



HAL
open science

Etude des propriétés structurales et magnétiques des alliages FePd en couches minces par spectrométrie Mossbauer et diffraction de rayons X

Saida Bahamida

► **To cite this version:**

Saida Bahamida. Etude des propriétés structurales et magnétiques des alliages FePd en couches minces par spectrométrie Mossbauer et diffraction de rayons X. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université; Université M'hamed Bougara de Boumerdès (Algérie), 2017. Français. NNT : 2017NORMR116 . tel-02398202

HAL Id: tel-02398202

<https://theses.hal.science/tel-02398202v1>

Submitted on 7 Dec 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.

THÈSE EN CO-TUTELLE INTERNATIONALE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie
et de l'Université de Boumerdes

Etude des propriétés structurales et magnétiques des alliages FePd en couches minces par spectrométrie Mössbauer et diffraction de rayons X

Présentée et soutenue par
Saida BAHAMIDA

Thèse soutenue publiquement le (date de soutenance)
devant le jury composé de

Mr. Denis LEDUE	Professeur, GPM, Université de Rouen Normandie	Président
Mr. Lotfi BESSAIS	Professeur, CMPE-CMTR, Université Paris 12.	Rapporteur
Mme. Nassima BENBRAHIM	Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou (UMMTO)	Rapporteur
Mme. Lynda AMIROUCHE	Professeur à l'Université USTHB-Algérie	Examineur
Mr. Marco COÏSSON	Maître de Recherche, INRIM, TURIN, Italie	Examineur
Mr. Abdeslem FNIDIKI	Professeur, GPM, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
Mr. Ali LAGGOUN	Professeur à l'Université de Boumerdes UMBB-Algérie	Directeur de thèse
Mr. Abderrahim GUITTOUM	Directeur de recherche CRNA-Alger	Co-directeur

Thèse dirigée par

Mr. Abdeslem FNIDIKI

Mr. Ali LAGGOUN

Université de Rouen Normandie

Université de Boumerdes



Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une convention de cotutelle entre l'université de Boumerdes (laboratoire UR-MPE) et l'université de Rouen (laboratoire GPM).

Je tiens à remercier mon directeur de thèse en Algérie, Professeur Ali LAGGOUN, pour m'avoir donné l'opportunité de préparer cette thèse en cotutelle et pour avoir accepté de diriger mon travail. Je le remercie également pour ses qualités humaines et aussi pour les efforts fournis pour la réussite de la convention de cotutelle, ainsi que pour ses précieux conseils et critiques durant toute la durée de la thèse. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance. Merci encore une fois de m'avoir donné la chance d'effectuer cette thèse de cotutelle.

Je tiens à remercier très sincèrement mon directeur de thèse en France, Professeur Abdeslem FNIDIKI, d'avoir accepté de diriger mon travail et de l'avoir suivi avec un grand intérêt durant ces années de thèse. Je le remercie aussi pour ses qualités humaines et aussi pour les efforts fournis afin de réussir la convention de cotutelle. Je suis profondément reconnaissante envers lui pour sa disponibilité, ses conseils, ses critiques et sa rigueur scientifique.

Je remercie mon co-directeur de thèse en Algérie, Docteur Abderrahim GUITTOUM et Directeur de recherche au centre de recherche nucléaire d'Alger (CNRA), pour m'avoir accueilli au sein du CNRA et pour son aide concernant les mesures de caractérisation. Je le remercie aussi pour m'avoir orienté vers le Professeur Moktar BOUDESSA de l'université de Sétif (Algérie) où j'ai pu élaborer les échantillons.

Je tiens tout particulièrement à remercier le Professeur Denis LEDUE, du Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'université de Rouen, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement les Professeurs Lotfi BESSAIS et Nassima BENBRAHIM d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Je les remercie pour le temps qu'ils ont bien voulu consacré pour l'évaluation de ce manuscrit.

Je tiens à remercier très sincèrement le Professeur Lynda AMIROUCHE d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour les nombreuses discussions abordées entre nous durant les années de thèse.

Je tiens aussi à remercier très sincèrement le Docteur Marco COISSAN et Maître de recherche à l'Institut National de Recherche en Métallurgie (Istituto Nazionale Di ricerca Metrologica (INRIM)) à Turin-Italie d'avoir accepté d'examiner mon travail. Je le remercie pour sa contribution concernant les études structurales et magnétiques effectuées à l'Institut National de Recherche en Métallurgie (Istituto Nazionale Di ricerca Metrologica (INRIM)) à Turin-Italie. Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements pour son suivi d'une partie de ce travail avec un grand intérêt. Je le remercie également pour l'accueil chaleureux lors de mon déplacement à Turin.

Je tiens à remercier tout particulièrement le Professeur Moktar BOUDISSA pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire couches minces de l'université de Sétif, et pour m'avoir permis d'effectuer la partie élaboration de cette thèse dans d'excellentes conditions de travail. Je remercie également l'ingénieur de laboratoire Walid.

