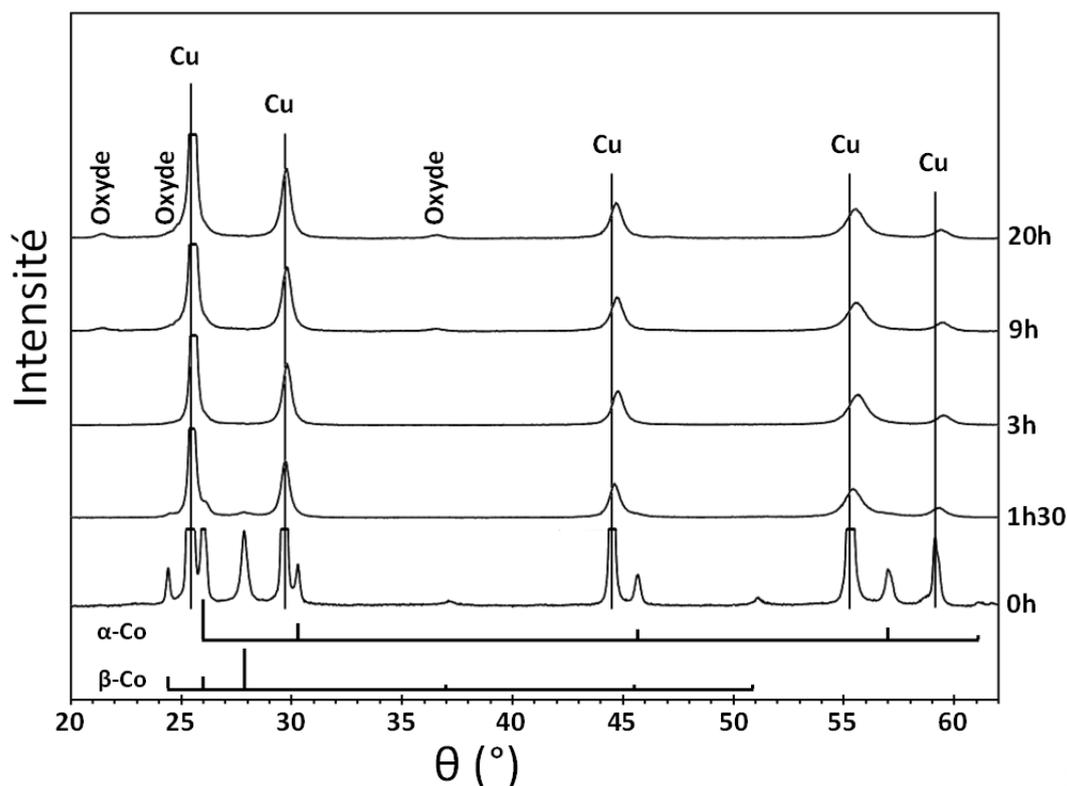


Figure III-7 : Evolution du diffractogramme de rayons X de la poudre $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ en fonction du temps de broyage.

L'élargissement et la diminution des pics de diffraction observés indiquent une diminution de la taille des domaines cohérents de diffraction et/ou une augmentation des contraintes. Le décalage des pics de Cu par rapport à leur position initiale (avant broyage) suggère quant à lui une variation du paramètre de maille du réseau cfc de la phase de Cu. La variation relative de paramètre de maille de la phase de cuivre ($\Delta a/a$) est présentée sur la Figure III-8. On constate que le paramètre de maille diminue fortement pendant les 3 premières heures de broyage puis augmente légèrement au-delà. La diminution observée peut être corrélée à la disparition des pics de Co et traduire la dissolution progressive durant le broyage des atomes de Co dans la phase de Cu [Childress 91a, Gente 93, Ueda 95]. En effet, le rayon atomique du cobalt étant inférieur à celui du cuivre (0.125 nm et 0.128 nm respectivement), la substitution d'atomes de cuivre par des atomes de cobalt entraîne la diminution du paramètre de maille de la phase de cuivre. Cette dissolution mènerait alors à une solution solide de type Cu-Co. Si l'on considère que cette diminution suit la loi de Vegard, le pourcentage de cobalt contenu dans la solution solide s'élève après 3h de broyage à environ 20%. Cette évolution a également été rapportée par Baricco *et al.* [Baricco 93], et par Modder *et al.* [Modder 98]. L'augmentation après 9h de broyage pourrait, dans notre cas, être corrélée à l'apparition des pics d'oxyde et suggérerait alors une oxydation du cobalt déjà dissous dans la matrice de cuivre. Ceci provoquerait un

appauvrissement en Co de la matrice et donc une augmentation du paramètre de maille. Après 20h de broyage, la loi de Vegard donne une teneur en Co de 15%.

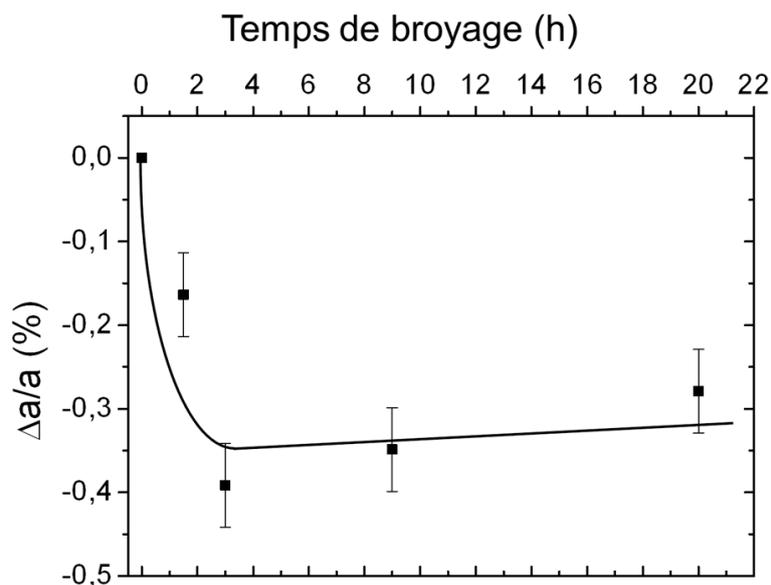


Figure III-8 : Variation du paramètre de maille en fonction du temps de broyage.

II.2.b. Observations MEB et tomographie 3D par Focused Ion Beam

Les échantillons broyés 1h30 et 20h ont été caractérisés par MEB et par tomographie FIB.

Des images réalisées par microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'un grain de poudre broyée 1h30 sont représentées sur la Figure III-9. Plusieurs zones peuvent ainsi être mises en évidence. Après la réalisation de spectres EDS dans les zones (A) et (B), nous pouvons conclure que les zones de contraste sombre sont pures en cobalt et celles de contraste plus clair sont riches en cuivre. Les zones noires sont, quant à elles, attribuées à des porosités.

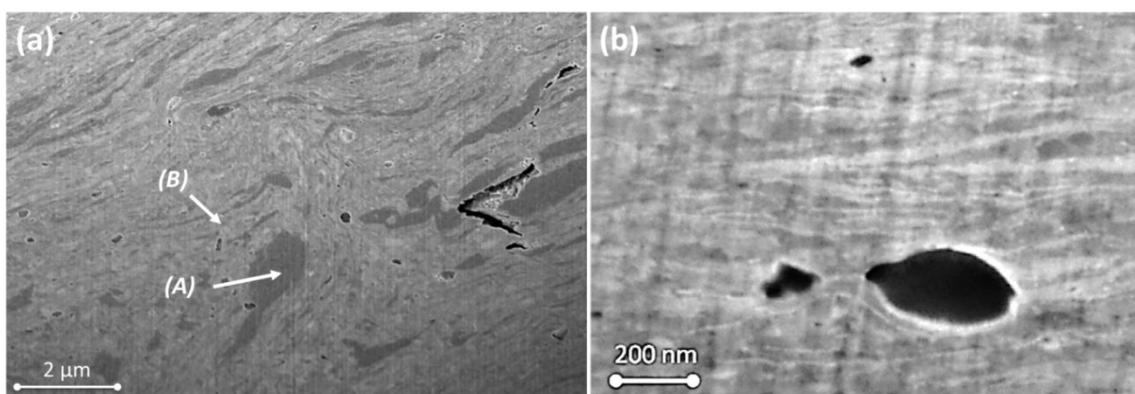


Figure III-9 : Images MEB d'une vue en coupe d'un grain de poudre broyée 1h30 réalisées à un grossissement (a) de 7500 X et (b) de 50000 X.

La Figure III-9.b représente une image MEB réalisée à un plus fort grandissement (50000 X) d'une région de contraste clair. Cette image montre une structure inhomogène se présentant sous forme de lamelles. L'échelle d'analyse EDS est trop importante pour permettre d'identifier clairement les compositions de ces lamelles. Néanmoins au vu des contrastes obtenus, on peut dire que certaines lamelles doivent être riches en Co et d'autres riches en Cu. A ce stade de broyage, la poudre présente une structure composite sous forme de lamelles riches alternativement en Cu et Co. Notons que les lignes verticales visibles sur cette image sont dues à un effet appelé « Rideau de Théâtre » induit par le faisceau ionique.

La tomographie FIB permet d'observer cette structure en 3D, comme le montre la Figure III-10.a. Après un traitement d'image adapté, on peut extraire la distribution des zones riches en Co (Figure III-10.b). Sur cette reconstruction, deux types de particules peuvent ainsi être mis en évidence. Le premier est composé de grosses particules allongées de dimension supérieure au micromètre et le second se compose, quant à lui, de fines lamelles en forme de pétales d'épaisseur de l'ordre 100 nm.

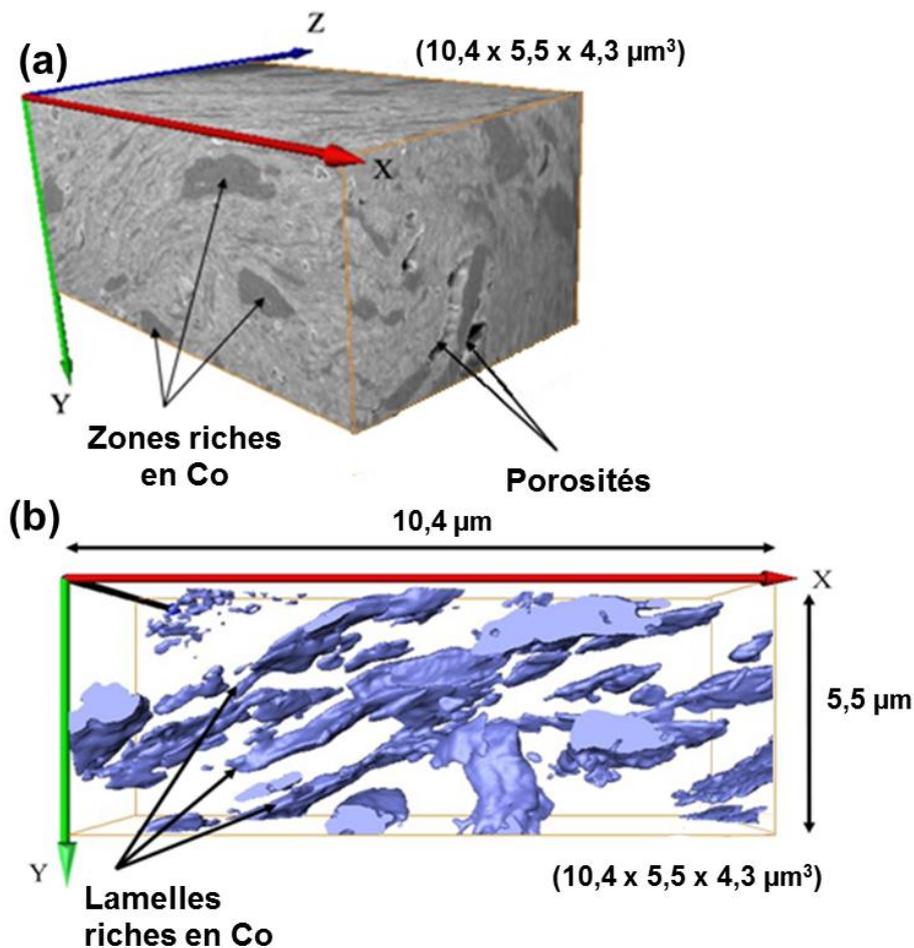


Figure III-10 : Reconstruction 3D d'une analyse FIB-3D.

La microstructure observée après 1h30 de broyage est cohérente avec les résultats de la littérature. En effet, il a déjà été montré que le broyage de matériaux ductiles conduit, dans les premières heures de broyage, à la formation d'une structure lamellaire (cf paragraphe I.1.).

Une image MEB d'une coupe transversale de la poudre broyée 20h est représentée sur la Figure III-11. Sur cette image, le contraste foncé est toujours dû à la présence de porosités dont le nombre a augmenté. On remarque la disparition du contraste de phase observé pour 1h30 de broyage. La microstructure semble donc, maintenant, homogène. Néanmoins quelques régions apparaissent en contraste gris foncé. Après analyse EDS, ces zones s'avèrent être riches en fer. La présence de fer est due à une pollution par les jarres et les billes d'aciers utilisées durant le broyage.

Pour des temps élevés de broyage, la microstructure de la poudre semble donc être homogène hormis les quelques zones riches en fer. On peut donc penser qu'en augmentant le temps de broyage, la poudre s'écrouit, la dureté, et par conséquent la fragilité, augmentent et les particules se fragmentent permettant une meilleure dissolution avec le cuivre. Cependant, la résolution de cette technique de caractérisation n'est pas suffisante pour conclure sur l'homogénéité de la poudre à l'échelle nanométrique. Afin de caractériser plus finement la nanostructure de ce composé, des analyses en Sonde Atomique Tomographique ont été réalisées.

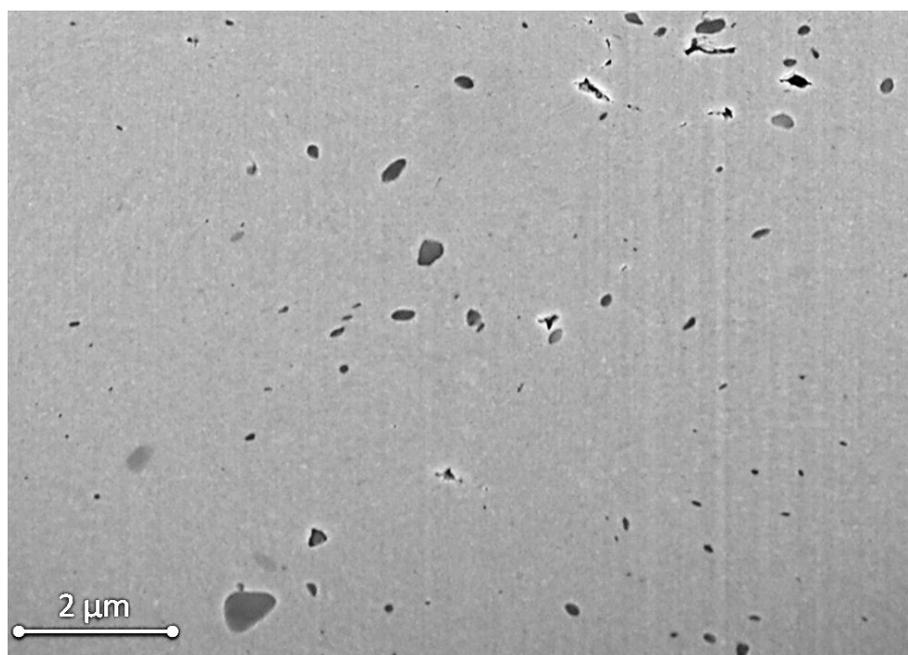


Figure III-11 : Image MEB d'une vue en coupe d'un grain de poudre broyée 20h.

II.2.c. Analyses en Sonde Atomique Tomographique

La poudre $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ broyée 20h a été caractérisée par sonde atomique tomographique (SAT).

Un spectre de masse typique d'une analyse en SAT est représenté sur la Figure III-12. Durant l'analyse, des ions de Cu, Co et O ont été détectés, comme attendu. Des ions de Fe sont aussi présents avec un pourcentage de 0,6%. La présence de fer provient de la pollution par les jarres de broyage. Ceci est en accord avec les analyses chimiques et les analyses EDS.

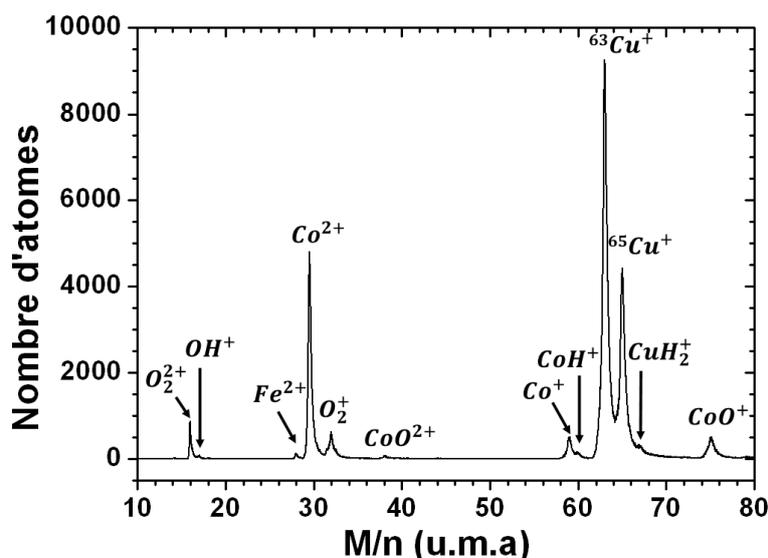


Figure III-12 : Spectre de masse d'une analyse par SAT de la poudre $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ broyée 20h.

Le pic à la position de 16 u.m.a. peut être attribué à la présence d'ions O^+ et/ou O_2^{2+} . Durant nos analyses celui-ci sera associé à la présence exclusive d'ions O_2^{2+} . En effet, cette hypothèse est largement acceptée par la communauté de la sonde atomique tomographique lors des analyses d'oxydes car celles-ci mènent aux stœchiométries attendues dans le cas de ZnO [Lardé 09], SiO_2 [Ngamo 10] et Fe_{1-x}O [Bachhav 11]. Dans le volume analysé, les pourcentages de cuivre et de cobalt sont respectivement de $76 \pm 5\%$ et $24 \pm 5\%$. Ces valeurs sont proches de la composition nominale de l'alliage ($\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$). De plus, elles sont cohérentes avec les compositions mesurées par EDS ($\text{Cu}_{79}\text{Co}_{21}$) et dosage chimique ($\text{Cu}_{80,1}\text{Co}_{19,9}$) sur la poudre broyée 1h30. Cela montre que le broyage ne change pas la quantité des espèces introduites au départ. De plus, le dosage chimique avait montré la présence de fer et d'oxygène à hauteur respectivement de 0,6% et 3,3%. Après 20h de broyage on remarque donc que la quantité de fer n'a pas évoluée tandis que celle d'oxygène a augmenté de 3,3% à près de 13%.

Une distribution élémentaire tirée du volume analysé est représentée sur la Figure III-13. Une distribution non homogène est observée. La cartographie du Co montre que la distribution de ce dernier n'est pas homogène. On remarque la présence de zones plus riches en Co. Sur les cartographies du Cu et de O, on constate que la plupart des zones riches en Co correspondent à un appauvrissement en Cu et à un enrichissement en O. Ce résultat montre la présence de particules d'oxyde de cobalt de type CoO. Ces particules de tailles nanométriques (~10-20 nm) sont dispersées dans une matrice Cu-Co riche en Cu. On peut également noter que les atomes de fer détectés lors de l'analyse sont principalement présents dans les particules d'oxyde. Ceci peut s'expliquer par l'immiscibilité du Fe dans le Cu.

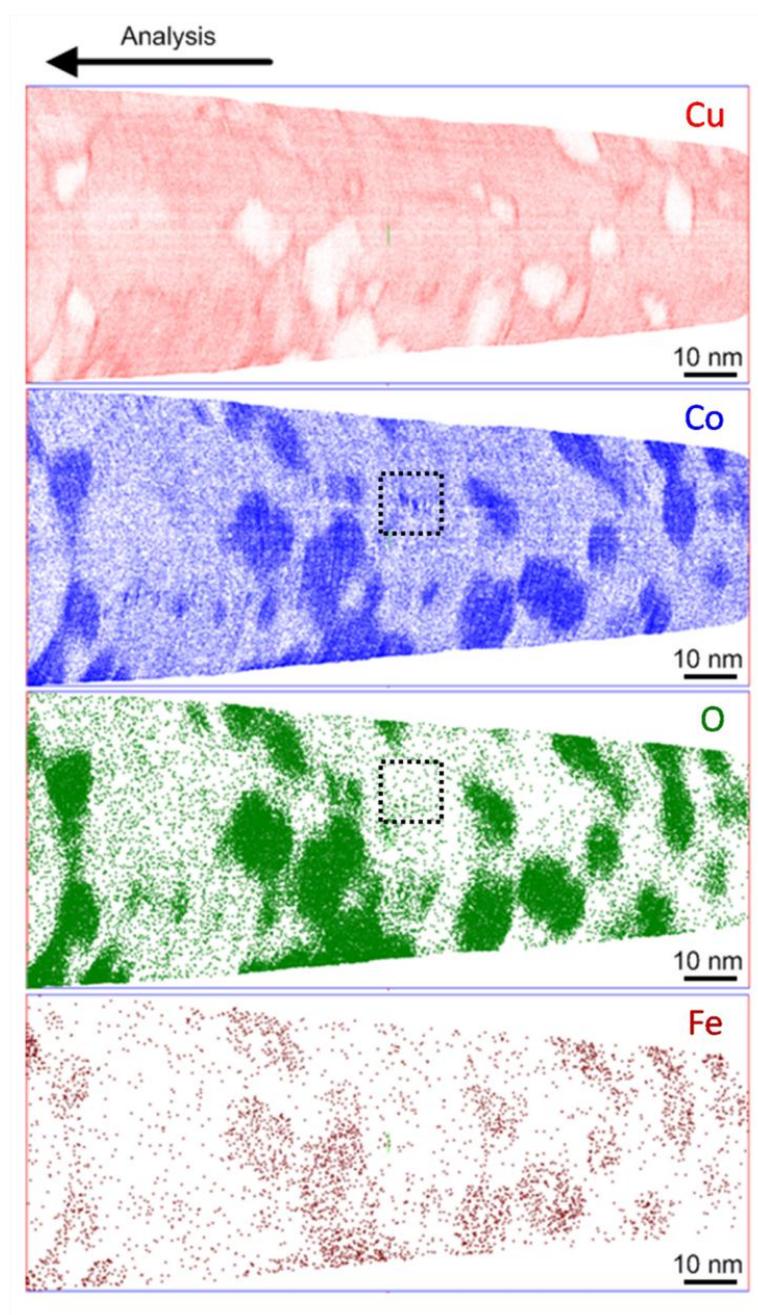


Figure III-13 : Distribution des éléments dans un volume reconstruit d'une poudre $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ broyée 20h. L'épaisseur du volume reconstruit (perpendiculaire à la figure) est de 5 nm. Seulement 1% des atomes de Cu et 10% des atomes de Co ont été représentés pour des raisons de clarté.

De petits amas riches en Co et ne contenant pas d'oxygène peuvent également être observés (encadré en pointillés sur la figure). Ces amas ont une composition autour de Cu-55% et Co-45% ; avec un diamètre entre 2-3 nm. La quantité de cobalt au sein de ces nano-amas doit certainement être supérieure à 45%. En effet, la différence entre les deux champs d'évaporation de Cu et Co [Tsong 78, Miller 96] (respectivement 30 et 37 V.nm⁻¹) entraîne un effet de grandissement local (expliqué dans le chapitre II) limitant ainsi la précision sur la mesure de composition de ces amas. Dans ce cas, pour des amas de faible dimension, du cuivre peut être introduit artificiellement, lors de la reconstruction, au sein des particules de cobalt.

Après 20h de broyage, on obtient donc un matériau nanocomposite constitué de particules de Co et d'oxydes de Co dispersées dans une matrice Cu-Co riche en Cu. La Figure III-14 montre une représentation 3D de la nanostructuration obtenue. La matrice riche en cuivre est représentée en rouge et les particules d'oxydes sont représentées en vert, révélant ainsi leur distribution et leur densité. La taille de ces particules est comprise entre 10 et 50 nm. Le volume total est composé de 30%vol d'oxydes de Co, 70%vol de matrice riche en Cu et de moins de 0,1% de nano-amas enrichis en Co. Les mesures de concentration effectuées dans le volume analysé montrent que la matrice est composée d'environ 84±2% de Cu et de 16±2% de Co avec des traces d'oxygène.

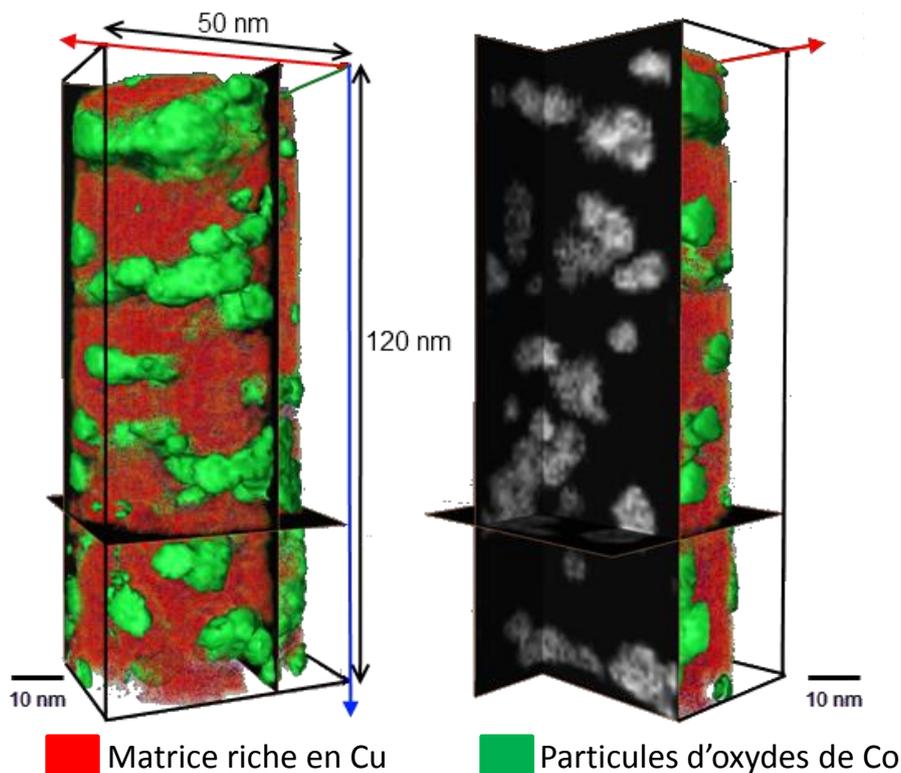


Figure III-14 : Reconstruction d'une analyse par SAT de la poudre broyée 20h.

La Figure III-15 représente un profil de concentration à travers un amas d'oxyde. Ce profil montre que l'oxyde contient autour de 50% de Co, 5% de Cu, 45% de O et des traces de Fe. Il apparaît donc que les oxydes détectés sont du type CoO. Cet oxyde devrait être antiferromagnétique en dessous de la température ambiante et devrait présenter un effet d'échange bias à 5 K.

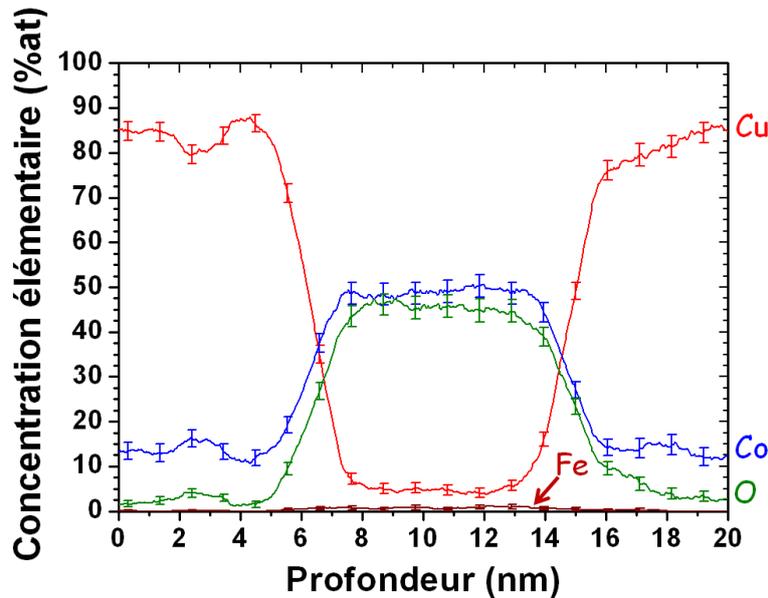


Figure III-15 : Profil de concentration à travers un amas de la poudre broyée 20h.

L'ensemble des données collectées à l'aide de la sonde atomique tomographique montre que le cobalt est réparti de la manière suivante :

- environ 2/3 est dissous au sein d'une matrice riche en cuivre (Cu-84%, Co-16%),
- environ 1/3 est sous la forme d'oxyde CoO,
- moins de 0,5% est contenu dans les amas de composition $Cu_{55}Co_{45}$.

Le broyage mène donc, après 20h, à un matériau nano-composite composé de nanoparticules d'oxydes de cobalt CoO noyées dans une matrice riche en cuivre dans laquelle quelques amas enrichis en cobalt subsistent.

II.3. Evolution des propriétés structurales après recuit

II.3.a. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus avant et après recuit à 450°C pendant 1h, réalisé sous vide poussé, de la poudre broyée 20h sont représentés sur la Figure III-16. Par rapport au diffractogramme de la poudre non recuite les pics correspondant à la phase de cuivre se sont affinés et se sont décalés vers les petits angles.

La diminution de la largeur à mi-hauteur des pics est attribuée à une augmentation de la taille des domaines cohérents de diffraction et à une diminution des contraintes. Cette diminution reste cependant faible.

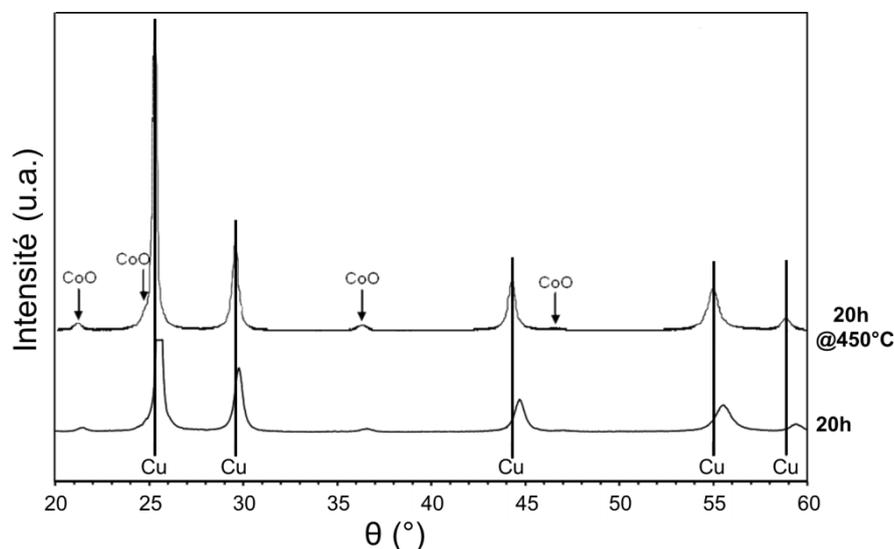


Figure III-16 : Diffractogrammes de la poudre broyée 20h avant et après recuit à 450° pendant 1h.

Le décalage des raies de diffraction vers les petits angles correspond à une augmentation du paramètre de maille (celui-ci se rapprochant de celui du cuivre pur) qui indique une diminution de la quantité de cobalt au sein de la matrice de cuivre. Même si cela n'est pas visible sur le diffractogramme, on peut supposer que la purification de la matrice s'accompagne par la formation de précipités de Co. Cette absence de pics correspondant à une phase Co-cfc peut s'expliquer par le fait que leurs positions soient très proches de celles de Cu-cfc et/ou du fait que les particules formées après recuit soient de tailles nanométriques.

Enfin, les pics de la phase de CoO sont toujours présents sur le diffractogramme de la poudre recuite.

II.3.b. Analyse en Sonde Atomique Tomographique

Une reconstruction de l'analyse en sonde atomique tomographique de la poudre broyée 20h et recuite pendant 1h à 450°C est représentée sur la Figure III-17.

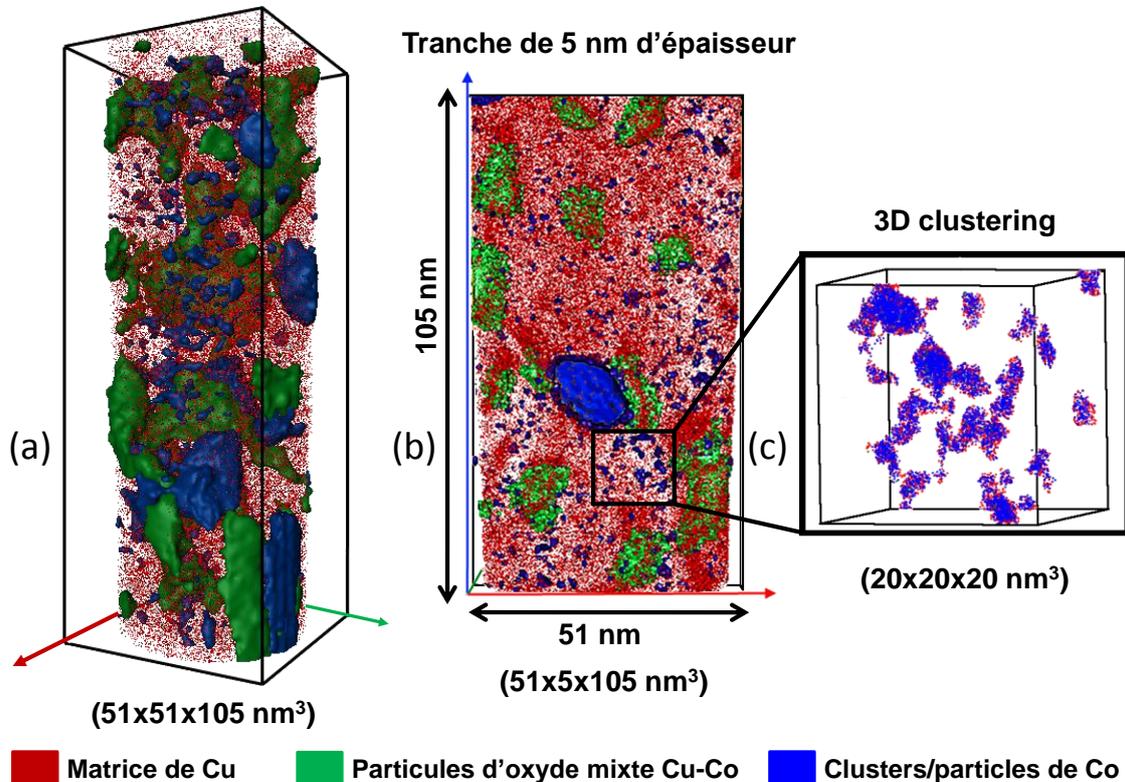


Figure III-17 : Reconstruction d'une analyse par SAT de la poudre broyée et recuite.

