HAL
open science

Couches minces en Fe-N élaborées par implantation ionique : propriétés structurales et magnétiques

Louis-Charles Garnier

To cite this version:

Louis-Charles Garnier. Couches minces en Fe-N élaborées par implantation ionique : propriétés structurales et magnétiques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLV027 . tel-02179255

HAL Id: tel-02179255

https://theses.hal.science/tel-02179255

Submitted on 10 Jul 2019

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 PARIS-SACLAY

NNT : 2019SACLV027

Thèse de doctorat

UNIVERSITÉ DE VERSAILLES ST-QUENTIN-EN-YVELINES

université PARIS-SACLAY

Couches minces en Fe-N élaborées par implantation ionique : propriétés structurales et magnétiques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

École doctorale n° 575
Physique et ingénierie : électrons, photons, sciences du vivant (EOBE)
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Cachan, le 6 mai 2019, par

Louis-Charles Garnier

Composition du Jury :

Vincent Cros Directeur de recherche, CNRS (– UMPhy)	Président
Nora Dempsey Directrice de recherche, CNRS (– Institut Néel)	Rapporteuse
Matthieu Bailleul Chargé de recherche, CNRS (– IPCMS)	Rapporteur
Karine Dumesnil Chargée de recherche, CNRS (– IJL)	Examinatrice
Martino Trassinelli Chargé de recherche, CNRS (– INSP)	Examinateur
Victor H. Etgens Professeur, UVSQ (– SATIE)	Directeur de thèse
Massimiliano Marangolo Professeur, Sorbonne Université (– INSP)	Co-Directeur de thèse
Jean-Marc Dubus Chef de projet - Expert, Valeo	Invité

Couches minces en Fe-N élaborées par implantation ionique : propriétés structurales et magnétiques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

École doctorale n° 575
Physique et ingénierie : électrons, photons, sciences du vivant (EOBE)
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Cachan, le 6 mai 2019, par

Louis-Charles Garnier

NNT : 2019SACLV027

Composition du Jury :

Vincent Cros Directeur de recherche, CNRS (– UMPhy)	Président
Nora Dempsey Directrice de recherche, CNRS (– Institut Néel)	Rapporteuse
Matthieu Bailleul Chargé de recherche, CNRS (– IPCMS)	Rapporteur
Karine Dumesnil Chargée de recherche, CNRS (– IJL)	Examinatrice
Martino Trassinelli Chargé de recherche, CNRS (– INSP)	Examinateur
Victor H. Etgens Professeur, UVSQ (– SATIE)	Directeur de thèse
Massimiliano Marangolo Professeur, Sorbonne Université (– INSP)	Co-Directeur de thèse
Jean-Marc Dubus Chef de projet - Expert, Valeo	Invité

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes encadrants, Victor H. Etgens et Massimiliano Marangolo, qui m'ont accordé leur confiance pour effectuer ce travail de recherche. Grâce à leur expérience et leur bienveillance, ils ont su m'accompagner tout au long de ma thèse jusqu'à l'obtention du grade de docteur en physique.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration et à la caractérisation des échantillons étudiés, et à la valorisation des résultats obtenus. En particulier, un grand merci à Mahmoud Eddrief et Franck Fortuna pour leur précieuse aide à la fois scientifique et technique, et leurs conseils pertinents lors de la rédaction de ma thèse. Merci aussi à Diego Bisero et Samuele Fin, qui m'ont chaleureusement accueilli lors de mon séjour à l'université de Ferrare, en Italie.

Je remercie tous les membres de l'équipe « croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces » de l'Institut des nanosciences de Paris pour leur grande sympathie.

Merci aux membres officiels du jury : Vincent Cros, Nora Dempsey, Matthieu Bailleul, Karine Dumesnil et Martino Trassinelli, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ma thèse en participant à son évaluation.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Jean-Marc Dubus, membre invité du jury, qui m'a donné l'occasion d'aborder de façon concrète certains enjeux industriels de la recherche scientifique.

Enfin, merci à Luc Chassagne, Yasser Alayli et Frédéric Mazaleyrat, dont le soutien a contribué au succès de mon doctorat.

Avant-propos

La thèse de doctorat présentée dans ce rapport a été financée par la chaire industrielle Matinnov de l'Agence nationale de la recherche (ANR). Cette chaire avait pour objectif de participer au processus de mutation de l'industrie automobile vers la mise en place de véhicules « décarbonés » grand public. Fondé sur un partenariat entre l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ) (membre de l'Université Paris-Saclay) et l'équipementier automobile français Valeo, le projet Matinnov devait permettre de maîtriser au mieux les ruptures technologiques en cours et à venir. Ce projet s'est articulé autour de deux grands thèmes : les matériaux innovants d'une part, et la fiabilité des matériaux et systèmes pour la mécatronique d'autre part. Nos recherches ont été rattachées au premier thème, portant plus précisément sur les matériaux magnétiques sans terres rares, pour la fabrication d'aimants permanents. Dans ce cadre, le Laboratoire d'ingénierie des systèmes de Versailles (LISV) nous a accueilli.

L'étude des propriétés structurales et magnétiques de couches minces en Fe-N, élaborées par implantation ionique, a été initiée à l'Institut des nano-sciences de Paris (INSP) à l'occasion de mon stage de deuxième année de master. Alors, c'est naturellement dans ce laboratoire que les recherches pour cette thèse ont été poursuivies, en partenariat avec Sorbonne Université. Le travail a été mené au sein de l'équipe « croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces ». Celle-ci maîtrise la croissance de couches minces de fer α sur ZnSe/GaAs (001), par épitaxie par jets moléculaires. De plus, cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec le Centre de sciences nucléaires et de sciences de la matière (CSNSM), situé sur le campus de l'Université Paris-Sud. Grâce à l'expertise des membres de ce laboratoire quant à l'utilisation des faisceaux d'ions pour la synthèse de matériaux, l'implantation ionique d'azote dans nos couches minces de fer α a pu être réalisée.

Table des matières

Introduction générale 11
Remarques préliminaires 13
Intérêt des matériaux étudiés 13
Premier axe de recherche 14
Second axe de recherche 15
Plan de la thèse 16
Chapitre 1 État de l'art 19
Introduction 21
1.1. Formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ 21
1.1.1. Découverte des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ 22
1.1.2. Principaux protocoles expérimentaux de formation 25
1.1.3. Formation par implantation ionique 27
1.2. Caractéristiques cristallographiques et magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ 29
1.2.1. Caractéristiques cristallographiques 29
1.2.2. Caractéristiques magnétiques 34
1.3. Magnétisme des couches minces présentant des domaines en rubans faibles 43
1.3.1. Micromagnétisme 44
1.3.2. Domaines en rubans faibles 48
1.3.3. Effets d'un champ magnétique sur les domaines en rubans faibles 52
Conclusion 55
Chapitre 2 Techniques expérimentales 57
Introduction 59
2.1. Techniques de fabrication des matériaux 59
2.1.1. L'épitaxie par jets moléculaires 59
2.1.2. L'implantation ionique 65
2.2. Techniques de caractérisation des matériaux 72
2.2.1. Techniques de caractérisation magnétique 72
2.2.2. Techniques de caractérisation structurale 81
2.2.3. Techniques de caractérisation chimique 86
Conclusion 88
Chapitre 3 Élaboration et propriétés structurales des couches minces en Fe-N 89
Introduction 91
3.1. Élaboration des couches minces en Fe-N 91
3.1.1. Croissance de couches minces en fer α par épitaxie par jets moléculaires (MBE) 92

3.1.2. Implantation ionique d'azote 103
3.1.3. Traitement thermique 111
3.2. Caractérisation structurale des couches minces en Fe-N 112
3.2.1. Effets de l'implantation ionique 112
3.2.2. Effets du traitement thermique 130
Conclusion 135
Chapitre 4 Propriétés magnétiques des couches minces en Fe-N 139
Introduction 141
4.1. Propriétés magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ 141
4.1.1. Caractéristiques magnétiques des couches minces en fer α 142
4.1.2. Aimantation à saturation des couches minces en Fe-N 144
4.1.3. Anisotropies magnétiques des couches minces en Fe-N 147
4.2. Phénomènes magnétiques spécifiques aux couches minces présentant des domaines en rubans faibles 155
4.2.1. Domaines en rubans faibles dans les couches minces en Fe-N 156
4.2.2. Réorientation des domaines en rubans faibles 158
4.2.3. Mobilité des dislocations magnétiques 173
Conclusion 177
Conclusion générale 181
Bilan des recherches 183
Perspectives 186
Annexe 1 Étude complémentaire : tôle fine en Fe-N 189
Introduction 191
1.1. Élaboration de la tôle fine en Fe-N 191
1.2. Caractérisation structurale 192
1.3. Caractérisation magnétique 194
Conclusion 198
Références bibliographiques 201

Introduction générale

Remarques préliminaires

Qu'ils soient de taille macroscopique ou bien microscopique, le potentiel d'application des matériaux ferromagnétiques est conditionné par leurs propriétés intrinsèques, comme l'anisotropie magnétocristalline et l'aimantation à saturation. D'origine quanto-relativiste, ces deux propriétés dépendent de la structure cristalline et de la composition chimique de ces matériaux. En particulier, la présence d'une anisotropie uniaxiale favorisant l'axe cristallin de plus haute symétrie est une caractéristique essentielle des matériaux magnétiquement « durs », dont la désaimantation est difficile. En effet, plus leur principale constante d'anisotropie uniaxiale est grande, plus leur champ coercitif (physiquement limité par le champ d'anisotropie) peut être élevé. Par ailleurs, plus l'aimantation à saturation de ces matériaux est grande, plus leur densité d'énergie magnétique (qui dépend en partie de leur aimantation rémanente) peut être importante. Ainsi, les matériaux ferromagnétiques, ayant à la fois une importante anisotropie uniaxiale et une aimantation à saturation élevée, sont très intéressants pour la fabrication d'aimants permanents, pour lesquels le produit énergétique maximum est la figure de mérite [Coey, 2011]. En outre, de tels matériaux peuvent être très utiles au développement de dispositifs spintroniques, pour les capteurs et les mémoires magnétiques [Chappert, 2007], [Wolf, 2001]. Les couches minces avec une anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) permettent une plus grande densité de stockage et une plus grande stabilité thermique, en comparaison avec les couches minces qui ont une anisotropie magnétique parallèle à leur plan [Sbiaa, 2011], [Tudu, 2017]. En particulier, l'utilisation de couches minces avec une PMA diminue la densité de courant nécessaire au renversement de l'aimantation, induit par un couple de transfert de spin (STT), dans une valve à spin ou une jonction tunnel magnétique [Khalili Amiri, 2011], [Liu, 2009], [Mangin, 2006], [Yakata, 2009]. Cela permet notamment de réduire la consommation d'énergie des mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) [Wang, 2013].

Intérêt des matériaux étudiés

Compte tenu de ces remarques, notre attention s'est portée sur les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, apparentées à la martensite [Jack, 1951]. Ces composés interstitiels métastables peuvent être idéalement vus comme du fer α sursaturé

en azote, dont la structure cristalline (initialement cubique) est devenue tétragonale. À stœchiométries équivalentes, la phase α''-$Fe_{16}N_2$ se distingue de la phase α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) par l'arrangement ordonné de ses atomes d'azote [Jack, 1951]. Étant donné que le fer α est le corps simple ferromagnétique qui possède la plus grande aimantation à saturation (à température ambiante), de tels composés présentant une anisotropie uniaxiale ont potentiellement un grand intérêt scientifique et technique. Par surcroît, le fer et l'azote étant abondants sur Terre, l'utilisation de matériaux constitués avec ces éléments chimiques revêt un intérêt stratégique certain. En particulier, la phase α''-$Fe_{16}N_2$ a été présentée comme étant un éventuel substitut aux composés intermétalliques à base de terres rares, servant à la fabrication des aimants permanents les plus performants du marché, en raison de son aimantation à saturation (présumée) géante et de sa grande anisotropie uniaxiale [Jiang, 2016a], [Jiang, 2016b], [Ogawa, 2013]. C'est pourquoi les recherches menées au cours de cette thèse ont été financées par la chaire industrielle Matinnov (cf. avant-propos). Du reste, grâce à une polarisation de spin relativement importante, les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ pourraient être utilisées pour la réalisation d'électrodes ferromagnétiques (nécessitant une PMA), équipant certains dispositifs pour la spintronique [Ji, 2011b].

Premier axe de recherche

Cependant, bien que les propriétés magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ soient étudiées depuis plusieurs décennies, les valeurs annoncées pour leurs constantes d'anisotropie uniaxiale (du premier ordre), et surtout pour leurs aimantations à saturation, restent sujettes à discussion. En particulier, aucun consensus n'a été trouvé par la communauté scientifique quant à l'existence d'une aimantation étonnamment grande pour la phase α''-$Fe_{16}N_2$ [Takahashi, 2000], qui pourrait être liée à l'ordre des atomes d'azote. Certains résultats expérimentaux indiquent qu'elle pourrait être supérieure à celle de l'alliage $Fe_{65}Co_{35}$, connu comme étant le matériau ayant la plus grande aimantation à saturation [Kim, 1972], [Sugita, 1991]. Globalement, la dispersion des résultats expérimentaux pourrait s'expliquer par la difficulté à obtenir un échantillon contenant uniquement les phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, et à déterminer les fractions volumiques de ces phases de manière fiable [Takahashi, 2000].

La première partie des recherches menées pour cette thèse de doctorat a eu pour ambition de contribuer à l'éclaircissement des zones d'ombre qui subsistent sur les propriétés magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. Notre objectif a alors été l'évaluation de la constante d'anisotropie uniaxiale (du premier ordre) et de l'aimantation à saturation de ces phases, principalement via des mesures de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). Les résultats ont en partie été comparés à ceux de mesures de résonnance ferromagnétique (FMR). L'élaboration des échantillons a reposée sur l'implantation ionique d'azote dans des couches minces en fer α, suivie d'un traitement thermique. L'implantation ionique est une technique intéressante car elle permet de contrôler la concentration en azote implanté, et surtout de former des phases métastables [Fortuna, 2010]. De plus, la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ par implantation ionique a déjà été reportée pour des couches minces [Jagielski, 2002], [Kikkawa, 1996], [Leroy, 1995], [Nakajima, 1989a], [Nakajima, 1989b], [Nakajima, 1990], [Nakajima, 1991], [Rauschenbach, 1983a], [Rauschenbach, 1983b], [Shinno, 1997], [Weber, 1996]. Néanmoins, nous avons apporté un soin particulier à la préparation des couches minces de fer α, qui ont été épitaxiées sur ZnSe/GaAs (001) et recouvertes d'une fine couche protectrice d'or. Les dépôts ont été réalisées par épitaxie par jets moléculaires (MBE), permettant en principe d'obtenir des couches minces en fer α d'une grande pureté et de bonne qualité cristalline. Par ailleurs, une perte de moment magnétique à l'interface avec le substrat est évitée grâce à la couche de ZnSe [Marangolo, 2002], qui empêche la réactivité entre le fer α et le GaAs [Jonker, 1991]. À noter que le choix de ce procédé nous a permis d'élaborer les échantillons en Fe-N avec nos savoir-faire et nos moyens techniques (cf. avant-propos). Du reste, l'influence de divers paramètres d'implantation ionique et de traitement thermique, sur les phases formées dans les échantillons, a été étudiée. Pour cela, la structure cristalline des couches minces en Fe-N a été systématiquement caractérisée par diffractométrie des rayons X (XRD).

Second axe de recherche

À l'occasion de ces recherches, la présence de domaines en rubans faibles a été mise en évidence dans certaines de nos couches minces en Fe-N, par microscopie à force magnétique (MFM). Il s'agit d'une configuration magnétique

pouvant exister dans les couches minces avec une PMA, dont le modèle micromagnétique est bien connu [Brown, 1961], [Muller, 1961]. L'orientation de ces domaines en rubans peut généralement être modifiée par l'application d'un champ magnétique [Saito, 1964]. De tels systèmes sont étudiés, entre autres, pour leur absorption directionnelle des micro-ondes [Tacchi, 2014]. De plus, en raison de la structure particulière des domaines magnétiques en rubans faibles, il existe une grande variété de modes de propagation d'ondes de spin dans ces couches minces [Ebels, 1999], [Vukadinovic, 2000], ce qui les rend attrayantes pour la magnonique. Il s'agit d'une approche de l'électronique utilisant les ondes de spin (ou magnons) pour transporter et traiter l'information. Du reste, des dislocations magnétiques ont été observées au sein de la structure périodique des domaines en rubans faibles, de nos couches minces en Fe-N. À noter que le déplacement de défauts magnétiques similaires, à l'aide d'un champ magnétique, a déjà été observé [Dickstein, 1990], [Pamyatnykh, 2017]. En outre, une caractérisation topologique des dislocations magnétiques a pu se révéler utile à la compréhension de leurs propriétés [Hierro-Rodriguez, 2017], tout comme cela a été fait avec d'autres textures magnétiques. En particulier, les skyrmions sont des défauts topologiques étudiés pour leur utilisation éventuelle comme porteurs d'information dans de nouveaux dispositifs de stockage de données [Nagaosa, 2013].

La seconde partie des recherches menées pour cette thèse de doctorat a eu pour intention d'approfondir nos connaissances sur la réorientation des domaines magnétiques en rubans et la mobilité des dislocations magnétiques, induites par un champ magnétique. Notre objectif a alors été d'étudier en détails ces deux phénomènes par MFM, afin d'apprendre à les contrôler avec précision. Pour cette étude, les domaines en rubans faibles de nos couches minces en Fe-N ont été particulièrement adaptés, compte tenu de leur rectitude.

Plan de la thèse

Ce rapport de thèse est constitué de quatre chapitres et d'une annexe. Le premier chapitre expose l'état de l'art de cette thèse, dressant un panorama des connaissances acquises et des travaux existants sur les thématiques abordées dans nos recherches. Cette étude bibliographique traite de la formation, des caractéristiques cristallographiques et magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et

α''-$Fe_{16}N_2$, ainsi que du magnétisme des couches minces présentant des domaines en rubans faibles. Le deuxième chapitre présente les principales techniques expérimentales, de fabrication (MBE, implantation ionique) et de caractérisation (XRD, VSM, MFM, etc.) des matériaux, utilisées pour réaliser nos travaux. Pour chaque technique, le dispositif, le fonctionnement de l'instrument, et les phénomènes physiques ou chimiques sont décrits. De plus, les avantages et les inconvénients de l'utilisation de ces techniques, pour cette thèse, sont discutés. Le troisième chapitre est réservé au travail préparatoire mené afin de produire des échantillons contenant les phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$. Ainsi, seuls les résultats concernant l'élaboration et la caractérisation structurale des couches minces sont montrés ici. Le quatrième chapitre porte sur l'ensemble des résultats de l'investigation des propriétés magnétiques des couches minces. Ce dernier chapitre s'articule autour des deux grands axes de recherche de cette thèse : l'évaluation de la principale constante d'anisotropie uniaxiale et de l'aimantation à saturation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, et l'étude de phénomènes spécifiques aux couches minces présentant des domaines en rubans faibles. Enfin, l'annexe est dédiée aux résultats de la caractérisation structurale et magnétique d'une tôle fine en Fe-N. Cette étude complémentaire est liée à un projet industriel exploratoire, évaluant la possibilité de produire des aimants permanents avec la phase α''-$Fe_{16}N_2$.

Chapitre 1

État de l’art

Introduction

Ce premier chapitre présente l'état de l'art de cette thèse, apportant une vue d'ensemble sur les connaissances acquises et les travaux existants sur les thématiques abordées dans nos recherches. Pour rappel, nous avons défini deux grands axes de recherche pour cette thèse : l'un porte sur les caractéristiques magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, et l'autre porte sur des phénomènes magnétiques spécifiques aux couches minces présentant des domaines en rubans faibles (cf. introduction générale). D'une part, nous souhaitons participer à la clarification de la situation, plutôt confuse, concernant les caractéristiques magnétiques de α''-$Fe_{16}N_2$. D'autre part, nous souhaitons mieux comprendre les phénomènes issus de l'interaction des domaines magnétiques en rubans faibles avec un champ magnétiques, dans le cas de couches minces contenant les phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$. Afin d'appréhender les résultats scientifiques utiles à la réalisation de nos recherches, une étude bibliographique a été faite. Cet état de l'art synthétise les aboutissements de cette étude en trois parties. Les deux premières parties traitent des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$: leur formation, puis leurs caractéristiques cristallographiques et magnétiques. La troisième partie porte sur le magnétisme des couches minces présentant des domaines en rubans faibles.

1.1. Formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$

La formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ est primordiale pour l'obtention d'échantillons adéquats pour nos recherches. Les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ peuvent être obtenues en suivant différents protocoles expérimentaux, faisant appel à diverses techniques d'élaboration des matériaux (dépôt physique en phase vapeur, implantation ionique, etc.). Selon le protocole suivi, la forme (couche mince, poudre, etc.) et la structure (forme, taille et orientation des grains et des cristallites, défauts) des échantillons fabriqués peuvent varier. De plus, le nombre de phases formées et leurs proportions dans les échantillons peuvent aussi être différents. Dans cette première partie, la découverte des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ est d'abord présentée. À cette occasion, la place de ces phases dans le système Fe-N est examinée, et la manière avec laquelle ces phases ont été obtenues pour la première fois est montrée. Ensuite, les principaux protocoles expérimentaux permettant de former les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ sont

exposés. Enfin, la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ par implantation ionique (technique utilisée dans cette thèse) est présentée plus en détails.

1.1.1. Découverte des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$

Parmi les phases riches en fer du système Fe-N, on distingue celles qui ont été observées dans un état d'équilibre thermodynamique (présentes sur le diagramme d'équilibre) et celles qui ont été observées dans un état hors d'équilibre (martensite et phases apparentées). Une présentation de ces deux catégories de phases est faite ici, de manière à apporter des éléments de compréhension quant à la nature des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ et à leur découverte.

1.1.1.1. Phases du diagramme d'équilibre Fe-N

Les phases présentes sur le diagramme d'équilibre du système Fe-N (figure C1-F1) ont des compositions en azote et des structures cristallines variées. On y trouve : la solution solide α-Fe (ferrite), de structure cubique centrée, contenant au maximum 0,4 % at d'azote à 592 °C ; la solution solide γ-Fe (austénite), de structure cubique à faces centrées, contenant au maximum 10,3 % at d'azote à 650 °C ; le nitrure γ'-Fe_4N, de structure cubique à faces centrées, contenant environ 20 % at d'azote ; le nitrure ε, de structure hexagonale compacte, contenant environ 15 à 33 % at d'azote ; le nitrure ζ-Fe_2N, de structure orthorhombique, contenant environ 33 % at d'azote (au moins) [Wriedt, 1987].

À noter que le diagramme d'équilibre du système Fe-N n'est pas conventionnel. Il n'a pas été déterminé avec du diazote (N_2) gazeux à la pression standard [Jack, 1995]. En effet, l'introduction de l'azote dans le fer a été réalisée de façon contrôlée avec un mélange gazeux, composé d'ammoniac (NH_3) et de dihydrogène (H_2). Ce procédé est avantageux car la diffusion de l'azote issu du craquage de l'ammoniac est beaucoup plus grande que celle de l'azote issu du diazote. Seules des phases contenant très peu d'azote ont pu être obtenues à l'équilibre avec du diazote [Wriedt, 1987]. Néanmoins, la perte d'efficacité de ce procédé, en deçà et au-delà de certaines températures, limite l'étendue du diagramme d'équilibre. Malgré tout, des travaux plus récents, portant sur l'extension du diagramme d'équilibre du système Fe-N pour des températures inférieures à 300 °C, ont été publiés [Du Marchie Van Voorthuysen, 2002].

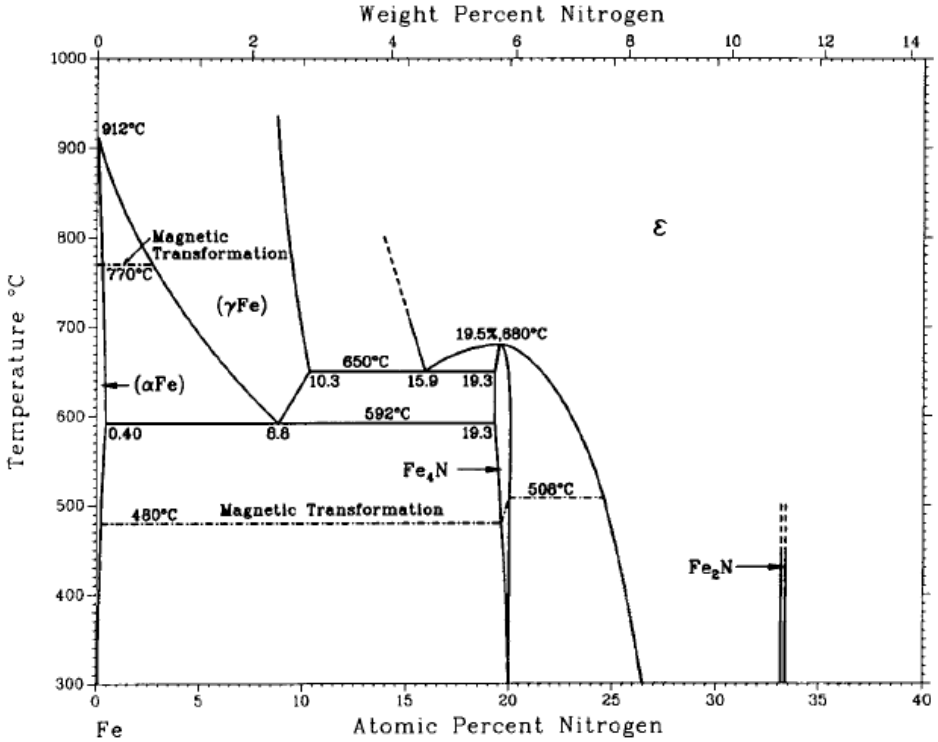


Figure C1-F1 : diagramme d'équilibre du système Fe-N [Wriedt, 1987].

1.1.1.2. Martensite Fe-N et phases apparentées

Les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ existent dans état hors d'équilibre, et n'apparaissent donc pas sur le diagramme d'équilibre du système Fe-N. Ces phases sont apparentées à la martensite (Fe-N), produit métastable de la transformation martensitique. Plus précisément, la phase α'-Fe_8N_{1-x} correspond à la martensite et à un des produits de son revenu (martensite enrichie en azote), décrits par K. H. Jack [Jack, 1951]. Quant à la phase α''-$Fe_{16}N_2$, elle correspond au produit du revenu de la martensite saturée en azote [Jack, 1951]. Ces désignations (α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$) sont importantes car la formation de ces phases ne fait pas obligatoirement intervenir de transformation martensitique.

À noter que la stabilité ou la métastabilité des phases du système Fe-N sont définies pour un environnement gazeux, semblable à celui ayant permis la réalisation du diagramme d'équilibre. En fait, les phases du système Fe-N ne sont pas thermodynamiquement stables sous notre atmosphère, étant donné la trop faible pression partielle en diazote. Néanmoins, elles restent observables aux

conditions normales de température et de pression vu qu'une barrière cinétique s'oppose à leur décomposition chimique (et à la formation de diazote).

1.1.1.2.1. Transformation martensitique

La transformation martensitique correspond à la transformation sans diffusion de l'austénite (phase à haute température) en martensite (phase à basse température), communément engendrée par un refroidissement rapide (trempe). Il n'y a donc pas de changement de composition chimique entre l'austénite et la martensite, qui est une phase hors d'équilibre. Plus précisément, il s'agit d'une transformation displacive caractérisée par des déplacements atomiques s'effectuant de façon corrélée sur des distances inférieures aux distances interatomiques. C'est aussi une transformation du premier ordre, l'austénite et la martensite peuvent coexister en étant séparées par une interface nette (plan d'habitat ou d'accolement).

En principe, si la vitesse de refroidissement est suffisamment grande, le pourcentage d'austénite transformé en martensite ne dépend que de la température atteinte. La transformation martensitique commence à la température M_s et se termine à la température M_f (les notations M_s et M_f proviennent des expressions anglaises *martensite start* et *martensite finish*, respectivement). Ainsi, la transformation de l'austénite en martensite n'est totale que si la température atteinte lors de la trempe est inférieure ou égale à M_f. Sinon, seule une fraction de l'austénite est transformée en martensite, l'austénite restante étant alors qualifiée de résiduelle. La température M_s dépend de plusieurs paramètres dont le plus important est la composition chimique de l'austénite.

Dans le système Fe-N, la martensite peut contenir idéalement jusqu'à 10,3 % at d'azote (solubilité maximale de l'azote dans l'austénite à 650 °C). Pour des concentrations en azote comprises entre 0,7 et 2,5 % at, la martensite a une structure cubique centrée (α^*-FeN_x) [Wriedt, 1987]. Pour des concentrations en azote supérieures ou égales à 2,7 % at, la martensite a une structure tétragonale centrée (α'-Fe_8N_{1-x}). Dans tous les cas, l'arrangement des atomes d'azote dans la martensite n'est pas ordonné.

1.1.1.2.2. Revenu de la martensite

Le revenu (traitement thermique) à une température inférieure à 200 °C de la martensite tétragonale engendre un premier produit qui lui est similaire (α'-Fe_8N_{1-x}), mais dont la concentration en azote est plus grande, celle-ci pouvant atteindre un maximum de 11,1 % at (un atome d'azote pour huit atomes de fer). Puis, la prolongation de ce revenu engendre un autre produit (α''-$Fe_{16}N_2$), ayant une structure tétragonale centrée et une concentration en azote de 11,1 % at, qui se distingue par l'arrangement ordonné de ses atomes d'azote.

1.1.2. Principaux protocoles expérimentaux de formation

Les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ peuvent être obtenues via différents protocoles expérimentaux. Bien que diverses techniques d'élaboration des matériaux puissent être utilisées, la formation de α''-$Fe_{16}N_2$ à partir de α'-Fe_8N_{1-x} est généralement favorisée par un recuit thermique. Ce traitement thermique est similaire au revenu ayant permis la découverte de α''-$Fe_{16}N_2$. Les principaux protocoles expérimentaux de formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ sont ici distingués selon les dimensions et la forme des échantillons obtenus.

1.1.2.1. Échantillons massifs

La formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ dans des échantillons massifs (ayant des dimensions supermicroniques) est généralement obtenue en suivant un protocole expérimental similaire à celui ayant permis la découverte de ces phases. De l'azote atomique, issu du craquage de l'ammoniac, est introduit par diffusion dans des échantillons en fer, à une température supérieure à celle de la transformation allotropique de la phase α en phase γ. La transformation martensitique se produit lors du refroidissement brutal (trempe) des échantillons. La phase α'-Fe_8N_{1-x} obtenue de cette façon, peut être enrichie en azote et changée en α''-$Fe_{16}N_2$ par un revenu. Ce procédé ne permet pas d'obtenir les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ seules (austénite résiduelle).

1.1.2.2. Couches minces

La formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ dans des couches minces (ayant une épaisseur de dimension submicronique) peut être réalisée avec différentes techniques d'élaboration des matériaux.

D'une part, les techniques de dépôt physique en phase vapeur telles que l'évaporation [Kim, 1972], la pulvérisation [Dirba, 2015] [Ji, 2011b] et l'épitaxie par jets moléculaires [Sugita, 1991], permettent de former, directement ou après un traitement thermique (chauffage), les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. Le dépôt de ces phases est effectué sur un substrat à partir d'une source de fer, dans un environnement gazeux riche en azote. Les échantillons sont alors obtenus sous forme de couches minces, avec une texture qui peut varier. Les travaux menés par plusieurs équipes ont montré que ces techniques de dépôt permettent la fabrication de couches minces constituées de α'-Fe_8N_{1-x} pour différentes concentrations en azote [Dirba, 2015] [Ji, 2011b], et de mélanges α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0)/α''-$Fe_{16}N_2$ [Ji, 2011a]. De plus, la formation de la phase ordonnée α''-$Fe_{16}N_2$ pure a été annoncée par certains auteurs [Sugita, 1991].

D'autre part, les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ peuvent être formées par implantation ionique, directement ou après un traitement thermique (chauffage) [Jagielski, 2002], [Kikkawa, 1996], [Leroy, 1995], [Nakajima, 1989a], [Nakajima, 1989b], [Nakajima, 1990], [Nakajima, 1991], [Rauschenbach, 1983a], [Rauschenbach, 1983b], [Shinno, 1997], [Weber, 1996]. L'implantation ionique est utilisée pour insérer de l'azote dans des échantillons de fer α, préalablement obtenus sous forme de couches minces par des techniques de dépôt physique en phase vapeur. En général, la répartition de l'azote dans l'échantillon de fer n'est pas homogène et les échantillons sont polyphasés.

1.1.2.3. Nanoparticules

Les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ ont été obtenues sous forme de nanoparticules à l'aide de procédés spécifiques. Par exemple, des nanoparticules de fer sont d'abord fabriquées par réduction de nanoparticules en oxyde de fer [Kita, 2007] ou bien avec un plasma [Ogi, 2013]. Ensuite, l'azote est introduit dans le fer par la réaction de ces nanoparticules avec de l'ammoniac. Selon le

procédé, divers traitements thermiques peuvent être nécessaires pour la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ [Bao, 1994].

1.1.3. Formation par implantation ionique

Parmi les divers protocoles expérimentaux présentés pour la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, c'est celui basé sur l'implantation ionique d'azote dans des couches minces de fer α qui a été choisi pour ce travail de thèse. La technique d'implantation ionique est détaillée dans le deuxième chapitre, portant sur les techniques expérimentales.

Cette technique est a priori adaptée à la formation de phases métastables car le processus physique de l'implantation ionique permet de s'affranchir des relations d'équilibre thermodynamique [Fortuna, 2010]. Néanmoins, la réussite de la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ dépend du choix de paramètres d'implantation (énergie des ions, fluence), et de recuit (température, durée). De plus, des implantations ioniques successives avec différents paramètres peuvent être réalisées, afin d'augmenter les proportions de ces phases dans l'échantillon [Nakajima, 1990]. Par ailleurs, les résultats de l'implantation d'azote reposent aussi sur les échantillons cibles en fer α, dont les caractéristiques structurales peuvent varier (dimensions, texture, etc.) [Jagielski, 2002].

L'implantation ionique étant un processus hors équilibre thermodynamique, le diagramme d'équilibre du système Fe-N ne peut pas être utilisé pour prévoir et comprendre les phases pouvant être formées. En revanche, il est possible de représenter sur un diagramme les domaines correspondant aux phases formées en fonction de la fluence (ou la dose) et de la température du traitement thermique, pour une énergie ionique donnée [Kopcewicz, 1992], [Rauschenbach, 1983b] (figure C1-F2). À noter que la formation de structures amorphes par implantation ionique est défavorable concernant le système Fe-N [Rauschenbach, 1982].

Le premier diagramme (figure C1-F2a) a été réalisé dans le cas de l'implantation d'ions N^+ ayant des énergies comprises entre 30 et 60 keV, dans des couches minces de fer polycristallin ayant des épaisseurs comprises entre 50 et 200 nm, à température ambiante. L'analyse structurale permettant l'identification des phases a été effectuée par diffraction électronique. Le second diagramme (figure C1-F2b) a été réalisé dans le cas de l'implantation d'ions N_2^+ à

100 keV (équivalent à l'implantation d'ions N^+ à 50 keV), dans des échantillons massifs de fer pur ARMCO® de 3 mm d'épaisseur, à température ambiante. L'identification des phases a été faite par spectroscopie Mössbauer d'électrons de conversion. La comparaison de ces deux diagrammes met en évidence des dissimilitudes. Les énergies des particules pénétrant la matière étant assez proches, ces variations résultent probablement des différentes techniques de préparation des échantillons de fer servant de cibles, et des techniques différentes d'identification des phases formées.

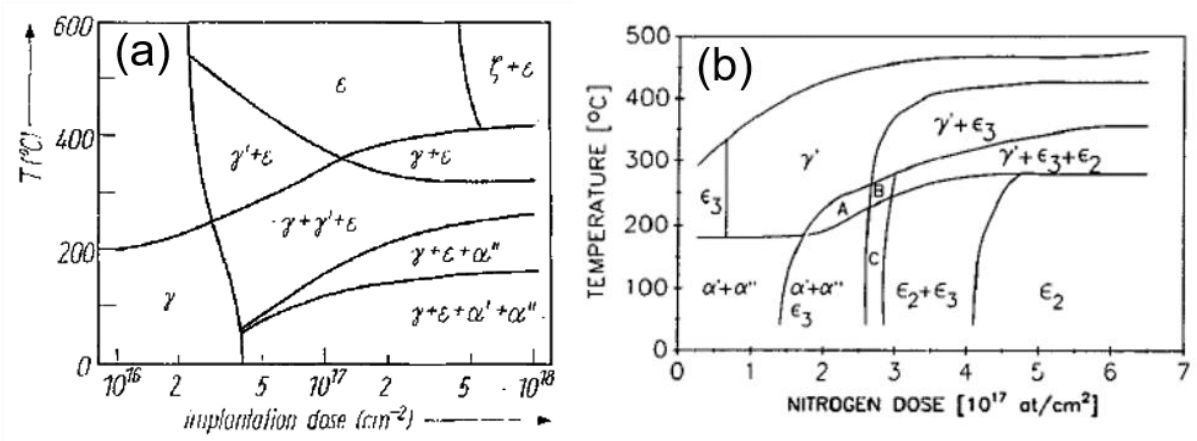


Figure C1-F2 : diagrammes présentant les phases du système Fe-N obtenues par implantation ionique et recuit thermique établis par B. Rauschenbach *et al* [Rauschenbach, 1983b] (a), et Kopcewicz *et al* [Kopcewicz, 1992] (b).

En effet, des échantillons de fer n'ayant pas été préparés de la même façon peuvent avoir des dimensions très différentes. Ils peuvent aussi être constitués de grains ayant des tailles et des orientations cristallographiques différentes ; la structure cristalline de ces grains pouvant être soumise à des contraintes plus ou moins fortes. De plus, le nombre et le type des défauts cristallins et des impuretés peuvent varier. Ces diverses caractéristiques influent sur le résultat de l'implantation ionique d'azote. Par exemple, il a été montré qu'une couche de fer déposée sur un substrat retient mieux l'azote implanté qu'un échantillon massif lors d'une augmentation de température [Jagielski, 1990]. Dans cette thèse, les couches minces en fer α ont été épitaxiées sur ZnSe/GaAs (001).

1.2. Caractéristiques cristallographiques et magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$

Les caractéristiques cristallographiques et magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, reportées dans la littérature scientifique, forment une base d'informations importante pour nos recherches. Dans cette deuxième partie, les caractéristiques cristallographiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ sont d'abord exposées. Les modèles cristallographiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, établis expérimentalement, interviennent dans la mesure et l'analyse des propriétés magnétiques de ces phases. D'une part, ils sont nécessaires à l'interprétation des résultats de mesures physiques permettant l'identification, la détermination des fractions volumiques et l'étude de la texture de ces phases, dans un échantillon. La mesure de l'aimantation à saturation et de la principale constante d'anisotropie magnétocristalline (uniaxiale) des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ dépend de ces informations. D'autre part, ces modèles cristallographiques sont essentiels pour modéliser la structure électronique et comprendre les propriétés magnétiques de ces phases. Ensuite, les caractéristiques magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ sont présentées. En particulier, on s'intéresse à leur aimantation à saturation et à leur anisotropie magnétocristalline.

1.2.1. Caractéristiques cristallographiques

Les modèles cristallographiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ sont d'abord présentés. Puis, la réalisation d'analyses qualitatives et semi-quantitatives quant à la présence des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ dans un échantillon, basées sur leurs modèles cristallographiques, est discutée.

1.2.1.1. Modèles cristallographiques

1.2.1.1.1. α'-Fe_8N_{1-x}

La structure cristalline de la phase α'-Fe_8N_{1-x} est décrite par un réseau dont la maille conventionnelle est tétragonale centrée (multiplicité 2), et par un motif constitué d'un atome de fer. Cette structure est associée au groupe d'espace I4/mmm (n° 139). Une maille contient deux atomes de fer. Les positions des atomes de fer dans la maille se rapportent à la position de Wyckoff 2a, c'est-à-dire aux positions (0, 0, 0) et (½, ½, ½). Quant aux atomes d'azote (dont

l'arrangement est désordonné), ils peuvent se trouver aux positions (½, ½, 0) et (0, 0, ½), se rapportant à la position de Wyckoff 2b.

Par ailleurs, la phase α'-Fe_8N_{1-x} peut contenir entre 2,7 % at d'azote et 11,1 % at d'azote. Lorsque la concentration en azote de cette phase augmente, la tétragonalité de sa structure (c'est-à-dire le ratio entre les paramètres de maille c et a) croît. Plus précisément, le paramètre de maille c croît fortement et le paramètre de maille a décroît faiblement. La variation de ces paramètres de mailles et de leur ratio peut s'exprimer par :

$$a_{\alpha'} = 0{,}28664 - (0{,}00018 \pm 0{,}00003) \cdot C_N \ (en\ nm) \qquad \text{(équation C1-E1)},$$

$$c_{\alpha'} = 0{,}28664 + (0{,}00263 \pm 0{,}00006) \cdot C_N \ (en\ nm) \qquad \text{(équation C1-E2)},$$

$$c_{\alpha'}/a_{\alpha'} = 1 + (0{,}0098 \pm 0{,}0002) \cdot C_N \qquad \text{(équation C1-E3)},$$

avec C_N, le pourcentage atomique d'azote [Cheng, 1990]. À noter qu'il s'agit d'une maille idéale résultant du moyennage des déformations réelles, engendrées par des atomes d'azote, affectant localement la structure composée d'atomes de fer.

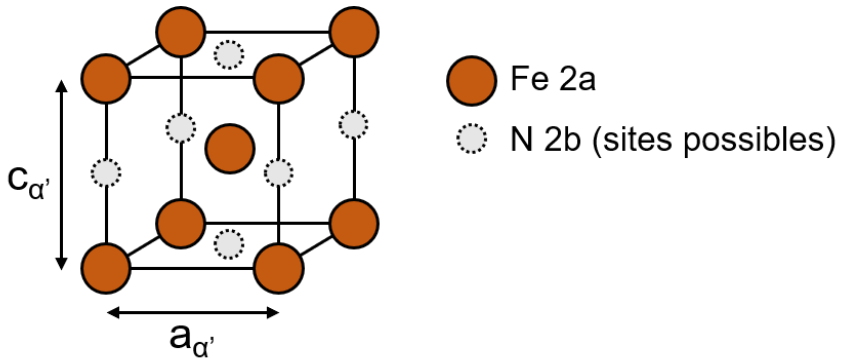


Figure C1-F3 : maille conventionnelle (idéale) de la phase α'-Fe_8N_{1-x}.

En outre, la maille conventionnelle de la phase α'-Fe_8N_{1-x} peut être vue comme dérivant de celle de la phase α-Fe, dont la déformation résulte de la possible occupation de seulement un tiers des sites interstitiels octaédriques par les atomes d'azote. Dans la maille cubique centrée de α-Fe, il y a six sites octaédriques (un quart de site au milieu de toutes les arêtes et un demi-site au centre de toutes les faces). Il s'agit d'espaces vides ayant la forme d'un octaèdre dont les sommets coïncident avec les positions des atomes de fer. La symétrie de ces sites octaédriques est ici tétragonale car deux des atomes de fer, situés sur des sommets opposés, sont plus proches l'un de l'autre. L'axe sur lequel se

trouvent ces deux atomes est l'axe tétragonal du site octaédrique. Trois types de sites octaédriques peuvent alors être distingués selon l'orientation de leur axe tétragonal. Les sites octaédriques nommés O^a, O^b et O^c ont respectivement leur axe tétragonal parallèle aux axes a, b et c de la maille. Ainsi, la maille tétragonale de la phase α'-Fe_8N_{1-x} est issue de l'occupation exclusive des sites octaédriques O^c.

1.2.1.1.2. α"-$Fe_{16}N_2$

La structure cristalline de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ est décrite par un réseau dont la maille conventionnelle est tétragonale centrée (multiplicité 2), et par un motif constitué d'un atome d'azote et de huit atomes de fer. Cette structure est associée au groupe d'espace I4/mmm (n° 139) [Jack, 1951]. Une maille contient deux atomes d'azote et seize atomes de fer. Les positions des atomes d'azote dans la maille (dont l'arrangement est ordonné) se rapportent à la position de Wyckoff 2a, c'est-à-dire aux positions (0, 0, 0) et (½, ½, ½). Quant aux positions des atomes de fer dans la maille, elles se rapportent à trois positions de Wyckoff différentes : 4d, 4e et 8h. Celle nommée 4d correspond aux positions (0, ½, ¼), (½, 0, ¾), (½, 0, ¼), (0, ½, ¾). Celle nommée 4e correspond aux positions (0, 0, z), (½, ½, ½+z), (0, 0, -z), (½, ½, ½-z) avec z = 0,31. Celle nommée 8h correspond aux positions (x, x, 0), (½+x, ½+x, ½), (-x, -x, 0), (½-x, ½-x, ½), (-x, x, 0), (½-x, ½+x, ½), (x, -x, 0), (½+x, ½-x, ½) avec x = 0,25. Pour chacune de ces positions de Wyckoff, la coordinence de l'atome de fer et la symétrie du site qu'il occupe sont différentes.

La phase α''-$Fe_{16}N_2$ contient 11,1 % at d'azote, ce qui correspond à la concentration en azote maximale de la phase α'-Fe_8N_{1-x}. Pour cette même concentration en azote, les paramètres de maille de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ valent a priori le double de ceux de la phase α'-Fe_8N_{1-x} [Jack, 1995], en raison de l'arrangement ordonné de ses atomes d'azote :

$$a_{\alpha''} = 0{,}572\ nm \qquad \text{(équation C1-E4)},$$

$$c_{\alpha''} = 0{,}629\ nm \qquad \text{(équation C1-E5)},$$

$$c_{\alpha''}/a_{\alpha''} = 1{,}1 \qquad \text{(équation C1-E6)}.$$

Dans ce cas particulier, la tétragonalité de ces phases est par conséquent la même.

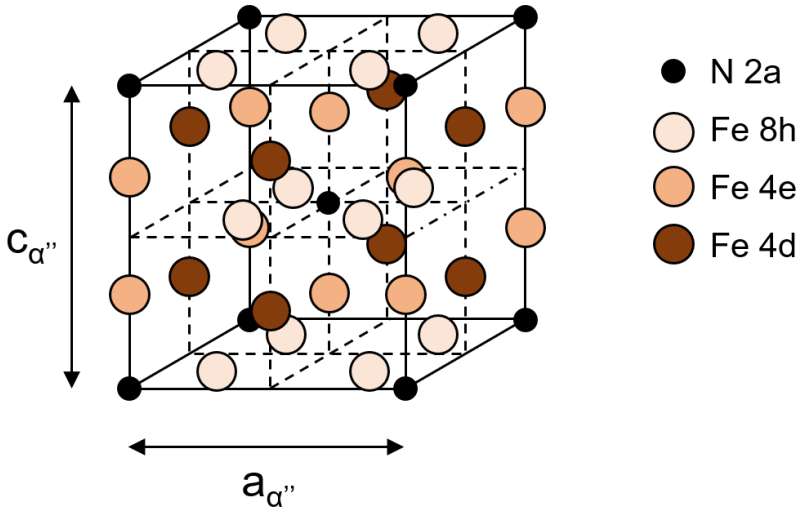


Figure C1-F4 : maille conventionnelle de la phase α''-$Fe_{16}N_2$.

La structure cristalline de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ peut aussi être représentée autrement, mettant ainsi en évidence son lien de parenté avec la structure de la phase α-Fe. Cette autre maille de α''-$Fe_{16}N_2$ est constituée par huit (2x2x2) mailles cubiques centrées de α-Fe déformées, avec des atomes d'azote occupant deux des quarante-huit sites interstitiels octaédriques de façon ordonné. Plus précisément, ces atomes d'azote occupent deux des seize sites O^c, les seize sites O^a et les seize sites O^b restant alors vides.

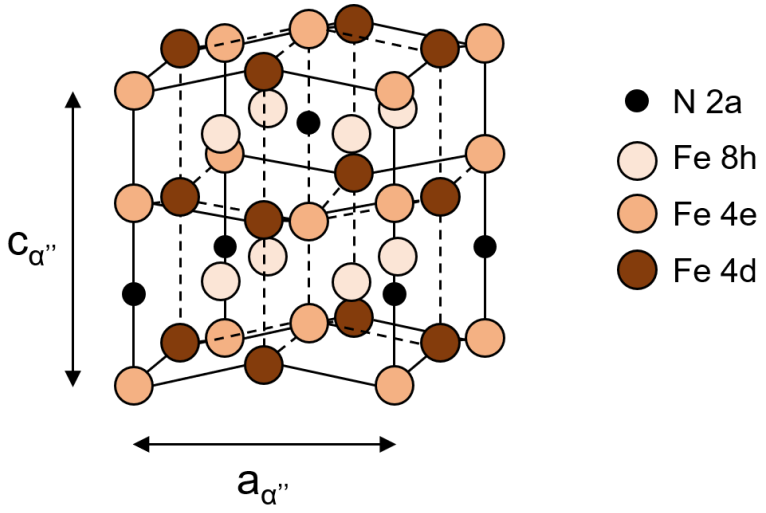


Figure C1-F5 : représentation de la maille de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ selon K. H. Jack [Jack, 1951].

1.2.1.2. Détection des phases

Pouvoir détecter la présence des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ dans un échantillon est essentiel pour étudier leurs propriétés magnétiques. L'identification et la détermination des fractions volumiques de ces phases reposent sur l'interprétation des résultats de mesures physiques, nécessitant la connaissance de leurs structures cristallines. Les analyses qualitative ou semi-quantitative de la présence des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ sont généralement effectuées par diffractométrie de rayons X (ou d'électrons), ou bien par spectroscopie Mössbauer.

1.2.1.2.1. Analyses par diffractométrie de rayons X

L'identification des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ par diffractométrie de rayons X (technique utilisée dans cette thèse) est basée sur l'observation de pics de diffraction, caractéristiques de chacune de ces phases et pouvant être clairement distinguées. Un pic de diffraction résulte de la diffraction du faisceau incident par une famille particulière de plans cristallins, identifiée par ses indices de Miller (notés h, k, l). Le pic est alors nommé avec les trois indices (h, k, l) des plans correspondants. La diffractométrie de rayons X est présentée plus en détails dans le deuxième chapitre, portant sur les techniques expérimentales.

Avec cette technique, la phase α'-Fe_8N_{1-x} (tétragonale centrée) se distingue de la phase α-Fe (cubique centrée) grâce aux pics (101) et (002), dont les positions sont liées au paramètre de maille c (≠ a). De plus, le paramètre de maille c peut être déterminé directement à partir de la position du pic (002), ou bien indirectement à partir des positions des pics (101) et (200). À noter que les couples de pics tels que (101) et (110), ou bien (002) et (200) sont parfois appelés doublets martensitiques. Il s'agit de pics superposés dans le cas d'un système cubique (car ils correspondent à des familles de plans équivalentes), mais qui sont séparés dans le cas d'un système tétragonal, tel que la martensite. L'éloignement des positions des deux pics de chaque doublet, reflète l'importance de la tétragonalité de la structure cristalline de α'-Fe_8N_{1-x}.

Étant donné que la phase α'-Fe_8N_{1-x} saturée en azote (x = 0) et la phase α''-$Fe_{16}N_2$ ont des structures cristallines tétragonales centrées, avec la même tétragonalité, la plupart de leurs pics de diffraction se superposent. Néanmoins, comme l'arrangement des atomes d'azote de α''-$Fe_{16}N_2$ est ordonné et que celui

de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) est désordonné, les paramètres de maille de α''-$Fe_{16}N_2$ sont deux fois plus grands que ceux de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0). Ainsi, la phase α''-$Fe_{16}N_2$ se distingue de la phase α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) grâce à des pics de diffraction spécifiques (de surstructure), comme le pic α''-$Fe_{16}N_2$ (002) [Nakajima, 1989b], [Takahashi, 1994], [Okamoto, 1996].

Par ailleurs, lorsqu'un échantillon contient les phases α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) et α''-$Fe_{16}N_2$, la détermination des fractions volumiques de ces deux phases est en principe possible à partir du rapport expérimental entre l'aire du pic (apparent) pouvant correspondre à la superposition des pics (002) de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) et (004) de α''-$Fe_{16}N_2$, et l'aire du pic (002) de α''-$Fe_{16}N_2$; celui-ci est alors comparé au rapport théorique entre les aires des pics (004) et (002) de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ (considérée pure). Cependant, pour déterminer correctement ce rapport théorique, il faut prendre en compte la texture de l'échantillon étudié. En effet, les intensités des pics de diffraction d'un cristal varient selon sa texture.

Du reste, en raison des pics de diffraction permettant de détecter les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, il est préférable d'étudier des échantillons ayant la forme d'une poudre ou d'une couche mince dans laquelle l'axe c des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ est perpendiculaire au plan de la couche (ce qui a été notre cas).

1.2.2. Caractéristiques magnétiques

Les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ sont ferromagnétiques à température ambiante. Dans le cadre de nos recherches, on s'intéresse particulièrement à l'aimantation à saturation et à l'anisotropie magnétocristalline de ces phases.

1.2.2.1. Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation d'un matériau ferromagnétique dépend du moment magnétique des atomes qui le constituent, ainsi que de sa structure cristalline (nombre d'atomes par maille et volume d'une maille). Cette aimantation à saturation est en principe maximale au zéro absolu (0 K). Puis, elle décroit lorsque la température augmente en raison de l'agitation thermique. Elle devient alors nulle à partir d'une certaine température dite de Curie, qui varie en fonction du matériau. Afin de mieux comprendre le problème que pose l'éventualité d'une

aimantation à saturation géante pour la phase α''-$Fe_{16}N_2$, il faut s'intéresser au moment magnétique des atomes de fer.

De façon générale, le moment magnétique d'un atome est déterminé par les moments magnétiques de ses électrons ; le moment magnétique du noyau atomique étant négligeable. Un électron atomique possède un moment magnétique orbital dû à son interaction avec le noyau, et un moment magnétique de spin qui lui est intrinsèque. Ces moments magnétiques sont intimement liés aux moments cinétiques orbital et de spin de l'électron, dont la quantification fait apparaitre le magnéton de Bohr μ_B comme unité naturelle du magnétisme électronique. Le moment magnétique de spin d'un électron est approximativement égal à 1 μ_B, avec :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \cong -9{,}274 \times 10^{-24}\ A \cdot m^2 \qquad \text{(équation C1-E7).}$$

Chacun de ces deux types de moments magnétiques contribue au moment magnétique total d'un électron atomique, et par conséquent au moment magnétique total d'un atome.

Dans le cas idéal d'un atome de fer isolé (ou libre), son moment magnétique peut être déterminé en connaissant sa configuration électronique de plus basse énergie, établie avec la règle de Klechkowski : [Ar] $4s^2\ 3d^6$. Seuls les moments magnétiques des électrons non appariés (ou célibataires), au nombre de quatre dans la sous-couche 3d d'après les règles de Hund (à l'état fondamental), contribuent au moment magnétique d'un atome de fer. Ainsi, avec un moment magnétique orbital total valant 2 μ_B et un moment magnétique de spin total valant 4 μ_B, le moment magnétique d'un atome de fer libre vaut 6 μ_B. Cependant, lorsqu'un atome de fer est lié à d'autres atomes au sein d'un solide, son moment magnétique tend à être réduit par les interactions chimiques dans lesquelles interviennent ses électrons externes.

Pour le fer α, l'aimantation à saturation mesurée à température ambiante vaut $1{,}71 \times 10^6$ A/m, ce qui correspond à un moment magnétique moyen par atome de fer valant environ 2,2 μ_B. La contribution orbitale au moment magnétique du fer α est très faible ; pour ce métal, le facteur de Landé (ou facteur g) vaut presque 2. Le ferromagnétisme du fer, ou plus généralement celui des métaux de transition 3d et de leurs alliages métalliques, est décrit par le modèle des électrons itinérants,

basé sur la théorie des bandes. Étant donné la proximité des atomes de fer au sein de la phase α-Fe, le recouvrement des orbitales externes 4s et 3d de ces atomes engendre la division de leurs niveaux d'énergie. Il en résulte l'apparition d'un grand nombre de niveaux d'énergie très proches les uns des autres, formant dans une certaine limite les bandes d'énergie permise 4s et 3d. Par ailleurs, la bande 3d est divisée en deux sous-bandes $3d^{\uparrow}$ et $3d^{\downarrow}$, dont les niveaux énergétiques sont occupés par des électrons ayant des spins parallèles (↑) et antiparallèles (↓) à un champ magnétique, respectivement. Un transfert électronique de la bande 4s vers la bande 3d, et l'occupation déséquilibrée des sous-bandes $3d^{\uparrow}$ (spin majoritaire) et $3d^{\downarrow}$ (spin minoritaire) qui est à l'origine du ferromagnétisme itinérant (critère de Stoner). Pour le fer α, la sous-bande $3d^{\uparrow}$ n'est que partiellement remplie (ferromagnétisme faible). Si cette sous-bande était complètement remplie (ferromagnétisme fort), le moment magnétique des atomes de fer vaudrait 2,6 μ_B [Coey, 2009]. À noter que la plus grande aimantation à saturation obtenue est celle du $Fe_{65}Co_{35}$, valant $1{,}95 \times 10^6$ A/m (à température ambiante) [Coey, 2009]. Dans cet alliage à base de fer, le moment magnétique moyen par atome vaut environ 2,5 μ_B (moment magnétique atomique maximum dans les métaux de transition 3d ou leurs alliages, d'après les courbes de Slater-Pauling [Bozorth, 1950], [Pauling, 1938], [Slater, 1937]).

Pour la phase α'-Fe_8N_{1-x}, une aimantation à saturation supérieure à celle du fer α a souvent été mesurée. La maille conventionnelle de la phase α'-Fe_8N_{1-x} contient autant d'atomes de fer que celle du fer α, mais elle est plus volumineuse. En considérant que seuls les atomes de fer contribuent à l'aimantation de α'-Fe_8N_{1-x}, une aimantation à saturation supérieure ou égale à celle du fer α implique que le moment magnétique moyen des atomes de fer dans α'-Fe_8N_{1-x} soit plus grand que celui des atomes de fer dans le fer α. Pour α'-Fe_8N_{1-x}, des aimantations à saturations comprises entre environ $1{,}74 \times 10^6$ A/m et $1{,}91 \times 10^6$ A/m ont été mesurées à température ambiante (tableau C1-T1). Cela correspond à un moment magnétique moyen par atome de fer compris entre environ 2,4 μ_B et 2,6 μ_B. Par ailleurs, certains travaux montrent que l'aimantation à saturation de α'-Fe_8N_{1-x} augmente lorsque le paramètre c ou la concentration en azote de cette phase croissent [Dirba, 2015], [Huang, 1994].

forme des échantillons *[technique de fabrication]*	phases dans les échantillons	M_s des échantillons (A/m)	M_s de α'-Fe_8N_{1-x} (A/m)	référence
couches minces *[MBE]*	α'	$1{,}87 \times 10^6$	$1{,}87 \times 10^6$	[Takahashi, 1999]
couches minces *[MBE]*	α'	$1{,}91 \times 10^6$	$1{,}91 \times 10^6$	[Sugita, 1994]
couches minces *[pulvérisation]*	α + α'	$1{,}74 \times 10^6$ – $1{,}85 \times 10^6$ (*) (**)	$1{,}74 \times 10^6$ – $1{,}85 \times 10^6$ (**)	[Okamoto, 1996]
couches minces *[pulvérisation]*	α + α' + α''	$1{,}80 \times 10^6$	$1{,}86 \times 10^6$	[Sun, 1995]
couches minces *[pulvérisation]*	α'	$1{,}75 \times 10^6$ – $1{,}90 \times 10^6$ (**) (***)	$1{,}75 \times 10^6$ – $1{,}90 \times 10^6$ (**) (***)	[Dirba, 2015]

Tableau C1-T1 : valeurs mesurées de l'aimantation à saturation de α'-Fe_8N_{1-x}. Les valeurs mentionnées dans ce tableau résultent de diverses conversions (unités).
(*) La composante de M_s due à α-Fe a été soustraite.
(**) Les valeurs de M_s correspondent à plusieurs échantillons, dans lesquels la concentration en azote de α'-Fe_8N_{1-x} varie.
(***) Les mesures ont été réalisées à 10 K.

Pour la phase α''-$Fe_{16}N_2$, une aimantation à saturation bien supérieure à celles trouvées pour α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) a parfois été mesurée. Les nombres d'atomes de fer contenus dans les mailles conventionnelles de α''-$Fe_{16}N_2$ et de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) et les volumes de ces mailles sont proportionnels. En considérant que seuls les atomes de fer contribuent à l'aimantation de ces phases, si l'aimantation à saturation de α''-$Fe_{16}N_2$ est supérieure à celle de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0), cela implique que le moment magnétique moyen des atomes de fer dans α''-$Fe_{16}N_2$ est plus grand que celui des atomes de fer dans α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0). Pour α''-$Fe_{16}N_2$, diverses aimantations à saturations comprises entre environ $1{,}67 \times 10^6$ A/m et $2{,}34 \times 10^6$ A/m ont été mesurées à température ambiante (tableau C1-T2). Cela correspond à un moment magnétique moyen par atome de fer compris entre environ 2,3 μ_B et 3,2 μ_B.

forme des échantillons *[technique de fabrication]*	phases dans les échantillons	M_s des échantillons (A/m)	M_s de α''-$Fe_{16}N_2$ (A/m)	référence
poudres et tôles *[protocole de Jack]*	α + γ + α' + α'' + γ'	-	$1,67 \times 10^6$ – $2,01 \times 10^6$ (**)	[Coey, 1994]
couches minces *[évaporation]*	α + α''	2×10^6	$2,25 \times 10^6$	[Kim, 1972]
couches minces *[MBE]*	α''	$2,31 \times 10^6$	$2,31 \times 10^6$	[Sugita, 1991]
couches minces *[pulvérisation]*	α + α' + α''	$1,97 \times 10^6$ (*)	> $2,07 \times 10^6$	[Okamoto, 1996]
couches minces *[pulvérisation]*	α' + α''	$1,84 \times 10^6$	$2,34 \times 10^6$	[Gao, 1993]
couches minces *[pulvérisation]*	α + α' + α''	$1,86 \times 10^6$ (*)	-	[Ortiz, 1994]
couches minces *[pulvérisation]*	α + α' + α''	$1,73 \times 10^6$	$1,79 \times 10^6$	[Takahashi, 1994]
poudres *[protocole de Jack]*	α + α'' + γ	$1,41 \times 10^6$	$2,12 \times 10^6$	[Huang, 1994]
couches minces *[pulvérisation]*	α + α'' + γ'	$2,05 \times 10^6$	$2,20 \times 10^6$	[Sun, 1995]
couches minces *[implantation]*	α + α' + α''	$1,91 \times 10^6$ (*)	-	[Nakajima, 1990]

Tableau C1-T2 : valeurs mesurées de l'aimantation à saturation de α''-$Fe_{16}N_2$, et des échantillons (généralement polyphasés) contenant cette phase. Les valeurs mentionnées dans ce tableau résultent de diverses conversions (unités ou grandeurs). Une masse volumique valant 7440 kg/m^3 a été considérée pour α''-$Fe_{16}N_2$. Celle-ci a été calculée à partir des masses atomiques et du volume de la maille cristalline de α''-$Fe_{16}N_2$ [Jack, 1951].
(*) La composante de M_s due à α-Fe a été soustraite.
(**) Les valeurs de M_s obtenues avec plusieurs échantillons sont considérées.