Je remercie le docteur Dany LEMARCHAND pour sa contribution dans la partie calculs de la fraction volumique.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à Jean JURASZEK, Arsène AGBELELE et Florian APPERT pour leurs disponibilités concernant la caractérisation magnétique Mössbauer.

Mes remerciements vont à l'ensemble des membres de l'équipe de l'Institut national de recherche en métallurgie (Istituto Nazionale Di ricerca Metrologica INRIM) à Turin-Italie Tiberto. P, Barrera. G, Celegat. F, et Olivetti E.S, pour les mesures effectuées par différentes techniques (la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique et à force magnétique, le magnétomètre SQUID et le magnétomètre à gradient de champ alternatif (MGCM)).

Mes remerciements vont à l'ensemble du personnel du GPM en particulier, Béatrice F, Fabien C, et Martin. B qui m'ont beaucoup appris et aidé concernant les techniques de mesures (la DRX, le MBE et le SQUID).

Je tiens à remercier Mademoiselle Amel SLIMANI, Maître de conférences à l'université de Boumerdes, pour ces remarques toujours constructives dans la rédaction de ce manuscrit. Je le suis reconnaissante pour sa disponibilité et ses suggestions pertinentes ainsi que ses qualités humaines. Merci encore Amel. Je remercie Madame Malika GALLOUZE, Maître de conférences à l'université USTHB. Je remercie également Andres ECHEVERRI

Mes remerciements vont aussi au personnel administratif du GPM, Agnès DALLE, Christine VURPILLOT et Germain MARTIGNY, ainsi que Liela LAHCEN la secrétaire de l'école doctorale PSIME et MIIS.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues doctorants, Niemat MOULTIF, Ahmed AL BAALBAKY, Lamine DIALLO et Firas AYADI. Bon courage pour, N. Kalthou NAKOURI, Sana EL MAANA, Ghenwa, Souhaila BENNOUNA, Haydar KANSO, Ahmed AZZAM, Lindor DIALLO, wadia JOUHA, ...et à tous les collègues doctorants.

Je remercie mes parents ainsi que toute ma famille, auxquels j'adresse toute ma reconnaissance pour leur support et encouragement durant toute la durée de ma thèse.

Sommaire

Introduction générale -----	1
Références -----	4
Chapitre I Généralités sur les transitions de phases	5
I.1 Introduction -----	6
I.1 Théorie des transitions de phases -----	6
I.1.1 Aspects Cinétiques -----	7
I.1.1.1 Mécanisme de transition de phases -----	7
A. Germination-----	7
B. Croissance d'une phase-----	9
I.1.1.2 Loi de Johnson-Mehl-Avrami -----	10
I.1.2 Aspect thermodynamique -----	11
I.1.2.1 Classifications des transitions de phases -----	12
A Classification d'Ehrenfest-----	12
B Classification de Landau-----	13
C Classification d'Ehrenfest au sens de Landau-----	13
I.3 Transitions de phases magnétiques -----	14
I.3.1 Transitions de phases du premier ordre -----	14
I.3.2 Transitions de phases du second ordre -----	15
I.4 Transformation ordre-désordre dans une transition de phase -----	15
I.4.1 Paramètre d'ordre -----	16
I.4.2 Paramètre d'ordre à longue distance -----	16
I.4.3 Paramètre d'ordre moyen -----	16
I.5 Références -----	18
Chapitre II Etat de l'art	19
II.1 Introduction -----	20
II.2 Propriétés structurales des alliages Fe-Pd -----	20
II.2.1 Diagramme de phases Fe-Pd -----	20
II.2.2 La phase (Fe,Pd)-α -----	21

II.2.3 La phase (Fe, Pd)- γ désordonnée-----	21
II.2.4 La phase (FePd ₃)- γ_2 ordonnée-----	22
II.2.5 La phase L1 ₀ FePd ordonnée-----	23
II.3 Propriétés magnétiques des alliages Fe-Pd -----	23
II.3.1 La phase (Fe ₅₀ , Pd ₅₀)- γ désordonnée -----	23
II.3.2 La phase L1 ₀ FePd ordonnée-----	23
II.3.3 Les phases Fe ₂₅ Pd ₇₅ désordonnée et FePd ₃ ordonnée-----	24
II.3.4 Les alliages Fe-Pd riches en fer (Fe, Pd)- α et riches en Pd (Fe, Pd)- γ -----	25
II.4 Couplage d'échange, spring magnets -----	27
II.4.1 Couplage d'échange ferromagnétique entre les phases douce et dure-----	27
II.4.1 Propriétés magnétiques relatives au couplage d'échange-----	28
II.5 Transitions de phases dans l'alliage FePd -----	30
II.5.1 Diagramme-transformation de phase FePd-----	30
II.5.2 Mise en évidence de la phase L1 ₀ FePd-----	31
II.5.3 Structure cristalline FePd-----	32
II.5.4 Défauts structuraux-----	32
II.5.4.1 Parois d'antiphase-----	32
II.6 Références -----	34
Chapitre III Méthodologie et procédure expérimentale	36
III.1 Introduction -----	37
III.2 Elaboration des couches minces Fe_{100-x}Pd_x -----	37
III.2.1 Technique de dépôt-----	38
III.2.2 Description de l'évaporateur-----	38
III.2.3 Caractéristiques des poudres de Fe et de Pd-----	38
III.2.4 Protocole de nettoyage des substrats-----	39
III.2.5 Protocole de nettoyage de la chambre d'évaporation-----	39
III.2.6 Dépôt des couches minces de Fe _{100-x} Pd _x -----	39
III.3 Traitement thermique des couches minces Fe_{100-x}Pd_x -----	40
III.4 Techniques de caractérisation -----	41
III.4.1 Diffraction des rayons X -----	41
III.4.1.1 Dispositif expérimental-----	41