Les oxydes (en vert sur la figure) sont toujours présents mais leur composition a changé, ils se sont enrichis en cuivre (40% du Co a été remplacé par du Cu). Deux types de particules de cobalt (en bleu sur la figure) sont observées : de grosses particules avec un diamètre supérieur à 20 nm et des petites avec des diamètres inférieurs à 5 nm. Une composition de $\text{Co-}98 \pm 2\%$ et $\text{Cu-}2 \pm 1\%$ a été obtenue sur les grosses particules de Co. Ces particules représentent 11% de la quantité totale de Co. Les nanoparticules de Co sont visibles sur la Figure III-17.b et isolées sur la Figure III-17.c. Celles-ci ont une densité de $1,4 \cdot 10^{18}$ particules/cm³. Le Co dans ces nano-amas représente 27% de la quantité totale de Co. Les compositions mesurées dans ces nano-amas sont dépendantes de la taille de celles-ci. Pour des amas de dimensions inférieures à 3 nm, la composition est autour de $\text{Cu-}35\%$, $\text{Co-}65\%$. Pour des diamètres compris entre 3 et 5 nm la composition en Co augmente, $\text{Cu-}20\%$, $\text{Co-}80\%$ et pour des tailles supérieures à 5 nm la composition s'approche de la composition pure en Co, $\text{Cu-}2\%$, $\text{Co-}98\%$. Cette tendance est en accord avec l'effet de grandissement local induit par la différence de champs d'évaporation

entre le Cu et le Co. La composition mesurée sur la matrice est $\text{Cu-97}\pm 1\%$, $\text{Co-3}\pm 1\%$ et des traces d'oxygène, ce qui montre bien une purification de celle-ci ($\text{Cu-84}\%$ et $\text{Co-16}\%$ avant recuit). Cette purification peut être corrélée au décalage des pics de la phase de Cu observé en DRX. La faible dimension des particules pures de Co peut expliquer qu'aucun pic correspondant à une phase de Co n'est observé par diffraction des rayons X.

La seule étude portant sur des alliages $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ élaborés par mécanosynthèse et analysés par sonde atomique tomographique est celle réalisée par Ivchenko et Czubyko [Ivchenko 00, Czubyko 02]. Cette étude concerne une poudre broyée 28h et recuite pendant 2h à 400°C sous atmosphère d'argon. Ils ont mis en évidence, comme le montre la Figure III-18, des régions riches en Cu (contenant 9 at.% de Co), des régions riches en Co (contenant 1 at.% de Cu) et d'autres sursaturées contenant entre 25 et 35 at.% de Co. Ils ont également déterminé que dans les régions sursaturées il existait une fluctuation de concentration de ± 24 at.% de Co avec une longueur d'onde de 2 nm révélant la présence d'une décomposition spinodale.

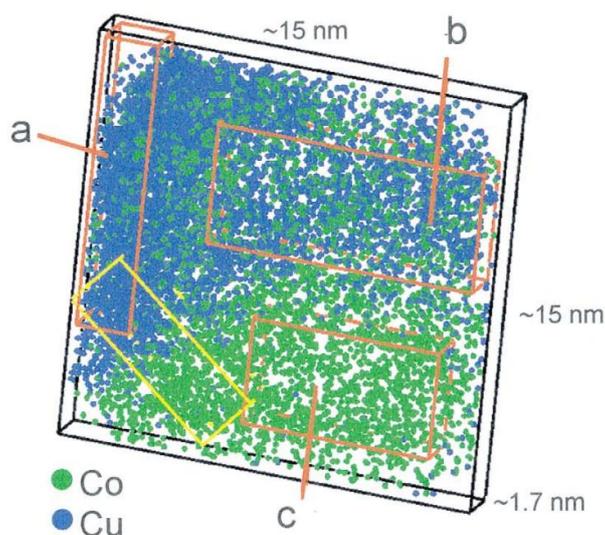


Figure III-18 : Distribution 3D élémentaire d'un alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ broyé mécaniquement puis recuit 2h à 400°C par SAT. Les boîtes rouges représentent les volumes utilisés pour déterminer les concentrations des différentes régions : (a) 9 at.% de Co, (b) 33 at.% de Co et (c) 99 at.% de Co [Czubyko 02].

L'étude de la microstructure des poudres broyées montre qu'après 20h de broyage, la poudre est composée d'une matrice contenant 16% de cobalt dans laquelle sont dispersées des nanoparticules de CoO. On remarque que quelques amas nanométriques riches en Co peuvent être détectés. Après recuit à 450°C pendant 1h, la matrice se purifie et forme de nombreuses nanoparticules riches en Co. Dans la suite de ce chapitre, les propriétés magnétiques et

magnétorésistives vont être expliquées et corrélées à la microstructure dans le but de déterminer l'influence du recuit sur la magnétorésistance géante.

III. Propriétés magnétiques et magnétorésistives

III.1. Courbes d'aimantation en fonction de la température, ZFC/FC

Les courbes ZFC/FC de la poudre $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ broyée durant 4h30, 6h et 9h sont représentées sur la Figure III-19.a. La forme des courbes est caractéristique d'une assemblée de particules de Co ayant un comportement superparamagnétique. Après 4h30 de broyage, la courbe ZFC présente un maximum autour de 100 K et une irréversibilité est observée jusqu'à 275 K. Le pic à 100 K est large et révèle un épaulement autour de 40 K. Cela indique une distribution de taille des particules de Co. La taille moyenne des particules peut être estimée à 6,5 nm. La courbe correspondant à un broyage de 6h est très semblable à celle correspondant à un broyage de 4h30.

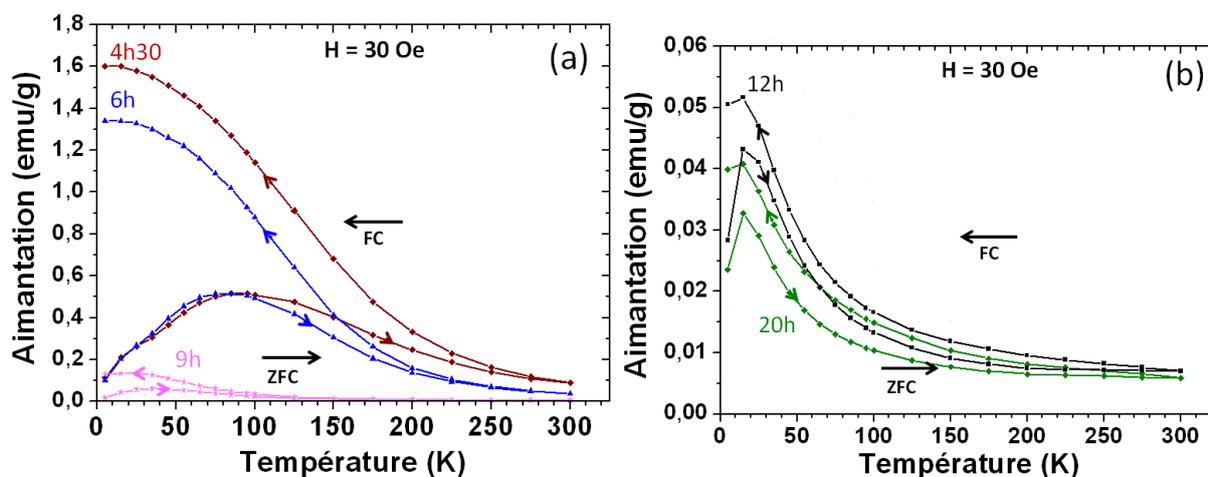


Figure III-19 : Courbes ZFC/FC de la poudre $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ broyée (a) 4h30, 6h et 9h, (b) 12h et 20h.

Par contre, après 9h de broyage, la branche ZFC présente un pic beaucoup plus fin. La position du maximum s'est fortement décalée vers les basses températures et l'épaulement, observé pour les temps de broyage précédents, a disparu. La branche FC présente également un maximum à environ 40 K qui peut traduire la présence d'une contribution verre de spins. La valeur maximale de l'aimantation atteinte à 5K est beaucoup plus faible que les valeurs atteintes sur les courbes précédentes ($M < 0,14$ emu/g). En prolongeant le broyage jusqu'à 12h et 20h, Figure III-19.b, la température de blocage T_B et l'aimantation maximale M_{max} diminuent lentement. On observe toujours une diminution de l'aimantation en dessous de T_B

sur la courbe FC qui, comme précédemment, peut indiquer une contribution verre de spin due aux atomes de Co dissous dans la matrice [Binder 86, Zhou 96, Modder 98, Idzikowski 99].

L'évolution du diamètre des particules, calculé à partir de la température de blocage, est représentée sur la Figure III-20 (échelle de gauche). On peut observer une diminution linéaire entre 4h30 et 12h suivie d'un plateau. Ce plateau correspond à un état stationnaire de diamètre égal à 3,4 nm. Cette valeur est en accord avec la taille des zones enrichies en Co observé par SAT dans la poudre broyée 20h (inférieur à 5 nm).

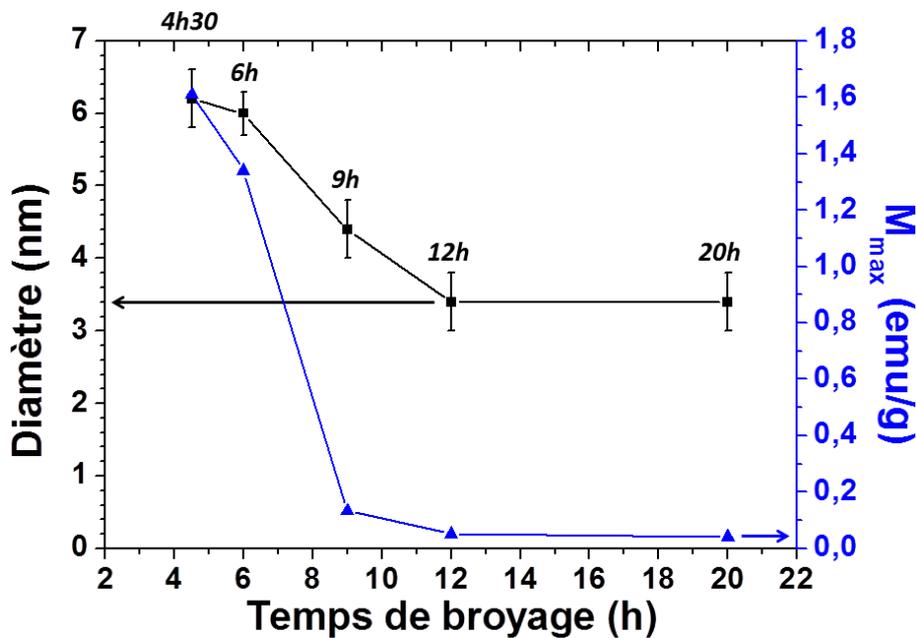


Figure III-20 : Diamètre des particules de Co estimé à partir de la température de blocage (T_B) et aimantation maximale (M_{max}) représentés en fonction du temps de broyage.

L'évolution de l'aimantation maximale M_{max} mesurée sur la courbe FC est aussi montrée sur la Figure III-20 (échelle de droite). Une importante diminution est observée entre 4h30 et 9h correspondant à (i) la dissolution du cobalt au sein de la matrice de cuivre, (ii) la réduction en taille des particules de Co et (iii) l'oxydation du cobalt pour former les oxydes CoO observés par SAT après 20h de broyage et par diffraction des rayons X.

Sur la Figure III-21, les courbes ZFC/FC de la poudre broyée 20h avant et après un traitement thermique d'une heure à $450^{\circ}C$ sont représentées. La comparaison des courbes montre, qu'après traitement thermique, l'aimantation augmente. La courbe présente un premier pic à 15 K provenant de particules de 5 nm et un second pic autour de la température ambiante apparaît en accord avec la présence de plus grosses nanoparticules de diamètre supérieur à 20 nm observées par SAT. La température de blocage de ces nanoparticules a été

déterminée à l'aide la relation, $K_{eff} \cdot V \approx 25 \cdot k_B \cdot T_B$, en utilisant la constante K_{eff} de la phase Co-cfc à température ambiante ($K_{eff} = 3,0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$) [Feng 95]. La valeur obtenue est de 364 K, ce qui est en bon accord avec la position expérimentale du second pic. La diminution de l'aimantation aux faibles températures observée sur la partie FC a disparue, démontrant ainsi la disparition de l'effet verre de spin observé avant recuit. Cette disparition peut être mise en relation avec la purification de la matrice de Cu, observée par SAT.

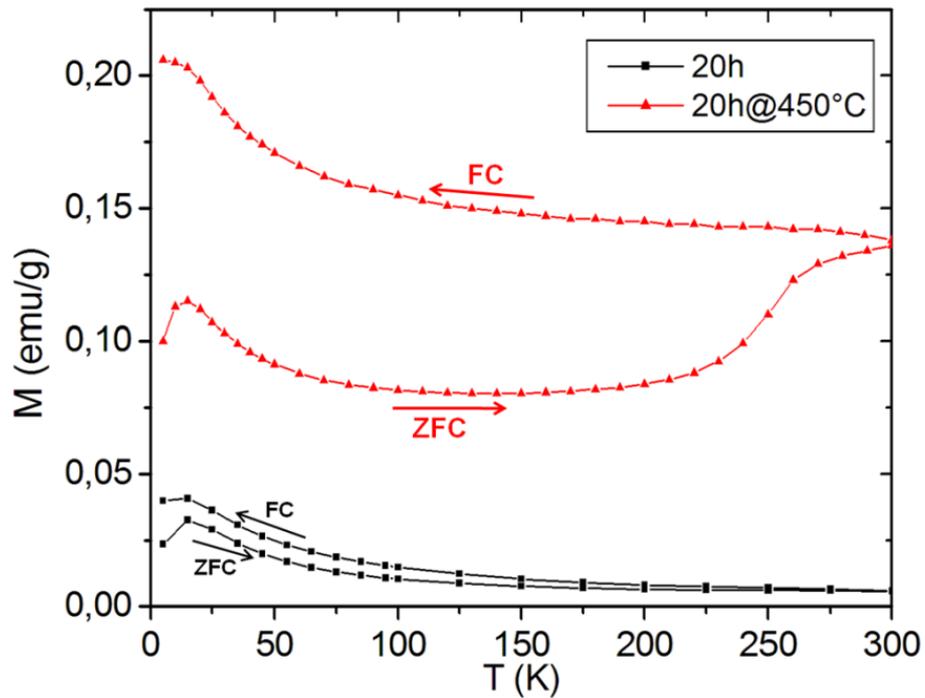


Figure III-21 : Courbes ZFC/FC de la poudre $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ broyée 20h avant et après recuit d'1h à 450°C.

III.2. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, $M(H)$

Les figures III-22 et III-23 représentent les courbes d'aimantation pour différents temps de broyage à 5 et 300 K. Les courbes correspondant aux poudres broyées 1h10 et 1h30 présentent, à 5 et 300 K, des signaux ferromagnétiques. La valeur de l'aimantation à saturation des poudres broyées 1h10 et 1h30 est respectivement de 29 et 26 emu/g. Ces valeurs sont très proches de la valeur théorique pour une poudre contenant 20% de Co (32 emu/g). Ce signal ferromagnétique correspond, probablement, à la réponse de grosses entités de cobalt pure, comme celles observées par FIB-3D sur la poudre broyée 1h30. La diminution de l'aimantation à saturation entre les deux temps de broyage 1h10 et 1h30 est attribuée à une réduction en taille de ces particules.

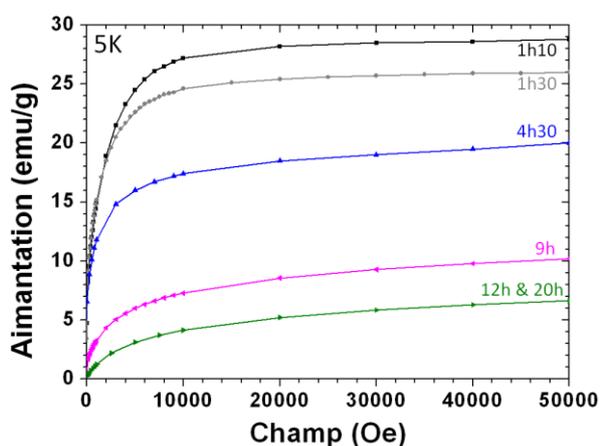


Figure III-22 : Courbes d'aimantation, à 5 K, en fonction du champ magnétique appliqué des poudres broyées 1h10, 1h30, 4h30, 6h, 9h, 12h et 20h.

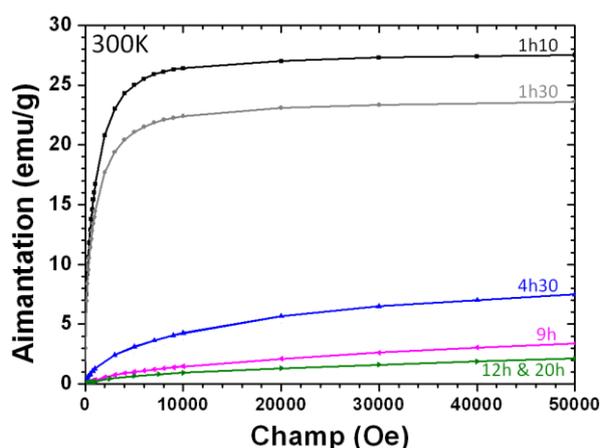


Figure III-23 : Courbes d'aimantation, à 300 K, en fonction du champ magnétique appliqué des poudres broyées 1h10, 1h30, 4h30, 6h, 9h, 12h et 20h.

Ensuite, pour des temps de broyage intermédiaires de 4h30 et 9 h, la poudre présente clairement deux comportements différents selon la température. En effet, les courbes à 5 et 300 K sont très différentes. A 5 K, l'aimantation augmente rapidement jusqu'à 1 Tesla, caractérisant une contribution ferromagnétique, tandis qu'à 300 K, l'aimantation progresse lentement et n'atteint pas la saturation, signe de la présence d'une contribution superparamagnétique. Si l'on se réfère à la courbe ZFC/FC obtenue pour ces temps de broyage et représentées sur la Figure III-19.a, les branches ZFC présentent un pic caractéristique d'une contribution superparamagnétique. On peut donc conclure que les particules pures de cobalt ont continué à diminuer en taille jusqu'à atteindre un diamètre nanométrique permettant à celles-ci d'être monodomaines. Ainsi ces particules se comportent

de manière ferromagnétique à basse température et superparamagnétique à haute température. Pour des temps de broyage de 12 et 20h, les courbes sont identiques et ne montrent plus aucune évolution magnétique entre ces deux temps de broyage. On atteint alors un état d'équilibre et la structure de la poudre n'évolue plus après 12h de broyage. Ceci est en accord avec l'évolution structurale observée lors d'une élaboration par mécanosynthèse. Les courbes d'aimantation à 300 K présentent clairement un comportement superparamagnétique : l'aimantation augmente lentement avec le champ magnétique sans atteindre la saturation et le champ coercitif est nul. A 5 K, les courbes présentent une augmentation plus rapide de l'aimantation. Cependant on constate également qu'à cette température la saturation n'est pas atteinte.

Les valeurs d'aimantation à 5 T (M_{5T}) sont représentées en fonction du temps de broyage sur la Figure III-24 pour les températures de 5 et 300 K. Les courbes montrent toutes deux une diminution de l'aimantation en fonction du temps de broyage suivie d'un plateau où l'aimantation reste constante à partir de 12h de broyage. Cette diminution de l'aimantation à 5 T est due à la réduction en taille des particules de Co et à la dissolution du Co au sein de la matrice de Cu.

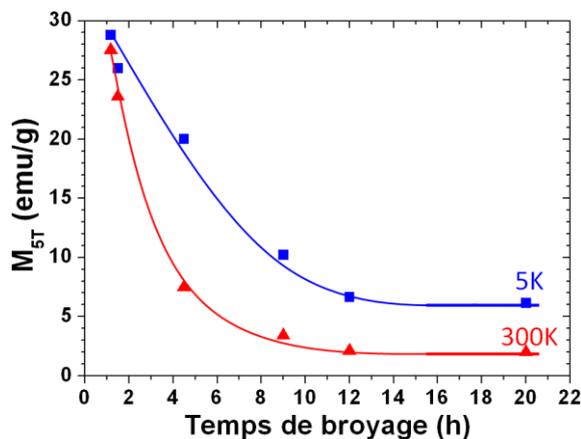


Figure III-24 : Courbes représentant l'évolution de l'aimantation à 5 T en fonction du temps de broyage à 5 et 300 K. Les lignes représentées sont des guides pour l'œil.

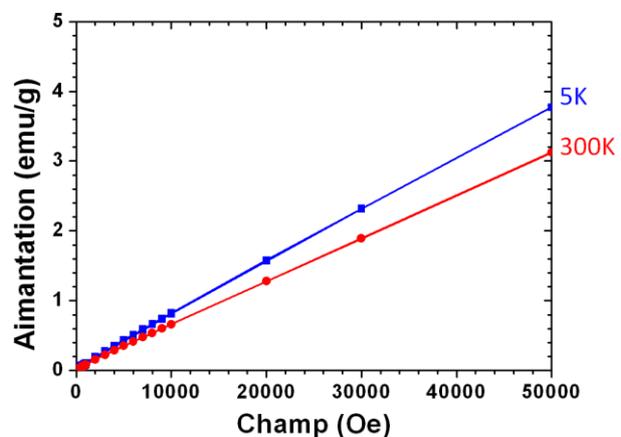


Figure III-25 : Courbes d'aimantation, à 5 et 300 K, en fonction du champ magnétique appliqué d'une poudre commerciale d'oxyde de cobalt CoO.

A 300 K, l'aimantation chute plus rapidement, qu'à 5 K, en raison du comportement superparamagnétique des particules de Co. De plus, au vu des observations microstructurales réalisées, cette réduction en taille des particules de Co est accompagnée d'une oxydation formant ainsi des particules d'oxyde CoO qui sont antiferromagnétique. Des mesures d'aimantation ont été réalisés sur des poudres d'oxyde CoO afin d'en caractériser la réponse

magnétique, Figure III-25. Au vu de ces mesures, on constate que la réponse de cet oxyde est faible et linéaire.

En considérant les observations faites par SAT sur la poudre broyée 20h, on peut dire que celle-ci est composée de trois contributions magnétiques : (i) celle des précipités riches en Co (contribution superparamagnétique ou ferromagnétique selon la température), (ii) celle du cobalt dissous dans la matrice (contribution paramagnétique) et (iii) celle des oxydes de Co (contribution antiferromagnétique). Quelques précipités ont un comportement superparamagnétique, expliquant que la pente de l'aimantation à faible champ à 5 K soit plus élevée que celle à 300 K. Les mesures réalisées sur une poudre commerciale d'oxyde de Co (CoO), Figure III-25, montrent un faible signal antiferromagnétique d'environ 4 et 3 emu/g à respectivement 5 et 300 K pour un champ appliqué de 5 T. De plus, comme la poudre broyée pendant 20h contient 1/3 d'oxyde de cobalt, on peut alors estimer que dans 1 gramme d'échantillon, la contribution de ces oxydes représente 1 emu sous un champ de 5 T. A 5 K et sous 5 T, l'aimantation totale est de 7 emu par gramme d'échantillon broyé. On en déduit donc qu'un gramme de la matrice de cuivre riche en cobalt (composé largement majoritaire après les oxydes) donne un signal d'environ 6 emu ce qui correspond à 7,9 emu par gramme de matrice. La composition de la matrice étant de 84% de Cu et 16% de Co, la réponse du cobalt est alors de 49 emu par gramme de Co. Cette valeur est très proche de celle obtenue par Childress *et al.* [Childress 91b] qui trouvent 50 emu/g de Co pour une solution solide contenant 16% de Co élaborée par pulvérisation.

La poudre broyée durant 20h a ensuite été recuite pendant 1h à 450°C et les courbes d'aimantation correspondantes sont représentées sur la Figure III-26 à 5 et 300 K. Après recuit, à 5 K, le signal est ferromagnétique et l'aimantation à saturation est égale à 12,8 emu/g. Cette valeur est plus faible que l'aimantation attendue de 32 emu/g (20% de Co dans 80% de Cu). En effet, une partie du cobalt s'est oxydée, une partie est restée dans la matrice et une partie est présente sous forme de précipités plus ou moins gros. A 300 K, la courbe d'aimantation ne présente aucune saturation, ce qui peut s'expliquer par la présence de nano-précipités superparamagnétiques. Ces résultats sont en accord avec les observations obtenues par SAT montrant la présence de nombreuses nanoparticules de cobalt et la purification de la matrice. D'après ces données de SAT, la matrice est purifiée pour atteindre une quantité d'atomes de Co autour de 3% entraînant ainsi une très faible contribution magnétique de la matrice, même à une température de 5 K. Il devient clair que le signal magnétique provient, après recuit, presque uniquement des deux types de particules de Co. Celles dont le diamètre

est supérieur à 20 nm sont ferromagnétiques et celles dont le diamètre est inférieur à 5 nm sont superparamagnétiques. En considérant que ces deux types de nanoparticules ont une réponse magnétique identique à 5 K, on peut estimer l'aimantation sous un champ de 5 T. D'après les résultats de SAT les particules pures de Co représentent 38% du cobalt total compris dans la poudre. Cette estimation nous donne une aimantation de 12,2 emu/g très proche de la valeur mesurée (12,8 emu/g). La différence peut être attribuée à la contribution des atomes de Co dissous dans la matrice et aux oxydes mixtes. A 300 K, l'absence de saturation est donc attribuée aux particules superparamagnétiques et la diminution de M_{sat} est attribuée à l'effet de la température.

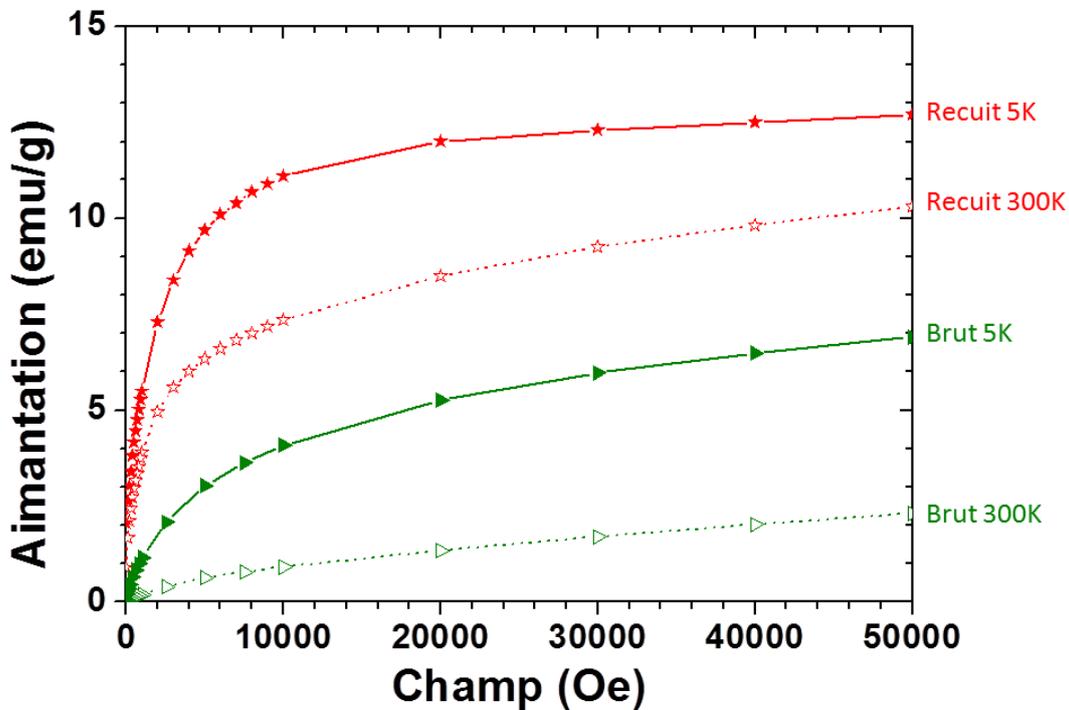


Figure III-26 : Courbes d'aimantation à 5 et 300 K de la poudre broyée 20h avant et après recuit à 450°C pendant 1h.

III.3. Propriétés magnétorésistives

Dans le but de caractériser l'influence du traitement thermique sur les propriétés de magnétorésistance, des mesures de résistivité ont été réalisées à 5 K sur les poudres broyées 20h avant et après recuit (Figure III-27). Les courbes de la poudre broyée ont été réalisées avec un courant parallèle (configuration longitudinale) ou perpendiculaire (configuration transverse) au champ magnétique appliqué. Ces courbes présentent deux contributions distinctes. La première est une variation positive de la magnétorésistance à faible champ magnétique et la seconde est une variation négative à haut champ magnétique. Aucune saturation n'est observée et la magnétorésistance maximale est de 4% à 5 T, valeur comparable aux résultats de Champion *et al.* [Champion 02] obtenus sur un alliage $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ après 12h de broyage. L'effet positif existe dans les deux configurations et est renforcé dans la configuration transverse avec un maximum de 0,8% à 0,2 T. Ceci indique que cet effet ne peut être attribué à une magnétorésistance ordinaire anisotrope (AMR) qui est négative dans la configuration longitudinale.

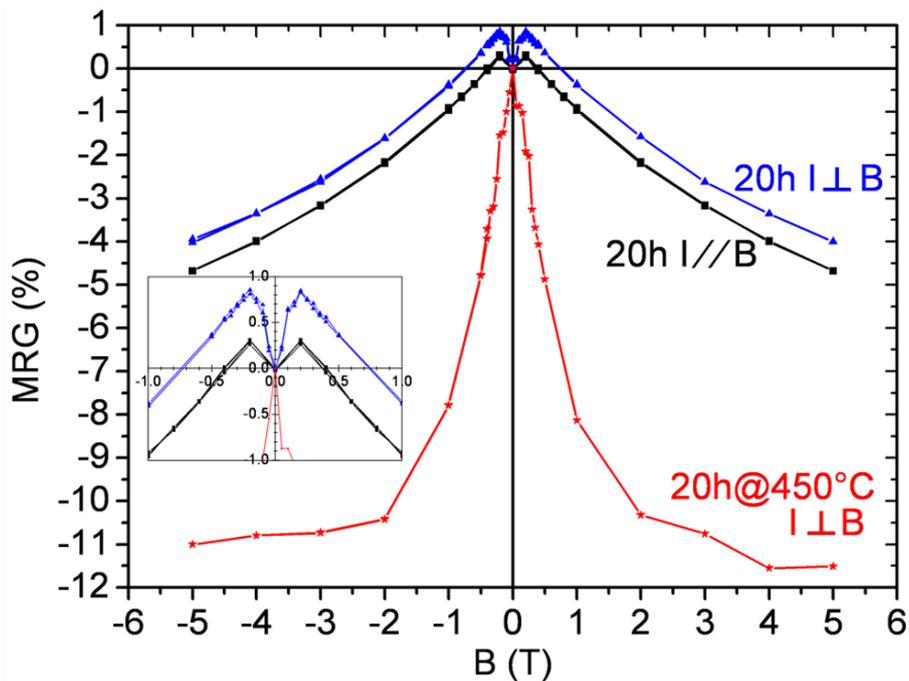


Figure III-27 : Courbes de magnétorésistance à 5 K de la poudre broyée 20h en configurations longitudinale et transverse et recuite à 450°C pendant 1h.

Les mesures réalisées à 300 K (non présentées ici) ne révèlent plus aucun effet positif de magnétorésistance. La variation négative de magnétorésistance est attribuée à un effet classique de MRG induit par la présence d'atomes magnétiques ou de nano-précipités

introduits au sein d'une matrice de Cu. L'effet positif de magnétorésistance a déjà été obtenu par Khan *et al.* [Khan 98] dans des oxydes $\text{Co}_{(100-x)}(\text{CuO})_x$. Dans cette étude des poudres fines de CuO et de Co ont été mélangées puis pressées sous forme de plaquettes. Les plaquettes ont ensuite été recuites à 900°C pendant 1h sous un vide d'environ 10^{-5} mbar. Le recuit a formé des particules de cuivre et des particules de Cu_2O entourées de 2 anneaux, le premier de CuO et le second de CoO. De plus, un tel effet n'est pas observé dans des alliages similaires non-oxydés, broyés sous atmosphère inerte (Ar) [Ueda 95, Mahon 96, Suryanarayana 01, Champion 02].

Après recuit, la contribution négative est élevée et la magnétorésistance positive n'est plus observée. Cela peut être relié au changement de type d'oxyde ou à la possibilité que l'effet positif soit masqué par la forte contribution négative ou les deux. La forte contribution négative montre une tendance à la saturation à partir de 2 T et est corrélée à la présence d'un grand nombre de nano-précipités et à la purification de la matrice de cuivre durant le recuit thermique. En effet, le traitement thermique induit la séparation de la phase Cu-Co menant à la nucléation de précipités de Co et à la diminution de la quantité de Co dans la matrice de Cu. La purification de la matrice de Cu favorise la mobilité des électrons tandis que les précipités de Co augmentent le taux de diffusion dépendante du spin. En appliquant un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques des nano-précipités sont progressivement alignés menant à la diminution de la résistance jusqu'à la saturation de l'aimantation. L'amplitude maximum de magnétorésistance est de 11% sous 5 T. Cette valeur est deux fois supérieure à celle obtenue par Mahon *et al.* [Mahon 96] sur un alliage $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ broyé durant 16h et recuit à 420°C pendant 30 minutes. Cependant elle reste deux fois plus faible que celle obtenue par Miranda *et al.* [Miranda 01] sur des rubans d'alliage $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ recuits à 450°C.

Dans cette partie les propriétés magnétiques et magnétorésistives ont été corrélées à la micro et nanostructure des poudres broyées. La poudre broyée 20h a montré un effet de magnétorésistance positive à bas champ magnétique appliqué pouvant s'expliquer par la présence de nanoparticules de CoO. Néanmoins, la présence d'une faible quantité d'atomes de Fe, provenant d'une pollution par les jarres de broyage, détectée par sonde atomique tomographique, pourrait jouer un rôle sur cet effet de magnétorésistance positive. Le recuit réalisé sur cette poudre a permis d'augmenter significativement la valeur de la magnétorésistance jusqu'à 11%. Cette augmentation provient de la démixtion, durant le recuit, de la matrice de Cu-Co en nano-précipités riches en Co, d'une part, et en une matrice presque pure en Cu, d'autre part.

Conclusion du chapitre III

L'étude de la microstructure de poudres $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ élaborées par mécanosynthèse sous atmosphère ambiante a été réalisée à l'aide de différentes techniques complémentaires. Dans un premier temps la diffraction des rayons X a été utilisée afin de déterminer l'évolution structurale de la poudre en fonction du temps de broyage. La microstructure d'une poudre broyée pendant un temps court (1h30) a été analysée par FIB-3D, technique permettant la caractérisation à une échelle micrométrique. Cette technique s'est avérée n'être pas assez précise pour étudier des poudres broyées pendant un temps long (20h) car la structure, pour un tel temps de broyage, devient nanométrique. C'est pourquoi la sonde atomique tomographique a été utilisée pour caractériser à l'échelle nanométrique la poudre broyée pendant 20h. Les propriétés magnétiques et magnétorésistives ont ensuite été analysées à l'aide d'un SQUID.

Au vu de cette étude, la poudre s'avère donc être composée, dans un premier temps, de particules micrométriques de cobalt donnant un signal magnétique ferromagnétique, noyées au sein d'une matrice riche en cuivre. En augmentant le temps de broyage le signal magnétique diminue. Cela est dû à la diminution en taille des particules de cobalt, à la dissolution d'une partie du cobalt au sein de la matrice de cuivre et à l'oxydation d'une autre partie du cobalt pour former des oxydes CoO . Pour des temps de broyages supérieurs à 12h, un état stationnaire est atteint. Après 20h de broyage, la poudre est principalement composée de particules d'oxyde CoO de diamètre entre 10 et 50 nm dispersés au sein d'une matrice de composition $\text{Cu-84}\pm 2\%$ et $\text{Co-16}\pm 2\%$. Pour ce temps de broyage, les mesures de magnéto-transport révèlent la présence, à 5K, d'un effet positif sous faible champ magnétique et d'une contribution négative à haut champ. L'effet négatif est toujours observé dans des alliages granulaires Cu-Co et correspond à un effet de magnétorésistance géante. Après un recuit d'une heure à 450°C , la décomposition de la matrice Cu-Co mène à la formation de nombreux précipités nanométriques riches en cobalt et à la purification de la matrice de cuivre. Les oxydes de cobalt CoO ont évolué pour former des oxydes mixtes de cuivre et de cobalt. La poudre est donc composée de particules de Co et d'oxydes mixtes dispersées dans une matrice riche en cuivre ($\text{Cu-97}\pm 2\%$ et $\text{Co-3}\pm 1\%$). L'effet de magnétorésistance positive observé précédemment à 5 K n'est plus observé après recuit. Dans ce cas, seul un effet de magnétorésistance classique est observé, qui est attribué à la présence de nombreux précipités de Co nanométriques. L'effet positif peut être supprimé avec le traitement thermique ou

masqué par la contribution négative. A notre connaissance, cet effet positif n'a jamais été reporté pour ce type d'alliage. De plus, les mesures de MRG dans les configurations longitudinale et transverse montrent que celui-ci n'est pas dû à un effet de magnétorésistance anisotrope. Son origine paraît clairement due à la présence de nanoparticules d'oxydes au sein du matériau. Dans le but de comprendre précisément le mécanisme physique de cette magnétorésistance positive, une étude devra être menée avec un meilleur contrôle de l'oxydation durant le broyage.