D'une part, les valeurs d'aimantation à saturation les plus faibles pour α''-$Fe_{16}N_2$ sont approximativement égales ou supérieures à celle du fer α, et concordent assez bien avec les valeurs d'aimantation à saturation pour α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0). De plus, ces valeurs d'aimantation à saturation sont plutôt en bon accord avec la majorité des calculs (utilisant différentes méthodes et approximations) pour lesquels un moment magnétique moyen par atome de fer inférieur ou égal à 2,5 μ_B a été trouvé (tableau C1-T3). Ces résultats étayent le fait que le moment magnétique moyen par atome de fer dans α''-$Fe_{16}N_2$ est raisonnablement supérieur à celui dans le fer α. Cela proviendrait de

l'augmentation du moment magnétique des atomes de fer n'ayant pas d'atomes d'azote dans leur voisinage due à l'augmentation du volume de la maille, dont l'impact global est partiellement compensé par une diminution du moment magnétique des atomes de fer à proximité d'atomes d'azote en raison de l'hybridation des électrons 3d du fer avec les électrons 2p de l'azote [Ji, 2012].

D'autre part, les valeurs d'aimantation à saturation les plus fortes pour α''-$Fe_{16}N_2$ sont supérieures à celle de l'alliage $Fe_{65}Co_{35}$, et correspondent alors à des moments magnétiques moyens par atome de fer étonnamment grands. L'existence d'une aimantation à saturation aussi grande n'est pas soutenue par la plupart des calculs. Néanmoins, certains calculs corroborent l'idée selon laquelle la phase α''-$Fe_{16}N_2$ possède une aimantation à saturation géante (tableau C1-T3). En particulier, un moment magnétique moyen par atome de fer valant au maximum environ 3 μ_B a été calculé par N. Ji *et al*, à l'aide d'un modèle pour la phase α''-$Fe_{16}N_2$ qui s'inspire des systèmes à fermions lourds. Dans ce modèle, des structures locales octaédriques Fe_6N possèdent une densité de charge plus élevée que leur entourage constitué uniquement par des atomes de fer, à condition qu'elles ne partagent entre elles aucun des atomes de fer situés à leurs sommets. Cette condition est satisfaite lorsque l'arrangement des atomes d'azote est parfaitement ordonné. Selon ce modèle, la phase α''-$Fe_{16}N_2$ présente alors une structure électronique partiellement localisée à l'état haut spin et un ordre ferromagnétique à longue distance. Du reste, des travaux expérimentaux montrent que l'aimantation à saturation d'un mélange composé de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) et α''-$Fe_{16}N_2$ augmente lorsque le degré d'ordre des atomes d'azote croît, c'est-à-dire lorsque la proportion en α''-$Fe_{16}N_2$ du mélange devient plus importante [Ji, 2011a], [Okamoto, 1996], [Sugita, 1994].

m_{Fe} (μ_B)	méthode de calcul	référence
2,25	*Discrete-Variational-X_α* (DV- X_α)	[Miura, 1993]
2,37	*Full-Potential-Linearized-Augmented-Plane-Wave* (FLAPW)	[Coehoorn, 1993]
2,39	*Self-Interaction Correction Local Density Approximation* (SIC-LDA)	[Umino, 1996]
2,39	LMTO	[Sakuma, 1996]
2,40	*Augmented-Plane-Wave* (APW)	[Sawada, 1994]
2,42	*Linear Muffin-Tin Orbital Atomic-Sphere Approximation* (LMTO-ASA)	[Ishida, 1992]
2,40 – 2,43	*Augmented Spherical Wave* (ASW)	[Matar, 1992]
2,44	*Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbital* (OLCAO)	[Huang, 1995]
2,40	LMTO	[Coey, 1994]
2,50	LMTO	[Min, 1992]
2,85	*Local Density Approximation + On-site Coulomb interaction* (LDA+U)	[Lai, 1994]
~3 (maximum)	LDA+U	[Ji, 2010]

Tableau C1-T3 : valeurs calculées du moment magnétique moyen par atome de fer dans α''-$Fe_{16}N_2$.

D'un point de vue expérimental, plusieurs difficultés peuvent être à l'origine de la diversité des valeurs d'aimantation pour α'-Fe_8N_{1-x}, et surtout pour α''-$Fe_{16}N_2$: l'identification ambiguë de la phase α''-$Fe_{16}N_2$, l'absence de fiabilité des méthodes servant à la détermination de la fraction volumique de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ dans les échantillons, et le manque d'exactitude concernant les valeurs des aimantations à saturation des autres phases du système Fe-N. De plus, pour les couches minces, une mesure précise de l'aimantation est compliquée à réaliser du fait de l'incertitude sur le volume des échantillons.

1.2.2.2. Anisotropie magnétocristalline

Dans les matériaux magnétiques cristallisés, l'aimantation s'oriente préférentiellement selon certaines directions cristallographiques, en fonction de la symétrie de l'environnement local des atomes magnétiques. Ce phénomène, appelé anisotropie magnétocristalline, provient de l'interaction des moments magnétiques avec le champ électrique cristallin par l'intermédiaire de leur composante orbitale. Les axes selon lesquels l'aimantation est préférentiellement orientée sont appelés les axes de facile aimantation (ou axes faciles). Pour tourner l'aimantation d'un matériau selon un axe qui n'est pas facile, il est nécessaire d'apporter une certaine quantité d'énergie (volumique).

Selon l'approche phénoménologique, la densité d'énergie d'anisotropie e_a ne dépend que de l'orientation de l'aimantation $\vec{M}$. L'expression de cette densité d'énergie peut être développée en séries sous la forme [Aubert, 1980] :

$$e_a = \sum_n K_n f_n(\vec{M}) \qquad \text{(équation C1-E8),}$$

avec K_n, les constantes d'anisotropies (en J/m^3) qui dépendent du matériau et de la température, et $f_n(\vec{M})$, les fonctions angulaires qui reflètent la symétrie cristalline. Le choix de ces fonctions angulaires n'est pas unique. Néanmoins, la densité d'énergie d'anisotropie doit rester invariante dans les opérations de symétrie caractérisant la structure du cristal. Plus la symétrie est élevée, plus le nombre de termes dans la somme est petit. Comme l'importance des termes décroît généralement très rapidement lorsque leur degré augmente, seuls les premiers termes de la somme seront considérés. Néanmoins, le terme d'ordre zéro sera ignoré. Celui-ci ne dépend pas des angles que fait l'aimantation avec les axes du repère, alors qu'on s'intéresse à la variation d'énergie lorsque l'orientation de l'aimantation change.

Dans le cas d'un système cubique, où les axes a, b et c de la maille sont parallèles aux axes x, y et z du repère, respectivement, la densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'exprime par :

$$e_a^{cubique} = K_1^c(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2^c\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \qquad \text{(équation C1-E9),}$$

avec K_1^c, K_2^c, les constantes d'anisotropie cubique, et α_i $(i = 1,2,3)$, les cosinus directeurs de $\vec{M}$. Avec cette symétrie cubique, les axes de faciles aimantation peuvent être selon les familles de direction <100>^{c} ou <110>^{c} ou <111>^{c}.

Pour le fer α, de structure cubique centrée, les familles de directions <100>^{c}, <110>^{c} et <111>^{c} correspondent aux axes de facile, moyenne et difficile aimantation, respectivement [Cullity, 2009]. Les constantes d'anisotropie K_1^c et K_2^c de α-Fe, à température ambiante, ont été déterminées par des mesures de couples par C. D. Graham [Graham, 1958] (tableau C1-T4).

forme des échantillons	phases	constantes d'anisotropie	référence
massif	α-Fe	$K_1^c = (480 \pm 10) \times 10^2\ J/m^3$ $K_2^c = (0 \pm 50) \times 10^2\ J/m^3$	[Graham, 1958]

Tableau C1-T4 : constantes d'anisotropies de α-Fe. Les valeurs originales sont exprimées en erg/cm^3 (1 erg/cm^3 = 0,1 J/m^3).

Dans le cas d'un système tétragonal, où les axes a, b et c de la maille sont parallèles aux axes x, y et z du repère, respectivement, la densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'exprime par :

$$e_a^{tétragonal} = K_1^{t(z)} sin^2\theta + K_2^{t(z)} sin^4\theta + K_2^{t(xy)} sin^4\theta cos4\varphi \qquad \text{(équation C1-E10)},$$

avec, $K_1^{t(z)}$, $K_2^{t(xy)}$, $K_2^{t(z)}$, les constantes d'anisotropie tétragonale, θ, l'angle entre $\vec{M}$ et l'axe z, et φ, l'angle entre la projection de $\vec{M}$ sur le plan xy et l'axe x. Plus précisément, on distingue les constantes $K_1^{t(z)}$, $K_2^{t(z)}$ qui déterminent une anisotropie uniaxiale (axe z), et la constante $K_2^{t(xy)}$ qui détermine une anisotropie planaire (plan xy). Avec cette symétrie tétragonale, les axes de faciles aimantation peuvent être selon les familles de direction <001>^{t} ou <110>^{t} ou <100>^{t}.

Pour les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, de structure quadratique centrée, les directions <001>^{t} correspondent aux axes de facile aimantation. En effet, plusieurs travaux montrent que les couches minces qui contiennent les phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, avec l'axe c perpendiculaire au plan des couches, présentent une anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA), provenant de l'anisotropie magnétocristalline (uniaxiale) de ces phases [Dirba, 2015], [Ji, 2011b], [Nakajima, 1990], [Takahashi, 1999]. Par ailleurs, il a été montré que

l'intensité du champ magnétique nécessaire pour saturer l'aimantation dans le plan de telles couches minces augmente, lorsque le paramètre de maille c de α'-Fe_8N_{1-x} croît [Dirba, 2015], [Ji, 2011b] et lorsque le degré d'ordre de l'azote dans un mélange composé de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) et α''-$Fe_{16}N_2$ devient plus grand [Ji, 2011b], ce qui peut indiquer un renforcement de la PMA. La constante d'anisotropie $K_1^{t(z)}$ pour α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) est de l'ordre de 10^5 J/m^3 [Ji, 2011b], [Takahashi, 1999], et celle de α''-$Fe_{16}N_2$ est de l'ordre de 10^5 J/m^3 [Kita, 2007] ou 10^6 J/m^3 [Ji, 2011b], [Takahashi, 1999] (tableau C1-T5). À noter que les équipes de recherche, qui ont trouvé que la constante d'anisotropie pour α''-$Fe_{16}N_2$ est supérieure à celle de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) d'un ordre de grandeur, sont aussi celles qui soutiennent l'existence d'une aimantation à saturation géante pour α''-$Fe_{16}N_2$.

forme des échantillons [technique de fabrication]	phases	constantes d'anisotropie	référence
couches minces [MBE]	α'	$K_1^{t(z)} = 0{,}1 \times 10^6\ J/m^3$	[Takahashi, 1999]
couches minces [MBE]	α''	$K_1^{t(z)} = 1{,}55 \times 10^6\ J/m^3$	[Takahashi, 1999]
couches minces [pulvérisation]	α'+ α''	$0{,}5 \times 10^6\ J/m^3 \lesssim K_1^{t(z)} \lesssim 1 \times 10^6\ J/m^3$	[Ji, 2011b]
nanoparticules (type cœur-coquille)	α''	$K_1^{t(z)} = 4{,}4 \times 10^5\ J/m^3$	[Kita, 2007]

Tableau C1-T5 : constantes d'anisotropies des phases α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) et α''-$Fe_{16}N_2$. Les valeurs originales sont exprimées en erg/cm^3 (1 erg/cm^3 = 0,1 J/m^3).

1.3. Magnétisme des couches minces présentant des domaines en rubans faibles

En raison de leur dimension réduite selon une direction, les couches minces peuvent posséder des propriétés physiques remarquables, inobservables avec d'autres formes de matériaux (l'épaisseur en dessous de laquelle ces propriétés apparaissent dépend du matériau considéré). En particulier, dans les couches minces ferromagnétiques ayant une anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA), la compétition entre les effets du champ démagnétisant (qui tendent à orienter l'aimantation dans le plan des couches) et ceux de la PMA (qui tendent à orienter

l'aimantation perpendiculairement au plan des couches) peut conduire à des modes de subdivision en domaines, ayant la forme de rubans. On distingue deux types de domaines en rubans, qualifiés de faibles ou de forts, en raison de leur contraste plus ou moins élevé en microscopie de Lorentz (technique de microscopie électronique en transmission) [Hubert, 1998]. Dans cette troisième partie, on s'intéresse au magnétisme des couches minces présentant des domaines en rubans faibles (*weak stripe domains*). À noter qu'il ne s'agit pas de domaines de Weiss, mais plutôt de zones où l'aimantation possède une composante principale orientée suivant une même direction. Ces domaines en rubans faibles peuvent se former spontanément pour de petites épaisseurs, et en présence d'un champ magnétique. Tout d'abord, la théorie du micromagnétisme, à l'origine de la découverte de cette configuration magnétique, est introduite. Ensuite, les caractéristiques des domaines en rubans faibles, issues de la modélisation et de l'expérience, sont décrites. Enfin, une présentation des travaux existants sur des phénomènes spécifiques, engendrés par l'interaction des domaines en rubans faibles avec un champ magnétique, est faite.

1.3.1. Micromagnétisme

Les notions de domaines de Weiss et de parois, développées dans la théorie des domaines, ne sont généralement pas très pertinentes pour les matériaux ferromagnétiques dont au moins une des dimensions est réduite (inférieure au micromètre). Dans ce cas, les domaines n'ont pas une aimantation rigoureusement uniforme et les parois peuvent être assez étendues, ce qui rend la distinction entre domaines et parois floue. La théorie du micromagnétisme [Brown, 1963], selon laquelle l'aimantation est vue comme un continuum, est alors plus adaptée à la modélisation des couches minces ferromagnétiques. Les longueurs caractéristiques considérées sont à la fois supérieures aux distances interatomiques et inférieures à la largeur d'une paroi.

En micromagnétisme, il est supposé que l'aimantation $\vec{M}$ soit une grandeur vectorielle dont le module est égal à l'aimantation à saturation M_s (constante à la température considérée), et dont l'orientation peut varier en fonction de la position $\vec{r}$ et du temps t. Celle-ci peut alors s'écrire :

$$\vec{M}(\vec{r},t) = M_s\vec{m}(\vec{r},t) \qquad \text{(équation C1-E11),}$$

$\vec{m}$ étant l'aimantation réduite (vecteur unitaire). De plus, il est supposé que l'aimantation $\vec{M}$ et toutes les grandeurs qui en dépendent soient des fonctions continues dans le temps et dans l'espace.

1.3.1.1. Approche statique

Selon l'approche statique du micromagnétisme, la détermination de l'état d'équilibre stable d'un système magnétique repose sur la minimisation d'un potentiel thermodynamique (homogène à une énergie) adéquat. Étant donné que la norme de l'aimantation, considérée constante, dépend de la température ($\|\vec{M}\| = M_s(T)$), les transformations du système sont isothermes. Ainsi, le potentiel thermodynamique à considérer doit avoir la température comme variable naturelle. Celui-ci peut alors être l'énergie libre F ou l'enthalpie libre G, selon les conditions imposées par le système. Pour plus de simplicité, le potentiel thermodynamique du système est communément représenté par une énergie totale E_{tot}. Cette énergie s'exprime sous la forme d'une somme de termes indépendants, correspondant aux diverses contributions (internes ou externes) qui interviennent dans la configuration de l'aimantation du système.

Dans le cas d'un système ferromagnétique ordinaire en présence d'un champ magnétique extérieur, l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{tot}(\vec{m}) = E_e(\vec{m}) + E_a(\vec{m}) + E_Z(\vec{m}) + E_d(\vec{m}) \qquad \text{(équation C1-E12)},$$

où $E_e(\vec{m})$, $E_a(\vec{m})$, $E_Z(\vec{m})$ et $E_d(\vec{m})$ représentent les énergies d'échange, d'anisotropie, de Zeeman et de démagnétisation, respectivement. Chacun de ces termes énergétiques peut s'exprimer par l'intégrale d'une densité d'énergie sur le volume V du système.

L'énergie d'échange, issue de l'interaction d'échange à l'origine du parallélisme des moments magnétiques dans une substance ferromagnétique, s'écrit :

$$E_e(\vec{m}) = A_e \int_0^V \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{m}\right)^2 dV \qquad \text{(équation C1-E13)},$$

avec A_e, la constante d'échange (en J/m) du matériau, qui dépend de la température en général.

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline émane du champ cristallin et a pour conséquence l'orientation préférentielle de l'aimantation suivant certaines directions cristallographiques. Dans le cas général, son expression est :

$$E_a(\vec{m}) = \int_0^V e_a(\vec{m})dV \qquad \text{(équation C1-E14)},$$

avec $e_a(\vec{m})$, la densité d'énergie magnétocristalline dont l'expression dépend de la structure cristalline du matériau.

L'énergie de Zeeman correspond à l'énergie d'interaction entre l'aimantation du système et le champ magnétique extérieur, qui s'exprime par :

$$E_Z(\vec{m}) = -\mu_0 M_s \int_0^V \vec{H}_{ext} \cdot \vec{m}dV \qquad \text{(équation C1-E15)},$$

avec $\vec{H}_{ext}$, le champ magnétique extérieur. L'aimantation subit un couple qui tend à l'orienter parallèlement au champ extérieur.

L'énergie de démagnétisation représente l'énergie d'interaction entre l'aimantation du système et le champ démagnétisant, et elle s'écrit :

$$E_d(\vec{m}) = -\tfrac{1}{2}\mu_0 M_s \int_0^V \vec{H}_d \cdot \vec{m}dV \qquad \text{(équation C1-E16)},$$

avec $\vec{H}_d$, le champ démagnétisant. Il s'agit d'un champ à l'intérieur d'un matériau aimanté qui, d'un point de vue coulombien, résulte de la présence de charges magnétiques opposées, crées par l'aimantation, à la surface du matériau. D'après l'équation de Maxwell-Ampère, le champ démagnétisant est irrotationnel ($\vec{\nabla} \times \vec{H}_d = 0$), il peut être alors identifié au gradient d'un potentiel scalaire Φ_d ($\vec{H}_d = -\vec{\nabla}\Phi_d$).

Les conditions d'équilibre et de stabilité sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système par le calcul variationnel. Pour cela, l'aimantation réduite est supposée subir une variation $\delta\vec{m}$ avec la contrainte $\|\vec{m}\| = 1$ (ou $\vec{m} \cdot \delta\vec{m} = 0$), et il est nécessaire que les conditions suivantes soient satisfaites : $\delta E_{tot}(\vec{m}) = 0$ et $\delta^2 E_{tot}(\vec{m}) > 0$. Le calcul des variations peut être réalisé avec différentes méthodes pour imposer la contrainte, telles que celle des multiplicateurs de Lagrange. Dans tous les cas, on trouve que pour atteindre l'équilibre, la condition suivante doit être satisfaite :

$$\vec{m} \times \left[\vec{H}_{ext} + \vec{H}_d + \left(2A_e \Delta\vec{m} - \vec{\nabla} e_a(\vec{m})\right)/\mu_0 M_s\right] = 0 \qquad \text{(équation C1-E17).}$$

Les différents termes sommés entre crochets ayant tous la dimension d'un champ magnétique, cette équation peut alors être réécrite de la façon suivante :

$$\vec{m} \times \vec{H}_{eff} = 0 \qquad \text{(équation C1-E18),}$$

avec $\vec{H}_{eff}$, le champ effectif. Cette condition signifie qu'à l'équilibre, l'orientation de l'aimantation réduite $\vec{m}$ en chaque point doit être telle que le couple ($\vec{\Gamma} = \vec{m} \times \mu_0 \vec{H}_{eff}$) qui s'exerce sur elle soit nul.

1.3.1.2. Approche dynamique

Selon l'approche dynamique du micromagnétisme, le point de départ est l'équation du mouvement de l'aimantation réduite $\vec{m}$ en présence du champ magnétique effectif $\vec{H}_{eff}$:

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma \vec{m} \times \mu_0 \vec{H}_{eff} \qquad \text{(équation C1-E19),}$$

avec γ, le facteur gyromagnétique (défini positif). Le couple induit un mouvement de précession de l'aimantation avec une vitesse angulaire (ou pulsation) $\omega = \gamma \mu_0 H_{eff}$, aussi appelée fréquence de Larmor. Selon cette équation, le mouvement de précession continue indéfiniment, et l'énergie du système est par conséquent constante. Elle ne permet donc pas de décrire le processus de dissipation de l'énergie permettant d'atteindre un état d'équilibre, pour lequel $\vec{m}$ et $\vec{H}_{eff}$ sont parallèles ($\vec{m} \times \vec{H}_{eff} = 0$). Afin de prendre en compte cette dissipation de l'énergie, un terme d'amortissement doit être introduit dans cette équation.

Différentes expressions ont été proposées pour ce terme d'amortissement. Ainsi, il existe différentes formes d'équation décrivant le mouvement amorti de précession de l'aimantation réduite en présence du champ magnétique effectif. Parmi les plus connues, on peut citer l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert [Gilbert, 2004] :

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma \vec{m} \times \mu_0 \vec{H}_{eff} + \alpha_G \left(\vec{m} \times \frac{\partial \vec{m}}{\partial t}\right) \qquad \text{(équation C1-E20),}$$

avec α_G , le paramètre d'amortissement de Gilbert (sans dimension). Ainsi, l'amplitude du mouvement de l'aimantation ne diminue au cours du temps que si

ce paramètre est non nul. Plus il est petit, plus la durée nécessaire au système pour atteindre l'équilibre sera longue. L'ordre de grandeur de α_G est généralement de 10^{-2}.

1.3.2. Domaines en rubans faibles

Les domaines en rubans faibles peuvent se former dans les couches minces ferromagnétiques ayant une PMA, sous certaines conditions.

1.3.2.1. Anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA)

Une couche mince (ou une multicouche) présente une anisotropie magnétique perpendiculaire ou PMA (sigle de l'expression anglaise : *perpendicular magnetic anisotropy*) lorsqu'elle possède une anisotropie magnétique uniaxiale dont l'axe facile est perpendiculaire au plan de la couche. Il s'agit d'une anisotropie magnétique pouvant avoir diverses origines physiques (magnétocristalline [Thiele, 1998], magnétoélastique [Johnson, 1971], interfaciale [Carcia, 1988], etc.), et parfois simultanément. En considérant l'axe z du repère, perpendiculaire au plan de la couche mince, la densité d'énergie $e_{PMA}(\vec{m})$ correspondante à cette anisotropie magnétique perpendiculaire s'exprime par :

$$e_{PMA}(\vec{m}) = K_{PMA}[1 - (\vec{u}_z \cdot \vec{m})^2] \qquad \text{(équation C1-E21)},$$

avec K_{PMA}, la constante d'anisotropie magnétique perpendiculaire. Les couches minces et les multicouches ayant une anisotropie magnétique perpendiculaire sont fabriquées avec divers matériaux, la plupart d'entre eux contenant des métaux de transition tels que le cobalt [Carcia, 1988], le fer [Thiele, 1998] et le nickel [Johnson, 1971]. Parmi les plus grandes constantes d'anisotropie magnétique perpendiculaire, on trouve celles des couches minces en FePt (phase $L1_0$) [Thiele, 1998] et en $SmCo_5$ [Seiferta, 2009], dont l'ordre de grandeur est d'environ 10^6 – 10^7 J/m^3. L'anisotropie perpendiculaire de ces couches minces provient essentiellement de l'anisotopie magnétocristalline de leurs composés, dont l'axe facile est orienté perpendiculairement au plan des couches. De façon similaire, des couches minces texturées constituées des phases tétragonales α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire ont été observées [Dirba, 2015], [Ji, 2011b], [Nakajima, 1990], [Takahashi, 1999].

Par ailleurs, toute couche mince ferromagnétique aimantée est soumise à un champ démagnétisant. La densité d'énergie de démagnétisation d'une telle couche mince peut s'écrire sous la forme d'une densité d'énergie correspondant à une anisotropie magnétique uniaxiale, alors qualifiée d'anisotropie de forme :

$$e_d(\vec{m}) = K_d(\vec{u}_z \cdot \vec{m})^2 \qquad \text{(équation C1-E22),}$$

avec K_d, la constante d'anisotropie de forme telle que $K_d = -\frac{1}{2}\mu_0 {M_s}^2$. L'axe difficile de cette anisotropie de forme est perpendiculaire au plan de couche mince.

Afin d'évaluer la « force effective » de l'anisotropie magnétique perpendiculaire d'une couche mince, à laquelle s'oppose l'anisotropie de forme, on définit un facteur de qualité Q_{PMA} (sans dimension) de la façon suivante :

$$Q_{PMA} = \left|\frac{K_{PMA}}{K_d}\right| \qquad \text{(équation C1-E23).}$$

Pour $Q_{PMA} > 1$, l'axe perpendiculaire au plan de la couche mince est de facile aimantation, et l'anisotropie magnétique perpendiculaire est dite forte. Pour $Q_{PMA} < 1$, l'axe perpendiculaire au plan de la couche mince est de difficile aimantation, et l'anisotropie magnétique perpendiculaire est dite faible.

1.3.2.2. Modèle des domaines en rubans faibles

Dans le cas d'une couche mince ayant une anisotropie magnétique perpendiculaire faible ($Q_{PMA} < 1$) et dont l'épaisseur est suffisamment petite, l'aimantation est parallèle au plan de la couche lorsque l'anisotropie de forme est prépondérante. Au-dessus d'une épaisseur critique (et en l'absence d'une forte anisotropie magnétique parallèle au plan), l'aimantation oscille périodiquement selon l'axe perpendiculaire au plan de la couche. La configuration magnétique de la couche mince prend alors la forme d'un ensemble homogène de rubans étroitement groupés les uns à côté des autres. Le flux magnétique se trouve en circuit plutôt fermé ou ouvert, selon que le facteur de qualité soit plus ou moins faible, respectivement (figure C1-F6). À noter que cette configuration magnétique en rubans faibles peut comporter des régions, où l'aimantation est approximativement uniforme, pouvant alors être décrites par des pseudo-domaines, comme dans certains modèles vus par la suite.

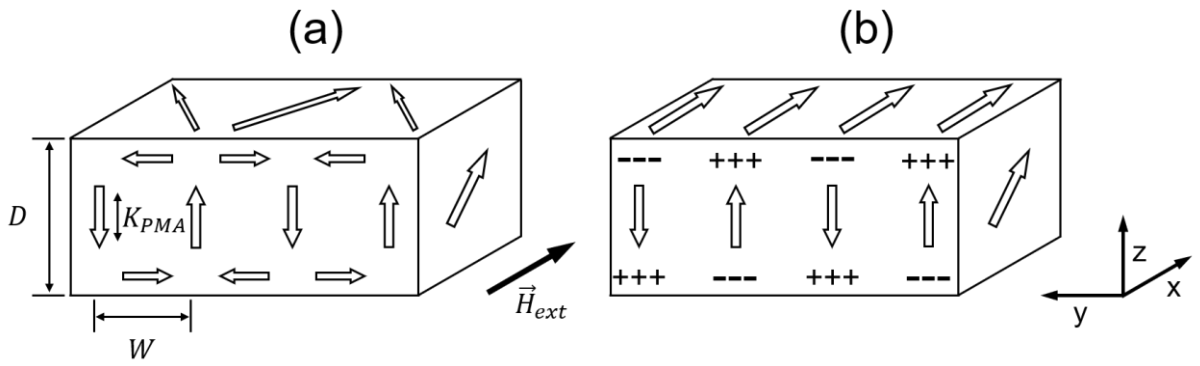


Figure C1-F6 : schémas de la structure des rubans magnétiques faibles pour des anisotropies magnétiques perpendiculaires très faible ($Q_{PMA} << 1$) (a) et relativement forte ($Q_{PMA} \approx 1$) (b) (basés sur une figure du livre de A. Hubert et R. Schäfer [Hubert, 1998]).

Le modèle micromagnétique décrivant la configuration magnétique en rubans faibles a été exposé par Muller [Muller, 1961] et Brown [Brown, 1961]. On considère une couche mince ferromagnétique dont l'orientation est telle que l'axe z du repère soit perpendiculaire à son plan. Les contributions à la densité d'énergie totale proviennent uniquement de l'interaction d'échange, d'une anisotropie magnétique perpendiculaire, du champ démagnétisant présent dans la couche mince (dérivant d'un potentiel scalaire), et de l'application d'un champ extérieur selon l'axe y. Pour trouver les conditions d'équilibre, la condition suivante doit être respectée :

$$\vec{m} \times \left[2A_e \Delta\vec{m} + 2K_{PMA} m_z \vec{u}_z + \mu_0 M_s H_{ext} \vec{u}_x - \mu_0 M_s \vec{\nabla}\Phi_d\right] = 0 \qquad \text{(équation C1-E24)},$$

où la partie entre crochets correspond au champ effectif $\vec{H}_{eff}$. Une résolution de ce problème, limitée à deux dimensions dans le plan (xOz) et selon l'approximation linéaire, est suffisante pour mettre en évidence les principales caractéristiques de la configuration magnétique en rubans faibles. Ainsi, la solution générale dépend de trois paramètres : l'épaisseur de la couche mince D, l'intensité du champ magnétique extérieur H_{ext}, et le facteur de qualité associée à l'anisotropie magnétique perpendiculaire Q_{PMA}.

Pour des matériaux ayant un très faible facteur de qualité (cas limite où le champ de fuite est nul), les expressions analytiques des solutions permettent de déterminer l'épaisseur critique D_{cr}, et la largeur optimale des rubans magnétiques lors de leur nucléation W_{cr} :

$$D_{cr} = 2\pi \frac{\sqrt{A_e/K_{PMA}}}{1 - h_{ext}} \qquad \text{(équation C1-E25)},$$

$$W_{cr} = D_{cr} \sqrt{\frac{1 - h_{ext}}{1 + h_{ext}}} \qquad \text{(équation C1-E26)},$$

avec h_{ext} , le champ magnétique extérieur réduit dont l'expression est : $h_{ext} = H_{ext}\mu_0 M_s/2K_{PMA}$. Ainsi, la largeur des rubans magnétiques est égale à l'épaisseur de la couche mince lors de leur nucléation pour $h_{ext} = 0$. En l'absence de champ extérieur, des résultats numériques (plus précis) sont en bon accord avec ces résultats analytiques pour $Q_{PMA} < 0{,}1$ [Hubert, 1998]. Cependant, ces mêmes résultats numériques montrent aussi que l'épaisseur critique s'annule et que la largeur optimale des rubans lors de leur nucléation diverge pour $Q_{PMA} = 1$. Des rubans magnétiques faibles peuvent donc se former pour des couches ultraminces à condition que leur facteur de qualité soit assez grand.

1.3.2.3. Observations

Des domaines magnétiques en rubans faibles ont été observées dans des couches minces ou des multicouches constituées de matériaux divers : des couches minces en Ni-Fe (permalloy) [Amos, 2008], Fe-Pd [Vukadinovic, 2000], Fe-Ga (galfenol) [Barturen, 2012], Fe-N [Sin, 1997] et des multicouches Co/Pt, Co/Fe, Fe/Fe_2N [Szuszkiewicz, 2006]. De plus, la présence de ce type de configuration magnétique est présumée pour des couches minces contenant α'-$Fe_{16}N_2$ [Takahashi, 1993].

La présence de domaines en rubans faibles dans une couche mince magnétique peut être mise en évidence par plusieurs familles de techniques, utilisées pour imager différents types de configurations magnétiques : les microscopies électroniques, les microscopies en champ proche, les techniques basées sur le dichroïsme circulaire magnétique de rayons X, les techniques basées sur les effets Kerr ou Faraday (magnéto-optiques), la tomographie neutronique.

La microscopie à force magnétique (MFM) est souvent utilisée pour observer les domaines en rubans faibles. Le contraste des images, clair ou sombre, révèle le sens de la composante perpendiculaire de l'aimantation des domaines en rubans, qui peut être vers le haut ou vers le bas (figure C1-F7). Au sein des

domaines en rubans, des dislocations magnétiques, apparaissant sous la forme de bifurcations, peuvent parfois être observés.

Par ailleurs, les courbes d'aimantations obtenues pour des couches minces ayant une configuration magnétique en rubans possèdent certaines caractéristiques communes telles qu'une aimantation à rémanence relativement faible et une zone où l'aimantation varie de façon linéaire avec la valeur du champ magnétique appliqué (figure C1-F8) [Saito, 1964].

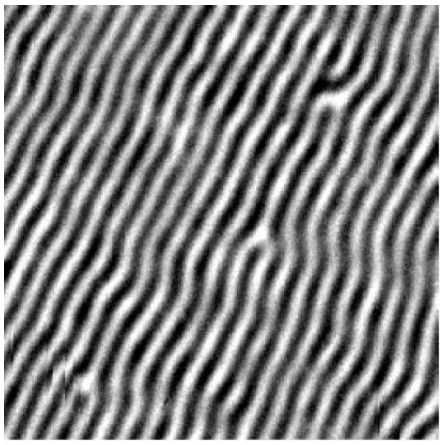


Figure C1-F7 : image MFM (2 µm x 2 µm) à rémanence de rubans magnétiques faibles pour une couche mince (50 nm d'épaisseur) en FePd ($Q_{PMA} = 0{,}4$) [Vukadinovic, 2000].

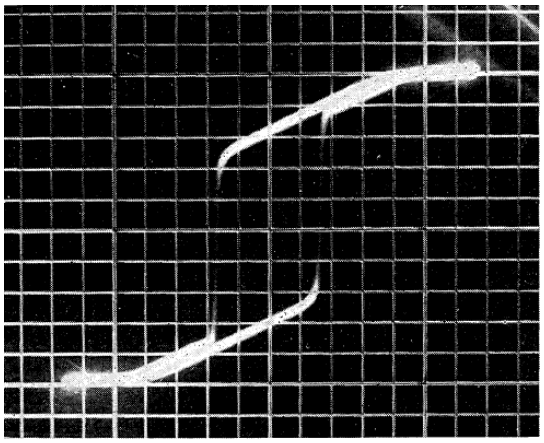


Figure C1-F8 : cycle d'hystérésis magnétique d'une couche en Ni-Fe (550 nm d'épaisseur) présentant des domaines en rubans faibles (le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan de la couche) [Saito, 1964].

1.3.3. Effets d'un champ magnétique sur les domaines en rubans faibles

Lors de l'application d'un champ magnétique sur une couche mince présentant des domaines en rubans faibles (à rémanence), l'interaction entre ce champ et l'aimantation de la couche mince entraine une modification de la structure magnétique en rubans. Les effets du champ magnétique sur les domaines en rubans faibles varient en fonction de son intensité et de sa direction.

1.3.3.1. Réorientation des domaines en rubans

L'application d'un champ magnétique saturant, parallèlement au plan d'une couche mince présentant des domaines en rubans faibles (à rémanence), entraine une réorientation de ces domaines en rubans. Ceux-ci sont alors alignés

selon la direction du dernier champ saturant appliqué. Cette réorientation des rubans est liée au phénomène communément identifié par l'expression anglaise « *rotatable anisotropy* », signifiant « anisotropie pouvant tourner ». Lorsqu'un tel champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe des domaines en rubans, une réorientation irréversible de ces domaines se produit quand l'intensité du champ appliqué est supérieure à une valeur critique.

Un modèle a été proposé pour expliquer les observations expérimentales concernant la rotation « rigide » des rubans faibles, dans le plan de couches minces en Fe-Ga [Fin, 2015]. Dans ce modèle, la configuration en rubans faibles est constituée de domaines principaux dont l'aimantation est perpendiculaire au plan des couches minces, et de domaines de fermeture en surface dont l'aimantation est parallèle au plan des couches minces (figure C1-F9).

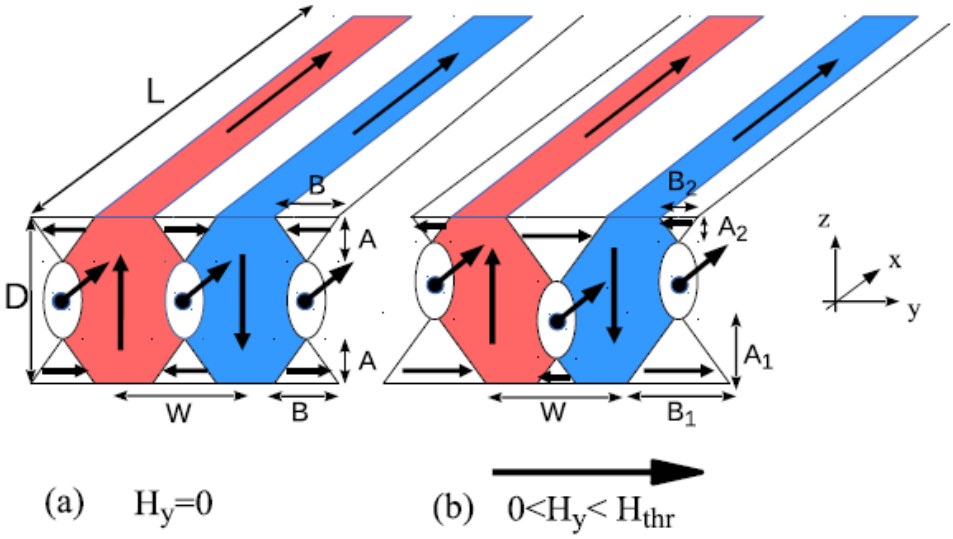


Figure C1-F9 : schémas de la structure des rubans magnétiques faibles [Fin, 2015]. Pour $H_y = 0$ (a), tous les domaines de fermeture ont les mêmes dimensions (A, B). Pour $0 < H_y < H_{thr}$ (b), les domaines de fermetures ayant une aimantation parallèle au champ magnétique sont étendus ($A_1 > A$, $B_1 > B$) et les domaines de fermetures ayant une aimantation antiparallèle au champ magnétique sont rétrécis ($A_2 < A$, $B_2 < B$).

Ainsi, l'application d'un champ magnétique perpendiculaire aux rubans (H_y) entraine une déformation de leur structure, tant que la valeur du champ est inférieure à celle permettant d'initier la réorientation des rubans (H_{thr}). Cette déformation est caractérisée par une extension ou un rétrécissement des domaines de fermeture, selon que leur aimantation soit favorablement ou défavorablement orientée par rapport au champ appliqué, respectivement. Par ailleurs, il est

supposé que cette déformation n'entraine pas de changement significatif de l'aimantation dans les domaines principaux. La réorientation des rubans magnétiques débute dès lors que cette déformation ne correspond plus à l'état stable.

1.3.3.2. Mobilité des dislocations

Au sein de la structure magnétique des domaines en rubans faibles, il peut exister des dislocations de type coin (figure C1-F7), ayant un vecteur de Burgers dont la norme est égale à une période de la structure en rubans. De telles dislocations apparaissent sur les images de domaines en rubans faibles pour divers matériaux.

En principe, quatre sortes de dislocations peuvent être distinguées selon le sens de leur vecteur de Burgers (signe), et selon le sens de la composante perpendiculaire de l'aimantation située dans leur cœur (polarité). À noter que les dislocations magnétiques peuvent aussi être distinguées selon d'autres critères [Hierro-Rodriguez, 2017]. L'utilisation de techniques d'imagerie sensibles au sens de la composante perpendiculaire de l'aimantation des domaines en rubans faibles (MFM, SMOKE, etc.), permet de différencier expérimentalement ces quatre sortes de dislocations. Sur les images, celles-ci se distinguent selon leur orientation relative (définie positive ou négative) et selon le contraste de leur cœur (clair ou sombre).

Des études, réalisées avec des couches minces magnétiques en grenat (à base de fer), ont montré que l'application d'un champ magnétique peut mettre en mouvement les dislocations présentes au sein des domaines en rubans. D'abord, le déplacement de dislocations, parallèlement à l'axe des domaines en rubans, a été observé lors de l'application d'un champ magnétique statique, perpendiculairement au plan des couches minces [Dickstein, 1990]. Plus précisément, il a été vu qu'un tel champ magnétique engendre l'éloignement ou le rapprochement des dislocations d'une paire (signes différents, même polarité), selon leur polarité. De plus, les sens de déplacement de ces dislocations sont inversés lorsque le sens du champ magnétique est inversé. Ensuite, le déplacement de dislocations, perpendiculairement à l'axe des domaines en rubans, a été observé lors de l'application d'un champ magnétique alternatif, parallèlement au plan des couches minces [Pamyatnykh, 2017]. Le sens du mouvement dépend

du signe des dislocations. Par ailleurs, il a été vu que lorsque deux dislocations de signes opposés se rapprochent suffisamment, elles peuvent s'annihiler [Dickstein, 1990], [Pamyatnykh, 2017].

Conclusion

En conclusion, ce premier chapitre, présentant l'état de l'art de cette thèse, nous a apporté une vue d'ensemble sur les connaissances acquises et les travaux existants en lien avec nos deux grands axes de recherche.

On s'est tout d'abord intéressé à la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} (désordonnée) et α''-$Fe_{16}N_2$ (ordonnée). Il s'agit de phases hors d'équilibre, apparentées à la martensite Fe-N. Divers protocoles expérimentaux permettent la fabrication d'échantillons contenant ces phases, sous différentes formes. En particulier, l'implantation ionique d'azote est adaptée à la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, à partir de couches minces en fer α (dont nous maîtrisons déjà l'élaboration). Néanmoins, le choix de paramètres d'implantation adéquats (énergie des ions, dose d'implantation, etc.) est primordial. Par ailleurs, un traitement thermique à une température inférieure à 200 °C favorise la formation de α'-Fe_8N_{1-x} ($x = 0$) et de α''-$Fe_{16}N_2$.

Ensuite, on s'est intéressé aux caractéristiques cristallographiques et magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. Les structures cristallines de ces phases sont tétragonales centrées. La tétragonalité de la maille (conventionnelle) de α'-Fe_8N_{1-x} croît lorsque la concentration en azote de cette phase augmente. En raison de l'arrangement ordonné des atomes d'azote, les paramètres de maille de α''-$Fe_{16}N_2$ sont deux fois plus grands que ceux de α'-Fe_8N_{1-x} ($x = 0$). En considérant ces caractéristiques cristallographiques, la présence de ces phases peut être analysée de manières qualitative ou semi-quantitative notamment par XRD (technique utilisée dans cette thèse). Concernant l'aimantation à saturation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, les valeurs rapportées sont diverses. En particulier, certains travaux soutiennent l'existence d'une aimantation à saturation géante pour la phase α''-$Fe_{16}N_2$. Néanmoins, des difficultés expérimentales (magnétométriques) peuvent être à l'origine de la diversité des valeurs rapportées. Par ailleurs, les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ possèdent bien une anisotropie magnétocristalline due à leur structure tétragonale.

Enfin, on s'est intéressé au magnétisme des couches minces présentant des domaines en rubans faibles. Il s'agit d'une configuration magnétique dont l'existence est prédite par la théorie du micromagnétisme. Ces domaines en rubans faibles sont présents dans des couches minces pour lesquelles $Q_{PMA} < 1$, lorsque leur épaisseur est supérieure à une épaisseur critique. Des techniques d'imagerie magnétique telles que la MFM permettent de rendre visible les rubans de cette structure, dans laquelle des défauts sous forme de dislocations peuvent être inclus. Du reste, l'application d'un champ magnétique sur cette configuration magnétique peut entrainer la réorientation des rubans ou bien la mise en mouvement des dislocations.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Introduction

Ce deuxième chapitre présente les techniques expérimentales que nous avons utilisées, en tant qu'opérateur ou assistant, lors des recherches scientifiques menées au cours de cette thèse. De manière générale, les techniques sont très importantes pour l'expérimentation, prenant place au cours d'une méthode (ou démarche) expérimentale. Ici, ce sont elles qui ont permis d'élaborer les matériaux sur lesquels les recherches ont été faites. De plus, ce sont elles qui ont permis de mesurer les grandeurs physiques, dont les valeurs caractérisent les propriétés des matériaux étudiés. Ce chapitre se divise alors en deux parties : la première est dédiée aux techniques de fabrication des matériaux, et la seconde est dédiée aux techniques de caractérisation (magnétique, structurale et chimique) des matériaux. Pour chaque technique, le dispositif et le fonctionnement de l'instrument, ainsi que les phénomènes physiques ou chimiques impliqués, seront décrits.

2.1. Techniques de fabrication des matériaux

2.1.1. L'épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (sigle d'origine anglaise signifiant *Molecular Beam Epitaxy*), est une technique de croissance sous ultravide permettant l'épitaxie de divers matériaux tels que des semiconducteurs, des métaux ou des isolants, sur un substrat monocristallin. Cette technique est notamment utilisée pour la croissance de couches ultraminces dont l'épaisseur ou la composition peuvent être idéalement contrôlées à l'échelle atomique. La vitesse de croissance est généralement de l'ordre de la monocouche par seconde [Herman, 1996].

2.1.1.1. Caractéristiques de la croissance cristalline

2.1.1.1.1. Environnement ultravide

La croissance d'un matériau par épitaxie par jets moléculaires provient de la réaction entre un ou plusieurs faisceaux d'atomes (ou de molécules) et la surface d'un substrat chauffé, dans une enceinte sous ultravide ($P \approx 10^{-11}\ torr$, avec $1\ torr = (101325/760)\ Pa$). Comme les flux de matière participant à la croissance sont faibles, cet environnement est nécessaire pour réduire au maximum la

concentration en contaminants dans la couche épitaxiée [Frigeri, 2011]. Par ailleurs, grâce à cet environnement ultravide, la croissance peut être examinée *in situ* par des techniques d'analyse de surface telles que la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante ou RHEED (acronyme d'origine anglaise signifiant *Reflection High Energy Electron Diffraction*) [Herman, 1994]. À noter que les jets de matière sont qualifiés de moléculaires en référence à leur régime d'écoulement, dit moléculaire [Alavi, 2001]. Dans ce régime, le libre parcours moyen des atomes ou molécules est supérieur à la distance entre les sources de matière et le substrat.

2.1.1.1.2. Mécanismes de croissance à la surface du substrat

Les espèces chimiques atomiques ou moléculaires issues des faisceaux de matière forment une phase gazeuse à proximité de la surface du substrat. La croissance cristalline est alors engendrée par un ensemble de mécanismes élémentaires, impliquant ces espèces chimiques. Parmi ces mécanismes, les plus importants sont : l'adsorption des espèces chimiques sur la surface du substrat ; la diffusion des espèces chimiques en surface et la dissociation des molécules adsorbées ; l'incorporation d'atomes dans le réseau cristallin du substrat ou de la couche déjà épitaxiée ; la désorption thermique des espèces chimiques n'ayant pas été incorporées au réseau cristallin [Herman, 1996].

2.1.1.1.3. Modes de croissance cristalline

Trois principaux modes de croissance cristalline peuvent être distingués (figure C2-F1). Premièrement, la croissance de Frank-van der Merwe (ou bidimensionnelle) qui est caractérisée par la croissance de couches atomiques une à une. Deuxièmement, la croissance de Volmer-Weber (ou tridimensionnelle) qui est caractérisée par la croissance d'îlots formés de plusieurs couches atomiques. Ces îlots peuvent ensuite coalescer et alors former une couche plus ou moins continue. Troisièmement, la croissance de Stranski-Krastanov, qui est caractérisée par une croissance bidimensionnelle au début, et par une croissance tridimensionnelle après quelques couches atomiques. L'apparition de ces différents types de croissance particulier peut être justifier à partir de considérations thermodynamiques, basées notamment sur les énergies de surface et d'interface entre le substrat, le dépôt et le vide [Brune, 2014].

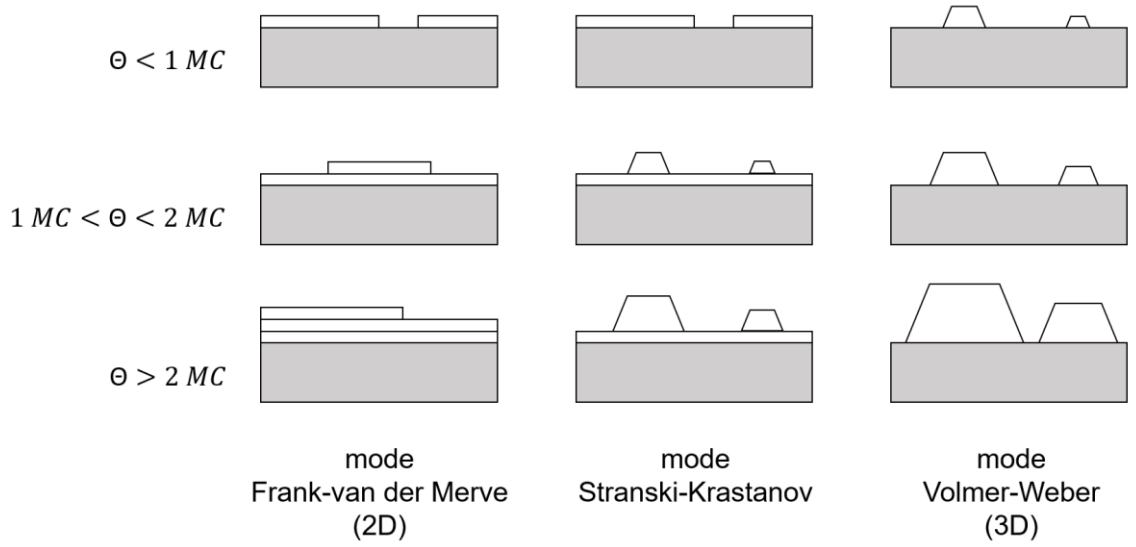


Figure C2-F1 : schéma des principaux modes de croissance des couches minces, selon la couverture Θ en couches atomiques ou monocouches (MC).

2.1.1.1.4. Épitaxie

L'épitaxie est un processus de croissance lors duquel le substrat impose au matériau en croissance une orientation cristalline. On distingue l'homoépitaxie, dans laquelle la nature chimique du matériau en croissance est identique à celle du substrat, et l'hétéroépitaxie, dans laquelle elles sont différentes. C'est à ce dernier type d'épitaxie que l'on s'intéresse ici. Pour qu'une épitaxie soit réalisée, un accord d'orientation et de position entre les réseaux cristallins des deux matériaux doit être obtenu. La structure et l'orientation cristallines du substrat, ainsi que la qualité de sa surface sont alors des paramètres cruciaux pour l'épitaxie. La relation d'épitaxie, c'est-à-dire la relation d'orientation entre le substrat et la couche épitaxiée, est indiquée à l'aide des plans cristallins du substrat et du dépôt parallèles à l'interface, et de directions cristallines du substrat et du dépôt qui sont parallèles entre elles. Selon le critère de la ligne invariante [Dahmen, 1982], l'orientation de deux cristaux est telle qu'il y ait au moins une direction dans le plan de l'interface ne subissant pas ou peu de déformation. Le désaccord paramétrique f entre le substrat et la couche épitaxiée est alors un paramètre important, duquel dépend la cohérence de l'épitaxie (figure C2-F2). Celui-ci s'exprime par :

$$f = \frac{a_e - a_s}{a_s} \qquad \text{(équation C2-E1)},$$

avec a_e, le paramètre de maille du matériau épitaxié (non contraint); a_s, le paramètre de maille du substrat. Lorsque le désaccord paramétrique est trop grand, les paramètres de maille de la couche épitaxiée et du substrat peuvent ne pas s'accommoder (épitaxie incohérente). En revanche, lorsque le désaccord paramétrique est suffisamment petit, le paramètre de maille dans le plan de la couche épitaxiée $\bar{a}_e$ s'adapte à celui du substrat par déformation élastique (épitaxie cohérente). La couche épitaxiée est dite pseudomorphe, et elle présente une contrainte ε parallèle à l'interface. L'énergie élastique de la couche augmente alors avec son épaisseur jusqu'à une épaisseur critique, à partir de laquelle la couche contrainte commence à relaxer. Cette épaisseur critique dépend du mécanisme de relaxation, qui peut donner lieu à des déformations plastiques (dislocations) ou élastiques.

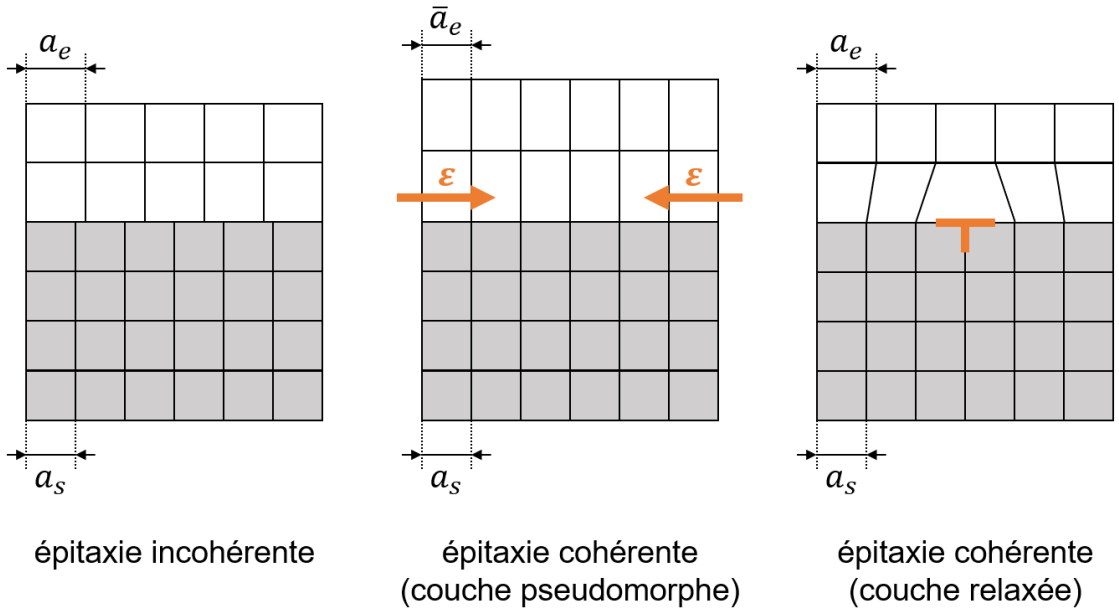


Figure C2-F2 : schéma de différents cas d'hétéroépitaxie avec $f > 0$: épitaxie incohérente, épitaxie cohérente avec une couche pseudomorphe, et épitaxie cohérente avec une couche relaxée présentant une dislocation coin.

2.1.1.2. Dispositif et fonctionnement

Le bâti d'épitaxie par jets moléculaires (de marque Riber) installé à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) a été utilisé pour la croissance des

couches minces de fer, destinées à être implantées avec de l'azote. Nous avons assisté aux séances de croissance menées par Mahmoud Eddrief, Paola Atkinson et Victor Etgens. Ce bâti est principalement constitué de différentes chambres sous ultravide, pour la croissance et l'analyse *in situ* de divers matériaux tels que des métaux, des semi-conducteurs appartenant aux groupes III-V et II-VI ou à base d'oxydes (figure C2-F3). Des porte-échantillons en molybdène, appelés molyblocs, permettent la manipulation des échantillons à l'intérieur du bâti. Le déplacement d'un molybloc d'une chambre à une autre est réalisé à l'aide de cannes de transfert, et d'un chariot magnétique circulant dans un tunnel central qui interconnecte les différentes chambres. L'entrée et la sortie des échantillons sont effectuées grâce à un sas, permettant de préserver l'environnement ultravide du corps principal du bâti. Par ailleurs, une chambre d'introduction équipée d'un four est utilisée pour le dégazage des substrats avant tout dépôt.

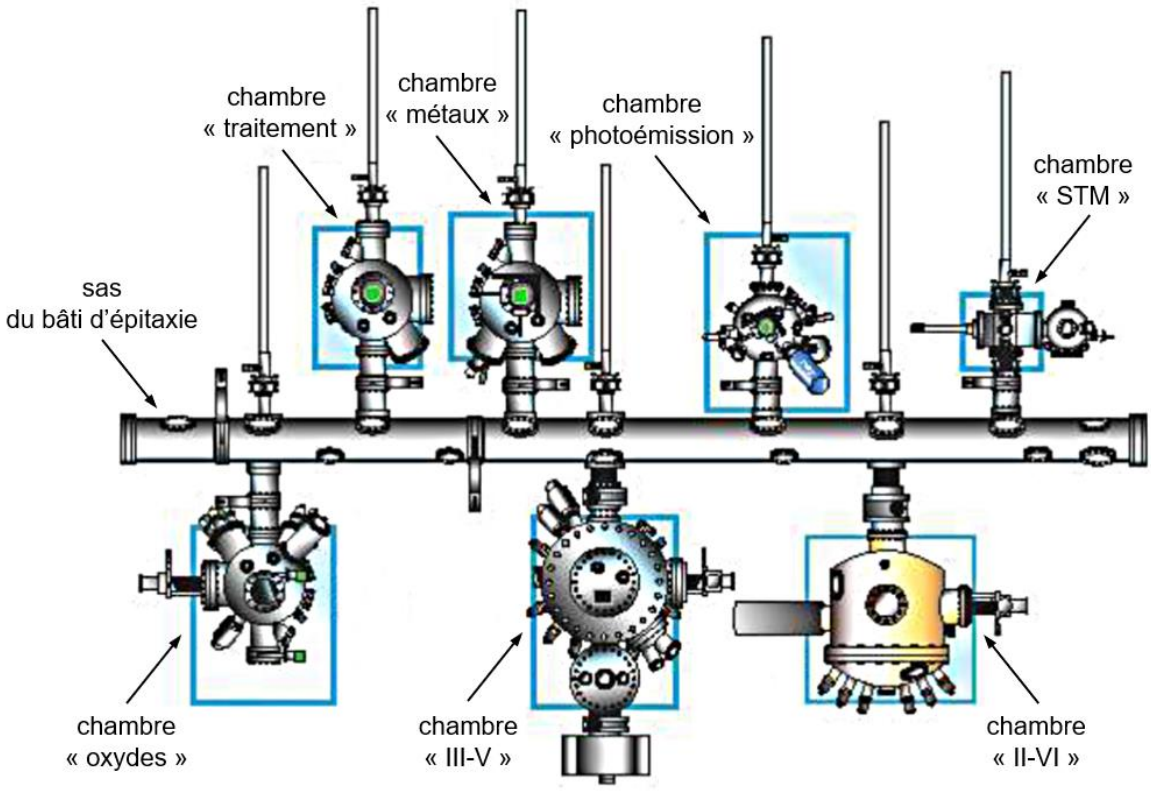


Figure C2-F3 : schéma du bâti de MBE de l'INSP (à Paris).

2.1.1.2.1. Chambres de dépôt

Pour l'élaboration de l'hétérostructure Au/Fe/ZnSe/GaAs(001), les chambres de dépôt utilisées sont : la chambre « III-V » contenant les sources de gallium et d'arsenic ; la chambre « II-VI » contenant les sources de zinc, de sélénium, et aussi la source de fer ; la chambre « métaux » contenant la source d'or.

À l'intérieur de ces chambres de dépôt, les faisceaux de matière sont générés par des cellules à effusion de Knudsen, dans lesquelles des matériaux solides de grande pureté sont chauffés dans des creusets jusqu'à sublimation ou vaporisation. Des caches permettent d'interrompre rapidement ces flux de matière individuellement. Ce dispositif a permis l'utilisation d'une technique de croissance de matériaux composés par différents atomes, appelée ALE (sigle d'origine anglaise signifiant *Atomic Layer Epitaxy*) [Suntola, 1985]. Dans cette technique, les flux de chaque espèce chimique sont alternativement interrompus afin de ne pas les mélanger. L'épaisseur de la couche épitaxiée dépend alors principalement du nombre de cycles d'exposition.

Un four permet de chauffer le substrat et de le maintenir à la température voulue. De plus, un système permet de mettre en rotation le substrat afin que l'épaisseur du dépôt soit uniforme. À noter que dans la chambre « métaux », la rotation du substrat est réalisée manuellement.

Par ailleurs, les chambres « III-V » et « II-VI » sont équipées d'un dispositif de RHEED qui permet de contrôler en direct la structure cristalline de la surface du matériau déposé (figure C2-F4). Un canon à électrons permet d'envoyer un faisceau d'électrons (à 12 keV) en incidence rasante sur la surface à analyser. Les électrons diffractés en surface sont détectés avec un écran fluorescent. Des informations sur la structure cristalline de la surface sont alors obtenues à partir de la position angulaire des taches de diffraction.

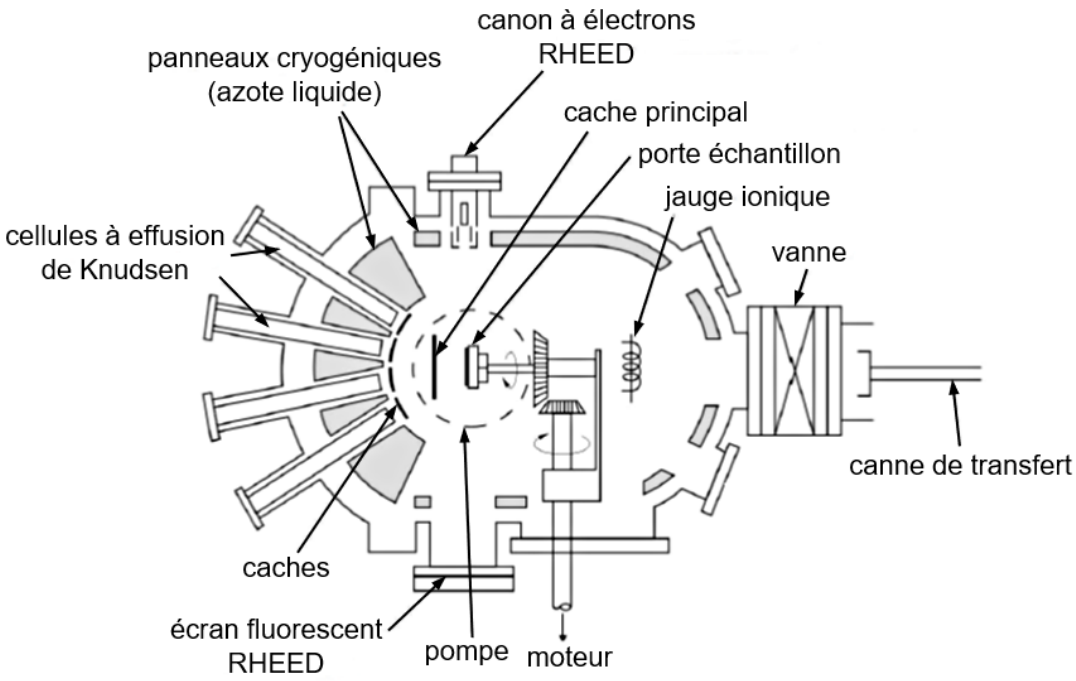


Figure C2-F4 : schéma d'une chambre de dépôt équipée d'un RHEED, similaire aux chambres « III-V » et « II-VI ».