III.4.1.2 Principe -----	41
III.4.1.3 Principe des mesures de diffraction des rayons X-----	42
III.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) -----	43
III.4.2.1 Principe -----	43
III.4.2.2 Micro-analyse X (EDX) -----	43
III.4.2.3 Spectres EDX des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ -----	43
III.4.3 Microscopie à force atomique et à force magnétique-----	45
III.4.3.1 Microscopie à force atomique (AMF)-----	45
III.4.3.1.1 Principe -----	45
III.4.3.1.2 Modes de fonctionnement-----	46
III.4.3.2 Microscopie à force magnétique (MFM)-----	47
III.4.3.2.1 Principe-----	47
III.4.3.3.2 Mode de fonctionnement-----	47
III.4.4 Spectroscopie Mössbauer -----	48
III.4.4.1 Principe-----	48
III.4.4.2 Interactions Hyperfines -----	49
III.4.4.2.1 Interaction Monopolaire : Déplacement Isomérique-----	49
III.4.4.2.2 Interaction Quadrupolaire Electrique-----	50
III.4.4.2.3 Interaction Hyperfine magnétique-----	51
III.4.4.3 Mise en œuvre expérimentale-----	52
III.4.5 Magnétomètre-----	53
III.4.5.1 Magnétomètre à SQUID-----	53
III.4.5.2 Magnétomètre à gradient de champ alternatif (MGCA)-----	53
III.4.5.3 Courbe de renversement de l'aimantation du premier ordre(FORC)-	54
III.4.5.3.1 Principe-----	54
III.4.5.3.2 Distribution de courbe de renversement de premier ordre-----	54
III.4.5.3.3 Mesure d'une série de courbes de renversement de premier ordre-----	55
III.4.5.3.4 Calcul de la distribution de courbes de renversement de premier ordre-	56
III.5 Références-----	59
Chapitre IV	Influence du substrat sur les propriétés
	structurales et magnétiques des couches minces
	$Fe_{100-x}Pd_x$ ($x=15, 20$ et 36)
	60
IV.1 Introduction-----	61

IV.2 Etude des propriétés structurales -----	61
IV.2.1 Analyse par diffraction des rayons X-----	61
IV.2.2 Évolution de la distance interréticulaire $d_{(110)}$ en fonction de la composition de Pd-----	62
IV.2.3 Évolution du paramètre de maille en fonction de la composition de Pd-----	63
IV.2.4 Évolution de la taille des cristallites en fonction de la composition de Pd---	64
IV.3 Etude des Propriétés Magnétiques -----	65
IV.3.1 Analyse par Spectrométrie Mössbauer -----	65
IV.3.1.1 Ajustement des spectres Mössbauer de couches minces $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -----	65
IV.3.1.2 Étude la variation de déplacement isomérique en fonction de Pd-----	69
IV.3.1.3 Étude de la variation de champ hyperfin en fonction de la composition de Pd-----	70
IV.3.2 Analyse par Magnétomètre SQUID -----	71
IV.3.2.1 Cycles d'hystérésis-----	71
IV.3.2.2 Variation de champ coercitif en fonction de la composition de Pd-----	72
IV.3.2.3 Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la composition de Pd-----	73
IV.4 Corrélations entre les propriétés structurales et magnétiques -----	74
IV.4.1 Champ coercitif en fonction de la distance interréticulaire $d_{(110)}$ -----	74
IV.4.2 Champ coercitif en fonction de la taille des cristallites-----	75
IV.5 Conclusion -----	77
IV.6 Références -----	78

**Chapitre V Couplage d'échange entre la phase douce (Fe,
Pd)- α et la phase dure $\text{L1}_0\text{FePd}$ dans l'alliage
 $\text{Fe}_{64}\text{Pd}_{36}$ 79**

V.1 Introduction -----	80
V. 2 Traitements thermiques de l'alliage $\text{Fe}_{64}\text{Pd}_{36}$ -----	80
V. 3 Analyse par diffraction des rayons X -----	81
V. 4 Propriétés magnétiques -----	82
V.4.1 Etude par spectrométrie Mössbauer -----	82
V.4.2 Détermination des caractéristiques magnétiques par Magnétomètre SQUID -----	87