Bibliographie du chapitre III

- [Bachhav 11] M. Bachhav, R. Danoix, F. Danoix, B. Hannyer, S. Ogale & F. Vurpillot. *Investigation of wüstite (Fe_{1-x}O) by femtosecond laser assisted atom probe tomography*. Ultramicroscopy, vol. 111, no. 6, pages 584–588, 2011.
- [Baricco 93] M. Baricco, N. Cowlam, L. Schiffini, P. P. Macrí, R. Frattini & S. Enzo. *Copper–cobalt f.c.c. metastable phase prepared by mechanical alloying*. Philosophical Magazine Part B, vol. 68, no. 6, pages 957–966, 1993.
- [Benjamin 70] J. Benjamin. *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying*. Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 1, pages 2943–2951, 1970.
- [Binder 86] K. Binder & A. P. Young. *Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions*. Rev. Mod. Phys., vol. 58, no. 4, pages 801–976, 1986.
- [Champion 02] Y. Champion, H. Meyer, J.L. Bonnetien & E. Chassaing. *Fabrication of Cu-Co nanogranular bulk materials by mixing of nanocrystalline powders*. J. Magn. Mater., vol. 241, no. 2-3, pages 357–363, 2002.
- [Childress 91a] J. R. Childress & C. L. Chien. *Granular cobalt in a metallic matrix*. J. Appl. Phys., vol. 70, no. 10, pages 5885–5887, 1991.
- [Childress 91b] J. R. Childress & C. L. Chien. *Reentrant magnetic behavior in fcc Co-Cu alloys*. Phys. Rev. B, vol. 43, no. 10, pages 8089–8093, 1991.
- [Czubayko 02] U. Czubayko, N. Wanderka, V. Naundorf, V. A. Ivchenko, A. Ye. Yermakov, M. A. Uimin & H. Wollenberger. *Three-dimensional atom probing of supersaturated mechanically alloyed Cu-20at.% Co*. Mater. Sci. Eng., A, vol. 327, no. 1, pages 54–58, 2002.
- [Fecht 90] H. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu & W. Johnson. *Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling*. Metall. Mater. Trans. A, vol. 21, pages 2333–2337, 1990.
- [Fecht 92] H.J. Fecht. *Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition*. Nanostructured Materials, vol. 1, no. 2, pages 125–130, 1992.

- [Feng 95] J. W. Feng, S. S. Kang, F. M. Pan, G. J. Jin, M. Lu, A. Hu, S. S. Jiang & D. Feng. *Magnetic anisotropy and interlayer exchange coupling in the sputtered Co/Ag multilayers*. J. Appl. Phys., vol. 78, no. 9, pages 5549–5553, 1995.
- [Gente 93] C. Gente, M. Oehring & R. Bormann. *Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying*. Phys. Rev. B, vol. 48, no. 18, pages 13244–13252, 1993.
- [Hellstern 87] E. Hellstern & L. Schultz. *Glass formation in mechanically alloyed transition metal - titanium alloys*. Materials Science and Engineering, vol. 93, pages 213–216, 1987.
- [Idzikowski 99] B. Idzikowski, U. K. Rößler, D. Eckert, K. Nenkov & K.-H. Müller. *Spin-glass-like ordering in giant magnetoresistive CuCo*. Europhys. Lett., vol. 45, no. 6, pages 714–720, 1999.
- [Ivchenko 00] V.A. Ivchenko, N. Wanderka, U. Czubyko, V. Naundorf, A.Y. Yermakov, M.A. Uimin & H. Wollenberger. *Mechanically alloyed nanocrystalline $Cu_{80}Co_{20}$ investigated by AP/FIM and 3DAP*. Materials Science Forum, vol. 343-346, pages 709–714, 2000.
- [Khan 98] H. R. Khan, A. Granovsky, M. Prudnikova, V. Prudnikov, F. Brouers, A. Vedyayev & A. Radkovskaya. *Positive transverse magnetoresistance, magnetic and structural properties of $Co_{100-x}(CuO)_x$ ($10 < x < 70$ wt%) composites*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 183, no. 3, pages 379–386, 1998.
- [Koch 83] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey & J. O. Scarbrough. *Preparation of “amorphous” $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying*. Applied Physics Letters, vol. 43, no. 11, pages 1017–1019, 1983.
- [Lardé 09] R. Lardé, E. Talbot, F. Vurpillot, P. Pareige, G. Schmerber, E. Beaupaire, A. Dinia & V. Pierron-Bohnes. *Investigation at the atomic scale of the Co spatial distribution in Zn(Co)O magnetic semiconductor oxide*. J. Appl. Phys., vol. 105, no. 12, pages 126107–3, 2009.
- [Mahon 96] S.W. Mahon, R.F. Cochrane & M.A. Howson. *GMR and precipitation kinetics in mechanically alloyed $Cu_{90}Co_{10}$* . Nanostructured Materials, vol. 7, no. 1-2, pages 195–204, 1996.

- [Miller 96] M.K. Miller. *Atom probe field ion microscopy*. Clarendon Press, 1996.
- [Miranda 01] M.G.M Miranda, A.B Antunes, G.J Bracho Rodriguez & M.N Baibich. *Anneal-induced transformations in the transport and magnetic properties of CoCu granulars*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 226-230, Part 2, pages 1638–1639, 2001.
- [Modder 98] I.W Modder, E Schoonderwaldt, G.F Zhou & H Bakker. *Magnetic properties of mechanically alloyed Co-Cu*. Phys. B Condens. Matter., vol. 245, no. 4, pages 363–375, 1998.
- [Ngamo 10] M. Ngamo, S. Duguay, P. Pichler, K. Daoud & P. Pareige. *Characterization of Arsenic segregation at Si/SiO₂ interface by 3D atom probe tomography*. Thin Solid Films, vol. 518, no. 9, pages 2402–2405, 2010.
- [Schwarz 85] R.B Schwarz, R.R Petrich & C.K Saw. *The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 76, no. 2-3, pages 281–302, 1985.
- [Suryanarayana 01] C. Suryanarayana. *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, vol. 46, no. 1-2, pages 1–184, 2001.
- [Tsong 78] T.T. Tsong. *Field ion image formation*. Surface Science, vol. 70, no. 1, pages 211–233, 1978.
- [Ueda 95] Y. Ueda & S. Ikeda. *Magnetoresistance in Co-Cu alloys prepared by the mechanical alloying*. Mater. Trans., vol. 36, no. 2, pages 384–388, 1995.
- [Zhou 96] G. Zhou & H. Bakker. *Novel spin glasses by mechanical milling*. Science in China, vol. 39, no. 4, pages 354–368, 1996.

Chapitre IV : Synthèse et étude de couches minces $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$

Ce chapitre est consacré à l'étude de la nanostructure de couches minces $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ en relation avec les propriétés magnétiques et magnéto-résistives. Dans cette perspective, la microscopie électronique en transmission et la sonde atomique tomographique ont été utilisées. Ces techniques ont permis de conclure sur l'obtention ou non d'une solution solide Cu-Co après dépôt. Les analyses en sonde atomique tomographique se sont révélées difficiles en raison de la fragilité de l'interface silicium/couche et n'ont pas permis de reconstruire de gros volume. C'est pourquoi, une couche mince dans les mêmes conditions a été déposée sur une plaque de cuivre permettant de confirmer, à l'aide d'un volume important, les conclusions tirées des résultats sur substrat de silicium.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de la technique de dépôt par électrochimie. Dans la seconde partie est présentée l'étude de la microstructure de ces couches minces avant et après un recuit à 500°C pendant 1h. Enfin, la dernière partie est consacrée aux mesures magnétiques et magnéto-résistives de ces échantillons.

Pour finir, les mesures magnétiques et magnéto-résistives sont corrélées à la nanostructure.

I. Elaboration de couches minces par électrodépôt

I.1. Principe de l'électrodépôt

L'électrodépôt est un processus d'oxydo-réduction permettant de déposer un métal sur une surface à partir d'une solution contenant les ions du métal par le passage d'un courant ou d'un potentiel électrique. Le schéma de principe est représenté sur la Figure IV-1. L'électrode sur laquelle se produit une réduction, et donc un dépôt métallique, est appelée électrode de travail (cathode). Le transfert électrique est assuré par une oxydation sur la contre électrode (anode). Une électrode de référence peut être ajoutée au montage dans le but de contrôler le potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

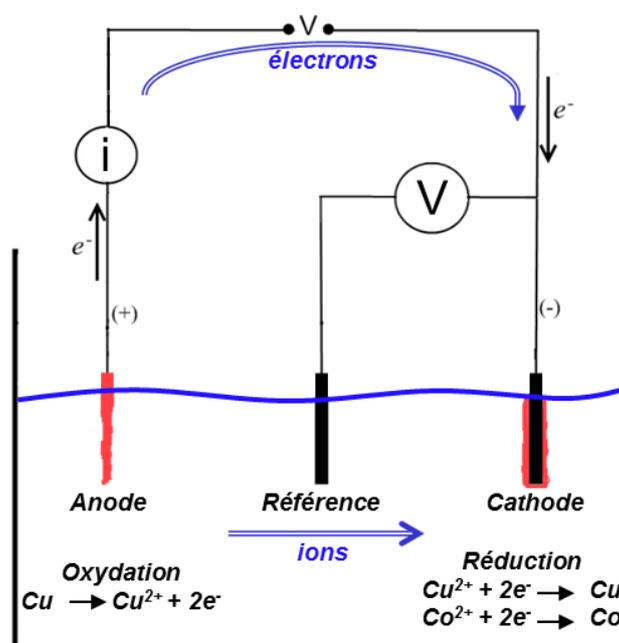


Figure IV-1 : Schéma de principe du dépôt électrochimique.

Cette méthode de croissance de métaux par électrodépôt, découverte par Faraday en 1833, est une technique actuellement utilisée dans de nombreux procédés de revêtement de surface. Ses applications s'étendent de la déposition d'une couche de protection contre la corrosion sur de grandes surfaces, à la déposition de couches minces pour l'industrie de la microélectronique. Brenner [Brenner 63], qui a été un des pionniers dans la réalisation de dépôts d'alliages par voie électrochimique, a recensé un grand nombre de systèmes pouvant être électrodéposés. Actuellement, cette technique est utilisée pour remplacer les techniques physiques servant à déposer la dernière couche transparente des cellules photovoltaïques afin d'en réduire les

coûts de fabrication. Un aspect particulièrement intéressant de la croissance électrochimique est la possibilité de fabriquer des alliages à composition modulée. Cette technique a connu un grand essor depuis 1984, avec les travaux de Tench *et al.* [Tench 84]. Depuis cette date, la technique de la déposition d'alliages à composition modulée s'est considérablement développée. Les principaux résultats sont répertoriés dans la revue de C.A. Ross [Ross 94] publiée en 1994.

I.1.a. Avantages de la technique d'électrodépôt

Les avantages de l'électrodépôt sont nombreux. Le premier d'entre eux réside dans le faible coût de cette technique d'élaboration. Le second est la variété des dépôts possibles. Enfin, les paramètres influençant le dépôt sont nombreux et permettent des dépôts ayant diverses propriétés et diverses microstructures.

i) Le coût

Cette technique est très peu coûteuse, pour diverses raisons :

- Elle ne nécessite pas de vide poussé.
- Les produits utilisés sont sous forme de poudres (sulfates ou chlorures), qui sont beaucoup moins chères que les solides de très grande pureté utilisés par des techniques physiques de pulvérisation ou d'évaporation.
- L'appareil utilisé est un potentiostat, dont le coût est relativement bas (inférieur à 5000€).
- La croissance se fait à des températures proches de la température ambiante.

ii) La variété des dépôts

Cette technique d'élaboration a l'avantage de permettre des dépôts très variés :

- Le dépôt s'effectue à partir d'une solution ionique, ce qui permet de déposer de nombreux éléments du tableau périodique. Les plus courants étant Fe, Co, Ni, Cu, Au, Ag... Mais il est également possible de déposer des oxydes comme ZnO [Leprince-Wang 05, Lupan 10, Liang 12], ou des matériaux semi-conducteurs [Kashyout 97, Soliman 01, Sun 07].
- De plus, en jouant sur le potentiel, le courant et la composition du bain électrolytique toutes les compositions d'alliages binaires peuvent être réalisées. Concernant les alliages ternaires, leurs réalisations peuvent être beaucoup plus complexes suivant les éléments souhaités.

- Les éléments de dépôt étant sous forme ionique en solution aqueuse, le dépôt réalisé sera homogène sur n'importe quelle forme de substrat.

iii) Les nombreux paramètres influençant le dépôt

Les principaux paramètres influençant le dépôt sont la composition du bain électrolytique, le pH, la température du bain, l'agitation de la solution, la densité de courant ou le potentiel appliqué et la nature du substrat sur lequel le dépôt se forme.

- La composition et l'agitation, dans le cas d'un alliage, influent sur les proportions des éléments au sein du dépôt.
- La température, le pH et le substrat influent sur la structure cristallographique.
- Le potentiel et la densité de courant appliqué jouent, quant à eux, autant sur la composition de l'alliage que sur la structure cristallographique en modifiant la taille des grains et la taille des possibles hétérogénéités pouvant se former au sein du dépôt.
- La forme du signal imposée par le potentiostat permet d'obtenir différents types de structures. En effet, le potentiomètre permet de faire varier la densité de courant, ou le potentiel, de nombreuses manières. Ce qui permet, si le signal est sous la forme de créneaux de deux potentiels ou densités de courant différents, de déposer alternativement deux éléments présents en solution et ainsi de réaliser des multicouches (voir chapitre V).

Bien sûr la combinaison de tous ces paramètres permet de jouer sur les propriétés magnétiques, mécaniques et conductrices des échantillons.

I.1.b. Inconvénients et limites de la technique d'électrodépôt

Le nombre d'inconvénients est faible. Cependant, ils peuvent être rédhibitoires suivant les applications visées. Le premier inconvénient provient de la grande quantité de paramètres influençant le dépôt. En effet, avant d'obtenir le dépôt souhaité il sera nécessaire de réaliser de nombreux essais car malgré les nombreuses études rapportées dans la littérature, peu d'entre elles regroupent toutes les données nécessaires à l'obtention d'un dépôt identique à celui d'une référence donnée. Il est donc nécessaire de bien connaître l'influence de chaque paramètre afin d'anticiper les résultats obtenus et ainsi de réduire le nombre d'essais avant l'obtention du dépôt souhaité.

Il existe un autre inconvénient, rédhibitoire pour la réalisation de matériaux nanométriques. En effet, dans le cas du dépôt de films ultraminces ou de structures

multicouches, une épaisseur inférieure à 2 nm est beaucoup plus difficile à contrôler [Fert 99].

Enfin, il est également difficile de déposer des alliages ternaires et des métaux très réactifs, comme par exemple l'aluminium.

I.2. La cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un récipient contenant le bain électrolytique et différentes électrodes. Pour qu'une réaction puisse avoir lieu, il est nécessaire d'utiliser deux électrodes : l'électrode de travail, qui définit l'interface où se produit la réaction étudiée, et une contre-électrode, qui permet à un courant ionique de s'établir en fournissant les électrons nécessaires à l'équilibre des réactions chimiques. Pour l'étude des processus électrochimiques, on introduit en général une troisième électrode, par laquelle ne passe aucun courant, qui fournit un potentiel de référence. La Figure IV-2 présente la cellule électrochimique utilisée dans ce travail.

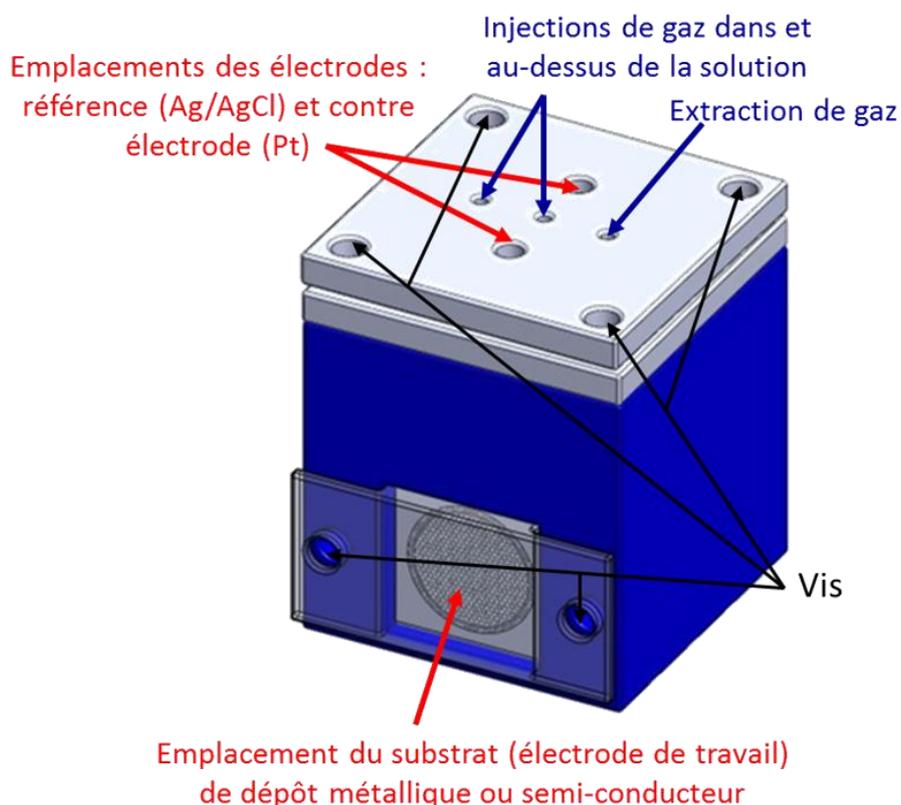


Figure IV-2 : Schéma de la cellule électrolytique utilisée.

Cette cellule a été réalisée dans un matériau inerte et totalement opaque à la lumière. Cette opacité est très importante lors de dépôt sur substrat de silicium. En effet, le silicium, suivant son dopage, peut présenter un dépôt différent suivant l'intensité lumineuse environnante [Ivanova 07]. De plus, cette cellule est rendue complètement étanche grâce à l'utilisation de différents joints et une circulation de gaz inerte peut être introduite à travers la cellule afin d'en éliminer l'oxygène susceptible de gêner la formation des dépôts.

I.2.a. L'électrolyte

L'électrolyte ou bain électrolytique fournit les espèces nécessaires aux réactions. Il est formé d'un solvant et de solutés. L'électrodépôt ne peut avoir lieu que s'il est possible de faire passer un courant ionique dans la solution. Il faut donc que le solvant soit polaire pour que les solutés forment des ions positifs et négatifs. Le solvant le plus couramment utilisé est l'eau, mais d'autres solvants non aqueux sont aussi utilisés comme le diméthylformamide ou l'éthanol. On ajoute souvent, à la solution, divers additifs destinés à modifier les conditions de déposition ou à améliorer le dépôt.

I.2.b. Les réactions aux électrodes

La réaction à une électrode est une réaction hétérogène avec transfert d'électrons depuis ou vers une surface conductrice (métal ou semi-conducteur).

Dans une réaction cathodique, il y a *réduction* d'une espèce par le gain d'électrons provenant de la cathode. Par convention, la densité de courant pour une réaction cathodique est négative. De manière analogue, une réaction anodique implique l'*oxydation* d'une espèce qui cède des électrons à l'anode. Dans ce cas la densité de courant est négative. Une réaction cathodique (ou anodique) ne pourra se produire que lorsque le potentiel de l'électrode de travail aura atteint une certaine valeur.

Dans la pratique, il n'est pas possible de mesurer la valeur absolue du potentiel, car on mesure toujours une différence de potentiel. Or le contrôle d'une expérience en électrochimie nécessite une mesure absolue de ce potentiel. C'est pourquoi on définit conventionnellement une échelle des potentiels standards en attribuant la valeur zéro au potentiel d'équilibre standard de la réaction $2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 = 2H_2O$. A partir de là toute la série des potentiels standards peut être déterminée. Pour mesurer le potentiel standard d'une réaction électrochimique quelconque, on utilise une électrode de référence.

I.2.c. L'électrode de référence

Une électrode de référence fournit un potentiel fixe, indépendant des réactions chimiques. Elle doit avoir un potentiel stable dans le temps. Le Tableau IV-1 présente des électrodes de référence d'usage courant.

Tableau IV-1 : Potentiel standard d'électrodes de référence couramment utilisées dans des solutions aqueuses.

Electrode	Réaction	Potentiel (V)
au calomel (SCE)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.241
à chlorure d'argent (Ag/AgCl)	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.195

I.3. Le potentiostat

Le potentiostat est l'appareil de base pour toute expérience d'électrochimie. Celui utilisé durant cette étude est le modèle sp-50 de BioLogic® contrôlé à l'aide du logiciel EC-Lab®. Ce potentiostat possède deux modes principaux :

➤ Mode à courant imposé

Ce mode consiste à imposer un courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le choix de la densité de courant se base sur la connaissance de l'efficacité du bain [Chlebny 93] et du taux de croissance maximum pour une bonne cristallinité. Ce mode ne nécessitant que deux électrodes, il est simple à mettre en œuvre et il est grandement utilisé dans les procédés industriels à grande échelle.

➤ Mode à potentiel imposé

Ce mode de fonctionnement du potentiostat consiste à imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le choix de celui-ci est fonction de la composition du bain, du substrat et du matériau à déposer. Ce mode de croissance est souvent choisi pour la déposition de couches à composition modulée. En effet, en appliquant alternativement des potentiels différents où l'une ou l'autre des espèces est favorisée, il est possible de déposer des empilements multicouches.

Bien entendu, les potentiostats actuels offrent la possibilité d'appliquer n'importe quelle modulation (en créneau, sinusoïdale...), que ce soit sur le courant ou le potentiel, et ainsi de réaliser toutes sortes de matériaux.

I.4. Dépôt de couches minces $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$

Avant de réaliser un dépôt électrochimique, il est nécessaire de préparer le substrat et le bain électrochimique, et de connaître les conditions expérimentales du dépôt.

I.4.a. Substrat

La qualité d'un dépôt électrochimique est, dans un premier temps, conditionnée par la qualité du substrat. En effet, pour obtenir une couche possédant une faible rugosité de surface il est nécessaire que le substrat soit le plus plan possible et le plus propre possible.

i) Substrat de silicium

Les substrats de silicium possèdent l'avantage d'avoir une surface de dépôt parfaitement plane. Néanmoins, ceux-ci nécessitent avant chaque dépôt un nettoyage de leur surface. Ce nettoyage se compose de deux techniques successives appelées RCA-1 et RCA-2 développées par Werner et Kern [Kern 78, Kern 93] durant la fin des années 60. Ces deux procédures ont pour but de retirer les résidus organiques et les ions métalliques pouvant être présents à la surface du substrat ainsi que d'éliminer la couche d'oxyde de silicium.

ii) Substrat de cuivre

Les substrats de cuivre sont polis avant chaque dépôt. Les premières étapes de polissage sont réalisées à l'aide de disques de taille de grains élevée dans le but de retirer la couche d'oxyde présente à la surface. Puis, plusieurs polissages sont ensuite réalisés en réduisant au fur et à mesure la granulométrie des disques de polissage. La dernière étape est réalisée à l'aide de disques doux au diamant dans le but d'obtenir un polissage miroir.

I.4.b. Bain électrolytique

Dans le cas du système cuivre-cobalt les bains les plus utilisés sont les suivants :

- Bain de sulfate de cuivre et de cobalt dans un milieu de citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) et de chlorure de sodium [Zaman 98, Ueda 99].
- Bain similaire au bain de Watts¹ avec un mélange de chlorure et de sulfate avec acide borique (H_3BO_3).

Le citrate fixe le pH et est un complexant permettant le décalage des potentiels. Ce décalage est très important pour bien différencier les différents potentiels de dépôt des éléments afin

¹ Bain de Watts : Utilisé dès 1916, le bain de Watts est un bain à base de chlorure de nickel, sulfate de nickel et acide borique. Celui-ci est le plus utilisé pour le nickelage industriel.

d'en limiter la co-déposition. Les sulfates et les chlorures améliorent la conductivité ionique et permettent d'obtenir des grains de cobalt plus fins. L'acide borique, en plus d'être un agent tampon, permet de limiter l'alcanisation due à la décharge simultanée d'hydrogène de la solution au voisinage de l'électrode. Nous nous sommes intéressés au bain de citrate car c'est le plus rencontré dans la littérature. Bien sûr, il existe de nombreux bains différents avec l'ajout d'additifs permettant la réalisation de surfaces plus ou moins rugueuses.

Comme nous le verrons dans le chapitre V, le dépôt de nanofils Cu-Co a montré la présence d'oxydes au sein du dépôt. C'est pourquoi nous avons décidé, pour les dépôts de couches minces Cu-Co, de modifier le bain utilisé provenant de Pattanaik *et al.* [Pattanaik 02]. Le pH a été ramené à une valeur de 4,9 pour éviter la précipitation d'ions hydroxydes. De plus, le dépôt a été réalisé à potentiel fixe de -1115 V. La concentration des espèces métalliques est maintenant identique à 0,144 mol/l et le rapport [Co²⁺]/[Cu²⁺] a été fixé à 3 afin d'obtenir un dépôt contenant 20% de Co. Le bain utilisé est donc le suivant :

Tableau IV-2 : Caractéristiques du bain électrochimique utilisé lors du dépôt des couches minces Cu-Co.

CuSO ₄ , 5H ₂ O	CoSO ₄ , 7H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , 2H ₂ O	NaCl	pH
0,036 mol/l	0,108 mol/l	0,260 mol/l	0,034 mol/l	4,9

I.4.c. Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale et paramètres de dépôt

En traçant une courbe voltampérométrique d'une solution contenant les deux ions à déposer, nous pouvons connaître les régions de potentiel pour lesquelles les espèces se réduisent sur la cathode. La Figure IV-3 représente la courbe intensité-potentiel réalisée dans les mêmes conditions que pour un dépôt réel. Lors du tracé, on fait varier le potentiel de l'électrode (linéairement avec le temps) et on enregistre le courant qui circule. Le courant ainsi mesuré est directement proportionnel aux espèces électrolysées à la surface de l'électrode. Ainsi, la première évolution en diminuant le potentiel est induite par la réduction d'ions cuivre puis le courant tend à revenir à zéro car les espèces mettent plus de temps à parvenir à la surface de l'électrode. Par la suite, un second pic est observé, qui correspond à la réduction du cobalt.

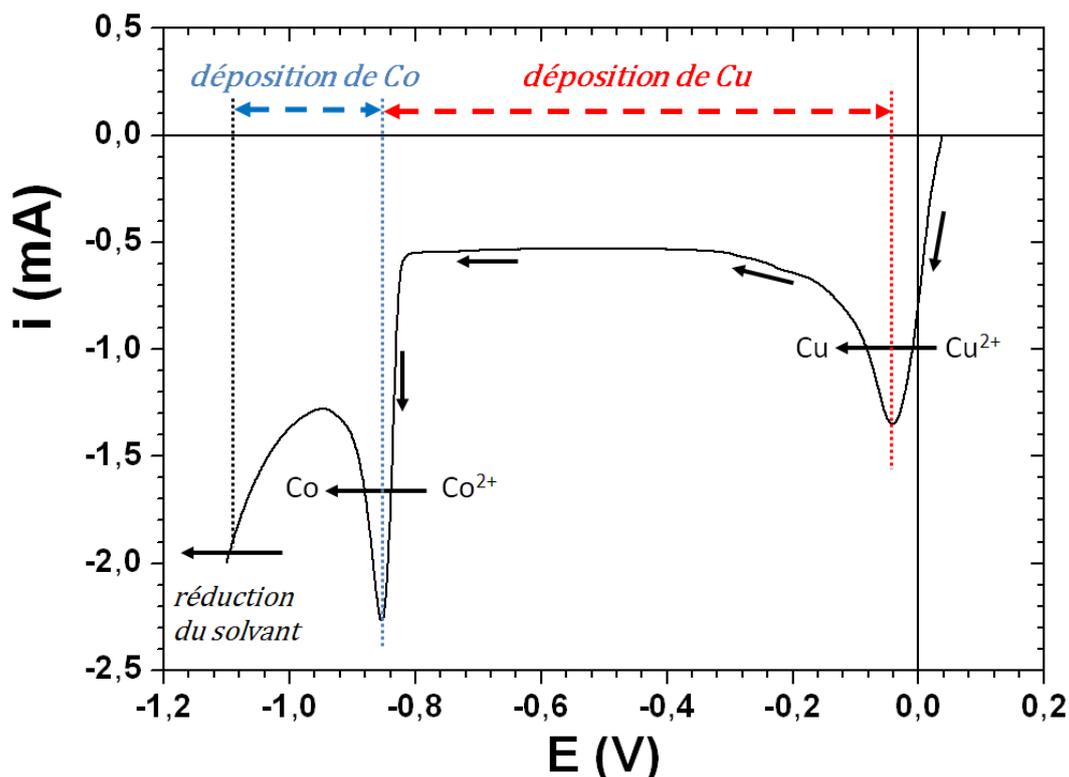


Figure IV-3 : Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale $I = f(E)$.

Ainsi, le cuivre commence à se réduire en dessous de -50 mV et le cobalt en dessous de -850 mV. Afin de déposer un alliage composé de cuivre et de cobalt le potentiel appliqué devra être inférieur à -850 mV mais supérieur à -1200 mV car en dessous on observe la réduction du solvant. Plusieurs essais ont été réalisés en faisant varier le potentiel entre -850 et -1200 mV afin d'ajuster la teneur en cobalt au sein de l'alliage. Une teneur de 20% en cobalt a été obtenue, par mesure EDS, en imposant un potentiel de -1150 mV.

1.5. Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée

La relation entre la masse déposée et le courant est donnée par les lois de Faraday pour l'électrolyse : l'ensemble des transformations chimiques produites par un courant électrique est proportionnel à la charge totale passant à travers l'électrolyte et les masses des différents éléments libérés pendant l'électrolyse sont proportionnelles à leur poids atomique.

Expression de la masse de dépôt :

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F} = \rho \cdot S \cdot e$$

où m est la masse de métal déposé (g), M est la masse molaire de l'élément (g.mol⁻¹), i le l'intensité du courant (A), t le temps de dépôt (s), n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), ρ la masse volumique (g.cm⁻³), S la surface de dépôt (cm²) et e l'épaisseur de dépôt (cm). On peut alors exprimer Q , la charge totale (en Coulombs) en fonction de l'épaisseur e .

Comme $Q = i \cdot t$:

$$Q = \frac{n \cdot F \cdot \rho \cdot S \cdot e}{M}$$

Cette relation est très utile pour estimer, à partir de la surface du substrat, la quantité de courant limite à atteindre pour déposer une épaisseur e définie. Cette relation a été utilisée pour déposer des couches minces d'environ 50 nm d'épaisseur.

II. Propriétés structurales des couches minces

II.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (MFA)

La première observation de la couche mince $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ a été réalisée par microscopie électronique à balayage, Figure IV-4. Cette image montre une surface homogène ne présentant aucun contraste de phase. Quelques rugosités, apparaissant en contraste plus clair, sont également observées.

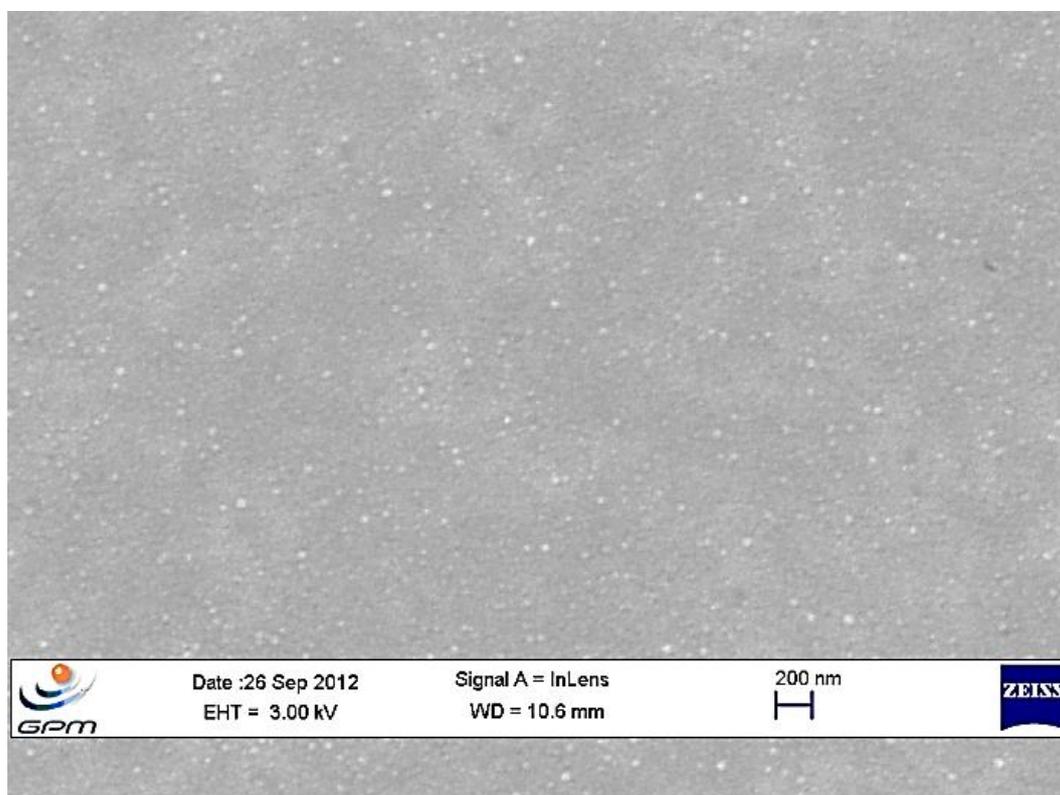


Figure IV-4 : Image MEB réalisée sur une couche mince $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ électrodéposée.

Afin de déterminer la rugosité de la couche, des mesures par microscopie à force atomique ont été réalisées à différentes échelles. La Figure IV-5.a a été obtenue avec une échelle latérale de $10\ \mu\text{m}$.

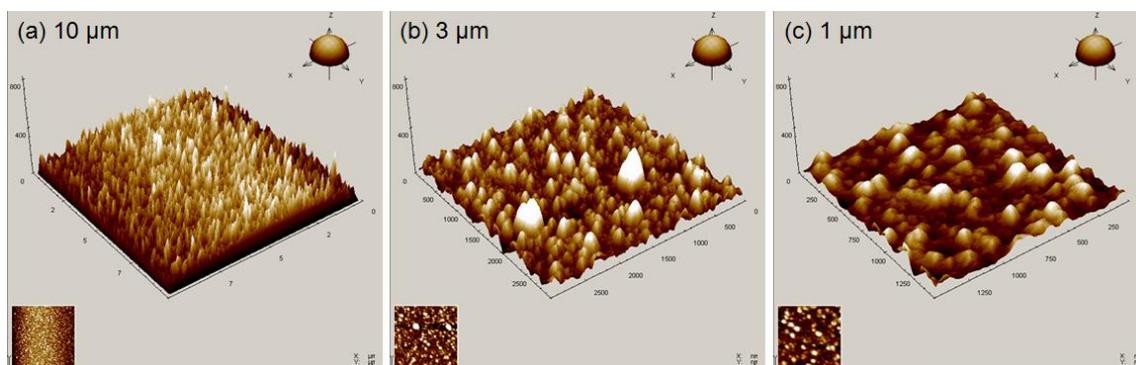


Figure IV-5 : Mesures MFA réalisées sur une couche mince Cu-Co après déposition par électrochimie à différentes échelles : (a) $10\ \mu\text{m}$, (b) $3\ \mu\text{m}$ et (c) $1\ \mu\text{m}$.