2.1.2. L'implantation ionique

L'implantation ionique est une technique de modification contrôlée de matériaux à l'aide de faisceaux d'ions. Cette technique consiste à bombarder avec des ions énergétiques la surface d'un échantillon cible. Ces ions pénètrent alors le matériau visé, ralentissent en transférant leur énergie à ses atomes, et finissent par s'arrêter à une certaine profondeur sous sa surface. L'implantation ionique est utilisée ici pour la synthèse de nouvelles phases, à partir des éléments chimiques du matériau cible et des ions. En particulier, cette technique à l'avantage de permettre la formation de phases métastables. En effet, le matériau implanté reste figé à la manière d'une trempe dès que le faisceau ionique est coupé [Fortuna, 2009].

2.1.2.1. Interaction des ions avec la matière

2.1.2.1.1. Mécanismes de perte d'énergie des ions

Le processus d'implantation ionique repose sur la perte d'énergie des ions incidents par leurs interactions avec les atomes du matériau implanté. De façon

générale, lorsque des ions énergétiques pénètrent un matériau (solide), deux mécanismes conduisant à la perte d'énergie de ces ions sont habituellement distingués : les collisions élastiques, dites « nucléaires », correspondant à des transferts d'énergie cinétique, et les collisions inélastiques, dites « électroniques », faisant intervenir des phénomènes d'excitation électronique [Fortuna, 2009]. L'importance relative de ces deux mécanismes varie selon l'énergie et le numéro atomique de la particule considérée. Pour le régime d'implantation ionique dans lequel on se place par la suite, les pertes d'énergie de type « nucléaire » sont prédominantes. Les collisions élastiques peuvent induire d'importantes pertes d'énergie à chaque choc, et engendrer une forte déviation de la trajectoire des particules énergétiques. De plus, ce type de collisions est responsable de la création de défauts structuraux dans le matériau cible.

2.1.2.1.2. Distribution en profondeur des ions implantés

Le parcours d'un ion incident dans un matériau jusqu'à son immobilisation n'est pas rectiligne en raison de ses collisions avec les atomes du matériau (figure C2-F5). Ces collisions sont considérées statistiquement indépendantes et à deux corps. On définit la trajectoire projetée R_p, dans la direction incidente de l'ion. Lorsque la direction incidente de l'ion est perpendiculaire à la surface de l'échantillon cible, la trajectoire projetée correspond à la distance de pénétration de l'ion. À noter que le ralentissement d'un ion incident dans un matériau est un processus stochastique. Tous les ions similaires d'un faisceau mono-énergétique n'ont pas nécessairement la même distance de pénétration x, celle-ci obéissant à une certaine loi statistique. La distribution en profondeur des ions implantés $N(x)$ (en atomes/cm^3), dans un matériau idéalement isotrope, est souvent approximée par une fonction gaussienne [Nastasi, 2006] :

$$N(x) = \frac{D_{imp}}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} exp\left[-\frac{\left(x - R_p\right)^2}{2\Delta {R_p}^2}\right] \qquad \text{(équation C2-E2),}$$

avec D_{imp}, la dose (en atomes/cm^2) ; R_p, la trajectoire projetée moyenne pondérée (en cm), correspondant à l'espérance de la distance de pénétration x; ΔR_p, l'écart type de la distance de pénétration x (en cm). La dose D_{imp} correspond à l' aire intégrée sous la courbe de la distribution en profondeur des ions implantés $N(x)$ (figure C2-F6). Pour un même type d'ions implantés dans un même matériau, les

paramètres R_p et ΔR_p dépendent de l'énergie des ions, mais pas de la dose. Il est important de remarquer que les ions polyatomiques sont traités comme plusieurs ions monoatomiques indépendants, étant donné que leurs liaisons chimiques se brisent à la surface de la cible.

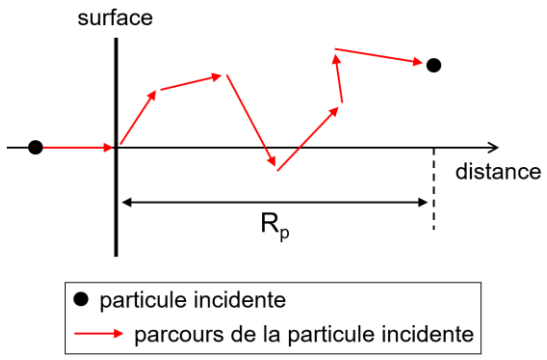


Figure C2-F5 : schéma du parcours d'une particule incidente dans un matériau.

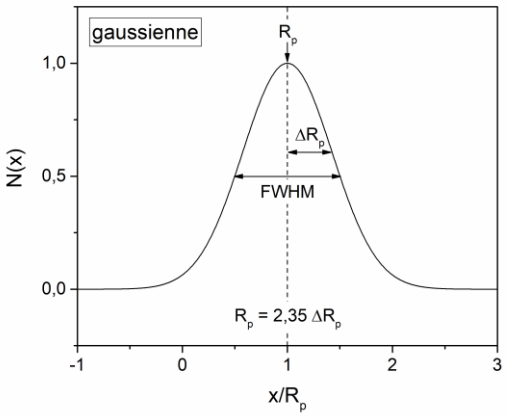


Figure C2-F6 : approximation gaussienne de la distribution en profondeur des ions implantés dans un matériau idéalement isotrope.

Par ailleurs, dans le cas de l'implantation ionique dans un matériau cristallin (anisotrope), la distance de pénétration moyenne des ions peut être accrue par un effet de canalisation. Cela se produit lorsque le faisceau ionique est orienté suivant un axe cristallographique. Cet effet de canalisation dépend aussi de la préparation de la surface et de la température du matériau cible, ainsi que du désordre structural engendrée au cours de l'implantation. La distribution en profondeur des ions canalisés diminue en général exponentiellement, lorsque leur distance de pénétration est supérieure à R_p [Nastasi, 2006].

2.1.2.1.3. Dégâts dus aux cascades de collisions

Si un ion incident transfère aux atomes du matériau cible une énergie suffisamment grande, lors de leurs collisions, ces atomes sont éjectés de leurs positions initiales. Ces atomes énergétiques, dits de recul (*recoil atoms*), peuvent alors aussi entrer en collision avec d'autres atomes du matériau cible avant de s'immobiliser. L'ensemble de ces collisions engendrées par le passage d'un ion énergétique dans le matériau est appelé une cascade de collisions (figure C2-F7).

Lors du processus d'implantation ionique, les cascades de collisions sont à l'origine de la création de nombreux défauts structuraux. Les atomes du matériau qui ont été éjectés laissent place à des lacunes, et peuvent notamment conduire à la formation de défauts de Frenkel, lorsque ces atomes s'immobilisent en sites interstitiels. À noter que des dégâts structuraux très importants peuvent conduire à l'amorphisation du matériau implanté. Ces cascades de collisions peuvent aussi être responsables d'une pulvérisation de la surface du matériau cible et d'un mélange aux interfaces d'une multicouche [Nastasi, 2006].

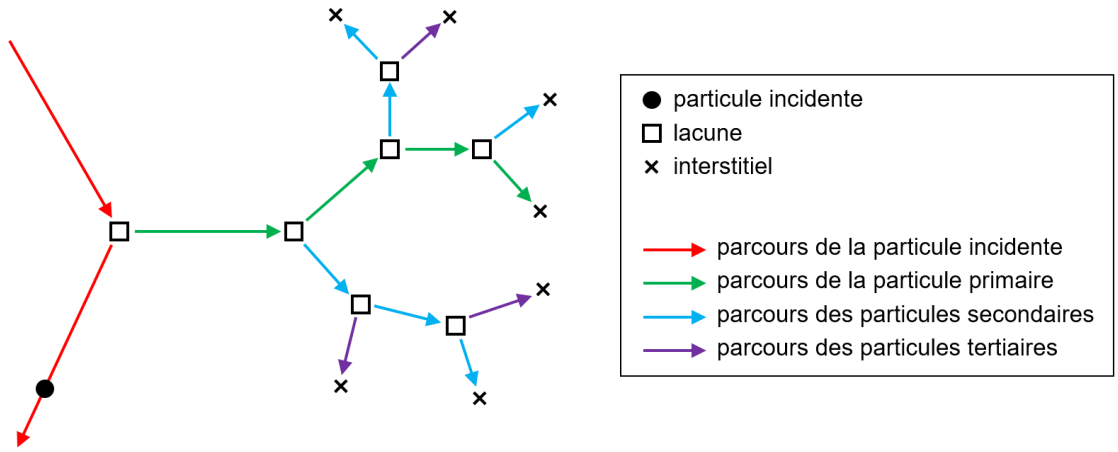


Figure C2-F7 : schéma de la formation d'une cascade de collisions à partir d'une particule primaire.

2.1.2.1.4. Simulations numériques

Afin de choisir les paramètres d'implantation, une prévision du profil de concentration des ions implantés en profondeur est généralement effectuée à l'aide de simulations par ordinateur. Pour cette thèse, le programme TRIM (*Transport of Ions in Matter*) de la suite logicielle SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) a été utilisé [Ziegler, 1985]. Il s'agit d'un programme basé sur l'approximation des collisions binaires, et faisant appel à une méthode de Monte-Carlo. Ce programme peut aussi être utilisé pour apprécier d'autres effets de l'implantation ionique tels que la création de défauts, la pulvérisation en surface et le mélange aux interfaces d'une multicouche. Néanmoins, les résultats des simulations réalisées avec TRIM doivent être examinés avec précautions pour plusieurs raisons. Premièrement, ces simulations ne prennent pas en compte l'état cristallin du matériau cible, celui-ci étant considéré amorphe. Deuxièmement, ces

simulations ignorent les effets thermiques, à l'origine de la guérison d'une partie des défauts créés par l'implantation ionique. Troisièmement, ces simulations considèrent la densité du matériau cible constante au cours de l'implantation. Cette densité étant généralement choisie égale à celle du matériau non implanté, le profil simulé représente alors la probabilité de présence du premier ion implanté.

2.1.2.2. Paramètres caractéristiques

2.1.2.2.1. Energie des ions

L'énergie des ions E_{ion} est un des paramètres caractéristiques d'une implantation ionique. Cette énergie potentielle électrique est déterminée par la charge q_{ion} des ions et la tension électrique U à laquelle ces ions sont soumis, son expression étant :

$$E_{ion} = q_{ion} \cdot U \qquad \text{(équation C2-E3).}$$

Comme cela a été vu précédemment, la distribution des ions implantés est liée à la perte d'énergie des ions au cours de leur parcours dans le matériau cible. Plus cette énergie est grande, plus la profondeur maximale à laquelle les ions peuvent aller est importante.

2.1.2.2.2. Fluence

La fluence Φ_{imp} est le nombre d'ions atteignant l'échantillon par unité de surface, et s'exprime généralement en ions/cm^2. Pour plus de clarté, cette grandeur est ici distinguée de la dose D_{imp}, qui est alors définie comme étant le nombre d'atomes (issus des ions) retenus dans l'échantillon cible par unité de surface, et est exprimée en atomes/cm^2. En considérant que l'ensemble des ions incidents soient implantés, la dose est égale à la fluence pour des ions monoatomiques. La fluence est déterminée expérimentalement à partir de l'expression suivante :

$$\Phi_{imp} = \frac{Q_{tot}}{q_{ion} \cdot A_{imp}} \qquad \text{(équation C2-E4),}$$

avec Q_{tot}, la charge totale reçue par la cible lors de l'implantation ; q_{ion}, la charge des ions ; A_{imp}, l'aire de la surface implantée. La charge totale reçue par la cible

Q_{tot} est obtenue en intégrant le courant ionique I_{ion} sur le temps, pendant la durée de l'implantation.

2.1.2.2.3. Courant ionique

Le courant ionique I_{ion} représente la charge (issue du faisceau d'ions) reçue par la cible par unité de temps, et s'exprime par :

$$I_{ion} = \frac{Q_{tot}}{t_{imp}} \qquad \text{(équation C2-E5),}$$

avec Q_{tot}, la charge totale reçue par la cible lors de l'implantation ; t_{imp}, la durée de l'implantation. Le courant ionique est un paramètre notable car, selon sa valeur, il engendre un échauffement de l'échantillon plus ou moins important. Cet échauffement peut être à l'origine de transformations particulières dans le matériau cible au cours de l'implantation.

2.1.2.3. Dispositif et fonctionnement

Le séparateur d'isotopes SIDONIE, du Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM) à Orsay, a été utilisé pour réaliser les implantations ioniques. Nous avons participé activement aux séances d'implantation ionique conduites par Franck Fortuna et Dominique Ledu. L'instrument est constitué d'une source d'ions, d'un spectromètre de masse, et d'une chambre d'implantation, éléments principaux auxquels on va s'intéresser plus en détails (figure C2-F8). Il est aussi équipé d'un système de focalisation (quadripôle électrostatique), en aval du spectromètre de masse, et d'un système permettant de balayer la surface de l'échantillon cible avec le faisceau d'ions (plaques de balayage horizontales et verticales), en amont de la chambre d'implantation. Afin de garantir l'homogénéité surfacique de l'implantation, le faisceau ionique balaye la surface de la cible, horizontalement et verticalement, avec deux fréquences non multiples. De plus, pour éviter tout motif périodique, un déphasage variable est ajouté à la fréquence la plus petite, à chaque cycle de balayage.

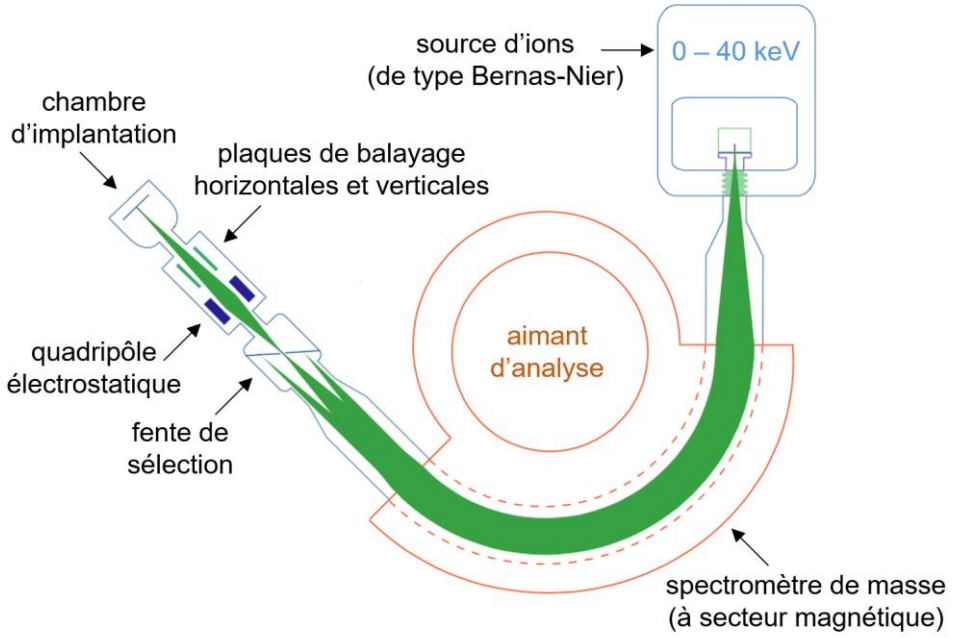


Figure C2-F8 : schéma du séparateur d'isotopes SIDONIE du CSNSM (à Orsay), utilisé comme implanteur.

2.1.2.3.1. Source d'ions

La source d'ions est de type Bernas-Nier, il s'agit d'une source d'ions positifs à cathode chaude pouvant ioniser pratiquement tous les éléments chimiques. Un flux de gaz est injecté dans la chambre de la source (anode), dans laquelle se trouve un filament en tungstène chauffé par effet Joule (cathode). Ce filament émet un flux d'électrons (émission thermoïonique) qui sont accélérés vers les parois de la chambre, en raison de la différence de potentiel entre la cathode et l'anode (tension d'arc). Ces électrons ionisent le gaz dans la chambre, qui devient alors un plasma. Afin d'augmenter la probabilité d'ionisation, les électrons sont confinés dans la chambre par un champ magnétique extérieur. Le faisceau d'ions est obtenu grâce à une électrode d'extraction dont la tension peut atteindre 40 keV, située devant la fente de sortie à l'extérieur de la chambre.

2.1.2.3.2. Spectromètre de masse

Le spectromètre de masse permet de trier les ions émis par la source, et en particulier de sélectionner ceux ayant le rapport masse sur charge désiré. Son fonctionnement repose sur la séparation spatiale (dispersion) des ions grâce à un

secteur magnétique. Pour cela, un champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan de la trajectoire des ions incidents. Sous l'effet combiné de la force de Lorentz et de la force centripète, les ions ayant des rapports masse sur charge différents, ont des trajectoires distinctes. Une fente de sélection placée au plan focal permet alors de choisir les ions ayant le rapport masse sur charge voulu.

2.1.2.3.3. Chambre d'implantation

La chambre d'implantation est une enceinte sous vide dans laquelle est placé l'échantillon cible. Selon son équipement, elle permet de contrôler diverses conditions expérimentales au niveau de l'échantillon. Trois types de porte-échantillons (ou porte-objets), permettant de maintenir les échantillons à différentes températures au cours de l'implantation, ont été utilisés. À noter que leur température a pu être contrôlée à l'aide d'un capteur à résistance en platine (Pt1000). Premièrement, un barillet cryogénique refroidi avec de l'azote liquide a servi pour les implantations à basse température. Deuxièmement, un simple disque tournant a servi pour les implantations à température ambiante. Troisièmement, un disque tournant équipé d'un chauffage électrique a servi pour les implantations à haute température.

2.2. Techniques de caractérisation des matériaux

2.2.1. Techniques de caractérisation magnétique

2.2.1.1. Magnétométrie à échantillon vibrant

La magnétométrie à échantillon vibrant ou VSM (sigle anglais signifiant *Vibrating Sample Magnetometry*) est une technique qui permet de mesurer le moment magnétique d'un matériau en fonction du champ magnétique [Fiorillo, 2009], [Trémolet de Lacheisserie, 2000], [Quantum Design, 2011] (et aussi d'autres paramètres tels que la température, le temps). Cette technique a été principalement utilisée pour mesurer les cycles d'hystérésis magnétiques des couches minces étudiées, en appliquant le champ magnétique selon différentes directions.

2.2.1.1.1. Dispositif et fonctionnement

Pour les mesures de magnétométrie, l'option VSM d'un système de mesure des propriétés physiques ou PPMS (sigle anglais signifiant *Physical Property Measurement System*), de la marque Quantum Design, a été utilisé. Cet instrument équipe la plateforme de mesures physiques à basse température (MPBT) de Sorbonne Université. Nous avons effectué les mesures de VSM, avec les conseils de Yannick Klein, de David Hrabovsky et de Massimiliano Marangolo. Le champ magnétique est produit par un solénoïde supraconducteur (figure C2-F9), nécessitant l'utilisation de liquides cryogéniques (hélium et azote). Le magnétomètre permet de réaliser des mesures sur des plages étendues de champ magnétique (0 – 9 T) et de température (2 – 350 K).

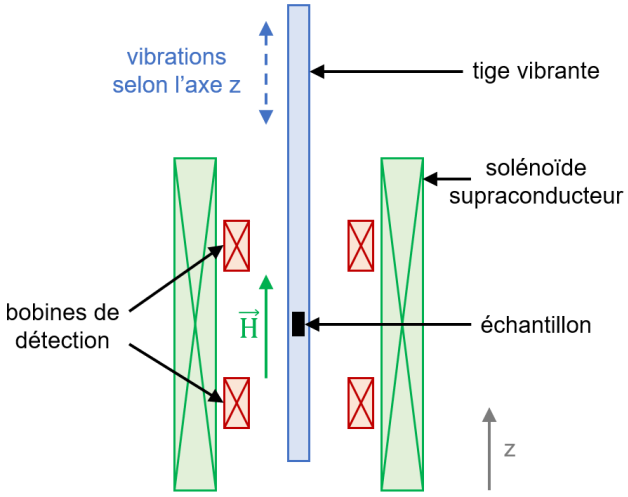


Figure C2-F9 : schéma de l'option VSM du PPMS Quantum Design de la plateforme MPBT (à Paris).

Le fonctionnement du VSM repose sur la mesure de la tension induite, dans un bobinage de détection, par la variation temporelle du flux magnétique (loi de Faraday) issue de la vibration d'un échantillon aimanté. La tension mesurée est alors proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon, étant donné que le flux magnétique induit dans le bobinage lui est aussi proportionnel (principe de réciprocité). La géométrie du VSM utilisé est telle que l'axe de vibration de l'échantillon est parallèle à la direction du champ magnétique appliqué

(figure C2-F9). Pour l'ensemble des mesures, la fréquence et l'amplitude maximale de la vibration de l'échantillon ont été fixées à 40 Hz et 2 mm, respectivement. Par ailleurs, l'instrument est équipé d'un amplificateur à détection synchrone afin d'éliminer les fréquences différentes de celle de la tension mesurée.

Néanmoins, la mesure absolue du moment magnétique d'un échantillon à partir de la tension induite n'est pas possible. En effet, cette tension est aussi proportionnelle à une fonction représentant la sensibilité spatiale du bobinage de détection, qui ne peut pas être calculée exactement. Cette fonction de sensibilité dépend de nombreuses variables telles que les dimensions du bobinage et de l'échantillon, et leur géométrie relative. Par conséquent, le VSM utilisé est calibré avec un étalon paramagnétique en palladium de forme cylindrique, dont le moment magnétique peut être calculé précisément (pour une intensité de champ magnétique donnée). En effet, sa masse et sa susceptibilité par unité de masse (à 298 K) sont connues. La calibration consiste à déterminer le facteur, permettant de trouver le moment magnétique à partir de la tension mesurée, appelé constante de calibration. Cependant, des erreurs de mesure sont introduites lors de la caractérisation d'une couche mince, dont la forme et les dimensions sont très différentes de celles de l'étalon. De plus, ces erreurs ne sont pas les mêmes selon l'orientation de la couche mince par rapport au bobinage de détection.

Les mesures de l'aimantation des couches minces ont été réalisées en appliquant le champ magnétique parallèlement et perpendiculairement au plan des couches. Pour ces deux configurations, il a été nécessaire d'utiliser des porte-échantillons différents, constitués de quartz et de laiton. À noter que leur contribution, diamagnétique (- 10^{-8} Am^2/T) ou paramagnétique (+ 10^{-9} Am^2/T), au signal total mesuré est relativement faible et peut être aisément enlevée.

2.2.1.2. Magnétométrie à effet Kerr magnéto-optique

La magnétométrie à effet Kerr magnéto-optique, simplement appelée effet Kerr magntéto-optique ou MOKE (acronyme anglais signifiant *Magneto-Optic Kerr Effect*), est une technique qui permet de faire la mesure (non absolue) du moment magnétique d'un matériau en fonction du champ magnétique [Coey, 2009], [Trémolet de Lacheisserie, 1999]. Cette technique a été utilisée afin de surveiller la variation du moment magnétique de couches minces, auxquelles un champ magnétique a été appliqué.

2.2.1.2.1. Dispositif et fonctionnement

Les mesures de MOKE ont été effectuées avec un montage réalisé par l'équipe « croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces » de l'Institut des NanoSciences de Paris. Nous avons réalisé les mesures de MOKE, sous la supervision de Massimiliano Marangolo. Ce montage est principalement constitué d'un laser, d'un polariseur, d'un analyseur, d'un détecteur, d'un porte-échantillon, et d'un électro-aimant (figure C2-F10). L'électro-aimant produit un champ magnétique dont l'intensité maximale vaut environ 0,6 T.

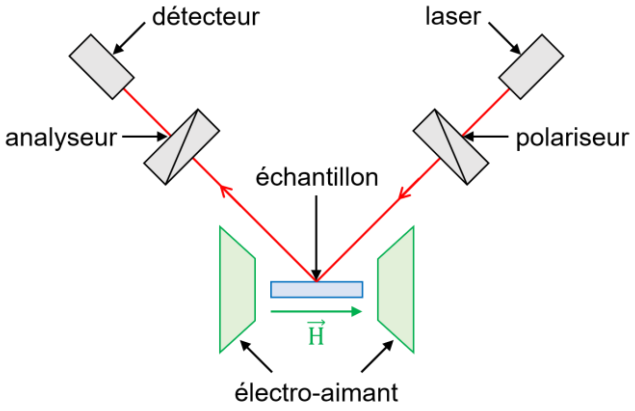


Figure C2-F10 : schéma du dispositif de MOKE de l'INSP (à Paris).

Le MOKE repose sur l'interaction entre un faisceau de lumière polarisée et un matériau magnétique, sur lequel la lumière est réfléchie. Plus précisément, selon l'orientation de l'aimantation par rapport à la surface du matériau considéré et au plan d'incidence, on distingue trois configurations (polaire, longitudinale et transverse) pour lesquelles les effets sont différents.

Les mesures magnétométriques ont été faites en configuration longitudinale, pour laquelle la composante sondée de l'aimantation est parallèle à la surface de la couche mince et au plan d'incidence (l'incidence de la lumière étant oblique). La polarisation de la lumière incidente étant linéaire, l'effet Kerr se traduit par une modification de la polarisation qui devient légèrement elliptique pour la lumière réfléchie. Cette polarisation elliptique est alors caractérisée par deux angles proportionnels à l'aimantation du matériau : la rotation Kerr θ_K et

l'ellipticité Kerr ε_K (figure C2-F11). La polarisation elliptique par effet Kerr étant faible, la détection synchrone est utilisée pour éliminer le bruit.

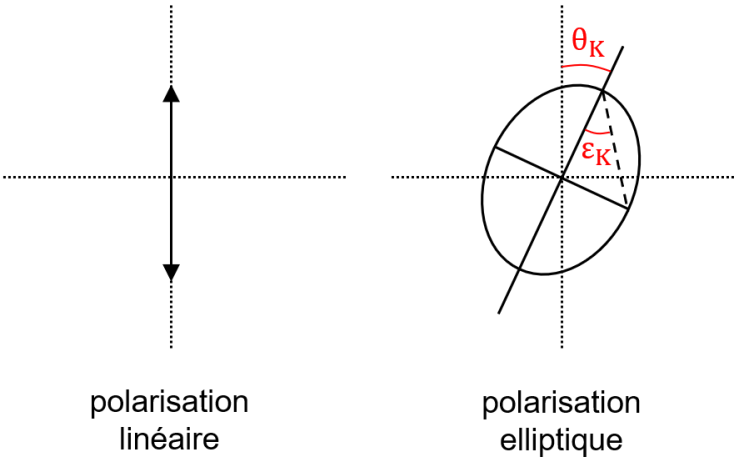


Figure C2-F11 : schéma de la modification de la polarisation de la lumière par effet Kerr.

À noter que seule la zone de l'échantillon éclairée par le laser est examinée. De plus, la pénétration du laser dans le matériau étant faible, seule la partie superficielle de la couche mince (10-15 nm) est sondée.

2.2.1.3. Microscopie à force magnétique

La microscopie à force magnétique ou MFM (sigle anglais signifiant *Magnetic Force Microscopy*) est un type de microscopie à sonde locale ou SPM (sigle anglais signifiant *Scanning Probe Microscopy*), permettant de réaliser une cartographie magnétique de la surface d'un échantillon [Ferri, 2012], [Grütter, 1992], [Meyer, 2004]. Cette technique a été utilisée pour les observations des configurations magnétiques en rubans faibles et des dislocations magnétiques.

2.2.1.3.1. Dispositif et fonctionnement

Deux microscopes de la marque Digital Instruments, ayant le même principe de fonctionnement, ont été utilisés pour réaliser les mesures. Le premier appareil, situé à l'Institut des Nano-Sciences de Paris (INSP), permet de faire des mesures à rémanence (l'électro-aimant du dispositif de MOKE étant utilisé pour appliquer préalablement un champ magnétique). Le deuxième appareil, situé au département de physique et des sciences de la Terre de l'université de Ferrare (en Italie), a la particularité d'être équipé d'un électro-aimant permettant de réaliser

en plus des mesures sous champ magnétique (jusqu'à 0,08 T). Nous avons effectué ces mesures sous la supervision de Massimiliano Marangolo, et avec les conseils de Diego Bisero (en Italie).

La sonde des microscopes est constituée d'un micro-levier (ou cantilever) sur lequel est fixée une pointe aimantée de taille nanométrique (Bruker MESP-V2). Cette pointe est sensible à la force magnétique (de longue portée), issue de l'interaction entre son aimantation et le champ de fuite à la surface d'un échantillon magnétique. L'aimantation de la pointe $\vec{M}_{pointe}$ étant perpendiculaire à la surface de l'échantillon (et colinéaire au vecteur unitaire $\vec{u}_z$), seule la composante du champ de fuite $\vec{H}_{échantillon,z}$ contribue à cette force magnétique (attractive ou répulsive), notée $\vec{F}_{m,z}$, s'exprimant par :

$$\vec{F}_{m,z} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial z}\left(\vec{M}_{pointe} \cdot \vec{H}_{échantillon,z}\right)\vec{u}_z \qquad \text{(équation C2-E6).}$$

Par ailleurs, cette pointe est sensible à d'autres forces, donnant des informations sur le relief de la surface de l'échantillon, telles que des forces répulsives de très courtes portées (principe d'exclusion de Pauli, interaction électrostatique) et une force attractive de moyenne portée (Van der Waals).

Les mesures ont été faites en mode dynamique, pour lequel un oscillateur piézo-électrique provoque un va-et-vient vertical de la sonde. Ce mouvement sinusoïdal est alors détecté par la réflexion d'un laser sur le levier de la sonde, en direction d'un photodétecteur (figure C2-F12). En effet, lorsque le levier est dévié, la zone du photodétecteur atteinte par le laser change.

La position verticale (selon l'axe z) de la sonde variant au cours du temps, c'est le gradient (ici, la dérivée par rapport à z) des forces présentes qui est détecté. Le gradient de la force magnétique $\vec{F}_{m,z}$ s'écrit alors :

$$\frac{\partial \vec{F}_{m,z}}{\partial z} = \mu_0 \vec{M}_{pointe} \cdot \frac{\partial^2 \vec{H}_{échantillon,z}}{\partial z^2}\vec{u}_z \qquad \text{(équation C2-E7).}$$

Pour réaliser des images de la surface d'un échantillon, en distinguant les informations topographiques et magnétiques, un procédé en deux étapes a été suivi (figure C2-F13). La sonde effectue une première série de mesures le long d'une ligne, pendant laquelle sa pointe va toucher la surface de l'échantillon par intermittence (*Tapping Mode*). Les forces de plus courtes portées qui s'exercent

sur la pointe affectent l'amplitude de ses oscillations, ce qui génère un signal d'erreur. Grâce à une boucle de rétroaction, la position verticale de la sonde est corrigée afin de maintenir l'amplitude de ses oscillations constante. Ces déplacements verticaux sont alors enregistrés et permettent la reconstruction du relief de la surface de l'échantillon. Après être revenue à sa position initiale, la sonde s'élève à une hauteur choisie ($h_{lift} \approx$ 20-50 nm) afin de ne plus être sensible aux forces de plus courtes portées (*Lift Mode*). Ensuite, elle effectue une seconde série de mesures le long de la même ligne, pendant laquelle sa position verticale varie de la même façon que lors du premier passage (boucle de rétroaction désactivée), ce qui permet de garder constante la distance entre la sonde et la surface. Seule la force magnétique contribue désormais au signal enregistré. Puis, la sonde revient à nouveau à sa position initiale. Enfin, la sonde répète ces deux types de séries de mesures le long de lignes parallèles, autant de fois que nécessaire pour la réalisation d'images complètes (topographique et magnétique). À chaque point de mesure correspond un pixel, les images réalisées contiennent généralement 256 x 256 pixels ou 512 x 512 pixels.

Lors de ces mesures, la fréquence d'excitation du micro-levier de la sonde est fixée à une valeur très proche de sa fréquence de résonnance en l'absence d'interactions (75 kHz). Le gradient de force que subit la sonde (équation C2-E7) entraine une modification de la fréquence de résonnance de son micro-levier (constante de raideur effective différente). Pour la première série de mesures, les décalages en fréquence sont détectés par la mesure des variations de l'amplitude des oscillations du micro-levier, évoquées précédemment. Pour la seconde série de mesures, les décalages en fréquence sont détectés par la mesure des décalages de phase entre les oscillations du micro-levier et celles imposées par l'oscillateur piézo-électrique.

Les interactions attractives (gradient de force positif) engendrent un décalage de phase négatif visible par un contraste sombre sur les images. Les interactions répulsives (gradient de force négatif) engendrent un décalage de phase positif visible par un contraste clair sur les images.

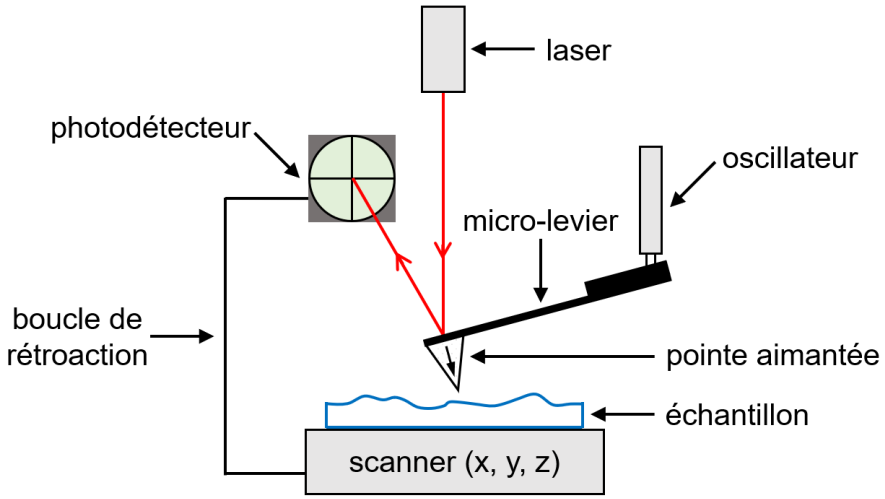


Figure C2-F12 : schéma d'un dispositif de MFM, similaires à ceux des microscopes Digital Instruments de l'INSP (à Paris) et de l'université de Ferrare (en Italie).

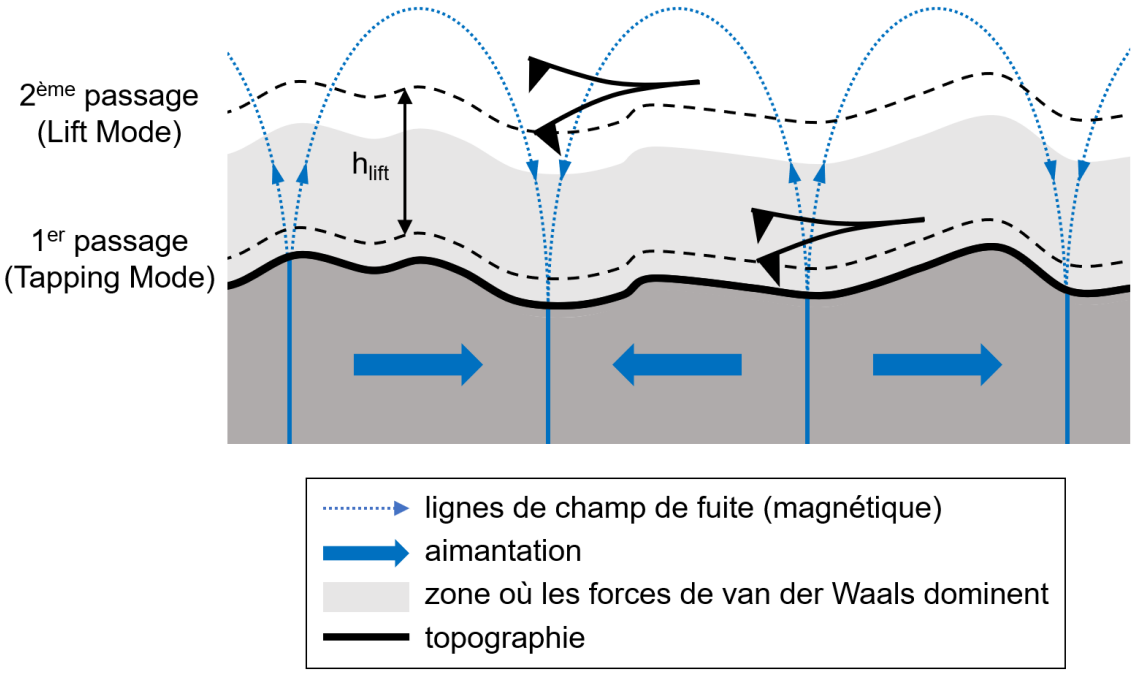


Figure C2-F13 : schéma du procédé en deux étapes permettant la réalisation des images de MFM (topographie et configuration magnétique).

2.2.1.4. Résonnance ferromagnétique

La résonance ferromagnétique ou FMR (sigle anglais signifiant *FerroMagnetic Resonance*) est une technique de spectroscopie permettant

d'étudier diverses propriétés magnétiques des matériaux [Coey, 2009], [Heinrich, 2012], [Yilgin, 2009]. Cette technique a été utilisée pour la détermination des constantes d'anisotropie magnétique de certains échantillons.

2.2.1.4.1. Dispositif et fonctionnement

Les mesures de FMR ont été effectuées avec deux spectromètres de résonance magnétique électronique, de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP). Les séances de spectroscopie ont été menées par Jurgen Von Bardeleben et Teyri Amarouche. Ces instruments sont principalement constitués d'un électroaimant générant un champ magnétique statique, d'une source de micro-ondes, d'une cavité résonante où se situe l'échantillon, et d'un détecteur (figure C2-F14). L'un des spectromètres (Bruker ER-200) fonctionne à 10 GHz (en bande X), et l'autres (Bruker ESP-300) fonctionne à 35 GHz (en bande Q). L'intensité du champ magnétique statique peut varier dans la gamme 0 – 2,3 T.

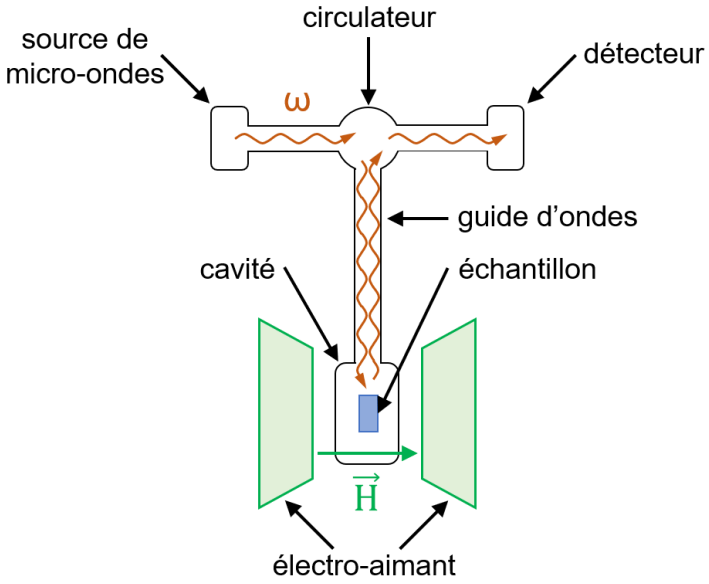


Figure C2-F14 : schéma d'un dispositif de FMR, similaire à ceux des spectromètres Bruker ER-200 et ESP-300 de l'INSP (à Paris).

La résonance ferromagnétique est basée sur l'absorption résonante d'un rayonnement micro-onde par l'aimantation d'un échantillon, mise en mouvement de précession par l'application d'un champ magnétique statique. Plus précisément, c'est la dérivée du spectre d'absorption qui est mesuré.

Pour déterminer les constantes d'anisotropie magnétique d'une couche mince, l'intensité du champ statique pour laquelle le phénomène de résonance ferromagnétique se produit (excitation du mode uniforme), a été mesuré en fonction de l'angle entre la direction de ce champ et un axe de référence. Ces mesures ont été effectuées dans deux configurations distinctes, pour lesquelles le plan dans lequel l'orientation du champ varie est parallèle (angle φ) ou orthogonal (angle θ) au plan de la couche mince. Pour chaque angle, la variation de l'intensité du champ statique entraine un changement de la fréquence de précession de l'aimantation de l'échantillon. Le phénomène de résonance ferromagnétique est alors observé lorsque la fréquence de précession de l'aimantation est égale à la fréquence du rayonnement micro-onde, qui est fixe. Les constantes d'anisotropies sont alors obtenues par l'ajustement de ces données expérimentales, dans le cadre du formalisme de Smit-Beljers [Smit, 1955] :

$$\left(\frac{\omega_r}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{{M_s}^2 sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\theta^2}\frac{\partial^2 F}{\partial\varphi^2}\right) - \frac{1}{{M_s}^2 sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\varphi\partial\theta}\right)^2 \qquad \text{(équation C2-E8).}$$

avec ω_r, la pulsation de résonnance ;γ, le rapport gyromagnétique ; F, l'énergie libre magnétique du système ; M_s, l'aimantation à saturation de l'échantillon.

En pratique, les mesures en configuration « plan parallèle » et « plan orthogonal » ont été faites en bandes Q et X, respectivement. L'intensité du champ statique nécessaire pour observer la résonance en bande Q est trop grande, lorsque ce champ statique est appliqué perpendiculairement aux couches minces.

2.2.2. Techniques de caractérisation structurale

2.2.2.1. Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X, couramment appelée diffraction des rayons X ou XRD (sigle anglais signifiant *X-Ray Diffraction*), est une technique d'analyse (non destructive) de la structure cristalline des matériaux [Cullity, 1978]. Avec cette technique, plusieurs types de mesures ont été effectués pour identifier les phases présentes dans les échantillons, et examiner les orientations préférentielles des cristallites [Inaba, 2008], [Kobayashi, 2010], [Mitsunaga, 2009].

2.2.2.1.1. Dispositif et fonctionnement

Le diffractomètre Rigaku SmartLab de l'Institut des NanoSciences de Paris a été utilisé. Les mesures ont été faites par Sarah Hidki, Nicolas Casaretto, et nous-même avec les conseils de Yunlin Zheng. Cet instrument est principalement constitué d'un générateur de rayons X, d'un système optique d'incidence, d'une platine goniométrique, d'un système optique de réception, et d'un détecteur (figure C2-F15). L'échantillon est monté sur la platine horizontale au centre de la partie mécanique goniométrique possédant cinq axes de rotation, dont les appellations sont les mêmes que celles des angles correspondants. La source de rayons X et le détecteur sont mobiles, ils possèdent chacun un axe de rotation, ω et 2θ respectivement, leur permettant de se déplacer dans un même plan vertical. Le détecteur a un axe de rotation supplémentaire, appelé 2θχ, lui permettant aussi de se déplacer dans un plan horizontal. Les autres axes de rotation se situent au niveau de la platine portant l'échantillon. L'échantillon peut tourner sur lui-même avec l'axe φ, et être basculé avec l'axe χ. Ces différents axes de rotation permettent de réaliser plusieurs types de mesures apportant des informations différentes sur la structure cristalline d'un échantillon.

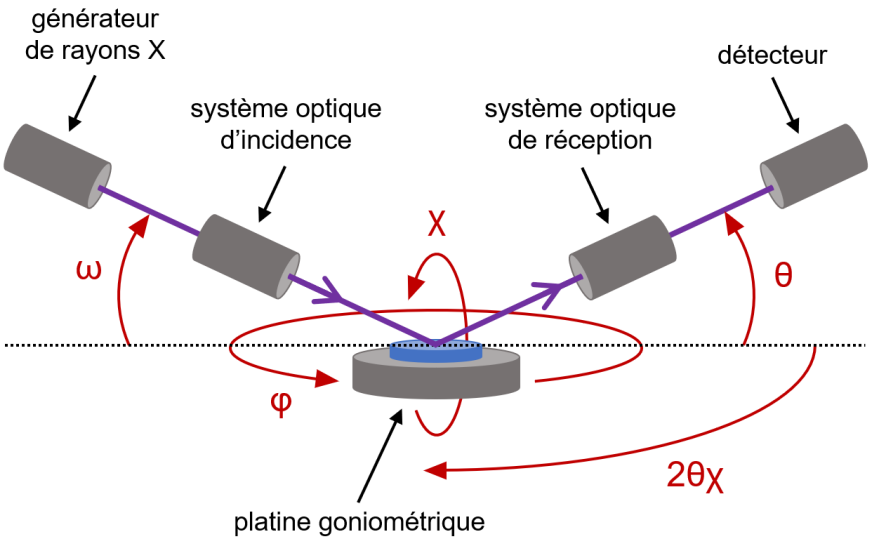


Figure C2-F15 : schéma du XRD Rigaku Smartlab de l'INSP (à Paris).

À noter que les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances

interatomiques dans la matière condensée, c'est-à-dire celui de l'angström. Ils peuvent alors être diffractés par la structure périodique d'un cristal, s'apparentant à un réseau optique tridimensionnel. Plus précisément, ce sont les interférences constructives et destructives des rayons X, diffusés élastiquement par les électrons des atomes du cristal, qui sont à l'origine de ce phénomène de diffraction. Ainsi, l'émission d'un faisceau de rayons X en direction d'un cristal et l'analyse des faisceaux diffractés permettent d'obtenir des informations sur la structure du cristal et son orientation.

L'identification d'une phase repose sur la détection de faisceaux diffractés caractéristiques, résultant de la diffraction du faisceau incident par des familles particulières de plans cristallins, identifiées par leurs indices de Miller (h, k, l). Pour une phase donnée, les règles d'extinction ou d'existence des faisceaux diffractés sont essentiellement liées aux symétries de sa structure cristalline. En effet, l'intensité I_{hkl} du faisceau diffracté par la famille de plans (h, k, l) s'exprime par :

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \qquad \text{(équation C2-E9)},$$

avec F_{hkl}, le facteur de structure de la maille cristallographique. De plus, en considérant une longueur d'onde λ (fixe), les positions de ces taches dépendent seulement des distances d_{hkl} entre les plans cristallins qui diffractent, d'après la loi de Brägg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \qquad \text{(équation C2-E10)},$$

avec θ_{hkl}, l'angle de diffraction repérant la position d'un faisceau diffracté par la famille de plans (hkl).

L'émission de rayons X est obtenue par le bombardement d'une cible tournante en cuivre (anode de 9 kW) avec un faisceau d'électrons issu d'un fil métallique chauffée (cathode), par effet thermoïonique. Le rayonnement X émis, composé d'un rayonnement de fluorescence (spectre discontinu) et d'un rayonnement de freinage (spectre continu) ou *Bremsstrahlung*, est polychromatique. La plupart des mesures ont été réalisées en haute résolution avec un faisceau incident parallèle. Dans ce cas, un monochromateur à deux réflexions en Ge(220) permet alors de sélectionner la longueur d'onde correspondant à la raie Kα1 du cuivre (λ = 1,540593 Å).

Afin de sonder les familles de plans cristallins parallèles à la surface des couches minces, des mesures en configuration θ/2θ ont été effectuées. Il s'agit de balayages ω/2θ, dans le cas où l'angle d'incidence ω est égal à la moitié de l'angle de diffraction 2θ. Ces mesures sont réalisées en synchronisant les positions de la source de rayons X et du détecteur. Pour sonder les familles de plans cristallins perpendiculaires à la surface des couches minces, des balayages φ/2θχ ont été effectués à incidence et émergence rasantes. À partir de ces deux types de mesures, on obtient des diffractogrammes représentant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction (2θ ou 2θχ). Des pics de diffraction sont alors observés aux angles de Brägg, pour lesquels des familles de plans cristallins diffractent le faisceau incident. Ces mesures participent à l'identification des phases présentes dans les échantillons.

Par ailleurs, des mesures en bercement ou en balancement (*rocking curve measurements*) ont été réalisées. Elles consistent à faire varier l'angle d'incidence, en maintenant l'angle de diffraction fixé à un angle de Brägg. Ce type de mesures a été effectué pour des familles de plans cristallins parallèles à la surface des couches minces (2θ est fixé, ω varie). On observe un seul pic de diffraction centré autour de l'angle d'incidence valant la moitié de l'angle de Brägg. L'intensité du faisceau diffracté par des plans, qui ne sont pas parfaitement parallèles entre eux, contribue à la largeur du pic mesuré. Ces mesures permettent alors d'évaluer le degré d'orientation préférentielle de la famille de plans cristallins correspondante.

2.2.2.2. Réflectométrie des rayons X

La réflectométrie des rayons X ou XRR (sigle anglais signifiant *X-Ray Reflectometry*) est une technique d'analyse de la structure, de la surface, et des interfaces des matériaux en couches minces [Dhez, 1996], [Holý, 1999], [Yasaka, 2010]. Cette technique a été utilisée pour évaluer l'épaisseur des couches minces.

2.2.2.2.1. Dispositif et fonctionnement

Les mesures de XRR ont aussi été effectuées avec le diffractomètre Rigaku Smartlab de l'INSP (présenté précédemment), dans la configuration θ/2θ. Un faisceau de rayons X est envoyé avec une incidence rasante sur la surface d'une couche mince (ou d'une multicouche), et l'intensité du faisceau réfléchi est analysée.

La façon dont le faisceau incident est réfléchi dépend de l'angle d'incidence θ qui peut être soit inférieur (réflexion totale), soit supérieur (réflexion partielle) à l'angle critique θ_c. La réflectivité des rayons X est reliée à l'indice de réfraction du matériau et à la longueur d'onde λ des rayons X. Pour $\theta > \theta_c$, des interférences se produisent entre les rayons X réfléchis aux interfaces supérieure et inférieure de chaque couche. Le profil de réflectivité présente alors des oscillations (franges de Kiessing), produites par ces interférences, dont la période dépend de l'épaisseur de la couche impliquée.

Dans le cas d'une couche mince d'épaisseur d , déposée sur un substrat semi-infini, la différence de marche entre les rayons X qui interfèrent de façon constructive est telle que :

$$2d\sqrt{sin^2\theta_m - sin^2\theta_c} \approx m\lambda \qquad \text{(équation C2-E11),}$$

avec θ_m, la position angulaire du m-ième maximum d'intensité des oscillations ; m, un nombre entier. Selon l'approximation des petits angles, et pour $\theta_m \gg \theta_c$, on trouve que la variation angulaire entre les positions de deux maxima consécutifs, m et $m+1$, s'exprime par :

$$\theta_{m+1} - \theta_m \approx \frac{\lambda}{2d} \qquad \text{(équation C2-E12).}$$

Ainsi, plus une couche est épaisse, plus la période des oscillations de la réflectivité est courte.

2.2.2.3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission ou TEM (acronyme anglais signifiant *Transmission Electron Microscopy*) est une technique permettant la caractérisation locale d'un matériau à l'échelle atomique [Karlík, 2008a], [Karlík, 2008b]. Cette technique a notamment permis de réaliser des images des couches minces en section transverse.

2.2.2.3.1. Dispositif et fonctionnement

Les observations de TEM ont été faites avec le microscope JEOL JEM-2100F de l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), à Paris. Les séances de microscopie ont été conduites par Dominique Demaille. L'instrument est principalement constitué d'une colonne sous vide dans

laquelle se trouvent un canon à électrons fonctionnant à 200 kV, des lentilles magnétiques, et un système de détection des électrons (écran fluorescent ou capteur).

À noter qu'en raison de la faible longueur d'onde de De Broglie des électrons soumis à de fortes tensions accélératrices (0,025 nm à 200 keV), il est possible d'atteindre une résolution inférieure au nanomètre. Néanmoins, l'ordre de grandeur de cette résolution est limité à celui de l'angström, en raison des aberrations des lentilles magnétiques utilisées.

Le faisceau d'électrons de haute énergie est d'abord envoyé sur un échantillon très mince. Puis, les électrons transmis (ayant traversé l'échantillon) sont utilisés pour obtenir une image (dont le contraste dépend notamment de l'épaisseur, de la densité ou de la nature chimique de l'échantillon) ou un cliché de diffraction.

Dans le mode d'imagerie à haute résolution, les interférences entre un faisceau transmis en ligne droite et un faisceau diffracté rendent les colonnes atomiques visibles, donnant ainsi des informations sur l'organisation cristalline et les défauts du matériau étudié. En section transverse, les différentes couches d'une multicouche peuvent être observées, et leurs épaisseurs peuvent être mesurées. Pour faire ces mesures, l'échantillon est aminci mécaniquement et par bombardement ionique, au préalable.

2.2.3. Techniques de caractérisation chimique

2.2.3.1. Spectrométrie de masse d'ions secondaires

La spectrométrie de masse d'ions secondaires ou SIMS (acronyme anglais signifiant *Secondary Ion Mass Spectrometry*) est une technique d'analyse chimique des matériaux solides [Darque-Ceretti, 2014], [Darque-Ceretti, 2015]. On s'intéresse en particulier au régime dynamique qui a permis de déterminer les profils de concentration en profondeur de divers éléments chimiques dans les couches minces.

2.2.3.1.1. Dispositif et fonctionnement

Le spectromètre CAMECA IMS 7f, du Groupe d'Étude de la Matière Condensée (GEMaC) à Versailles, a été utilisé. Nous avons accompagné François

Jomard qui a réalisé les mesures. L'instrument est principalement constitué d'une colonne d'ions primaires, d'un système d'extraction d'ions secondaires, d'un spectromètre de masse, d'un système de détection, et d'un sas (figure C2-F16).

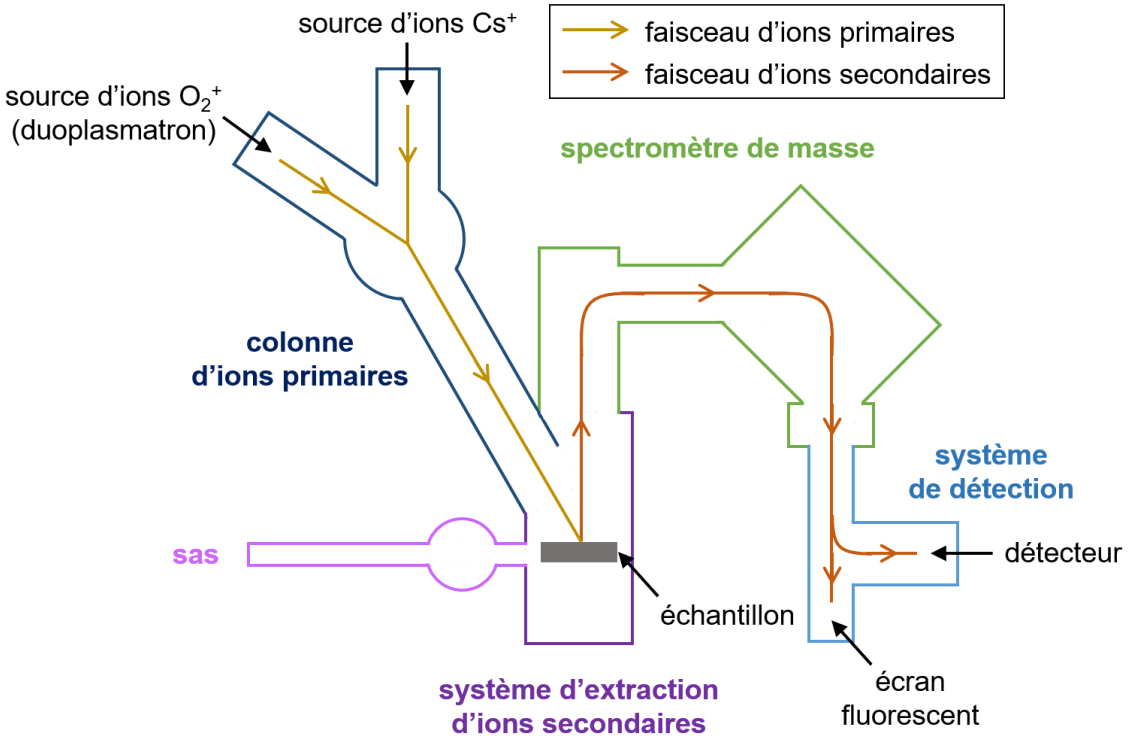


Figure C2-F16 : schéma du SIMS CAMECA IMS 7f du GEMaC (à Versailles).

Le matériau à étudier est d'abord bombardé avec un faisceau d'ions primaires, et est par conséquent pulvérisé. Les ions secondaires issus de la pulvérisation sont ensuite extraits, filtrés par le spectromètre de masse et détectés, ce qui permet de les identifier et de mesurer leurs quantités. De plus, des images de la surface du matériau étudié peuvent être obtenues à partir des ions secondaires filtrés en masse.

En régime dynamique, le flux d'ions primaires est tel que la surface analysée est constamment renouvelée lors de l'acquisition des données. En effet, au cours de la durée nécessaire pour une acquisition (de bonne précision), il se produit la pulvérisation de plus d'une couche atomique. À noter que le balayage du faisceau d'ions primaires (focalisé en une sonde) contribue à l'homogénéité de l'érosion, se produisant sur une zone limitée de la surface. Par ailleurs, les ions

secondaires sont détectés en fonction du temps d'érosion (pouvant être relié à la profondeur atteinte).

Le spectromètre utilisé possède deux sources d'ions primaires : une source d'ions O_2^+ (duoplasmatron) et une source d'ions Cs^+. La source d'oxygène est généralement choisie pour l'analyse des éléments à faible énergie d'ionisation (ions secondaires positifs). La source de césium peut être utilisée pour l'analyse des éléments à forte affinité électronique (ions secondaires négatifs), pour l'analyse d'éléments (notés M) difficilement ionisables (ions secondaires MCs^+). L'énergie des ions primaires qui atteignent la surface de l'échantillon dépend de la tension d'accélération de la source, et de la tension de polarisation du porte-échantillon. Pour obtenir l'extraction d'ions secondaires positifs ou négatifs, cette tension de polarisation est positive ou négative par rapport à une électrode à la masse, respectivement.

Conclusion

Pour conclure, dans ce deuxième chapitre, les techniques expérimentales utilisées lors des recherches scientifiques menées au cours de cette thèse ont été présentées. Pour chaque technique, le dispositif et le fonctionnement de l'instrument, ainsi que les phénomènes physiques ou chimiques impliqués, ont été décrits. Les techniques de fabrication des matériaux présentées ont servi à la préparation des échantillons en couches minces. Quant aux techniques de caractérisation (structurale, magnétique et chimique), elles ont permis l'investigation des propriétés des échantillons. Ainsi, c'est grâce à ces techniques expérimentales que la majorité des résultats ont été obtenus, pour les deux axes de recherche de cette thèse, portant sur l'étude des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ (cf. chapitre 3), et sur les phénomènes magnétiques spécifiques aux couches minces présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire (cf. chapitre 4).

Chapitre 3

Élaboration et propriétés structurales des couches minces en Fe-N

Introduction

Dans ce troisième chapitre, nos résultats, concernant l'élaboration et l'investigation des propriétés structurales des couches minces en Fe-N, sont présentés et discutés. Ces résultats ont été obtenus au cours d'expérimentations menées dans le but de former et d'identifier les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, dont les propriétés magnétiques nous intéressent particulièrement. Les caractéristiques magnétiques des couches minces en Fe-N seront exposées au chapitre suivant. Dans la première partie de ce chapitre, les différentes étapes du procédé d'élaboration des couches minces sont détaillées. D'abord, des couches minces en fer α sont déposées sur ZnSe/GaAs (001), par épitaxie par jets moléculaires (MBE). Ensuite, de l'azote est inséré dans le fer α, par implantation ionique. Enfin, un traitement thermique est appliqué à certaines des couches minces implantées. À cette occasion, des investigations ont été menées quant à la microstructure des échantillons sortis du bâti d'épitaxie et à la distribution en profondeur de l'azote implanté. Dans la seconde partie de ce chapitre, les résultats de la caractérisation structurale des couches minces en Fe-N sont exposés. Cette caractérisation a permis d'identifier les phases formées, et ainsi d'optimiser les conditions d'élaboration pour former les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. Afin de favoriser la formation de ces phases dans nos couches minces, l'influence de divers paramètres d'implantation ionique et de traitement thermique a été étudiée. Les résultats de cette étude sont organisés de manière à mettre en évidence les effets de l'implantation ionique et du traitement thermique, distinctement.

3.1. Élaboration des couches minces en Fe-N

Dans cette première partie, nos résultats portant sur l'élaboration des couches minces en Fe-N sont présentés et discutés. Le procédé d'élaboration, suivi pour former les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, consiste en : la croissance de couches minces en fer α par MBE, l'implantation ionique d'azote dans ces couches minces, et le traitement thermique (chauffage) de certaines couches minces implantées. Le déroulement des différentes étapes de ce procédé est expliqué en détails ici. Dans ce cadre, les différents matériaux composant les échantillons-cibles et les résultats de la caractérisation structurale de ces hétérostructures sont présentés. De plus, la distribution en profondeur de l'azote implanté a été étudiée. À noter que la croissance de couches minces en fer α par MBE est déjà maitrisée.

La majeure partie du temps de travail a été consacrée à l'étude de l'influence des paramètres d'implantation et du traitement thermique sur la formation des phases du système Fe-N.

3.1.1. Croissance de couches minces en fer α par épitaxie par jets moléculaires (MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) permet en principe d'obtenir des couches minces en fer α d'une grande pureté et de bonne qualité cristalline. De plus, grâce à l'épitaxie, ces couches minces de fer sont constituées de cristallites partageant une même orientation (imposée par le substrat sur lequel la croissance est réalisée), dont la connaissance permet de mettre en évidence les propriétés anisotropes de ces couches, et de les étudier.

La croissance du fer α peut être réalisée par MBE à la surface de différents substrats ou de différentes couches tampons (épitaxiées préalablement), dont les matériaux et les orientations cristallines peuvent varier : GaAs (110) [Prinz, 1981], GaAs (001) [Krebs, 1987], ZnSe (001) [Prinz, 1986], ZnSe (110) [Jonker, 1987], MgO (001) [Jordan, 1998], etc. À noter que l'épitaxie du fer α peut être aussi réalisée avec d'autres techniques de dépôt.

Pour cette thèse, le fer α est déposé sur une couche tampon en ZnSe (séléniure de zinc), préalablement épitaxiée sur un substrat en GaAs (arséniure de gallium), dont les plans cristallins (001) sont parallèles à la surface. Le ZnSe est utilisé comme une barrière chimique, car sa réactivité avec le fer est moins importante que celle du GaAs [Jonker, 1991]. L'interdiffusion à l'interface entre le fer et le GaAs est effectivement possible [Krebs, 1987], et cela peut notamment conduire à la formation de composés Fe-As antiferromagnétiques [Katsuraki, 1964]. Par ailleurs, la couche de fer est recouverte d'une fine couche d'or, afin d'éviter son oxydation lors de sa manipulation en dehors du bâti d'épitaxie.

L'élaboration de cette hétérostructure particulière (figure C3-F1), superposant un métal ferromagnétique et un semiconducteur, est déjà maîtrisée par l'équipe de recherche « croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces » de l'Institut des nanosciences de Paris (INSP) [Carbonell, 1999], [Eddrief, 2002], [Etgens, 1999], [Marangolo, 2002], [Marangolo, 2004].