V.4.2.1 Cycles d'hystérésis-----	87
V.4.2.2 Aimantation à saturation-----	89
a. Aimantation à saturation de la phase FePd désordonnée -----	91
b. Aimantation à saturation de la phase L1₀FePd ordonnée -----	93
V.4.3 Etude du couplage d'échange par imagerie MFM et AFM-----	94
V.4.5 Etude du couplage d'échange par diagramme FORC-----	97
V.5 Conclusion-----	104
V.6 Références-----	106
Chapitre VI Transformation de la phase désordonnée FePd en	108
phase ordonnée L1₀FePd formée dans l'alliage	
Fe₅₆Pd₄₄	
VI.1 Introduction -----	109
VI.2 Propriétés structurales -----	110
VI.2.1 Analyse par diffraction des rayons X-----	110
VI.2.2 Paramètres de maille de la phase L1 ₀ FePd-----	112
VI.2.3 Paramètre d'ordre $S_{L_{10}}$ de la phase L1 ₀ FePd-----	113
VI.2.4 Détermination de la fraction transformée de la phase L1 ₀ FePd ordonnée-----	114
VI.2.5 Cinétique de croissance de la taille des grains-----	117
VI.3 Propriétés magnétiques -----	121
VI.3.1 Spectrométrie Mössbauer-----	121
VI.3.2 Magnétomètre SQUID-----	123
VI.3.2.1 Cycles d'hystérésis-----	123
VI.3.2.2 Rémanence-----	126
VI. 4 Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques -----	128
VI.4.1 Coercivité en fonction de la taille des grains-----	128
VI.4.2 Coercivité en fonction de la fraction transformée-----	129
VI.4.3 Corrélation entre le champ coercitif et le paramètre d'ordre S_{moy} de l'alliage	
Fe ₅₆ Pd ₄₄ -----	131
VI.5 Cinétique de transformation de la phase désordonnée en phase L1₀FePd	
ordonnée -----	136
VI.6 Conclusion -----	140

VI.7 Références	142
Conclusion générale et perspectives	144

Introduction générale

La science de la nanotechnologie et des nanomatériaux s'est révélée être très prometteuse durant ces dernières années. Elle est apparue dans l'un des domaines les plus attractifs pour les chercheurs tant sur le plan fondamental que sur le plan technologique en raison de la large gamme d'application. En ce qui concerne le domaine des nanomatériaux magnétiques, la recherche a pris une importance considérable, en particulier sur l'enregistrement magnétique. En effet, d'un point de vue technologique, les couches minces peuvent être utilisées comme un média de l'enregistrement magnétique. En effet, ces propriétés des couches minces sont différentes de celles des matériaux massifs correspondants ce qui donne naissance à une nouvelle technologie.

Les propriétés des couches minces sont sensibles aux techniques et aux conditions d'élaborations, ainsi qu'à l'épaisseur de l'échantillon. De plus, de la réduction de la dimension de l'échantillon (massif/film mince), résulte des effets de surface et d'interface qui sont à l'origine de nouvelles propriétés, à savoir : les variations de la température de Curie, de l'anisotropie magnétique, de la magnétorésistance géante...etc. [1, 2, 3]. Par ailleurs, lorsque la dimension de l'échantillon est intermédiaire, les propriétés magnétiques dites grandeurs magnétiques : la coercivité, la rémanence, la susceptibilité magnétique sont sensibles aux grandeurs structurales telles que : la phase, la taille des cristaux, les défauts structuraux, les contraintes, la texture de la couche (l'orientation). Sachant que, ces propriétés, peuvent varier sous l'effet de différents traitements par exemple tel que (recuit, trempe) subi par l'échantillon.

La majorité des mémoires magnétiques utilisent le principe de l'enregistrement longitudinal [4] (l'aimantation est parallèle au plan de l'échantillon), bien que la capacité de l'enregistrement longitudinal subit une évolution considérable, cette évolution est limitée par l'effet du superparamagnétisme (l'instabilité thermique). Pour éviter cette limite, la solution proposée est de changer la configuration de l'aimantation, c'est-à-dire utiliser des médias à aimantation perpendiculaire. Cette configuration présente un avantage intrinsèque aux très hautes densités de stockage. Pour ceci, les matériaux ont à la fois des propriétés magnéto-optiques et une anisotropie magnétique uniaxiale [5].

De nombreuses études en recherche fondamentale sur les couches minces à aimantation perpendiculaire portent sur la compréhension des phénomènes qui peuvent avoir lieu. En effet, il existe différentes sources d'anisotropies uniaxiales qui sont à l'origine des couches minces à aimantation perpendiculaire : l'anisotropie de surface, l'anisotropie magnétoélastique et l'anisotropie magnétocristalline que présentent certains matériaux. Les expériences montrent que ceci est possible avec différents types de matériaux à savoir : les matériaux à base des terres

rare tels que (TbFeCo) [5] et les métaux de transitions (Co, Fe, Ni), ainsi que les alliages métalliques Chimiquement ordonnés (FePt, CoPt, FePd) [6, 7].

Les meilleurs aimants permanents utilisent des terres rares. Cependant, le prix des terres rares a connu une croissance surprenante ces dernières années. Pour cela, des recherches ont été lancées permettant de remplacer les matériaux de terres rares par de nouveaux matériaux magnétiques à hautes performances, parmi ces matériaux nous pouvons citer le cobalt.