A cette échelle, l'échantillon est bien homogène. La rugosité moyenne a ensuite été évaluée, à l'aide de du logiciel SPIPTM (*Scanning Probe Image Processor*) autour de $5,4\ \text{nm}$ sur une surface de $10\ \mu\text{m}^2$. D'autres mesures à 3 et $1\ \mu\text{m}$ ont été réalisées, figures IV-5.b et IV-5.c. Sur l'image à $1\ \mu\text{m}$, la rugosité a été évaluée à $4,42\ \text{nm}$. Ces mesures permettent ainsi de montrer l'homogénéité de la surface des couches réalisées et d'en quantifier la rugosité à environ $4\text{--}5\ \text{nm}$. Ces résultats montrent donc un dépôt de bonne qualité malgré sa faible épaisseur et sont comparables aux résultats de la littérature concernant des dépôts électrodéposés [Ahadian 07, Ghosh 07, Singh 09, Ghosh 10].

II.2. Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes réalisés révèlent des pics de faibles intensités. Un seul pic est exploitable. Ce pic situé entre $50,2^\circ$ et 52° a été étudié. La Figure IV-6 présente le diffractogramme d'une couche mince de composition $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ déposée sur silicium. Toutes les études d'alliages Cu-Co ont montré la présence d'une phase de structure cfc. Sur ce diffractogramme la position du pic observé peut donc correspondre à une solution solide Cu-Co, dans une phase cfc. On remarque qu'aucune phase de Co n'est observée. La Figure IV-7 représente la même partie du diffractogramme réalisé sur une couche recuite pendant 1h à 500°C .

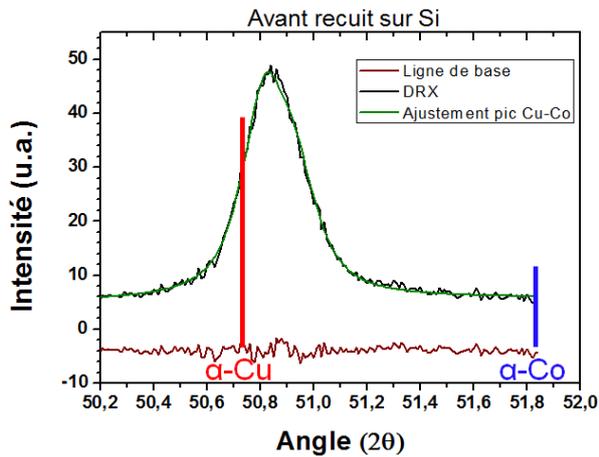


Figure IV-6 : Diffractogramme de la couche mince déposée sur silicium, avant recuit.

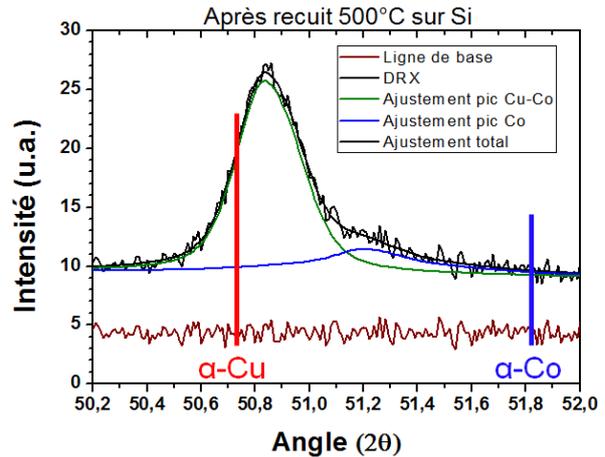


Figure IV-7 : Diffractogramme de la couche mince déposée sur silicium, après recuit à 500°C pendant 1h.

Sur le diffractogramme de la couche recuite, on observe la présence de deux pics. Un pic correspondant à une phase cfc riche en cuivre (en vert sur la Figure IV-7) et un pic correspondant à une phase cfc riche en cobalt (en bleu sur la Figure IV-7). Le pic de la phase riche en cobalt est très large et de faible intensité. Ceci signifie que cette phase est nanostructurée. La relation de Scherrer permet d'estimer, pour la phase riche en cobalt, la taille des domaines diffractants à environ 28 nm. Nous ne pouvons pas extraire de ces diffractogrammes plus d'informations puisqu'un seul pic de chaque phase a pu être détecté. En effet, le calcul d'un paramètre de maille précis et indépendant d'un problème de positionnement de l'échantillon ne peut être réalisé qu'avec le logiciel Checkcell qui nécessite la présence et l'ajustement de plusieurs pics d'une même phase.

Un ajustement du diffractogramme du dépôt réalisé sur plaque de cuivre est représenté sur la Figure IV-8.

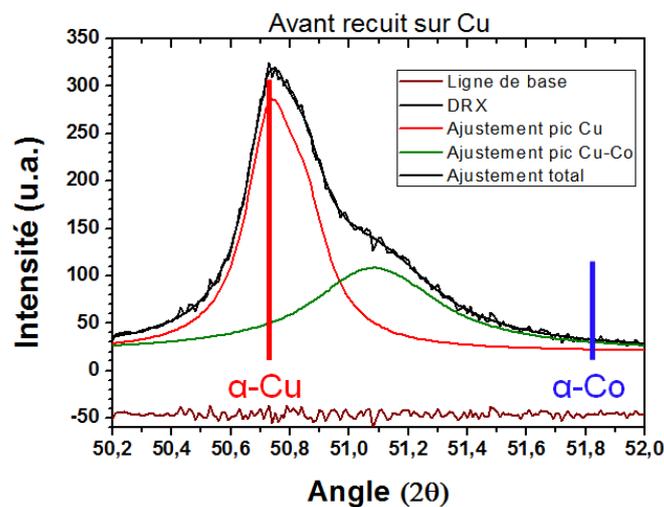


Figure IV-8 : Diffractogramme d'une couche Cu-Co déposée sur une plaque de cuivre.

Cet ajustement met en évidence deux pics. Le premier, en rouge, est intense et fin. Il est attribué au substrat massif de cuivre. Le second pic, en vert, provient de la couche électrodéposée car celui-ci est plus large et de plus faible intensité que le précédent.

Cette fois, un paramètre de maille peut être extrait de la position du second pic car le premier, provenant du substrat, nous sert alors de référence et montre le bon placement de l'échantillon. Celui-ci vaut 3,594 Å et est intermédiaire entre les deux phases cfc de Cu et de Co. Il indique donc une phase de cuivre enrichie en cobalt à hauteur de 30%, selon la loi de Vegard. La taille des domaines diffractant est estimée à environ 21 nm à l'aide de la relation de Scherrer. Si l'on supprime la contribution du substrat de cuivre, ce diffractogramme est similaire à celui obtenu dans les mêmes conditions sur substrat de silicium. Cela signifie que la nature du substrat n'influe pas sur la structure de la couche.

II.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

Le dépôt Cu-Co a été observé par microscopie électronique à transmission. Une image MET réalisée en champ clair est représentée sur la Figure IV-9.a. Sur cette image, on peut remarquer l'empilement constitué, successivement, du substrat de silicium, de la fine couche de SiO₂ à l'interface entre le substrat et le dépôt, de la couche Cu-Co électrodéposée et enfin du revêtement de tungstène, sur le dessus. L'épaisseur de la couche Cu-Co peut être déterminée précisément à 27-30 nm suivant la rugosité de celle-ci, en accord avec les mesures MFA.

La Figure IV-9.b présente une image haute résolution de la couche Cu-Co. Sur celle-ci, on peut observer des empilements de plans atomiques permettant de déterminer une taille de grains de l'ordre de 10 nm. Le cliché de diffraction réalisé sur cette image est représenté sur la Figure IV-9.c. Les spots les plus gros correspondent au substrat de silicium. La couche, quant à elle, est caractérisée par des anneaux de « Debye-Scherrer » caractéristique d'une structure polycristalline cubique à faces centrées. Cette structure peut provenir d'une phase de cuivre et/ou de cobalt. Les paramètres de maille de ces deux structures étant très proches, celles-ci ne peuvent être distinguées sur ce cliché de diffraction.

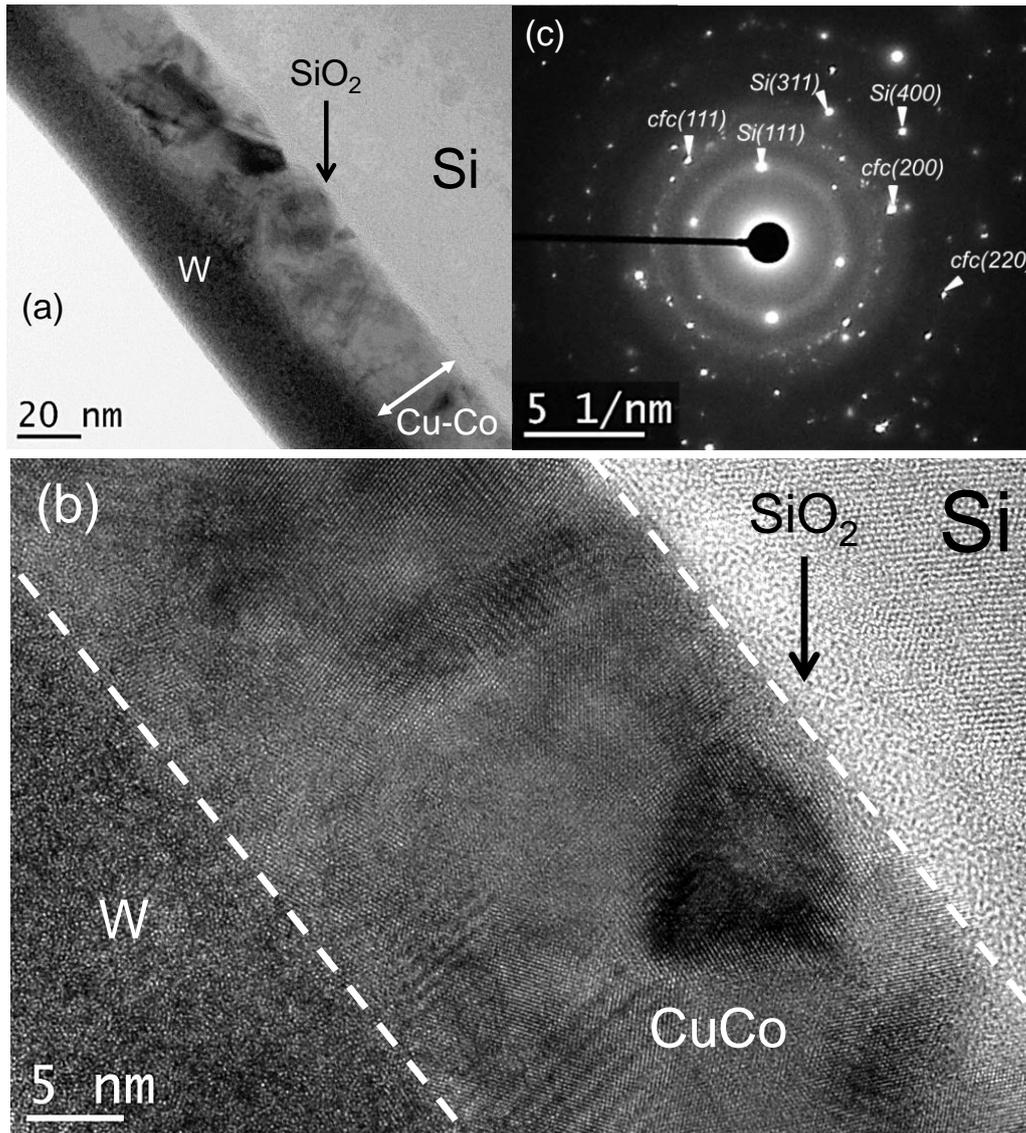


Figure IV-9 : (a) Image MET réalisée sur la couche mince $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ en champ clair. (b) Cliché de diffraction réalisé sur l'image haute résolution (c).

La Figure IV-10.a représente une image en mode HAADF. Le mode HAADF du MET permet d'obtenir un contraste élémentaire. En partant du bas de l'image, on peut observer successivement le substrat de silicium, la couche Cu-Co et, en contraste plus clair, la couche de protection de W. La couche Cu-Co est composée de contrastes pouvant être reliés aux différents grains de la structure. Après recuit, Figure IV-10.b, aucun changement de contraste n'est observé. Des cartographies EDS ont été réalisées sur ces régions. Avant recuit, Figure IV-10.c, la couche est majoritairement homogène, de composition $\text{Cu}_{81}\text{Co}_{19}$, à l'exception d'une région enrichie en Co, visible en bas à gauche de la couche, de composition $\text{Cu}_{70}\text{Co}_{30}$ ainsi qu'une région enrichie en Cu à plus de 95%, visible en haut à gauche de la couche. Ces phases enrichies pourraient être respectivement plus riches en Co et Cu, puisque les spectres

extraits des cartographies sont obtenus sur toute la profondeur de la lame mince. La partie brillante est, quant à elle, composée principalement de tungstène et de cuivre. Le cuivre contenu au sein de cette couche protectrice ne peut provenir que d'un effet de re-déposition durant la préparation de l'échantillon par FIB.

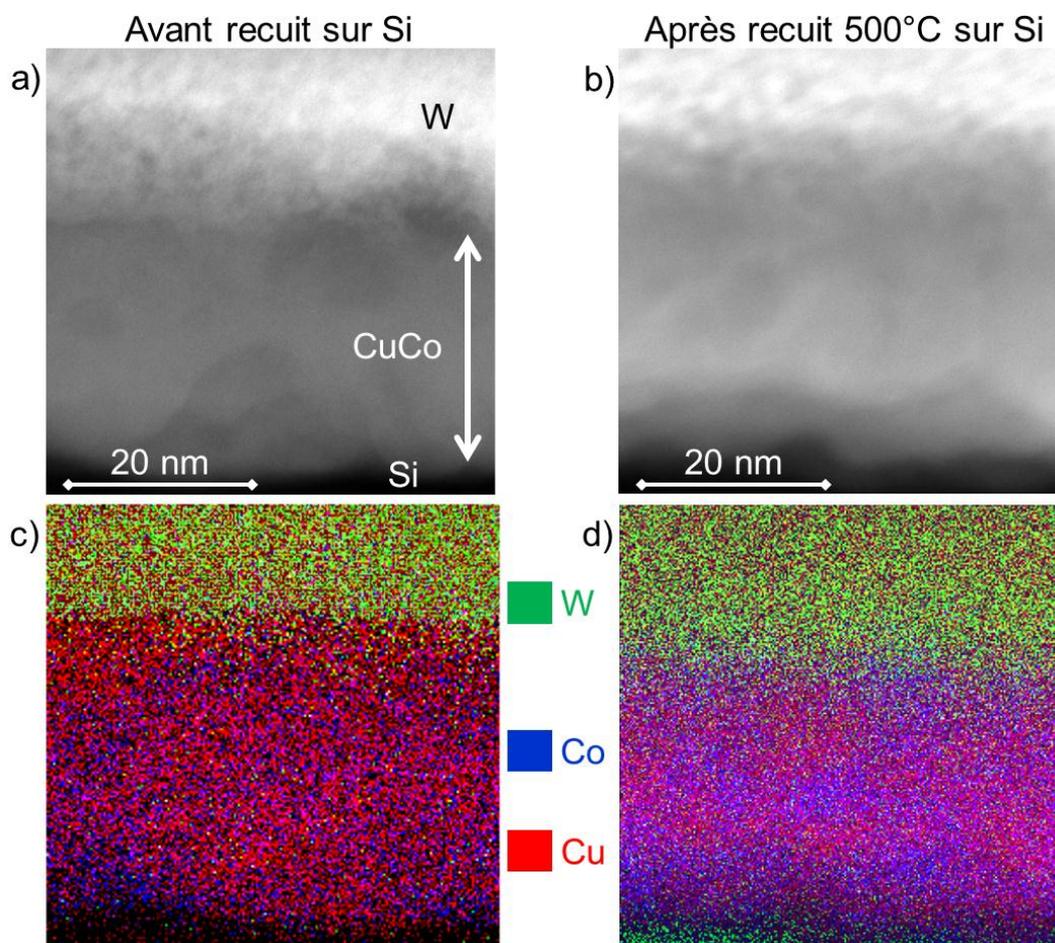


Figure IV-10 : Images en mode HAADF de la couche mince $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ avant (a) et après recuit (b). Cartographies EDS réalisées sur les mêmes régions avant (c) et après recuit (d).

Après recuit, Figure IV-10.d, on peut distinguer de nombreuses régions enrichies en Co, environ six sur l'image. Ces régions ont des teneurs en Co comprises entre 37% et 50%. Pour les mêmes raisons que précédemment ces teneurs pourraient être plus élevées en réalité. Les régions apparaissant en rouge contiennent, quant à elle, un pourcentage inférieur à 8% de Co.

Ces résultats de microscopie électronique à transmission permettent de valider l'hypothèse, introduite lors des analyses par diffraction des rayons X, que la couche électrodéposée est constituée majoritairement d'une solution solide Cu-Co de structure cfc mais aussi de quelques régions enrichies en Co. Au cours d'un traitement thermique, une démixion se

produit dans cette solution solide, formant ainsi de nombreuses régions riches en Co dispersées au sein d'une matrice purifiée et riche en Cu.

Un autre résultat important, en relation avec la technique de préparation de l'échantillon pour analyse, est la présence d'une re-déposition préférentielle du cuivre au sein de la couche de protection de W durant l'usinage par FIB.

II.4. Sonde Atomique Tomographique (SAT)

Les couches déposées sur substrats de plots de silicium, afin de faciliter la préparation de pointes pour l'analyse en sonde atomique tomographique, ont été analysées. Ces analyses se sont avérées difficiles. En effet, ces couches ne présentant pas une adhérence suffisante sur le silicium, pour résister aux fortes contraintes auxquelles l'apex des pointes est soumis lors de l'analyse en sonde atomique. Seulement quelques-unes d'entre elles ont permis la reconstruction d'un volume 3D. C'est pourquoi un dépôt similaire a été réalisé sur un substrat de cuivre dans le but de reconstruire un volume plus important.

II.4.a. Sur substrat de plots de silicium

La préparation des pointes pour analyses est assez simple et bien connue des utilisateurs de la sonde atomique. Elle consiste à disperser, sur une lame mince de verre, des plots de silicium au bout desquels se trouve la couche à analyser. Un plot est ensuite sélectionné et collé au sommet d'une pré-pointe d'acier à l'aide d'une colle époxy conductrice en utilisant un micro-manipulateur sous microscope optique. Celui-ci est ensuite recouvert d'une couche protectrice (Pt, Cr...) afin de ne pas endommager la couche d'intérêt durant le processus d'usinage par FIB. En effet, ce plot est ensuite usiné de manière annulaire jusqu'à atteindre un rayon de courbure au niveau de l'apex du plot inférieur à 80 nm. L'usinage se termine à l'aide d'une faible tension (2 kV) afin de nettoyer la pointe de toute implantation de Gallium issue de l'usinage. De plus, le plot doit être le mieux aligné possible avec la pointe support afin que l'analyse se fasse perpendiculairement à la couche d'intérêt.

Le spectre de masse de la Figure IV-11 est extrait de l'analyse par SAT d'une couche mince Cu-Co. Les pics sont bien définis et la présence d'oxydes est mise en évidence en faible quantité. Les ions hydrogènes proviennent, comme expliquée dans le chapitre II, de la chambre d'analyse. Ces ions peuvent se combiner avec des ions provenant de la pointe formant ainsi des espèces CuH^{2+} , par exemple. Le rapport des espèces métalliques s'élève à $73\pm 3\%$ de Cu et $27\pm 3\%$ de Co. Ce pourcentage de Cobalt est élevé par rapport à la quantité

escomptée de 20% de Co. Cette différence peut être due au potentiel de dépôt qu'il faudrait ajuster, mais elle peut également venir du fait que la sonde atomique donne une information très locale de nos échantillons et que l'analyse a pu se faire dans une région un peu plus riche en cobalt.

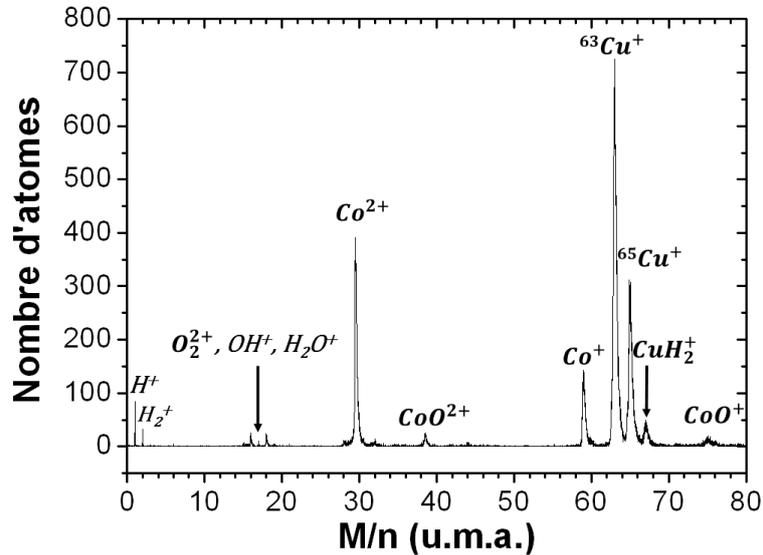


Figure IV-11 : Spectre de masse issu de l'analyse par SAT d'une couche mince électrodéposée Cu-Co.

La reconstruction 3D de cette analyse est représentée sur la Figure IV-12. Les points rouges représentent des atomes de Cu et les points bleus des atomes de Co. Les iso-surfaces bleues représentent les régions où le cobalt est présent à plus de 80%. Un profil de concentration a été réalisé à travers une particule riche en Co (suivant la flèche noire) et est représenté sur la Figure IV-13.

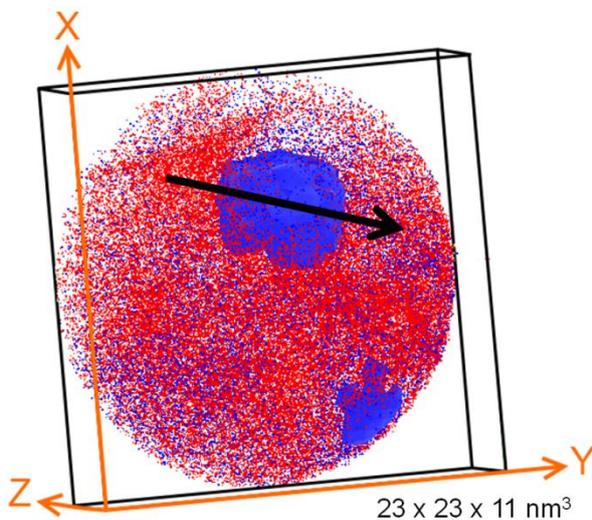


Figure IV-12 : Reconstruction 3D d'une analyse SAT réalisée sur une couche mince Cu-Co électrodéposée sur Si.

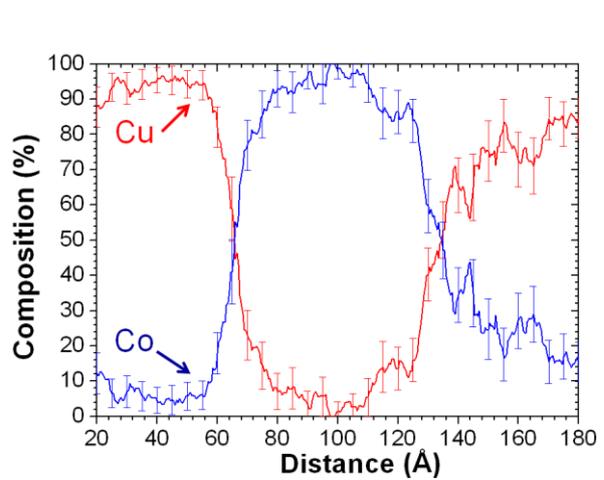


Figure IV-13 : Profil de composition réalisé à travers une particule riche en Co de la couche mince Cu-Co.

A l'aide de ce profil, on peut déterminer que cette particule est composée à plus de 95% de Co. La région proche de cette particule est, quant à elle, composée de $95\pm 3\%$ de Cu. On peut remarquer une troisième région mixte où la composition de Co varie entre 10 et 30%. Celle-ci représente la plus grande partie de l'analyse. A l'aide de cette reconstruction, la couche Cu-Co semble donc être composée de trois régions, l'une très riche en Co sous forme de particules, la seconde très riche en cuivre et la dernière, mixte, où la composition en Co varie entre 10 et 30%.

II.4.b. Sur substrat de Cu

Dans le but de confirmer ces observations, un volume beaucoup plus grand a été reconstruit à partir de l'analyse d'un dépôt réalisé sur substrat de cuivre. Ce dépôt n'ayant pas été réalisé sur plots, mais sur un substrat plan, l'analyse en SAT a nécessité une préparation plus complexe, expliquée dans le chapitre II. Néanmoins, le taux de succès de ce type d'analyse est beaucoup plus élevé que pour un échantillon déposé sur plots de silicium. En effet, un dépôt sur substrat de cuivre permet une bonne cohérence du paramètre de maille entre le substrat et la couche d'intérêt, offrant ainsi une meilleure adhérence pour l'analyse en sonde. Durant la préparation de la pointe, l'épaisseur de la couche a pu être déterminée autour de 1100 nm, comme le montre la Figure IV-14.

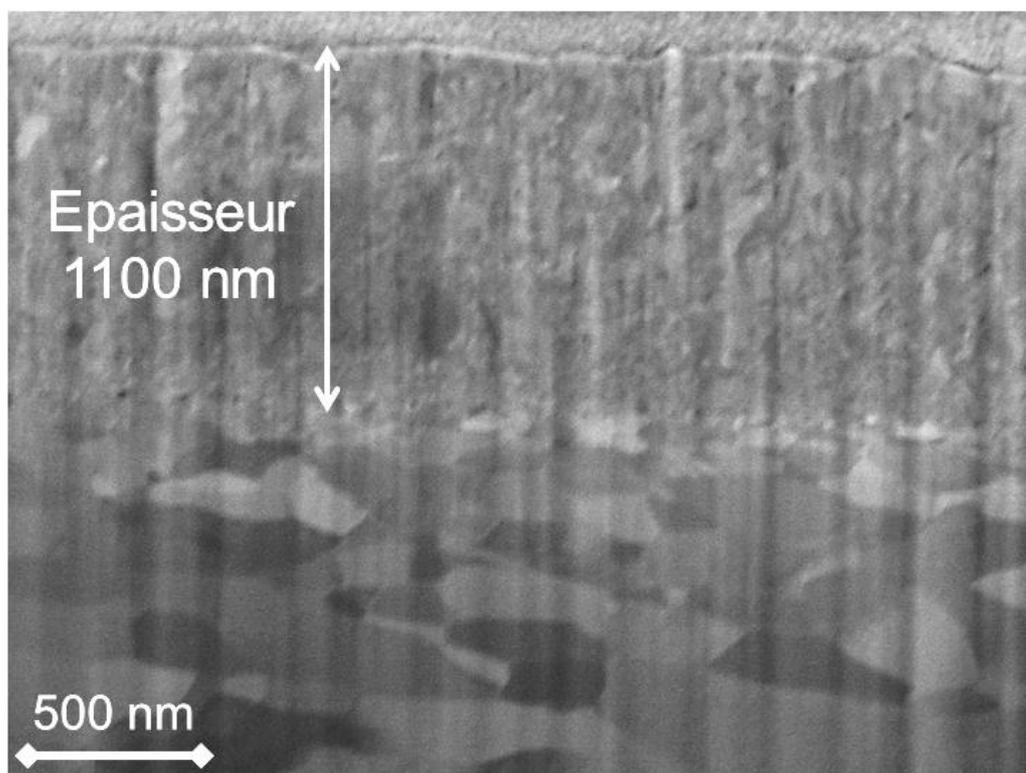


Figure IV-14 : Image MEB de la couche Cu-Co déposée sur substrat de cuivre.

La microstructure a également pu être observée. En effet, les grains qui composent le substrat massif de cuivre sont bien visibles et de taille micrométrique, tandis que la microstructure de la couche d'intérêt Cu-Co est beaucoup plus fine avec une taille de grain inférieure à 50 nm.

L'analyse par SAT a permis de reconstruire un volume beaucoup plus important (proche de 100 nm de profondeur) que celui de la couche déposée sur substrat de silicium, Figure IV-15. Ce volume est composé d'environ 67% de cuivre et 33% de cobalt. Cette reconstruction met en évidence les trois régions observées sur l'analyse précédente. La première correspond aux régions riches en Cu, représentées par les iso-surfaces rouges (4% du volume total). La seconde correspond aux régions riches en Co, représentées par les iso-surfaces bleues (5% du volume total). La dernière, représentée par les points rouges, correspond à la région mixte Cu-Co dont la teneur en Co est comprise entre 10 et 30%. La région mixte représente environ 91% du volume analysé. Les régions riches en Co, magnétiques, apparaissent sous la forme de particules nanométriques, les plus petites ayant des compositions à cœur proches de 60% en Co et les plus grosses une composition excédant 90% en Co. Ce phénomène est dû à un effet de grandissement local déjà observé sur les poudres Cu₈₀Co₂₀ du chapitre III. Il induit un biais de la composition chimique des plus petites particules qui apparaissent appauvries en Co. Ces particules contiennent 6% du cobalt total du volume analysé et ont une densité de $1,63 \cdot 10^{18}$ particules/cm³.

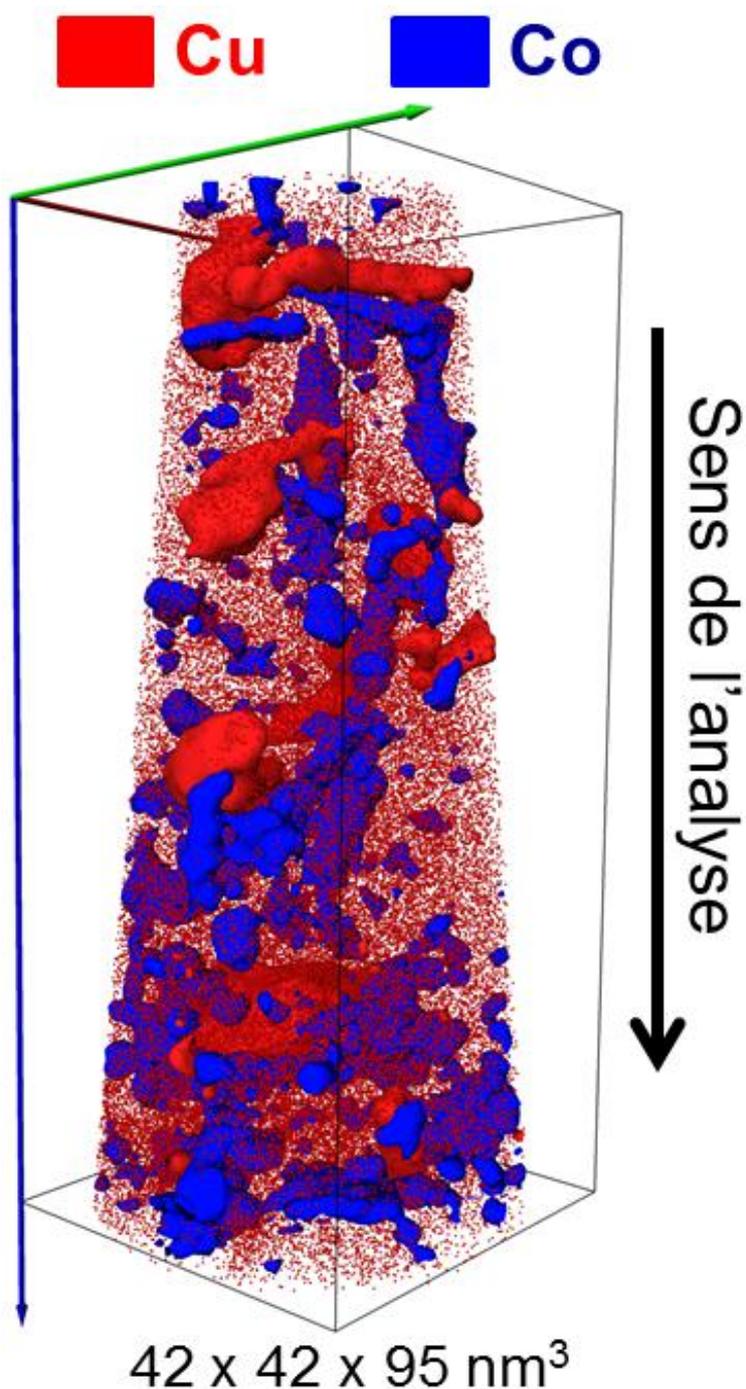


Figure IV-15 : Reconstruction 3D d'une analyse par SAT d'une couche mince Cu-Co électrodéposée sur un substrat massif de Cu.

Les analyses des dépôts réalisés sur les deux substrats différents donnent des résultats comparables. Les deux dépôts sont majoritairement constitués d'une région mixte de composition comprise entre $Cu_{90}Co_{10}$ et $Cu_{70}Co_{30}$ au sein de laquelle sont dispersés deux types de nanoparticules : des particules riches en Cu, et des particules riches en Co. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X qui

montrent la présence d'une phase majoritaire Cu-Co. Compte tenu de leur taille et de leur faible proportion volumique, les phases riches en Cu et en Co constituant les nanoparticules ne peuvent être mises en évidence par la diffraction des rayons X. Ces observations sont également en accord avec les résultats de MET montrant principalement la région mixte Cu-Co dans laquelle quelques particules de Co sont dispersées.

D'autres conclusions peuvent être tirées des analyses en SAT :

- La nature de l'interface substrat/couche d'intérêt est déterminante dans la réalisation de ce type d'analyse. Les résultats obtenus montrent que l'adhérence du dépôt sur le substrat est meilleure sur cuivre que sur silicium. Un dépôt sur cuivre, en permettant à la couche de résister aux contraintes appliquées durant l'analyse, rend possible la reconstruction d'un volume important.
- L'analyse en SAT de couches Cu-Co réalisées par électrodépôt est possible. Si d'autres couches électrodéposées ont pu être analysées, comme par exemple Ni-W [Choi 03], Ni-Mn [Talin 06], Co-P [Klement 07], Ni-Fe [Steward 08, Li 11], ou encore Al-Mn [Ruan 11], aucune analyse d'un dépôt CuCo n'avait jusqu'à présent été réalisée à l'aide de cet instrument.
- Cette technique permet de confirmer que l'obtention d'une solution solide est très difficile, comme l'ont montré Michaelsen et Pattanaik [Michaelsen 95, Pattanaik 02].

III. Magnétisme et magnétorésistance

Les propriétés magnétiques et magnétorésistives des couches ont été analysées. Les mesures suivantes ont été réalisées :

- mesures d'aimantation en fonction de la température (courbes ZFC/FC),
- mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué,
- mesures de résistance électrique en fonction du champ magnétique appliqué.

Les résultats des analyses sont présentés et discutés dans cet ordre.

III.1. Courbes d'aimantation en fonction de la température (ZFC/FC)

La Figure IV-16 représente la courbe ZFC/FC de la couche mince $Cu_{80}Co_{20}$ déposée sur substrat de silicium. La mesure a été réalisée en champ faible (100 Oe) dans une configuration où le champ est appliqué parallèlement au plan de la couche. La courbe présente

un comportement superparamagnétique avec un pic sur la partie ZFC de la courbe correspondant à une température de blocage des particules de 210 K. Si l'on détermine la taille des particules à partir de la relation $K.V = 25 k_B.T_B$ avec K la constante d'anisotropie du cobalt cfc ($K = 3.10^4 \text{ J/m}^3$), on obtient un diamètre moyen des particules d'environ 17 nm.