De plus, l'équipe a montré qu'il n'y a pas de réduction du moment magnétique du fer à l'interface Fe/ZnSe (001) [Marangolo 2002].

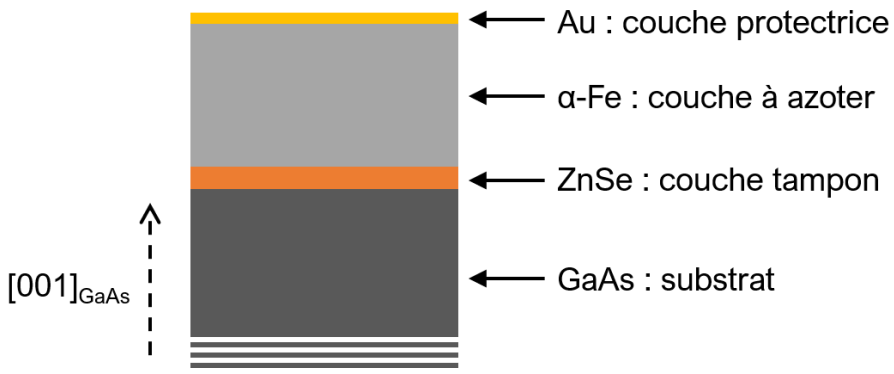


Figure C3-F1 : schéma de l'hétérostructure contenant la couche mince de fer α, fabriquée par MBE.

3.1.1.1. Matériaux de l'hétérostructure

Le GaAs est un semiconducteur III-V, possédant une structure cristalline de type Blende, dont le paramètre de maille vaut 0,5653 nm. Cette structure est décrite par deux réseaux cubiques à faces centrées, décalés de (¼ ; ¼ ; ¼), dont les nœuds sont occupés par des atomes de gallium (cations) pour l'un, et par des atomes d'arsenic (anions) pour l'autre. De façon idéale, lorsqu'un cristal de GaAs est coupé parallèlement aux plans cristallins (001), le plan atomique en surface est constitué par des atomes appartenant à un unique élément chimique. Les atomes de ce plan particulier présentent alors deux liaisons insaturées dirigées selon [1-10] dans le cas d'atomes d'arsenic (anions) ou selon [110] dans le cas d'atomes de gallium (cations). En réalité, ces orbitales s'apparient et l'arrangement atomique en surface ne correspond plus à celui du volume. Plusieurs reconstructions de surface sont possibles pour le GaAs (001), certaines sont riches en gallium (cations) et d'autres sont riches en arsenic (anions).

Le ZnSe est un semiconducteur II-VI, possédant une structure cristalline de type Blende, similaire à celle de GaAs. Ainsi, ce qui a été écrit à propos de la structure cristalline et de la reconstruction des surfaces parallèles aux plans cristallins (001) pour le GaAs est valable aussi pour le ZnSe, où les atomes de zinc sont les cations et les atomes de sélénium sont les anions. À noter que le paramètre de maille de ZnSe est légèrement plus grand que celui de GaAs et vaut

0,5667 nm. En considérant l'épitaxie de ZnSe sur GaAs, le désaccord paramétrique est faible (environ + 0,24 %). En régime pseudomorphe, la couche de ZnSe subit une contrainte biaxiale de compression parallèle à l'interface.

Le fer α est un métal ferromagnétique, possédant une structure cristalline cubique centrée, dont le paramètre de maille vaut 0,2866 nm. Le paramètre de maille du fer α vaut approximativement la moitié de celui du ZnSe. L'épitaxie du fer α sur du ZnSe est avantageuse pour plusieurs raisons. D'une part, comme cela a été évoqué précédemment, la couche tampon de ZnSe sert de barrière chimique entre le fer α et le GaAs [Eddrief, 2002], [Marangolo, 2002], Marangolo, 2004]. D'autre part, les structures cristallines du fer α et de ZnSe appartiennent toutes les deux au système réticulaire cubique, et leur désaccord paramétrique est faible (+ 1,1 % si le ZnSe est relaxé, + 1,4 % si le ZnSe est pseudomorphe sur GaAs). La couche de fer α subit aussi une contrainte biaxiale de compression parallèle à l'interface seulement lorsqu'elle est ultramince. En effet, celle-ci est déjà relaxée pour une épaisseur de 2,8 nm, soit l'équivalent de 27 monocouches [Marangolo, 2004].

L'or est un métal noble (ayant une grande inertie chimique), qui possède une structure cristalline cubique à faces centrées, dont le paramètre de maille vaut 0,4065 nm. Assez peu d'attention sera portée sur la croissance de l'or sur le fer α, car la couche protectrice d'or n'a normalement pas d'impact sur la qualité cristalline de la couche de fer α.

matériau	structure cristalline	paramètre de maille (nm)
GaAs	type Blende	0,5653
ZnSe	type Blende	0,5667
α-Fe	cubique centrée	0,2866
Au	cubique à faces centrées	0,4065

Tableau C3-T1 : propriétés structurales des matériaux de l'hétérostructure.

3.1.1.2. Étapes d'élaboration

L'élaboration des hétérostructures Au/Fe/ZnSe/GaAs (001) est effectuée en plusieurs étapes, à l'intérieur du bâti d'épitaxie (sous ultravide) constitué de plusieurs chambres.

Des wafers de GaAs (001) ayant une épaisseur de 350 ± 25 µm (fabriqués par *Wafer Technology*) ont été utilisés comme matériaux de base (substrats). Une de leurs faces était polie. De plus, l'orientation du cristal de GaAs pouvait être repérée avec précision grâce à deux méplats ; les plans (110) et (1-10) étant parallèles au grand méplat et au petit méplat, respectivement. Ces wafers « *epitaxy-ready* » ont pu être directement introduits dans le bâti d'épitaxie (via un sas).

À noter que les échantillons étudiés par la suite sont regroupés par série, correspondant à une fabrication particulière, notée (32M0XXX). Pour chaque série, les échantillons ont été découpés avec une pointe de diamant, par clivage du substrat de GaAs (001) selon les directions [110] et [1-10] (plans de clivage {110}).

3.1.1.2.1. Préparation du substrat de GaAs

Le wafer de GaAs (001) est tout d'abord placé dans la chambre « traitement » où il est chauffé pour effectuer son dégazage. Il est ensuite conduit dans la chambre « III-V » où il va être chauffé (sous un flux d'arsenic important) afin de désorber les oxydes qui se trouvent en surface. Puis, l'épitaxie d'une couche de GaAs est réalisée sur le wafer désoxydé, afin d'obtenir une surface optimale pour la croissance de ZnSe. En effet, celle-ci permet de réduire l'influence des impuretés et de la rugosité due à la désorption des oxydes. La reconstruction de surface β(2x4) riche en arsenic est obtenue afin d'éviter la formation de composés à l'interface avec le ZnSe [Carbonell, 1999].

3.1.1.2.2. Croissance de la couche de ZnSe

Le substrat de GaAs est conduit dans la chambre « II-VI ». Les cellules de sélénium et de zinc sont chauffées respectivement à 106 °C et 196 °C, leurs caches étant fermés. Le substrat à 220 °C est d'abord exposé au flux de zinc. La croissance est ensuite initiée par l'ouverture du cache de la cellule de sélénium

(quelques monocouches). Puis, la croissance est poursuivie en mode ALE. Les caches de ces cellules sont alors ouverts alternativement (50 ou 100 cycles). Ce procédé permet d'améliorer fortement la planéité de la surface de la couche de ZnSe [Mosca, 2001]. Pendant le dépôt, le substrat est mis en rotation continue afin d'obtenir une couche de ZnSe ayant une épaisseur homogène (wafer ayant un diamètre de 2'', soit 5,08 cm). En fin de croissance, la fine couche de ZnSe est traitée thermiquement (chauffée) jusqu'à l'apparition de la reconstruction de surface c(2x2) riche en zinc permettant une croissance du fer de meilleure qualité [Eddrief, 2002], [Marangolo, 2002].

3.1.1.2.3. Croissance de la couche de fer

L'échantillon est maintenu à une température de 180 °C et la cellule de fer est chauffée à 1420 °C. L'échantillon est mis en rotation continue et le cache de la cellule de fer est ouvert sans interruption durant la croissance (de 2 h 30 min à 5 h). À noter que la reconstruction de surface (2x2) du fer est observée du début à la fin de la croissance. Cette reconstruction de surface est due à la présence d'une monocouche de sélénium, ayant l'effet d'un surfactant, sur le front de croissance de la couche de fer [Eddrief, 2002].

3.1.1.2.4. Croissance de la couche d'or

L'échantillon est conduit dans la chambre « métaux » et est laissé à la température ambiante (environ 20 °C). La cellule d'or est chauffée à 1090 °C. En l'absence d'un système de rotation motorisé, l'échantillon est tourné manuellement d'un angle de 120° trois fois lors de la croissance pour que l'épaisseur de la couche protectrice en or soit homogène. L'échantillon est maintenu dans chaque position pendant une même durée (de 6 à 8 min).

3.1.1.3. Caractéristiques structurales des échantillons sortis du bâti d'épitaxie

La caractérisation structurale des échantillons sortis du bâti d'épitaxie est primordiale pour avoir des données de référence, et afin de mettre en évidence les effets de l'implantation ionique. Par la suite, les propos sont principalement illustrés avec différentes mesures réalisées sur des échantillons issus de la même série (32M0207).

3.1.1.3.1. Épaisseur des différentes couches

Pour chaque échantillon (sorti du bâti d'épitaxie), les épaisseurs de ses couches sont a priori proportionnelles à la durée de dépôt (pour le fer ɑ et l'or) ou au nombre de cycles d'ALE (pour le ZnSe), en considérant que tous les autres paramètres de croissance sont constants.

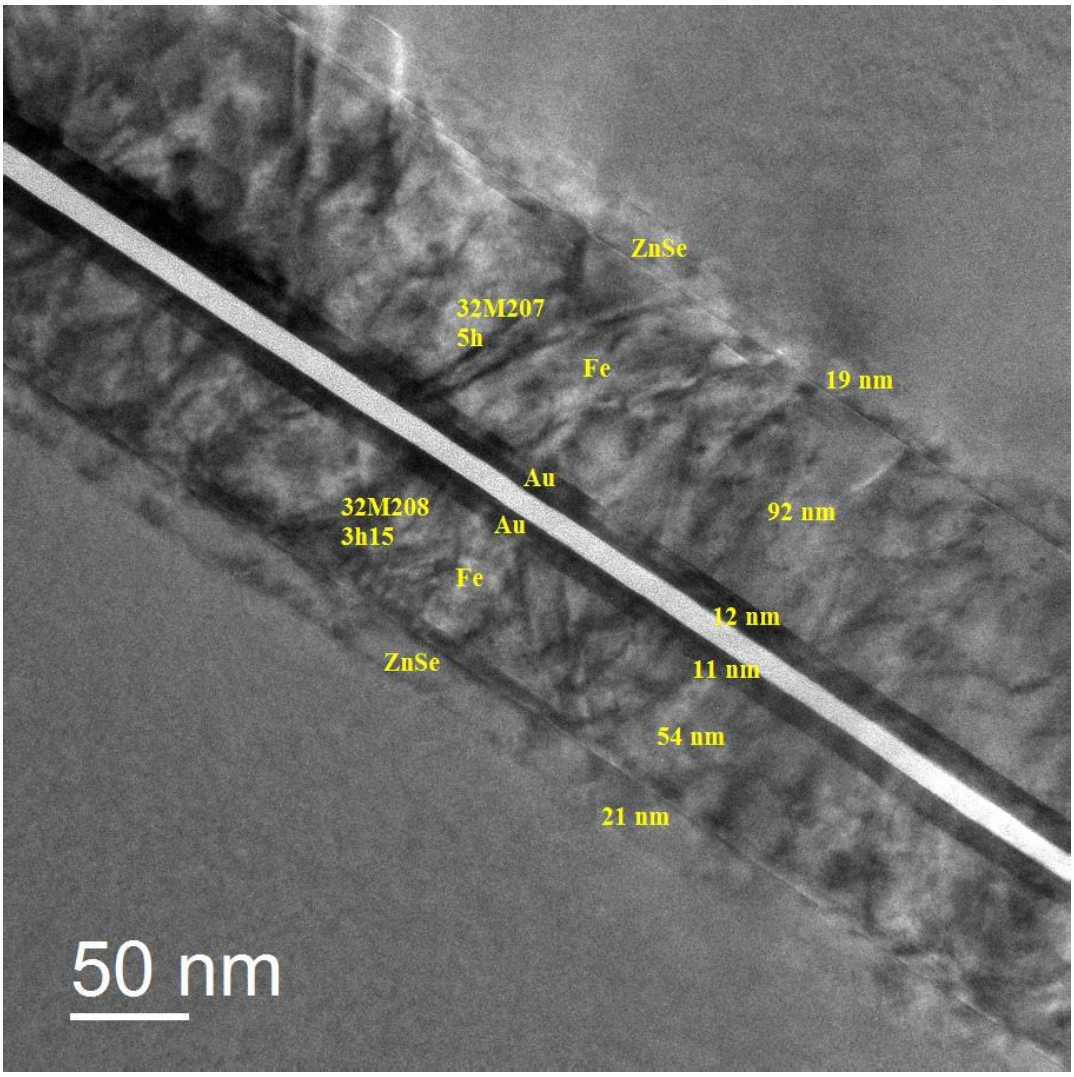


Figure C3-F2 : image de TEM en section transverse d'un échantillon sorti du bâti d'épitaxie (32M0207), réalisée par D. Demaille.

Les épaisseurs des couches d'un tel échantillon peuvent être mesurées par microscopie électronique en transmission (TEM) ou par réflectométrie de rayons X (XRR). D'une part, une image de TEM en section transverse montre la disposition de l'ensemble des couches de l'hétérostructure Au/Fe/ZnSe/GaAs (001) (figure C3-F2). Les épaisseurs des couches d'or, de fer et de ZnSe peuvent être

mesurées à partir d'une telle image. D'autre part, une mesure de XRR présente deux types d'oscillations de périodes différentes (figure C3-F3), issues des interférences entre les rayons X réfléchis aux interfaces supérieures et inférieures des couches d'or et de fer. À partir des périodes de ces oscillations, les épaisseurs des couches d'or et de fer peuvent être évaluées. À noter que nos mesures de XRR ne permettent pas d'évaluer précisément l'épaisseur des couches de fer, en raison de la faible amplitude des oscillations (figure C3-F3 (b)).

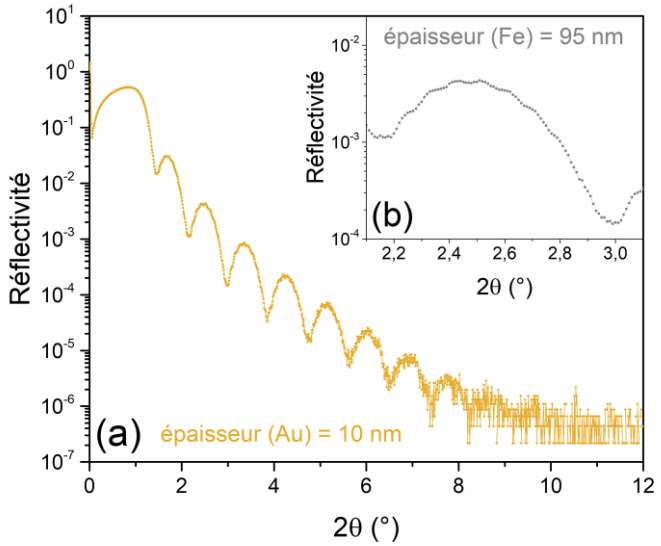


Figure C3-F3 : courbes de XRR d'un échantillon sorti du bâti d'épitaxie (32M0207), montrant des oscillations dues à la couche d'or (a) et à la couche de fer (b).

série d'échantillons	matériau de la couche	durée de dépôt ou nombre de cycles d'ALE	épaisseur de la couche (TEM)
32M0110	ZnSe	50 cycles	9 nm*
	Fe	5 h	90 nm*
	Au	3 x 6 min	-
32M0154	ZnSe	50 cycles	-
	Fe	5 h 2 min	-
	Au	3 x 8 min	-
32M0207	ZnSe	100 cycles	19 nm
	Fe	5 h	90-92 nm
	Au	3 x 8 min	12 nm

*valeurs obtenues pour un échantillon implanté avec $7{,}5 \times 10^{15}$ N_2^+/cm^2 à 26 keV

Tableau C3-T2 : durée de dépôt ou nombre de cycles d'ALE, et épaisseur (TEM) des différentes couches (à l'exception du substrat) d'échantillons sortis du bâti d'épitaxie, issus de différentes séries.

Les durées de dépôt ou les nombres de cycles d'ALE correspondant aux différentes couches des échantillons (sortis du bâti d'épitaxie), et les épaisseurs de ces couches mesurées par TEM ont été répertoriés (tableau C3-T2).

3.1.1.3.2. Structure cristalline des matériaux des différentes couches

Pour les mesures de XRD en configuration θ-2θ, seules les familles de plans cristallins parallèles à la surface (001) du substrat en GaAs sont en condition de diffraction. Pour un échantillon sorti du bâti d'épitaxie, on observe les pics (002), (004) et (006) du GaAs, le pic (002) du fer α, et les pics (002) et (004) de l'or (figure C3-F4). On constate que tous ces pics de diffraction correspondent à des familles de plans (00l), ce qui indique que les directions [001] des matériaux déposés par MBE et la direction [001] du substrat sont parallèles. Néanmoins, les pics du ZnSe ne sont pas visibles en raison de leur proximité avec les pics du GaAs ou du fer α. En revanche, pour un échantillon sans fer α, où seule une couche de ZnSe a été déposée sur le substrat en GaAs (001), on distingue clairement le pic (006) de ZnSe (figure C3-F5). Les pics (002) et (004) de ZnSe peuvent être entraperçus en zoomant au pied des pics (002) et (004) de GaAs.

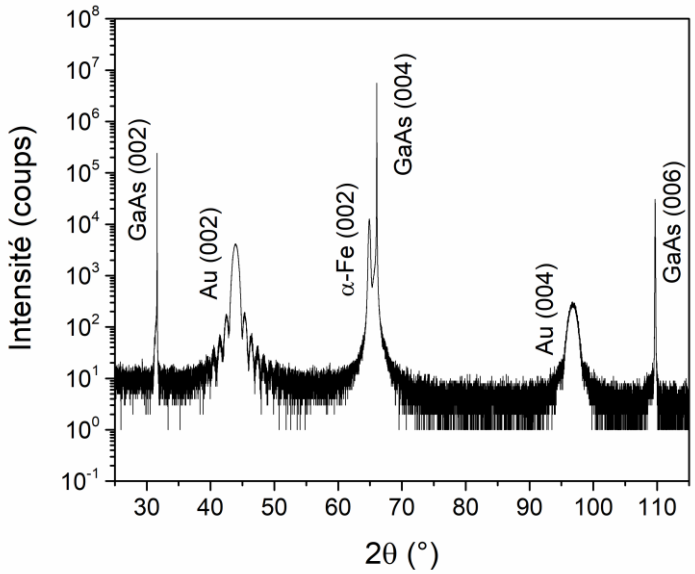


Figure C3-F4 : diffractogrammes en configuration θ-2θ d'un échantillon Au/Fe/ZnSe/GaAs (001) (32M0207).

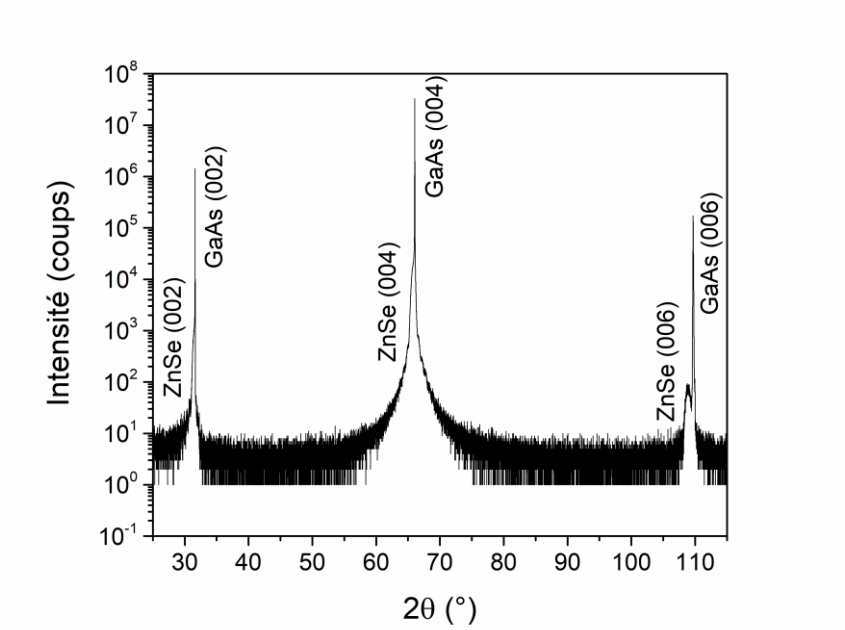


Figure C3-F5 : diffractogrammes en configuration θ-2θ d'un échantillon ZnSe/GaAs (001).

D'ailleurs, une carte du réseau réciproque obtenue par XRD, montrant les tâches de diffraction (224) de GaAs (et de ZnSe) et (112) de α-Fe (figure C3-F6), atteste de l'épitaxie du fer α sur ZnSe/GaAs (001). Plus précisément, les plans (002) de α-Fe et (004) de GaAs (et de ZnSe) sont parallèles, et les directions [110] de α-Fe et [220] de GaAs (et de ZnSe) sont parallèles.

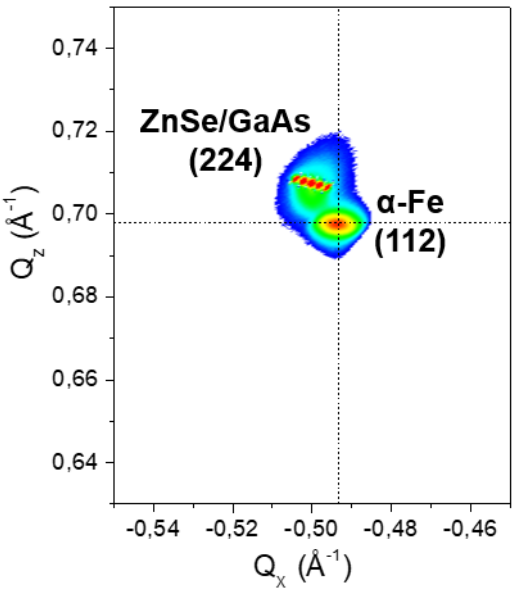


Figure C3-F6 : carte du réseau réciproque d'un échantillon sorti du bâti d'épitaxie (32M0207), montrant les tâches de diffraction (224) de GaAs (ou de ZnSe) et (112) de α-Fe (les lignes en pointillés indiquent la position attendue pour la tâche de diffraction (112) du fer α non contraint).

À partir de la position des pics de diffraction sur les diffractogrammes en configuration θ-2θ, les paramètres de maille des différents matériaux, orientés selon la direction perpendiculaire du plan des couches minces (notés a_{perp}), peuvent être déduits. Pour le substrat de GaAs, on trouve : $a_{perp} \approx 0{,}5653$ nm ; cela correspond bien au paramètre de maille attendu pour le GaAs. À noter que la position du pic GaAs (004), à 2θ = 66,05°, sert de référence lors du réglage du diffractomètre. Pour la couche de ZnSe, on trouve : $a_{perp} \approx 0{,}5683$ nm. Ce paramètre de maille est plus grand (environ + 0,28 %) que celui du ZnSe relaxé, indiquant une contrainte en tension. Cette déformation est due à l'épitaxie cohérente du ZnSe sur le GaAs. Compte tenu de la relation entre les déformations perpendiculaire et parallèle au plan de croissance (épitaxie cohérente) et des valeurs des constantes élastiques du ZnSe [Etgens, 1999], [Lee 1994], on trouve que le paramètre de maille parallèle au plan est légèrement plus petit (environ - 0,24 %) que celui du ZnSe relaxé, indiquant une contrainte en compression. Ce paramètre de maille étant approximativement égal à celui du GaAs, la couche de ZnSe peut être considérée pseudomorphe (figure C3-F7). Quant à la couche de fer α, la relaxation des contraintes épitaxiales peut être considérée totale d'après la position de la tâche de diffraction α-Fe (112) sur la carte du réseau réciproque (figure C3-F6). Néanmoins, on remarque que le paramètre de maille a_{perp} diffère légèrement de celui attendu pour le fer α non contraint d'après la position du pic α-Fe (002), les valeurs de ce paramètre de maille étant légèrement dispersées (± 0,0008 nm maximum autour de la valeur attendue). Cela peut être dû à la présence de contraintes résiduelles intrinsèques, qui diffèrent selon la série d'échantillons. Pour la couche d'or, on trouve : $a_{perp} \approx 0{,}4120$ nm. Ce paramètre de maille est plus grand que celui attendu pour l'or non contraint.

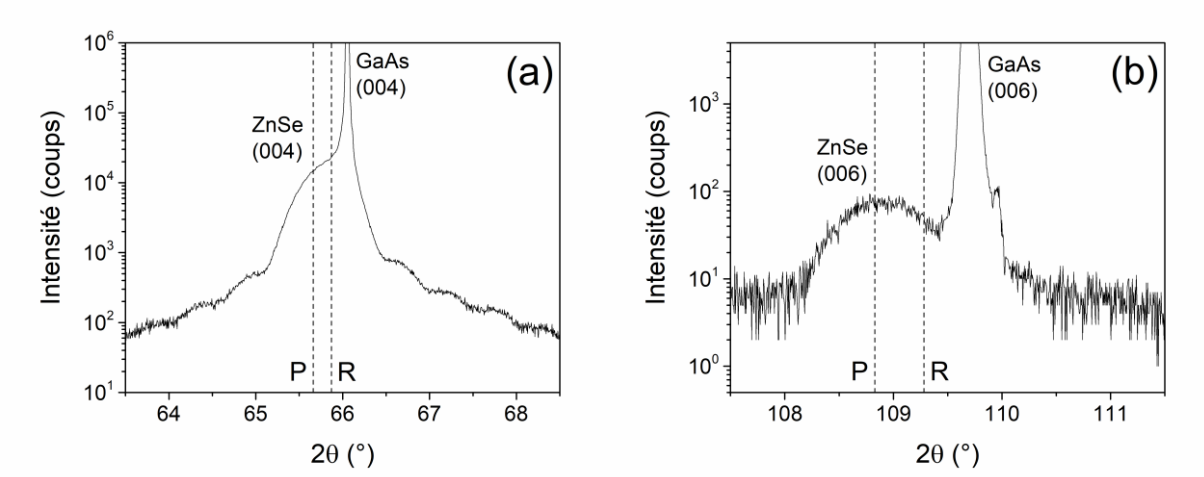


Figure C3-F7 : diffractogrammes en configuration θ-2θ d'un échantillon ZnSe/GaAs (001) montrant les pics ZnSe (004) (a) et ZnSe (006) (b). Les positions attendues pour ces pics pour une couche de ZnSe pseudomorphe ou relaxée sont indiquées par les lettres « P » ou « R », respectivement.

En configuration θ-2θ, on remarque que les pics (002) et (004) du GaAs sont plus fins que le pic (002) du fer α, qui est lui-même plus fin que le pic (002) de l'or (figure C3-F4). Plus précisément, la largeur à mi-hauteur ou FWHM (sigle anglais signifiant *Full Width at Half Maximum*) du pic GaAs (004) vaut 0,0067°, celle du pic α-Fe (002) vaut 0,1°, et celle du pic Au (002) vaut 1,5°. Ces différences proviennent principalement de la taille des cristallites (ou de l'épaisseur des couches lorsqu'elles sont ultra-minces) : plus elle est petite, plus les pics sont larges. En effet, la couche d'or est très mince, et son épaisseur est plus petite que celle de la couche de fer α. De plus, la couche de fer α est constitué de cristallites alors que le substrat semi-conducteur est quasi-monocristallin.

Par ailleurs, des mesures en balancement (symétriques) ont été réalisées, en sondant les plans (002) du fer α (figure C3-F8) et du ZnSe (figure C3-F9). La largeur à mi-hauteur du pic α-Fe (002) est comprise entre 0,27° et 0,34°, selon les échantillons. La largeur à mi-hauteur du pic ZnSe (002) est inférieure à 0,1°. Ces valeurs indiquent que la qualité cristalline de nos couches en fer α est assez bonne, et que celle des couches de ZnSe est bonne. Du reste, la largeur à mi-hauteur des pics (004) et (002) de GaAs vaut environ 0,0067° (24 secondes d'arc), correspondant à la limite de résolution du diffractomètre.

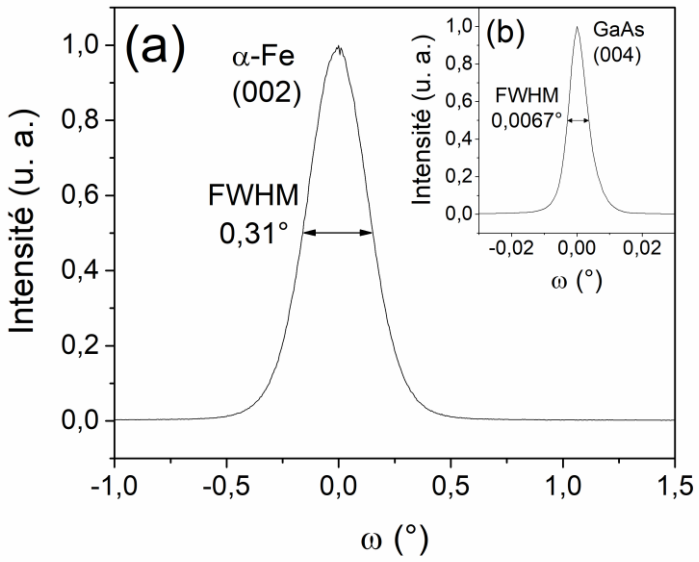


Figure C3-F8 : diffractogrammes de mesures en balancement (symétriques) à la position du pic α-Fe (002) (a) et du pic GaAs (004) (b) d'un échantillon Au/Fe/ZnSe/GaAs (001) (32M0207).

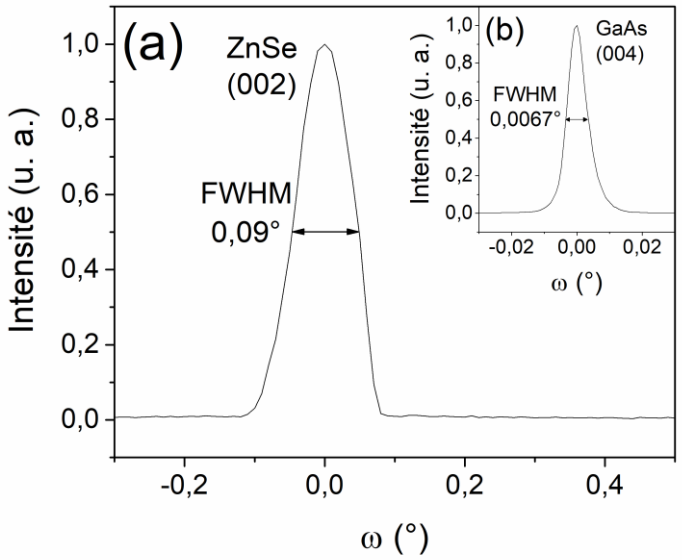


Figure C3-F9 : diffractogrammes de mesures en balancement (symétriques) à la position du pic ZnSe (002) (a) et du pic GaAs (004) (b) d'un échantillon ZnSe/GaAs (001).

3.1.2. Implantation ionique d'azote

L'implantation ionique a été utilisée pour insérer l'azote dans les couches minces de fer, dans l'objectif de former les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. L'implantation ionique a pour avantages de permettre la formation de composés métastables, et d'avoir un certain contrôle sur la concentration de l'espèce

chimique implantée. Bien que des travaux montrent la possibilité d'obtenir α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ par implantation ionique [Nakajima, 1989a], [Nakajima, 1989b], [Nakajima, 1990], la formation de ces phases nécessite de déterminer les paramètres d'implantation adéquats.

3.1.2.1. Conditions expérimentales

Les principaux paramètres d'implantation sont l'énergie des ions, la fluence, l'intensité du courant ionique, l'angle d'incidence du faisceau d'ions, et la température de la cible. De façon générale, l'énergie des ions et la fluence dépendent du type d'ion utilisé, qui peut être monoatomique ou polyatomique. Dans tous les cas, ces deux paramètres doivent évidemment correspondre, respectivement, à l'énergie des particules incidentes (monoatomiques) dans le matériau cible et à la dose d'implantation, qui sont souhaitées.

Pour cette thèse, nous avons décidé de faire varier l'énergie des ions, la fluence et la température de la cible (tableaux C3-T3 et C3-T4). L'angle d'incidence du faisceau d'ions a été fixé égal à 0° (l'effet de canalisation a été négligé), et l'intensité du courant ionique a été maintenue à une valeur plutôt faible afin de minimiser l'échauffement de la cible (tout en gardant des durées d'implantation raisonnables). À noter que le choix de l'ensemble des paramètres utilisés n'a pas été fait d'un seul coup. Les implantations ont été effectuées en trois fois, réparties dans le temps alloué à ces recherches.

Tout d'abord, des profils en profondeur de l'azote implanté dans les échantillons contenant les couches minces de fer ont été simulés avec le logiciel TRIM, en faisant varier l'énergie des particules incidentes. Dans ces simulations, l'angle d'incidence du faisceau d'ions a été pris nul, et les épaisseurs approximatives des différentes couches des échantillons cibles (hétérostructures) ont été prises en considération. Les énergies des particules incidentes ont alors été choisies de sorte que, d'après ces simulations, l'azote traverse la couche d'or et soit implanté plus ou moins profondément dans la couche de fer, tout en évitant d'atteindre la couche de ZnSe (figure C3-F10).

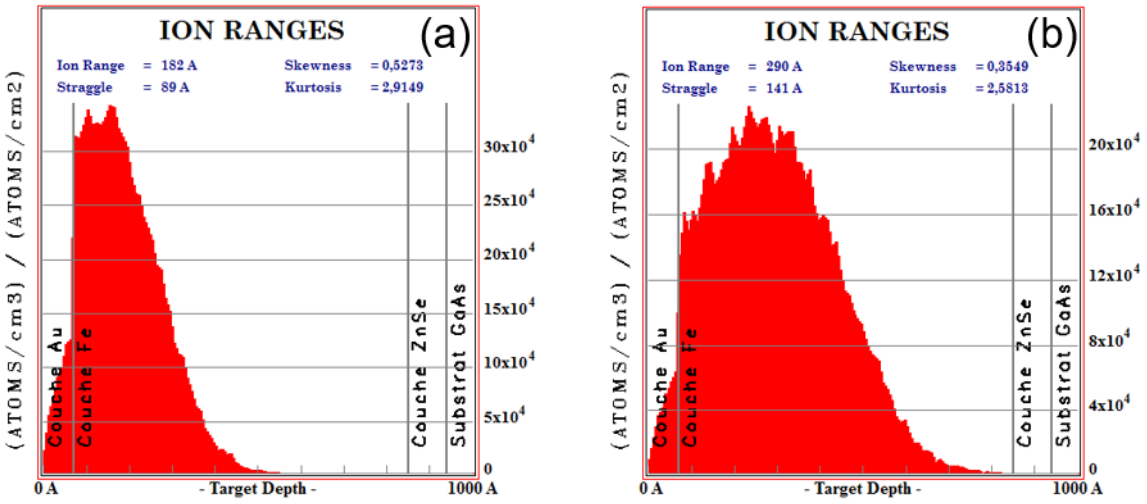


Figure C3-F10 : profils en profondeur de l'azote implanté, simulés avec le logiciel TRIM, pour des particules incidentes (azote monoatomique) ayant des énergies valant 13 keV (a), et 20 keV (b).

À noter que la forme des profils simulés avec TRIM n'est pas tout à fait celle d'une gaussienne. La distance de pénétration est caractérisée par son espérance (moment d'ordre un), son écart type (racine carrée du moment centré d'ordre deux), son coefficient d'asymétrie ou *skewness* (moment centré réduit d'ordre trois) et son coefficient d'aplatissement ou *kurtosis* (moment centré réduit d'ordre quatre). Ces deux coefficients sont nuls dans le cas d'une gaussienne.

Concernant les doses d'implantation, elles ont d'abord été choisies à l'aide des profils simulés avec TRIM, de manière que la valeur prise par le maximum de la distribution $N_{TRIM}(x = R_p)$ corresponde à des pourcentages d'azote voulus. Néanmoins, la distribution en profondeur réelle de l'azote implantée peut être différente de celles des simulations.

Sur ces profils, on remarque que les valeurs en ordonnée sont exprimées en (at./cm^3)/(at./cm^2). Ainsi, en divisant la concentration atomique en azote (en at./cm^3), souhaitée en $x = R_p$, par la valeur de $N_{TRIM}(x = R_p)$, on trouve la valeur de la dose correspondante (en at./cm^2). Cette concentration atomique en azote est préalablement calculée à partir du pourcentage d'azote visé et de la densité atomique du fer α implanté (considérée constante dans les simulations).

Des travaux montrent que les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ ont été formées par implantation ionique d'azote dans des couches minces de fer α, avec

des doses d'implantation pour lesquelles le pourcentage d'azote (mesuré) atteint approximativement celui de ces phases (11,1 % at) aux environs de la profondeur de pénétration moyenne de l'azote (R_p) [Nakajima, 1989a], [Nakajima, 1989b].

Pour nos premières implantations (série d'échantillons 32M0110), nous avons alors choisi des doses telles que les pourcentages atomiques d'azote visés dans les simulations (2 % at – 23 % at) soient largement répartis autour de celui des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, la concordance (même approximative) entre les profils simulés et réels n'étant pas sure. Dans la réalité, les profils de l'azote implanté pourraient être notamment plus étalés que ceux des simulations, en raison d'une éventuelle migration de l'azote (thermiquement activée).

Pour les autres implantations (séries d'échantillons 32M0154, 32M0207 et 32M0208), les doses ont été choisies en fonction des phases du système Fe-N identifiées, par diffractométrie de rayons X, dans les échantillons précédemment implantés.

Concernant le type d'ions implantés, des ions N^+ ou N_2^+ peuvent être utilisés grâce au spectromètre de masse et à la fente de sélection de l'implanteur (SIDONIE). Étant donné que l'énergie souhaitée pour les particules incidentes dans le matériau implanté n'excède pas 20 keV et que la tension de la source d'ions peut atteindre 40 kV, il était techniquement possible d'utiliser les deux types d'ions. Néanmoins, ces deux types d'ions ayant la même charge, il est possible d'implanter une quantité d'azote deux fois plus grande avec des ions diatomiques qu'avec des ions monoatomiques, pour une même durée d'implantation et pour un même courant ionique (échauffement semblable). Ainsi, nous avons choisi d'utiliser des ions N_2^+. Par conséquent, les énergies de ces ions diatomiques sont deux fois plus grandes que celles choisies pour les particules incidentes (monoatomiques) dans les simulations, et les fluences (ions/cm^2) sont deux fois plus petites que les doses (at./cm^2).

Par ailleurs, les implantations ioniques ont été effectuées pour trois températures de cible. Lors des premières implantations, le porte-échantillon a été refroidi avec de l'azote liquide, et a été ainsi maintenu à – 146 °C. Ensuite, la plupart des échantillons ont été implantés à température ambiante, sans système de refroidissement. Une température de 35 °C a été mesurée pour le porte-échantillon, dans le cas où l'énergie des ions et la fluence étaient les plus grandes.

Pour finir, des échantillons ont été implantés avec un porte-échantillon maintenu à 100 °C à l'aide d'une résistance chauffante.

série d'échantillons cibles	température d'implantation (°C)	fluence (N_2^+/cm^2)	courant ionique (µA)
32M0110	- 146	$2,5x10^{15}$ – $3,0x10^{16}$	30 – 70
32M0154	35	$1,8x10^{16}$ – $3,5x10^{16}$	20
32M0207	35	$2,5x10^{16}$ – $4,4x10^{16}$	21
32M0207	100	$3,0x10^{16}$	15

Tableau C3-T3 : paramètres d'implantation (N_2^+ à 26 keV) des séries d'échantillons cibles.

série d'échantillons cibles	température d'implantation (°C)	fluence (N_2^+/cm^2)	courant ionique (µA)
32M0154	35	$5,3x10^{16}$ – $6,6x10^{16}$	20
32M0207	35	$5,3x10^{16}$ – $7,2x10^{16}$	21
32M0207	100	$5,3x10^{16}$	15

Tableau C3-T4 : paramètres d'implantation (N_2^+ à 40 keV) des séries d'échantillons cibles.

3.1.2.2. Distribution de l'azote en profondeur

Des mesures de spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) ont été effectuées avec l'aide de F. Jomard, sur quelques échantillons implantés à 35 °C avec des énergies et des fluences différentes, et un échantillon non implanté de référence (série d'échantillons 32M0154). L'objectif de ces mesures était de connaitre comment varie la distribution de l'azote implanté en fonction de la profondeur. Les résultats présentés ont été obtenus en bombardant les échantillons étudiés avec des ions primaires O_2^+, et en détectant des ions secondaires positifs. Il s'agit de mesures non quantitatives, dont l'interprétation ne peut être faite qu'avec prudence. Les intensités ioniques secondaires mesurées pour un élément donné dépendent de son rendement d'ionisation. Or, ce rendement d'ionisation varie avec la nature de l'environnement atomique de cet élément lors de la pulvérisation [Darque-Ceretti, 2014]. Ainsi, le rendement

d'ionisation d'un élément dépend de la nature et de la composition de la cible, ce sont les « effets de matrice ».

Lors des mesures, des éléments chimiques appartenant aux différentes couches des échantillons (sauf l'or de la couche protectrice) ont été détectés, en plus de l'azote. Cela permet une localisation relative de l'azote implanté, par rapport à ces autres éléments chimiques qui servent alors de marqueurs spatiaux. Pour l'ensemble des échantillons analysés (figure C3-F11), les variations des intensités ioniques secondaires pour les isotopes fer 56, zinc 64 et gallium 69, en fonction du temps d'érosion, correspondent bien à l'ordre d'empilement attendu des différentes couches des échantillons (de la surface vers le substrat : Fe, ZnSe, GaAs), et à leurs épaisseurs relatives (la couche de ZnSe est la plus fine).

Néanmoins, la détection de ces isotopes ne donne pas une indication précise de leur localisation en profondeur. En effet, les variations des intensités ioniques secondaires, correspondant aux interfaces entre les différentes couches des échantillons, ne sont pas très abruptes. Cela peut être en partie dû à une érosion qui n'est pas complètement homogène.

Concernant les variations des intensités ioniques secondaires pour l'isotope azote 14, elles permettent de distinguer clairement l'absence ou la présence d'azote dans les échantillons (figure C3-F11). Pour les échantillons implantés, on remarque que les profils de SIMS sont assez différents de ceux issus des simulations TRIM, vus précédemment. Ils sont notamment plus étalés en profondeur, ce qui peut être dû à la diffusion de l'azote. En effet, ces mesures montrent que de l'azote est présent dans toute la couche de fer, pour une implantation à 26 keV ou à 40 keV (figure C3-F11 (b-d)).

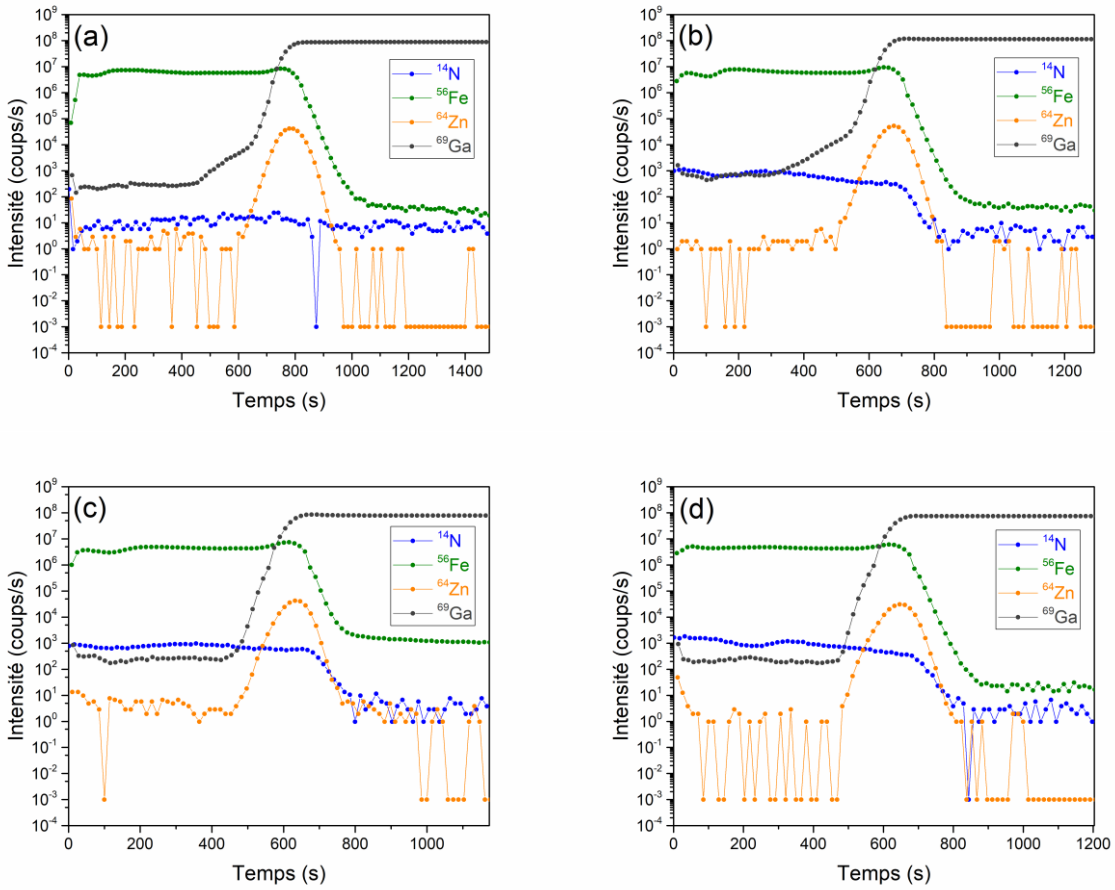


Figure C3-F11 : profils de SIMS (^{14}N, ^{56}Fe, ^{64}Zn, ^{69}Ga) pour des échantillons de la série 32M0154, non implanté (a) et implantés avec : 3,5x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV (b), 5,3x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV (c), 6,6x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV (d).

Par ailleurs, pour les échantillons implantés, l'intensité ionique secondaire pour l'isotope azote 14 est légèrement moins importante à 26 keV qu'à 40 keV pour la seconde moitié du temps d'érosion où cet isotope est détecté (c'est-à-dire en profondeur) (figure C3-F12 (a)). De plus, l'aire intégrée sous la courbe représentant cette intensité en fonction du temps (indiquant la dose d'implantation) augmente avec la fluence à énergie constante. Ces deux observations sont en accord avec l'évolution attendue d'un profil d'implantation ionique en fonction de l'énergie et de la fluence.

On remarque aussi que la variation de l'intensité ionique secondaire pour l'isotope azote 14, en fonction du temps d'érosion, possède deux maximums locaux. Il est risqué d'en donner une interprétation. Néanmoins, à l'exception de la zone la plus proche de la surface des échantillons, la forme de ces profils de SIMS est assez similaire à celle de profils obtenus par une autre technique

(commentés ensuite), pour des échantillons implantés (de la même série) (figure C3-F12 (b)).

En effet, la concentration en azote implanté en fonction de la profondeur a été mesurée par analyse de la détection de recul élastique ou ERDA (acronyme anglais signifiant *Elastic Recoil Detection Analysis*), sur deux échantillons implantés à 35 °C (série d'échantillons 32M0154) (figure C3-F12 (b)). Ces mesures quantitatives ont été effectuées par Frans Munnik, au centre de recherche *Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf* (en Allemagne), à la suite d'une demande faite par Jurgen von Bardeleben (INSP). Pour chaque échantillon, la dose d'implantation a été mesurée à partir de l'aire intégrée du profil en profondeur de la concentration en azote implanté (tableau C3-T5). Le rapport entre les doses mesurées et le rapport entre les doses attendues (calculées à partir des fluences utilisées), pour les deux échantillons, sont presque égaux. Néanmoins, les valeurs des doses mesurées sont inférieures d'environ 20-22 % à celles attendues (tableau C3-T5). Par ailleurs, les profils obtenus par ERDA (figure C3-F12 (b)) sont plus étalés que ceux simulés avec TRIM (figure C3-F10).

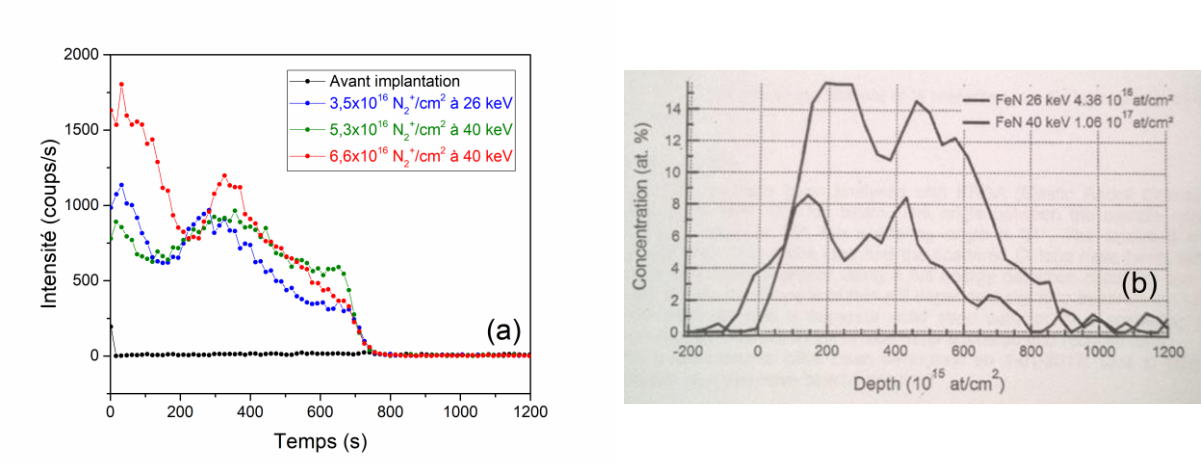


Figure C3-F12 : profils en profondeur de l'azote implanté à température ambiante (35 °C maximum) avec différentes énergies et fluences (série d'échantillons 32M0154), mesurés par SIMS (a) et ERDA (b). À noter que les profils obtenus par ERDA sont issus de l'ajustement des données expérimentales, avec le programme NDF v9.3g [Barradas, 1997].

énergie (keV)	fluence utilisée (N_2^+/cm^2)	dose attendue (at./cm^2)	dose mesurée (at./cm^2)	incertitude statistique (%)
26	$2,2x10^{16}$	$4,4x10^{16}$	$3,5x10^{16}$	12
40	$5,3x10^{16}$	$1,06x10^{17}$	$8,3x10^{16}$	8

Tableau C3-T5 : comparaison des doses attendues (calculées à partir des fluences utilisées) et des doses mesurées par ERDA (avec leur incertitude statistique), pour deux échantillons implantés à température ambiante (35 °C maximum) avec différentes énergies et fluences (série d'échantillons 32M0154). L'incertitude statistique repose sur le nombre d'atomes d'azote détectés.

3.1.3. Traitement thermique

Lorsque la phase α'-Fe_8N_{1-x} a été formée dans un échantillon (quelle que soit la technique de fabrication), le chauffage de cet échantillon peut aboutir à l'enrichissement en azote de α'-Fe_8N_{1-x}, puis à sa transformation en α''-$Fe_{16}N_2$. Dans plusieurs travaux, un tel traitement thermique a été utilisé pour obtenir la phase α''-$Fe_{16}N_2$ (ou en accroître sa quantité) à partir de la phase α'-Fe_8N_{1-x}, formée par l'implantation ionique d'azote dans du fer α [Nakajima, 1989b], [Nakajima, 1990]. Néanmoins, les effets du traitement thermique dépendent de la température et de la durée du chauffage.

3.1.3.1. Conditions expérimentales

Les traitements thermiques ont été effectués sous ultravide dans la chambre de croissance « II-VI » du bâti d'épitaxie par jets moléculaires, à l'aide du four qui permet de chauffer les substrats. Seuls certains échantillons implantés à température ambiante (35 °C maximum), contenant les phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, ont été chauffés à 150 °C et 250 °C pendant 3 h et 72 h (tableau C3-T6). La température et la durée des traitements thermiques ont été variés afin d'apprécier les effets de ces paramètres sur la structure cristalline des échantillons, l'objectif étant l'obtention de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ en la plus grande quantité possible.

énergie (keV)	fluence (N_2^+/cm^2)	température du chauffage (°C)	durée du chauffage (h)
26	$3{,}0x10^{16}$	150 ; 250	3 ; 72
26	$5{,}3x10^{16}$	150 ; 250	3 ; 72
40	$6{,}6x10^{16}$	150 ; 250	3 ; 72

Tableau C3-T6 : paramètres d'implantation et de traitement thermique. Les échantillons traités thermiquement ont été préalablement implantés à température ambiante (série 32M0154).

3.2. Caractérisation structurale des couches minces en Fe-N

La caractérisation structurale par XRD des échantillons en Fe-N a permis d'identifier les phases formées après chaque implantation ionique et chaque traitement thermique. En effet, des mesures en configuration θ-2θ ont été réalisées de façon systématique, pour l'ensemble des couches minces. Grâce à ces mesures, les conditions expérimentales d'élaboration des échantillons ont été progressivement optimisées (dans la mesure du possible) pour former les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. À noter que des mesures dans d'autres configurations ont aussi été effectuées afin d'obtenir des informations complémentaires. Par ailleurs, cette caractérisation structurale des échantillons en Fe-N est très importante pour l'interprétation des résultats des mesures magnétiques, présentés dans le quatrième chapitre. Dans cette partie, on s'intéresse aux effets de l'implantation ionique et du traitement thermique sur la formation des phases du système Fe-N, et leurs caractéristiques cristallographiques. À cette occasion, l'importance de certains paramètres, sur la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, est évaluée.

3.2.1. Effets de l'implantation ionique

Les implantations ioniques d'azote ont été effectuées avec une cible (couche mince en fer α) à différentes températures : - 146 °C, 35 °C maximum, 100 °C. Cette température de cible influe sur les phénomènes activés thermiquement, en cours d'implantation, prenant part notamment à la nucléation et à la croissance des phases du système Fe-N. Pour chaque température, les

résultats de la caractérisation structurale sont présentés de manière à mettre en évidence l'effet de la fluence, pour des ions N_2^+ à 26 keV ou 40 keV. La fluence impacte la concentration en azote dans la couche de fer α, pour une énergie ionique donnée. Selon cette énergie, la distribution en profondeur (inhomogène) de l'azote implanté varie.

3.2.1.1. Implantation à basse température (- 146 °C)

De manière générale, sur les diffractogrammes obtenus en configuration θ-2θ, pour les échantillons implantés à basse température (- 146 °C) avec des ions N_2^+ à 26 keV (série d'échantillons 32M0110), on observe à la fois l'altération (et la disparition) des pics α-Fe (002) et Au (002), et l'apparition de pics de diffraction indiquant la présence de nouvelles structures cristallines, qui diffèrent selon la fluence (figure C3-F13). Ainsi, l'implantation ionique d'azote induit des modifications structurales, affectant la couche de fer (d'intérêt principal) et la couche protectrice d'or (d'intérêt secondaire), qui varient avec la fluence. En particulier, en examinant les variations de l'intensité diffracté à des angles 2θ inférieurs et assez proches de celui du pic α-Fe (002), il apparait deux régimes de modifications structurales en fonction de la fluence. L'apparition d'une phase particulière du système Fe-N est associée à chaque régime. À noter que les pics GaAs (002) et (004) restent semblables à ceux de l'échantillon non implanté. Si le substrat est touché par l'azote, son faible impact n'est pas perceptible ici.

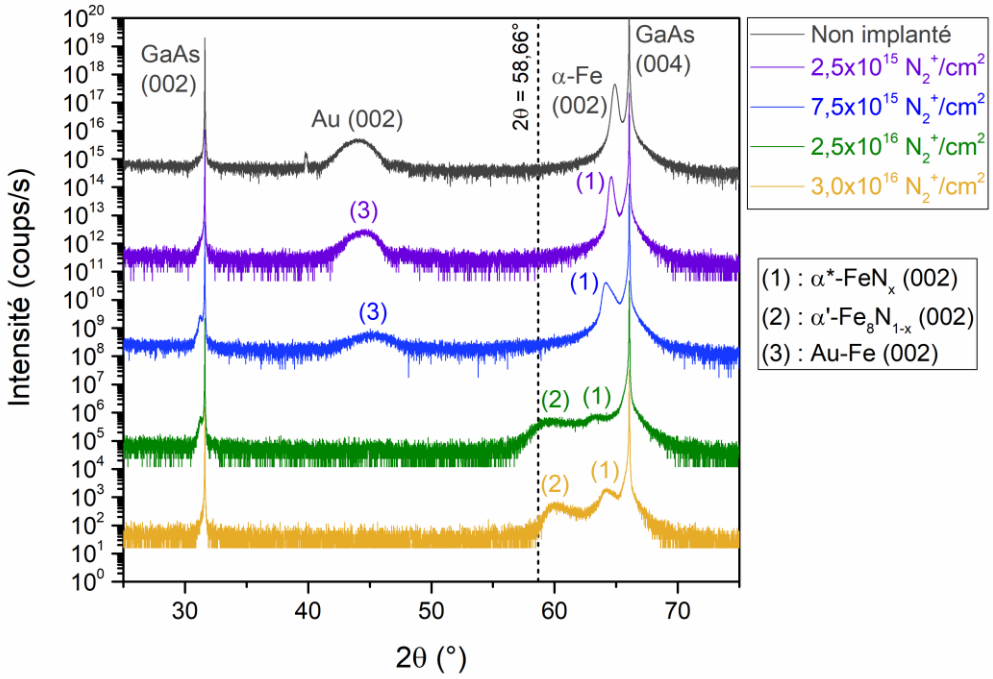


Figure C3-F13 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de la série 32M0110, implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV, à basse température (- 146 °C).

Pour 2,5x10^{15} N_2^+/cm^2 et 7,5x10^{15} N_2^+/cm^2 (premier régime), on observe un pic de diffraction très proche de la position du pic α-Fe (002) (nommé (1) sur la figure C3-F11). L'angle 2θ correspondant à l'intensité maximale de ce pic diminue légèrement lorsque la fluence augmente, impliquant une augmentation de la distance entre les plans cristallins qui diffractent (selon la loi de Brägg). Ce pic peut correspondre aux plans (002) d'une phase semblable à la martensite cubique, dont la concentration en azote est très faible [Wriedt, 1987], désignée ici par α*-FeN_x. À noter que pour 7,5x10^{15} N_2^+/cm^2, ce pic est asymétrique. Cela peut indiquer la présence de structures similaires dont les paramètres de maille sont légèrement différents, en raison de concentrations en azote légèrement différentes.

Pour 2,5x10^{16} N_2^+/cm^2 et 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 (second régime), on observe une zone d'intensité non nulle s'étalant sur plusieurs degrés d'angle 2θ, dans laquelle on distingue, plus ou moins bien selon la fluence, deux pics de diffraction très larges. Le pic le plus proche de la position du pic α-Fe (002) (nommé (1) sur la figure C3-F13), peut correspondre aux plans (002) de α*-FeN_x. Quant au pic le moins proche de la position du pic α-Fe (002) (nommé (2) sur la figure C3-F13), dans l'état actuel de nos connaissances sur les structures cristallines des phases

du système Fe-N, nous l'attribuons aux plans (002) de α'-Fe_8N_{1-x}. En effet, d'après le modèle structural communément accepté de la phase α'-Fe_8N_{1-x} (structure tétragonale centrée) [Jack, 1951], et les valeurs mesurées de son paramètre de maille c pour différentes concentrations en azote [Wriedt, 1987], le pic (002) de α'-Fe_8N_{1-x} peut se situer à un angle 2θ entre 63,35° (2,86 % at d'azote) et 58,66° (11,1 % at d'azote). La distance séparant les plans (002) de α'-Fe_8N_{1-x} croît lorsque sa concentration en azote augmente (lorsque x diminue, avec x ≥ 0), et celle-ci est maximale pour α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0). La largeur apparente (quelques degrés) des pics α*-FeN_x (002) et α'-Fe_8N_{1-x} (002) peut être due à la présence de cristallites de faibles dimensions (liée au désordre structural induit par l'implantation), ou à la présence de structures similaires mais dont le paramètre de maille varie (liée à une variation de leur concentration en azote ou à des contraintes résiduelles). Les positions angulaires 2θ des pics α'-Fe_8N_{1-x} (002) et les valeurs des paramètres de maille c calculées sont données avec une importante barre d'erreur en raison de leur étalement (tableau C3-T7).

fluence (N_2^+/cm^2)	plans cristallins	2θ (°)	c (nm)
$2,5x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	59,4 ± 0,8	0,311 ± 0,004
$3,0x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	59,9 ± 0,6	0,308 ± 0,003

Tableau C3-T7 : angle (2θ) des pics de diffraction et paramètre de maille (c) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, formées par implantation ionique à basse température (- 146 °C), avec des ions N_2^+ à 26 keV (série d'échantillon 32M0110), en fonction de la fluence.

D'autre part, pour α*-FeN_x et α'-Fe_8N_{1-x}, on remarque l'unique présence de pics de diffraction correspondant à des plans cristallins, tous parallèles à la surface (001) du substrat en GaAs. Cela signifie que les directions [001] de ces deux phases sont parallèles à la direction [001] de GaAs.

Pour finir, en examinant les variations de l'intensité, pour des angles supérieurs et assez proches de celui du pic Au (002), on remarque un pic dont la position angulaire augmente avec la fluence (nommé (3) sur la figure C3-F13). De plus, ce pic s'élargit et son intensité maximale diminue avec la fluence, il n'est plus visible à partir de $2,5x10^{16}$ N_2^+/cm^2. Selon sa position, ce pic peut correspondre aux plans (002) de l'or (contraint ou non contraint) ou d'une phase (riche en or) d'un alliage Au-Fe [Okamoto, 1984], dont la concentration en fer augmente avec la fluence. Cette phase peut résulter d'un mélange à l'interface

entre la couche d'or et la couche de fer. Quant à l'élargissement de ce pic, il peut résulter d'une dégradation de la qualité cristalline ou d'une pulvérisation partielle de la couche d'or, dont l'importance augmente avec la fluence. De plus, la formation d'un alliage Au-Fe peut aussi être un facteur d'élargissement.

3.2.1.2. Implantation à température ambiante (35 °C maximum)

3.2.1.2.1. Implantation d'ions N_2^+ à 26 keV

Les implantations ioniques à température ambiante (35 °C maximum), avec des ions N_2^+ à 26 keV, ont été réalisées en deux fois (éloignées dans le temps), sur des séries d'échantillons cibles différentes (32M0154 et 32M0207).