Le cobalt est le matériau le plus étudié, permettant de fabriquer des couches minces à aimantation perpendiculaire, car il présente une grande énergie d'anisotropie magnétocristalline uniaxiale [8]. En particulier, les alliages cobalt- métaux de transition, ont une importance pratique et économique considérable. En effet, des disques durs à aimantation perpendiculaire, fabriqués à base de Co additionné de Cr, ont été réalisés récemment [9, 10, 11].

Les matériaux utilisés actuellement pour les supports d'enregistrement magnéto-optique sont des alliages à base de métaux de terres rares, par exemple l'alliage TbFeCo est utilisé aujourd'hui pour les média magnéto-optiques [5].

D'autres catégories de matériaux à anisotropie uniaxiale perpendiculaire ont été envisagées comme média pour l'enregistrement magnéto-optique à haute densité, sont les alliages métalliques ordonnés. Prenons l'exemple d'un alliage binaire A-B chimiquement ordonné. Dans certains systèmes métalliques, composés de métaux de transition (Fe,Co,Ni)-(Pt,Pd) [6, 7, 12], il existe une phase ordonnée constituée d'une alternance de plans d'atomes A et de plans d'atomes B. Cette structure possède une anisotropie magnétique uniaxiale : l'axe de l'aimantation facile est perpendiculaire à la direction d'empilement des plans A et B. La mise en ordre de ces alliages peut être obtenue par plusieurs modes d'élaboration, généralement, les dépôts sont réalisés par la technique d'Épitaxie par Jets Moléculaires. Dans ce contexte, l'alliage FePd est un bon candidat dans la mesure que la phase ordonnée est stable thermodynamiquement et l'anisotropie uniaxiale dépasse le champ démagnétisant [13]. Malgré cette tendance très peu d'études ont été réalisées sur les propriétés magnétiques des alliages Fe-Pd en couches minces.

Le fer (Fe), matériau ferromagnétique, appartient à la série des métaux de transition, c'est-à-dire qu'il possède une sous couche 3d incomplète. Par ailleurs, les électrons 3d des métaux de transition sont décrits par le modèle des électrons itinérants. Ce sont des électrons de conduction délocalisés qui sont responsables du magnétisme. Le moment magnétique résulte de la différence de remplissage des bandes 3d de spins "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow), qui est caractérisé par une aimantation spontanée [14, 15].

Le palladium (Pd) est un matériau paramagnétique. Il possède une sous couche 4d remplie complètement. Cependant, lorsque, le palladium est combiné avec des petites quantités d'impuretés magnétiques telles que celles du Fe, du Co et du Ni, les systèmes Fe-Pd, Co-Pd et Ni-Pd deviennent ferromagnétiques. Ceci est dû à l'hybridation entre les bandes 3d du Fe et 4d du Pd et à des interactions d'échange entre les spins 3d du Fe et 4d du Pd [15].

Il est bien établi que la technologie moderne a de plus en plus recours aux alliages dotés de propriétés magnétiques sous forme de films minces. De tels systèmes physiques requièrent des dispositifs spéciaux pour leur élaboration. En effet, d'un point de vue technique, un film mince est considéré comme un système en 2D et ne peut être obtenu qu'à partir d'un dépôt, des alliages en question, couche par couche atomique. Ainsi, il existe des techniques particulières destinées à l'élaboration des films minces, dont nous pouvons citer : (i) la technique d'épitaxie, (ii) la technique de pulvérisation cathodique, ainsi que la technique d'évaporation thermique par effet Joule. Cette dernière, étant très rare, fait l'objet du présent travail.

En effet, en utilisant la technique d'évaporation thermique par effet Joule, nous avons élaboré des films minces constituant une série de quatre alliages, déposés sur des substrats de silicium et de verre, qui sont : **Fe₈₅Pd₁₅**, **Fe₈₀Pd₂₀**, **Fe₆₄Pd₃₆** et **Fe₅₆Pd₄₄** (en pourcentage atomique). Nous nous intéressons donc à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de ces films déposés, ainsi qu'aux corrélations qui peuvent être déduites de ces propriétés. La présente thèse est structurée comme suit :

Le chapitre I, est porté sur quelques généralités nécessaires sur la transition de phases. **Le chapitre II**, porte sur quelques généralités nécessaires à la compréhension des propriétés structurales et magnétiques des alliages Fe-Pd, du couplage d'échange entre la phase douce et la phase dure, ainsi que de la transformation de phase FePd désordonnée en phase L1₀FePd ordonnée. **Le chapitre III**, a été consacré à la description du dispositif d'élaboration et les techniques de caractérisations utilisées. **Le chapitre IV**, présente les résultats relatifs à l'étude de l'effet de la compositions de Pd et du type de substrats (silicium et verre) sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages Fe_{100-x}Pd_x (x= 15, 20 et 36) en film mince, ainsi que la corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques. **Le chapitre V**, a été consacré à l'étude du phénomène de couplage d'échange entre la phase douce (Fe, Pd)-α et la phase dure L1₀FePd obtenue après un traitement thermique de l'alliage Fe₆₄Pd₃₆ en film mince déposé sur un substrat de silicium. **Dans le chapitre VI**, est consacré à l'étude les propriétés structurales et magnétiques de la cinétique de transformation de la phase FePd désordonnée en phase L1₀FePd dans l'alliage Fe₅₆Pd₄₄, et cela par le traitement thermique.