La Figure IV-17 représente la courbe ZFC/FC de la couche mince recuite à 500°C pendant 1h. En comparant ces courbes avec les courbes obtenues avant recuit, on remarque, d'une part, que le maximum de la courbe ZFC semble s'être décalé vers les hautes températures et, d'autre part, que les valeurs de l'aimantation ont augmenté approximativement d'un facteur 10. Ces résultats peuvent être interprétés en faisant l'hypothèse que le recuit a induit une croissance et une purification des particules magnétiques de cobalt, conduisant à des particules d'aimantation plus élevée, ayant des températures de blocage supérieures à la température ambiante.

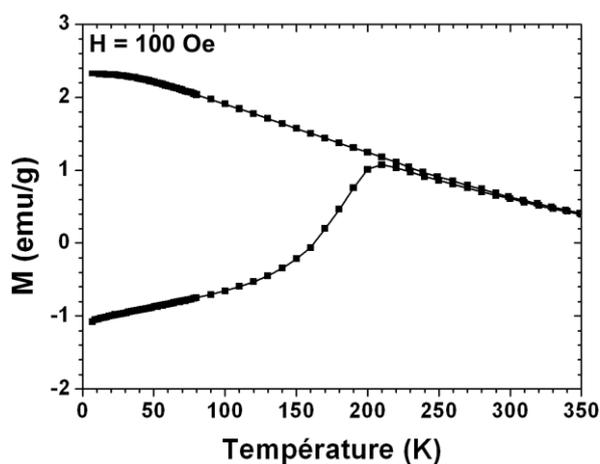


Figure IV-16 : Courbes ZFC/FC de la couche mince déposée sur silicium réalisées en configuration parallèle et perpendiculaire à la couche.

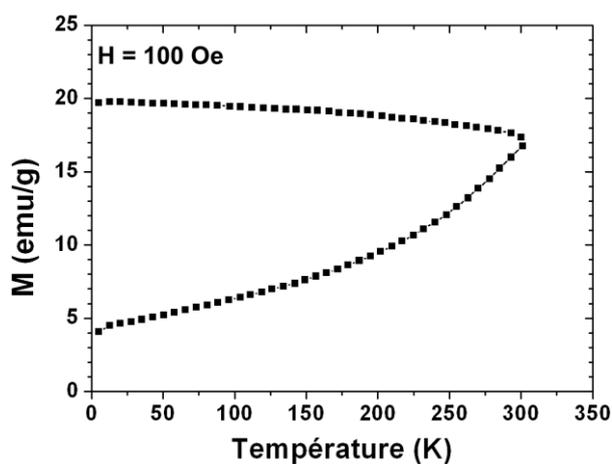


Figure IV-17 : Courbes ZFC/FC de la couche mince déposée sur silicium recuite à 500°C pendant 1h réalisées en configuration parallèle et perpendiculaire à la couche.

Ces courbes ZFC/FC confirment la présence avant recuit de nanoparticules magnétiques de cobalt se comportant de manière superparamagnétique, en accord avec les observations effectuées en SAT. La taille de ces particules varie autour d'un diamètre moyen de 17 nm, en accord également avec les analyses de SAT. Un recuit à 500°C pendant 1h conduit à la purification et à la croissance des particules de cobalt, qui atteignent des dimensions sans doute bien supérieures à 20 nm correspondant à des températures de blocage supérieures à la température ambiante ou à la présence d'interactions magnétiques entre les particules. Il est vraisemblable que ces particules révèlent, à une température donnée, un comportement ferromagnétique.

III.2. Cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis à 5 et 300K ont également été réalisés sur les couches minces Cu-Co déposées sur substrat de silicium. Le substrat de silicium donnant un signal diamagnétique non négligeable, l'hypothèse a été faite qu'après recuit et à 5 K, l'aimantation de la couche devait saturer dans la configuration où le champ est appliqué parallèlement au plan de la couche. Cette hypothèse a permis de déterminer la droite diamagnétique du substrat. Cette droite a ensuite été soustraite à tous les cycles effectués.

Les cycles d'hystérésis réalisés sur la couche mince non recuite, à 5 et à 300 K, sont représentés sur la Figure IV-18. Ceux-ci ont été réalisés dans une configuration où le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan de la couche. Sur ces cycles, aucune saturation de la couche n'est atteinte. Contrairement au cycle réalisé à 300 K, un champ coercitif est observé à 5 K. La présence de ce champ coercitif à 5 K est en accord avec la présence de particules nanométriques. En effet, aux faibles températures, les particules les plus grosses sont bloquées ce qui conduit à l'existence d'un champ coercitif. L'absence de coercitivité à 300K est due à la fluctuation de l'aimantation des particules, superparamagnétiques à cette température. L'absence de saturation, même à 5 K, est attribuée à un comportement paramagnétique, dû aux régions mixtes riches en cuivre contenant entre 10 et 30% de Co.

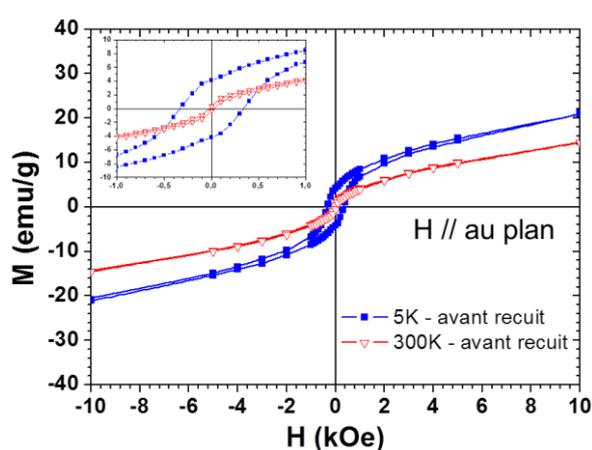


Figure IV-18 : Courbes d'aimantation de la couche mince Cu-Co électrodéposée sur substrat de Si.

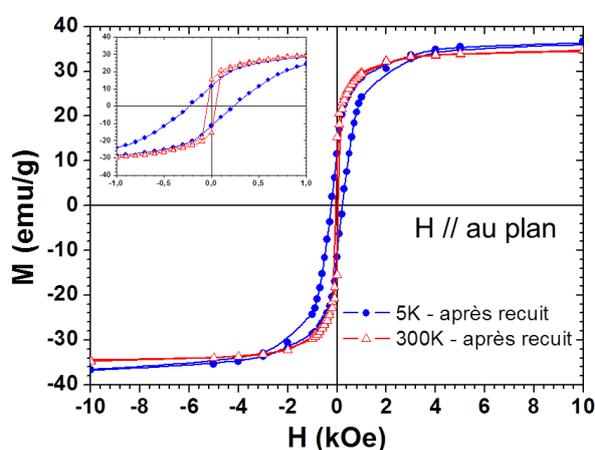


Figure IV-19 : Courbes d'aimantation de la couche mince Cu-Co électrodéposée sur substrat de Si et recuite pendant 1h à 500°C.

Les cycles d'hystérésis réalisés sur la couche mince recuite à 500°C pendant 1h sont représentés sur la Figure IV-19. Sur ces cycles, on observe une forte augmentation de l'aimantation pour de faibles valeurs du champ magnétique appliqué. La saturation de l'aimantation est observée. La valeur correspondante, M_S , est égale à 37 emu/g pour un champ

de 5 kOe. Cette valeur élevée de M_S est proche de celle que l'on obtiendrait dans le cas d'une dilution magnétique, pour laquelle le cobalt à l'état magnétique est dispersé dans le cuivre. Si l'on considère l'aimantation à saturation du Co métallique pur (162 emu/g), l'aimantation à saturation mesurée ici correspond à un pourcentage de 23% de Co dans la couche mince. Compte tenu du rapport des espèces métalliques dans la couche ($73\pm 3\%$ de Cu et $27\pm 3\%$ de Co, selon l'analyse SAT), il apparaît que la quasi-totalité du cobalt contenu dans la couche mince répond de manière ferromagnétique après recuit.

III.3. Courbes de Magnétorésistance

Des mesures de résistances en présence d'un champ magnétique appliqué ont été réalisées afin de tracer des courbes de magnétorésistance. Celles-ci ne montrent pas de différence suivant l'orientation du champ magnétique par rapport à la couche, c'est pourquoi seules les courbes obtenues en appliquant un champ parallèlement à la couche seront représentées ici. Le fait que la magnétorésistance soit négative et isotrope dans les deux configurations de champ magnétique met en évidence un effet de magnétorésistance géante. La Figure IV-20 représente les courbes obtenues sur les couches minces avant et après recuit à 500°C pendant 1h.

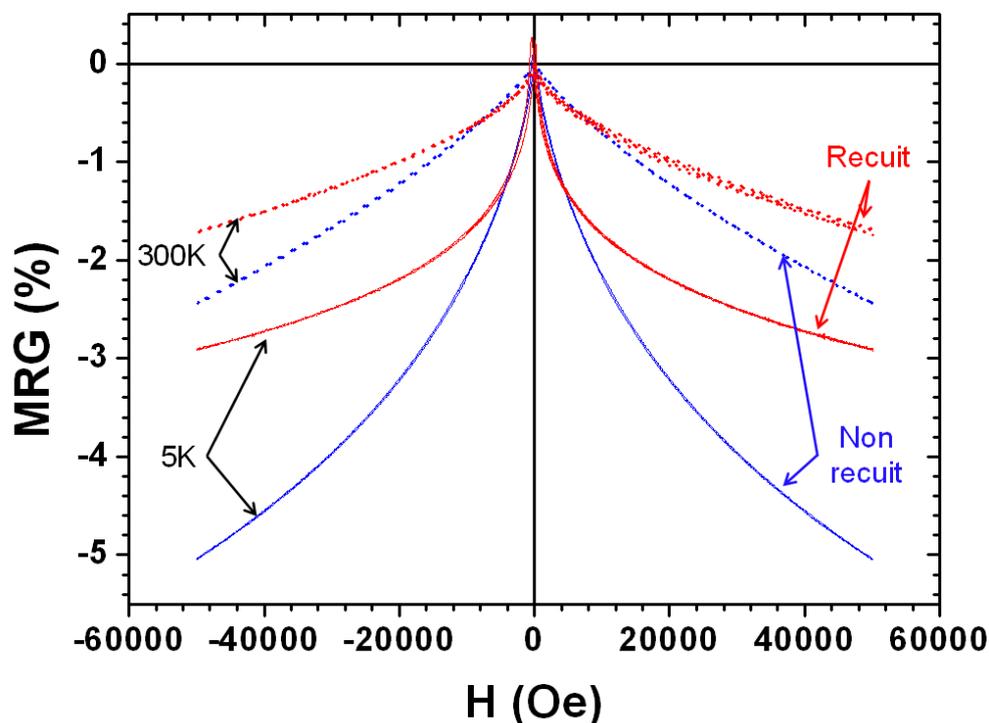


Figure IV-20 : Courbes de magnétorésistance réalisées sur la couche mince Cu-Co avant et après recuit d'1h à 500°C .

Ces courbes ne présentent aucune saturation pour un champ élevé de 5 T. La magnéto-résistance sous un champ de 5 T est égale, avant recuit, à 5 et 2,5% respectivement à 5 et 300 K. Après recuit, ces valeurs ont diminué à hauteur de 3 et 1,8% respectivement à 5 et 300 K. On peut aussi remarquer que la magnéto-résistance prend des valeurs positives à faibles champs pour les courbes réalisées à 5 K. Cet effet est bien connu et est relié au champ d'hystérésis, H_C . En effet, suivant le sens de balayage en champ, la valeur de résistance la plus élevée est obtenue à $-H_C$ et à $+H_C$, respectivement en diminuant et en augmentant le champ magnétique appliqué.

Les meilleures valeurs de MR, à température ambiante, de la littérature ont été obtenues pour des dépôts d'une teneur proche de 20% en Co suivi d'un recuit à 450°C pendant 1h [*Zaman 98, Miyazaki 99, Ueda 99, Pattanaik 01, Kainuma 02*]. Ces valeurs de MR varient entre 4 et 6%. Avant recuit, nos échantillons présentent des valeurs proches de celles obtenues dans la littérature après un recuit. Ainsi, nos couches minces semblent être constituées d'une nanostructure proche d'une nanostructure optimale pour l'obtention d'une valeur élevée de magnéto-résistance. La diminution de la magnéto-résistance après recuit montre que les nanoparticules de cobalt ont grossi, ce qui confirme l'interprétation des mesures d'aimantation ZFC/FC. Cette diminution montre également que la phase Cu-Co se sépare en deux phases : une phase enrichie en cuivre et l'autre en cobalt. La dimension des particules est probablement trop importante pour qu'elles soient monodomaines. D'autre part, il est possible que leur nombre ait augmenté, ce qui conduit à l'apparition d'interactions magnétiques inter-particules. Ces deux paramètres conduisent à une diminution de l'effet de magnéto-résistance géante.

Conclusion du chapitre IV

L'étude de la structure d'une couche électrodéposée $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ a été réalisée à l'aide de différentes techniques complémentaires et multi-échelles. Dans un premier temps, la surface de la couche mince a été observée par MEB et par MFA afin d'en déterminer la qualité. La diffraction des rayons X a également été utilisée afin de déterminer les phases présentes au sein de la couche avant et après un recuit à 500°C pendant 1h. Dans le but d'observer la couche à l'échelle nanométrique, des analyses ont été réalisées à l'aide de la microscopie électronique en transmission et de la sonde atomique tomographique. Les propriétés magnétiques et magnétorésistives ont ensuite été analysées à l'aide d'un SQUID et d'un PPMS.

Les données de diffraction des rayons X montrent que la couche mince électrodéposée présente avant recuit une structure majoritairement cubique à faces centrées avec un paramètre de maille compris entre ceux des phases pures de cuivre et de cobalt suggérant la présence d'une solution solide Cu-Co. Les analyses effectuées par MET ont montré la présence de nanoparticules de cuivre et de cobalt au sein de la phase Cu-Co et donc l'absence de solution solide Cu-Co. Ces nanoparticules ont également été mises en évidence par SAT. Avant recuit, les mesures magnétiques ont montré la présence de deux contributions : une superparamagnétique, provenant de nanoparticules de cobalt et une contribution paramagnétique provenant de la phase enrichie en cobalt.

Après recuit, la microstructure a évolué. On observe à l'aide de mesures EDS, par MET, l'augmentation du nombre de particules de Co ainsi qu'un appauvrissement en Co de la phase majoritaire Cu-Co. Cette évolution est confirmée par les mesures magnétiques qui révèlent la présence de particules ayant des températures de blocage supérieures à la température ambiante ainsi qu'un signal ferromagnétique à 5 et 300 K. Ceci montre une purification de la phase Cu-Co au profit de particules magnétiques de Co de tailles importantes induisant un signal ferromagnétique.

Les mesures de magnétorésistance réalisées sur la couche mince avant et après recuit montrent un effet de magnétorésistance géante. Les valeurs de magnétorésistance obtenues, avant recuit, sont proches de celles de la littérature obtenues après un recuit. Ces mesures indiquent qu'après dépôt, la structure de la couche mince est proche d'être optimale pour l'obtention d'une magnétorésistance élevée. Ces valeurs diminuent, dans notre cas, après le

recuit, montrant que les particules ont grossi et/ou sont en interactions entre elles. Ces deux paramètres ne sont pas favorables à l'augmentation de la magnétorésistance.

On peut donc conclure que les couches minces réalisées dans les conditions utilisées mènent directement à une structure nano-granulaire présentant une magnétorésistance géante. Un recuit, habituellement utilisé pour optimiser la nanostructure et accroître la magnétorésistance, entraîne, dans notre cas, une dégradation des propriétés magnétorésistives. Cette dégradation est due à une taille trop importante des nanoparticules magnétiques et/ou à des interactions magnétiques entre celles-ci. Néanmoins, nous pensons qu'en modifiant les conditions de dépôts, notamment en augmentant la vitesse de dépôt, des structures plus proches d'une réelle solution solide Cu-Co peuvent être élaborées.



Bibliographie du chapitre IV

- [Ahadian 07] M.M. Ahadian, A. Irajizad, E. Nouri, M. Ranjbar & A. Dolati. *Diffusion and segregation of substrate copper in electrodeposited Ni-Fe thin films*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 443, no. 1–2, pages 81–86, 2007.
- [Brenner 63] A. Brenner. *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Academic Press: New York, 1963.
- [Chlebny 93] I. Chlebny, B. Doudin & J.-Ph. Ansermet. *Pore size distributions of nanoporous track-etched membranes*. Nanostructured Materials, vol. 2, no. 6, pages 637–642, 1993.
- [Choi 03] P. Choi, T. Al-Kassab, F. Gärtner, H. Kreye & R. Kirchheim. *Thermal stability of nanocrystalline nickel–18 at.% tungsten alloy investigated with the tomographic atom probe*. Materials Science and Engineering: A, vol. 353, no. 1–2, pages 74–79, 2003.
- [Fert 99] A. Fert & L. Piraux. *Magnetic nanowires*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 200, no. 1–3, pages 338–358, 1999.
- [Ghosh 07] S.K. Ghosh, P.K. Limaye, B.P. Swain, N.L. Soni, R.G. Agrawal, R.O. Dusane & A.K. Grover. *Tribological behaviour and residual stress of electrodeposited Ni/Cu multilayer films on stainless steel substrate*. Surface and Coatings Technology, vol. 201, no. 8, pages 4609–4618, 2007.
- [Ghosh 10] S.K. Ghosh, S. Singh & S. Basu. *Structural and magnetic characterization of electrodeposited Ni/Cu multilayers*. Materials Chemistry and Physics, vol. 120, no. 1, pages 199–205, 2010.
- [Ivanova 07] Y. A. Ivanova, D. K. Ivanou & E. A. Streltsov. *Electrodeposition of Te onto monocrystalline n- and p-Si(1 0 0) wafers*. Electrochim. Acta, vol. 52, no. 16, pages 5213–5218, 2007.
- [Kainuma 02] S. Kainuma, K. Takayanagi, K. Hisatake & T. Watanabe. *Giant magnetoresistance and particle size distribution in pulse-plated Co-Cu granular films*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 246, no. 1–2, pages 207–212, 2002.

- [Kashyout 97] A.B. Kashyout, A.S. Aricò, P.L. Antonucci, F.A. Mohamed & V. Antonucci. *Influence of annealing temperature on the opto-electronic characteristics of ZnTe electrodeposited semiconductors*. Materials Chemistry and Physics, vol. 51, no. 2, pages 130–134, 1997.
- [Kern 78] W. Kern & J. Vossen. *Thin film processes*. Academic Press: New York, 1978.
- [Kern 93] W. Kern. *Handbook of semiconductor cleaning technology*. Noyes Publishing: Park Ridge, 1993.
- [Klement 07] U. Klement & M. Da Silva. *Thermal Stability of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-and Co-Based Materials*. Journal of Iron and Steel Research, International, vol. 14, no. 5, pages 173–178, 2007.
- [Leprince-Wang 05] Y. Leprince-Wang, A. Yacoubi-Ouslim & G.Y. Wang. *Structure study of electrodeposited ZnO nanowires*. Microelectronics Journal, vol. 36, no. 7, pages 625–628, 2005.
- [Li 11] H. Li, F. Jiang, S. Ni, L. Li, G. Sha, X. Liao, S. P. Ringer, H. Choo, P. K. Liaw & A. Misra. *Mechanical behaviors of as-deposited and annealed nanostructured Ni-Fe alloys*. Scripta Materialia, vol. 65, no. 1, pages 1–4, 2011.
- [Liang 12] Y.C. Liang. *Microstructure and optical properties of electrodeposited Al-doped ZnO nanosheets*. Ceramics International, vol. 38, no. 1, pages 119–124, 2012.
- [Lupan 10] O. Lupan, V.M. Guérin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich & T. Pauporté. *Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 211, no. 1, pages 65–73, 2010.
- [Michaelsen 95] C. Michaelsen. *On the structure and homogeneity of solid solutions: The limits of conventional X-ray diffraction*. Philos. Mag. A, vol. 72, no. 3, pages 813–828, 1995.
- [Miyazaki 99] K. Miyazaki, S. Kainuma, K. Hisatake, T. Watanabe & N. Fukumuro. *Giant magnetoresistance in Co-Cu granular alloy films and nanowires prepared by pulsed-electrodeposition*. Electrochim. Acta, vol. 44, no. 21–22, pages 3713–3719, 1999.

- [Pattanaik 01] G.R. Pattanaik, D.K. Pandya & S.C. Kashyap. *Giant magnetoresistance and magnetic properties of electrodeposited Cu-Co granular films*. J. Alloy Comp., vol. 326, no. 1-2, pages 260–264, 2001.
- [Pattanaik 02] G.R. Pattanaik, , D.K. Pandya & S.C. Kashyap. *Preparation of Cu-Co alloy thin films on n-Si by galvanostatic DC electrodeposition*. J. Electrochem. Soc., vol. 149, no. 7, pages C363–C369, 2002.
- [Ross 94] C A Ross. *Electrodeposited multilayer thin films*. Annu. Rev. Mater. Sci., vol. 24, no. 1, pages 159–188, 1994.
- [Ruan 11] S. Ruan, K. L. Torres, G. B. Thompson & C. A. Schuh. *Gallium-enhanced phase contrast in atom probe tomography of nanocrystalline and amorphous Al-Mn alloys*. Ultramicroscopy, vol. 111, no. 8, pages 1062–1072, 2011.
- [Singh 09] S. Singh, S. Basu & S.K. Ghosh. *Structure and morphology of Cu/Ni film grown by electrodeposition method: A study of neutron reflectivity and AFM*. Applied Surface Science, vol. 255, no. 11, pages 5910–5916, 2009.
- [Soliman 01] M. Soliman, A.B. Kashyout, M. Shabana & M. Elgamal. *Preparation and characterization of thin films of electrodeposited CdTe semiconductors*. Renewable Energy, vol. 23, no. 3–4, pages 471–481, 2001.
- [Steward 08] R. V. Steward, G. J. Fan, L. F. Fu, B. A. Green, P. K. Liaw, G. Wang & R. A. Buchanan. *Pitting behavior of a bulk Ni-18 wt.% Fe nanocrystalline alloy*. Corrosion Science, vol. 50, no. 4, pages 946–953, 2008.
- [Sun 07] H. Sun, Y. Yu, X. Li, W. Li, F. Li, B. Liu & X. Zhang. *Controllable growth of electrodeposited single-crystal nanowire arrays: The examples of metal Ni and semiconductor ZnS*. Journal of Crystal Growth, vol. 307, no. 2, pages 472–476, 2007.
- [Talin 06] A. A. Talin, E. A. Marquis, S. H. Goods, J. J. Kelly & M. K. Miller. *Thermal stability of Ni-Mn electrodeposits*. Acta Materialia, vol. 54, no. 7, pages 1935–1947, 2006.
- [Tench 84] D. Tench & J. White. *Enhanced tensile strength for electrodeposited nickel-copper multilayer composites*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 15, no. 11, pages 2039–2040, 1984.

[Ueda 99] Y. Ueda, T. Houga, H. Zaman & A. Yamada. *Magnetoresistance effect of Co-Cu nanostructure prepared by electrodeposition method*. J. Solid State Chem., vol. 147, no. 1, pages 274–280, 1999.

[Zaman 98] H. Zaman, A. Yamada, H. Fukuda & Y. Ueda. *Magnetoresistance effect in Co-Ag and Co-Cu alloy films prepared by electrodeposition*. J. Electrochem. Soc., vol. 145, no. 2, pages 565–568, 1998.

Chapitre V : Synthèse et études de nanofils Cu-Co

Ce chapitre est consacré à l'étude de nanofils cuivre-cobalt élaborés sous forme d'alliage et sous forme multicouches. Dans les deux cas, la microstructure des nanofils a été étudiée et corrélée aux mesures magnétiques et magnéto-résistives. Ce chapitre est structuré en trois parties.

La première partie est consacrée au dépôt de nanofils par électrodépôt. Cette méthode nécessite l'utilisation de membranes nanoporeuses. Ces membranes sont de deux types (alumine et polycarbonate). Chaque type de membrane présente des avantages et des inconvénients. Dans ce travail, les deux types de membranes ont été utilisés pour élaborer des nanofils, mais seule l'étude de nanofils élaborés à l'aide de membranes d'alumine est décrite.

Les deuxième et troisième parties sont consacrées respectivement à l'étude des nanofils d'alliages granulaires $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ et de nanofils multicouches Cu/Co. Chaque étude est divisée en trois sous-parties, respectivement consacrées à la description des conditions expérimentales utilisées pour l'obtention de nanofils, à l'étude de la microstructure des nanofils, et aux propriétés magnétiques et magnéto-résistives des nanofils. Chaque partie est ponctuée d'une conclusion dans laquelle la nanostructure est corrélée aux propriétés magnétiques et magnéto-résistives.

I. Elaboration de nanofils par électrodépôt

Afin de réaliser des nanofils par électrodépôt, il est nécessaire de déposer les espèces souhaitées à travers une membrane nanoporeuse servant de « moule » (« template » en anglais). Les deux types de membranes utilisées pour la réalisation de nanofils sont les membranes en alumine et les membranes en polycarbonate. Seules les membranes d'alumine utilisées dans cette étude sont présentées.

I.1. Membranes nanoporeuses d'alumine

L'alumine nanoporeuse a été étudiée pour la première fois par Keller *et al.* [Keller 53] en 1953 qui ont observé sa structure particulièrement régulière. En effet, lors de la formation d'alumine par oxydation électrochimique de l'aluminium dans des conditions appropriées, on observe la formation de pores parfaitement cylindriques et pouvant être organisés dans le plan perpendiculaire à leur axe en un réseau hexagonal de type « nid d'abeilles » (Figure V-1.a). La densité de pores peut dépasser 10^{11} pores/cm² [AlMawlawi 91] et le diamètre des pores varie de 5 nm à 400 nm [AlMawlawi 91, Foss 92] selon les conditions opératoires utilisées (potentiel appliqué ou température du bain, etc...) [Wade 05].

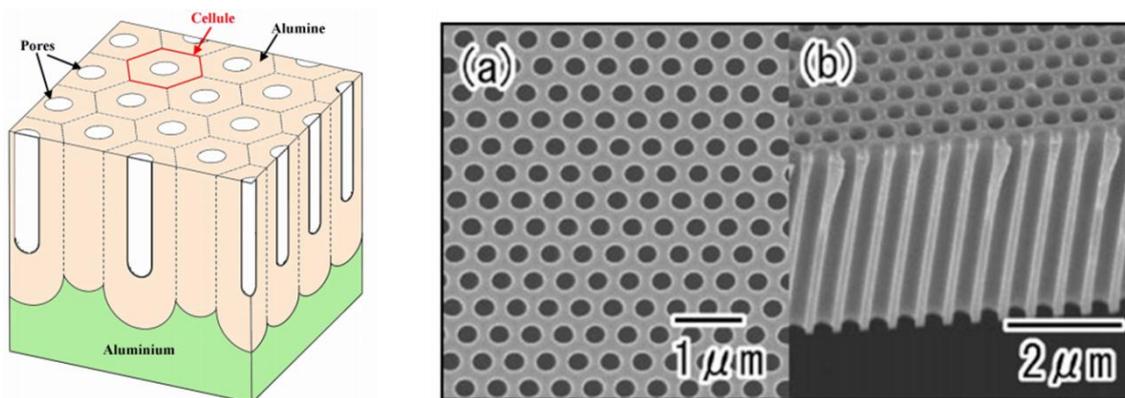


Figure V-1 : A gauche, schéma de la structure idéale d'une membrane d'alumine nanoporeuse organisée en nid d'abeilles et, à droite, exemples d'images MEB d'alumine nanoporeuse obtenue par Yanagishita et al. [Yanagishita 06].

Plus récemment, l'alumine nanoporeuse a suscité un fort intérêt pour son utilisation comme « template » dans de nombreuses réalisations surtout à cause de la petite taille de ses pores combinée à son faible coût de fabrication. La réalisation de l'alumine est maintenant bien connue et parfaitement contrôlée. Masuda *et al.* ont montré à de nombreuses reprises leur

maitrise de la fabrication de l'alumine ainsi que les applications utilisant cette propriété de « template » [Masuda 95, Masuda 98, Yokoo 99, Yasui 05].

Néanmoins l'obtention de cette qualité de membrane nécessite un appareillage adéquat et une certaine expérience. C'est pourquoi nous avons utilisé des membranes commerciales Millipore Whatman[®] Anodisc. La Figure V-2 montre des images MEB des membranes nanoporeuses commerciales de diamètre de pores affiché de 20 nm. On remarque que le diamètre des pores n'est pas celui attendu et vaut environ 250 nm. La linéarité des pores est, elle aussi, de mauvaise qualité, si l'on compare à celles obtenues par Masuda *et al.* (voir Figure V-1).

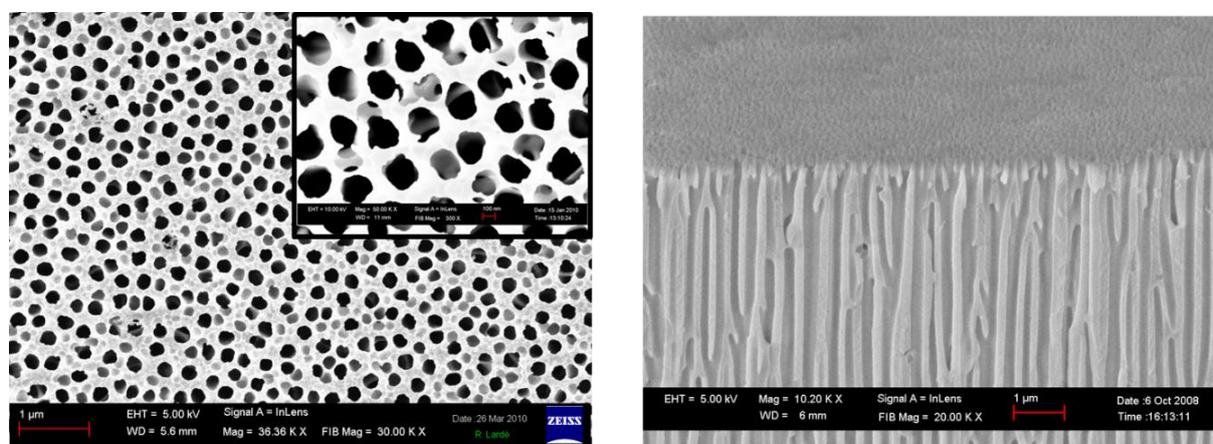


Figure V-2 : Images MEB de membranes d'alumine commerciales.

I.2. Dépôt au sein d'une membrane nanoporeuse

Les dépôts de nanofils ont été réalisés à travers des membranes nanoporeuses préalablement recouvertes, sur une face, d'une fine couche d'or, par évaporation. Cette couche d'or sert à obstruer les pores et constitue l'électrode de travail nécessaire au dépôt. Cette membrane est placée sur une plaque de cuivre. La jonction électrique entre la couche d'or de la membrane et le substrat de cuivre est assurée par un alliage liquide d'indium-gallium. Ce dispositif est ensuite placé sur le côté de la cellule électrochimique présentée dans le chapitre IV puis connecté au potentiostat.

Lors d'un dépôt au sein d'une membrane nanoporeuse, on peut se poser la question du moment où il faut stopper le dépôt pour éviter que celui-ci ne déborde des pores. Pour cela, il existe deux possibilités.

La première consiste à déterminer quelle quantité de courant Q est nécessaire pour déposer des nanofils de longueur égale à l'épaisseur de la membrane. Pour cela, il faut utiliser les lois de Faraday présentées dans le chapitre IV de ce manuscrit. Néanmoins cette méthode est difficile à mettre en œuvre ici. En effet, nous avons vu précédemment que les membranes d'alumine utilisées dans cette étude sont de mauvaise qualité par rapport aux membranes réalisées en laboratoire. Ainsi, la surface réelle de dépôt au sein des pores ne peut être connue de manière précise.

La seconde consiste à arrêter le dépôt de nanofils lorsque les premiers d'entre eux débordent de la membrane. Ce moment peut être identifié en suivant l'évolution du courant en fonction du temps, comme le montre la Figure V-3. Sur cette figure, correspondant à un dépôt de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ réalisé par Mallet [Mallet 04], on observe une forte variation du courant lorsque les nanofils commencent à former des têtes de débordement. Cette forte augmentation est induite par l'augmentation de la surface de dépôt.

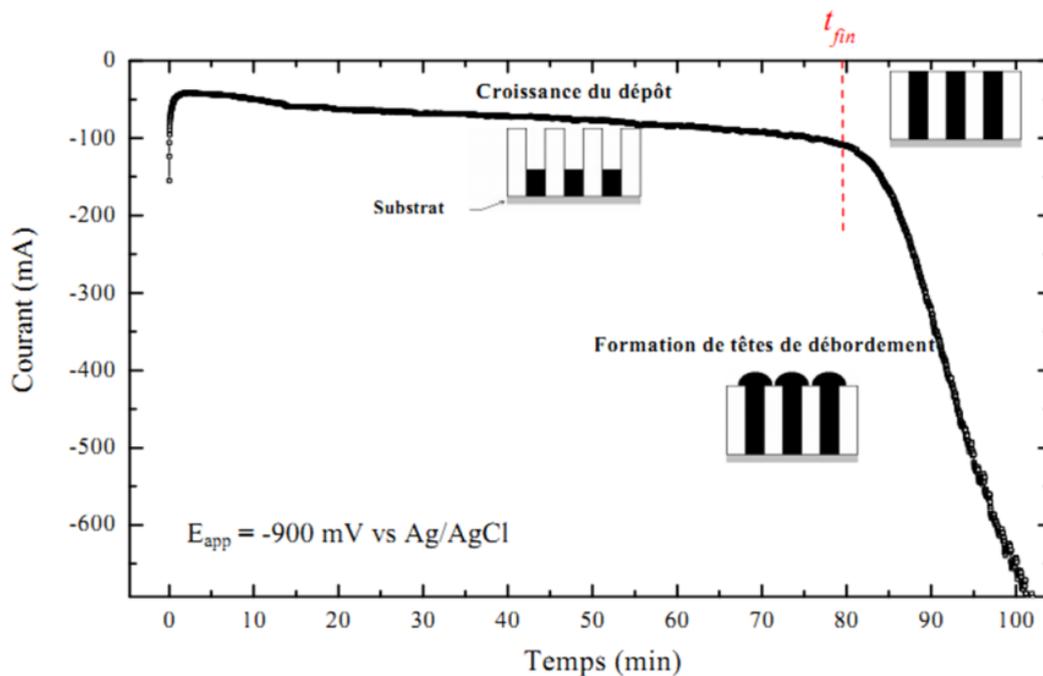


Figure V-3 : Exemple de l'évolution du courant en fonction du temps lors de l'électrodépôt de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ au sein d'une membrane nanoporeuse [Mallet 04].

Lors des dépôts de nanofils multicouches Cu/Co nous avons pu observer de telles têtes de débordement (Figure V-4). Sur cette image MEB on peut voir se former les protubérances semi-sphériques induites par le débordement de quelques nanofils. Cette image exotique a fait l'objet d'une page de couverture et d'un article pour le journal « Materials Today » de l'édition juillet/août 2012 [Bran 12]. De telles structures ont déjà été observées par Schönenberger *et al.* [Schönenberger 97] sur des nanofils de nickel.