Pour la première série d'échantillons implantés (32M0154), l'observation des diffractogrammes (θ-2θ) dans la zone proche de l'angle 2θ du pic α-Fe (002), permet de distinguer deux régimes de modifications structurales en fonction de la fluence (figure C3-F14).

Pour $1{,}8 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 (premier régime), on aperçoit un pic peu intense, très proche de la position du pic α-Fe (002) (nommé (1) sur la figure C3-F14), pouvant être attribué aux plans (002) de α*-FeN_x.

De $2{,}2 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à $3{,}5 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 (second régime), un autre pic de diffraction est observé (nommé (2) sur la figure C3-F14), et nous l'attribuons aux plans (002) de α'-Fe_8N_{1-x}. La formation de la phase α'-Fe_8N_{1-x} par implantation ionique d'azote dans un échantillon en fer α a été mise en évidence par de nombreux travaux [Nakajima, 1989a], [Nakajima, 1989b], [Nakajima, 1990]. La position angulaire de ce pic diminue lorsque la fluence augmente (tableau C3-T8). Cela indique une augmentation du paramètre de maille c de α'-Fe_8N_{1-x}, qui se rapproche de celui de la phase α'-Fe_8N_{1-x} saturée en azote (x = 0). Alors, la composition en azote de la phase α'-Fe_8N_{1-x} grandit avec la fluence. Cela est lié au fait que la concentration en azote implanté, à une certaine profondeur dans la couche mince, augmente avec la fluence (les autres paramètres d'implantation restant fixes). Par ailleurs, le pic α*-FeN_x (002) de faible intensité est visible aussi, sauf pour la fluence de $3{,}5 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2.

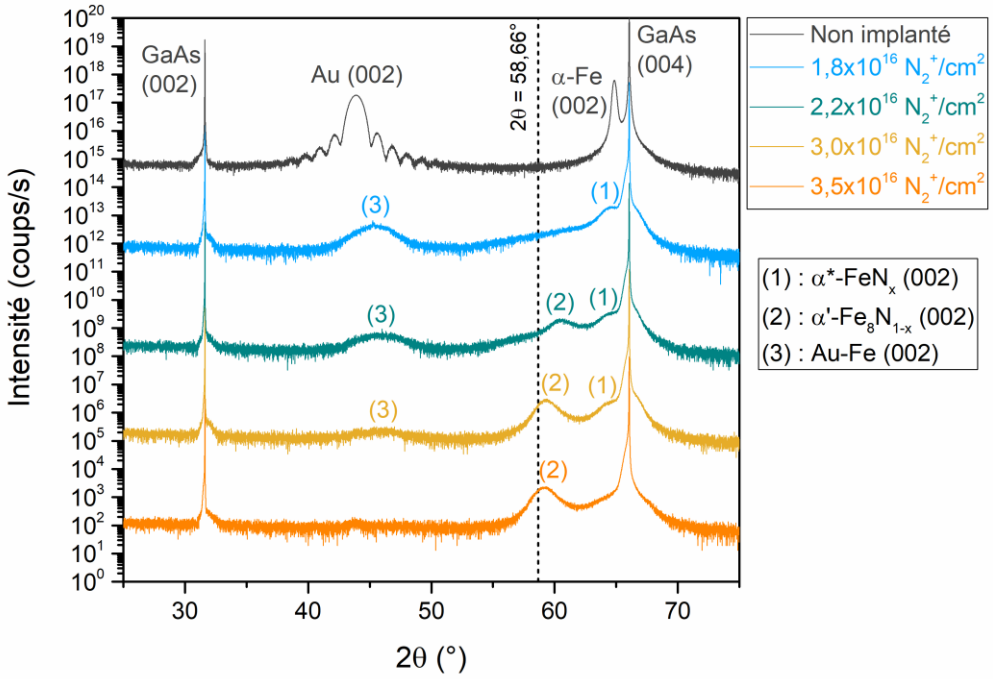


Figure C3-F14 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de la série 32M0154, implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV, à température ambiante (35 °C maximum).

De façon similaire aux implantations à basse température, pour les implantations à température ambiante, les deux régimes de modifications structurales en fonction de la fluence se distinguent par la possible formation de α*-FeN_x ou α'-Fe_8N_{1-x}. De plus, les directions [001] de ces deux phases sont aussi parallèles à la direction [001] de GaAs. Pour ces phases formées par implantation ionique d'azote, une telle orientation cristalline a déjà été observée, lorsque la cible est une couche de fer α épitaxiée sur un substrat de type (001) [Nakajima, 1989b], [Nakajima, 1990]. D'après Nakajima *et al*, cela s'explique par l'orientation cristalline préférentielle du fer α de la cible, et par la contrainte de compression due à la tétragonalité de ces phases qui tend à être relâchée selon l'épaisseur de la couche mince [Nakajima, 1990].

Cependant, pour $3{,}0 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2, une fluence commune aux implantations faites à température ambiante et à basse température, on remarque que le rapport entre les intensités maximales des pics α*-FeN_x (002) et α'-Fe_8N_{1-x} (002) diffère, selon la température d'implantation. À basse température, le pic α*-FeN_x (002) est plus intense que le pic α'-Fe_8N_{1-x} (002), tandis qu'à température ambiante, c'est le contraire. De plus, la forme du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002)

est plus symétrique à température ambiante qu'à basse température. Ces observations révèlent que la température de cible a une influence sur les phases formées par implantation.

Par ailleurs, l'absence du pic α-Fe (002) pour chacune des fluences indique que l'ensemble de la couche de fer a été perturbée par l'implantation. Cette observation est en accord avec les mesures réalisées par SIMS et ERDA, montrant que de l'azote est présent sur toute l'épaisseur des couches de fer, implantées à température ambiante avec des ions N_2^+ à 26 keV.

fluence (N_2^+/cm^2)	plans cristallins	2θ (°)	c (nm)
$2,2x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	60,6 ± 0,3	0,305 ± 0,002
$3,0x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	59,2 ± 0,3	0,312 ± 0,002
$3,5x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	59,1 ± 0,3	0,312 ± 0,002

Tableau C3-T8 : angle (2θ) des pics de diffraction et paramètre de maille (c) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, formées par implantation ionique à température ambiante (35 °C maximum), avec des ions N_2^+ à 26 keV (série d'échantillon 32M0154), en fonction de la fluence.

Pour rappel, nous avons observé que le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} formée par implantation ionique croît lorsque la fluence augmente. En outre, pour les fluences avec lesquelles les échantillons de la série 32M0154 ont été implantés, le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} formée est inférieur à celui attendu pour α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0). Nous avons alors choisi de compléter cette étude, en implantant une seconde série d'échantillons (32M0207), en utilisant notamment une fluence supérieure aux précédentes ($4,4x10^{16}$ N_2^+/cm^2). Le but est de former les phases α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) ou α''-$Fe_{16}N_2$. Une fluence égale à l'une des précédentes a aussi été utilisée à titre de comparaison ($3,5x10^{16}$ N_2^+/cm^2).

Pour la seconde série d'échantillons implantés (32M0207), les observations faites sur les diffractogrammes (θ-2θ), dans la zone proche de l'angle 2θ du pic α-Fe (002), correspondent au second régime de modifications structurales, décrit précédemment, où la phase α'-Fe_8N_{1-x} est formée (figure C3-F15).

Pour $3,5x10^{16}$ N_2^+/cm^2 et $4,4x10^{16}$ N_2^+/cm^2, on observe un pic de diffraction (nommé (3) sur la figure C3-F15) que nous attribuons aux plans (002) de α'-Fe_8N_{1-x}, dont la position angulaire diminue lorsque la fluence augmente

(tableau C3-T9). Pour la fluence la plus grande, l'angle 2θ du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) est égal à celui attendu pour la phase α'-Fe_8N_{1-x} saturée en azote (x = 0), en considérant la barre d'erreur.

Pour finir, une comparaison est faite entre les positions des pics α'-Fe_8N_{1-x} (002) obtenus pour les échantillons, implantés avec une même fluence ($3{,}5 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2), appartenant aux séries 32M0154 et 32M0207.

On remarque que l'angle du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) est plus grand que celui du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) qui a été vu dans le cas d'un échantillon de la série 32M0154, pour une fluence considérée semblable. Cela signifie que le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} formée dans l'échantillon de la série 32M0207 est plus petit que celui de la phase α'-Fe_8N_{1-x} formée dans l'échantillon de la série 32M0154. Par conséquent, la concentration en azote de la phase α'-Fe_8N_{1-x} formée dans l'échantillon de la série 32M0207 est plus petite que celle de la phase α'-Fe_8N_{1-x} formée dans l'échantillon de la série 32M0154. Cela peut être dû à une sous-évaluation (pour 32M0154) ou une surévaluation (pour 32M0207) de la fluence, en raison de l'incertitude sur la valeur de l'aire de la surface implantée.

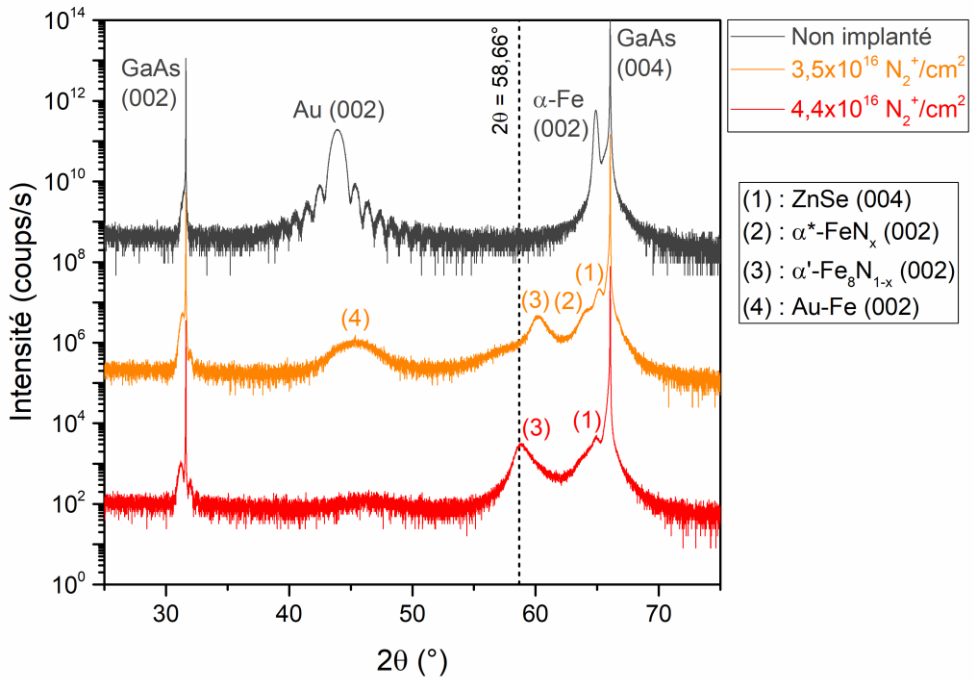


Figure C3-F15 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de la série 32M0207, implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV, à température ambiante (35 °C maximum).

fluence (N_2^+/cm^2)	plans cristallins	2θ (°)	c (nm)
$3,5x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	60,2 ± 0,2	0,307 ± 0,001
$4,4x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,8 ± 0,2	0,314 ± 0,001

Tableau C3-T9 : angle (2θ) des pics de diffraction et paramètre de maille (c) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, formées par implantation ionique à température ambiante (35 °C maximum), avec des ions N_2^+ à 26 keV (série d'échantillon 32M0207), en fonction de la fluence.

3.2.1.2.2. Implantation d'ions N_2^+ à 40 keV

Les implantations ioniques à température ambiante (35 °C maximum), avec des ions N_2^+ à 40 keV, ont été réalisées en deux fois (éloignées dans le temps), sur des séries d'échantillons cibles différentes (32M0154 et 32M0207).

Pour la première série d'échantillons implantés (32M0154), l'observation des diffractogrammes (θ-2θ), permet de distinguer deux régimes de modifications structurales en fonction de la fluence (figure C3-F16).

Pour $5,3x10^{16}$ N_2^+/cm^2 (premier régime), on observe un pic de diffraction que nous attribuons aux plans (002) de α'-Fe_8N_{1-x} (nommé (1) sur la figure C3-F16). D'après l'angle correspondant au maximum d'intensité de ce pic, le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} est légèrement inférieur à celui de la phase α'-Fe_8N_{1-x} saturée en azote (x = 0) (tableau C3-T10). Néanmoins, il s'agit d'un pic assez large et asymétrique. Un épaulement vers les grands angles 2θ est remarqué, celui-ci pouvant indiquer la présence de α'-Fe_8N_{1-x} avec un paramètre de maille c plus petit.

Pour $6,6x10^{16}$ N_2^+/cm^2 (second régime), on observe un pic de diffraction que nous attribuons aux plans (002) de la phase α'-Fe_8N_{1-x} saturée en azote (x = 0) ou aux plans (004) de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ (nommés respectivement (1) et (2) sur la figure C3-F16). Cette double attribution provient de l'observation d'un pic de très faible intensité que nous attribuons aux plans (002) de α''-$Fe_{16}N_2$ (nommé (4) sur la figure C3-F16). Il s'agit d'un pic caractéristique de α''-$Fe_{16}N_2$. Les valeurs des angles de ces pics particuliers correspondent aux valeurs attendues (tableau C3-T10). La formation de α''-$Fe_{16}N_2$ par implantation ionique d'azote dans un échantillon en fer α, à température ambiante et sans recuit thermique, a déjà été rapportée par différentes équipes de recherche [Rauschenbach, 1983],

[Nakajima, 1989a], [Nakajima, 1989b], [Nakajima, 1990]. Par ailleurs, on voit un autre pic pouvant correspondre aux plans (002) de la phase γ'-Fe_4N (nommé (3) sur la figure C3-F16).

Comme pour les implantations réalisées avec des ions N_2^+ à 26 keV, les directions [001] de la phase α'-Fe_8N_{1-x} (et de α''-$Fe_{16}N_2$, ici) et du GaAs sont parallèles. C'est grâce à cette orientation préférentielle que le pic (002) de α''-$Fe_{16}N_2$ a pu être vu.

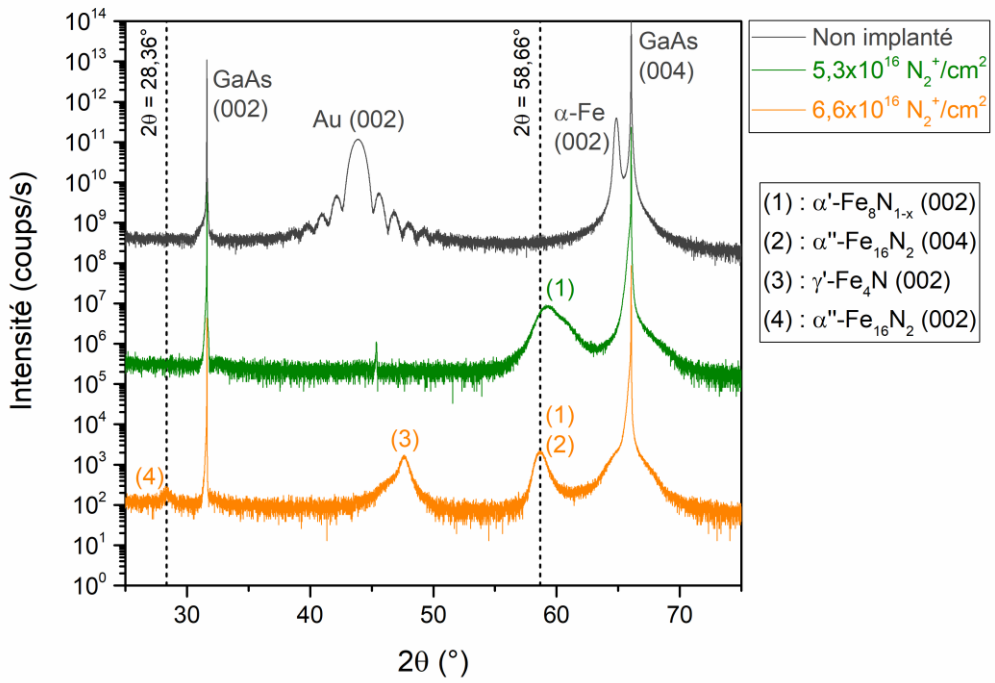


Figure C3-F16 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de la série 32M0154, implantés avec des ions N_2^+ à 40 keV, à température ambiante (35 °C maximum).

fluence (N_2^+/cm^2)	plans cristallins	2θ (°)	c (nm)
$5,3x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	59,3 ± 0,3	0,312 ± 0,002
$6,6x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,7 ± 0,2	0,314 ± 0,001
	α''-$Fe_{16}N_2$ (004)	58,7 ± 0,2	0,629 ± 0,002
	α''-$Fe_{16}N_2$ (002)	28,3 ± 0,2	0,630 ± 0,003

Tableau C3-T10 : angle (2θ) des pics de diffraction et paramètre de maille (c) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, formées par implantation ionique à température ambiante (35 °C maximum), avec des ions N_2^+ à 40 keV (série d'échantillon 32M0154), en fonction de la fluence.

Pour rappel, la phase α''-$Fe_{16}N_2$ a été identifiée dans l'échantillon de la série 32M0154 implanté avec $6,6x10^{16}$ N_2^+/cm^2. Cependant, la proportion de α''-$Fe_{16}N_2$ n'a pas pu être trouvée car il a été impossible de mesurer de manière fiable l'aire du pic (002) de α''-$Fe_{16}N_2$, dont l'intensité est trop faible. Cela témoigne de la difficulté de mesurer précisément le ratio d'intensités intégrées $I_{\alpha''(002)}/I_{[\alpha''(004)+\alpha'(002)]}$, à partir duquel la proportion de α''-$Fe_{16}N_2$ peut ensuite être évaluée [Okamoto, 1996], lorsque la quantité de α''-$Fe_{16}N_2$ dans un échantillon n'est pas assez grande. Par surcroît, la présence de la phase γ'-Fe_4N est problématique pour l'étude des propriétés magnétiques de α''-$Fe_{16}N_2$.

Nous avons alors choisi de compléter cette étude, en implantant une seconde série d'échantillons (32M0207), en utilisant notamment une fluence intermédiaire aux précédentes ($5,7x10^{16}$ N_2^+/cm^2). Le but est de former α''-$Fe_{16}N_2$ sans que la phase γ'-Fe_4N ne soit présente dans le même échantillon. Une fluence égale à l'une des précédentes a aussi été utilisée à titre de comparaison ($5,3x10^{16}$ N_2^+/cm^2).

Pour la seconde série d'échantillons implantés (32M0207), les observations faites sur les diffractogrammes (θ-2θ), dans la zone proche de l'angle 2θ du pic α-Fe (002), correspondent au régime de modifications structurales où α'-Fe_8N_{1-x} est la phase la plus riche en azote formée (figure C3-F17).

De $5,3x10^{16}$ N_2^+/cm^2 à $7,2x10^{16}$ N_2^+/cm^2, on observe un pic de diffraction que nous attribuons aux plans (002) de α'-Fe_8N_{1-x} (nommé (1) sur la figure C3-F17), dont la position angulaire diminue lorsque la fluence augmente

(tableau C3-T11). Pour la fluence la plus grande, l'angle 2θ du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) est inférieur à celui attendu pour la phase α'-Fe_8N_{1-x} saturée en azote (x = 0).

Pour 5,3x10^{16} N_2^+/cm^2, on voit que l'angle du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) est plus grand que celui du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) qui a été vu dans le cas d'un échantillon de la série 32M0154, pour une fluence considérée semblable. Cela signifie que le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} formée dans l'échantillon de la série 32M0207 est plus petit que celui de la phase α'-Fe_8N_{1-x} formée dans l'échantillon de la série 32M0154. Cette remarque a déjà été faite pour les implantations à température ambiante (35 °C maximum) avec des ions N_2^+ à 26 keV. Cela peut être dû à une sous-évaluation (pour 32M0154) ou une surévaluation (pour 32M0207) de la fluence, en raison de l'incertitude sur la valeur de l'aire de la surface implantée.

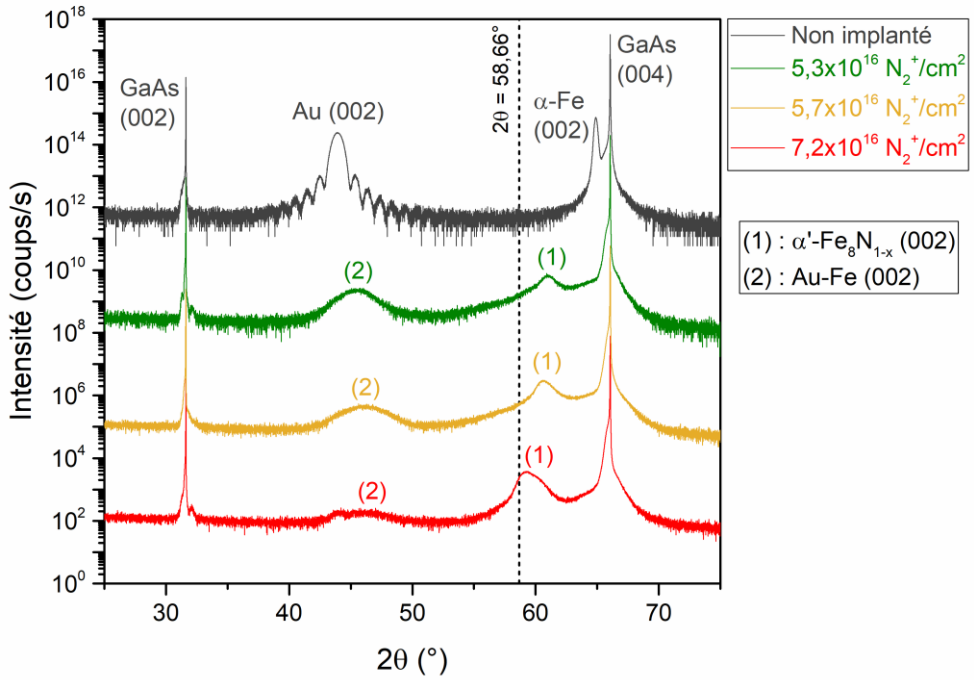


Figure C3-F17 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de la série 32M0207, implantés avec des ions N_2^+ à 40 keV, à température ambiante (35 °C maximum).

fluence (N_2^+/cm^2)	plans cristallins	2θ (°)	c (nm)
$5,3x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	61,0 ± 0,2	0,303 ± 0,001
$5,7x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	60,6 ± 0,2	0,305 ± 0,001
$7,2x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	59,3 ± 0,2	0,311 ± 0,001

Tableau C3-T11 : angle (2θ) des pics de diffraction et paramètre de maille (c) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, formées par implantation ionique à température ambiante (35 °C maximum), avec des ions N_2^+ à 40 keV (série d'échantillon 32M0207), en fonction de la fluence.

Par ailleurs, la comparaison des cartes du réseau réciproque sur lesquelles les tâches de diffraction (224) de GaAs (et de ZnSe) sont visibles (figure C3-F18), à la fois pour les échantillons non implanté et implanté avec $5,7x10^{16}$ N_2^+/cm^2, montre que les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α*-FeN_x possèdent les mêmes relations épitaxiales avec le substrat ZnSe/GaAs que celles du fer α. En effet, la tâche de diffraction (112) de α-Fe est visible sur la carte du réseau réciproque de l'échantillon non implanté, et les tâches de diffraction (112) de α'-Fe_8N_{1-x} et α*-FeN_x sont présentes sur la carte du réseau réciproque de l'échantillon implanté. Cela indique que l'implantation ionique d'azote est capable de former les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α*-FeN_x sans engendrer de fortes modifications de la structure cristalline de la cible en fer α, bien que de très nombreux déplacements atomiques se soient a priori produits lors des cascades de collisions. Par ailleurs, ces mesures permettent aussi de confirmer la tétragonalité de la phase α'-Fe_8N_{1-x}. D'une part, la tâche (112) de α'-Fe_8N_{1-x} est située à environ 0,655 $Å^{-1}$ en Q_z, ce qui correspond un paramètre de maille d'environ 0,305 nm selon la direction perpendiculaire au plan de la couche mince (soit un angle 2θ proche de 60,6°). Cela est en accord avec les résultats obtenus en configuration θ-2θ (tableau C3-T11). D'autre part, la tâche (112) de α'-Fe_8N_{1-x} est située à environ 0,495 $Å^{-1}$ en Q_x, ce qui correspond à un paramètre de maille légèrement inférieur à celui du fer α dans le plan de la couche mince. Du reste, la tâche (112) de α*-FeN_x est localisée approximativement à la même position (en Q_z et en Q_x) que celle de la tâche (112) de α-Fe. Cela atteste de la proximité structurale de la phase α*-FeN_x avec le fer α.

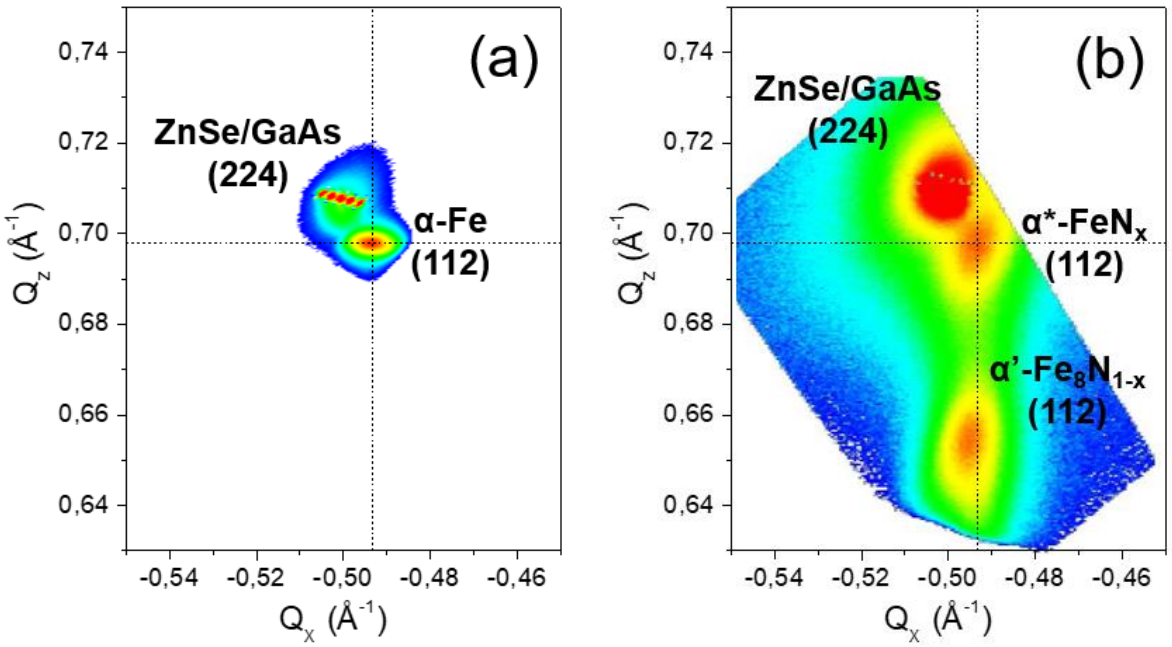


Figure C3-F18 : cartes du réseau réciproque montrant les tâches de diffraction (224) de GaAs (ou de ZnSe) et (112) de α-Fe pour un échantillon non implanté (32M0207) (a), et montrant les tâches de diffraction (224) de GaAs (ou de ZnSe) et (112) de α'-Fe_8N_{1-x} et α*-FeN_x pour un échantillon implanté avec 5,7x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 KeV (32M0207) (b) (les lignes en pointillés indiquent la position attendue pour la tâche de diffraction (112) du fer α non contraint).

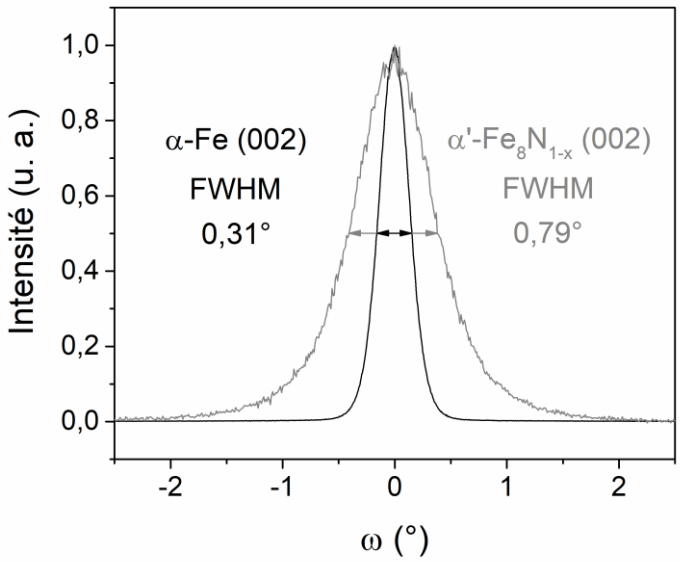


Figure C3-F19 : diffractogrammes de mesures en balancement (symétriques) montrant le pic α-Fe (002) d'un échantillon non implanté (32M0207) et le pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) d'un échantillon implanté avec 5,7x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 KeV.

Du reste, bien que la phase α'-Fe_8N_{1-x} formée par implantation ionique (5,7x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV) conserve les relations épitaxiales du fer α avec le substrat ZnSe/GaAs, on constate que sa qualité cristalline est fortement dégradée par rapport au fer α. En effet, des mesures en balancement (symétriques) montrent que la largeur à mi-hauteur du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) est plus de deux fois plus grande que celle du pic α-Fe (002) (figure C3-F19).

3.2.1.3. Implantation à haute température (100 °C)

3.2.1.3.1. Implantation d'ions N_2^+ à 26 keV

Sur le diffractogramme (θ-2θ) de l'échantillon implanté à haute température (100 °C) avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV (appartenant à la série 32M0207), on remarque l'absence du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) observé pour les implantations à basse température (- 146 °C) et à température ambiante (35 °C maximum), avec une énergie et une fluence qui sont similaires (figure C3-F20).

En revanche, certains pics présents sur ce diffractogramme n'ont pas été vus précédemment.

On observe notamment trois pics de diffraction assez larges, à proximité de la position du pic Au (002), tous proches les uns des autres (certains se recouvrent partiellement). Parmi ces pics, nous attribuons celui qui se distingue le mieux et qui se trouve à l'angle 2θ le plus grand aux plans (002) de γ'-Fe_4N. Celui qui se trouve à l'angle 2θ le plus petit peut correspondre aux plans (101) de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) ou aux plans (121) de ζ-Fe_2N, étant donné l'impossibilité de mesurer précisément sa position angulaire. Quant au dernier de ces trois pics, il est probable qu'il corresponde aux plans (002) d'une phase Au-Fe. Néanmoins, on ne peut pas exclure la contribution de certains pics de la phase ε qui se situent dans la même zone.

Par ailleurs, on voit aussi un pic que nous attribuons aux plans (002) de α-Fe. Dans ce cas, la présence de ce pic ne signifie pas forcément qu'une partie de la couche de fer α n'a pas été perturbée par l'azote implanté.

En se basant sur les résultats présentés précédemment et la littérature traitant du système Fe-N, la phase α'-Fe_8N_{1-x} peut s'être formée et décomposée

en α-Fe et γ'-Fe_4N au cours de l'implantation sous l'effet de la température de la cible.

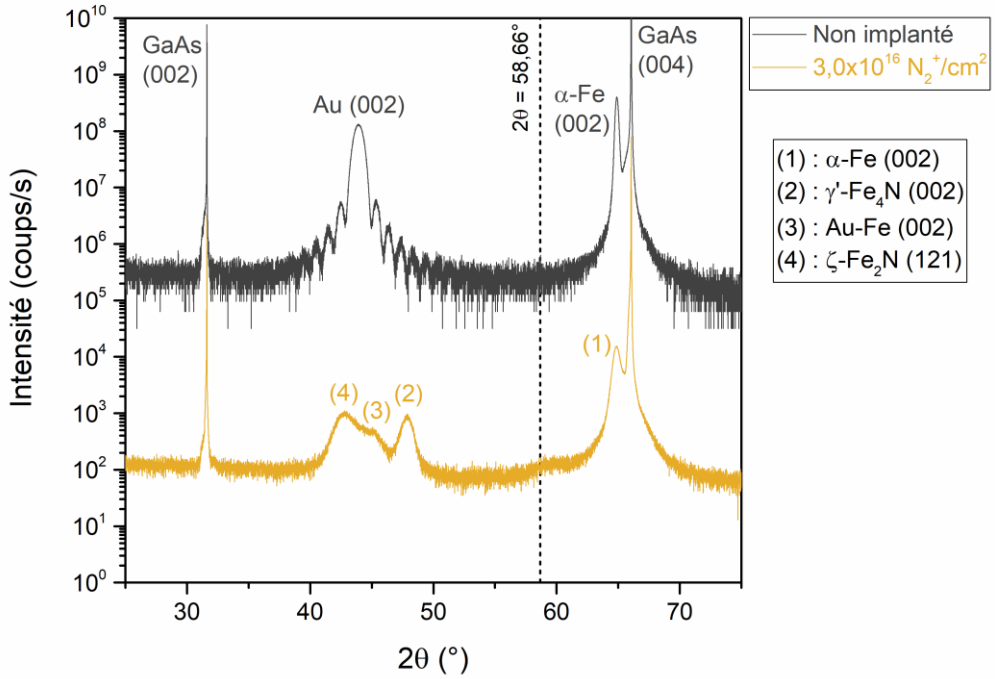


Figure C3-F20 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de la série 32M0207, implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV, à haute température (100 °C).

3.2.1.3.2. Implantation d'ions N_2^+ à 40 keV

Sur le diffractogramme (θ-2θ) de l'échantillon implanté à haute température (100 °C) avec 5,3x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV (appartenant à la série 32M0207), nous attribuons un des pics de diffraction aux plans (002) de la phase α'-Fe_8N_{1-x} (figure C3-F21). L'angle auquel est situé ce pic correspond à l'angle attendu pour le pic (002) de la phase α'-Fe_8N_{1-x} saturée en azote (x = 0), en considérant la barre d'erreur (tableau C3-T12). En comparaison, le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x}, formée par implantation ionique à température ambiante (35 °C maximum) avec une énergie et une fluence qui sont similaires, est plus petit.

Par ailleurs, on observe des pics plus intenses pouvant être attribués aux plans (002) de α-Fe et aux plans (002) de γ'-Fe_4N. Ces deux phases ont aussi été identifiées dans le cas de l'échantillon implanté à haute température (100 °C) avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV.

Pour finir, on voit deux autres pics de diffractions pouvant correspondre aux plans (002) d'une phase Au-Fe et aux plans (004) de ZnSe.

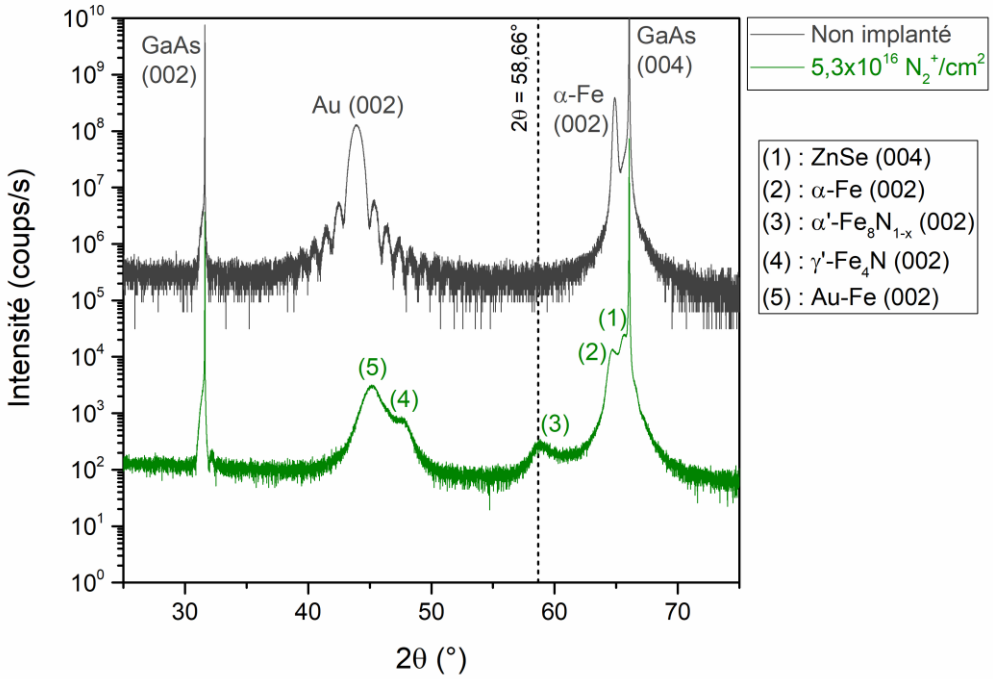


Figure C3-F21 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de la série 32M0207, implantés avec des ions N_2^+ à 40 keV, à haute température (100 °C).

fluence (N_2^+/cm^2)	plans cristallins	2θ (°)	c (nm)
$5{,}3 \times 10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,80 ± 0,25	0,3138 ± 0,0013

Tableau C3-T12 : angle (2θ) des pics de diffraction et paramètre de maille (c) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, formées par implantation ionique à haute température (100 °C), avec des ions N_2^+ à 40 keV (série d'échantillon 32M0207), en fonction de la fluence.

3.2.1.4. Bilan : phases Fe-N dans les échantillons implantés

T_{cible} = - 146 °C *(32M0110)*		
énergie (keV)	fluence (N_2^+/cm^2)	phases Fe-N
26	$2,5x10^{15}$	α*-FeN_x
	$7,5x10^{15}$	α*-FeN_x
	$2,5x10^{16}$	α*-FeN_x + α'-Fe_8N_{1-x}
	$3,0x10^{16}$	α*-FeN_x + α'-Fe_8N_{1-x}
T_{cible} = 35 °C maximum *(32M0154)*		
énergie (keV)	fluence (N_2^+/cm^2)	phases Fe-N
26	$1,8x10^{16}$	α*-FeN_x
	$2,2x10^{16}$	α*-FeN_x + α'-Fe_8N_{1-x}
	$3,0x10^{16}$	α*-FeN_x + α'-Fe_8N_{1-x}
	$3,5x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x}
40	$5,3x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x}
	$6,6x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x} + α''-$Fe_{16}N_2$ + γ'-Fe_4N
T_{cible} = 35 °C maximum *(32M0207)*		
énergie (keV)	fluence (N_2^+/cm^2)	phases Fe-N
26	$3,5x10^{16}$	α*-FeN_x + α'-Fe_8N_{1-x}
	$4,4x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x}
40	$5,3x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x}
	$5,7x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x}
	$7,2x10^{16}$	α'-Fe_8N_{1-x}
T_{cible} = 100 °C *(32M0207)*		
énergie (keV)	fluence (N_2^+/cm^2)	phases Fe-N
26	$3,0x10^{16}$	α-Fe + γ'-Fe_4N + ζ-Fe_2N
40	$5,3x10^{16}$	α-Fe + α'-Fe_8N_{1-x} + γ'-Fe_4N

Tableau C3-T13 : récapitulatif des phases Fe-N identifiées par XRD (θ-2θ) dans les échantillons implantés.

3.2.2. Effets du traitement thermique

Seuls les résultats de la caractérisation structurale d'échantillons implantés à température ambiante (35 °C maximum), puis recuits à 150 °C et 250 °C, pendant 3 h et 72 h (sous ultravide), sont présentés. Il s'agit des échantillons implantés avec $3{,}0 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 26 keV, et avec $5{,}3 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 et $6{,}6 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV (série 32M0154). Dans ces échantillons, la phase α'-Fe_8N_{1-x} a été formée par implantation ionique. À noter que les diffractogrammes d'échantillons implantés dans les mêmes conditions peuvent présenter de très légères différences. Les recuits à 150 °C ont pour but l'obtention de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ (à partir de α'-Fe_8N_{1-x}), sans la détruire ultérieurement. Quant aux recuits à 250 °C, ils ont pour but de tester la stabilité thermique de ces phases. Pour rappel, la diffusion de l'azote dans les échantillons dépend de la température et de la durée du recuit.

3.2.2.1. Cas des échantillons implantés avec $3{,}0 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 26 keV

Pour les échantillons implantés avec $3{,}0 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 26 keV, on remarque que les recuits thermiques ont affecté la phase α'-Fe_8N_{1-x}, plus ou moins fortement selon la température et la durée (figure C3-F22).

À 150 °C, on constate un très léger déplacement du maximum d'intensité du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) vers les petits angles 2θ, pour la durée de 3 h. La position de ce pic tend vers celle correspondant à α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0). Aucun déplacement du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) n'est visible pour la durée de 72 h ; on note que celui-ci était à la position attendue du pic (002) de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0), avant le recuit. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) a diminué très légèrement, pour les durées de 3 h et 72 h.

À 250 °C, on observe aussi un léger déplacement du maximum d'intensité du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) vers les petits angles 2θ et un affinement de ce pic, pour la durée de 3 h. Ces effets sont les mêmes que ceux du recuit à 150 °C de 3 h. Néanmoins, on voit que le rapport de l'intensité du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) sur l'intensité détectée vers la position du pic α-Fe (002) a diminué à 250 °C. De surcroît, cette diminution est plus importante pour la durée de 72 h que pour celle de 3 h.

Ces observations montrent que les recuits thermiques à 150 °C et à 250 °C ont pour effet commun l'augmentation du paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} déjà formée par implantation ionique, sauf si celui-ci correspond déjà à α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0). En outre, elles montrent que les recuits thermiques à 250 °C tendent à faire disparaitre la phase α'-Fe_8N_{1-x} et à former du fer α, et cela d'autant plus que la durée du recuit est longue. À noter qu'aucune autre phase n'a été identifiée après les recuits à 250 °C.

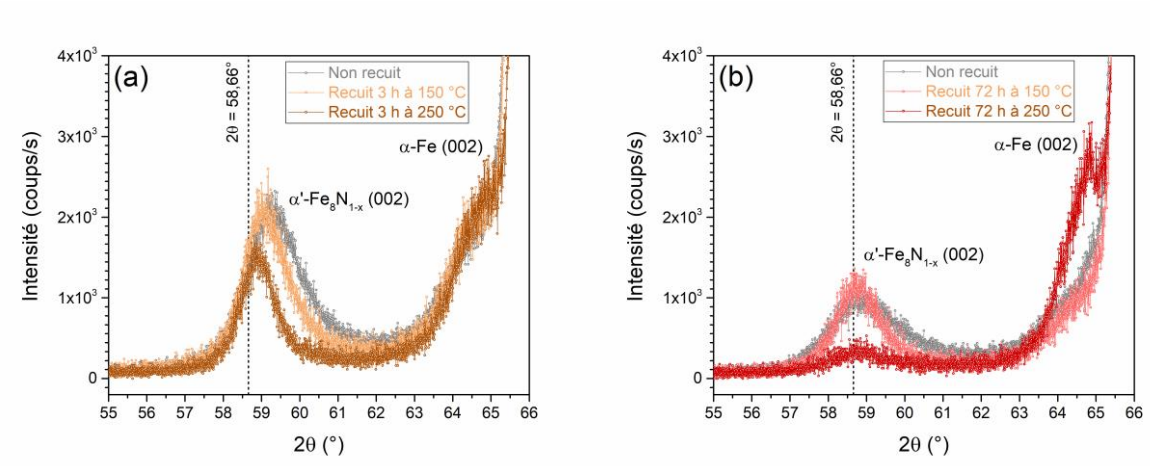


Figure C3-F22 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de la série 32M0154, implantés à température ambiante (35 °C maximum) avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV, avant et après recuit thermique à 150 °C et 250 °C pendant 3 h (a) et 72 h (b).

T_{recuit} (°C)	t_{recuit} (h)	plans cristallins	2θ (°)	c (nm)
150	3	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	59,04 ± 0,15	0,313 ± 0,001
150	72	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,76 ± 0,15	0,314 ± 0,001
250	3	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,91 ± 0,15	0,313 ± 0,001
250	72	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,78 ± 0,15	0,314 ± 0,001

Tableau C3-T14 : angle (2θ) des pics de diffraction et paramètre de maille (c) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, formées par implantation ionique à température ambiante (35 °C maximum) et recuit thermique, avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV (série d'échantillon 32M0154), en fonction de la température (T_{recuit}) et de la durée (t_{recuit}) du recuit.

3.2.2.2. Cas de l'échantillon implanté avec 5,3x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV

Pour les échantillons implantés avec 5,3x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV, on remarque aussi que les recuits thermiques ont affecté la phase α'-Fe_8N_{1-x}, plus ou moins fortement selon la température et la durée (figure C3-F23). Les effets des recuits thermiques sont assez similaires à ceux décrits précédemment (échantillons implantés avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV).

À 150 °C, on constate un déplacement du maximum d'intensité du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) vers les petits angles 2θ, pour les durées de 3 h et de 72 h. Cette fois-ci, on observe que l'importance de ce déplacement augmente lorsque la durée du recuit s'allonge. Comme précédemment, la position de ce pic tend vers celle correspondant à α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0). Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) a aussi diminué. En particulier, pour la durée de 3 h, on voit que ce pic est devenu plus symétrique ; l'épaulement vers les grands angles 2θ a disparu.

À 250 °C, on observe aussi un déplacement du maximum d'intensité du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) vers les petits angles 2θ et un affinement de ce pic, pour les durées de 3 h et de 72 h. Cette fois-ci, on constate que ce déplacement est plus important à 250 °C qu'à 150 °C, pour la durée de 3 h. Du reste, on voit que le rapport de l'intensité du pic α'-Fe_8N_{1-x} (002) sur l'intensité détectée vers la position du pic α-Fe (002) est plus faible à 250 °C qu'à 150 °C. Ce rapport d'intensités est plus petit pour la durée de 72 h que pour celle de 3 h. Néanmoins, cet effet est ici moins important que précédemment.

Ces observations montrent aussi que les recuits thermiques à 150 °C et à 250 °C ont pour effet commun l'augmentation du paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} déjà formée par implantation ionique. Cet effet est plus prononcé à 250 °C qu'à 150 °C. En outre, elles montrent aussi que les recuits thermiques à 250 °C tendent à faire disparaitre la phase α'-Fe_8N_{1-x} et à former du fer α, et cela d'autant plus que la durée du recuit est longue.

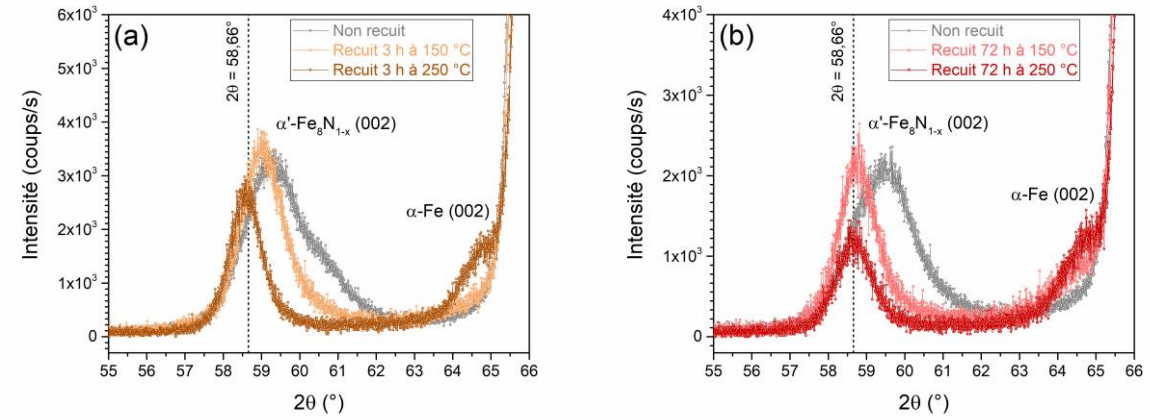


Figure C3-F23 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de la série 32M0154, implantés à température ambiante (35 °C maximum) avec $5{,}3 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV, avant et après recuit thermique à 150 °C et 250 °C pendant 3 h (a) et 72 h (b).

T_{recuit} (°C)	t_{recuit} (h)	plans cristallins	2θ (°)	c (nm)
150	3	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	59,00 ± 0,15	0,313 ± 0,001
150	72	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,76 ± 0,15	0,314 ± 0,001
250	3	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,60 ± 0,15	0,315 ± 0,001
250	72	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,70 ± 0,15	0,314 ± 0,001

Tableau C3-T15 : angle (2θ) des pics de diffraction et paramètre de maille (c) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, formées par implantation ionique à température ambiante (35 °C maximum) et recuit thermique, avec $5{,}3 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV (série d'échantillon 32M0154), en fonction de la température (T_{recuit}) et de la durée (t_{recuit}) du recuit.

3.2.2.3. Cas de l'échantillon implanté avec 6,6x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV

Pour les échantillons implantés avec 6,6x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV, on remarque que les recuits thermiques n'ont pas affecté la phase α'-Fe_8N_{1-x}, qui est saturée en azote (x = 0) (figure C3-F24). À noter que dans ces échantillons, la phase α''-$Fe_{16}N_2$ n'a pas été identifiée.

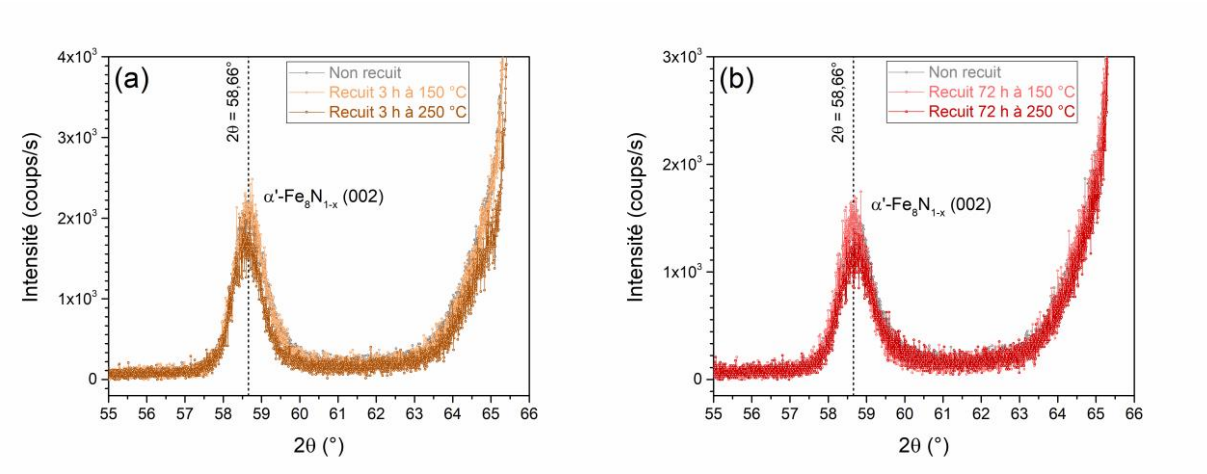


Figure C3-F24 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de la série 32M0154, implantés à température ambiante (35 °C maximum) avec 6,6x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV, avant et après recuit thermique à 150 °C et 250 °C pendant 3 h (a) et 72 h (b).

T_{recuit} (°C)	t_{recuit} (h)	plans cristallins	2θ (°)	c (nm)
150	3	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,67 ± 0,15	0,314 ± 0,001
150	72	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,66 ± 0,15	0,314 ± 0,001
250	3	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,63 ± 0,15	0,315 ± 0,001
250	72	α'-Fe_8N_{1-x} (002)	58,73 ± 0,15	0,314 ± 0,001

Tableau C3-T16 : angle (2θ) des pics de diffraction et paramètre de maille (c) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, formées par implantation ionique à température ambiante (35 °C maximum) et recuit thermique, avec 6,6x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV (série d'échantillon 32M0154), en fonction de la température (T_{recuit}) et de la durée (t_{recuit}) du recuit.

3.2.2.4. Bilan : phases Fe-N dans les échantillons traités thermiquement

$3{,}0 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 26 keV avec T_{cible} = 35 °C maximum *(32M0154)*		
T_{recuit} (°C)	t_{recuit} (h)	phases Fe-N
150	3	α^*-FeN_x + α'-Fe_8N_{1-x}
	72	α^*-FeN_x + α'-Fe_8N_{1-x}
250	3	α^*-FeN_x + α'-Fe_8N_{1-x}
	72	α-Fe + α^*-FeN_x + α'-Fe_8N_{1-x}
$5{,}3 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV avec T_{cible} = 35 °C maximum *(32M0154)*		
T_{recuit} (°C)	t_{recuit} (h)	phases Fe-N
150	3	α'-Fe_8N_{1-x}
	72	α'-Fe_8N_{1-x}
250	3	α-Fe + α'-Fe_8N_{1-x}
	72	α-Fe + α'-Fe_8N_{1-x}
$6{,}6 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV avec T_{cible} = 35 °C maximum *(32M0154)*		
T_{recuit} (°C)	t_{recuit} (h)	phases Fe-N
150	3	α'-Fe_8N_{1-x} + γ'-Fe_4N
	72	α'-Fe_8N_{1-x} + γ'-Fe_4N
250	3	α'-Fe_8N_{1-x} + γ'-Fe_4N
	72	α'-Fe_8N_{1-x} + γ'-Fe_4N

Tableau C3-T17 : récapitulatif des phases Fe-N identifiées par XRD (θ-2θ) dans les échantillons traités thermiquement.

Conclusion

En conclusion, dans ce troisième chapitre, nos résultats portant sur l'élaboration et l'investigation des propriétés structurales de couches minces en Fe-N ont été présentés et discutés. Pour rappel, notre objectif était de former les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, dont les propriétés magnétiques nous intéressent. Plus particulièrement, nous voulions obtenir ces phases tétragonales en couches minces, avec une orientation cristalline qui permettrait à leur anisotropie

magnétocristalline d'engendrer une PMA (axe c perpendiculaire au plan des couches minces). En effet, l'existence de domaines magnétiques en rubans faibles, que nous voulons étudier, dépend de la PMA de nos couches minces.

Pour cela, nous avons choisi d'implanter des ions N_2^+ dans des couches minces en fer α épitaxiées sur ZnSe/GaAs (001), et de soumettre certaines des couches implantées à un traitement thermique ayant pour but la formation de α''-$Fe_{16}N_2$ à partir de α'-Fe_8N_{1-x}. L'élaboration des couches minces en fer α par MBE, ayant une épaisseur comprise entre environ 80 nm et 100 nm, n'a posé aucun problème (le procédé d'élaboration étant déjà maîtrisé). D'ailleurs, ces couches minces en fer α ont été protégées de l'oxydation par une couche ultramince en or. La disposition des couches constituant ce type d'hétérostructure et leurs épaisseurs relatives ont été contrôlées par TEM. De plus, des mesures de XRD ont permis de vérifier l'épitaxie et la bonne qualité cristalline des couches minces en fer α. Afin d'optimiser les paramètres d'implantation ionique pour la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ (pour laquelle nous n'avions pas d'expérience), les implantations d'azote ont été réalisées en faisant varier la température de la cible (-146 °C, 35 °C maximum, 100 °C), l'énergie des ions (26 keV, 40 keV) et la fluence ($2,5x10^{15}$ N_2^+/cm^2 – $7,2x10^{16}$ N_2^+/cm^2). La distribution en profondeur de l'azote a été investiguée par SIMS et ERDA pour quelques échantillons implantés à température ambiante (35 °C maximum). Malgré une interprétation limitée des profils obtenus (qui diffèrent des profils d'implantation simulés avec TRIM), ces mesures révèlent que de l'azote est présent dans toute l'épaisseur de ces couches minces en fer α, pour les énergies ioniques utilisées. Du reste, les traitements thermiques subséquents ont été effectués avec diverses températures (150 °C, 250 °C) et durées (3 h, 72 h).

Toutes les couches minces en Fe-N ont été structuralement caractérisées par XRD. Les implantations ioniques à température ambiante (35 °C maximum) ont été les plus favorables à la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. La phase α''-$Fe_{16}N_2$ a été détectée dans un échantillon implanté avec $6,6x10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV, contenant probablement la phase α'-Fe_8N_{1-x} et certainement la phase γ'-Fe_4N. Cependant, la proportion de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ n'a pas pu être déterminée. La phase α'-Fe_8N_{1-x} a été identifiée dans de nombreux échantillons implantés avec des fluences allant de $2,2x10^{16}$ N_2^+/cm^2 à $7,2x10^{16}$ N_2^+/cm^2, et des énergies ioniques de 26 keV ou 40 keV. De plus, une

phase très pauvre en azote, identifiée comme étant α*-FeN_x, est souvent présente concomitamment. La tétragonalité de la phase α'-Fe_8N_{1-x} a été vérifiée expérimentalement. À énergie ionique constante, nous avons aussi vu que le paramètre de maille c de α'-Fe_8N_{1-x} croît avec la fluence, et tend vers celui de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0). Par ailleurs, nous avons observé que l'axe c des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ est bien perpendiculaire au plan des couches minces. À noter que la phase α'-Fe_8N_{1-x} est présente dans certains échantillons implantés avec les autres températures de cible. Néanmoins, elle y est relativement moins prépondérante. Alors, pour favoriser la formation de la phase α''-$Fe_{16}N_2$, des échantillons implantés à température ambiante (contenant la phase α'-Fe_8N_{1-x}) ont été choisis pour recevoir les traitements thermiques. Pour l'échantillon implanté avec $5{,}3 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV, nous avons mesuré une augmentation du paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x}, qui était légèrement inférieur à celui attendu pour la phase α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) après implantation. Plus précisément, il devient égal à celui de α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) pour 72 h à 150 °C et dès 3 h à 250 °C. De plus, on a constaté à 250 °C une disparition de la phase α'-Fe_8N_{1-x} et une apparition de fer α, qui augmentent avec la durée du traitement thermique. Malgré le fait que la phase α''-$Fe_{16}N_2$ n'ait été observée dans aucun des échantillons traités thermiquement, la température de 150 °C apparait la plus convenable.

Nos résultats sont en accord avec ceux de la majorité des travaux existants. D'une part, les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ ont pu être formées par implantation ionique d'azote dans des couches minces en fer α, à température ambiante. D'autre part, les traitements thermiques à 150 °C ont permis l'augmentation du paramètre de maille c (et donc d'enrichir en azote) la phase α'-Fe_8N_{1-x} obtenue par implantation, sans la détruire. Cependant, la phase α''-$Fe_{16}N_2$ n'a été détectée que dans un unique échantillon implanté et non recuit, contenant plusieurs phases magnétiques. De plus, la proportion de α''-$Fe_{16}N_2$ n'a pas pu être évaluée. Par conséquent, un tel échantillon n'est pas approprié pour l'étude des propriétés magnétiques de α''-$Fe_{16}N_2$. Par ailleurs, la phase α'-Fe_8N_{1-x} est prépondérante dans plusieurs échantillons avec un paramètre de maille c qui varie. En outre, l'axe c de la structure cristalline de cette phase est perpendiculaire au plan des couches minces. Ces échantillons sont très intéressants pour l'étude des propriétés magnétiques de α'-Fe_8N_{1-x}, et des phénomènes magnétiques liés à la présence d'une PMA.

Chapitre 4

Propriétés magnétiques des couches minces en Fe-N

Introduction

Ce quatrième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux concernant les propriétés magnétiques de nos couches minces en Fe-N, dont l'élaboration et les caractéristiques structurales ont été exposées au chapitre précédent. Ces résultats sont présentés et discutés dans deux parties, correspondant aux deux grands axes de recherche de cette thèse. La première partie de ce chapitre porte sur la caractérisation magnétique des couches minces en Fe-N, dont l'objectif est d'évaluer l'aimantation à saturation et la constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ (phases de structure cristalline tétragonale). Cependant, il n'y a actuellement pas de consensus quant aux valeurs de l'aimantation à saturation et des constantes d'anisotropie de ces phases, bien que leurs propriétés magnétiques soient étudiées depuis plusieurs décennies. La seconde partie de ce chapitre concerne l'étude de phénomènes magnétiques spécifiques aux couches minces, présentant des domaines en rubans faibles. Ce type de configuration magnétique apparait à rémanence dans les couches minces ayant une anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA), et dont l'épaisseur est supérieure à une épaisseur critique. Dans nos couches minces en Fe-N, la PMA est générée surtout par l'anisotropie magnétocristalline de α'-Fe_8N_{1-x}. Les domaines en rubans faibles y sont particulièrement rectilignes, et leur structure peut contenir des défauts sous forme de dislocations. Notre intérêt s'est alors porté sur l'étude de deux phénomènes induits par l'application d'un champ magnétique : la réorientation de ces domaines en rubans et la mobilité de ces dislocations.

4.1. Propriétés magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$

Dans cette première partie, les résultats de la caractérisation magnétique de nos couches minces en Fe-N sont présentés et discutés. Nous souhaitons mesurer l'aimantation à saturation et la constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre (uniaxiale) des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. Néanmoins, la réalisation d'une étude magnétique précise de ces phases dans nos couches minces est complexe. En effet, plusieurs composés (pouvant correspondre à différentes phases du système Fe-N) ont souvent été identifiés dans un même

échantillon. L'investigation des propriétés magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, conduite essentiellement via des mesures de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM), repose alors sur l'analyse comparative de résultats relatifs à différents échantillons, dont les caractéristiques structurales sont déjà connues. Des mesures complémentaires de résonnance ferromagnétique (FMR) et de microscopie à force magnétique (MFM) ont aussi été effectuées sur certains échantillons. Les résultats présentés ont été obtenus avec des échantillons implantés à température ambiante (35 °C maximum), certains ayant été ensuite chauffés à 150 °C pendant 3 h ou 72 h. Ces conditions d'élaboration ont été les plus favorables à la formation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. À noter qu'une attention particulière est préalablement portée aux mesures magnétométriques de couches minces en fer α (servant de référence).

4.1.1. Caractéristiques magnétiques des couches minces en fer α

Pour toutes nos couches minces, des mesures de VSM ont été effectuées à température ambiante, en appliquant le champ magnétique selon certaines directions cristallographiques du substrat en GaAs (001). Trois familles de directions magnétiquement équivalentes se distinguent du fait des anisotropies magnétiques de la couche mince en fer α, épitaxiée sur ZnSe/GaAs (001) : $<100>_{plan}$, $<110>_{plan}$ (parallèles au plan des couches minces) et $<001>_{hors\ plan}$ (perpendiculaire au plan des couches minces) (figure C4-F1).