Références

- [1] L. Wang, Z. Fan, A. G.Roy, D. E. Laughlin, J. Appl. Phys. **9**, 7483-7485 (2004).
- [2] J. R. Skuza, C. Clavero, K. Yang, B. Wincheski, and R. A. Lukaszew D, IEEE Tans. Magn. **46**, 1886-1889 (2010).
- [3] P. Allia, F. Celegato, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, F. Albertini, F. Casoli, S. Fabbri, J. Magn. Mater. **316**, e35-e39 (2007).
- [4] J.L. Simonds, Physics Today, 26-32 (1995).
- [5] T. Suzuki. MRS Bulletin, 42-47 (1996).
- [6] N.I. Vlasova, G.S. Kandaurova, N.N. Shchegoleva, J. Magn. Mater. **222**, 38-158 (2000).
- [7] R. A. Ristau, K. Barmak, L. H. Lewis, K. R. Coffey, J. K. Howard, J. Appl. Phys. **86**, 4527-4533 (1999).
- [8] I. Djouada, "Etude de propriétés structurales et magnétiques des couches minces ferromagnétiques à base de métaux de transition", Thèses de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif1 (UFAS) (2012).
- [9] S. Iwasaki, Y. Nakamura, IEEE Trans. Magn. **13**, 1272-1277 (1977).
- [10] S. Iwasaki, IEEE Trans. Magn. **16**, 71-76 (1980).
- [11] J. C. Lodder, MRS Bulletin, 59-63 (1995).
- [12] V. Gehanno, Y. Samsona, A. Marty, B. Gillesb, A. Chamberod, J. Magn. Mater. **172**, 26-40 (1997).
- [13] V. Géhanno, "Anisotropie magnétique perpendiculaire des couches minces épitaxiées d'alliages ordonnées FePd", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1997).
- [14] E. Talbot, " Etudes des propriétés magnétiques de multicouches Fe/Dy par simulations numérique Monte Carlo ", Thèse de Doctorat, Université de Rouen (2008).
- [15] X. Le Cann, K. Hricovini, B. Carrière, C. Boeglin, J. Phys. Colloque **C4**, 537-544 (1996).

Chapitre I

Généralités sur les transitions de phases

Sommaire

I.1 Introduction -----	6
I.1 Théorie des transitions de phases -----	6
I.1.1 Aspects Cinétiques -----	7
I.1.1.1 Mécanisme de transition de phases -----	7
A. Germination-----	7
B. Croissance d'une phase-----	9
I.1.1.2 Loi de Johnson-Mehl-Avrami-----	10
I.1.2 Aspect thermodynamique -----	11
I.1.2.1 Classifications des transitions de phases-----	12
A Classification d'Ehrenfest-----	12
B Classification de Landau-----	13
C Classification d'Ehrenfest au sens de Landau-----	13
I.3 Transitions de phases magnétiques -----	14
I.3.1 Transitions de phases du premier ordre -----	14
I.3.2 Transitions de phases du second ordre -----	15
I.4 Transformation ordre-désordre dans une transition de phase -----	15
I.4.1 Paramètre d'ordre-----	16
I.4.2 Paramètre d'ordre à longue distance-----	16
I.4.3 Paramètre d'ordre moyen-----	16
I.5 Références -----	18