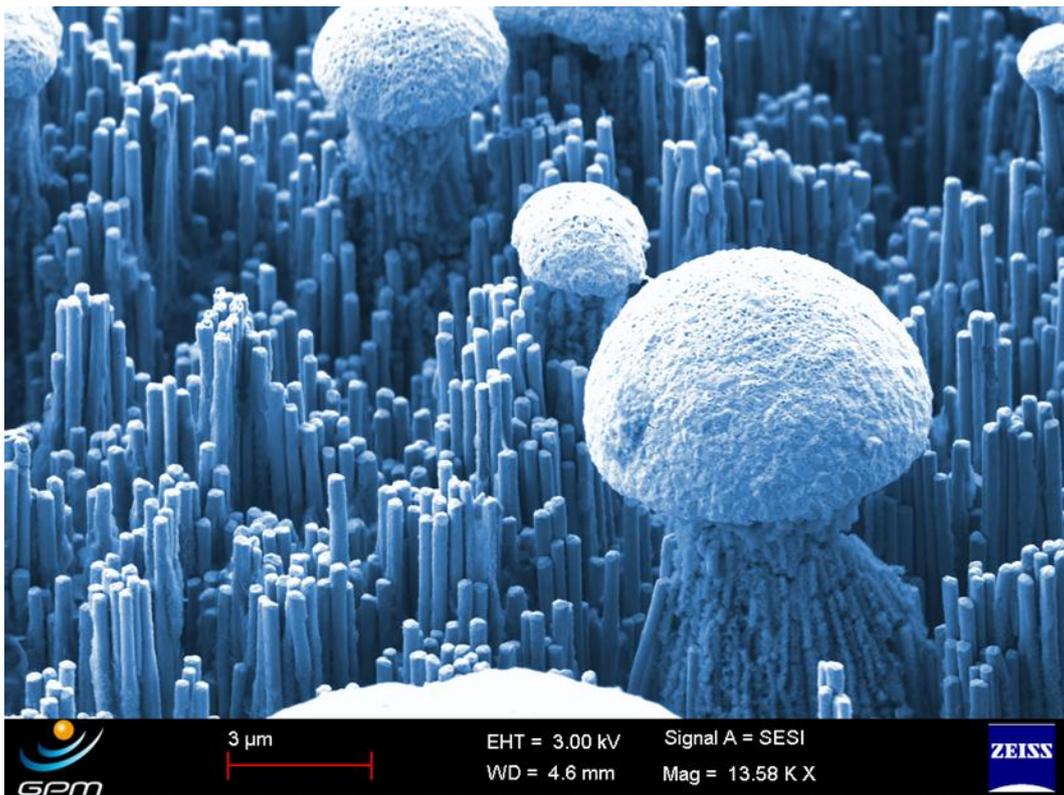


Figure V-4 : Image MEB des têtes de débordement réalisée sur les nanofils multicouches Cu/Co [Bran 12].

II. Nanofil d'alliage Cu₈₀Co₂₀

II.1. Paramètres de dépôt de nanofils Cu₈₀Co₂₀

Le bain électrochimique utilisé pour le dépôt de nanofils Cu₈₀Co₂₀ est le même que celui utilisé par Pattanaik *et al.* [Pattanaik 02] pour déposer un film mince de concentration en cobalt proche de 20%. La composition de celui-ci est représentée dans le Tableau V-1 suivant :

Tableau V-1 : Tableau des compositions de l'électrolyte pour un dépôt de nanofils d'alliage Cu₈₀Co₂₀.

CoSO ₄ , 7H ₂ O	CuSO ₄ , 5H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , 2H ₂ O	NaCl	pH
20 g/l	18 g/l	77 g/l	2 g/l	6
0,071 mol/l	0,072 mol/l	0,260 mol/l	0,034 mol/l	

Celui-ci contient les ions sulfates des éléments à déposer dans les mêmes proportions ainsi que du citrate Na₃C₆H₅O₇ et du NaCl. Le citrate sert à maintenir le pH constant et le NaCl est ajouté dans le but d'assurer une bonne conduction ionique. Le pH est ajusté à 6 par l'ajout de quelques gouttes de H₂SO₄ ou de soude. Le dépôt est réalisé à une densité de courant constante de -4 mA/cm² dans le but d'obtenir la teneur de 20% de cobalt au sein des nanofils.

II.2. Caractérisation structurale des nanofils d'alliage Cu₈₀Co₂₀

II.2.a. Microscopie électronique à balayage

La Figure V-5 représente des images par microscopie électronique à balayage d'un réseau de nanofils Cu-Co obtenu après dissolution de la membrane d'alumine à l'aide d'une solution de soude concentrée à 1,25 mol/l. La forte densité des nanofils est directement liée à la densité de pores de la membrane d'alumine. Dans l'encart, représentant une zone où les nanofils peuvent être observés dans leur longueur, l'imperfection de la membrane d'alumine est bien visible. On observe au début du dépôt des diamètres de fils de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette dimension à la base des nanofils est cohérente avec la dimension affichée (20 nm) par le fabricant des membranes d'alumine. Ce diamètre ne se prolonge pas jusqu'à l'autre extrémité de la membrane créant des interconnexions formant des nanofils de diamètres réels de l'ordre de 250 nm. La longueur des nanofils est homogène et de l'ordre de 20 μm. Des mesures EDS ont été réalisées afin de déterminer la composition

exacte des nanofils. Ces mesures donnent une composition moyenne de Cu-80±3% Co-20±2%.

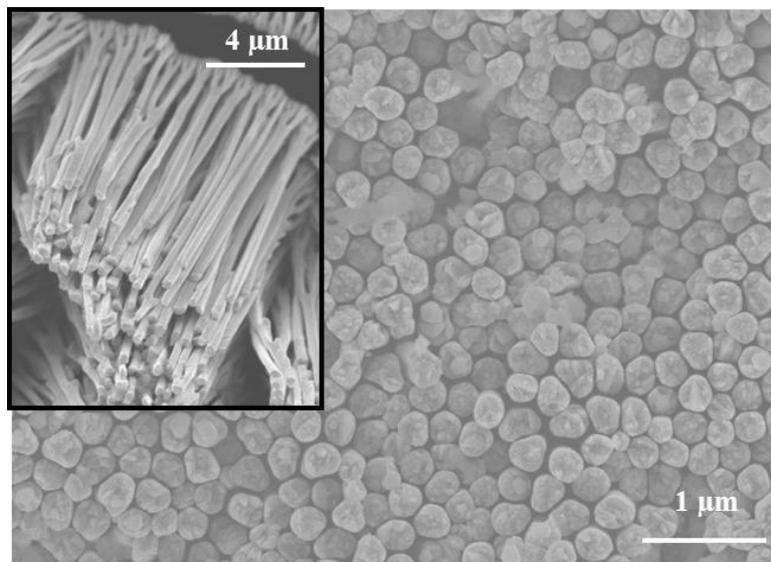


Figure V-5 : Images MEB d'un réseau de nanofils Cu-Co après dissolution de la membrane d'alumine.

II.2.b. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme réalisé sur les nanofils $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ en présence de la membrane d'alumine est représenté sur la Figure V-6. Le pic large et de faible intensité autour de 35° provient de la membrane d'alumine. Tous les autres pics peuvent être attribués à une phase cubique à faces centrées. Le pic à $52,3^\circ$ provient, quant à lui, de la raie K_β et correspond aux plans des cristallites (200). Dans le cas d'une orientation aléatoire, le pic de diffraction de Bragg (111) est le plus intense (fiche JCPDS n° 15-0806 et 04-0836). Comme on peut le voir sur la figure, les pics (111), (200) et (311) sont d'intensités faibles en comparaison au pic (200) qui est, quant à lui, très intense. Cela indique que les nanofils $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ possèdent une orientation préférentielle le long de la direction [200] (perpendiculaire à la surface du substrat). La largeur à mi-hauteur du pic (200) est faible en comparaison à celles des pics (111) et (220) valant $0,2^\circ$ pour la direction (200) et $0,35^\circ$ pour les directions (111) et (220). Il est connu que cette largeur diminue lorsque la taille des cristallites augmente. Par conséquent, on peut dire que, suivant la direction [200], la taille des cristallites est plus grande. Ceci est en accord avec une croissance le long de l'axe des pores et non perpendiculairement car l'espace libre est plus important.

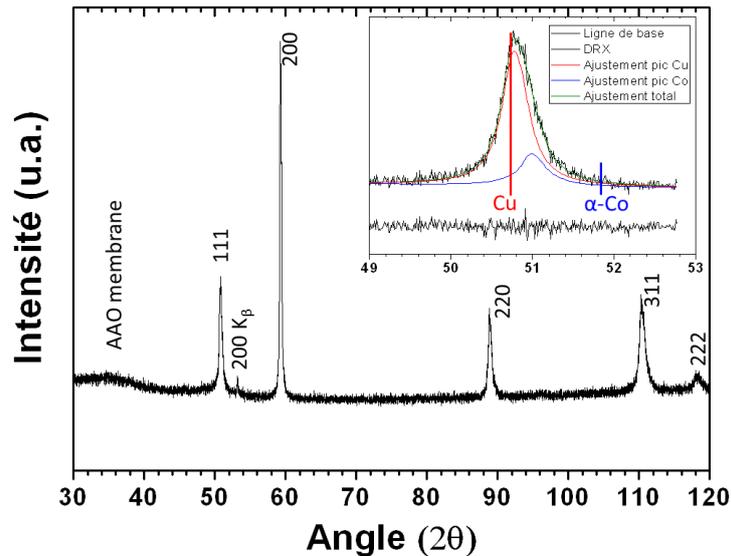


Figure V-6 : Diffractogramme X des nanofils d'alliage Cu-Co en présence de la membrane d'alumine.

Dans le but de déterminer le paramètre de maille, chaque pic est ajusté à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt. Dans l'encart de la Figure V-6 est représenté l'ajustement du pic (111). Deux contributions s'avèrent nécessaires pour ajuster correctement les pics. La première contribution, la plus intense, peut être associée à une phase cfc de paramètre de maille égal à $3,615 \pm 0,008 \text{ \AA}$. La seconde correspond à une phase cfc de paramètre de maille égal à $3,601 \pm 0,008 \text{ \AA}$. Ces résultats suggèrent que les nanofils sont inhomogènes. Ils sont constitués de deux phases cubiques faces centrées avec des paramètres de mailles proches. Le paramètre de maille du premier pic correspond à celui d'une phase pure de cuivre et est attribué à une matrice riche en cuivre. La seconde phase cfc, qui possède un paramètre de maille compris entre celui de Cu ($3,615 \text{ \AA}$) et celui de α -Co ($3,545 \text{ \AA}$), peut être attribuée à des grains riches en Co (la taille correspondante peut être estimée par la formule de Scherrer et est de l'ordre de 15 nm).

Des résultats similaires ont été obtenus sur des alliages granulaires $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ [Yu 96] et sur des rubans $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ [Yanga 00] préparés par trempe sur disque. Néanmoins, nos résultats diffèrent de ceux obtenus par dépôt électrochimique sur des films minces et des nanofils par Miyazaki *et al.* [Miyazaki 99] et López Antón *et al.* [López Antón 02]. Dans les cas précédents, les auteurs ont obtenu des solutions solides Cu-Co dont le paramètre de maille suit la loi de Vegard. Cette différence peut être due au fait que les dépôts ne sont pas réalisés dans les mêmes conditions. En particulier, la composition du bain électrochimique, la densité de courant ou la présence d'agitation ou non peuvent changer drastiquement la microstructure et la composition de l'alliage Cu-Co électrodéposé.

II.2.c. Sonde atomique tomographique LAWATAP

Les analyses par SAT ont été réalisées à 80 K dans une chambre ultra vide à une pression de 10^{-8} Pa. Les spectres de masse extraits des analyses réalisées sur les nanofils $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ sont similaires à ceux obtenus sur les poudres mécanobroyées (chapitre III). Des pics bien définis sont mis en évidence. Deux isotopes du Cu sont détectés à 63 et 65 u.m.a. Un isotope du Co est détecté à la fois chargé une fois (59 u.m.a.) et chargé deux fois (29,5 u.m.a.). Des oxydes CuO et CoO sont détectés avec des états de charge 1^+ (CuO^+ et CoO^+) et 2^+ (CuO^{2+}). Des pics d'oxygène et d'hydrogène sont également détectés.

Une reconstruction 3D d'un volume analysé est montrée sur la Figure V-7. Les distributions de Cu, Co, CuO et CoO dans le volume analysé ($30 \times 30 \times 75 \text{ nm}^3$) montrent une répartition inhomogène des éléments au sein d'un nanofil. En effet, les nanofils sont constitués d'une matrice riche en Cu, de nano-amas riches en Co et de régions oxydées contenant les espèces CuO et CoO. Les phases oxydées (coexistence de CuO et CoO) représentent globalement un composé de la forme CuCoO_2 .

Cette reconstruction 3D révèle la formation d'une assemblée de nano-amas adjacents riches en Co de taille comprise entre 2 et 10 nm. Ces valeurs sont inférieures aux tailles des grains enrichis en Co (domaines cohérents de diffraction) estimés à partir de l'analyse par diffraction des rayons X (autour de 15 nm). Cela peut indiquer que les domaines cohérents de diffraction correspondent à une assemblée d'agrégats riches en Co pouvant être cohérents avec la matrice riche en Cu. Ces résultats confirment donc la nature hétérogène des nanofils déjà suggérée par diffraction des rayons X.

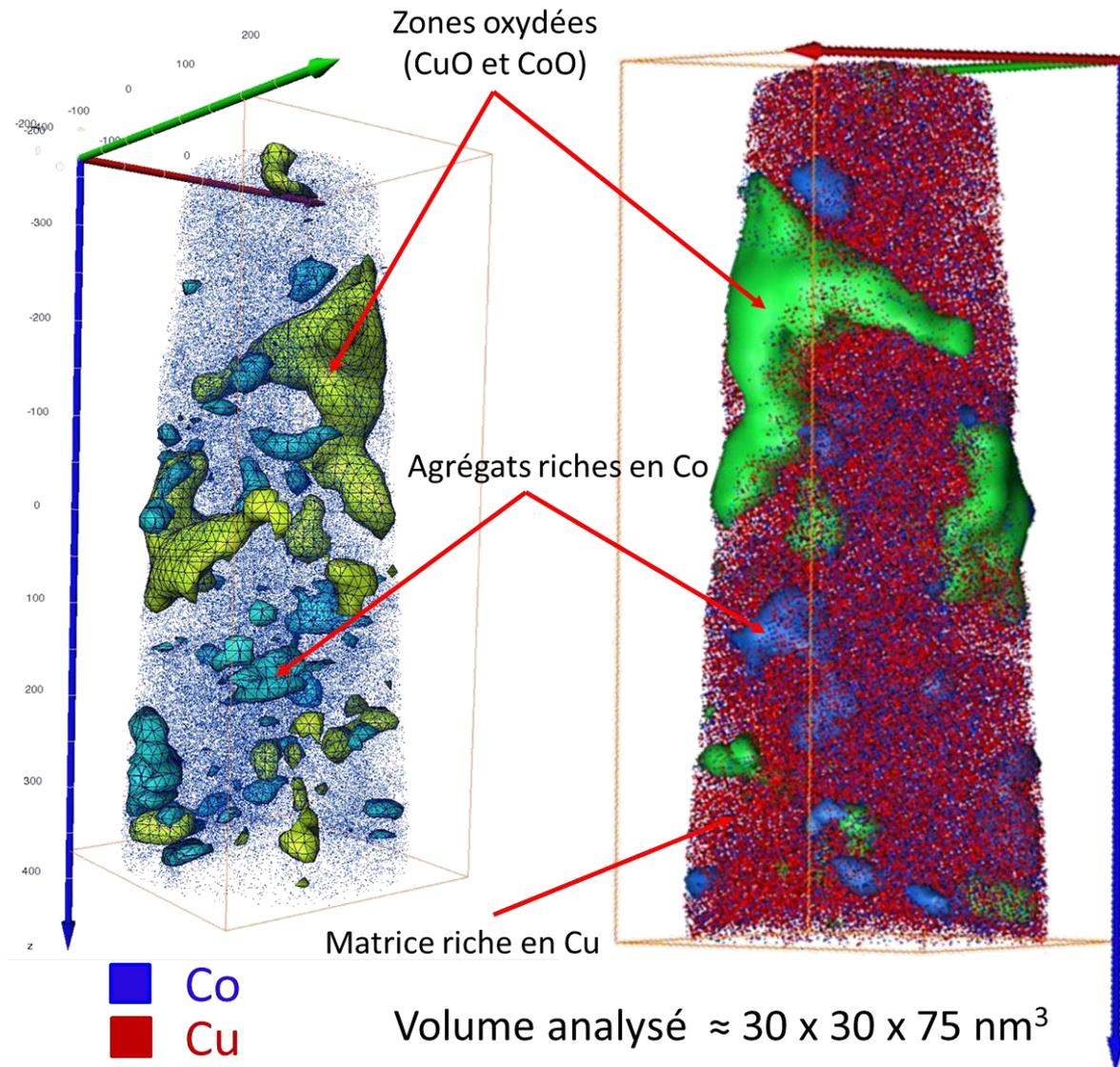


Figure V-7 : Reconstruction 3D d'un nanofil $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$, obtenue à l'aide de la sonde LAWATAP.

Comme pour les poudres mécanobroyées $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$, les nanofils sont composés d'une matrice riche en cuivre, de nano-amas riches en Co et de particules d'oxydes. Le fait que les oxydes ne soient pas détectés en diffraction X peut être expliqué par le fait qu'ils représentent moins de 5 % du volume total, ce qui n'est pas suffisant pour une détection par cette technique. La présence d'oxydes au sein des poudres mécanobroyées peut s'expliquer par le fait que le broyage a été réalisé sous atmosphère ambiante. La présence d'oxydes dans les nanofils électrodéposés peut être expliquée par la précipitation d'hydroxydes ou d'oxydes durant le dépôt. En effet, la réduction des métaux est accompagnée par la réduction des protons et donc par une augmentation locale du pH qui favorise la précipitation d'hydroxydes ou d'oxydes. Le fait que la réaction se fasse dans des pores ne permet pas un bon

renouvellement de la solution. Il n'y a donc pas d'apport de solution neuve permettant de conserver un pH acide. Ainsi, la précaution a été prise de modifier le bain électrolytique ainsi que son pH pour l'élaboration des couches minces (chapitre IV) et des nanofils multicouches Cu/Co.

II.3. Caractérisations magnétique et magnétorésistive des nanofils d'alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$

II.3.a. Courbes ZFC/FC

La Figure V-8 représente les courbes ZFC et FC du réseau de nanofils $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ avant dissolution de la membrane AAO. Les mesures ZFC ont été réalisées après un refroidissement à 5 K sans champ magnétique et mesurées jusqu'à 300 K sous un champ de 50 Oe parallèle à l'axe des fils. Les mesures FC ont été effectuées en refroidissant l'échantillon sous le même champ. Contrairement aux courbes obtenues sur les couches minces ou sur les poudres, la courbe ZFC ne présente pas de pic bien défini : une augmentation est observée à basse température, suivie d'un plateau autour de 50 K et se termine par une augmentation progressive jusqu'à la température ambiante. Ainsi, les nano-amas riches en Co, que contiennent les nanofils, semblent avoir une température de blocage qui s'étend de 50 K à la température ambiante, indiquant une forte distribution de taille de ces amas. Cela est en accord avec les résultats de sonde atomique. Ce type de comportement a déjà été observé par Blythe *et al.* [Blythe 00] sur des nanofils. Un tel comportement n'est pas observé sur les films minces électrodéposés, où la température de blocage est autour de 100 K [Blythe 96].

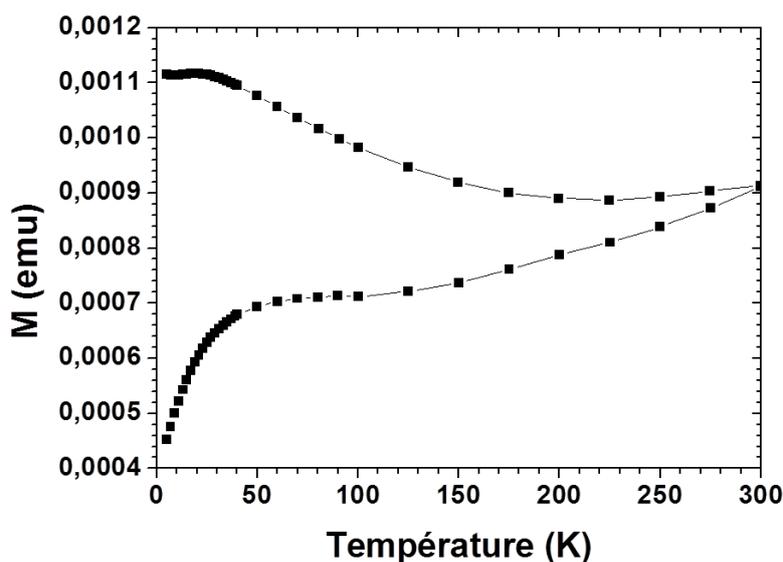


Figure V-8 : Courbes ZFC/FC réalisées sur un réseau de nanofils $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ au sein d'une membrane AAO.

La dimension des amas riches en Co peut être estimée à l'aide de la relation : $K.V \approx 25.k_B.T_B$, avec K valant, respectivement, $2,7.10^5$ et 3.10^4 J/m³ à basse température et à température ambiante pour une structure Co-cfc (voir chapitre I). En considérant que T_B varie entre 50 et 300 K, le diamètre est estimé entre 5 et 18 nm. De plus, comme le suggèrent les courbes ZFC/FC, des amas superparamagnétiques peuvent avoir une température de blocage supérieure à 300 K, ce qui correspondrait à des amas de diamètres supérieurs à 18 nm. La présence de grains ferromagnétiques, avec une dimension supérieure à la limite superparamagnétique, ne peut donc pas être exclue. Néanmoins, de telles particules n'ont pas été observées durant les analyses par SAT.

Nous avons observé par SAT des nano-amas riches en Co ayant un diamètre compris entre 2 et 10 nm. L'estimation issue de l'utilisation de la formule de Scherrer, à partir des résultats de diffraction des rayons X, nous donne, pour ces nano-amas, une taille d'environ 15 nm. Les mesures magnétiques ZFC-FC, nous permettent de mettre en évidence une distribution de taille, entre 5 et 18 nm. Ces résultats issus de trois techniques différentes sont du même ordre de grandeur.

II.3.b. Cycles d'hystérésis

Les figures V-9 et V-10 représentent les cycles d'hystérésis réalisés sur un réseau de nanofils Cu₈₀Co₂₀ noyés dans la membrane d'alumine, respectivement à 5 et 300 K. Ces cycles ont été obtenus pour un champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe des fils. Un signal ferromagnétique est mis en évidence. Les courbes à 5 et 300 K sont comparables à celles obtenues, respectivement, par Blythe *et al.* [Blythe 00] et Xue *et al.* [Xue 05] sur des nanofils Cu-Co. Elles présentent un faible champ coercitif à 5 K qui devient pratiquement négligeable à 300 K. Une tendance à la saturation est observée mais n'est pas aussi nette qu'un signal purement ferromagnétique. Ceci laisse à penser qu'un faible signal superparamagnétique ne saturant pas est superposé au signal ferromagnétique. En tenant compte des analyses structurales, et en supposant que les régions d'oxydes ne présentent pas de comportement magnétique particulier, ces entités superparamagnétiques sont attribuées aux nano-amas riches en Co. Néanmoins le signal ferromagnétique doit provenir de particules plus grosses qui n'ont pas été observées par SAT. Il ne faut pas oublier que la SAT permet d'analyser une faible quantité de matière de l'ordre 30x30x75 nm³ c'est pourquoi, si la densité de grosses particules est faible, celles-ci peuvent ne pas être observées à l'aide de cette technique. Les cycles réalisés avec un champ

magnétique appliqué parallèlement au nanofil atteignent une valeur d'aimantation à 5 T plus importante que dans la configuration perpendiculaire. Cela indique que dans la configuration perpendiculaire, les particules magnétiques ne saturent pas complètement. Cet effet peut provenir d'une interaction entre les moments des particules et un champ démagnétisant créé par le faible diamètre des nanofils. Cet effet pourrait aussi provenir de la structure granulaire des fils. En effet, si la croissance des nanoparticules magnétiques se fait préférentiellement parallèlement à l'axe des fils, ces nanoparticules présenteraient une direction de facile aimantation suivant l'axe des fils entraînant une plus difficile aimantation lorsque le champ est appliqué perpendiculairement aux fils.

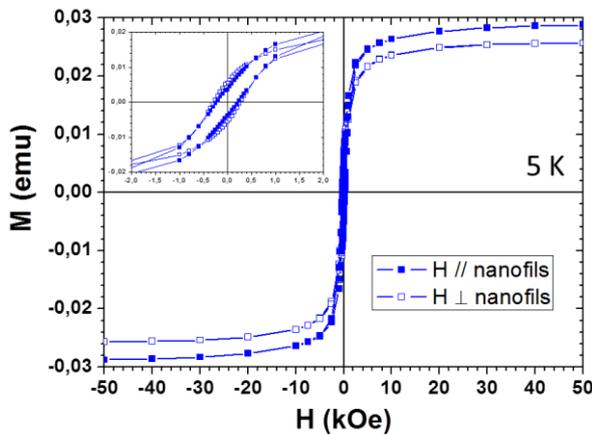


Figure V-9 : Cycles d'hystérésis à 5 K réalisés sur un réseau de nanofils $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$.

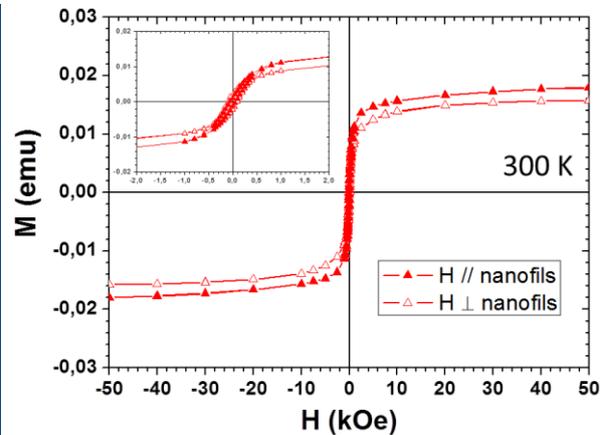


Figure V-10 : Cycles d'hystérésis à 300 K réalisés sur un réseau de nanofils $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$.

II.3.c. Mesures de magnétorésistance

La courbe de magnétorésistance réalisée sur un réseau de nanofils $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ à 5 K est présentée sur la Figure V-11. La mesure a été effectuée avec le champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe des fils. Dans cette configuration, le courant est perpendiculaire au champ magnétique appliqué.

Cette courbe ne présente pas de saturation. La valeur de magnétorésistance est faible et vaut autour de 1,2% pour un champ de 4 T.

Cette faible valeur de magnétorésistance peut être expliquée de deux manières. La première est due à la présence de gros amas, mis en évidence par les mesures magnétiques, qui nuisent à la magnétorésistance. La seconde réside dans le fait que les nano-amas riches en cobalt sont peu nombreux et de taille trop importante. En effet, il a été montré dans le chapitre III sur les

poudres $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ mécanobroyées puis recuites à 450°C , que pour améliorer la saturation ainsi que l'intensité de la magnétorésistance il est nécessaire d'avoir une densité élevée de nanoamas magnétiques ayant des dimensions n'excédant pas 10 nm.

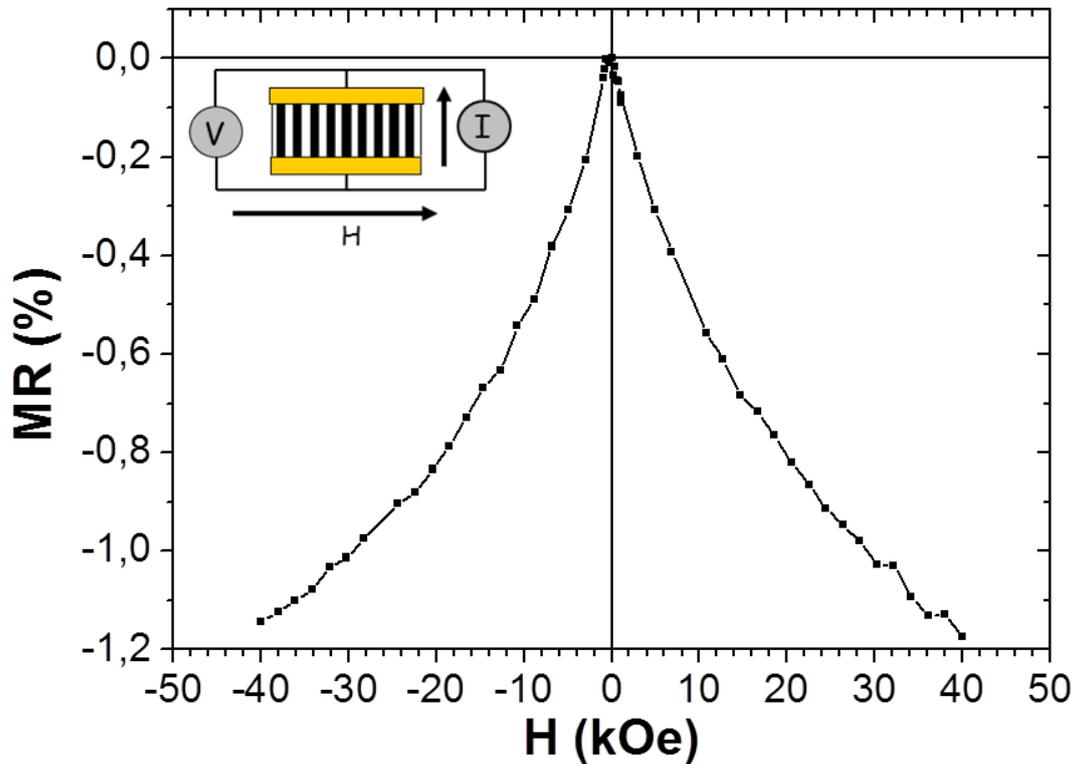


Figure V-11 : Courbe de magnétorésistance sur les nanofils $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$.

Cet effet de magnétorésistance est inférieur à celui observé sur des films continus d'alliages granulaires Cu-Co préparé par dc-sputtering [Xiao 92, Berkowitz 92]. Néanmoins cela est en accord avec les résultats obtenus sur des nanofils d'alliages granulaires élaborés par électrodépôt [Fedosyuk 99, Schwarzacher 99, Ohgai 08].

Conclusion sur les nanofils d'alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$

Les différentes analyses structurales réalisées sur les nanofils d'alliage montrent qu'ils sont constitués d'une matrice cfc riche en cuivre, de nano-amas cfc riches en cobalt et d'oxydes mixtes CuCoO_2 . La densité des nano-amas riches en Co est faible et leur dimension varie entre 2 et 10 nm. La présence d'oxydes peut être expliquée par l'augmentation locale du pH du bain électrolytique au sein des pores. En effet, au sein des pores, la solution ne peut pas être renouvelée facilement, ce qui entraîne une précipitation d'hydroxydes ou d'oxydes au niveau de l'électrode de dépôt.

Les mesures magnétiques (courbes ZFC/FC et de cycles d'hystérésis) se sont révélées complémentaires par rapport aux analyses de structure. Elles ont permis de mettre en évidence la présence de nano-amas présentant un signal superparamagnétique mais aussi de particules magnétiques de diamètre beaucoup plus grand, ayant une température de blocage supérieure à la température ambiante et présentant un signal ferromagnétique. Ces régions ferromagnétiques n'ont pu être clairement mises en évidence lors des analyses en sonde atomique tomographique, très probablement en raison du caractère local de cette technique d'analyse.

Enfin, la courbe de magnéto-résistance réalisée sur ces nanofils ne montre aucune saturation à 4 T avec une valeur de magnéto-résistance proche de 1,2%. Cette faible valeur de magnéto-résistance peut être expliquée par la présence de gros amas ferromagnétiques ainsi que par la faible densité de nano-amas riches en cobalt. Ces deux facteurs ont pour conséquence de réduire l'effet de magnéto-résistance. En effet, il a été montré dans le chapitre III sur les poudres $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ mécanobroyées puis recuites à 450°C, que pour améliorer la saturation ainsi que l'amplitude de l'effet de magnéto-résistance il était nécessaire d'avoir une densité élevée de nano-amas magnétiques ayant des dimensions n'excédant pas 10 nm.

Il serait intéressant de réaliser un recuit pendant 1h à 450°C dans le but de dissocier la matrice riche en Cu et de former des nanoparticules de Co. Les oxydes seront toujours présents, cependant les nanoparticules de Co de faibles diamètres ainsi formées permettront d'augmenter l'effet de magnéto-résistance géante, comme cela a été observé dans le chapitre III de ce manuscrit.

III. Nanofils multicouches Cu/Co

III.1. Paramètres de dépôt de nanofils multicouches Cu/Co

Comme nous l'avons expliqué au chapitre IV.1 le cuivre se dépose lorsque le potentiel de l'électrode est inférieur à -50 mV/Ag-AgCl et le cobalt se dépose lorsque le potentiel est inférieur à -850 mV/Ag-AgCl.

Pour réaliser des multicouches Cu/Co il faut donc imposer alternativement des potentiels correspondant au dépôt de cuivre et de cobalt. Ainsi, il est facile avec un bain Cu-Co de déposer du cuivre pur (il suffit que le potentiel de l'électrode soit compris entre -850 et -50 mV/Ag-AgCl) mais il est impossible d'obtenir du cobalt pur. En effet, si l'on impose un potentiel inférieur à -850 mV/Ag-AgCl le cobalt et le cuivre sont réduits simultanément. Pour obtenir une couche de cobalt la plus pure possible, il faut une concentration en cuivre la plus faible possible (~ environ 100 fois plus faible que la concentration en Co), dans ces conditions la réaction de réduction est essentiellement due au cobalt. La composition de l'électrolyte utilisé lors des dépôts de nanofils multicouches est représentée dans le Tableau V-2 suivant :

Tableau V-2 : Composition de l'électrolyte utilisé pour le dépôt de nanofils multicouches Cu/Co.

CuSO ₄ , 5H ₂ O	CoSO ₄ , 7H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , 2H ₂ O	H ₃ BO ₃	pH
0,012 mol/l	0,900 mol/l	1,220 mol/l	0,050 mol/l	4,9

Les potentiels de dépôts choisis sont de -800 mV/Ag-AgCl pour les couches de cuivre et de -1,2 V/Ag-AgCl pour celles de cobalt. Le courant correspondant se fixe aux alentours de -0,15 mA pour le cuivre et entre -15 et -6 mA pour le cobalt. La Figure V-12 représente les courbes de potentiel imposé et de courant mesuré en fonction du temps. Le basculement entre les deux potentiels est déterminé par la quantité de courant ayant traversé l'électrode. La limite de quantité de courant à atteindre a été déterminée pour une épaisseur de 20 nm pour chaque couche. Il est néanmoins important de préciser que cette épaisseur est difficile à contrôler. En effet, la surface de l'électrode n'est pas précisément connue puisque la porosité de la membrane n'est pas précise (estimée autour de 36%) à cause de sa mauvaise qualité. L'empilement Cu/Co a été répété 375 fois et débute après un dépôt de 5 µm de cuivre pur.

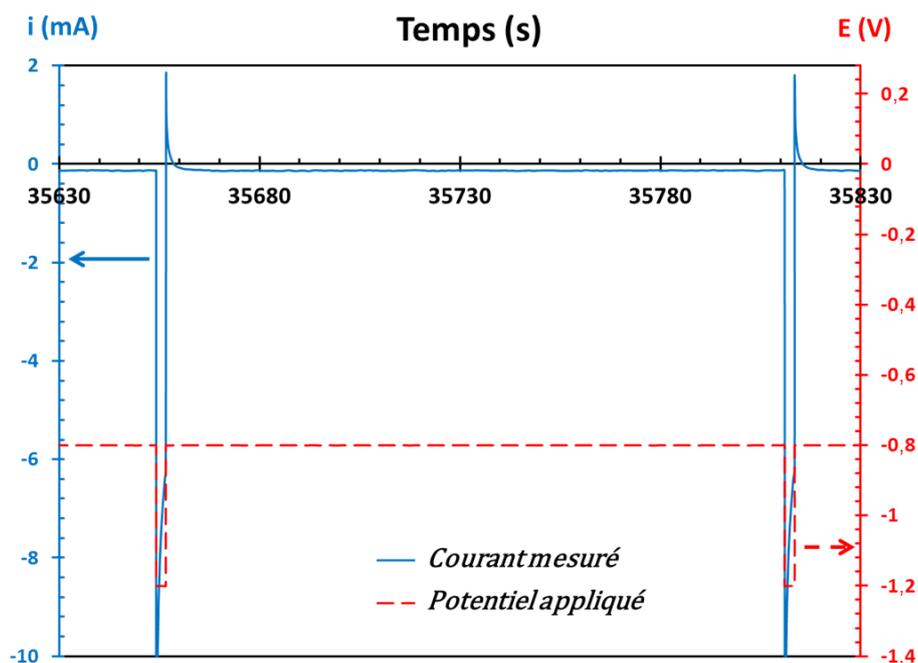


Figure V-12 : Courbes de courant mesuré et de potentiel appliqué en fonction du temps de dépôt.