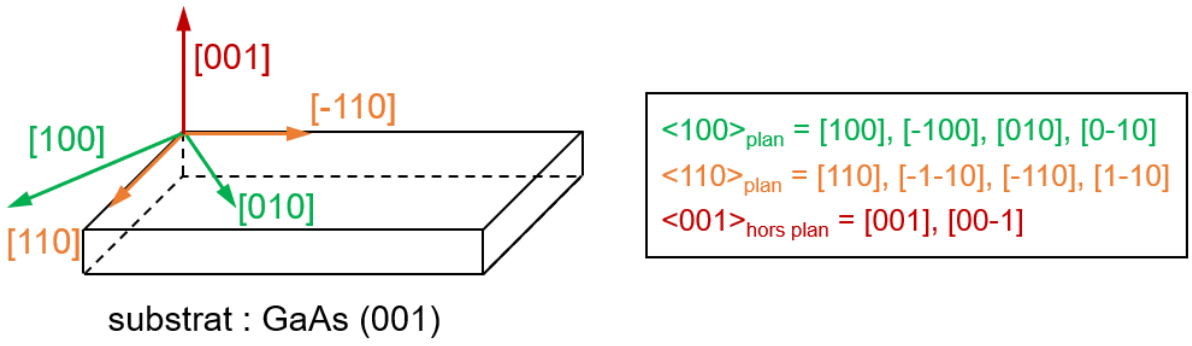


Figure C4-F1 : schéma d'une couche mince où les directions cristallographiques du substrat en GaAs (001) servent de repère.

Les courbes d'aimantation réduite selon $<100>_{plan}$ et $<110>_{plan}$ révèlent la présence d'une anisotropie magnétique dans le plan des couches minces en fer α (sorties du bâti d'épitaxie) ; les directions $<100>_{plan}$ étant celles de plus facile

aimantation (figure C4-F2 (a)). Il s'agit de l'anisotropie magnétocristalline du fer α (de structure cubique centrée). À noter que l'anisotropie magnétique d'interface entre α-Fe et ZnSe [Marangolo, 2004] (due aux atomes de zinc et de sélénium, respectivement alignés selon les directions [110] et [1-10]) est négligeable en raison de l'épaisseur des couches minces étudiées (~ 80 – 100 nm). Chacune de ces courbes présente un cycle d'hystérésis avec une rémanence élevée ($M_r/M_s > 0{,}6$) et une faible coercivité ($\mu_0 H_c \approx 10^{-3}\,T$), caractéristiques des matériaux ferromagnétiques doux (figure C4-F2 (b)).

Les directions <001>$_{\text{hors plan}}$ sont celles de plus difficile aimantation car l'anisotropie magnétique de forme des couches minces en fer α est plus forte que leur PMA. La courbe d'aimantation réduite correspondante ne présente pas de cycle d'hystérésis (figure C4-F2 (c)). Selon ces directions, le champ à saturation est assimilé au champ d'anisotropie H_A, à partir duquel on peut trouver la valeur de l'aimantation à saturation M_s des couches minces en fer α. On mesure $\mu_0 H_A = \mu_0 M_s = 2{,}15 \pm 0{,}05\,T$, alors on trouve $M_s = (1{,}71 \pm 0{,}04) \times 10^6\ A/m$; cette valeur d'aimantation à saturation correspond bien à celle attendue pour le fer, à température ambiante.

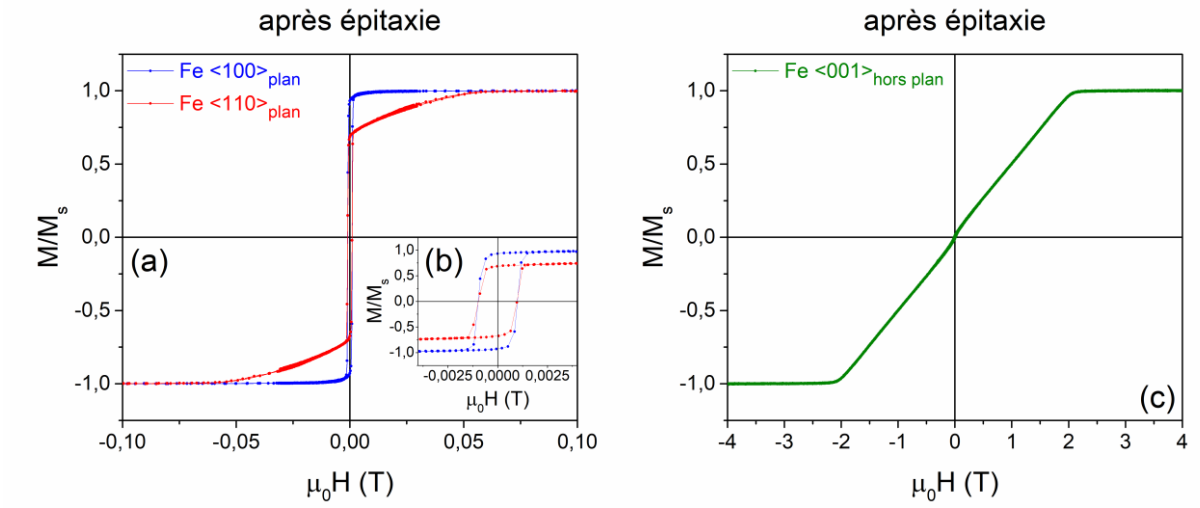


Figure C4-F2 : courbes d'aimantation réduite (VSM) d'un échantillon de la série 32M0154 (sorti du bâti d'épitaxie), selon <100>$_{\text{plan}}$ et <110>$_{\text{plan}}$ (vue globale (a) et zoom (b)) et <001>$_{\text{hors plan}}$ (c).

4.1.2. Aimantation à saturation des couches minces en Fe-N

4.1.2.1. Remarques préliminaires

La précision des valeurs d'aimantation à saturation des couches minces en Fe-N, calculées à partir des valeurs de moment magnétique mesurées, est surtout affectée par la propagation de l'incertitude sur leur épaisseur. Étant donné le grand nombre d'échantillons analysés et le manque d'information sur les fractions volumiques des phases formées (en particulier concernant la phase α''-$Fe_{16}N_2$), les efforts expérimentaux n'ont pas été concentrés sur la mesure des épaisseurs des couches minces en Fe-N. Leur épaisseur a été considérée approximativement égale à celle des couches minces en fer α, à l'incertitude près. Compte tenu des divers effets de l'implantation ionique d'azote dans les couches minces de fer α (accroissement du paramètre de maille selon la direction perpendiculaire au plan des couches minces, pulvérisation de la surface), nous avons estimé une incertitude relative d'environ 10 % sur l'épaisseur des couches minces en Fe-N. Cela réduit la possibilité de détecter une éventuelle hausse de l'aimantation à saturation des couches minces en Fe-N, due aux phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, par rapport à l'aimantation à saturation des couches minces en fer α. En effet, il est généralement difficile de mesurer avec précision une différence entre les aimantations à saturation de couches minces, pour lesquelles il existe une incertitude quant à leurs épaisseurs, lorsque les valeurs des aimantations à saturation sont assez proches. À noter que l'aimantation à saturation des couches minces en fer α (servant de référence) a été évaluée à partir du champ d'anisotropie. Son incertitude est alors bien moins grande que celle de l'aimantation à saturation des couches minces en Fe-N.

Pour illustrer cette difficulté, nous avons établi un diagramme permettant de déterminer l'aimantation à saturation et la fraction volumique que doit avoir la phase étudiée (α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$) pour que l'écart entre les aimantations à saturation d'un échantillon composite idéal (contenant cette phase et du fer α) et d'un échantillon en fer α pur, puisse être détecté (figure C4-F3). Autrement dit, les zones de détectabilité sont définies par les points du diagramme où le domaine d'incertitude, associé à la valeur de l'aimantation à saturation de l'échantillon composite, n'inclue pas la valeur de l'aimantation à saturation du fer α. En considérant une erreur relative de 10 %, si la valeur de l'aimantation à saturation

de la phase étudiée est inférieure à 1,90x10^6 A/m, aucune hausse significative de l'aimantation composite ne peut être détectée, quelle que soit la fraction volumique de cette phase.

Par ailleurs, les mesures de VSM ne permettent pas de discriminer les signaux provenant des différents composés d'un même échantillon. La présence de plusieurs phases dans certains de nos échantillons et le manque d'informations fiables quant à leurs fractions volumiques ont aussi compliqué l'étude magnétique des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. Ces difficultés ne sont pas nouvelles, elles ont été mentionnées comme faisant partie des causes pouvant expliquer la diversité des valeurs expérimentales concernant l'aimantation à saturation de α''-$Fe_{16}N_2$ [Takahashi, 2000].

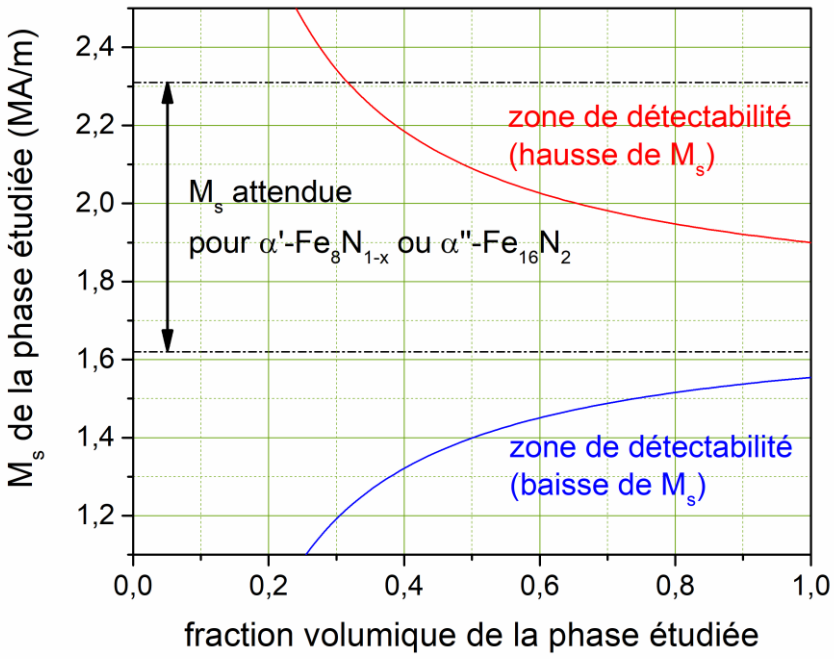


Figure C4-F3 : diagramme de détectabilité de la variation de l'aimantation à saturation d'un échantillon composé de fer α et d'une autre phase (par rapport à celle du fer α), selon la fraction volumique et l'aimantation à saturation de cette autre phase ; une erreur relative de 10 % sur la valeur de l'aimantation à saturation de l'échantillon composite est considérée.

4.1.2.2. Étude de la phase α'-Fe_8N_{1-x}

Pour cette étude, les échantillons caractérisés ont été implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV et à 40 keV, et des fluences comprises entre 1,8x10^{16} N_2^+/cm^2

et 7,2x10^{16} N_2^+/cm^2 (séries 32M0154 et 32M0207). Parmi ces échantillons, ceux implantés avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV et 5,3x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV, ont aussi été chauffés à 150 °C pendant 3 h et 72 h (série 32M0154).

L'étude de l'aimantation à saturation de la phase α'-Fe_8N_{1-x} repose principalement sur les résultats de la caractérisation magnétique des couches minces où cette phase est prépondérante. Néanmoins, la phase α*-FeN_x est aussi présente dans certaines de ces couches minces. Selon les conditions d'élaboration des échantillons, le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} varie (cf. chapitre 3). Par ailleurs, les relations entre les directions cristallographiques des phases α*-FeN_x et α'-Fe_8N_{1-x}, et les directions cristallographiques du substrat en GaAs (001) sont semblables à celles d'une épitaxie cohérente. Les résultats obtenus pour les échantillons contenant la phase α'-Fe_8N_{1-x} sont comparés entre eux, mais aussi avec les résultats obtenus pour un échantillon contenant seulement la phase α*-FeN_x et des échantillons de référence en fer α.

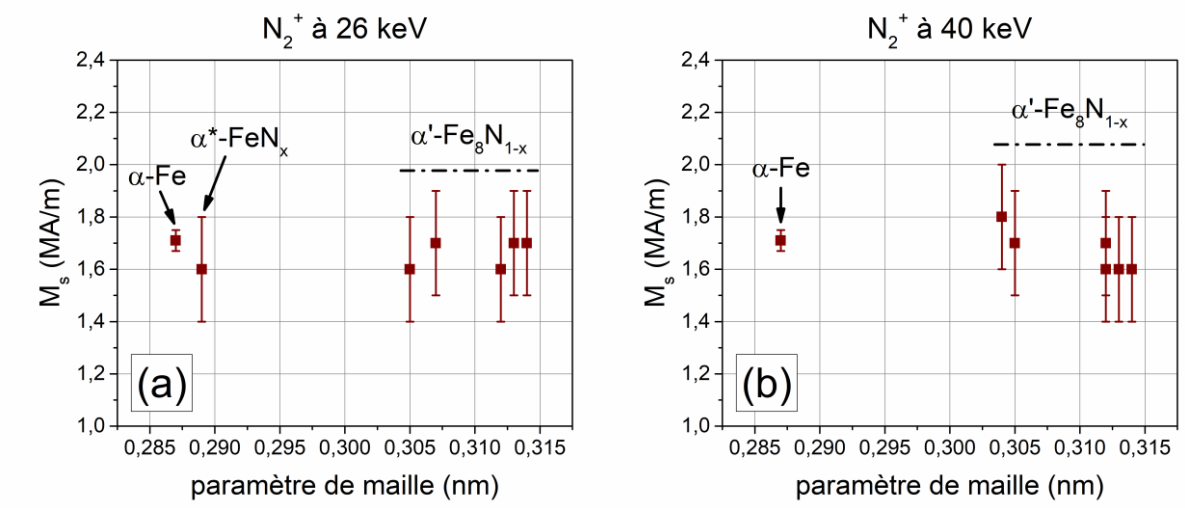


Figure C4-F4 : aimantation à saturation (VSM) des couches minces en Fe-N, en fonction du paramètre de maille (orienté selon <001>$_{\text{hors plan}}$) de la phase principalement présente dans ces couches minces (α*-FeN_x ou α'-Fe_8N_{1-x}). Les résultats pour les échantillons implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV (a) et à 40 keV (b) sont distingués (séries 32M0154 et 32M0207), et sont comparés à ceux pour un échantillon en fer α (série 32M0154).

L'aimantation à saturation (à température ambiante) des couches minces en Fe-N, contenant les phases α*-FeN_x ou α'-Fe_8N_{1-x}, est similaire à celle des couches minces en fer α, compte tenu des incertitudes. Selon les échantillons étudiés, on a trouvé : $1{,}6 \times 10^6\ A/m \lesssim M_s \lesssim 1{,}8 \times 10^6\ A/m$. Cette gamme de valeurs est en accord avec celles rapportées pour cette phase [Okamoto, 1996], [Sugita,

1994], [Takahashi, 1999]. Aucun effet, lié aux conditions d'élaboration des échantillons ou à la valeur du paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x}, n'a pu être mis en évidence (figure C4-F4).

4.1.2.3. Étude de la phase α''-$Fe_{16}N_2$

Pour cette étude, l'échantillon caractérisé a été implanté avec $6{,}6 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV (série 32M0154).

L'étude de l'aimantation à saturation de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ repose essentiellement sur les résultats de la caractérisation magnétique de l'unique couche mince où cette phase est présente. Cependant, cette couche mince contient probablement la phase α'-Fe_8N_{1-x} et certainement la phase γ'-Fe_4N. De plus, la fraction volumique de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ n'a pas pu être déterminée (cf. chapitre 3).

L'aimantation à saturation (à température ambiante) de la couche mince en Fe-N, contenant la phase α''-$Fe_{16}N_2$, est fort probablement inférieure à celle de l'échantillon en fer α, on trouve : $M_s = (1{,}5 \pm 0{,}2) \times 10^6\ A/m$. Cela concorderait avec la formation conjointe de la phase γ'-Fe_4N, dont l'aimantation à saturation est plus petite que celle du fer α [Costa-Krämer, 2004], [Kurian, 2008]. Ce résultat n'est pas concluant quant à la valeur exacte de l'aimantation à saturation de α''-$Fe_{16}N_2$. Il ne permet pas non plus de confirmer ou de démentir la supériorité de l'aimantation à saturation de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ par rapport à celle de la phase α'-Fe_8N_{1-x}, soutenue par certains [Ji, 2011a], [Okamoto, 1996], [Sugita, 1994] et contestée par d'autres [Takahashi, 1997].

4.1.3. Anisotropies magnétiques des couches minces en Fe-N

4.1.3.1. Remarques préliminaires

Étant donné que l'axe c de la structure cristalline tétragonale des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ est perpendiculaire au plan des couches minces en Fe-N, l'anisotropie uniaxiale de ces phases (d'origine magnétocristalline) doit a priori contribuer à la présence d'une PMA. Néanmoins, la correspondance entre la constante de PMA et la constante d'anisotropie uniaxiale (du premier ordre) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$ n'est pas certaine. En effet, cela dépend de la

fraction volumique de ces phases dans les échantillons, mais aussi de l'existence d'autres sources d'anisotropie.

Malgré tout, la constante de PMA a été systématiquement évaluée par des mesures de VSM, à partir de l'aire entre les courbes d'aimantation obtenues en appliquant le champ magnétique perpendiculairement au plan des couches (selon $<001>_{hors\ plan}$) et parallèlement au plan des couches (selon $<100>_{plan}$), dans l'approximation anhystérétique. Cette aire représente la densité d'énergie à apporter au système pour vaincre l'anisotropie de forme des couches minces. Cette densité d'énergie peut être vue comme une constante d'anisotropie magnétique effective ($K_{eff} = K_{PMA} + K_d$, $K_{eff} < 0$), tenant compte de la PMA ($K_{PMA} > 0$) et de l'anisotropie de forme ($K_d < 0$). Ainsi, une diminution de l'aire entre les courbes d'aimantation indique un renforcement de la PMA, en considérant une anisotropie de forme invariante. Cependant, la valeur de la constante de PMA dépend fortement de celle de l'aimantation à saturation. Sa précision est donc aussi impactée par la propagation de l'incertitude sur l'épaisseur des couches minces.

4.1.3.2. Étude de la phase α'-Fe_8N_{1-x}

L'étude de l'anisotropie magnétocristalline de la phase α'-Fe_8N_{1-x} est basée sur les résultats de la caractérisation magnétique de couches minces en Fe-N, identiques à celles qui ont servi à l'étude de l'aimantation à saturation de cette même phase.

Les résultats des mesures de VSM montrent l'apparition d'une PMA dans certaines des couches minces contenant la phase α'-Fe_8N_{1-x}, avec K_{PMA}~$10^5\ J/m^3$. En effet, l'aire entre les courbes d'aimantation des échantillons en Fe-N, selon $<001>_{hors\ plan}$ et $<100>_{plan}$, est plus petite que celle des échantillons en fer α (figure C4-F5). Cette PMA provient vraisemblablement de l'anisotropie magnétocristalline de la phase α'-Fe_8N_{1-x}. D'ailleurs, la présence d'une PMA a déjà été rapportée pour des couches minces en Fe-N, contenant la phase α'-Fe_8N_{1-x} avec une orientation cristalline similaire, élaborées avec diverses techniques [Dirba, 2015], [Ji, 2011b], [Nakajima, 1990], [Takahashi, 1999]. Néanmoins, l'existence d'une autre contribution à la PMA (magnéto-élastique), générée par des contraintes liées à l'implantation ionique, ne peut pas être exclue. Pour de telles couches minces, cette double origine a déjà été évoquée par K. Nakajima *et al* [Nakajima, 1990].

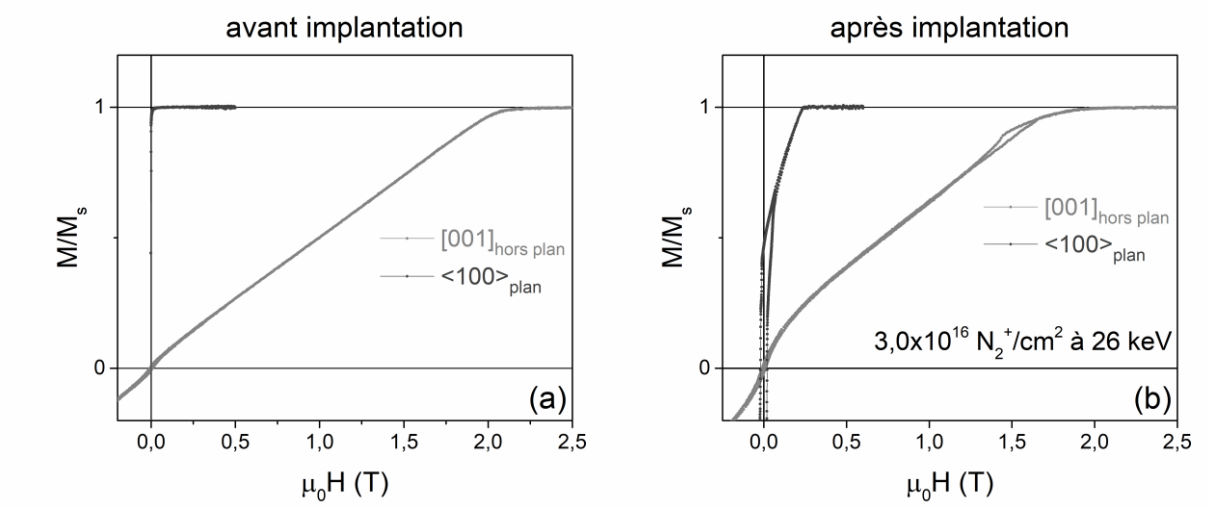


Figure C4-F5 : courbes d'aimantation (VSM), selon <001>$_{hors\ plan}$ et <100>$_{plan}$, de deux échantillons (série 32M0154) : l'un est non implanté et non recuit (a), l'autre est implanté avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV (b).

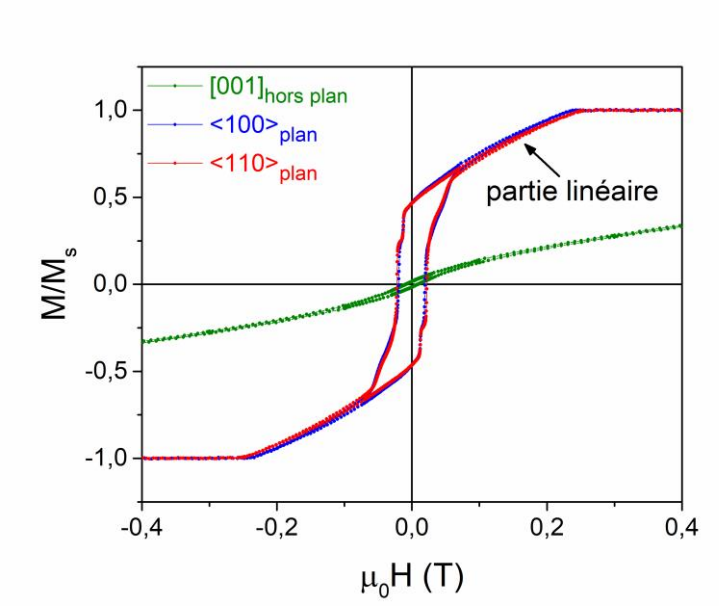


Figure C4-F6 : courbes d'aimantation (VSM) selon <001>$_{hors\ plan}$, <100>$_{plan}$ et <110>$_{plan}$, d'un échantillon (série 32M0154) implanté avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV.

Par ailleurs, des mesures de MFM révèlent la présence de domaines en rubans faibles dans ces couches minces en Fe-N (à rémanence), ce qui confirme l'existence d'une PMA. Les courbes d'aimantation réduite de ces couches minces (obtenues par VSM) montrent que les directions <001>$_{hors\ plan}$ sont celles de plus difficile aimantation, et que les directions <100>$_{plan}$ et <110>$_{plan}$ peuvent être considérées équivalentes (figure C4-F6). En particulier, les courbes d'aimantation selon les directions parallèles au plan des couches minces possèdent une zone où

l'aimantation varie linéairement avec l'intensité du champ appliqué, qui est caractéristique de la présence de domaines en rubans faibles. À noter que ce type de configuration magnétique a fait l'objet d'une étude à part entière, présentée dans la seconde partie de ce chapitre.

Malgré les incertitudes, les valeurs pour la constante de PMA des couches minces en Fe-N, obtenues par VSM, témoignent d'une variation non aléatoire de l'intensité de la PMA selon les paramètres d'implantation ionique, étayée par des résultats complémentaires de FMR (figure C4-F7). En particulier, on observe une hausse de la constante de PMA lorsque la fluence augmente, pour des ions N_2^+ à 26 keV. Pour la fluence la plus faible (à 26 keV), seule la phase α*-FeN_x a été formée. Pour les autres fluences (à 26 keV), la phase α'-Fe_8N_{1-x} est présente et son paramètre de maille c augmente avec la fluence (cf. chapitre 3). Pour les échantillons avec α'-Fe_8N_{1-x}, on trouve par FMR : $2 \times 10^5\ J/m^3 \lesssim K_{PMA} \lesssim 5 \times 10^5\ J/m^3$. À noter que l'étude par FMR de nos couches minces, dont les mesures ont été réalisées par T. Amarouche, a fait l'objet d'une publication [Amarouche, 2017].

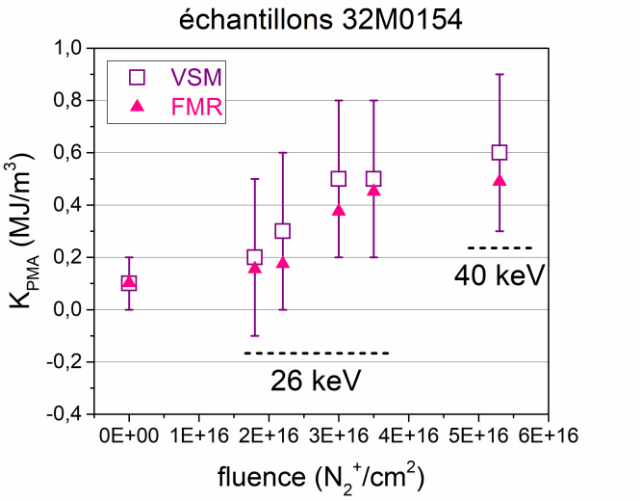


Figure C4-F7 : constantes de PMA (VSM et FMR) de couches minces implantées avec des ions N_2^+ à 26 keV ou à 40 keV, en fonction de la fluence. Les résultats pour les échantillons en Fe-N (série 32M0154) sont comparés avec ceux pour un échantillon en fer α (série 32M0154). Les incertitudes associées aux valeurs de K_{PMA} obtenues par VSM proviennent des incertitudes sur les valeurs de M_s ($K_{PMA} = K_{eff}(M_s) - K_d({M_s}^2)$).

De plus, une probable augmentation de la constante de PMA avec le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} est visible en tenant compte des résultats de VSM relatifs aux échantillons implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV ou à 40 keV, certains d'entre eux ayant été ensuite chauffés à 150 °C (figure C4-F8).

Ainsi, l'anisotropie uniaxiale de la phase α'-Fe_8N_{1-x} est fort probablement l'origine principale de la PMA de nos couches minces. Par surcroît, α'-Fe_8N_{1-x} étant la phase majoritairement présente dans les échantillons avec les PMA les plus intenses (cf. chapitre 3), on présume que : $K_1^{t(z)\,\alpha'} \sim 10^5\ J/m^3$. Ainsi, on estime que la valeur de la constante d'anisotropie uniaxiale (du premier ordre) de la phase α'-Fe_8N_{1-x} est du même ordre de grandeur que celles annoncées par d'autres équipes de recherche [Ji, 2011b], [Takahashi, 1999].

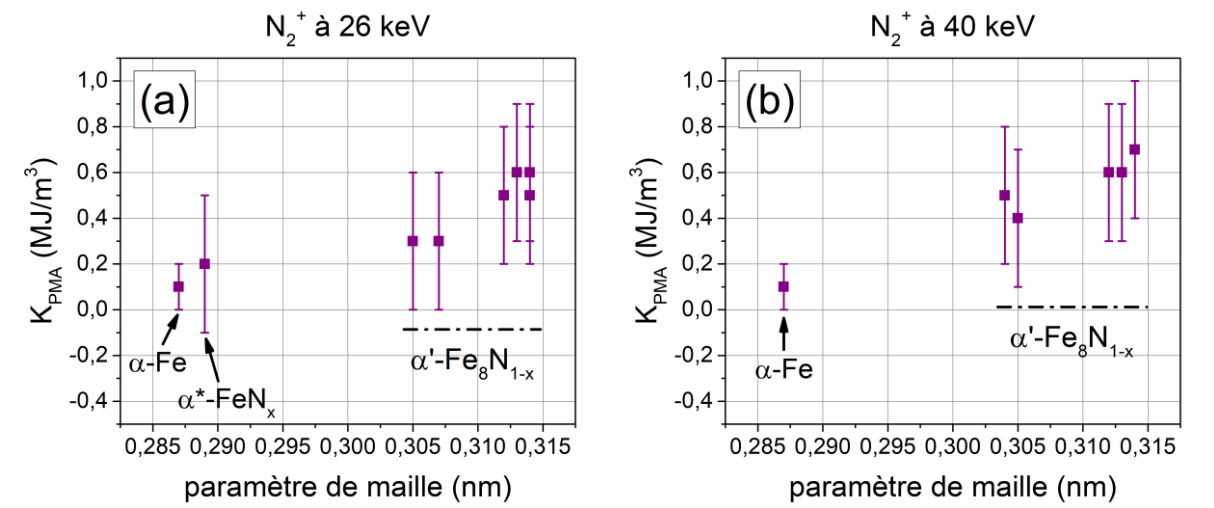


Figure C4-F8 : constante de PMA (VSM) des couches minces en Fe-N, en fonction du paramètre de maille (orienté selon <001>$_{\text{hors plan}}$) de la phase principalement présente dans ces couches minces (α*-FeN_x ou α'-Fe_8N_{1-x}). Les résultats pour les échantillons implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV (a) et à 40 keV (b) sont distingués (séries 32M0154 et 32M0207), et sont comparés à ceux pour un échantillon en fer α (série 32M0154). Les incertitudes associées aux valeurs de K_{PMA} obtenues par VSM proviennent des incertitudes sur les valeurs de M_s ($K_{PMA} = K_{eff}(M_s) - K_d({M_s}^2)$).

La variation de la PMA des échantillons en Fe-N peut aussi être entrevue via des modifications de l'allure des courbes d'aimantations réduites, selon <100>$_{\text{plan}}$ et <110>$_{\text{plan}}$ (familles de directions parallèles au plan des couches). En particulier, le champ à saturation et l'aimantation réduite à rémanence sont deux grandeurs intéressantes car elles varient avec la PMA (pour une aimantation à saturation constante), et sont mesurables avec une bonne précision et une bonne exactitude. On note un affaiblissement de l'anisotropie magnétique dans le plan des couches minces, une augmentation du champ à saturation et une diminution de l'aimantation réduite à rémanence lorsque la phase α'-Fe_8N_{1-x} apparait et lorsque son paramètre de maille c augmente. De telles observations, pouvant témoigner d'un renforcement de la PMA, ont été réalisées avec des échantillons

implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV ou à 40 keV (lorsque la fluence augmente) (figure C4-F9), et avec des échantillons chauffés à 150 °C (lorsque la durée du traitement thermique augmente) (figure C4-F10). Des résultats analogues ont été exposés par certains auteurs [Dirba, 2015], [Ji, 2011b].

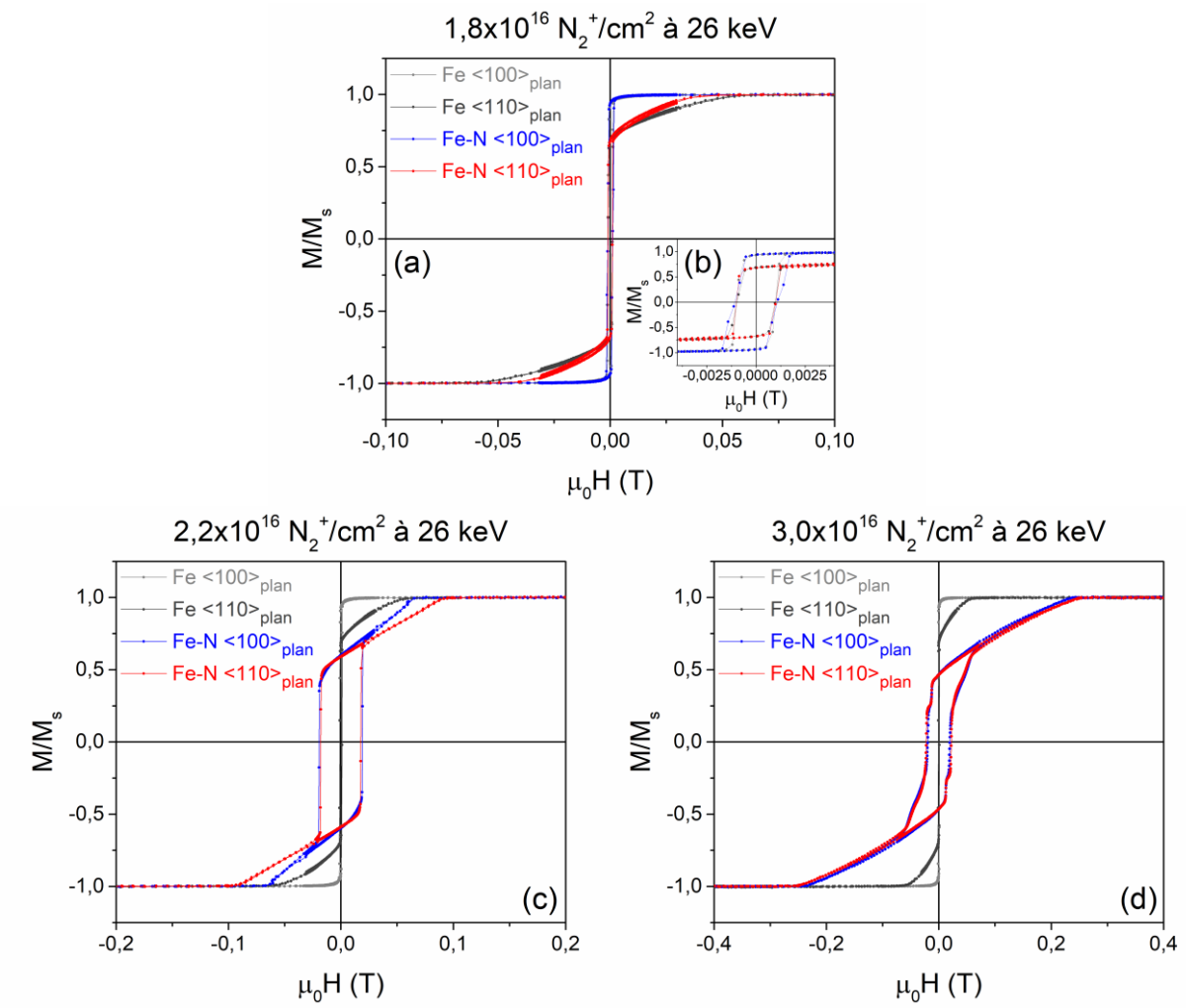


Figure C4-F9 : courbes d'aimantation (VSM), selon <100>$_{plan}$ et <110>$_{plan}$, des échantillons de la série 32M0154 non implantés (Fe) et implantés (Fe-N) avec $1{,}8\times10^{16}$ N_2^+/cm^2 (vue globale (a) et zoom (b)), $2{,}2\times10^{16}$ N_2^+/cm^2 (c), $3{,}0\times10^{16}$ N_2^+/cm^2 (d), $3{,}5\times10^{16}$ N_2^+/cm^2 (e), à 26 keV.

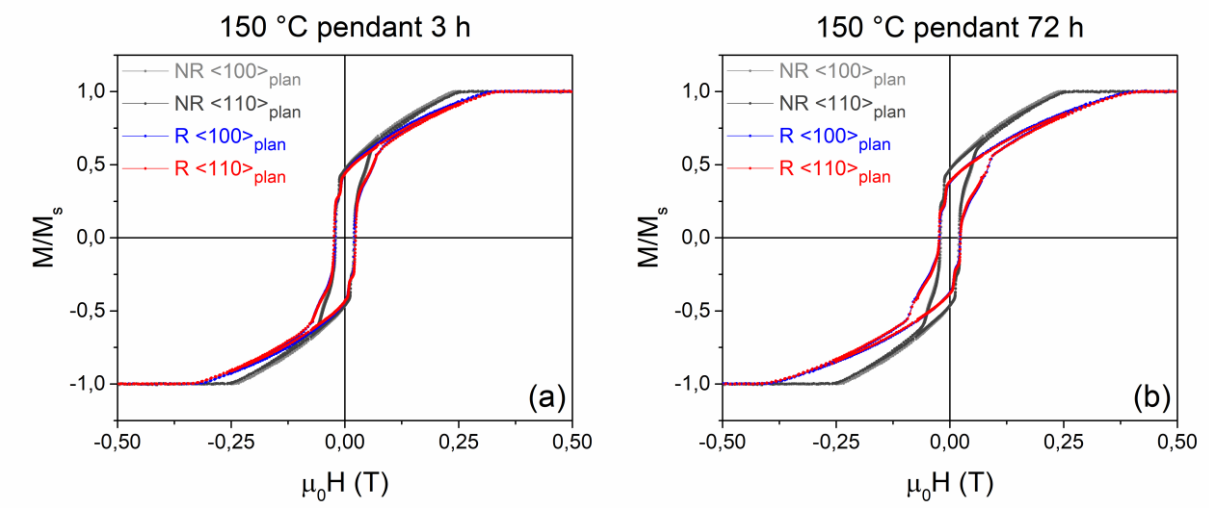


Figure C4-F10 : courbes d'aimantation (VSM), selon <100>$_{plan}$ et <110>$_{plan}$, des échantillons de la série 32M0154 implantés avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV, non recuits (NR) et recuits (R) à 150 °C pendant 3 h (a) et 72 h (b).

L'augmentation du champ à saturation et la diminution de l'aimantation réduite à rémanence avec le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} est nettement visible en tenant compte des résultats de VSM relatifs aux échantillons implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV ou à 40 keV, certains d'entre eux ayant été ensuite chauffés à 150 °C (figures C4-F11 et C4-F12).

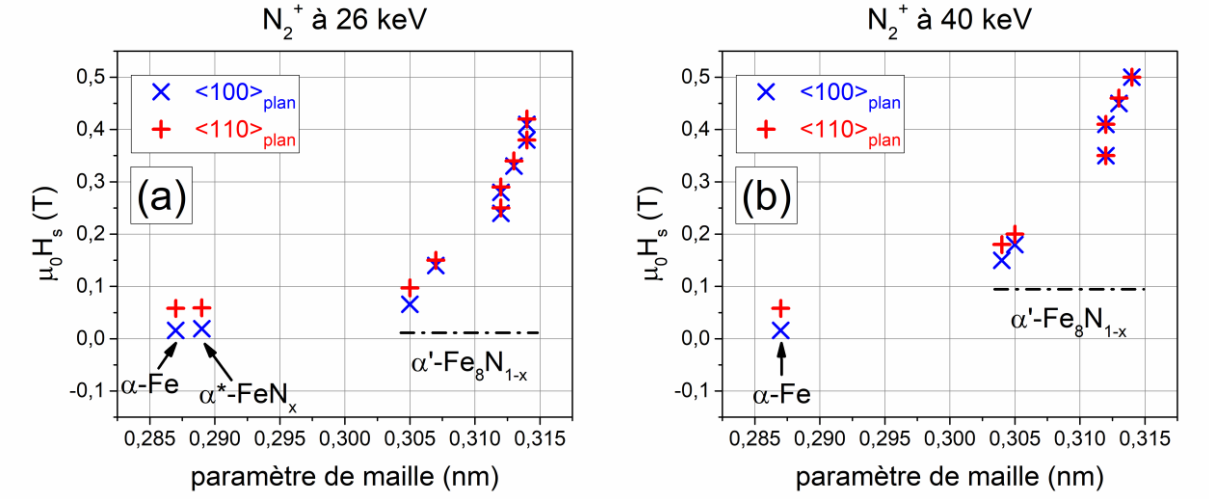


Figure C4-F11 : champ à saturation (VSM) des couches minces en Fe-N, en fonction du paramètre de maille (orienté selon <001>$_{hors\ plan}$) de la phase principalement présente dans ces couches minces (α*-FeN_x ou α'-Fe_8N_{1-x}). Les résultats pour les échantillons implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV (a) et à 40 keV (b) sont distingués (séries 32M0154 et 32M0207), et sont comparés à ceux pour un échantillon en fer α (série 32M0154). Les barres d'erreur ne sont pas affichées car leurs dimensions sont inférieures à celles des symboles marquant les différents points de mesure.

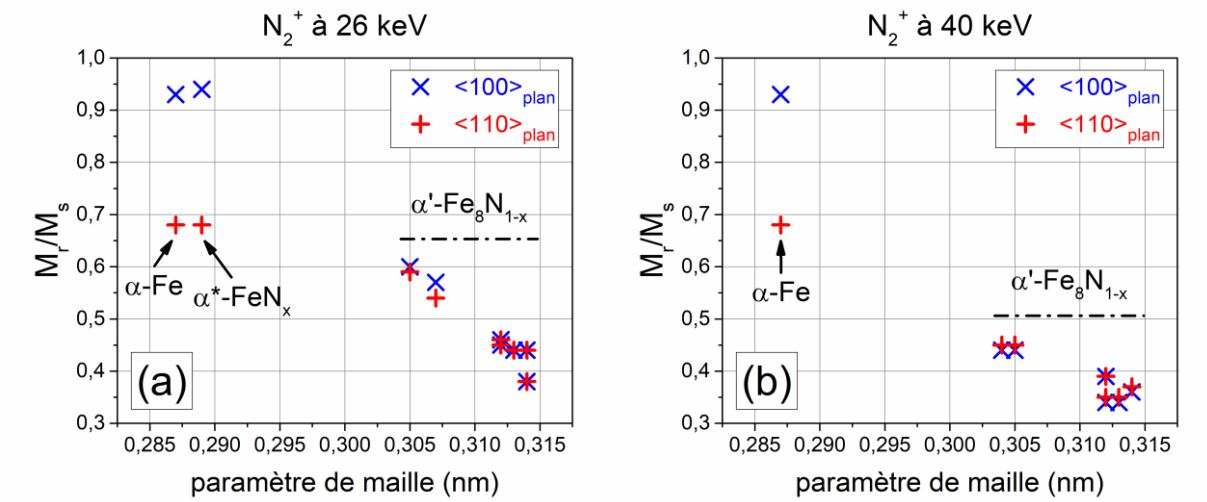


Figure C4-F12 : aimantation réduite à rémanence (VSM) des couches minces en Fe-N, en fonction du paramètre de maille (orienté selon <001>$_{\text{hors plan}}$) de la phase principalement présente dans ces couches minces (α*-FeN_x ou α'-Fe_8N_{1-x}). Les résultats pour les échantillons implantés avec des ions N_2^+ à 26 keV (a) et à 40 keV (b) sont distingués (séries 32M0154 et 32M0207), et sont comparés à ceux pour un échantillon en fer α (série 32M0154). Les barres d'erreur ne sont pas affichées car leurs dimensions sont inférieures à celles des symboles marquant les différents points de mesure.

4.1.3.3. Étude de la phase α''-$Fe_{16}N_2$

L'étude de l'anisotropie magnétocristalline de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ est basée sur les résultats de la caractérisation magnétique d'une couche mince en Fe-N, identique à celle qui a servi à l'étude de l'aimantation à saturation de cette même phase.

Pour cette couche mince contenant probablement la phase α'-Fe_8N_{1-x} et certainement la phase γ'-Fe_4N, en plus de la phase α''-$Fe_{16}N_2$, à partir des mesures de VSM, on trouve : $K_{PMA} = (5 \pm 3) \times 10^5\ J/m^3$. La PMA est probablement liée à la présence des phases α''-$Fe_{16}N_2$ ou α'-Fe_8N_{1-x}. En effet, la phase γ'-Fe_4N est cubique et ses directions cristallographiques <001> sont perpendiculaires ou parallèles au plan des couches minces (cf. chapitre 3). Cependant, ce résultat n'est pas concluant quant à la valeur exacte de la constante d'anisotropie uniaxiale de α''-$Fe_{16}N_2$. Il ne permet pas non plus de confirmer ou de démentir la supériorité de l'intensité de l'anisotropie uniaxiale de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ par rapport à celle de la phase α'-Fe_8N_{1-x}, annoncée par certains auteurs [Ji, 2011b], [Takahashi, 1999].

Par ailleurs, on constate que l'allure des courbes d'aimantations réduites, selon <100>$_{plan}$ et <110>$_{plan}$, de l'échantillon en Fe-N diffèrent de celles de l'échantillon en fer α (figure C4-F13). En particulier, on remarque un affaiblissement de l'anisotropie magnétique dans le plan de la couche mince, une augmentation du champ à saturation et une diminution de l'aimantation réduite à rémanence. Ces observations concordent avec la présence d'une PMA.

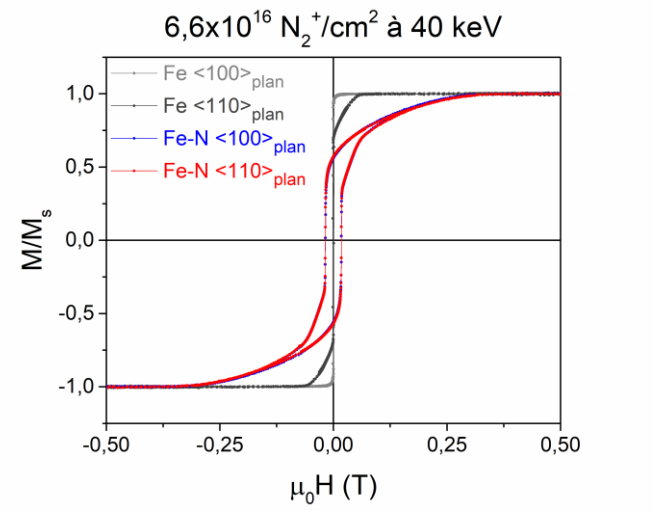


Figure C4-F13 : courbes d'aimantation (VSM), selon <100>$_{plan}$ et <110>$_{plan}$, des échantillons de la série 32M0154 non implantés (Fe) et implantés (Fe-N) avec $6{,}6\times10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV.

4.2. Phénomènes magnétiques spécifiques aux couches minces présentant des domaines en rubans faibles

Dans cette seconde partie, les résultats de l'étude de phénomènes magnétiques, engendrés par l'interaction des domaines en rubans faibles avec un champ magnétique, sont présentés et discutés. La présence de ce type de configuration magnétique a été mise en évidence dans certaines de nos couches minces en Fe-N, contenant la phase α'-Fe_8N_{1-x}, dont la PMA est suffisamment forte. En l'occurrence, les domaines en rubans faibles sont rectilignes, et des dislocations magnétiques peuvent se trouver au sein de leur structure. Nous avons alors choisi d'étudier les deux phénomènes suivants : la réorientation des domaines en rubans faibles et la mobilité des dislocations magnétiques, induites par l'application d'un champ magnétique. Cette étude est principalement basée sur l'analyse d'images de MFM réalisées à rémanence, après avoir appliqué un champ magnétique dont on a fait varier l'intensité ou la direction. Des mesures magnétométriques

spécifiques ont aussi été effectuées par magnétométrie à effet Kerr magnéto-optique (MOKE) et VSM. Les résultats présentés ont été obtenus avec des échantillons implantés à température ambiante (35 °C maximum). À noter que la phase α*-FeN_x est parfois conjointement présente dans ces échantillons.

4.2.1. Domaines en rubans faibles dans les couches minces en Fe-N

Les domaines en rubans faibles peuvent exister dans les couches minces avec une PMA, pour lesquelles le facteur de qualité est strictement inférieur à l'unité (en l'absence de champ magnétique extérieur), et dont l'épaisseur est supérieure à une épaisseur critique. Ce type de configuration magnétique a déjà été observé dans des monocouches et des multicouches constituées (au moins partiellement) en Fe-N [Sin, 1997], [Szuszkiewicz, 2006]. Dans notre cas, la PMA provient principalement de l'anisotropie uniaxiale (d'origine magnétocristalline) de la phase α'-Fe_8N_{1-x}, l'axe c de sa structure cristalline tétragonale étant perpendiculaire au plan des couches minces. Dans une situation analogue, pour des couches minces dont la PMA était vraisemblablement issue de l'anisotropie uniaxiale de la phase α''-$Fe_{16}N_2$, H. Takahashi *et al* avaient remarqué que des domaines en rubans pouvaient être présents [Takahashi, 1993].

4.2.1.1. Caractéristiques des domaines en rubans faibles

Tout d'abord, les domaines en rubans faibles apparaissent comme un ensemble de rubans de même largeur sur les images de MFM (*Lift Mode*), le contraste des images (détection de phase) variant globalement de façon périodique (figure C4-F14 (a)). À noter que ce contraste dépend de l'orientation et de l'importance de la variation de la composante du champ de fuite, perpendiculaire à la surface des couches minces. Ainsi, les mesures de MFM mettent en évidence (indirectement) les oscillations de la composante de l'aimantation perpendiculaire à la surface des couches minces, dont le sens varie alternativement. Ces oscillations sont caractéristiques des domaines en rubans.

Ensuite, on voit que les domaines en rubans faibles sont particulièrement rectilignes, dans nos couches minces en Fe-N. Cela n'est pas le cas dans certaines couches minces constituées d'autres matériaux, comme celles en Fe-Ga

(figure C4-F14 (b)). De plus, on remarque la présence de défauts, sous forme de dislocations, au sein de la structure périodique de ces domaines en rubans.

Du reste, à partir de la transformation de Fourier rapide ou FFT (*Fast Fourier Transform*) des images de MFM, on trouve que la période des rubans varie entre environ 110 et 140 nm, selon les images (sans lien apparent avec les paramètres d'implantation).

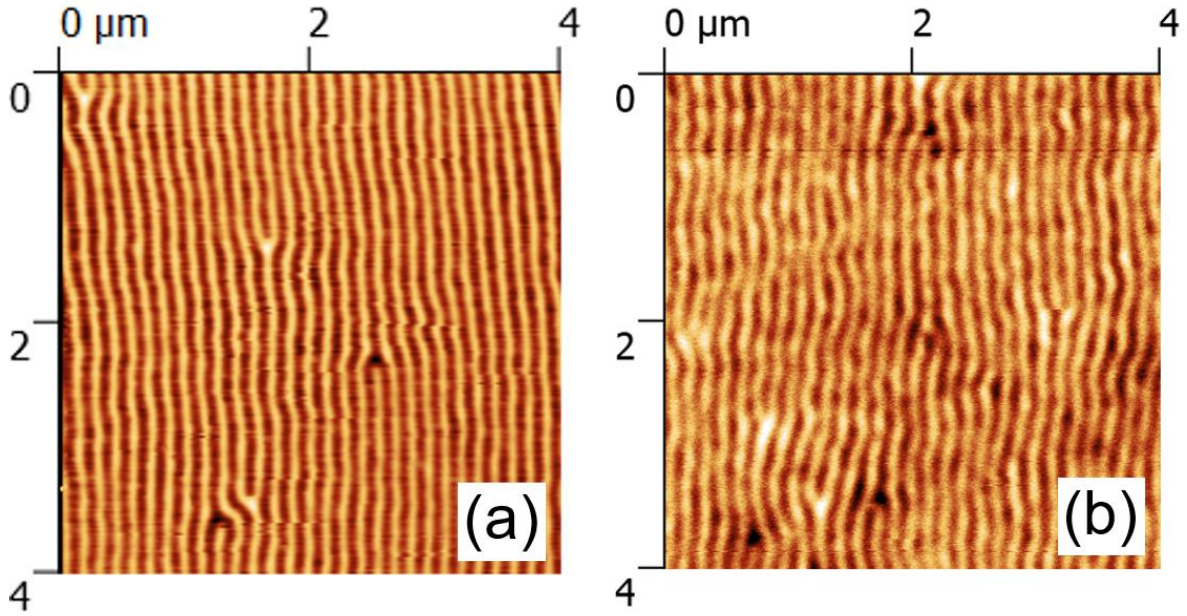


Figure C4-F14 : images (MFM) montrant la configuration en rubans magnétiques faibles, pour un échantillon de la série 32M0154 implanté avec $3{,}0 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 26 keV à température ambiante (35 °C maximum) (a), et pour un échantillon en Fe-Ga (b).

4.2.1.2. Caractéristiques des dislocations magnétiques

On a vu précédemment que des défauts peuvent être présents au sein des domaines en rubans faibles, observés par MFM (à rémanence) (C4-F14). Plus précisément, il s'agit de dislocations de type coin, ayant toutes un vecteur de Burgers dont la norme est égale à une période de la structure en rubans.

D'une part, ces dislocations magnétiques se distinguent selon leur orientation relative (signe), c'est-à-dire selon le sens de leur vecteur de Burgers (noté $\vec{b}_+$ ou $\vec{b}_-$) (figure C4-F15). D'autre part, ces dislocations magnétiques se distinguent selon le contraste avec lequel elles apparaissent (clair ou sombre), c'est-à-dire selon le sens de la composante perpendiculaire au plan des couches minces du champ de fuite, qui est lié à celui de l'aimantation au cœur des

dislocations (polarité) (figure C4-F15). Le cœur des dislocations correspond à l'extrémité du demi-ruban analogue à un coin. Du reste, les quatre genres de dislocations possibles (compte tenu de leur signe et de leur polarité) ne sont pas présents de manière équivalente, à la surface de nos couches minces en Fe-N. En effet, sur l'ensemble de nos observations, les dislocations de même signe ont préférentiellement la même polarité. Des observations analogues ont été réalisées par A. Hierro-Rodriguez *et al* [Hierro-Rodriguez, 2017].

À noter que ces dislocations magnétiques peuvent apparaitre isolées, ou bien en paires constituées de dislocations ayant des signes et des polarités différentes.

Enfin, on remarque une augmentation du contraste des images de MFM à proximité du cœur des dislocations, au niveau de la zone où deux rubans se connectent, indiquant la présence d'un champ de fuite localement plus intense.

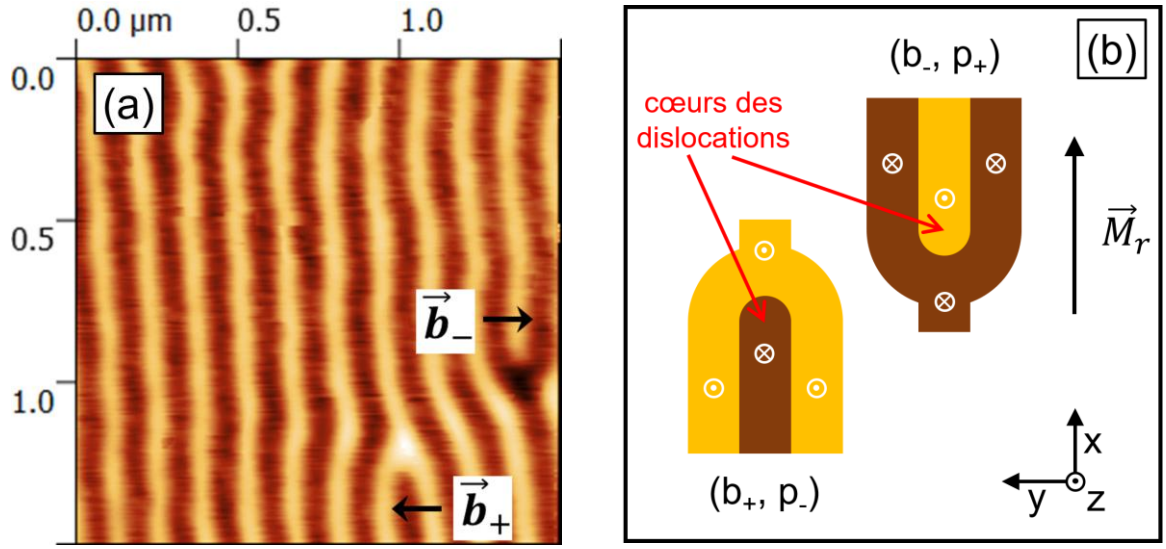


Figure C4-F15 : image (MFM) montrant une paire de dislocations caractérisées par des vecteurs de Burgers de sens opposés et par des contrastes différents, pour un échantillon de la série 32M0154 implanté avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV à température ambiante (35 °C maximum) (a). Schéma de la paire de dislocations de l'image MFM (b).

4.2.2. Réorientation des domaines en rubans faibles

La réorientation des domaines en rubans faibles peut être étudiée finement dans nos couches minces en Fe-N, étant donné que ces domaines en rubans sont particulièrement rectilignes.

Au préalable, nous avons vérifié que l'axe de ces rubans soit toujours aligné selon la direction du dernier champ magnétique saturant appliqué ; celle-ci étant parallèle au plan des couches minces. Il s'agit d'un comportement caractéristique des domaines en rubans faibles, généralement lié au phénomène d'anisotropie mobile [Saito, 1964]. Ce phénomène est communément appelé « *rotatable anisotropy* » car cette anisotropie (pseudo-uniaxiale) peut tourner dans le plan des couches minces. À noter que lorsqu'aucun champ magnétique n'a été appliqué sur nos couches minces après leur fabrication, les rubans magnétiques faibles sont orientés selon $<100>_{plan}$. Il est possible que la composante de l'aimantation parallèle au plan des couches minces en Fe-N ait conservée l'orientation de l'aimantation des couches minces en fer α, pour lesquelles les directions $<100>_{plan}$ sont celles de plus facile aimantation.

La réorientation des domaines en rubans faibles peut être étudiée dans diverses configurations, en faisant varier l'angle entre le champ magnétique permettant d'orienter préalablement les domaines en rubans selon une direction connue (champ d'initialisation) et le champ magnétique modifiant l'orientation des domaines en rubans (champ de réorientation). Pour une même configuration, on observe alors l'état de la réorientation des domaines en rubans à rémanence, après avoir appliqué un champ de réorientation dont on fait varier l'intensité maximale. Les résultats sont présentés en trois points, mettant en avant différents aspects de cette étude.

4.2.2.1. Seuil de réorientation

Dans ce premier point, les résultats ont été obtenus dans une configuration où l'angle entre le champ d'initialisation et le champ de réorientation vaut 90° (configuration perpendiculaire). À partir de mesures de MFM (à rémanence), on a mis en évidence l'existence d'une intensité seuil pour le champ de réorientation, au-delà de laquelle la réorientation des domaines en rubans faibles débute. Des observations similaires avaient été rapportées par N. Saito [Saito, 1964]. De plus, des mesures de VSM indiquent une complète réversibilité de la transformation de la configuration magnétique induite par le champ de réorientation, en deçà de cette intensité seuil. Les différentes mesures ont été effectuées sur des échantillons implantés avec $5{,}3 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV (série 32M0154). Ce travail a fait l'objet d'une publication [Garnier, 2016].

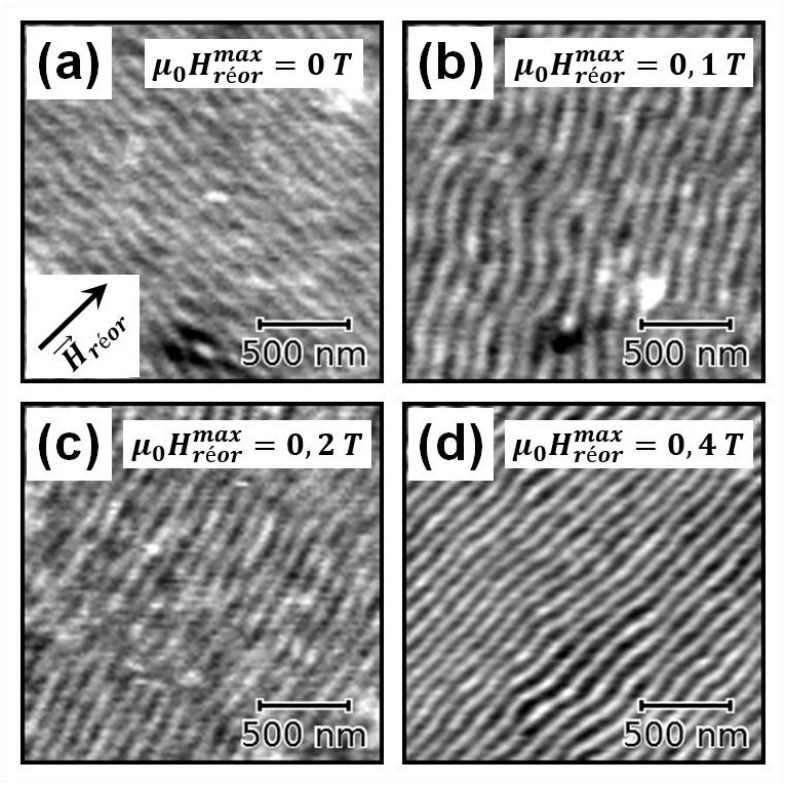


Figure C4-F16 : images (MFM) montrant l'état de la réorientation des domaines en rubans faibles à rémanence, après avoir appliqué un champ de réorientation d'intensité maximale croissante [Garnier, 2016].

Sur les images de MFM, on observe l'état de la réorientation des domaines en rubans faibles en fonction du champ de réorientation dont l'intensité maximale, notée $H_{réor}^{max}$, varie pour chaque mesure (figure C4-F16). Pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0\,T$, les rubans sont alignés selon la direction du champ d'initialisation. À noter que des mesures complémentaires ont montré que l'orientation des rubans restait inchangée pour $\mu_0 H_{réor}^{max} < 0{,}08\,T$. Pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0{,}1\,T$, l'ensemble des rubans a tourné, dans le plan de la couche mince, d'un angle d'environ 60°. Pour cette intensité de champ magnétique, inférieure à celle du champ de saturation de l'échantillon ($\mu_0 H_s = 0{,}35\,T$), la réorientation des rubans est incomplète. En effet, l'axe des rubans n'est pas aligné avec la direction du champ de réorientation. Pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0{,}2\,T$, l'angle de rotation des rubans est d'environ 80°. Cela montre que l'angle de rotation des rubans augmente avec l'intensité maximale du champ de réorientation. Pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0{,}4\,T$, les rubans ont tous tourné dans le plan de la couche mince d'un angle de 90°. Pour ce champ magnétique saturant, la réorientation des rubans est complète. Ainsi, la réorientation des rubans magnétiques débute lorsque l'intensité maximale du champ de réorientation

atteint une valeur seuil, notée $H_{réor}^{seuil}$, avec $0{,}08\,T \leq \mu_0 H_{réor}^{seuil} \leq 0{,}1\,T$. Du reste, lorsque l'intensité maximale du champ de réorientation augmente, on remarque que la réorientation des domaines en rubans faibles est d'abord importante et brusque, puis devient plus graduelle. Ce processus de réorientation est traité plus en détails dans le deuxième point de cette étude.