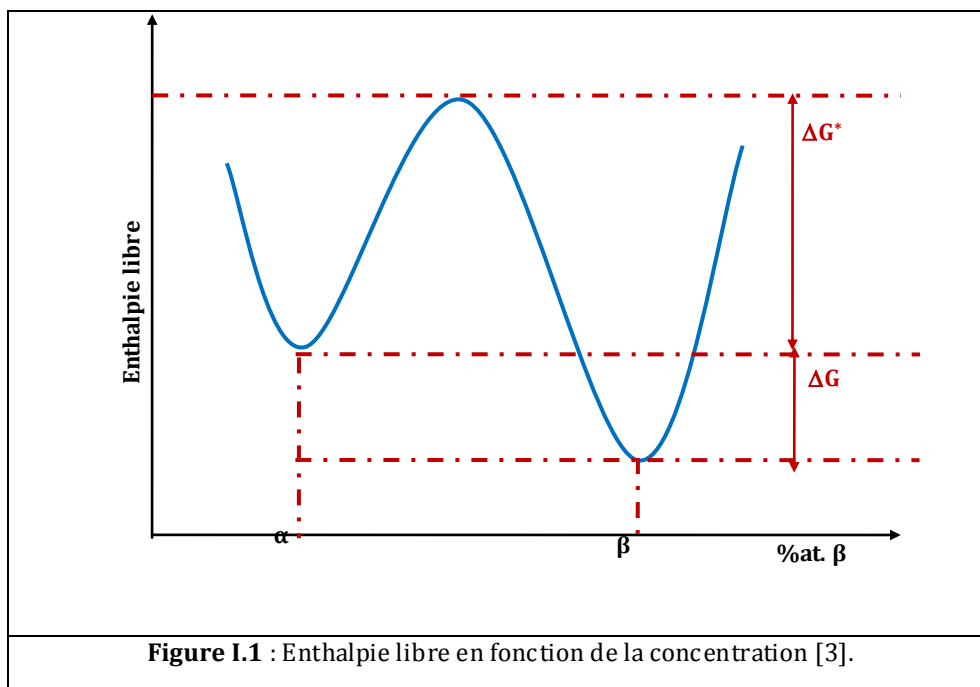
I.1 Introduction

Le phénomène de transition de phase occupe une place importante en Physique de la Matière Condensée, pour diverses raisons : sa fréquence et sa diversité, son caractère spectaculaire et l'intérêt des problèmes conceptuels qui s'y rattachent [1]. Par exemple, l'eau H_2O est une substance de composition chimique fixe, peut se présenter sous des formes homogènes dont on peut distinguer les propriétés et que l'on appelle des états. Ainsi trouve-t-on l'eau sous forme d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide, la glace [2]. Sous certaines conditions expérimentales, l'état physique (ou phase) devient instable et on peut mettre en évidence des phénomènes de transition de phase ou de changement d'états. Par exemple, les arrangements moléculaire dans un cristal sont modifiés par application une petite variation d'un paramètre (température, pression ...) déclenche une modification qualitative spectaculaire [1].

La physique de la matière condensée est très riche d'exemples de telles transitions : citons les transitions magnétiques, ordre-désordre dans les alliages, les transitions structurales solide-liquide [1].

I.2 Théorie des transitions de phases

Une transition de phases ne peut avoir lieu tant qu'une phase peut rester stable dans des conditions thermodynamiques données, décrites par des variables intensives, telles que la température, la pression etc. [3, 4]. Par ailleurs, la stabilité des phases peut être clairement décrite à l'aide de courbes illustrant la variation de l'énergie libre en fonction d'une grandeur extensive telle que la concentration atomique [3](voir figure I.1).



La vitesse à laquelle un système, se trouvant dans un état initial donné, évolue vers l'état d'équilibre (stable ou métastable) est régie par la cinétique de la transition de phases. La cinétique, à son tour, est régie par le franchissement, d'une barrière dont la hauteur est l'énergie d'activation, requise pour le passage d'un état à un autre [3, 4]. Cette barrière, correspondant à l'enthalpie libre d'activation ΔG^* , est une quantité positive, sachant qu'elle doit être fournie au système grâce aux fluctuations thermiques. Par contre, le passage d'une phase à une autre se traduit par une variation de l'enthalpie libre ΔG , qui doit être négative pour que la réaction puisse avoir lieu. Cette variation correspond, en valeur absolue, à la force motrice de la transformation [3, 4].

Par ailleurs, la stabilité des phases peut être clairement décrite par plusieurs aspects, thermodynamique, cinétique, cristallographique et morphologique des transformations structurales.

1.2.1 Aspects Cinétiques

La cinétique d'une transformation structurale est décrite par une relation entre la fraction volumique de la nouvelle phase, en fonction du temps et de la température (cinétique isotherme). Cependant, dans la plupart des matériaux, la formation de la nouvelle phase au sein de la phase mère est un phénomène dynamique, qui est lié aux phénomènes de diffusion. Par ailleurs, la transformation de phase s'effectue le plus souvent grâce à la succession des deux mécanismes : dans une première étape, la formation de germes de la nouvelle phase (nucléation) au sein de la phase mère, et dans une deuxième étape, la croissance des germes [2, 3, 5].

1.2.1.1 Mécanisme de transition de phases

A. Germination

Une transition de phases est souvent amorcée par un processus de nucléation qui se manifeste par l'apparition de germes de la nouvelle phase. Les germes de la nouvelle phase sont formés avec une certaine vitesse suivie d'une croissance progressive au sein de la phase mère. La formation de la nouvelle phase est due à des fluctuations résultantes de l'agitation thermique qui poussent les atomes dans leurs nouvelles positions correspondant à la nouvelle phase. Par conséquent, beaucoup de zones sont instables et sont à l'origine des germes qui correspondent à la nouvelle phase [2]. Ces germes produisent une augmentation de l'énergie libre du système [2]. Selon les propriétés du matériau et la nature de la transformation, on peut distinguer deux types de nucléation : nucléation **homogène** et nucléation **hétérogène**. La nucléation **homogène** est considérée homogène du point de vue chimique, énergétique et structural. Alors que, la nucléation **hétérogène** se fait préférentiellement au niveau des défauts structuraux et facilite la cristallisation [2, 3, 4, 5].