III.2. Caractérisation structurale des nanofils multicouches Cu/Co

Des nanofils multicouches Cu/Co ont été réalisés en utilisant les paramètres détaillés ci-dessus. La déposition par électrochimie de ces nanofils a été réalisée dans le but d'obtenir des couches nominales d'épaisseur égale à 20 nm pour chacune des deux couches. Les nanofils ont, par la suite, été caractérisés par diverses techniques afin de corrélérer leur structure avec leurs propriétés magnétiques et magnétorésistives.

III.2.a. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme correspondant à l'analyse par diffraction des rayons X des nanofils multicouches $\text{Cu}_{(20\text{nm})}/\text{Co}_{(20\text{nm})}$ est représenté sur la Figure V-13.a. Pour de faibles valeurs d'angles, un large pic est observé et attribué à la membrane d'alumine. Comme on pouvait s'y attendre, le diffractogramme présente des pics correspondant à deux structures cfc. Ces structures sont clairement séparées aux grands angles pour les familles de plans (200). Tous les pics ont été ajustés à l'aide du logiciel Winplotr. L'ajustement du pic (111) est représenté sur la Figure V-13.b. Cet ajustement montre clairement la présence de deux pics. Les positions de ces pics sont respectivement proches des positions théoriques des structures de Cu-cfc et Co-cfc. A l'aide des positions des pics des deux phases, les paramètres de mailles ont été calculés à l'aide du logiciel Checkcell. La première phase possède un paramètre égal à celui du cuivre pur, 3,615 Å, et provient des couches de cuivre. La seconde phase possède un

paramètre de maille égal à 3,562 Å et correspond aux couches de cobalt. A l'aide de la loi de Vegard, qui permet de relier de façon linéaire le paramètre de maille mesuré au pourcentage de cobalt présent dans la structure, la teneur en cobalt des couches de Co est estimée à 75%. La taille des domaines diffractant, déduite des largeurs à mi-hauteur des pics, pour les couches de cuivre et de cobalt, peut être estimée à l'aide de la formule de Scherrer et valent respectivement 17 et 8 nm. Par la suite, les nanofils recuits ont été analysés à l'aide de la même technique.

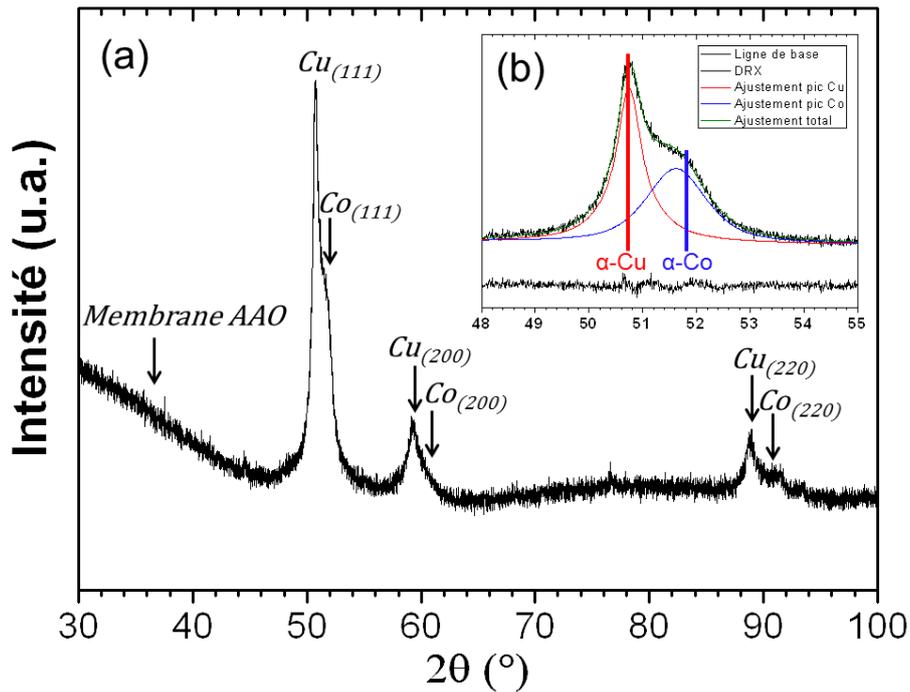


Figure V-13 : (a) Diffractogramme des nanofils multicouches Cu/Co, (b) ajustement des pics (111) des phases de cuivre et de cobalt.

La Figure V-14.a représente le diffractogramme, de ces mêmes nanofils, après un recuit pendant une heure à 450°C. Après recuit, les deux phases cfc de cuivre et de cobalt sont toujours présentes. Le paramètre de maille de la phase de cobalt est mesuré à 3,553 Å, ce qui correspond à un pourcentage de cobalt s'élevant à 88%. La phase de cobalt s'est donc purifiée après recuit. On remarque, à l'aide de l'ajustement des pics (111) de la Figure V-14.b, que la phase de cobalt est mieux cristallisée après recuit puisque la taille des domaines diffractant a augmenté pour atteindre 12 nm.

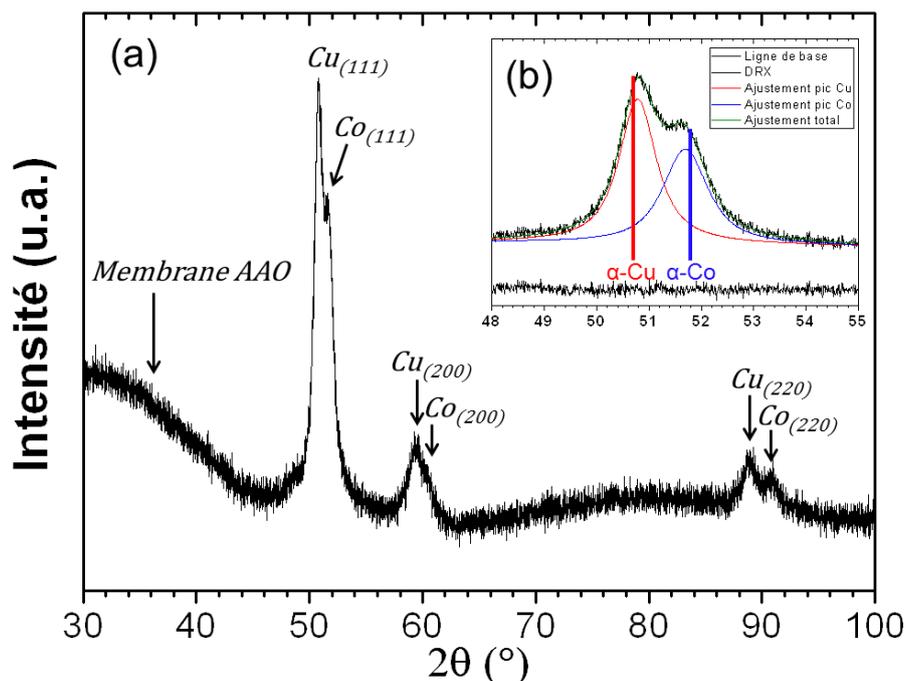


Figure V-14 : (a) Diffractogramme des nanofils multicouches Cu/Co après recuit à 450°C pendant 1h, (b) ajustement des pics (111) des phases de cuivre et de cobalt.

III.2.b. Microscopie électronique à transmission

Les premières analyses par microscopie électronique à transmission ont été réalisées sur une assemblée de nanofils déposée sur une peau de carbone. Ces analyses ont permis l'observation de l'empilement multicouche mais ne permettaient pas d'obtenir des images haute résolution ainsi que des mesures EDS quantitatives. En effet, le diamètre élevé des nanofils ainsi que leur forme cylindrique ne permettent pas ce type d'observation. Dans le but d'obtenir des mesures plus quantitatives, un protocole de préparation d'un nanofil unique a été mis en place (détaillé dans le chapitre II) dans le but d'obtenir, à partir d'un nanofil, une lame mince aux bords parallèles d'épaisseur d'environ 50 nm.

Dans le cas d'un nanofil multicouches Cu/Co, l'usinage par FIB a mené à une ablation préférentielle d'une des couches par rapport à l'autre, comme le montre la Figure V-15 où la lame mince est observée en MEB par le dessus après usinage. L'épaisseur de la lame mince a pu être mesurée entre 50 et 70 nm.

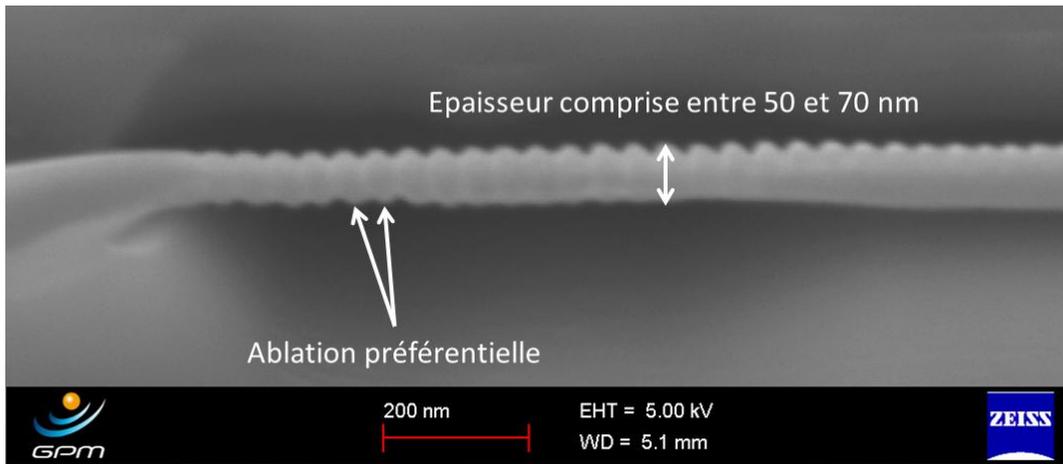


Figure V-15 : Image MEB, vue du dessus, de la lame mince finale réalisée sur un nanofil multicouche Cu/Co.

La Figure V-16 représente une vue globale de la lame mince obtenue à partir d'un nanofil. Sur la partie inférieure de l'image, on peut observer le substrat de silicium qui apparaît transparent aux électrons. Ensuite, l'empilement multicouche du nanofil est visible et semble homogène en épaisseur de couche. Au-dessus du nanofil, la couche de protection de tungstène (W) est visible.

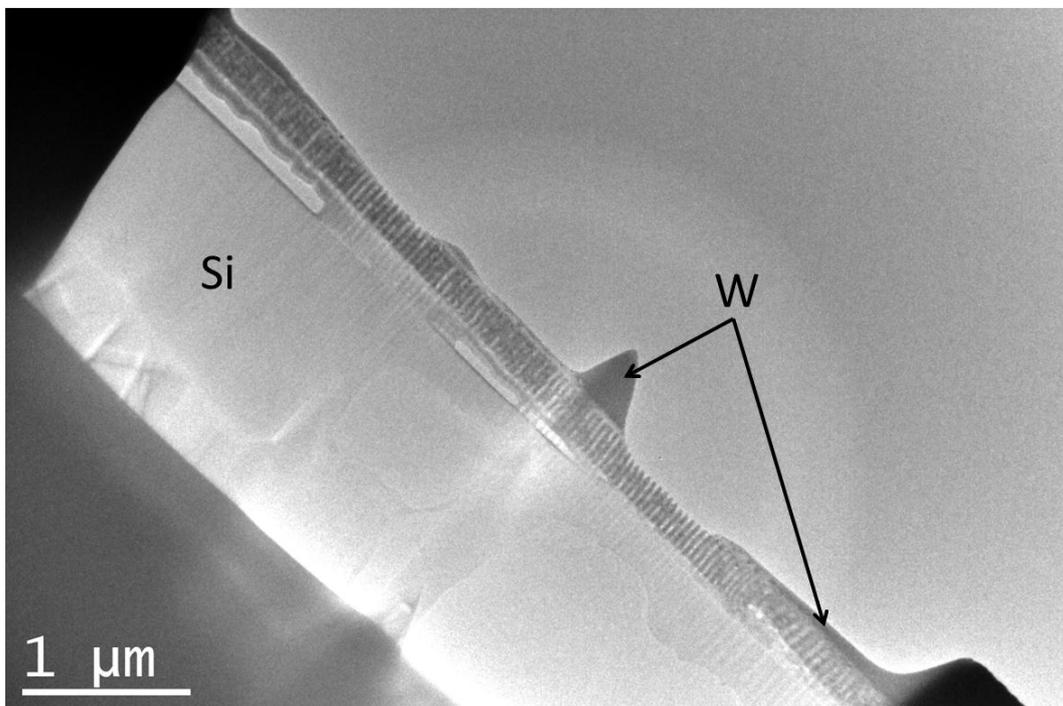


Figure V-16 : Image MET réalisée sur toute la longueur de la lame mince contenant un nanofil multicouche Cu/Co.

La Figure V-17 représente un agrandissement du nanofil. Cet agrandissement permet de mieux observer l'empilement multicouche et d'en déterminer les épaisseurs proches de 25

nm. Un cliché de diffraction réalisé sur cette zone est représenté Figure V-17.b. Celui-ci montre des anneaux de diffraction type « Debye-Scherrer » indiquant la présence de nombreux grains présentant de fortes désorientations entre eux. Les anneaux de diffraction de plus forte intensité sont attribués à une structure cfc pouvant correspondre aussi bien au cuivre qu'au cobalt. Nous pouvons aussi observer un anneau de faible intensité qui peut être indexé à l'aide d'une structure hexagonale de cobalt. La Figure V-17.c représente une image haute résolution d'une interface Cu/Co. De nombreux grains sont observés avec une taille inférieure à 10 nm.

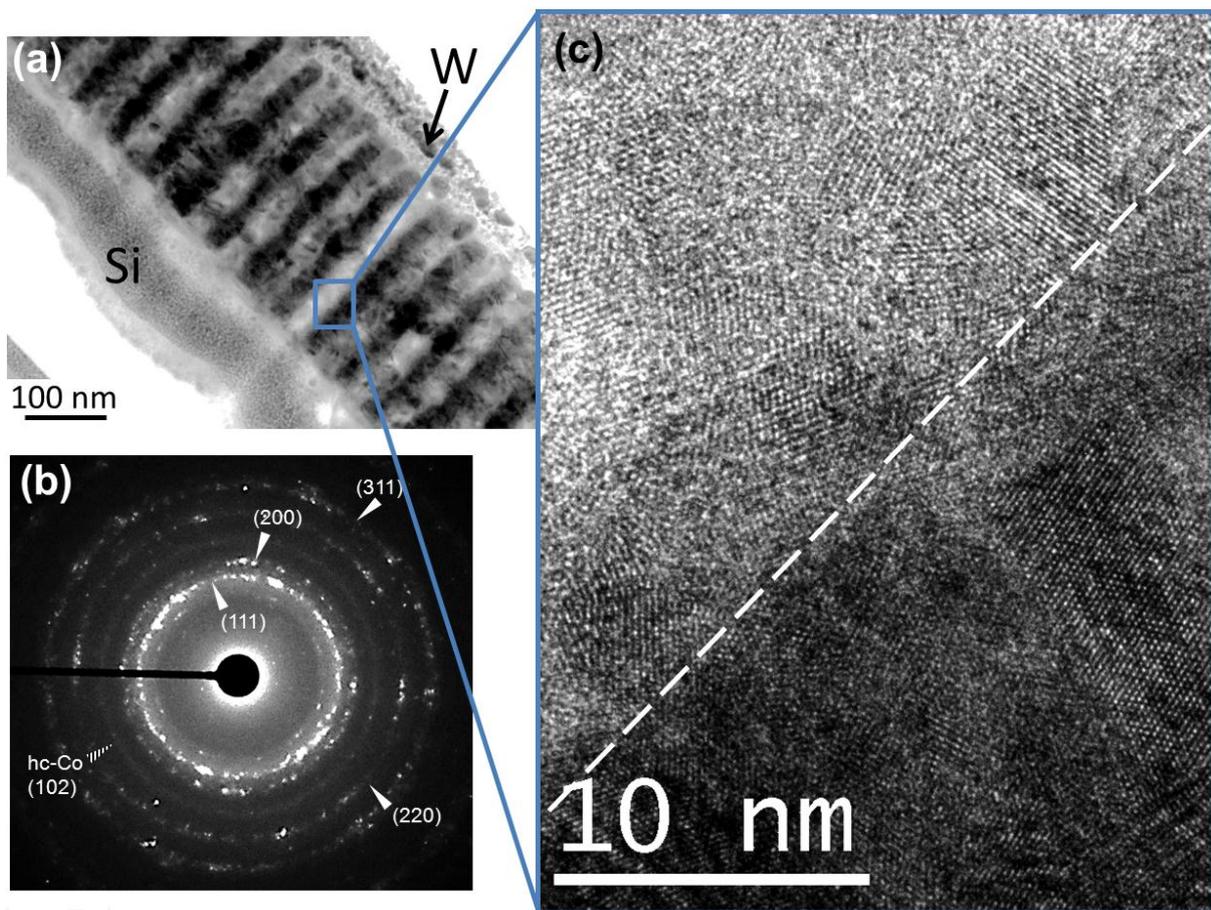


Figure V-17 : Images de MET d'un nanofil multicouche Cu/Co : a) image en champ clair, b) cliché de diffraction correspondant montrant des anneaux de Debye-Scherrer caractéristiques d'une structure polycristalline avec des grains nanométriques et c) image haute résolution d'une interface Cu/Co.

Des images MET en mode balayage avec un détecteur annulaire champ sombre à grand angle (STEM-HAADF : Scanning Transmission Electron Microscopy-High Angle Annular Dark Field) ont également été réalisées ainsi que des analyses EDS. La Figure V-18.a représente une image en STEM-HAADF du nanofil présentant un fort contraste entre les couches successives. Dans ce mode d'imagerie, l'élément le plus lourd apparaît en contraste

le plus clair. Néanmoins, ce mode de détection est très sensible en épaisseur. Ainsi si la technique de préparation par FIB induit une différence d'épaisseur entre les couches de cuivre et de cobalt, le contraste peut être modifié. C'est le cas ici, comme le montre la Figure V-15. En comparant l'image (Figure V-18.a) à la cartographie EDS correspondante (Figure V-18.b) les couches de cobalt apparaissent plus brillantes que celles de cuivre. Des porosités sont également observées. Celles-ci peuvent être présentes au sein des couches et provenir de la synthèse par électrodépôt. Néanmoins, on ne peut pas écarter l'hypothèse de la création de porosités durant l'amincissement de la lame mince. En effet, les porosités observées ne sont présentes qu'au sein des couches de cuivre, couches qui subissent une ablation préférentielle par FIB. Celles-ci pourraient provenir d'un effet de canalisation sur des grains orientés dans une certaine direction. L'ajustement des spectres EDS obtenus au sein de chaque couche a permis d'en déterminer les concentrations respectives. Les couches de Cu contiennent moins de 2% de Co et les couches de Co sont composées de $85\pm 5\%$ de cobalt. Cette proportion de Co mesurée au sein des couches de Co est supérieure à celle issue de la loi de Vegard estimée à 75%. Il est important de noter qu'aucune trace d'oxydation n'a été mise en évidence sur les spectres EDS.

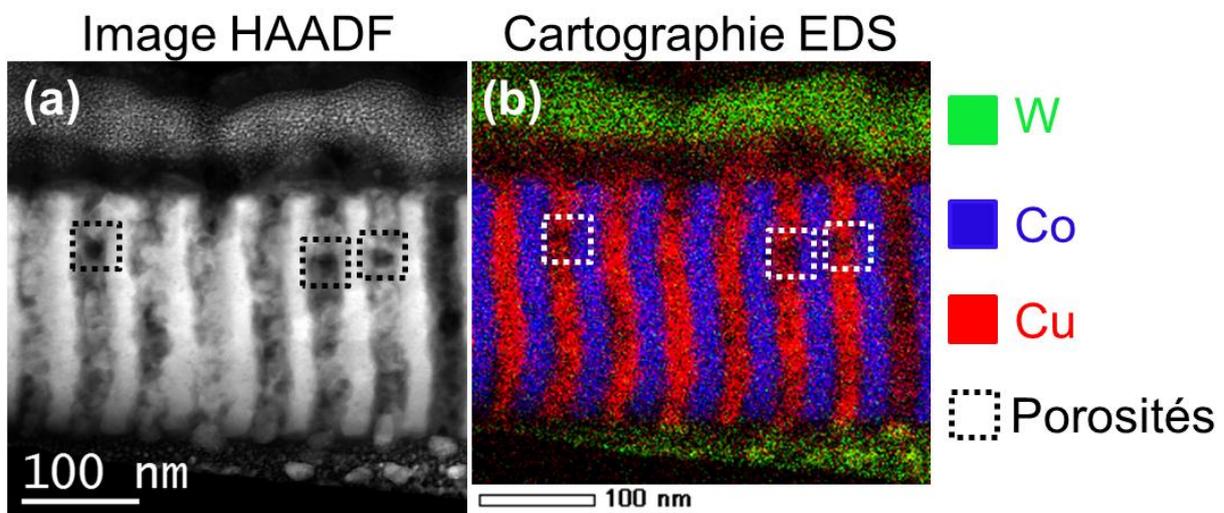


Figure V-18 : (a) Image TEM-HAADF d'un nanofil multicouches Cu/Co
(b) Cartographie EDS de la même zone et spectres EDS de chaque couche.

La codéposition de cuivre au sein des couches de cobalt était attendue pour une élaboration par électrodépôt. En effet, comme cela a été expliqué auparavant, le dépôt d'un élément est toujours accompagné par le dépôt d'un élément plus noble que celui-ci. Dans notre cas, durant le dépôt de cobalt, du cuivre est également déposé.

Des cartographies EDS avec un bon taux de comptage ont été réalisées au niveau des interfaces Cu/Co afin de sonder leur qualité. La Figure V-19.a représente une cartographie. Les couches sont bien définies et un profil d'intensité EDS, à travers les couches, a pu être extrait de celle-ci (Figure V-19.b). Les interfaces sont de bonne qualité (leur extension est inférieure à 10 nm) compte tenu du fait que le signal EDS provient de toute l'épaisseur de la lame mince, ce qui indique par ailleurs que la rugosité est faible. Les épaisseurs des couches de cobalt et de cuivre s'avèrent être de dimensions égales à une valeur proche des 20 nm attendue.

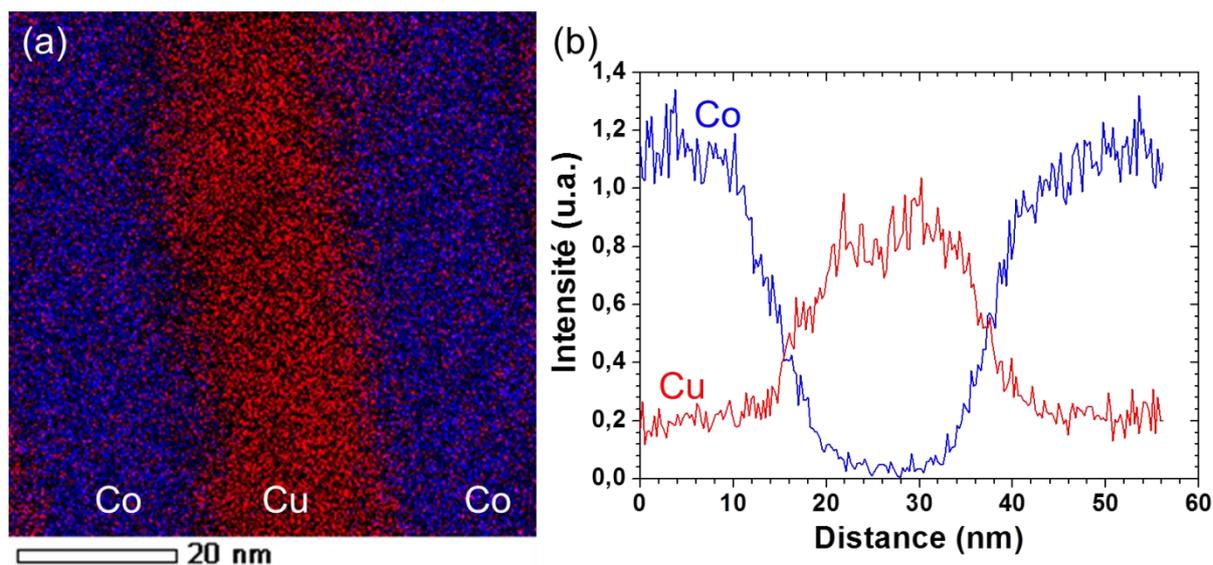


Figure V-19 : (a) Cartographie EDS réalisée aux interfaces d'un empilement multicouche Cu/Co.
(b) Profil d'intensité EDS réalisé au travers de l'empilement Cu/Co.

Les mêmes analyses ont été réalisées sur un nanofil recuit à 450°C pendant 1h (Figure V-20). Aucun changement n'est visible par rapport à la structure du nanofil avant recuit. Néanmoins, lorsque l'on mesure les compositions des couches, une purification est mise en évidence. En effet, la couche de Co est purifiée à hauteur de $92\pm 5\%$. L'amélioration de la rugosité d'interface ne peut être clairement établie à l'aide de cette technique. C'est donc dans l'optique d'obtenir l'évolution des compositions et des interfaces que des analyses ont été réalisées par sonde atomique tomographique.

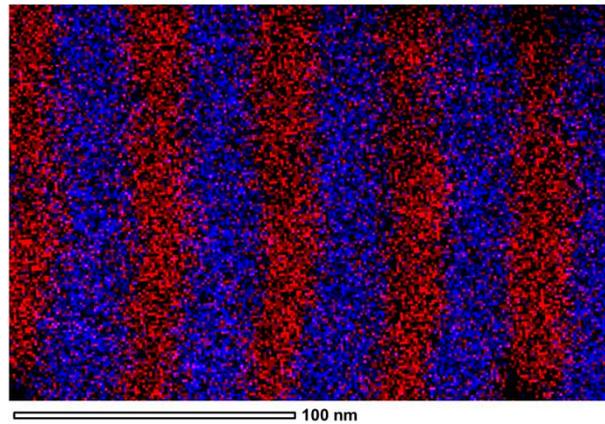


Figure V-20 : Cartographie EDS réalisée sur un nanofil Cu/Co recuit à 450°C pendant 1h.

III.2.c. Sonde atomique tomographique LAWATAP

L'observation d'un nanofil en microscopie électronique à transmission ayant permis une caractérisation fine de l'échantillon. Les interfaces et les compositions ont ensuite été caractérisées à l'échelle nanométrique par sonde atomique tomographique. Les nanofils analysés ont été préparés à l'aide de la technique détaillée dans le chapitre II.

Le spectre de masse extrait d'une analyse d'un nanofil multicouches Cu/Co est représenté sur la Figure V-21. Ce spectre est de bonne qualité car il est composé exclusivement des éléments Cu, Co et CuH_2 et aucune trace d'oxyde ne peut être observée.

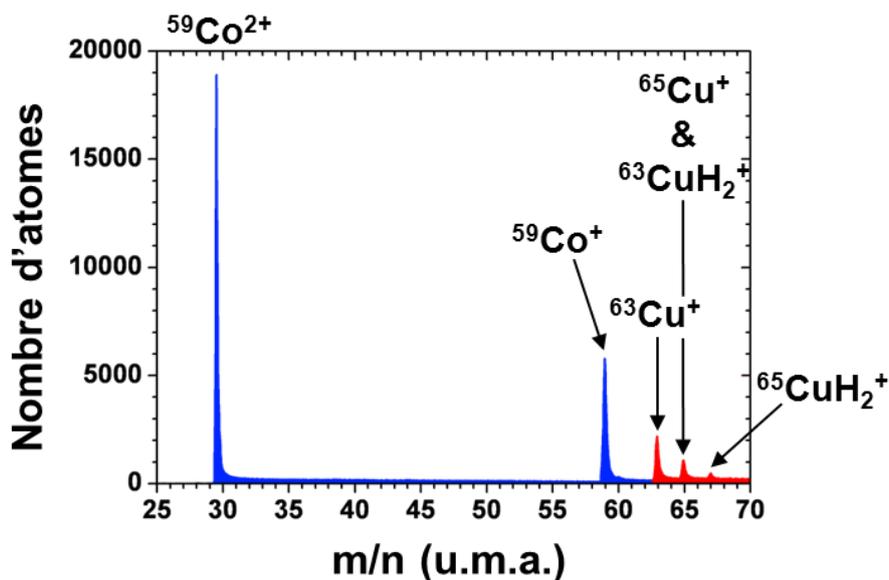


Figure V-21 : Spectre de masse d'une analyse par sonde atomique tomographique d'un nanofil multicouches Cu/Co.

Sur le nombre d'analyses réalisées sur un nanofil, peu d'entre elles ont permis de reconstruire un volume comportant plusieurs couches successives. Dans la majorité des cas, les analyses se sont soldées par une rupture anticipée de la pointe au niveau d'une interface entre les couches constitutives du nanofil. Une analyse a permis néanmoins d'obtenir le profil représenté sur la Figure V-22. Ce profil montre l'interface entre une couche de cobalt et une couche de cuivre. La composition de la couche de cobalt est : Co-88±3% et Cu-12±3%. Celle de la couche de cuivre est : Cu-98±2% et Co-2±2%. Ces compositions sont en accord avec celles mesurées par EDS. Aucun précipité de cuivre n'est observé au sein de la couche de cobalt. Cependant l'interface entre les deux couches est très abrupte. C'est pourquoi il est nécessaire de vérifier si l'évaporation des atomes au niveau de l'interface s'est effectuée sans problème particulier. Pour cela, il faut examiner si le flux d'atomes n'a subi aucune variation importante au niveau de l'interface. La Figure V-23 représente donc la courbe de flux d'atomes en fonction de la profondeur. Sur cette courbe on peut observer une forte augmentation de la quantité d'atomes détectés au niveau de l'interface. Cette forte variation indique que l'interface n'est pas quantifiable car un grand nombre d'atomes ont été détectés de manière simultanée, ne permettant pas d'obtenir une reconstruction correcte.

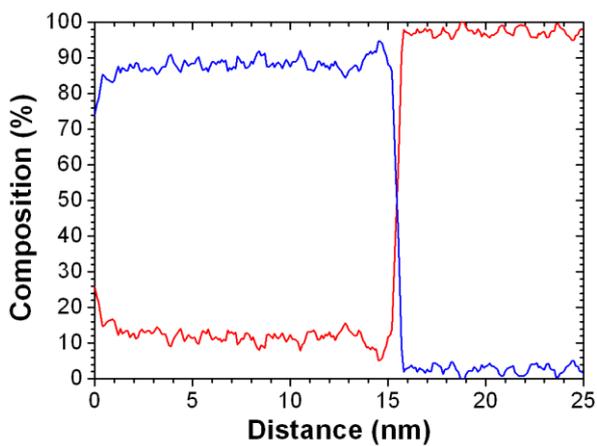


Figure V-22 : Profil de concentration réalisé le long de l'analyse par sonde atomique tomographique d'un nanofil multicouches Cu/Co avant recuit.

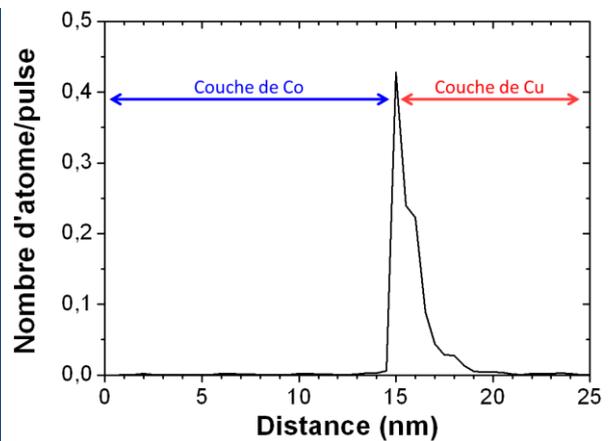


Figure V-23 : Courbe représentant la variation du flux d'atomes en fonction de la profondeur.

Les mêmes analyses ont été réalisées sur un nanofil recuit à 450°C pendant 1h. Des résultats similaires ont été obtenus avec les mêmes problèmes au niveau des interfaces. Cependant les compositions des couches ont pu être extraites des analyses. La couche de cobalt s'est purifiée à hauteur de 95±3% et celle de cuivre à hauteur de 99±1%. Ces compositions sont de nouveau en accord avec les mesures EDS.

Ces analyses par sonde atomique tomographique ont permis de confirmer de manière précise les compositions obtenues par EDS. Elles ont aussi permis d'observer comment les impuretés de cuivre sont réparties au sein des couches de cobalt. De plus, des problèmes d'évaporation au niveau des interfaces ont été observés. Ces problèmes peuvent provenir de la forme cylindrique des nanofils.

III.3. Caractérisation magnétique et magnétorésistive des nanofils multicouches Cu/Co

III.3.a. Cycles d'hystérésis

Les courbes d'aimantation réalisées sous un champ magnétique externe appliqué parallèlement et perpendiculairement aux plans des couches sur des nanofils multicouches Cu/Co avant recuit sont représentées sur la Figure V-24.a. Ces courbes sont caractéristiques d'un comportement ferromagnétique avec une anisotropie de forme. En effet, l'alignement des moments des couches de Co est plus facile lorsque le champ est appliqué parallèlement aux plans des couches. Les courbes d'aimantation réalisées sur les nanofils recuits à 450°C pendant 1h gardent la même forme qu'avant recuit (Figure V-24.b).

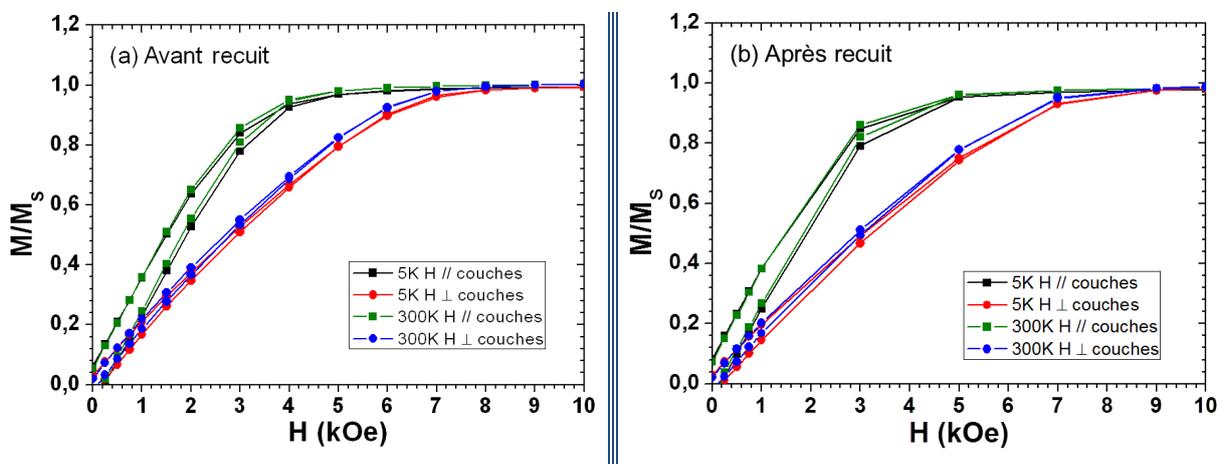


Figure V-24 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué des nanofils Cu/Co (a) avant recuit et (b) après recuit.