Les résultats de VSM proviennent d'un ensemble de séries de mesures élémentaires (courbes d'aimantation partielles), ayant consisté à appliquer successivement un champ magnétique de réorientation, d'intensité maximale ($H_{réor}^{max}$) croissante, tout en mesurant la composante de l'aimantation de la couche mince qui est parallèle à ce champ (figure C4-F17 (a)). Pour chaque série de mesures élémentaires (figure C4-F18), l'intensité du champ de réorientation (initialement nulle) est d'abord augmentée jusqu'à atteindre la valeur de $H_{réor}^{max}$ qui a été choisie, pour laquelle l'aimantation sous champ mesurée est notée M_{ON}. Puis, l'intensité du champ de réorientation est réduite jusqu'à redevenir nulle, l'aimantation hors champ (à rémanence) mesurée est notée M_{OFF}. Les variations en fonction de $\mu_0 H_{réor}^{max}$, de l'aimantation réduite sous champ M_{ON}/M_s et de l'aimantation réduite hors champ M_{OFF}/M_s (figure C4-F17 (b)), sont en accord avec les mesures de MFM montrant la réorientation des domaines en rubans faibles. Pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0\,T$, les aimantations réduites M_{ON}/M_s et M_{OFF}/M_s (confondues) sont nulles. Alors, la composante parallèle au plan de la couche mince de l'aimantation rémanente est perpendiculaire à la direction d'application du champ de réorientation. Cette composante de l'aimantation rémanente étant a priori alignée avec l'axe des rubans, cela concorde avec l'orientation initiale des rubans dans cette expérience (perpendiculaire au champ de réorientation). Pour $\mu_0 H_{réor}^{max} < 0{,}1\,T$, M_{ON}/M_s croît avec $\mu_0 H_{réor}^{max}$ alors que M_{OFF}/M_s reste approximativement nul. La modification de la structure magnétique sous l'effet du champ de réorientation voit son importance augmenter avec l'intensité du champ, mais elle reste complètement réversible. Cela concorde avec le fait que l'orientation initiale des rubans est conservée, tant que l'intensité du champ de réorientation reste inférieure à celle du champ seuil. Pour $\mu_0 H_{réor}^{max} \approx 0{,}1\,T$, M_{ON}/M_s et M_{OFF}/M_s varient assez brutalement. En particulier, M_{OFF}/M_s croît fortement. Sur cette plage restreinte d'intensité du champ de réorientation, la structure magnétique est modifiée fortement et de manière irréversible. Cela concorde avec le début de la réorientation des rubans qui est apparue importante et brusque. Pour

$\mu_0 H_{réor}^{max} > 0{,}1\ T$, M_{ON}/M_s et M_{OFF}/M_s varient progressivement. En particulier, M_{ON}/M_s croît jusqu'à être égal à l'unité. Cela concorde avec la suite de la réorientation des rubans qui est apparue plus progressive.

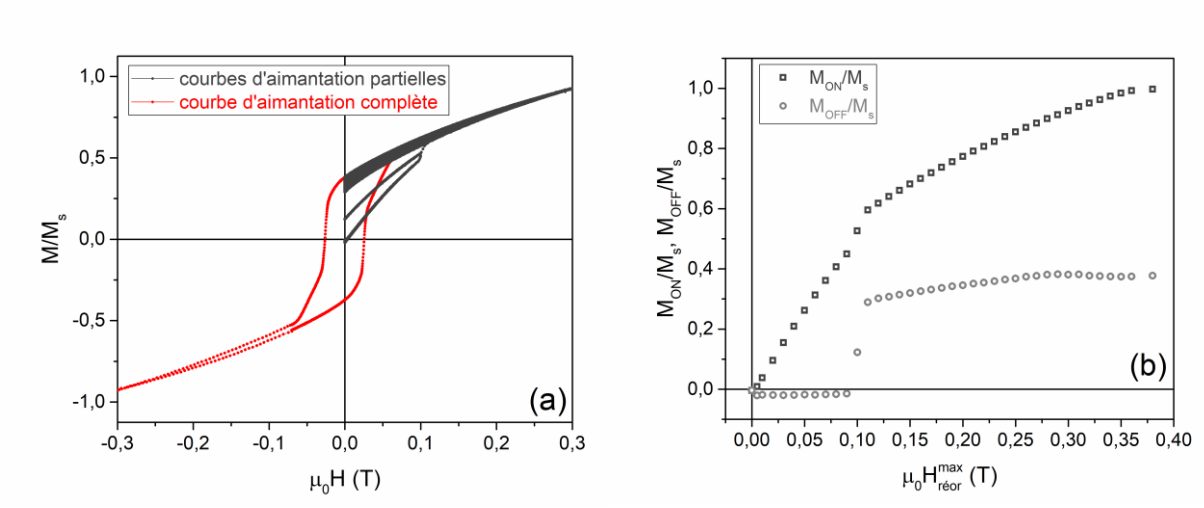


Figure C4-F17 : mesures de la composante de l'aimantation selon la direction du champ de réorientation (VSM) avec les courbes d'aimantation partielles obtenues pour $\mu_0 H_{réor}^{max}$ croissant (comparées à une courbe d'aimantation complète) (a), et les variations de M_{ON}/M_s et M_{OFF}/M_s en fonction de $\mu_0 H_{réor}^{max}$ (b).

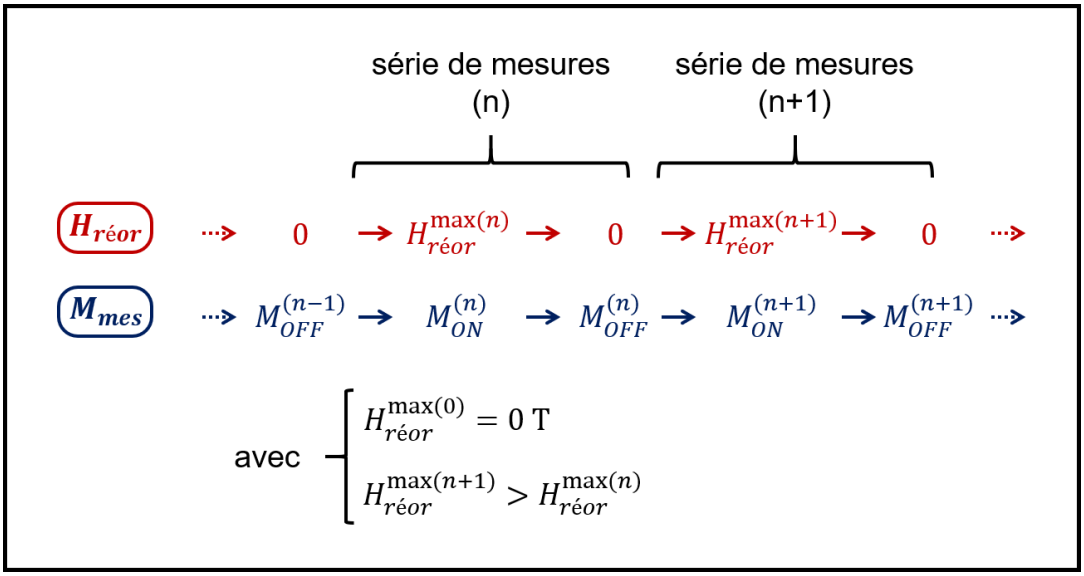


Figure C4-F18 : schéma explicatif de l'ensemble de séries de mesures élémentaires (VSM), à partir desquelles les valeurs de M_{ON} (aimantation sous champ) et M_{OFF} (aimantation à rémanence) ont été extraites, pour différentes valeurs de $H_{réor}^{max}$.

Globalement, nos résultats sont assez proches de ceux obtenus par S. Fin *et al*, avec des couches minces en Fe-Ga [Fin, 2015]. En particulier, en deçà du champ seuil, la composante de l'aimantation parallèle au champ de réorientation,

sous champ, varie aussi quasi-linéairement avec l'intensité du champ de réorientation. Néanmoins, dans notre cas, cette composante de l'aimantation, à rémanence, reste constante et approximativement nulle. Ainsi, nos résultats expérimentaux concordent davantage avec leur modèle, selon lequel, en deçà du champ seuil, le champ de réorientation induit une déformation (idéalement réversible) de la structure des domaines en rubans faibles (cf. chapitre 1).

4.2.2.2. Processus de réorientation

Dans ce deuxième point, les résultats ont été obtenus en configuration perpendiculaire, comme précédemment. On s'est intéressé plus en détails au processus de réorientation des domaines en rubans faibles. À partir de mesures de MFM (à rémanence), on a observé que la réorientation des rubans, intervenant pour une intensité de champ de réorientation croissante, est d'abord « non rigide ». Plus précisément, sur une plage restreinte d'intensité de champ de réorientation, les rubans tournent d'un angle important via des étapes où la rectitude des rubans n'est pas préservée (structure non rigide). Puis, on a observé que la réorientation des rubans devient « rigide » lorsque l'intensité de champ de réorientation continue à augmenter. Plus précisément, sur une large plage d'intensité de champ de réorientation, les rubans finissent leur réorientation via des étapes où la rectitude des rubans est préservée (structure rigide). À noter que ces observations ont été faites en appliquant un même champ d'initialisation avant chaque champ de réorientation. Par ailleurs, avant chaque mesure de MFM, la variation de la composante de l'aimantation parallèle au champ de réorientation appliqué a été appréciée par MOKE. Un lien entre cette variation d'aimantation et l'état de la réorientation des rubans (à rémanence) a alors pu être fait directement. Les différentes mesures ont été effectuées sur un échantillon implanté avec $5{,}3 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV (série 32M0207).

Au préalable, on observe par MFM que l'application du champ d'initialisation (saturant) entraine bien l'alignement des domaines en rubans faibles selon la direction de ce champ (figure C4-F19 (a)). De plus, la courbe d'aimantation (complète), obtenue par MOKE, montre bien la présence d'une aimantation rémanente parallèle à l'axe des rubans assez importante (figure C4-F19 (b)). Pour $0\,T \leq \mu_0 H_{réor}^{max} < 0{,}048\,T$, les mesures de MFM indiquent que la réorientation des rubans n'a pas débuté. Cependant, en raison d'un manque de

précision des mesures magnétométriques dû à la légère dérive du signal Kerr, les résultats n'ont pas été concluants quant au maintien d'une aimantation rémanente strictement nulle. Pour $0{,}048\,T \leq \mu_0 H_{réor}^{max} \leq 0{,}051\,T$, on constate sur les images de MFM que la réorientation des rubans est « non rigide » (figures C4-F20 (a) – C4-F23 (a)), et qu'elle progresse lorsque l'intensité maximale du champ de réorientation augmente. On observe que les rubans ont tourné dans certaines zones formant de longues bandes ; les rubans ayant tourné sont approximativement perpendiculaires à la direction de la longueur de ces bandes. De façon schématique, lorsque l'intensité maximale du champ de réorientation augmente, on observe que ces bandes s'élargissent et coalescent. Les rubans magnétiques finissent alors par être approximativement alignés selon la même direction. Pour $0{,}051\,T < \mu_0 H_{réor} \leq 0{,}182\,T$, on constate sur les images de MFM que la réorientation des rubans est « rigide » (figures C4-F24 (a) – C4-F26 (a)). Cette réorientation progresse lorsque l'intensité maximale du champ de réorientation augmente, jusqu'à être complète. Par ailleurs, les mesures par MOKE montrent que la composante de l'aimantation perpendiculaire à l'axe des rubans est non nulle à rémanence, lorsque la réorientation des rubans a débuté. De plus, on distingue différents régimes dans la manière avec laquelle varie cette composante de l'aimantation en fonction de $\mu_0 H_{réor}^{max}$. Pour $0{,}048\,T \leq \mu_0 H_{réor}^{max} \leq 0{,}051\,T$ (réorientation « non rigide » des rubans), le régime où l'aimantation varie de façon importante et abrupte est atteint (figures C4-F20 (b) – C4-F23 (b)). Pour $0{,}051\,T < \mu_0 H_{réor} \leq 0{,}182\,T$ (réorientation « rigide » des rubans), le régime où l'aimantation varie plus progressivement est atteint (figures C4-F24 (b) – C4-F26 (b)). Ainsi, le mécanisme de transformation de la configuration magnétique, induite par le champ de réorientation, change selon le régime.

À noter que le champ seuil de réorientation pour cet échantillon (série 32M0207) est moins intense que celui des échantillons étudiés dans le point précédent (série 32M0154), bien que leurs paramètres d'implantation ionique soient les mêmes. Les différences entre les propriétés magnétiques de ces échantillons sont liées à des différences structurales. Le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} est plus petit dans l'échantillon de la série 32M0207 que dans ceux de la série 32M0154 (cf. chapitre 3). D'ailleurs, pour l'échantillon de la série 32M0207, le champ à saturation est plus faible et l'aimantation réduite à rémanence est plus forte, en comparaison avec les échantillons de la série

32M0154. Ce dernier point indique que la PMA de l'échantillon de la série 32M0207 est probablement moins intense que celle des échantillons de la série 32M0154. D'autres résultats présentés plus loin dans ce chapitre, nous ont conduit à émettre l'hypothèse d'un lien entre le champ seuil de réorientation et la constante de PMA.

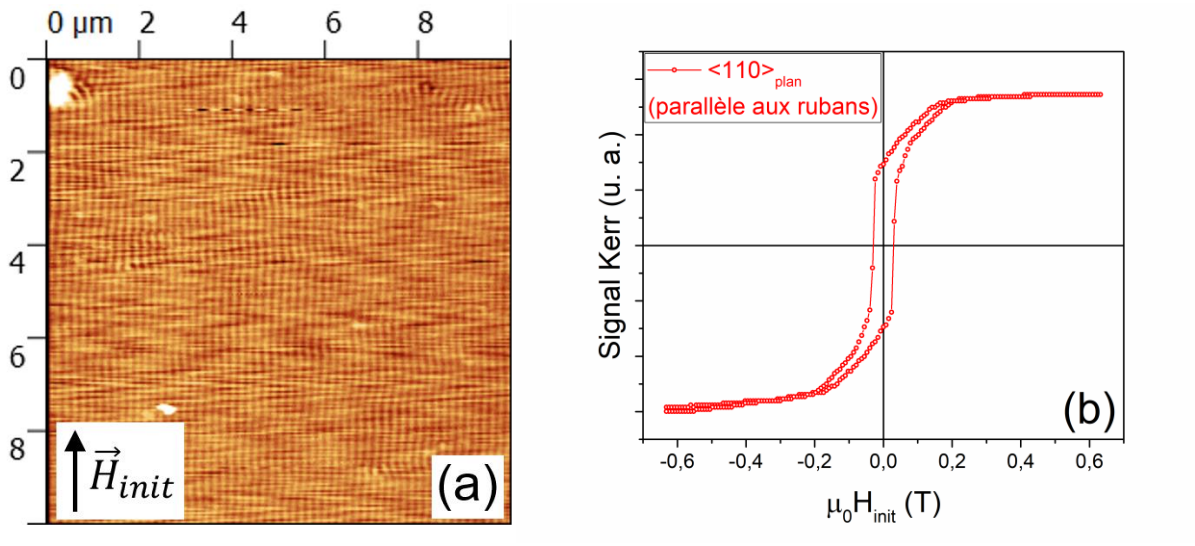


Figure C4-F19 : image MFM des domaines en rubans faibles (à rémanence) (a) et courbe d'aimantation complète (MOKE) (b), pour un champ d'initialisation saturant.

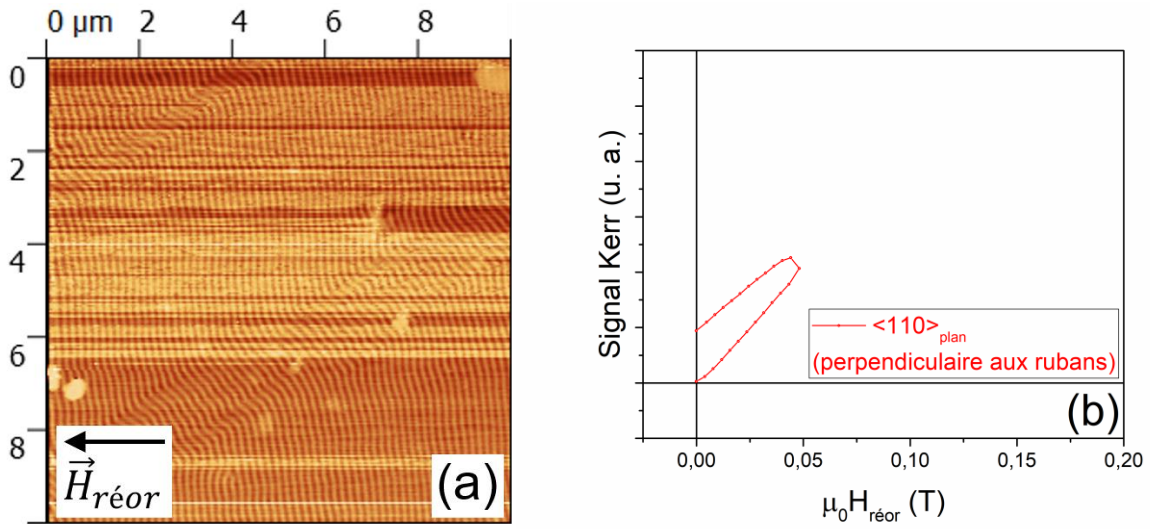


Figure C4-F20 : image MFM des domaines en rubans faibles (à rémanence) (a) et courbe d'aimantation partielle (MOKE) (b), pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0{,}048\ T$.

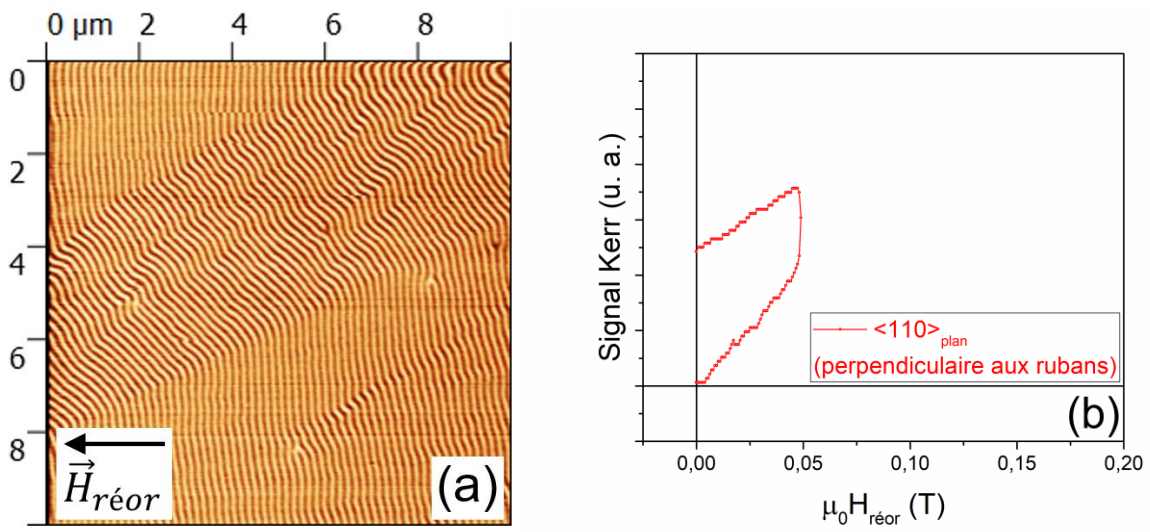


Figure C4-F21 : image MFM des domaines en rubans faibles (à rémanence) (a) et courbe d'aimantation partielle (MOKE) (b), pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0{,}049\ T$.

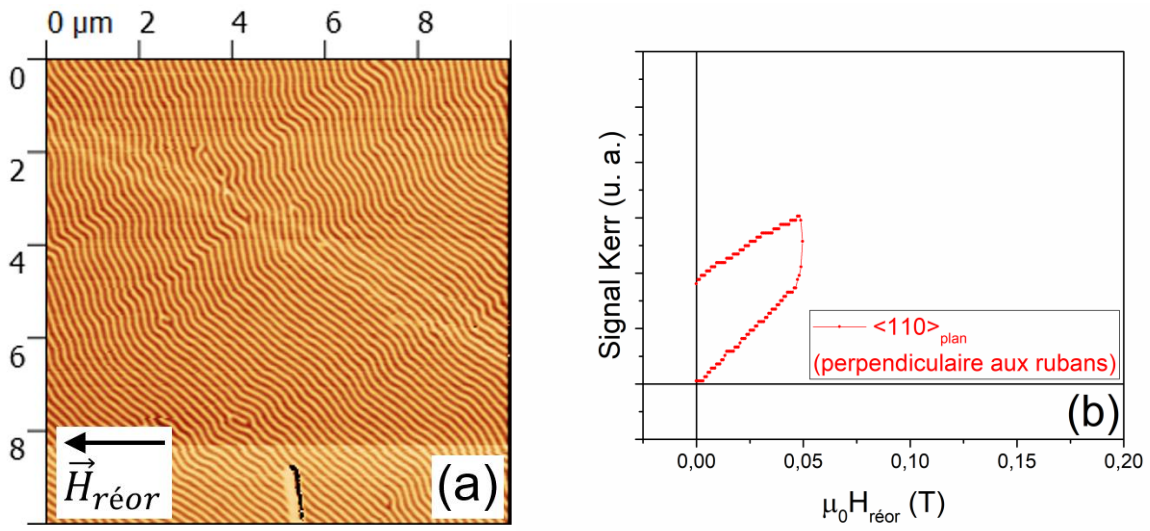


Figure C4-F22 : image MFM des domaines en rubans faibles (à rémanence) (a) et courbe d'aimantation partielle (MOKE) (b), pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0{,}050\ T$.

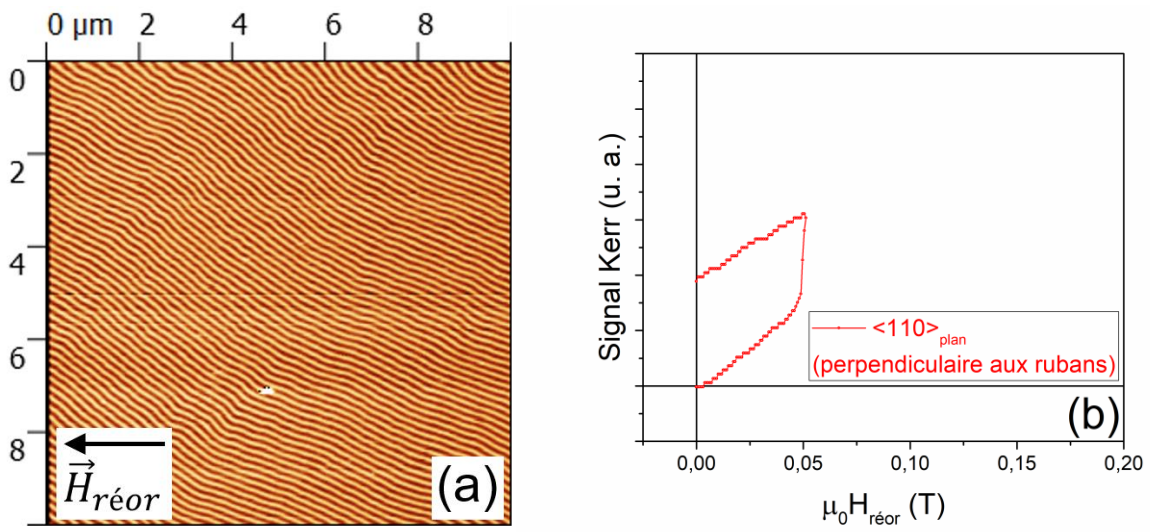


Figure C4-F23 : image MFM des domaines en rubans faibles (à rémanence) (a) et courbe d'aimantation partielle (MOKE) (b), pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0{,}051\ T$.

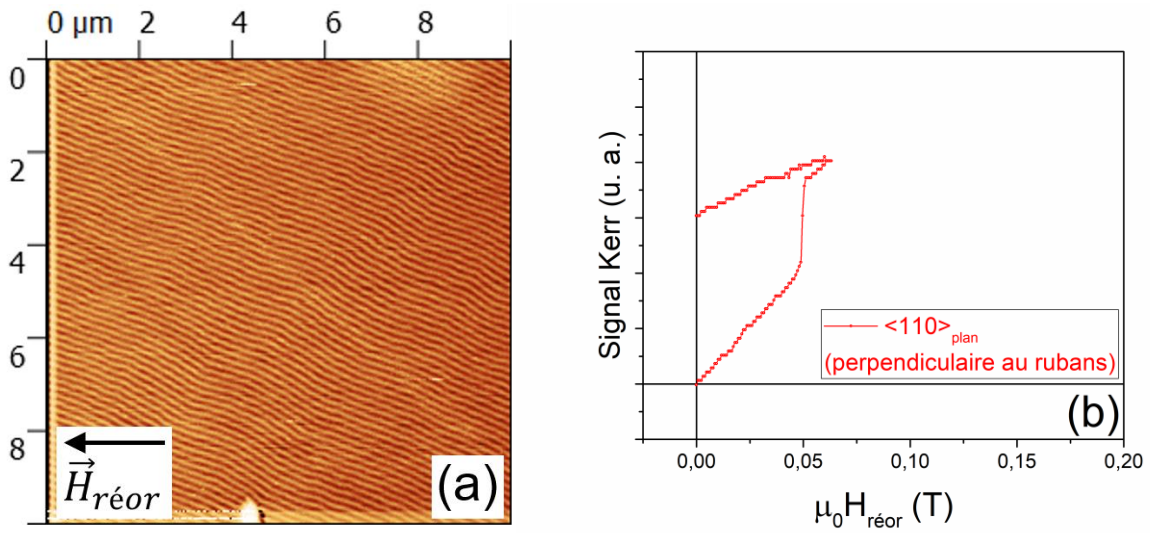


Figure C4-F24 : image MFM des domaines en rubans faibles (à rémanence) (a) et courbe d'aimantation partielle (MOKE) (b), pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0{,}063\ T$.

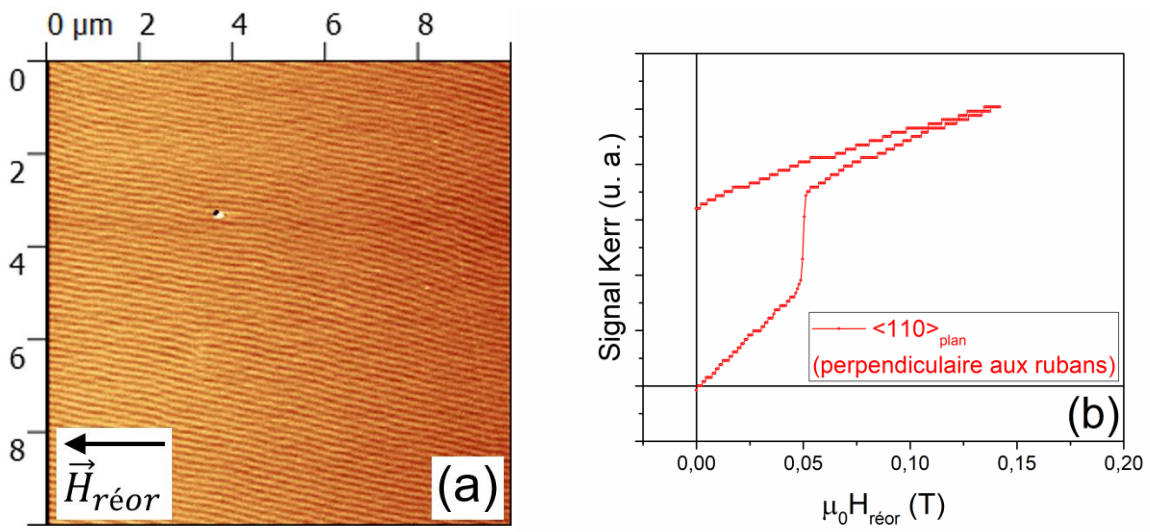


Figure C4-F25 : image MFM des domaines en rubans faibles (à rémanence) (a) et courbe d'aimantation partielle (MOKE) (b), pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0{,}142\ T$.

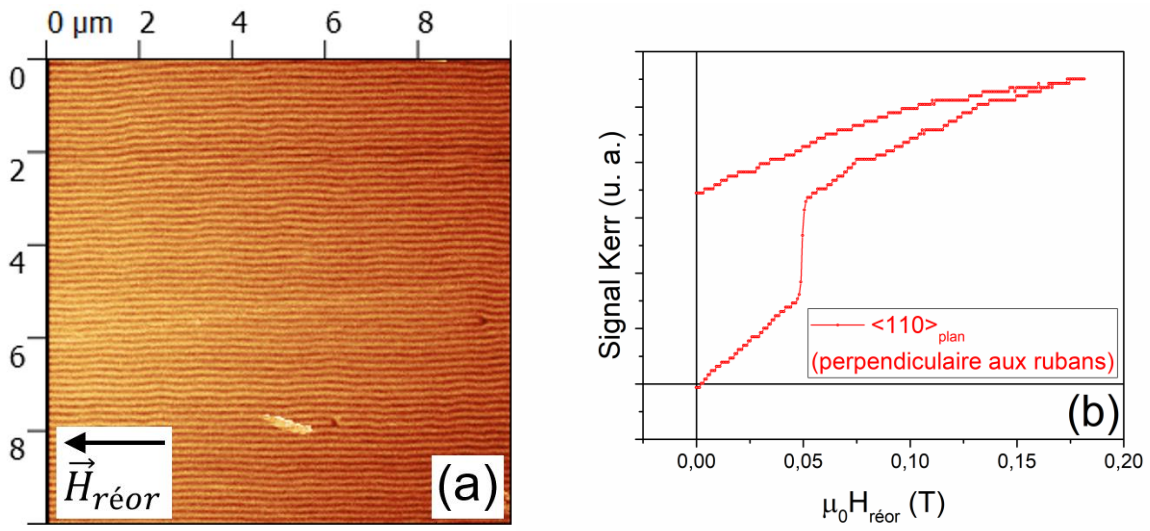


Figure C4-F26 : image MFM des domaines en rubans faibles (à rémanence) (a) et courbe d'aimantation partielle (MOKE) (b), pour $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0{,}182\ T$.

4.2.2.3. Effets de divers paramètres sur la réorientation

Dans ce troisième point, les effets de divers paramètres expérimentaux sur la réorientation des domaines en rubans faibles ont été investigués. Une partie des résultats a été obtenue en configuration perpendiculaire. En l'occurrence, on s'est intéressé aux effets de la température de mesure et des conditions d'élaboration des couches minces. L'autre partie des résultats porte sur l'effet de l'angle entre

les champs d'initialisation et de réorientation, pour un même échantillon et à température constante. Des mesures de VSM, semblables à celles présentées dans le premier point de cette étude, ont été réalisées. Les résultats reposent sur l'analyse des variations de M_{ON}/M_s et M_{OFF}/M_s en fonction de $\mu_0 H_{réor}^{max}$, reflétant l'état de la réorientation des rubans.

4.2.2.3.1. Effet de la température

Les mesures magnétométriques ont été effectuées à 10 K et 300 K, sur un échantillon implanté avec 5,3x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV (série 32M0154), en configuration perpendiculaire (figure C4-F27). Les variations de M_{ON}/M_s et M_{OFF}/M_s en fonction de $\mu_0 H_{réor}^{max}$ sont quasiment semblables à 10 K et à 300 K. La température n'impacte donc pas la réorientation des domaines en rubans faibles. À noter la variation anomale de M_{OFF}/M_s qui passe par un maximum lorsque $\mu_0 H_{réor}^{max} \approx 0{,}3\ T$. Une telle observation a aussi été faite avec un autre échantillon, implanté avec 3,5x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV (série 32M0154). Néanmoins, nous n'avons actuellement aucune explication pour cette observation.

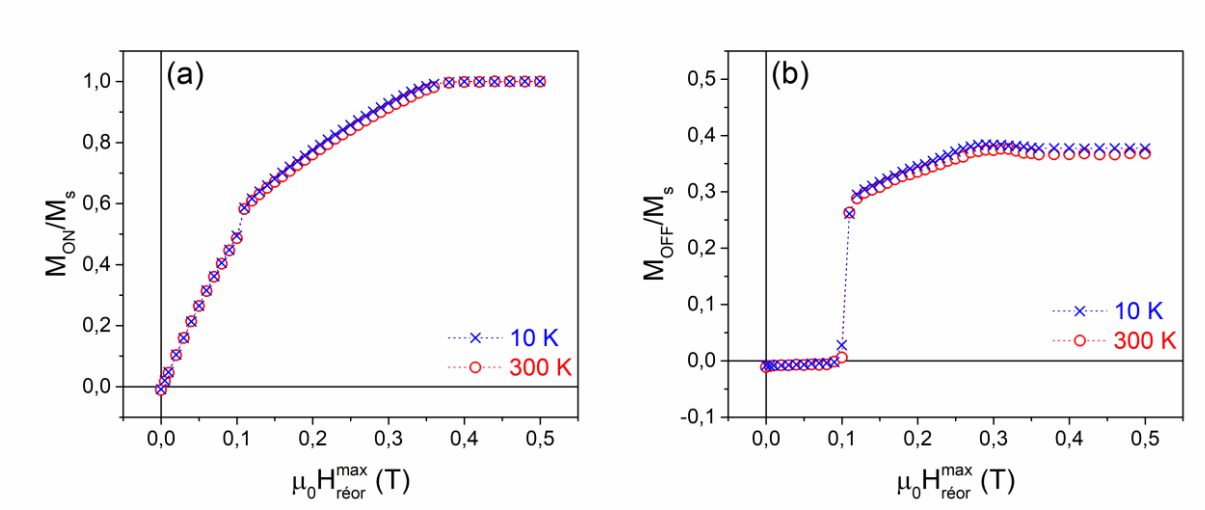


Figure C4-F27 : variations de M_{ON}/M_s (a) et de M_{OFF}/M_s (b) en fonction de $\mu_0 H_{réor}^{max}$, à différentes températures. Les mesures (VSM) ont été effectuées avec un échantillon implanté avec 5,3x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV (série 32M0154).

4.2.2.3.2. Effet des conditions d'élaboration des échantillons

Les mesures magnétométriques ont été effectuées à 300 K avec plusieurs échantillons dont les conditions d'élaboration diffèrent, en configuration perpendiculaire (figure C4-F28). L'analogie entre les variations de M_{ON}/M_s et

M_{OFF}/M_s en fonction de $\mu_0 H_{réor}^{max}$, pour tous ces échantillons, indique que les mécanismes de la réorientation de leurs domaines en rubans faibles sont similaires. Cependant, on remarque que la valeur de $\mu_0 H_{réor}^{max}$, pour laquelle la transformation de la configuration magnétique induite par le champ de réorientation n'est plus réversible, varie selon les conditions d'élaboration des échantillons. À noter que cette valeur est celle du champ seuil de réorientation des rubans.

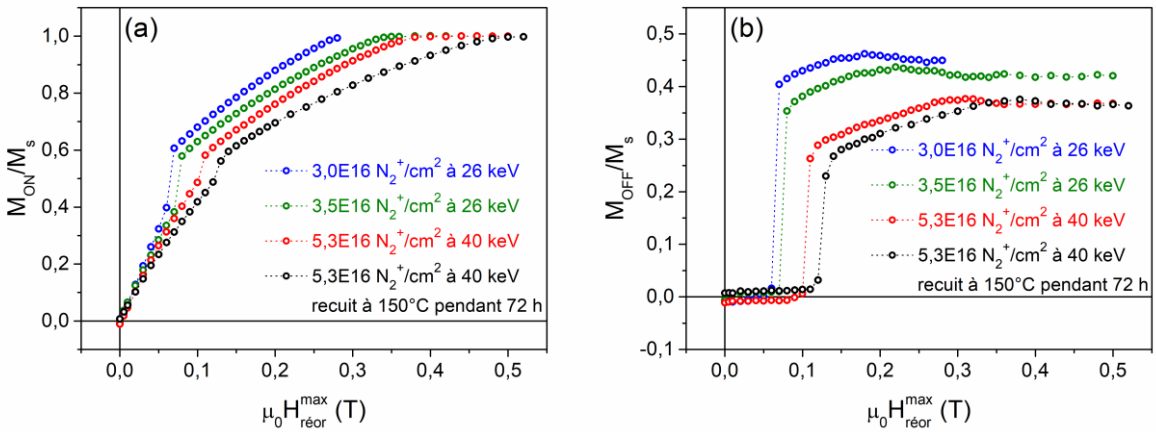


Figure C4-F28 : variations de M_{ON}/M_s (a) et de M_{OFF}/M_s (b) en fonction de $\mu_0 H_{réor}^{max}$, pour des échantillons dont les conditions d'élaboration diffèrent (série 32M0154). Les mesures (VSM) ont été effectuées à 300 K.

Les échantillons considérés ont des caractéristiques magnétiques différentes. En particulier, leurs valeurs de champ à saturation et d'aimantation réduite à rémanence (mesurées dans le plan des couches minces) ne sont pas les mêmes. On constate que $\mu_0 H_{réor}^{seuil}$ croît lorsque $\mu_0 H_s$ augmente et décroît lorsque M_r/M_s augmente (figure C4-F29). À partir de ces résultats, nous émettons l'hypothèse que le champ seuil de réorientation dépend de la constante de PMA des couches minces, bien que les incertitudes de mesure ne nous permettent pas de le confirmer expérimentalement (figure C4-F30).

À noter qu'une étude, réalisée par J. Wei *et al*, montre que l'épaisseur des couches minces impacte aussi la réorientation des domaines en rubans faibles, engendrée par l'application d'un champ magnétique perpendiculairement à l'axe des rubans [Wei, 2015]. On peut notamment déduire de leurs mesures que l'intensité du champ magnétique nécessaire pour réorienter les domaines en rubans croît avec l'épaisseur de leurs couches minces. De plus, lorsque l'épaisseur des couches minces croît, on remarque que le champ à saturation augmente et

que l'aimantation réduite à rémanence diminue (mesures effectuées dans le plan des couches minces).

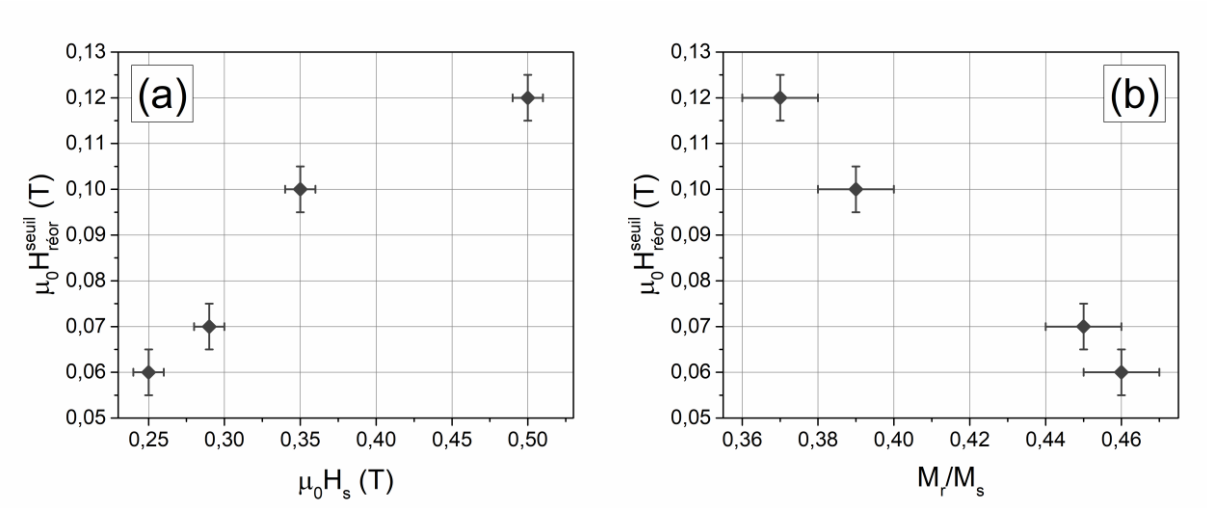


Figure C4-F29 : $\mu_0 H_{réor}^{seuil}$ en fonction de $\mu_0 H_s$ (a) et de M_r/M_s (b) (selon <110>$_{plan}$), pour des échantillons dont les conditions d'élaboration diffèrent (série 32M0154). Les mesures (VSM) ont été effectuées à 300 K.

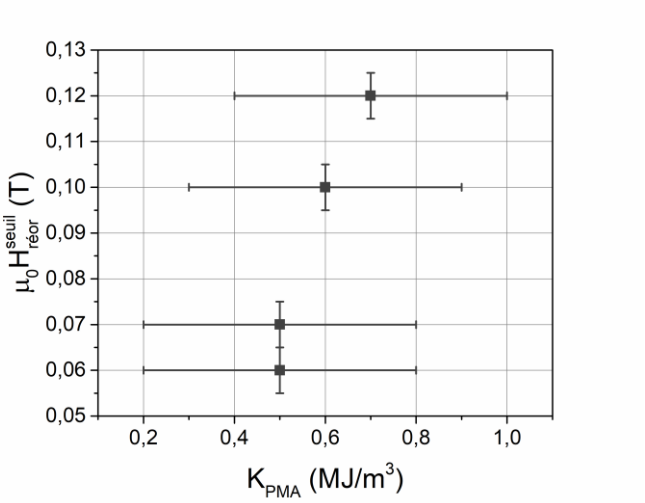


Figure C4-F30 : $\mu_0 H_{réor}^{seuil}$ en fonction de K_{PMA}, pour des échantillons dont les conditions d'élaboration diffèrent (série 32M0154). Les mesures (VSM) ont été effectuées à 300 K.

4.2.2.3.3. Effet de l'angle entre les champs d'initialisation et de réorientation

Les mesures magnétométriques ont été réalisées à 300 K en faisant varier l'angle entre les champs d'initialisation et de réorientation, avec un échantillon implanté avec 5,3x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV (série 32M0154). On considère que l'angle vaut 0° et 180 ° lorsque les champs d'initialisation et de réorientation sont parallèles et antiparallèles, respectivement. Pour tous les angles testés (figures

C4-F31 – C4-F32), lorsque $\mu_0 H_{réor}^{max} = 0$, on constate que les valeurs de M_{ON}/M_s et M_{OFF}/M_s (confondues) sont approximativement égales au produit du cosinus des angles par l'aimantation réduite à rémanence (mesurée après qu'un champ magnétique saturant ait été appliqué) (tableau C4-T1). Cela confirme à nouveau que la composante de l'aimantation parallèle au plan des couches minces est alignée avec la direction du champ d'initialisation. De plus, pour l'ensemble de ces mesures, la valeur de l'intensité maximale du champ de réorientation, correspondant à celle du champ seuil ($\mu_0 H_{seuil} \approx 0{,}1\,T$) mis en évidence pour un angle de 90° (configuration perpendiculaire), est une valeur spéciale pour laquelle on observe un changement dans les variations de M_{ON}/M_s ou M_{OFF}/M_s en fonction de $\mu_0 H_{réor}^{max}$. Pour des angles compris entre 45° et 90°, la transformation de la configuration magnétique induite par le champ de réorientation reste réversible tant que $\mu_0 H_{réor}^{max} \lesssim 0{,}1\,T$ (figure C4-F31 (b)). En revanche, pour un angle valant 135°, cette transformation devient irréversible dès que $\mu_0 H_{réor}^{max} \gtrsim 0{,}05\,T$ (figure C4-F32 (b)). À noter que le changement de signe de M_{ON}/M_s et M_{OFF}/M_s révèle un retournement de la composante de l'aimantation parallèle à l'axe des rubans. Ainsi, une transition dans le processus de réorientation des domaines en rubans est constamment présente pour $\mu_0 H_{réor}^{max} \approx 0{,}1\,T$ (dans le cas de cet échantillon), bien que ce processus puisse être différent selon l'angle entre les champs d'initialisation et de réorientation.

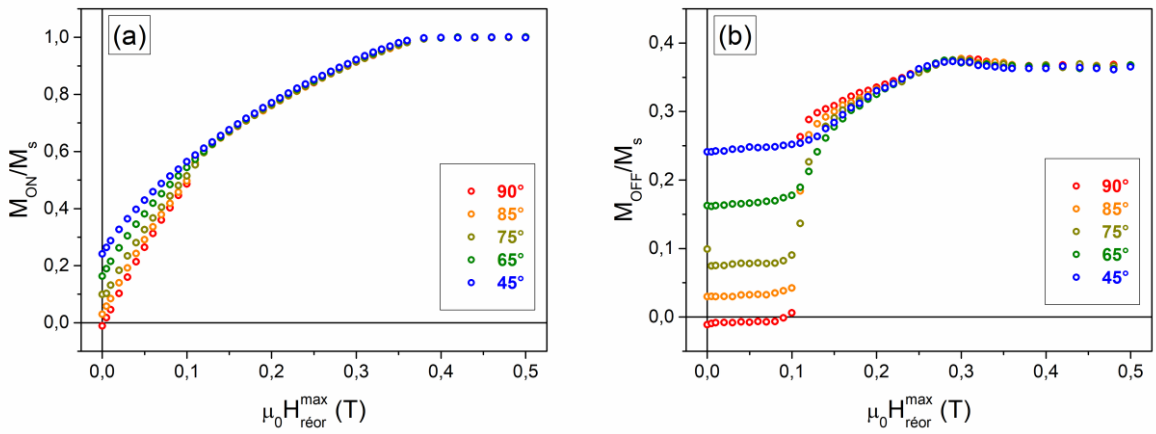


Figure C4-F31 : variations de M_{ON}/M_s (a) et de M_{OFF}/M_s (b) en fonction de $\mu_0 H_{réor}^{max}$, pour des angles (entre les champs d'initialisation et de réorientation) compris entre 90° et 45°. Les mesures (VSM) ont été effectuées à 300 K, avec un échantillon implanté avec $5{,}3 \times 10^{16}$ N_2^+/cm^2 à 40 keV (série 32M0154).

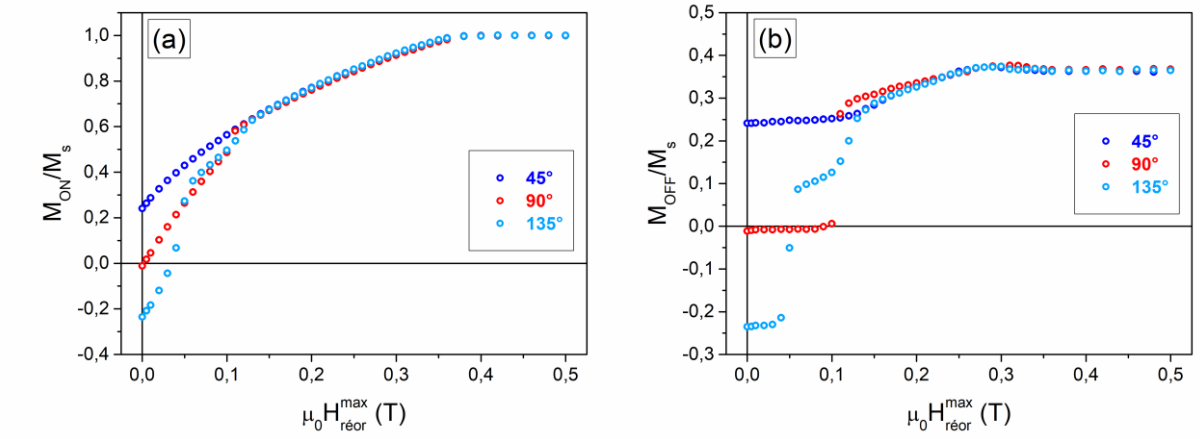


Figure C4-F32 : variations de M_{ON}/M_s (a) et de M_{OFF}/M_s (b) en fonction de $\mu_0 H^{max}_{réor}$, pour des angles (entre les champs d'initialisation et de réorientation) valant 45°, 90° et 135°. Les mesures (VSM) ont été effectuées à 300 K, avec un échantillon implanté avec 5,3x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV (série 32M0154).

Ψ (°)	45	65	75	85	90	135
$(M_r/M_s)\cos\psi$	0,26	0,16	0,10	0,03	0	-0,26
M_{ON}/M_s ou M_{OFF}/M_s $(\mu_0 H^{max}_{réor} = 0\,T)$	0,24	0,16	0,10	0,03	-0,01	-0,23

Tableau C4-T1 : valeurs calculées de $(M_r/M_s)\cos\psi$ (avec $(M_r/M_s) = 0{,}37$) et valeurs expérimentales de M_{ON}/M_s ou M_{OFF}/M_s à $\mu_0 H^{max}_{réor} = 0\,T$, en fonction de ψ (angle entre les champs d'initialisation et de réorientation).

4.2.3. Mobilité des dislocations magnétiques

La mobilité des dislocations magnétiques, présentes au sein des domaines en rubans faibles de nos couches minces en Fe-N, a été étudiée. J'ai réalisé des mesures de MFM (à rémanence) montrant que ces dislocations peuvent se déplacer rectilignement (le long des rubans), sous l'effet d'un champ magnétique parallèle à l'axe des rubans. Plus précisément, les deux principaux types de dislocations observés, dont les signes et les polarités diffèrent, ont des sens de déplacement opposés. De plus, l'inversion du sens du champ magnétique (en prenant soin de ne pas retourner l'aimantation de la couche mince) engendre l'inversion du sens de déplacement des deux types de dislocations. La mise en mouvement de dislocations le long de domaines en rubans avait déjà été observée dans des

couches minces en grenat, mais en appliquant le champ perpendiculairement au plan des couches [Dikshtein, 1990]. Cette étude expérimentale fait partie d'un travail plus complet, conduit par S. Fin et ayant fait l'objet d'une publication [Fin, 2018]. Un modèle basé sur l'équation de Thiele [Malozemoff, 1979], [Thiele, 1973], [Thiele, 1974], développé par M. G. Pini, est utilisé pour expliquer nos observations. Les résultats présentés sont issus de mesures réalisées par moi-même, avec un échantillon implanté avec 3,0x10^{16} N_2^+/cm^2 à 26 keV (série 32M0154). À noter que j'ai aussi présenté oralement les résultats de cette étude lors d'un colloque (JEMS 2018).

4.2.3.1. Observations expérimentales

On s'intéresse à deux zones particulières de la surface de l'échantillon, où l'on va suivre les déplacements des deux principaux types de dislocations magnétiques observées (figure C4-F33). On considère que le champ magnétique est appliqué selon l'axe x, son intensité étant alors nommé H_x. Les dislocations magnétiques suivies sont marquées par des cercles de couleur jaune ou verte, en fonction du type de dislocations. Le sens de déplacement de chaque dislocation est indiqué par une flèche, dont la couleur est la même que celle du cercle marquant la dislocation concernée. Par ailleurs, des reliefs ayant une extension spatiale réduite, marqués par des croix de couleur rouge, servent de repères pour mettre en évidence les mouvements des dislocations. Il s'agit de fines particules matérielles ayant adhéré à la surface de la couche mince, dont la position reste fixe d'une image à l'autre.

En zone 1, après avoir appliqué un champ magnétique saturant positif ($\mu_0 H_x = +0{,}5\,T$), on observe à rémanence deux types de dislocations magnétiques dont les orientations relatives (signes) et les contrastes (polarités) ne sont pas les mêmes. Puis, après avoir appliqué un champ magnétique négatif ($\mu_0 H_x = -0{,}015\,T$), moins intense que le champ coercitif de l'échantillon (afin de ne pas renverser l'aimantation de l'échantillon), on observe que les dislocations suivies se sont déplacées parallèlement aux rubans magnétiques (rectilignes). En outre, les déplacements des deux types de dislocations magnétiques se sont produits en sens contraires. Parmi les dislocations suivies, celles ayant un contraste clair ont bougé vers le coin supérieur droit de l'image, alors que celle ayant un contraste foncé ont bougé vers le coin inférieur gauche de l'image.

En zone 2, l'expérience est poursuivie en repartant de la situation où un champ magnétique négatif a été appliqué ($\mu_0 H_x = -0{,}015\,T$). On observe à rémanence deux types de dislocations magnétiques dont les orientations relatives (signes) et les contrastes (polarités) diffèrent. Ensuite, après avoir appliqué un champ magnétique positif ($\mu_0 H_x = +0{,}18\,T$), on observe que les dislocations suivies se sont déplacées parallèlement aux rubans magnétiques (rectilignes), comme précédemment. En outre, les déplacements des deux types de dislocations magnétiques se sont aussi produits en sens contraires. Cependant, cette fois-ci, le sens du déplacement de chaque type de dislocations est inversé. Parmi les dislocations suivies, celle ayant un contraste clair ont bougé vers le coin inférieur gauche de l'image, alors que celle ayant un contraste foncé ont bougé vers le coin supérieur droit de l'image.

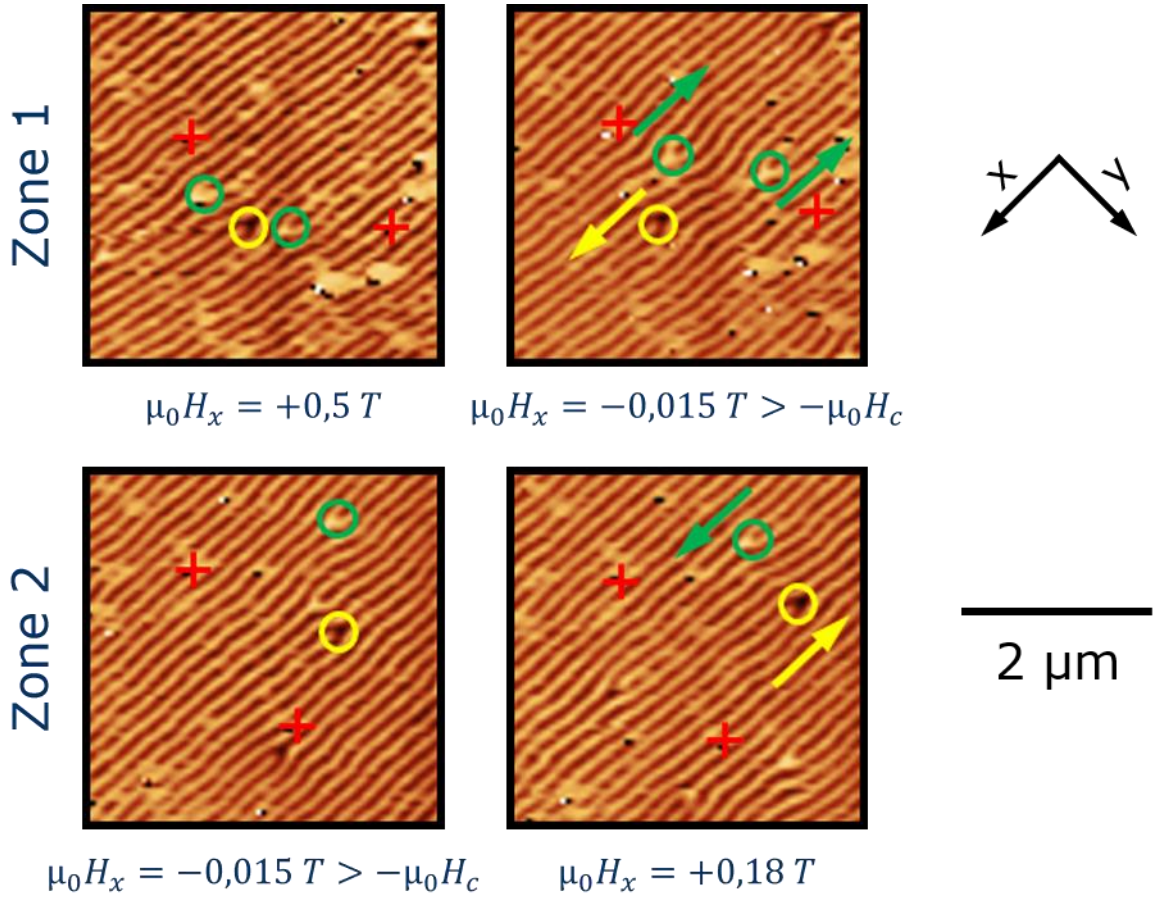


Figure C4-F33 : images (MFM) à rémanence montrant les déplacements de dislocations ayant des orientations relatives (signes) et des contrastes (polarités) différentes, par l'application d'un champ magnétique le long de l'axe des domaines en rubans faibles.

Par ailleurs, on remarque que l'importance du déplacement des dislocations varie pour une même intensité de champ magnétique. De plus, après l'application du champ magnétique, certaines dislocations apparaissent sur les images alors que d'autres disparaissent. On suppose alors que les déplacements des dislocations peuvent les amener à l'intérieur ou à l'extérieur du champ des images. Enfin, certaines dislocations sont immobiles. Cette absence d'uniformité dans le déplacement des dislocations magnétiques peut être due à la présence de défauts structuraux (répartis aléatoirement dans l'échantillon) représentant des sites de piégeage. La capacité d'un site de piégeage à arrêter une dislocation mise en mouvement par un champ magnétique, et l'intensité du champ magnétique nécessaire pour libérer une dislocation d'un site de piégeage, sont présumés aléatoires.

4.2.3.2. Explication du phénomène

Selon l'équation de Thiele (dynamique sans déformation, en régime stationnaire [Thiele, 1973], [Thiele, 1974]), la force totale qui s'exerce sur une dislocation magnétique en présence d'un champ magnétique correspond à la somme de trois forces : la force externe (générant un mouvement parallèle à la direction du champ magnétique), la force gyroscopique (produisant un mouvement perpendiculaire à la direction du champ magnétique), et la force de dissipation (entravant le mouvement parallèle à la direction du champ magnétique).

En accord avec les résultats expérimentaux d'une part, et les résultats de simulations micromagnétiques (réalisées avec le logiciel MuMax3 [Vansteenkiste, 2014]) d'autre part, le calcul analytique de ces trois forces (effectué par M. G. Pini) montre que l'application d'un champ magnétique, selon l'axe des domaines en rubans faibles, génère un mouvement rectiligne des dislocations. Plus précisément, le sens du déplacement d'une dislocation dépend de son signe et du sens du champ magnétique (parallèle ou antiparallèle à l'aimantation rémanente de la couche mince). Selon ce modèle, la polarité des dislocations n'affecte pas le sens de leur déplacement.

Cela peut être compris à partir de considérations géométriques. Le mouvement rectiligne des dislocations provient de leur inclusion dans une structure en rubans périodique, annulant la force gyromagnétique (les forces externes et de dissipation étant non nulles). Quant au sens de déplacement, il est

lié au sens de la force externe, qui dépend de la configuration locale de la composante de l'aimantation parallèle au plan de la couche mince, au niveau des dislocations. On peut alors distinguer deux classes de dislocations (caractérisées par des signes différents), dites « tête-à-tête » ou « queue-à-queue », selon que cette composante de l'aimantation converge ou diverge, respectivement, en un point de Bloch situé au vertex des dislocations.

Conclusion

En conclusion, dans ce quatrième chapitre, nos résultats portant sur l'investigation des propriétés magnétiques de nos couches minces en Fe-N ont été présentés et discutés.

La première partie de ce chapitre, correspondant au premier grand axe de recherche de cette thèse, portait sur la caractérisation magnétique des couches minces en Fe-N, notamment celles contenant α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, afin d'évaluer l'aimantation à saturation et la constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre (uniaxiale) de ces phases.

Pour les couches minces contenant majoritairement la phase α'-Fe_8N_{1-x} (la phase α*-FeN_x étant parfois présente conjointement), la présence d'une PMA a été révélée par plusieurs techniques, et on a trouvé : $K_{PMA} \sim (3-7) \times 10^5\ J/m^3$. De plus, une hausse (probable) de la constante de PMA a été constatée lorsque le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} croît. Cette hausse est étayée par une augmentation du champ à saturation et une diminution de l'aimantation réduite à rémanence (dans le plan des couches minces). D'ailleurs, pour ces couches minces, on a mesuré : $M_s \sim (1{,}6-1{,}8) \times 10^6\ A/m$. Pour la couche mince contenant la phase α''-$Fe_{16}N_2$ (la présence de la phase γ'-Fe_4N (certaine) et la présence de la phase α'-Fe_8N_{1-x} (probable) ayant aussi été remarquées), on a mesuré : $K_{PMA} \sim 5 \times 10^5\ J/m^3$ et $M_s \sim 1{,}5 \times 10^6\ A/m$.

Or, compte tenu de l'incertitude sur l'épaisseur des couches minces, du manque d'informations quantitatives quant à la composition de ces couches minces, et de la présence éventuelle d'une contribution à la PMA d'origine magnéto-élastique (liée aux défauts structuraux engendrés par l'implantation ionique), l'évaluation de l'aimantation à saturation et de la principale constante d'anisotropie des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ a été compromise. En effet, nous

avons seulement pu présumer que, pour les couches minces contenant majoritairement la phase α'-Fe_8N_{1-x}, on a : $M_s \sim M_s^{\alpha'}$ et $K_{PMA} \sim K_1^{t(z)\,\alpha'}$ (valeurs normales). Quant aux propriétés magnétiques de la phase α''-$Fe_{16}N_2$, les résultats ne sont pas concluants. Ainsi, nous ne pouvons pas confirmer ou démentir la supériorité de l'aimantation à saturation et de la principale constante d'anisotropie uniaxiale de la phase α''-$Fe_{16}N_2$, par rapport à celles de α'-Fe_8N_{1-x}.

La seconde partie de ce chapitre, correspondant au second grand axe de recherche de cette thèse, portait sur l'étude de phénomènes magnétiques spécifiques aux couches minces, présentant des domaines en rubans faibles. Une telle configuration magnétique a été mise en évidence dans certaines couches minces en Fe-N ($Q_{PMA} \sim 0{,}3$), dont la PMA provient principalement de l'anisotropie uniaxiale (d'origine magnétocristalline) de la phase α'-Fe_8N_{1-x}. Les domaines en rubans y sont particulièrement rectilignes, et leur période est comprise entre environ 110 et 140 nm. De plus, cette structure magnétique contient des défauts, ayant la forme de dislocations de type coin. Dans cette étude, on s'est intéressé à deux phénomènes induits par l'application d'un champ magnétique (parallèle au plan des couches minces) : la réorientation des domaines en rubans faibles et la mobilité des dislocations magnétiques.

Dans un premier temps, lorsqu'un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe de ces domaines en rubans, nous avons observé leur réorientation. Plus précisément, l'état de la réorientation des domaines en rubans (observé à rémanence) dépend de l'intensité du champ appliqué. Pour une intensité de champ magnétique croissante, la réorientation ne débute que lorsque l'intensité du champ atteint une valeur seuil (champ seuil de réorientation), et se produit via deux mécanismes successifs. D'abord, sur une plage restreinte d'intensité de champ, les domaines en rubans tournent d'un angle important via des étapes où leur rectitude n'est pas préservée. Puis, sur une large plage d'intensité de champ, les domaines en rubans finissent leur réorientation via des étapes où leur rectitude (après avoir été retrouvée) est préservée. La réorientation des domaines en rubans est considérée complète quand ceux-ci sont alignés avec la direction du champ magnétique appliqué. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une réversibilité totale de la transformation de la configuration magnétique induite par le champ magnétique, en mesurant les variations de la composante de l'aimantation perpendiculaire à l'axe des domaines en rubans (et

parallèle au plan des couches minces), sous champ et à rémanence. Du reste, nous avons constaté que le champ seuil de réorientation varie selon les conditions d'élaboration des couches minces en Fe-N. Lorsque le champ à saturation augmente et l'aimantation réduite à rémanence diminue (dans le plan des couches minces), le champ seuil croît. Celui-ci dépend probablement de la constante de PMA des couches minces.