Ces courbes montrent que la saturation magnétique est plus rapidement atteinte lorsque le champ magnétique est appliqué dans le plan des couches que lorsque le champ est appliqué selon l'axe des nanofils. Il apparaît ainsi que l'anisotropie n'est pas selon l'axe des nanofils. Lorsque l'on réalise ce type de mesures sur des nanofils dont le rapport d'aspect est très grand, on peut s'attendre à ce que les moments des couches de Co s'orientent plus aisément le long de l'axe du fil soit, ici, perpendiculairement aux plans des couches. Dans le

cas présent, compte tenu de l'épaisseur des couches (20 nm) et du diamètre des nanofils (250 nm), la nanostructure n'est pas favorable à l'existence d'une anisotropie axiale, qui serait observée pour des nanofils de diamètre inférieur à 20 nm. Ceci peut expliquer pourquoi l'axe de facile aimantation des moments magnétiques se trouve plutôt dans le plan des couches. Il est néanmoins nécessaire de vérifier si l'anisotropie observée est uniquement due à la structure en couches.

Pour cela, nous avons tracé la différence entre les champs magnétiques appliqués perpendiculairement (H_{perp}) et parallèlement (H_{para}) aux couches. Dans l'hypothèse où l'anisotropie est dans le plan des couches, l'application d'un champ magnétique perpendiculairement au plan des couches correspond à un champ effectif $H_{eff} = H_{perp} - M$ puisque le champ démagnétisant vaut $-M$. D'autre part, l'application d'un champ parallèle au plan des couches donne un champ effectif H_{eff} égal au champ appliqué : $H_{eff} = H_{para}$. Par conséquent, la différence entre les champs H_{perp} et H_{para} doit être égale à l'aimantation M : $H_{perp} - H_{para} = M$. La variation de la différence $H_{perp} - H_{para}$ en fonction de l'aimantation réduite M/M_S est tracée sur la Figure V-25. Si l'anisotropie est dans le plan des couches, l'extrapolation de la droite obtenue dans le cas où $M/M_S = 1$ doit donner $H_{perp} - H_{para} = M_S$. La valeur obtenue sur la courbe est $H_{perp} - H_{para} = 2,85 \cdot 10^5$ A/m. Cette valeur peut être comparée à la valeur théorique que l'on devrait obtenir pour des couches de Co entièrement saturées magnétiquement.

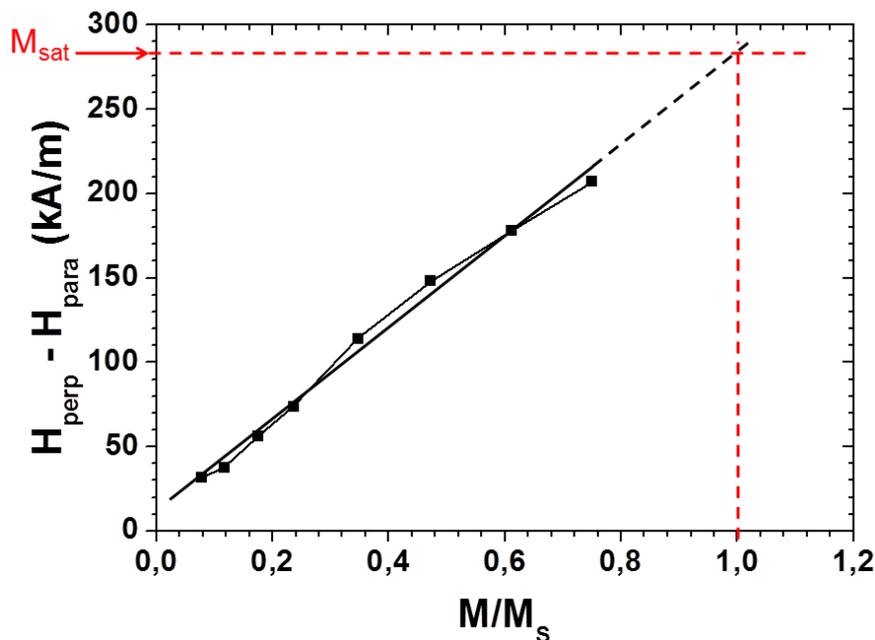


Figure V-25 : Courbe représentant l'aimantation des nanofils multicouches Cu/Co en fonction du champ effectif correspondant à la configuration où le champ est appliqué parallèlement au plan des couches.

L'aimantation à saturation du Co-cfc étant égale à 5.10^6 A/m, si l'on considère que seule la moitié du volume est composé de cobalt, et que les couches magnétiques sont composées de 85% de Co, on obtient $M_S = 4,4.10^5$ A/m. Cette valeur étant plus élevée que la valeur obtenue pour $H_{perp} - H_{para}$, il apparaît ainsi que l'anisotropie n'est pas complètement dans le plan des couches. Elle semble donc être intermédiaire entre le plan des couches et l'axe du nanofil. Ceci suggère que l'anisotropie due à la forme du nanofil a une influence sur le comportement magnétique : il y a compétition entre les deux anisotropies de forme induites par la forme du nanofil et celle des couches nanométriques. Cependant, l'anisotropie résultante est plutôt planaire.

La Figure V-26 représente la superposition des courbes M/M_S avant et après recuit à 5 K. Cette superposition permet de montrer que la courbe après recuit en configuration perpendiculaire aux plans des couches s'est décalée vers les champs plus élevés. Cela montre que les moments des atomes de Co ont plus de difficultés à s'orienter perpendiculairement aux plans des couches qu'avant recuit. Ainsi, on peut conclure que le recuit renforce l'anisotropie planaire des nanofils. Ce renforcement provient vraisemblablement de la purification des couches observées en SAT mais aussi de la diminution de l'interdiffusion aux interfaces.

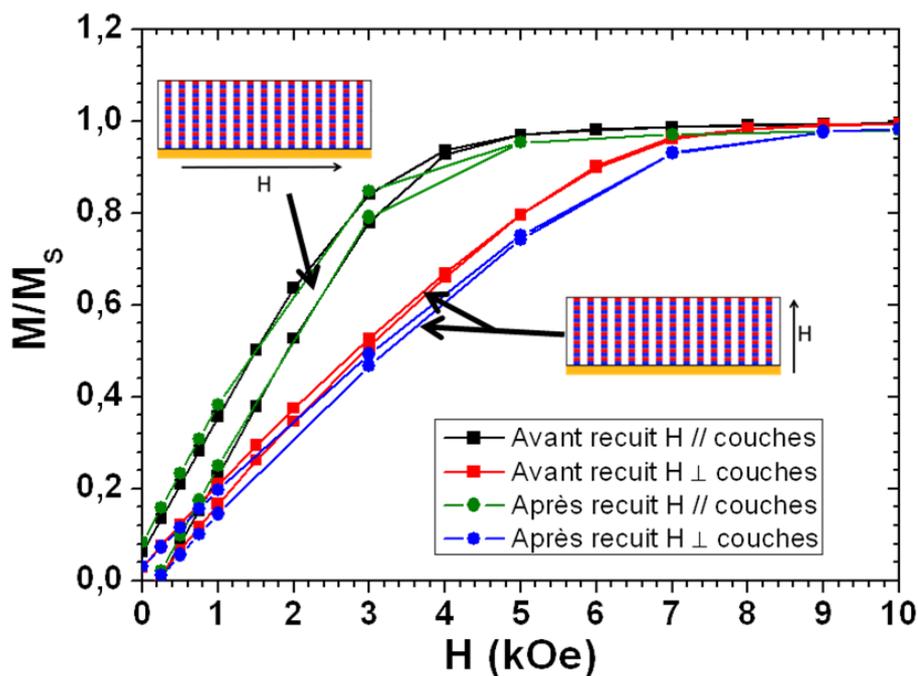


Figure V-26 : Courbes d'aimantation normalisées M/M_S en fonction du champ appliqué réalisées sur les nanofils Cu/Co avant et après recuit à 5 K.

III.3.b. Mesures de Magnétorésistance

Les courbes de magnétorésistance représentées sur la Figure V-27 réalisées sur les nanofils multicouches Cu/Co ont été mesurées avec un champ appliqué dans le plan des couches, comme représenté sur le schéma. Cette configuration est celle qui induit la magnétorésistance la plus élevée. Avant recuit, les courbes réalisées à 5 et 300 K ne présentent pas de saturation. La magnétorésistance à 300 et 5 K s'élève respectivement à 3 et 5% pour un champ appliqué de 4 kOe. Après recuit, on constate que la forme des courbes a évolué : une saturation est atteinte à partir de 4 kOe. A 300 K la magnétorésistance atteint une valeur de 3,2% et à 5 K une valeur d'environ 7%. On observe donc une amélioration de l'amplitude de l'effet de magnétorésistance ainsi qu'une saturation après recuit à 450°C pendant 1h. Cette nette amélioration est due à la purification des couches et à la réduction de l'interdiffusion aux interfaces observées par SAT.

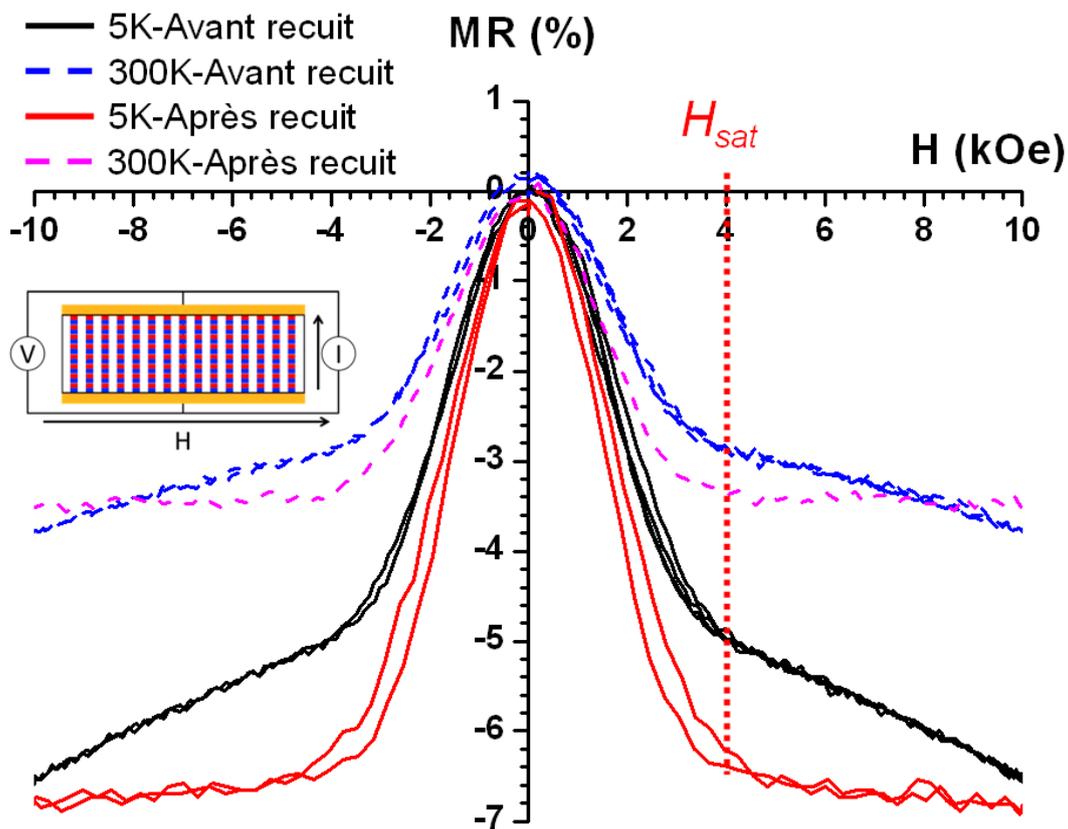


Figure V-27 : Courbes de magnétorésistance géante réalisées sur les nanofils multicouches Cu/Co en configuration champ parallèle aux plans des couches avec un courant appliqué le long des fils.

Ces valeurs de magnétorésistance sont proches de celles obtenues à température ambiante par Piraux *et al.* [Piraux 96], qui atteignent 3 et 4,9% respectivement pour des nanofils $\text{Co}_{(8 \text{ nm})}/\text{Cu}_{(80 \text{ nm})}$ et $\text{Co}_{(80 \text{ nm})}/\text{Cu}_{(8 \text{ nm})}$. Ces valeurs restent, néanmoins, faibles devant

les 75% obtenus à température ambiante par Song *et al.* [Song 11] sur des nanofils $\text{Co}_{(50 \text{ nm})}/\text{Cu}_{(5 \text{ nm})}$. Dans notre cas, la dimension des couches réalisées pourrait être réduite afin d'augmenter l'anisotropie de forme planaire et ainsi augmenter l'intensité de la magnétorésistance géante. On peut espérer atteindre rapidement les valeurs obtenues par Liu *et al.* [Liu 95] qui atteignent 15 et 10% sur des nanofils $\text{Co}_{(5 \text{ nm})}/\text{Cu}_{(8 \text{ nm})}$, respectivement à 5 et 300 K. De plus, l'amplitude de la magnétorésistance n'est pas le seul paramètre important pour les applications de type capteur de champ magnétique. En effet, la sensibilité, c'est-à-dire la facilité de détecter un faible champ par une forte variation de résistance, est aussi un paramètre important. Ce paramètre correspond sur les courbes de magnétorésistance au champ de saturation H_{sat} qui doit être le plus faible possible. De plus, l'apport de membranes de meilleure qualité réalisées au sein du laboratoire et entièrement paramétrables serait un plus afin de parvenir à des valeurs importantes de magnétorésistance.

Conclusion sur les nanofils multicouches Cu/Co

L'étude de la nanostructure de nanofils multicouches $\text{Cu}_{(20 \text{ nm})}/\text{Co}_{(20 \text{ nm})}$ élaborées par électrodépôt a été réalisée à l'aide de différentes techniques complémentaires. Dans un premier temps, la diffraction des rayons X a été utilisée afin de déterminer les phases présentes au sein des nanofils. La microscopie électronique en transmission a été utilisée afin d'observer l'empilement multicouche à une échelle plus fine, mais aussi dans le but d'obtenir des compositions EDS des différentes couches. Enfin, des analyses par sonde atomique tomographique ont été réalisées dans le but d'obtenir des compositions précises des couches mais aussi de quantifier la qualité des interfaces. Pour finir, l'influence d'un recuit d'une heure à 450°C , a été étudié.

Au vu de cette étude, les nanofils sont constitués d'un empilement de multicouches de structures cubiques à faces centrées. Ils sont polycristallins avec une taille de grain nanométrique. Après un recuit, les couches se sont purifiées. Celles de cobalt se purifient de 88 à 95% et celles de cuivre de 98 à 99%. Aucune trace d'oxygène n'est présente avant et après recuit. La qualité des interfaces n'a pu être quantifiée compte tenu des difficultés liées à la reconstruction des volumes analysés en sonde atomique tomographique.

Les mesures magnétiques montrent un signal ferromagnétique avec une anisotropie dans le plan des couches constitutives des nanofils. Cependant, cette anisotropie semble être en compétition avec l'anisotropie de forme des fils qui elle est dans l'axe perpendiculaire au plan des couches. Le recuit renforce cette anisotropie planaire. Ceci est dû à une purification des couches et/ou une amélioration des interfaces des couches. Les mesures de magnétorésistance montrent une magnétorésistance géante qui ne sature pas avant recuit avec des valeurs de 3 et 5%, respectivement mesurées à 300 et 5 K, pour un champ appliqué de 4 kOe. Après recuit, les courbes ont atteint une saturation à partir de 4 kOe. A 300 K la magnétorésistance atteint une valeur de 3,2% et à 5 K une valeur d'environ 7%. On observe donc une amélioration de l'amplitude de la magnétorésistance ainsi qu'une saturation après recuit à 450°C pendant 1h. Cette nette amélioration est due à la purification des couches et à la réduction de l'interdiffusion aux interfaces observées par SAT.



Bibliographie du chapitre V

- [AlMawlawi 91] D. AlMawlawi, N. Coombs & M. Moskovits. *Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size*. J. Appl. Phys., vol. 70, no. 8, pages 4421–4425, 1991.
- [Berkowitz 92] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carrey, A.P. Young & S. Shang. *Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys*. Phys. Rev. Lett., vol. 68, pages 3745–3748, 1992.
- [Blythe 96] H. J. Blythe & V. M. Fedosyuk. *Thermoremanence and zero-field-cooled susceptibility measurements of electrodeposited granular CuCo alloys*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 155, no. 1-3, pages 352–354, 1996.
- [Blythe 00] H. J. Blythe, V. M. Fedosyuk, O. I. Kasyutich & W. Schwarzacher. *SQUID studies of Co-Cu heterogeneous alloy nanowires*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 208, no. 3, pages 251–254, 2000.
- [Bran 12] J. Bran. *Magnetoresistive nanowires*. Materials Today, vol. 15, no. 7–8, page 351, 2012.
- [Fedosyuk 99] V.M Fedosyuk, O.I Kasyutich & W Schwarzacher. *Granular AgCo and AgCuCo nanowires*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 198–199, pages 246–247, 1999.
- [Foss 92] Colby A. Foss, Michael J. Tierney & Charles R. Martin. *Template synthesis of infrared-transparent metal microcylinders: comparison of optical properties with the predictions of effective medium theory*. J. Phys. Chem., vol. 96, no. 22, pages 9001–9007, 1992.
- [Keller 53] F. Keller, M. S. Hunter & D. L. Robinson. *Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum*. J. Electrochem. Soc., vol. 100, no. 9, pages 411–419, 1953.
- [Liu 95] K. Liu, K. Nagodawithana, P. C. Searson & C. L. Chien. *Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires*. Phys. Rev. B, vol. 51, no. 11, page 7381, 1995.

- [López Antón 02] R. López Antón, M. L. Fdez-Gubieda, A. García-Arribas, J. Herreros & M. Insausti. *Preparation and characterisation of Cu-Co heterogeneous alloys by potentiostatic electrodeposition*. Mater. Sci. Eng., A, vol. 335, no. 1-2, pages 94–100, 2002.
- [Mallet 04] J. Mallet. *Electrodeposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage $Co_xPt_{(1-x)}$* . Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2004.
- [Masuda 95] H. Masuda & K. Fukuda. *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina*. Science, vol. 268, no. 5216, pages 1466–1468, 1995.
- [Masuda 98] H. Masuda, M. Yotsuya & M. Ishida. *Spatially selective metal deposition into a hole-array structure of anodic porous alumina using a microelectrode*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 37, no. 9A/B, pages L1090–L1092, 1998.
- [Miyazaki 99] K. Miyazaki, S. Kainuma, K. Hisatake, T. Watanabe & N. Fukumuro. *Giant magnetoresistance in Co-Cu granular alloy films and nanowires prepared by pulsed-electrodeposition*. Electrochim. Acta, vol. 44, no. 21-22, pages 3713–3719, 1999.
- [Ohgai 08] T. Ohgai, K. Hjort, R. Spohr & R. Neumann. *Electrodeposition of cobalt based ferro-magnetic metal nanowires in polycarbonate films with cylindrical nanochannels fabricated by heavy-ion-track etching*. J. Appl. Electrochem., vol. 38, no. 5, pages 713–719, 2008.
- [Pattanaik 02] G.R. Pattanaik, , D.K. Pandya & S.C. Kashyap. *Preparation of Cu-Co alloy thin films on n-Si by galvanostatic DC electrodeposition*. J. Electrochem. Soc., vol. 149, no. 7, pages C363–C369, 2002.
- [Piriaux 96] L. Piriaux, S. Dubois, C. Marchal, J. M. Beuken, L. Filipozzi, J. F. Despres, K. Ounadjela & A. Fert. *Perpendicular magnetoresistance in Co/Cu multilayered nanowires*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 156, no. 1-3, pages 317–320, 1996.
- [Schönenberger 97] C. Schönenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk & U. Staufer. *Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: Electrochemistry and morphology*. J. Phys. Chem. B, vol. 101, no. 28, pages 5497–5505, 1997.

- [Schwarzacher 99] W. Schwarzacher, O. I. Kasyutich, P. R. Evans, M. G. Darbyshire, Ge Yi, V. M. Fedosyuk, F. Rousseaux, E. Cambril & D. Decanini. *Metal nanostructures prepared by template electrodeposition*. J. Magn. Mater., vol. 198-199, pages 185–190, 1999.
- [Song 11] Z. Song, Y. Xie, S. Yao, H. Wang, W. Zhang & Z. Tang. *Microstructure and magnetic properties of electrodeposited Co/Cu multilayer nanowire arrays*. Materials Letters, vol. 65, no. 11, pages 1562–1564, 2011.
- [Wade 05] T. L. Wade & J.-E. Wegrowe. *Template synthesis of nanomaterials*. The European Physical Journal - Applied Physics, vol. 29, no. 1, pages 3–22, 2005.
- [Xiao 92] J.Q. Xiao, J.S. Jiang & C. L. Chien. *Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems*. Phys. Rev. Lett., vol. 68, no. 25, pages 3749–3752, 1992.
- [Xue 05] Shouhong Xue, Chuanbao Cao, Fengqiu Ji, Yajie Xu, Dazhi Wang & Hesun Zhu. *Highly uniform Cu₉₀Co₁₀ alloy nanorod arrays: Fabrication and characterization*. Materials Letters, vol. 59, no. 24–25, pages 3173–3176, October 2005.
- [Yanagishita 06] T. Yanagishita, K. Nishio & M. Masuda. *Polymer through-hole membranes with high aspect ratios from anodic porous alumina templates*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 45, no. 42, pages L1133–L1135, 2006.
- [Yanga 00] G. Y. Yanga, Jing Zhu, W. D. Wang, Z. Zhang & F. W. Zhu. *Precipitation of nanoscale Co particles in a granular Cu-Co alloy with giant magnetoresistance*. Mater. Res. Bull., vol. 35, no. 6, pages 875–885, 2000.
- [Yasui 05] K. Yasui, K. Nishio & H. Masuda. *Fabrication of nanocomposites by filling nanoholes in highly ordered anodic porous alumina by vacuum deposition of metal*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 44, no. 37, pages L1181–L1183, 2005.
- [Yokoo 99] A. Yokoo, M. Nakao, H. Yoshikawa, H. Masuda & T. Tamamura. *63-nm-pitch pit pattern fabricated on polycarbonate surface by direct nanoprinting*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 38, no. 12B, pages 7268–7271, 1999.
- [Yu 96] R.H. Yu, X.X. Zhang, J. Tejada, M. Knobel, P. Tiberto, P. Allia & F. Vinai. *Giant magnetoresistance in magnetic granular Co₁₅Cu₈₅ alloys annealed by direct-*

current Joule heating. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 164, no. 1–2, pages 99–104, 1996.

Conclusion générale & perspectives

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et magnéto-résistives de nanostructures Cu-Co. Dans un premier temps, nous avons porté notre attention sur un alliage granulaire magnéto-résistif $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ réalisé par deux techniques d'élaboration différentes : le broyage mécanique et l'électrodépôt. Le broyage mécanique a mené à l'obtention d'un matériau sous forme de poudre et l'électrodépôt a permis de réaliser un matériau sous forme de couche mince et de nanofils. Dans un deuxième temps, notre attention s'est portée sur une structure multicouches constituée d'un empilement de couches Cu/Co. L'ensemble des matériaux élaborés a fait l'objet d'une étude systématique dans laquelle leurs propriétés structurales, magnétiques et magnéto-résistives ont été caractérisées.

L'étude réalisée sur les poudres $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ mécanobroyées a montré qu'après 20h de broyage sous atmosphère ambiante le matériau présente une structure hétérogène composée de particules d'oxyde de cobalt dispersées dans une matrice riche en cuivre contenant 16% de cobalt. Des nano-amas enrichis en cobalt ont été détectés en très faible quantité donnant un faible signal superparamagnétique. Cette structure a montré une magnéto-résistance, à 5 K, de -5% sous 5 T sans saturation. Un effet de magnéto-résistance positive (près de 1%) a également été observé à bas champ magnétique. La littérature montre que cet effet n'a jamais été observé par le passé dans des alliages similaires. Dans notre cas, son origine se trouve probablement dans la présence des nanoparticules d'oxydes de cobalt. Cependant, il serait intéressant de quantifier le rôle de la présence d'atome de fer au sein de ces oxydes car ceux-ci peuvent jouer un rôle sur l'effet positif de magnéto-résistance géante.

Après un recuit à 450°C pendant 1h, la séparation de phase de la matrice initialement sursaturée mène à la formation de nanoparticules de Co de diamètre inférieur à 5 nm. Les quelques amas riches en cobalt présents avant recuit ont vraisemblablement grossi formant des particules pures de Co de taille supérieure à 20 nm. La composition des particules d'oxydes de cobalt a été modifiée et l'on trouve un oxyde mixte de type CuCoO . Cette structure complexe présente une magnéto-résistance uniquement négative saturant à -11% sous 2 T. Ceci montre que le recuit a permis de former une structure granulaire qui, malgré la présence d'oxydes, permet d'atteindre une valeur élevée de magnéto-résistance.

L'étude réalisée sur une couche mince $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ électrodéposée a montré que l'échantillon après dépôt présente une structure granulaire composée de nanoparticules de Cu

et de nanoparticules riches en Co dispersées dans une matrice riche en cuivre. Les nanoparticules riches en Co ont une densité proche de celle observée dans les poudres recuites, cependant elles sont plus grosses et parfois interconnectées. Ceci a pour conséquence de dégrader les propriétés magnétorésistives. En effet, les mesures de magnétorésistance à 5 K montrent une courbe ne saturant pas, atteignant une valeur de -5% sous 5 T. Cette valeur assez faible et l'absence de saturation peuvent être expliquées par la présence d'une phase riche en cuivre contenant entre 10 et 30% de cobalt. Après recuit à 500°C pendant 1h, les nanoparticules de cobalt ont grossi. Elles ne sont plus monodomaines, ce qui conduit à une diminution de l'effet de magnétorésistance géante. On en conclut donc que la couche brute de dépôt présente déjà la structure granulaire présentant un effet de magnétorésistance et que le recuit réalisé ici entraîne une dégradation de ces propriétés. Nous pensons néanmoins que le changement des paramètres de dépôt, notamment l'augmentation de la vitesse de dépôt pour limiter la diffusion de surface durant l'élaboration de la couche, pourrait permettre d'obtenir une structure proche d'une solution solide. Ceci permettrait de mieux contrôler la croissance de la structure granulaire par recuit et d'optimiser ainsi les propriétés de magnétorésistance.

L'élaboration de nanofils d'alliage $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ a mené à des nanofils de structure hétérogène. En effet, les fils sont constitués de nano-amas riches en Co ayant des dimensions variant entre 2 et 10 nm. La densité de ces nano-amas riches en Co est faible. Des particules d'oxydes mixte CuCoO_2 sont aussi présentes et sont dues à un mauvais renouvellement de la solution au fond des pores de la membrane de dépôt, ce qui entraîne une augmentation locale du pH favorable à la formation d'oxydes. Ces deux types de particules sont dispersées au sein d'une phase riche en cuivre. De plus, la présence de grosses particules de cobalt présentant un signal ferromagnétique a été mise en évidence par les mesures magnétiques. La courbe de magnétorésistance réalisée sur ces nanofils ne montre aucune saturation avec une valeur faible de magnétorésistance proche de 1,2% à 5 K. Cette faible valeur provient de la présence d'amas ferromagnétiques de diamètre supérieur à 20 nm ainsi que de la faible densité de nano-amas riches en cobalt. Ces deux facteurs ont pour conséquence de réduire l'effet de magnétorésistance.

Lorsque l'on confronte les différents échantillons d'alliage granulaires $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ réalisés par mécanobroyage et par électrodépôt (couche mince et nanofils), on compare des structures différentes. On peut dire que la valeur la plus élevée de magnétorésistance géante est obtenue pour une structure granulaire composée de nanoparticules de diamètre inférieur à 5 nm, de densité numérique de $1,4 \cdot 10^{18}$ particules/cm³, dispersés dans une matrice de cuivre

purifiée. La diminution de la densité des nanoparticules ainsi que la présence de particules ferromagnétiques entraînent une réduction de la magnétorésistance, ce qui est le cas pour les nanofils. De plus, la concentration d'éléments magnétiques au sein de la matrice de cuivre joue également un rôle sur la magnétorésistance. En effet, l'augmentation de cette concentration entraîne une diminution de la valeur de la magnétorésistance et une absence de saturation, comme le montre l'étude sur les couches minces.

Enfin, l'étude réalisée sur les nanofils multicouches $\text{Cu}_{(20\text{ nm})}/\text{Co}_{(20\text{ nm})}$ a montré que le cuivre et le cobalt forment des couches polycristallines, de structure cubique à faces centrées (cfc) avec une taille de grain nanométrique. Les couches de cobalt contiennent 12% de cuivre et les couches de cuivre contiennent 2% de Co. Après un recuit pendant 1h à 450°C, les couches se sont purifiées. Les couches de cobalt ne contiennent plus que 5% de cuivre et les couches de cuivre sont pures. Les courbes de magnétorésistance obtenues à 5 et 300 K ne saturent pas avant recuit. Après recuit, les courbes présentent une saturation à 4 kOe pour une valeur de magnétorésistance de -7% à une température de 5 K. Ainsi, on peut conclure que cette amélioration de la saturation provient de la purification des couches. La rugosité des interfaces entre les couches a pu être réduite après recuit mais un tel effet n'a pu être clairement observé.

La littérature sur les matériaux magnétorésistifs est abondante mais peu d'études ont été consacrées à l'analyse de ces matériaux jusqu'à l'échelle nanométrique. L'effet de magnétorésistance géante provenant de la nanostructuration des matériaux, une analyse à cette échelle est aujourd'hui indispensable à la caractérisation de leurs propriétés magnétiques et magnétorésistives. Les protocoles de préparation d'échantillons mis en place durant cette thèse, en permettant d'analyser des nanomatériaux Cu-Co à l'échelle nanométrique, ont permis, en particulier, de conclure sur l'existence ou non d'une solution solide et de comprendre l'origine d'une magnétorésistance positive.

Aucune solution solide au sens strict n'a pu être obtenue : les matériaux sont toujours constitués d'une phase riche en cuivre et sursaturée en cobalt dans laquelle sont dispersées des nanoparticules de cobalt et, dans certains cas, des nanoparticules d'oxydes. Un effet de magnétorésistance positive n'est observé qu'en présence d'oxydes de cobalt, suggérant que ce type d'oxyde est à l'origine de l'effet magnétorésistif positif.

Il serait par conséquent intéressant d'élaborer des échantillons Cu-Co en contrôlant leur oxydation et d'utiliser l'apport des techniques d'analyse nanostructurale (microscopie électronique en transmission et sonde atomique) pour déterminer précisément l'influence de l'oxydation sur la magnéto-résistance. Cet effet positif apparaît pour un faible champ magnétique appliqué. C'est pourquoi il pourrait être très intéressant pour de futures applications car il augmenterait significativement la sensibilité des dispositifs. Ainsi une étude complète contrôlant les caractéristiques de ces particules d'oxydes (taille, quantité et composition) pourrait être menée et corrélée aux mesures de magnéto-résistance.

Enfin, les protocoles d'analyse d'un unique nanofil développés durant cette thèse pourraient être optimisés et ainsi être utilisés pour de nombreux autres types de nanofils. Ces analyses pourraient alors être corrélées à des mesures de magnéto-résistance sur un unique nanofil. Ceci rendrait possible la caractérisation complète d'un unique nanofil et ainsi permettre son intégration dans de nouvelles technologies.

Liste de publications

- M. Jean, V. Nachbauer, **J. Bran**, J-M. Le Breton. *Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉ powder obtained by hydrothermal process*, Journal of Alloys and Compounds 496 (2010) 306-312.
- R. Lardé, **J. Bran**, M. Jean, J-M. LeBreton. *Nanoscale characterization of powder materials by atom probe tomography*, Powder Technology 208 (2011) 260-265.
- A. Hannour, R. Lardé, M. Jean, **J. Bran**, P. Pareige, J-M. Le Breton. *Atomic-scale investigation and magnetic properties of Cu₈₀Co₂₀ nanowires*, Journal of Applied Physics 110 (2011) 063921.
- **J. Bran**. *Magneto-resistive nanowires*, Materials Today 15, issue 7-8 (2012) 351.
- **J. Bran**, M. Jean, R. Lardé, J-M. Le Breton. *Atomic-scale characterization and magnetotransport properties of mechanically milled Cu₈₀Co₂₀ powder*, Journal of Physical Chemistry C, DOI: [10.1021/jp305954q](https://doi.org/10.1021/jp305954q).
- **J. Bran**, M. Jean, R. Lardé, X. Sauvage, J-M. Le Breton. *Elaboration and characterization of Cu/Co multilayered nanowires*, acceptée dans “Journal of the Korean Physical Society” lors du Congrès ICM 2012, Corée du Sud.
- E. Folcke, J-M. Le Breton, W. Lefebvre, **J. Bran**, R. Lardé, J. E. Shield. *Investigation of the magnetic properties of FeAu nanoclusters in a W matrix : evidence for exchange-bias phenomenon*, soumise à “Journal of Applied Physics”
- J-M. Le Breton, **J. Bran**, E. Folcke, M. Lucis, M. Jean, J. E. Shield. *Structural modifications in a Mn₅₄Al₄₃C₃ melt-spun alloy induced by mechanical milling and subsequent annealing investigated by Atom Probe Tomography*, en cours de rédaction.
- **J. Bran**, M. Jean, R. Lardé, X. Sauvage, A. Pautrat, J-M. Le Breton. *Elaboration and characterization of Cu₈₀Co₂₀ thin layer by electrodeposited technique*, en cours de rédaction.
- **J. Bran**, M. Jean, R. Lardé, X. Sauvage, A. Pautrat, J-M. Le Breton. *Atomic-scale characterization and magnetotransport properties of electrodeposited Cu/Co multilayered nanowires*, en cours de rédaction.

Résumé

Ce travail de thèse concerne l'étude de l'influence de la nanostructuration du système Cu-Co sur ses propriétés magnétiques et magnéto-résistives. Dans un premier temps, l'alliage granulaire $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ a été synthétisé sous différentes formes : poudres, couches minces et nanofils. Les poudres d'alliage ont été obtenues par broyage mécanique et les couches minces et nanofils par électrodépôt. Cela a permis d'étudier, d'une part, l'influence de la forme de l'échantillon et, d'autre part, l'influence de la technique d'élaboration sur la nanostructure et les propriétés magnétiques et magnéto-résistives des échantillons. Dans un second temps, des nanofils multicouches Cu/Co ont été réalisés par électrodépôt.

Des protocoles expérimentaux pour l'analyse à l'échelle nanométrique par microscopie électronique à transmission et par sonde atomique tomographique ont été mis en place. De telles analyses se sont avérées indispensables à la compréhension et à la corrélation complète des propriétés magnétiques et magnéto-résistives.

Contrairement aux nombreuses études publiées, qui ont souvent conclu à l'obtention de solutions solides sur la base de caractérisations microstructurales, les analyses à l'échelle nanométrique par sonde atomique tomographique et par microscopie électronique à transmission de nos alliages granulaires ont montré qu'aucune solution solide Cu-Co n'a pu être obtenue. De plus, un effet positif de magnéto-résistance sous faible champ magnétique appliqué a été observé, et corrélé à la présence d'oxydes.

Abstract

This thesis deals with the study of the influence of the nanostructuration of the Cu-Co system on its magnetic and magnetoresistive properties. As a first step, the granular $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ alloy was obtained as powders, thin films and nanowires. Powders were produced by mechanical milling. Thin films and nanowires were obtained by electrodeposition. This allowed investigating the influence of both the sample shape and the elaboration technique on the nanostructure and the magnetic and magnetoresistive properties of the samples. In a second step, multilayered Cu/Co nanowires have been prepared by electrodeposition.

Experimental protocols for nanoscale analyses by transmission electron microscopy and atom probe tomography were developed. Such analyses have proved essential to allow the understanding and full correlation of magnetic and magnetoresistive properties.

Contrary to many published results, which concluded to the formation of solid solutions on the basis of microstructural investigations, the analyses at the nanometric scale by tomographic atom probe and transmission electron microscopy of our granular alloys revealed that no Cu-Co solid solution have been obtained. In addition, the presence of a positive effect of the magnetoresistance under low applied magnetic field was observed, and correlated to the presence of oxides.