Dans un second temps, lorsqu'un champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe des domaines en rubans, nous avons observé la mise en mouvement rectiligne de dislocations magnétiques. Plus précisément, nous avons suivi les déplacements de dislocations, ayant à la fois des signes et des polarités opposés. Les sens de déplacement de ces deux genres de dislocations sont contraires, et s'inversent quand le sens du champ magnétique est inverti. Ces observations sont corroborées par les résultats de calculs analytiques se basant sur l'équation de Thiele, compte tenu des probables configurations de l'aimantation au niveau des dislocations. Selon ce modèle, le mouvement des dislocations est rectiligne en raison de la nullité de leur gyrovecteur. De surcroît, le sens de ce mouvement dépend du sens du champ magnétique et du signe des dislocations, mais il ne dépend pas de leur polarité. En effet, seule la configuration de la composante parallèle au plan des couches minces de l'aimantation, au cœur des dislocations, conduit à la création d'une force, par son interaction avec le champ magnétique. À noter que les dislocations en mouvements peuvent être stoppées par des sites de piégeage, puis en être libérées. La capacité de piégeage de ces sites et de dépiégeage du champ magnétique sont présumément aléatoires.

Conclusion générale

Bilan des recherches

Pour cette thèse de doctorat, je me suis intéressé aux propriétés magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. Il s'agit de composés interstitiels ferromagnétiques riches en fer, présentant une anisotropie magnétocristalline de type uniaxial et une aimantation à saturation probablement égale ou supérieure à celle du fer α. En particulier, la phase α''-$Fe_{16}N_2$, caractérisée par l'arrangement ordonné de ses atomes d'azote, a été au cœur d'un long et vif débat au sujet de la valeur de son aimantation à saturation, s'achevant sans consensus.

Mes recherches ont alors été entreprises dans le but de clarifier cette situation en évaluant la principale constante d'anisotropie uniaxiale et l'aimantation à saturation des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. Pour cela, une part de mon travail a d'abord été dédiée à la formation de ces phases métastables. Le procédé d'élaboration des échantillons a consisté en : l'épitaxie de couches minces de fer α (ayant une épaisseur de 80 – 100 nm) sur ZnSe/GaAs (001) par MBE, l'implantation d'ions N_2^+ dans ces couches minces de fer α, et le traitement thermique (chauffage) de certaines couches minces implantées. La structure cristalline des échantillons a été systématiquement investiguée par XRD, permettant ainsi d'identifier les phases formées. Puis, les couches minces contenant les phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$ ont été caractérisées magnétiquement, essentiellement par VSM.

Afin d'optimiser les conditions expérimentales pour l'obtention des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, plusieurs paramètres d'implantation ionique (énergie des ions, fluence, température de la cible) et de traitement thermique (température, durée) ont été variés. Parmi les échantillons étudiés, ceux contenant majoritairement la phase α'-Fe_8N_{1-x} (la présence de la phase α*-FeN_x étant parfois observée), ont été implantés à température ambiante (35 °C maximum) avec des ions N_2^+ à 26 keV et 40 keV. La phase α'-Fe_8N_{1-x} formée possède les mêmes relations épitaxiales avec ZnSe/GaAs (001) que le fer α des cibles. L'axe c de sa structure cristalline tétragonale est perpendiculaire au plan des couches minces. De plus, le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} croît avec la fluence (de l'ordre de 10^{16} N_2^+/cm^2), jusqu'à atteindre la valeur attendue de celui de la phase α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0), saturée en azote. Par ailleurs, le seul échantillon contenant la phase α''-$Fe_{16}N_2$, a aussi été implanté à température ambiante (35 °C maximum),

avec 6,6x10^{16} N_2^+/cm^2 à 40 keV. Dans cet échantillon, la présence des phases γ'-Fe_4N (certaine) et α'-Fe_8N_{1-x} (probable) a été remarquée. Quant aux traitements thermiques à 150 °C et 250 °C pendant 3 h et 72 h, effectués sur certains de ces échantillons, ils n'ont pas permis d'obtenir la phase α''-$Fe_{16}N_2$ à partir de la phase α'-Fe_8N_{1-x}, préalablement formée par implantation ionique. Néanmoins, ils ont engendré l'accroissement du paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x}, lorsque celui n'avait pas encore atteint sa valeur maximale. En l'occurrence, le traitement à 250 °C induit la formation de fer α aux dépens de la phase α'-Fe_8N_{1-x}, qui tend à disparaitre.

La présence d'une PMA a été mise en évidence dans les couches minces implantées à température ambiante (35 °C maximum), contenant les phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$, avec : $K_{PMA} \sim 10^5\ J/m^3$. De plus, lorsque le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x} croît, une augmentation (probable) de la constante de PMA a été observée. La principale origine de cette PMA est vraisemblablement l'anisotropie uniaxiale (magnétocristalline) des phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$. Néanmoins, l'existence d'une contribution secondaire (magnéto-élastique) à la PMA de ces couches minces, générée par des contraintes liées à l'implantation ionique, ne peut pas être écartée. À noter que les anisotropies magnétiques de certaines de ces couches minces ont aussi été étudiées par FMR [Amarouche, 2017]. Par ailleurs, l'aimantation à saturation des échantillons contenant la phase α'-Fe_8N_{1-x} est approximativement égale à celle du fer α. Quant à l'aimantation à saturation de l'échantillon contenant la phase α''-$Fe_{16}N_2$, elle est probablement inférieure à celle du fer α, en raison de la présence simultanée de la phase γ'-Fe_4N. En raison de diverses difficultés expérimentales, l'évaluation précise de l'aimantation à saturation et de la principale constante d'anisotropie des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ a été compromise. En particulier, ces résultats ne permettent pas de confirmer ou de démentir l'existence d'une aimantation à saturation géante pour la phase α''-$Fe_{16}N_2$.

Cependant, des mesures de MFM ont révélé la présence de domaines en rubans faibles dans certaines couches minces en Fe-N, du fait de leur PMA. Ces domaines en rubans ont une période comprise entre 110 et 140 nm, et sont particulièrement rectilignes. De plus, leur structure contient des défauts, ayant la forme de dislocations de type coin. À cette occasion, j'ai entrepris des recherches sur cette configuration magnétique, spécifique aux couches minces. En particulier,

je me suis intéressé à deux phénomènes induits par l'application d'un champ magnétique (parallèle au plan des couches minces) : la réorientation des domaines en rubans faibles et la mobilité des dislocations magnétiques.

D'une part, lorsqu'un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe des domaines en rubans, leur réorientation est initiée lorsque l'intensité du champ devient supérieure à une valeur seuil. Cette réorientation est considérée complète lorsque l'axe des domaines en rubans (à rémanence) est aligné avec la direction du champ magnétique ayant été appliqué. Tant que l'intensité du champ magnétique est inférieure à cette valeur seuil, la transformation de la configuration magnétique engendrée par ce champ est totalement réversible, dans le cas de ces couches minces en Fe-N [Garnier, 2016]. Grâce à une étude précise, nous avons observé que la réorientation des domaines en rubans faibles s'opère à travers deux mécanismes successifs, dont le premier a été mis en évidence au cours de ma thèse. Sur une plage très restreinte d'intensité de champ, les domaines en rubans tournent via des étapes où leur rectitude n'est pas préservée. Par ailleurs, selon les conditions d'élaboration des échantillons, une variation du champ seuil de réorientation a été remarquée. Ce champ seuil est probablement lié à la constante de PMA des couches minces.

D'autre part, lorsqu'un champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe des domaines en rubans, les dislocations magnétiques peuvent se déplacer rectilignement. Ce phénomène original a été observé avec des dislocations ayant des signes et des polarités opposées. Ces deux genres de dislocations se déplacent dans des sens contraires, qui s'inversent lorsque le sens du champ magnétique est inverti. Des calculs analytiques basés sur l'équation de Thiele étayent ces observations, et expliquent le mouvement rectiligne de ce type de défauts magnétiques par la nullité de son gyrovecteur [Fin, 2018].

Enfin, mes recherches sur le système Fe-N ont contribué à la réalisation d'une étude sur les différents modes de propagation d'ondes de spin qui existent au sein de la structure des domaines en rubans faibles [Camara, 2017]. Cette étude montre notamment que deux familles de modes peuvent être sélectivement détectées en fonction de la technique (FMR ou diffusion Brillouin), ou de la configuration des mesures.

Perspectives

En premier lieu, pour réaliser une caractérisation magnétique plus fine des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, il est fondamental d'acquérir une meilleure maîtrise de leur formation. D'après nos connaissances, l'élaboration de couches minces reste un bon choix pour maximiser la quantité de ces phases dans les échantillons. Néanmoins, l'utilisation de techniques de dépôt en phase vapeur comme la MBE (avec une source d'azote) est peut-être préférable à l'implantation ionique. En effet, une concentration en azote constante selon l'épaisseur des couches minces est difficilement atteignable par implantation ionique. De plus, cette technique peut engendrer des défauts structuraux dont l'influence sur les propriétés magnétiques des échantillons est difficilement quantifiable, de manière précise. L'élaboration par MBE de couches minces contenant les phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$ sur ZnSe/GaAs (001) pourrait être envisagée. Par ailleurs, il est nécessaire de pouvoir déterminer précisément les fractions volumiques de ces phases et l'épaisseur des couches minces. Pour cela, la comparaison de résultats obtenus par plusieurs techniques semble indispensable. À noter qu'avant de poursuivre de telles recherches, il est important de rediscuter de leur intérêt. La résolution du problème concernant la valeur de l'aimantation à saturation de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ serait effectivement bénéfique à notre compréhension du ferromagnétisme. Néanmoins, pour des applications comme la fabrication d'aimants permanents sans terres rares, la pertinence des recherches sur la phase α''-$Fe_{16}N_2$ doit être relativisée. En considérant les valeurs les plus grandes annoncées pour l'aimantation à saturation et la principale constante d'anisotropie uniaxiale de cette phase, on constate que l'anisotropie uniaxiale n'est pas suffisamment forte pour empêcher que le matériau se désaimante tout seul, même en optimisant sa forme. De plus, il est connu que la phase α''-$Fe_{16}N_2$ se décompose à une température relativement faible, et qu'il est très difficile d'obtenir un matériau massif contenant uniquement cette phase.

En second lieu, les recherches menées au cours de cette thèse ont révélé l'intérêt des couches minces en Fe-N, pour l'étude des domaines en rubans faibles et des dislocations magnétiques. D'une part, les domaines en rubans faibles sont particulièrement rectilignes dans ces couches minces. Cela est intéressant pour toutes les recherches nécessitant un contrôle précis de l'orientation des domaines

en rubans. De plus, la structure de ces domaines en rubans faibles étant assez proche d'une structure idéalement rectiligne, il est plus simple de modéliser les phénomènes observés expérimentalement. D'autre part, la constante de PMA de ces couches minces peut être ajustée, en contrôlant notamment le paramètre de maille c de la phase α'-Fe_8N_{1-x}. Ainsi, l'effet de ce paramètre sur divers phénomènes impliquant les domaines en rubans faibles pourrait être observé. Compte tenu des résultats obtenus, quelques pistes d'approfondissement peuvent être tracées pour une poursuite des recherches. D'abord, de nouvelles observations de MFM pourraient être réalisées afin de continuer l'étude des mécanismes de réorientation des domaines en rubans faibles, notamment en faisant varier l'angle entre la direction du champ et l'axe des domaines en rubans. Ensuite, le rôle éventuel des dislocations dans ces mécanismes pourrait être investigué. Puis, des calculs pourraient être effectués pour mieux comprendre le lien entre le champ seuil de réorientation et la constante de PMA des couches minces. À noter que cette thèse est déjà à l'origine de plusieurs projets. Une étude de la mobilité des dislocations magnétiques par l'application de pulses de courant électrique a été lancée. Des mesures de réflectivité des neutrons ont été effectuées, dans le but de sonder diverses composantes de l'aimantation des domaines en rubans. Des couches minces de fer α ont été déposées sur des membranes et implantées avec de l'azote, dans le but de pouvoir étudier les domaines en rubans faibles et les dislocations magnétiques par des techniques spectroscopiques utilisant le rayonnement synchrotron.

Annexe 1

Étude complémentaire : tôle fine en Fe-N

Introduction

Cette première annexe présente les résultats d'une étude complémentaire menée sur une tôle fine en Fe-N, en lien avec notre premier axe de recherche portant sur l'étude des propriétés magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$. L'élaboration de cet échantillon massif a été réalisée au centre de recherche de l'utilisation de l'acier (OCAS) en Belgique, dans le cadre d'un projet financé par l'équipementier automobile Valeo. L'objectif de ce projet, dirigé par Jean-Marc Dubus (Valeo), est d'étudier la possibilité (à court terme) de produire industriellement un matériau contenant la phase α''-$Fe_{16}N_2$, ayant les propriétés adéquates pour la fabrication d'aimants permanents, à coûts compétitifs. En fonction des résultats, des aimants permanents en Fe-N pourraient être intégrés dans certaines machines électriques qui équipent les automobiles (idéalement, à la place des aimants permanents à base de terres rares). Plusieurs lots de travail (*work packages*), représentant des parties du projet, ont déjà été livrés par Elke Leunis (OCAS). Grâce à notre partenariat avec Valeo, nous avons suivi ce projet, et la caractérisation structurale et magnétique de deux tôles fines a été intégrée à cette thèse : l'une est en fer pur (tôle non traitée de référence) et l'autre est constituée de fer et d'azote (tôle traitée). À cette occasion, une comparaison est faite entre les résultats obtenus (en conclusion de l'annexe), après avoir suivi deux approches différentes pour l'élaboration des échantillons en Fe-N : l'une pour cette étude complémentaire (tôle fine) et l'autre pour l'étude principale (couches minces).

1.1. Élaboration de la tôle fine en Fe-N

La tôle fine constituée de fer et d'azote a été produite à partir d'une tôle fine de fer, similaire à celle de référence, dont l'épaisseur est comprise entre 20 µm et 40 µm. Tout d'abord, une tôle de fer a été azotée à 650 °C pendant 4 h, dans un mélange NH_3-H_2 gazeux. Cette technique, approchant celle de la nitruration gazeuse, permet d'insérer de l'azote par diffusion dans la couche de fer, dont la forme allotropique est ici la phase γ-Fe (en raison de la haute température). À 650 °C, la solubilité de l'azote dans le fer est maximale (10,3 % at d'azote). Ensuite, une trempe de la tôle azotée a été effectuée avec de l'azote liquide (-196 °C), afin de transformer l'austénite (γ-Fe) en martensite (α'-Fe_8N_{1-x}). Enfin, la tôle azotée et trempée a été recuite à 150 °C pendant 40 h, sous

atmosphère de N_2. Ce traitement thermique de revenu a pour objectif la formation de α''-$Fe_{16}N_2$ à partir de α'-Fe_8N_{1-x}. Le procédé de fabrication suivi est très proche de celui qui a permis la mise en évidence de l'existence de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ [Jack, 1951].

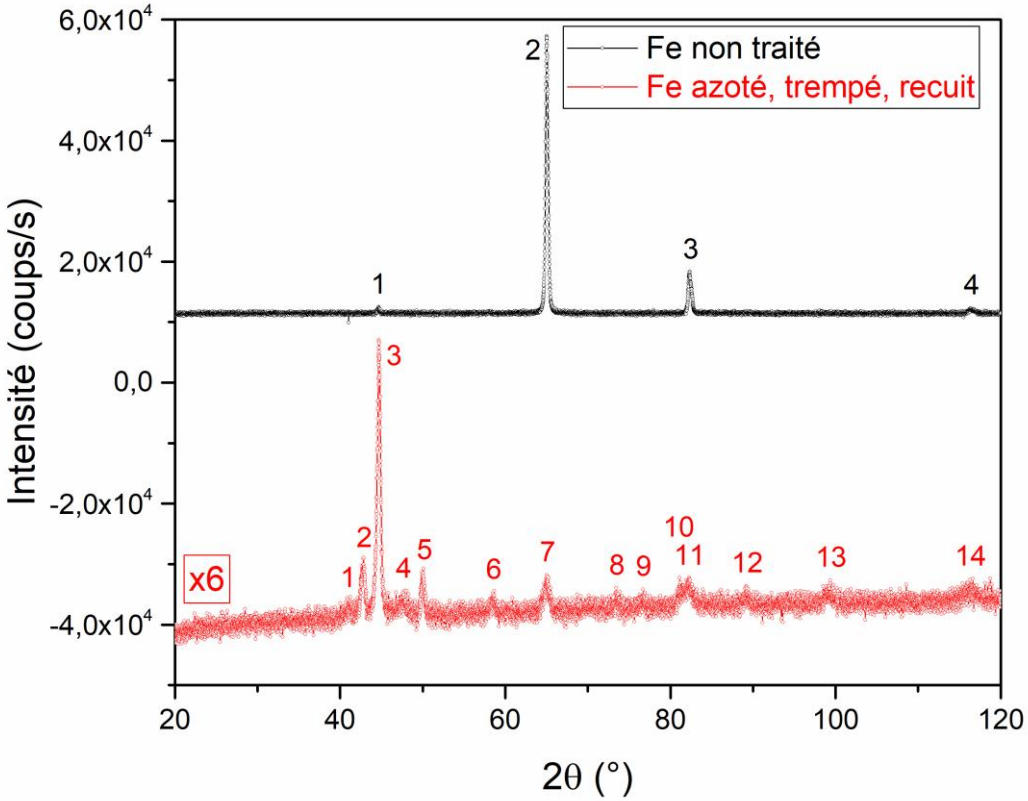
1.2. Caractérisation structurale

La structure cristallographique des tôles fines (Fe et Fe-N) a été sondée par diffractométrie de rayons X (XRD), en configuration θ-2θ. L'appareil employé est le même que celui qui a servi à la caractérisation des couches minces (cf. chapitre 2). À noter que les optiques utilisées, pour ces échantillons massifs, réduisent la précision de la monochromaticité du faisceau incident parallèle (présence du doublet $K_{\alpha1}$-$K_{\alpha2}$ du cuivre).

Pour la tôle en fer pur (non traitée), on observe quatre pics de diffraction que nous attribuons aux plans (110), (200), (211) et (310) de la phase α-Fe, dont le paramètre de maille est celui du fer massif (non contraint) (figure A1-F1). Ainsi, les cristallites ont plusieurs orientations au sein de la tôle. Néanmoins, les intensités relatives de ces pics ne sont pas celles de cristallites orientées aléatoirement (comme dans une poudre). En effet, l'intensité du pic (200) étant la plus forte, il existe une orientation cristalline majoritaire telle que des plans de la famille {200} soient parallèles à la surface de la tôle.

Pour la tôle constituée de fer et d'azote (nitrurée, trempée et recuite), on observe de nombreux pics de diffraction indiquant la présence de différentes phases du système Fe-N (pouvant avoir plusieurs orientations cristallines) (figure A1-F1). Étant donné, d'une part, la très faible visibilité de la plupart des pics de diffraction, et d'autre part, la possible superposition de pics dus à des phases différentes, il est impossible de tous les identifier avec certitude. Malgré tout, certains pics particuliers (qui correspondent à des plans cristallins appartenant à une seule phase) révèlent a priori l'existence des phases γ-Fe, α'-Fe_8N_{1-x} (x = 0) et γ'-Fe_4N dans l'échantillon. Néanmoins, la présence de α-Fe ne peut pas non plus être exclue. Concernant la phase α'-$Fe_{16}N_2$, sa présence ne peut être affirmée en l'absence de pics distinctifs. En se basant sur ces résultats et nos connaissances sur le système Fe-N, l'insertion d'azote dans le fer à haute température et la trempe ont réussi à former de la martensite (α'-Fe_8N_{1-x}). La présence d'austénite résiduelle (γ-Fe) montre que la transformation martensitique

n'a pas été totale. Le paramètre de maille trouvé à partir de la position du pic γ-Fe (200) indique que la phase γ-Fe contient environ 9 % at d'azote, en se basant sur une expression du paramètre de maille de la phase γ-Fe en fonction de sa concentration en azote [Cheng, 1990]. Quant au recuit thermique, il a permis d'obtenir la phase α'-Fe_8N_{1-x} saturée en azote (x = 0), et a pu engendrer la formation de γ'-Fe_4N.



Fe non traité	Fe azoté, trempé, recuit	
1 : α-Fe (110)	1 : γ'-Fe_4N (111)	8 : γ-Fe (220)
2 : α-Fe (200)	2 : γ-Fe (111)	9 : α'-Fe_8N_{1-x} (112)
3 : α-Fe (211)	3 : α-Fe (110) ; α'-Fe_8N_{1-x} (110)	10 : α'-Fe_8N_{1-x} (211)
4 : α-Fe (310)	4 : γ'-Fe_4N (200)	11 : α-Fe (211)
	5 : γ-Fe (200)	12 : γ'-Fe_4N (222)
	6 : α'-Fe_8N_{1-x} (002)	13 : α-Fe (220) ; α'-Fe_8N_{1-x} (220)
	7 : α-Fe (200) ; α'-Fe_8N_{1-x} (200)	14 : α-Fe (310) ; α'-Fe_8N_{1-x} (310)

Figure A1-F1 : diffractogrammes (θ-2θ) des échantillons de fer non traité et traité (azoté, trempé, recuit).

1.3. Caractérisation magnétique

Les propriétés magnétiques de la tôle fine de fer pur et de la tôle fine de fer azotée, trempée et recuite ont été étudiées avec le même magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) qui a servi à la caractérisation des couches minces (cf. chapitre 2). Un échantillon a été prélevé dans la tôle de fer non traitée, et deux échantillons ont été prélevés dans la tôle de fer traitée à des endroits différents. Les mesures ont été réalisées en appliquant le champ magnétique selon une direction aléatoire parallèle au plan des tôles. Par ailleurs, la masse de chaque échantillon a été mesurée à l'aide d'une balance de précision, permettant de déterminer l'aimantation massique à saturation des échantillons.

On observe que les courbes d'aimantation des échantillons issus de la tôle de fer traitée (« Fe-N 1 » et « Fe-N 2 ») diffèrent de celle de l'échantillon issu de la tôle de fer non traitée (« Fe ») (figure A1-F2). Les champs coercitifs et les champs à saturation des échantillons « Fe-N 1 » et « Fe-N 2 » sont supérieurs à ceux de l'échantillon « Fe ». L'insertion d'azote à haute température, la trempe et le recuit ont donc modifié les propriétés magnétiques de la tôle de fer initiale. Cela est certainement lié à la formation de diverses phases du système Fe-N, dont la présence a été montrée précédemment. Par ailleurs, les échantillons issus de la tôle de fer traitée possèdent des champs coercitifs et des champs à saturation assez proches. Néanmoins, le ratio de l'aimantation massique réduite à rémanence σ_r sur l'aimantation massique à saturation σ_s de l'échantillon « Fe-N 1 » est supérieur à celui de l'échantillon « Fe-N 2 », qui avoisine celui de l'échantillon « Fe ». D'après ces mesures, la tôle de fer traitée apparait magnétiquement inhomogène.

Concernant les aimantations massiques à saturation des échantillons σ_s, la valeur trouvée pour l'échantillon issu de la tôle non traitée est bien égale (à l'incertitude de mesure près) à celle du fer pur, reportée dans la littérature (tableau A1-T1). D'autre part, les aimantations massiques à saturation des échantillons issus de la tôle traitée sont toutes les deux inférieures à celle de l'échantillon issu de la tôle non traitée. Cela peut s'expliquer par la présence dans les échantillons de γ'-Fe_4N dont l'aimantation à saturation est inférieure à celle de α-Fe, et de γ-Fe qui est paramagnétique à température ambiante.

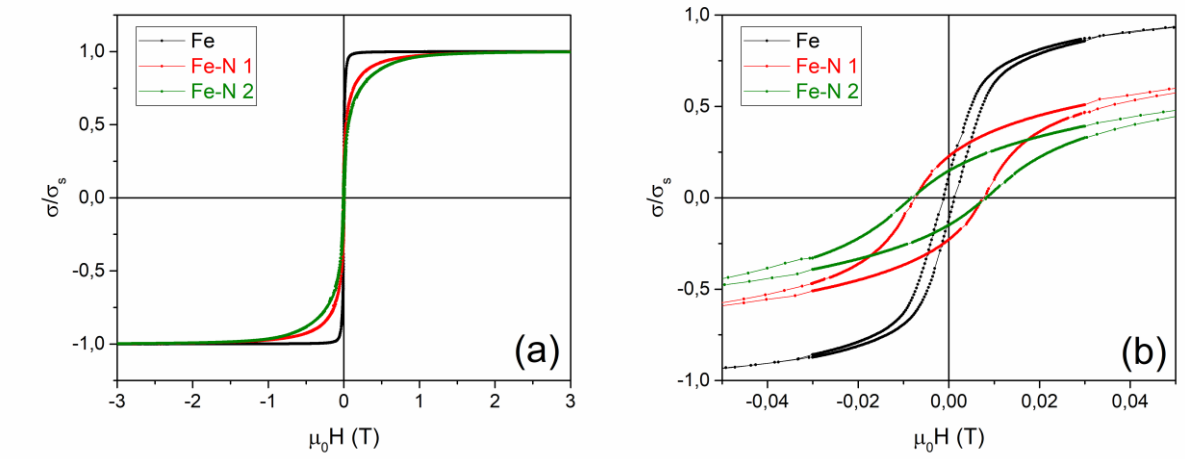


Figure A1-F2 : courbes d'aimantation (VSM) des échantillons de fer non traité et traités (azotés, trempés, recuits) : vue globale (a) et zoom au centre (b).

échantillon	$\mu_0 H_c$ (T)	$\mu_0 H_s$ (T)	σ_r/σ_s	σ_s (Am^2/kg)
« Fe »	1,1x10^{-3} ± 0,1x10^{-3}	0,18 ± 0,02	0,12 ± 0,01	220 ± 20
« Fe-N 1 »	7,7x10^{-3} ± 0,1x10^{-3}	1,7 ± 0,1	0,23 ± 0,01	160 ± 20
« Fe-N 2 »	8,3x10^{-3} ± 0,1x10^{-3}	1,8 ± 0,1	0,15 ± 0,01	190 ± 30

Tableau A1-T1 : caractéristiques magnétiques des échantillons issus de la tôle non traitée (« Fe ») et de la tôle traitée (« Fe-N 1 » et « Fe-N 2 »).

Pour estimer l'intérêt d'un matériau magnétique en tant qu'aimant permanent (pour une application donnée), d'autres caractéristiques magnétiques telles que les champs coercitifs en polarisation H_{cJ} et en induction H_{cB}, l'induction à rémanence B_r et le produit énergétique $(BH)_{max}$ sont importantes. Celles-ci ont été mesurées à partir des cycles d'hystérésis J-H et B-H, et de la courbe B-BH, pour l'échantillon « Fe » (figure A1-F3), « Fe-N 1 » (figure A1-F4), et « Fe-N 2 » (figure A1-F5).

À noter qu'il a été nécessaire de calculer l'aimantation (volumique) des échantillons à partir de leur aimantation massique. Comme les tôles minces traitées sont constituées de plusieurs phases du système Fe-N dont les proportions ne sont pas connues, la masse volumique moyenne de ces échantillons ne peut pas être déterminée avec exactitude. Néanmoins, nous avons fait l'hypothèse que cette masse volumique moyenne correspond approximativement à celle de la phase α'-Fe_8N_{1-x} saturée en azote (x = 0), présente dans les échantillons traités.

De plus, la valeur de la masse volumique de α'-Fe_8N_{1-x} est intermédiaire à celle de α-Fe et celles de γ-Fe et γ'-Fe_4N, autres phases présentes dans les mêmes échantillons.

Parmi les caractéristiques magnétiques évaluées (tableau A1-T2), on remarque notamment que les produits énergétiques $(BH)_{max}$ et les champs coercitifs en polarisation H_{cJ} et en induction H_{cB} des échantillons « Fe-N 1 » et « Fe-N 2 » sont supérieurs à ceux de l'échantillon « Fe ». La formation de composés Fe-N a rendu les propriétés magnétiques des échantillons issus de la tôle fine traitée un peu plus « dures » que celles de l'échantillon issu de la tôle fine en fer pur. Cependant, elles sont tout de même bien moins « dures » que celles de matériaux contenant majoritairement la phase α''-$Fe_{16}N_2$.

Ainsi, une bonne maîtrise de la formation de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ est essentielle pour pouvoir réussir à fabriquer des aimants permanents à partir de ce matériau.

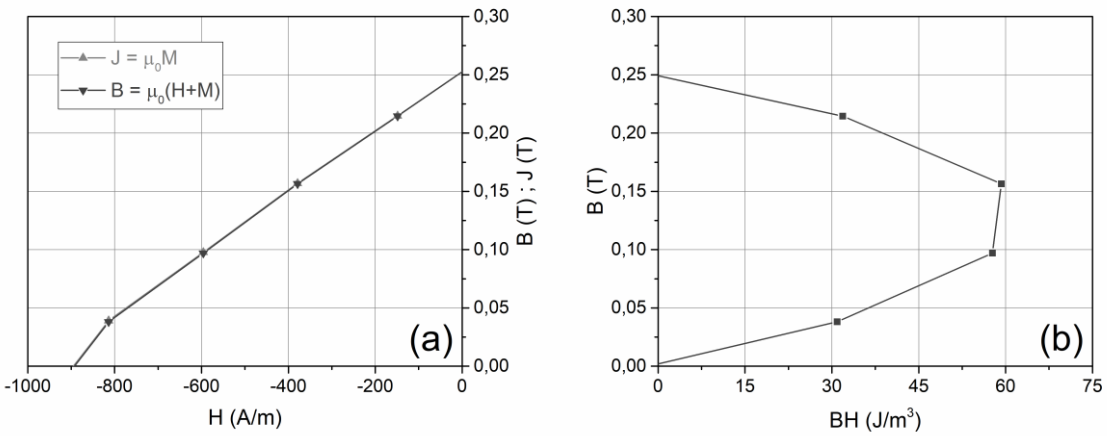


Figure A1-F3 : second quadrant des cycles d'hystérésis B-H et J-H (a), et courbe B-BH (b) de l'échantillons de fer non traité (« Fe »).

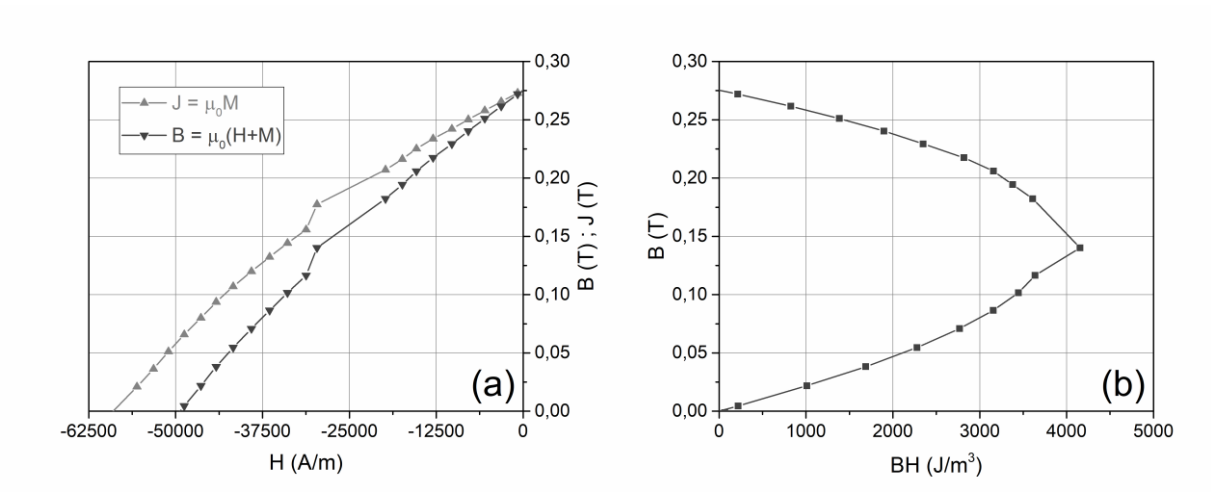


Figure A1-F4 : second quadrant des cycles d'hystérésis B-H et J-H (a), et courbe B-BH (b) du premier échantillon de fer traité (azoté, trempé, recuit) (« Fe-N 1 »).

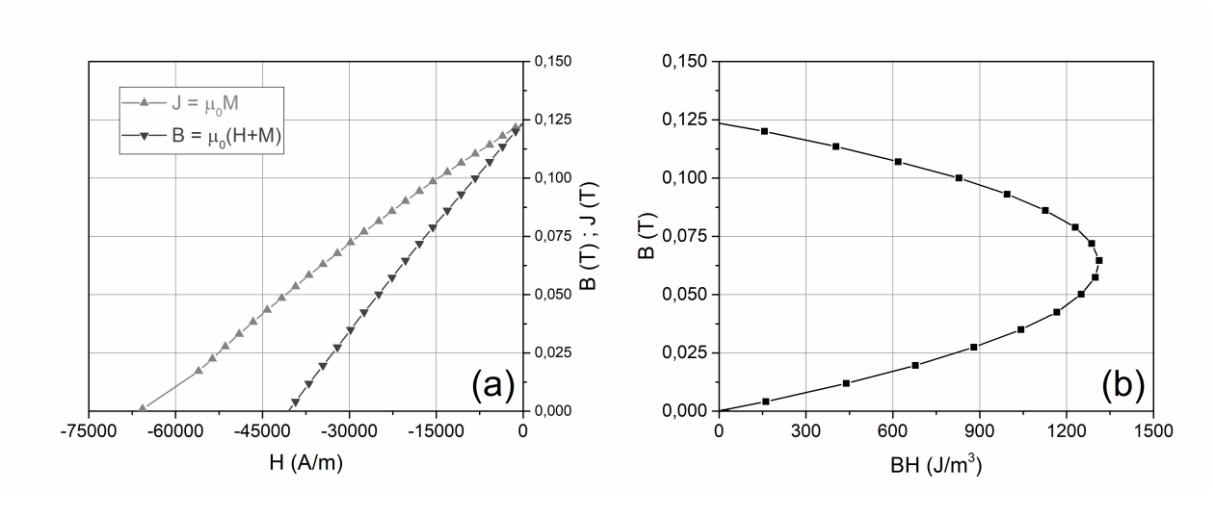


Figure A1-F5 : second quadrant des cycles d'hystérésis B-H et J-H (a), et courbe B-BH (b) du second échantillon de fer traité (azoté, trempé, recuit) (« Fe-N 2 »).

échantillon	H_{cJ} (A/m)	H_{cB} (A/m)	B_r (T)	$(BH)_{max}$ (J/m^3)
« Fe »	890 ± 10	890 ± 10	0,25 ± 0,03	60 ± 6
« Fe-N 1 »	59000 ± 100	49400 ± 100	0,27 ± 0,04	4200 ± 600
« Fe-N 2 »	66000 ± 100	40500 ± 100	0,12 ± 0,02	1300 ± 300

Tableau A1-T2 : caractéristiques magnétiques des échantillons issus de la tôle non traitée (« Fe ») et de la tôle traitée (« Fe-N 1 » et « Fe-N 2 »).

Conclusion

Pour conclure, dans cette première annexe, les résultats d'une étude complémentaire menée sur une tôle fine en Fe-N ont été présentés. On s'est intéressé aux propriétés structurales et magnétiques d'une tôle fine en fer pur azotée, trempée et recuite. Il s'agit d'un échantillon massif dont le procédé de fabrication pourrait être reproduit en milieu industriel, dans le but de fabriquer des aimants permanents constitués de la phase α''-$Fe_{16}N_2$.

À l'issu du traitement, de nombreuses phases sont présentes dans la tôle avec diverses orientations cristallines. Les phases α-Fe, γ-Fe, α'-Fe_8N_{1-x} saturée en azote (x = 0), et γ'-Fe_4N ont été identifiées. Cependant, aucun pic de diffraction caractéristique de α''-$Fe_{16}N_2$ n'a été observé. Quant aux mesures magnétométriques (à température ambiante), elles montrent que l'aimantation massique à saturation de la tôle traitée est inférieure à celle d'une tôle non traitée (en fer pur). Cette diminution de l'aimantation massique à saturation est en accord avec nos connaissances sur les propriétés magnétiques des phases formées. Par ailleurs, les mesures ont aussi révélé une variation des propriétés magnétiques au sein de la tôle traitée, pouvant provenir d'une répartition inhomogène des phases formées. Bien que la « dureté » magnétique de la tôle traitée soit un peu plus grande que celle d'une tôle en fer, celle-ci n'est pas suffisamment importante pour envisager la fabrication de nouveaux aimants permanents avec un tel matériau.

À noter que malgré la controverse au sujet de la valeur de l'aimantation à saturation de α''-$Fe_{16}N_2$, en se basant sur la littérature, il apparait que cette phase pourrait servir à la fabrication d'aimants permanents de puissance intermédiaire (entre celles des ferrites et des alliages contenant des terres rares). Dans l'éventualité d'une poursuite des recherches sur des matériaux à aimants permanents en Fe-N, la maîtrise de la formation de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ est nécessaire. Néanmoins, elle n'est pas suffisante. En effet, d'autres défis techniques, non moins compliqués, tels que le contrôle de la taille des grains du matériau (pour augmenter sa coercivité) et la mise en forme des aimants permanents, restent à relever. Ne pas amener le matériau à une température supérieure à celle de la décomposition de la phase α''-$Fe_{16}N_2$ représente une grande difficulté. De plus, la stabilité thermique d'un aimant permanent contenant α''-$Fe_{16}N_2$ est toujours un problème pour des applications dans l'industrie

automobile où les machines électriques doivent supporter des températures assez élevées.

Enfin, concernant l'étude des propriétés magnétiques des phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$, l'approche suivie dans cette étude complémentaire (tôle fine) apparait moins pertinente que celle suivie dans l'étude principale (couches minces). La transformation martensitique étant difficilement totale, de l'austénite résiduelle est généralement présente dans ce type d'échantillon. De manière générale, la présence d'autres phases du système Fe-N est problématique pour les mesures magnétométriques, notamment utilisées pour connaître l'aimantation à saturation. De plus, l'absence d'une unique orientation cristalline pour la phase étudiée et l'absence de substrat quasi-monocristallin servant de repère compliquent l'étude des anisotropies magnétiques.

Références bibliographiques

A

[Alavi, 2001] K. Alavi, “Molecular Beam Epitaxy”, dans K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssière (éd.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Pergamon, 2001, pp. 5765-5780.

[Amarouche, 2017] T. Amarouche, L.-C. Garnier, M. Marangolo, M. Eddrief, V. H. Etgens, F. Fortuna, Y. Sadaoui, M. Tamine, J. L. Cantin, H. J. von Bardeleben, *J. Appl. Phys.*, 2017, vol. 121, 243903.

[Amos, 2008] N. Amos, R. Fernandez, R. Ikkawi, B. Lee, A. Lavrenov, A. Krichevsky, D. Litvinov, S. Khizroev, *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, 07E732.

[Aubert, 1980] G. Aubert, *J. Magn. Magn. Mat.*, 1980, vol. 19, 396.

B

[Bao, 1994] X. Bao, R. M. Metzger, M. Carbucicchio, *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 75, 5870.

[Barradas, 1997] N. P. Barradas, C. Jeynes, R. P. Webb, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, vol. 71, 291.

[Barturen, 2012] M. Barturen, B. Rache Salles, P. Schio, J. Milano, A. Butera, S. Bustingorry, C. Ramos, A. J. A. de Oliveira, M. Eddrief, E. Lacaze, F. Gendron, V. H. Etgens, M. Marangolo, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 101, 092404.

[Bozorth, 1950] R. M. Bozorth, *Phys. Rev.*, 1950, vol. 79, 887.

[Brown, 1961] W. F. Brown (Jr.), *Phys. Rev.*, 1961, vol. 124, 1348.

[Brown, 1963] W. F. Brown (Jr.), *Micromagnetics*, Intersience Publishers, J. Wiley and Sons, New York, 1963.

[Brune, 2014] H. Brune, “Epitaxial Growth of Thin Films”, dans K. Wandelt (éd.), *Surface and Interface Science*, vol. 4, *Solid-Solid Interfaces and Thin Films*, Wiley-VCH, 2014, pp. 421-491.

C

[Camara, 2017] I. S. Camara, S. Tacchi, L.-C. Garnier, M. Eddrief, F. Fortuna, G. Carlotti, M. Marangolo, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, vol. 29, 465803.

[Carbonell, 1999] L. Carbonell, V. H. Etgens, A. Koëbel, M. Eddrief, B. Capelle, *J. Cryst. Growth*, 1999, vol. 201-202, 502.

[Carcia, 1988] P. F. Carcia, *J. Appl. Phys.*, 1988, vol. 63, 5066.

[Chappert, 2007] C. Chappert, A. Fert, F. N. Van Dau, *Nat. Mater.*, 2007, vol. 61, 813.

[Cheng, 1990] L. Cheng, A. Böttger, Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, *Scripta Metall. Mater*, 1990, vol. 24, 509.

[Coehoorn, 1993] R. Coehoorn, G. H. O. Daalderop, H. J. F. Jansen, *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 48, 3830.

[Coey, 1994] J. M. D. Coey, K. O'Donnell, Q. Qinian, E. Touchais, K. H. Jack, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1994, vol. 6, L23.

[Coey, 2009] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2009.

[Coey, 2011] J. M. D. Coey, *IEEE Trans. Magn.*, 2011, vol. 47, 4671.

[Costa-Krämer, 2004] J. L. Costa-Krämer, D. M. Borsa, J. M. García-Martín, M. S. Martín-González, D. O. Boerma, F. Briones, *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, 144402.

[Cullity, 1978] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978.

[Cullity, 2009] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, Wiley-IEEE Press, 2009.

D

[Dahmen, 1982] U. Dahmen, *Acta Metallurgica*, 1982, vol. 30, 63.

[Darque-Ceretti, 2014] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, P. Lehuédé, *Techniques de l'Ingénieur*, 2014, P2618 V4.

[Darque-Ceretti, 2015] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, P. Lehuédé, *Techniques de l'Ingénieur*, 2015, P2619 V2.

[Dhez, 1996] P. Dhez, *Techniques de l'Ingénieur*, 1996, P1085 V3.

[Dikshtein, 1990] I. E. Dikshtein, F. V. Lisovskii, E. G. Mansvetova, V. V. Tarasenko, *Sov. Phys. JETP*, 1990, vol. 71, 1213.

[Dirba, 2015] I. Dirba, P. Komissinskyi, O. Gutfleisch, L. Alff, *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, 173911.

[Du Marchie Van Voorthuysen, 2002] E. H. Du Marchie Van Voorthuysen, N. C. Chechenin, D. O. Boerma, *Metall. Mater. Trans. A*, 2002, vol. 33, 2593.

E

[Ebels, 1999] U. Ebels, P. E. Wigen, K. Ounadjela, *Europhys. Lett.*, 1999, vol. 46, 94.

[Eddrief, 2002] M. Eddrief, M. Marangolo, S. Corlevi, G.-M. Guichar, V. H. Etgens, R. Mattana, D. H. Mosca, F. Sirotti, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 81, 4.

[Etgens, 1999] V. H. Etgens, B. Capelle, L. Carbonell, M. Eddrief, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 75, 2108.

F

[Ferri, 2012] F. A. Ferri, M. A. Pereira-da-Silva, E. Marega (Jr.), “Magnetic Force Microscopy: Basic Principles and Applications”, dans V. Bellitto (éd.), *Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*, InTech, 2012, pp. 39-56.

[Fin, 2015] S. Fin, R. Tomasello, D. Bisero, M. Marangolo, M. Sacchi, H. Popescu, M. Eddrief, C. Hepburn, G. Finocchio, M. Carpentieri, A. Rettori, M. G. Pini, S. Tacchi, *Phys. Rev. B*, 2015, vol. 92, 224411.

[Fin, 2018] S. Fin, R. Silvani, S. Tacchi, M. Marangolo, L.-C. Garnier, M. Eddrief, C. Hepburn, F. Fortuna, A. Rettori, M. G. Pini, D. Bisero, *Sci. Rep.*, 2018, vol. 8, 9339.

[Fiorillo, 2009] F. Fiorillo, F. Mazaleyrat, *Techniques de l’Ingénieur*, 2009, D1505 V1.

[Fortuna, 2009] F. Fortuna, E. Oliviero, M.-O. Ruault, *Techniques de l’Ingénieur*, 2009, M4395 V1.

[Fortuna, 2010] F. Fortuna, E. Oliviero, M.-O. Ruault, *Techniques de l’Ingénieur*, 2010, M4396.

[Frigeri, 2011] P. Frigeri, L. Seravalli, G. Trevisi, S. Franchi, « Molecular Beam Epitaxy: An Overview », dans P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura (éd.), *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, Elsevier, 2011.

G

[Gao, 1993] C. Gao, W. D. Doyle, M. Shamsuzzoha, *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 73, 6579.

[Garnier, 2016] L.-C. Garnier, M. Eddrief, S. Fin, D. Bisero, F. Fortuna, V. H. Etgens, M. Marangolo, *SPIN*, 2016, vol. 6, 1640014.

[Gilbert, 2004] T. L. Gilbert, *IEEE Trans. Magn.*, 2004, vol. 40, 3443.

[Graham, 1958] C. D. Graham (Jr.), *Phys. Rev.*, 1958, vol. 112, 1117.

[Grütter, 1992] P. Grütter, H. J. Mamin, D. Rugar, “Magnetic Force Microscopy (MFM)”, dans R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (éd.), *Scanning Tunneling Microscopy II*, Springer-Verlag, 1992, pp 151-207.

H

[Heinrich, 2012] B. Heinrich, “Basics of Nano-Thin Film Magnetism”, dans E. Y. Tsymbal, I. Zutic (éd.), *Handbook of Spin Transport and Magnetism*, CRC Press, 2012, pp. 21-46.

[Herman, 1996] M. A. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy – Fundamentals and Current Status*, Springer, 1996.

[Hierro-Rodriguez, 2017] A. Hierro-Rodriguez, C. Quirós, A. Sorrentino, C. Blanco-Roldán, L. M. Alvarez-Prado, J. I. Martín, J. M. Alameda, E. Pereiro, M. Vélez, S. Ferrer, *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 95, 014430.

[Holý, 1999] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer, 1999.

[Huang, 1994] M. Q. Huang, W. E. Wallace, S. Simizu, A. T. Pedziwiatr, R. T. Obermyer, S. G. Sankar, *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 75, 6574.

[Huang, 1995] M. Z. Huang, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 51, 3222.

[Hubert, 1998] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains – The Analysis of Magnetic Microstructures*, Springer, 1998.

I

[Inaba, 2008] K. Inaba, *The Rigaku Journal*, 2008, vol. 24, 10.

[Ishida, 1992] S. Ishida, K. Kitawatase, S. Fujii, S. Asano, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1992, vol. 4, 765.

J

[Jack, 1951] K. H. Jack, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1951, vol. 208, 216.

[Jack, 1995] K. H. Jack, *J. Alloys Comp.*, 1995, vol. 222, 160.

[Jagielski, 1990] J. Jagielski, G. Gawlik, A. Podgórski, A. Turos, N. Madi, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 1990, vol. 47, 474.

[Jagielski, 2002] J. Jagielski, M. Kopcewicz, G. Gawlik, W. Matz, L. Thomé, *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, 6465.

[Ji, 2010] N. Ji, X. Liu, J.-P. Wang, *New J. Phys.*, 2010, vol. 12, 063032.

[Ji, 2011a] N. Ji, L. F. Allard, E. Lara-Curzio, J.-P. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, 092506.

[Ji, 2011b] N. Ji, M. S. Osofsky, V. Lauter, L. F. Allard, X. Li, K. L. Jensen, H. Ambaye, E. Lara-Curzio, J.-P. Wang, *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, 245310.

[Ji, 2012] N. Ji, *Saturation magnetization of iron sixteen nitrogen two, a 40-year mystery*, PhD Dissertation, University of Minnesota, 2012.

[Jiang, 2016a] Y. Jiang, M. Al Mehedi, E. Fu, Y. Wang, L. F. Allard, J.-P. Wang, *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, 25436.

[Jiang, 2016b] Y. Jiang, V. Dabade, L. F. Allard, E. Lara-Curzio, R. James, J.-P. Wang, *Phys. Rev. Appl.*, 2016, vol. 6, 024013.

[Johnson, 1971] G. O. Johnson, C. H. Wilts, *J. Appl. Phys.*, 1971, vol. 42, 335.

[Jonker, 1987] B. T. Jonker, J. J. Krebs, G. A. Prinz, S. B. Qadri, *J. Crystal Growth*, 1987, vol. 81, 524.

[Jonker, 1991] B. T. Jonker, G. A. Prinz, *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 69, 2938.

[Jordan, 1998] S. M. Jordan, J. F. Lawler, R. Schad, H. van Kempen, *J. Appl. Phys.*, 1998, vol. 84, 1499.

K

[Karlík, 2008a] M. Karlík, B. Jouffrey, *Techniques de l'Ingénieur*, 2008, M4134 V1.

[Karlík, 2008b] M. Karlík, B. Jouffrey, *Techniques de l'Ingénieur*, 2008, M4135 V1.

[Katsuraki, 1964] H. Katsuraki, *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, vol. 19, 1988.

[Khalili Amiri, 2011] P. Khalili Amiri, Z. M. Zeng, J. Langer, H. Zhao, G. Rowlands, Y.-J. Chen, I. N. Krivorotov, J.-P. Wang, H. W. Jiang, J. A. Katine, Y. Huai, K. Galatsis, K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, 112507.

[Kikkawa, 1996] S. Kikkawa, H. Sugiyama, T. Ohmura, F. Kanamaru, T. Hinomura, S. Nasu, *Vacuum*, 1996, vol. 47, 863.

[Kim, 1972] T. K. Kim, M. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, 1972, vol. 20, 492.

[Kita, 2007] E. Kita, K. Shibata, H. Yanagihara, Y. Sasaki, M. Kishimoto, *J. Magn. Magn. Mat.*, 2007, vol. 310, 2411.

[Kobayashi, 2010] S. Kobayashi, *The Rigaku Journal*, 2010, vol. 26, 3.

[Kopcewicz, 1992] M. Kopcewicz, J. Jagielski, G. Gawlik, A. Turos, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 1992, vol. 68, 417.

[Krebs, 1987] J. J. Krebs, B. T. Jonker, G. A. Prinz, *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 61, 2596.

[Kurian, 2008] S. Kurian, N. S. Gajbhiye, *Hyperfine Interact.*, 2008, vol. 183, 147.

L

[Lai, 1994] W. Y. Lai, Q. Q. Zheng, W. Y. Hu, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1994, vol. 6, L259.

[Lee, 1994] C. D. Lee, B. K. Kim, J. W. Kim, S. K. Chang, S. H. Suh, *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 76, 928.

[Leroy, 1995] E. Leroy, C. Djega-Mariadassou, H. Bernas, O. Kaitasov, R. Krishnan, M. Tessier, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 67, 560.

[Liu, 2009] L. Liu, T. Moriyama, D. C. Ralph, R. A. Buhrman, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, 122508.

M

[Malozemoff, 1979] A. P. Malozemoff, J. C. Slonczewski, *Magnetic Domain Walls in Bubble Materials*, Academic Press, 1979.

[Mangin, 2006] S. Mangin, D. Ravelosona, J. Katine, M. Carey, B. Terris, E. Fullerton, *Nat. Mater.*, 2006, vol. 5, 210.

[Marangolo, 2002] M. Marangolo, F. Gustavsson, M. Eddrief, Ph. Sainctavit, V. H. Etgens, V. Cros, F. Petroff, J. M. George, P. Bencok, N. B. Brookes, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, vol. 88, 217202.

[Marangolo, 2004] M. Marangolo, F. Gustavsson, G. M. Guichar, M. Eddrief, J. Varalda, V. H. Etgens, M. Rivoire, F. Gendron, H. Magnan, D. H. Mosca, J.-M. George, *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 70, 134404.

[Matar, 1992] S. Matar, *Z. Phys. B*, 1992, vol. 87, 91.

[Meyer, 2004] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy – The Lab on a Tip*, Springer, 2004.

[Min, 1992] B. I. Min, *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 46, 8232.

[Mitsunaga, 2009] T. Mitsunaga, *The Rigaku Journal*, 2009, vol. 25, 7.

[Miura, 1993] K. Miura, S. Imanaga, Y. Hayafuji, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1993, vol. 5, 9393.

[Muller, 1961] M. W. Muller, *Phys. Rev.*, 1961, vol. 122, 1485.

N

[Nagaosa, 2013] N. Nagaosa, Y. Tokura, *Nature Nanotech.*, 2013, vol. 8, 899.

[Nakajima, 1989a] K. Nakajima, S. Okamoto, T. Okada, *J. Appl. Phys.*, 1989, vol. 65, 4357.

[Nakajima, 1989b] K. Nakajima, S. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, vol. 54, 2536.

[Nakajima, 1990] K. Nakajima, S. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 56, 92.

[Nakajima, 1991] K. Nakajima, T. Yamashita, M. Takata, S. Okamoto, *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 70, 6033.

[Nastasi, 2006] M. Nastasi, J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*, Springer, 2006.

O

[Ogawa, 2013] T. Ogawa, Y. Ogata, R. Gallage, N. Kobayashi, N. Hayashi, Y. Kusano, S. Yamamoto, K. Kohara, M. Doi, M. Takano, M. Takahashi, *Appl. Phys. Express*, 2013, vol. 6, 073007.

[Ogi, 2013] T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, Y. Kisakibaru, T. Iwaki, K. Nakamura, K. Okuyama, *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 113, 164301.

[Okamoto, 1984] H. Okamoto, T. B. Massalsky, L. J. Swartzendruber, P. A. Beck, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1984, vol. 5, 592.

[Okamoto, 1996] S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Shimada, *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, 1678.

[Ortiz, 1994] C. Ortiz, G. Dumpich, A. H. Morrish, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, 2737.

P

[Pamyatnykh, 2017] L. A. Pamyatnykh, B. N. Filippov, L. Y. Agafonov, M. S. Lysov, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, 18084.

[Pauling, 1938] L. Pauling, *Phys. Rev.*, 1938, vol. 54, 899.

[Prinz, 1981] G. A. Prinz, J. J. Krebs, *Appl. Phys. Lett.*, 1981, vol. 39, 397.

[Prinz, 1986] G. A. Prinz, B. T. Jonker, J. J. Krebs, J. M. Ferrari, F. Kovanic, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, vol. 48, 1756.

Q

[Quantum Design, 2011] Quantum Design, *Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual*, 2011.

R

[Rauschenbach, 1982] B. Rauschenbach, K. Hohmuth, *Phys. Stat. Sol. A*, 1982, vol. 72, 667.

[Rauschenbach, 1983a] B. Rauschenbach, A. Kolitsch, K. Hohmuth, *Phys. Stat. Sol. A*, 1983, vol. 80, 211.

[Rauschenbach, 1983b] B. Rauschenbach, A. Kolitsch, K. Hohmuth, *Phys. Stat. Sol. A*, 1983, vol. 80, 471.

S

[Saito, 1964] N. Saito, H. Fujiwara, Y. Sugita, *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, vol. 19, 1116.

[Sakuma, 1996] A. Sakuma, *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, 5570.

[Sawada, 1994] H. Sawada, A. Nogami, T. Matsumiya, T. Oguchi, *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, 10004.

[Sbiaa, 2011] R. Sbiaa, H. Meng, S. N. Piramanayagam, *Phys. Stat. Sol. RRL*, 2011, vol. 5, 413.

[Seiferta, 2009] M. Seiferta, V. Neu, L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, 022501.

[Shinno, 1997] H. Shinno, M. Uehara, K. Saito, *J. Mater. Sci.*, 1997, vol. 32, 2255.

[Sin, 1997] K. Sin, S. X. Wang, *IEEE Trans. Magn.*, 1997, vol. 33, 2833.

[Slater, 1937] J. C. Slater, *J. Appl. Phys.*, 1937, vol. 8, 385.

[Smit, 1955] J. Smit, H. Beljers, *Philips Res. Rep.*, 1955, vol. 10, 113.

[Sugita, 1991] Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono, M. Hanazono, *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 70, 5977.

[Sugita, 1994] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, K. Mitsuoka, A. Sakuma, *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 76, 6637.

[Sun, 1995] D. C. Sun, C. Lin, E. Y. Jiang, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1995, vol. 7, 3667.

[Suntola, 1985] T. Suntola, J. Hyvärinen, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1985, vol. 15, 177.

[Szuszkiewicz, 2006] W. Szuszkiewicz, K. Franc, B. Hennion, F. Ott, M. Aleszkiewicz, *J. Alloys and Comp.*, 2006, vol. 423, 172.

T

[Tacchi, 2014] S. Tacchi, S. Fin, G. Carlotti, G. Gubbiotti, M. Madami, M. Barturen, M. Marangolo, M. Eddrief, D. Bisero, A. Rettori, M. G. Pini, *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, 024411.

[Takahashi, 1993] H. Takahashi, K. Mitsuoka, M. Komuro, Y. Sugita, *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 73, 6060.

[Takahashi, 1994] M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, M. Matsui, *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 76, 6642.

[Takahashi, 1997] H. Takahashi, H. Shoji, M. Takahashi, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1997, vol. 174, 57.

[Takahashi, 1999] H. Takahashi, M. Igarashi, A. Kaneko, H. Miyajima, Y. Sugita, *IEEE Trans. Mag.*, 1999, vol. 35, 2982.

[Takahashi, 2000] M. Takahashi, H. Shoji, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, vol. 208, 145.

[Thiele, 1973] A. A. Thiele, *Phys. Rev. Lett.*, 1973, vol. 30, 230.

[Thiele, 1974] A. A. Thiele, *J. Appl. Phys.*, 1974, vol. 45, 377.

[Thiele, 1998] J.-U. Thiele, L. Folks, M. F. Toney, D. K. Weller, *J. Appl. Phys.*, 1998, vol. 84, 5686.

[Trémolet de Lacheisserie, 1999] E. du Trémolet de Lacheisserie (éd.), *Magnétisme – I-Fondements*, Presses Universitaires de Grenoble, 1999.

[Trémolet de Lacheisserie, 2000] E. du Trémolet de Lacheisserie (éd.), *Magnétisme – II-Matériaux et applications*, Presses Universitaires de Grenoble, 2000.

[Tudu, 2017] B. Tudu, A. Tiwari, *Vacuum*, 2017, vol. 146, 329.

U

[Umino, 1996] K. Umino, H. Nakajima, K. Shiiki, *J. Mag. Magnet. Mater.*, 1996, vol. 153, 323.

V

[Vansteenkiste, 2014] A. Vansteenkiste, J. Leliaert, M. Dvornik, M. Helsen, F. Garcia-Sanchez, B. Van Waeyenberge, *AIP Adv.*, 2014, vol. 4, 107133.

[Vukadinovic, 2000] N. Vukadinovic, H. Le Gall, J. Ben Youssef, V. Gehanno, A. Marty, Y. Samson, B. Gilles, *Eur. Phys. J. B*, 2000, vol. 13, 445.

W

[Wang, 2013] K. L. Wang, J. G. Alzate, P. Khalili Amiri, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, vol. 46, 074003.

[Weber, 1996] T. Weber, L. de Wit, F. W. Saris, P. Schaaf, *Thin Solid Films*, 1996, vol. 279, 216.

[Wei, 2015] J. Wei, Z. Zhu, H. Feng, J. Du, Q. Liu, J. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, vol. 48, 465001.

[Wolf, 2001] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science*, 2001, vol. 294, 1488.

[Wriedt, 1987] H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, R. H. Nafziger, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1987, vol. 8, 355.

Y

[Yakata, 2009] S. Yakata, H. Kubota, Y. Suzuki, K. Yakushiji, A. Fukushima, S. Yuasa, K. Ando, *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 105, 07D131.

[Yasaka, 2010] M. Yasaka, *The Rigaku Journal*, 2010, 26, 1.

[Yilgin, 2009] R. Yilgin, B. Aktas, “Anisotropy of Ferromagnetic Heusler Alloys Thin Films”, dans B. Aktas, F. Mikailov (éd.), *Advances in Nanoscale Magnetism*, Springer, 2009, pp. 37-65.

Z

[Ziegler, 1985] J. F. Ziegler, J. P. Biersac, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, 1985.

ÉCOLE DOCTORALE
Physique et ingénierie : électrons, photons, sciences du vivant (EOBE)

Titre : Couches minces en Fe-N élaborées par implantation ionique : propriétés structurales et magnétiques

Mots clés : couches minces ferromagnétiques, anisotropie magnétique perpendiculaire, domaines en rubans faibles, implantation ionique, Fe-N

Résumé : Les phases α'-Fe_8N_{1-x} et α''-$Fe_{16}N_2$ ont un fort potentiel d'application, en raison de leur anisotropie magnétocristalline uniaxiale et de leur grande aimantation à saturation. Cependant, les valeurs annoncées pour ces propriétés magnétiques restent sujettes à discussion. Les recherches menées au cours de cette thèse de doctorat ont été initiées dans le but de clarifier cette situation. L'élaboration des échantillons a principalement consisté en l'implantation ionique d'azote dans des couches minces de fer α épitaxiées sur ZnSe/GaAs (001). Entre autres, les effets de la température de la cible et de la fluence sur la structure cristalline des échantillons ont été analysés par diffractométrie des rayons X. La présence d'une anisotropie magnétique perpendiculaire a été mise en évidence dans les couches minces contenant les phases α'-Fe_8N_{1-x} ou α''-$Fe_{16}N_2$. La constante d'anisotropie a été évaluée par magnétométrie à échantillon vibrant et résonance ferromagnétique. À l'occasion de ces recherches, des domaines en rubans faibles ont été observés par microscopie à force magnétique dans certaines couches minces en Fe-N. Ceux-ci sont particulièrement rectilignes et des dislocations coin se trouvent au sein de leur structure périodique. Des études ont alors été réalisées dans le but de contrôler avec précision la réorientation des domaines en rubans et le déplacement des dislocations magnétiques, à l'aide d'un champ magnétique.

Title: Fe-N thin films made by ion implantation: structural and magnetic properties

Keywords: ferromagnetic thin films, perpendicular magnetic anisotropy, weak stripe domains, ion implantation, Fe-N

Abstract: The α'-Fe_8N_{1-x} and α''-$Fe_{16}N_2$ phases have a high potential of application, because of their uniaxial magnetocrystalline anisotropy and their large saturation magnetization. However, the values announced for these magnetic properties remain a subject of discussion. The research conducted during this PhD thesis was initiated in order to clarify this situation. Sample making consisted mainly of nitrogen ion implantation into α-Fe thin films, epitaxially grown on ZnSe/GaAs (001). Among others, the effects of target temperature and fluence on the crystal structure of the samples were analyzed by X-ray diffractometry. The presence of a perpendicular magnetic anisotropy was demonstrated in the thin films containing the α'-Fe_8N_{1-x} and α''-$Fe_{16}N_2$ phases. The anisotropy constant was evaluated by vibrating sample magnetometry and ferromagnetic resonance. In this research, weak stripe domains were observed by magnetic force microscopy in some Fe-N thin films. These are particularly straight and edge dislocations are found within their periodic structure. Studies were then carried out to precisely control the reorientation of the stripe domains and the displacement of the magnetic dislocations, using a magnetic field.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France