a) Nucléation homogène

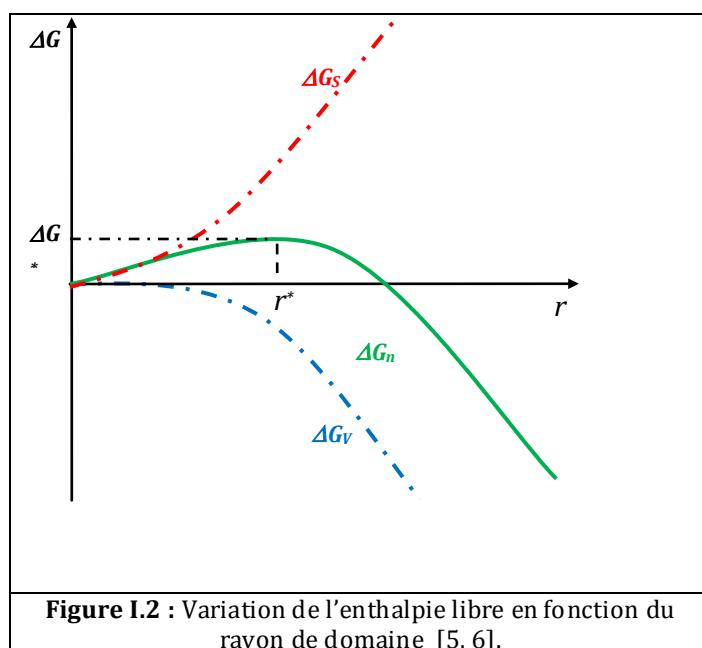
D'un point de vue thermodynamique, le processus de la nucléation homogène est accompagné d'une variation de l'enthalpie libre ΔG_n , où l'on distingue deux composantes $\Delta G_n = \Delta G_V + \Delta G_S$, associées à deux processus : le premier processus, associé à la composante $\Delta G_V = V\Delta g_V$, où Δg_V désigne l'enthalpie libre de formation par unité de volume de la nouvelle phase, et V étant le volume de la nouvelle phase. Ce processus se produit lors du passage d'atomes d'une phase à une autre. Le deuxième processus, correspond à la composante $\Delta G_S = 4\pi r^2\gamma$ (où γ est l'énergie spécifique interfaciale et r le rayon du germe), qui représente la variation de l'enthalpie libre de formation de l'interface entre le germe de la nouvelle phase et la phase mère, on a :

$$\Delta G_n = (4\pi/3)r^3\Delta g_V + 4\pi r^2\gamma \quad (I.1)$$

La figure I.1, représente l'évolution de l'enthalpie libre en fonction de rayon de germe. Pour les petites valeurs de r , comme l'enthalpie de surface est dominante et que ΔG_n est positif, ceci permet la continuité de la formation des germes. Lorsque, le rayon est supérieur à une valeur critique r^* , associée à une valeur maximale de l'enthalpie libre ΔG^* , l'enthalpie libre de la formation du germe commence à décroître avec son rayon et devient négative à cause l'enthalpie libre de volume ($\Delta g_V < 0$). Ceci conduit à la formation de la phase stable [5, 6].

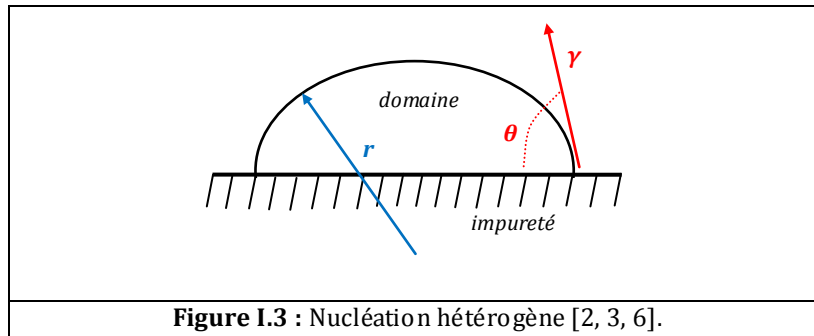
Le rayon critique peut être obtenu en annulant la dérivée première partielle de ΔG_n par rapport à r , d'où le rayon critique est égale à $r^* = 2\gamma/\Delta g_V$, correspond à l'enthalpie [2, 5, 6] donné par l'expression suivante :

$$\Delta G^* = (16\pi/3)\left(\gamma^3/\Delta g_V^2\right) \quad (I.2)$$



b. Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène se fait préférentiellement au niveau des défauts structuraux en tenant compte des effets des interfaces : celles entre l'impureté et la nouvelle phase d'une part, et entre la phase mère et l'impureté d'autre part [2, 3, 6].



Dans la nucléation hétérogène, le rayon critique r^* n'est pas changé, alors que l'enthalpie libre ΔG^* (barrière de potentiel) est modifiée par un facteur géométrique $f(\theta)$ inférieur à 1, et qui s'écrit : $f(\theta) = (1/4)(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$. [2, 6]. L'angle θ est l'angle de mouillage entre le domaine, supposé être une calotte sphérique, et la surface de l'impureté schématisée sur la figure I.3. Dans ce cas, la variation de l'enthalpie est donnée par la relation suivante [2, 6] :

$$\Delta G^* = (16\pi/3) \left(\gamma^3 / \Delta g_v^2 \right) f(\theta) \quad (I.3)$$

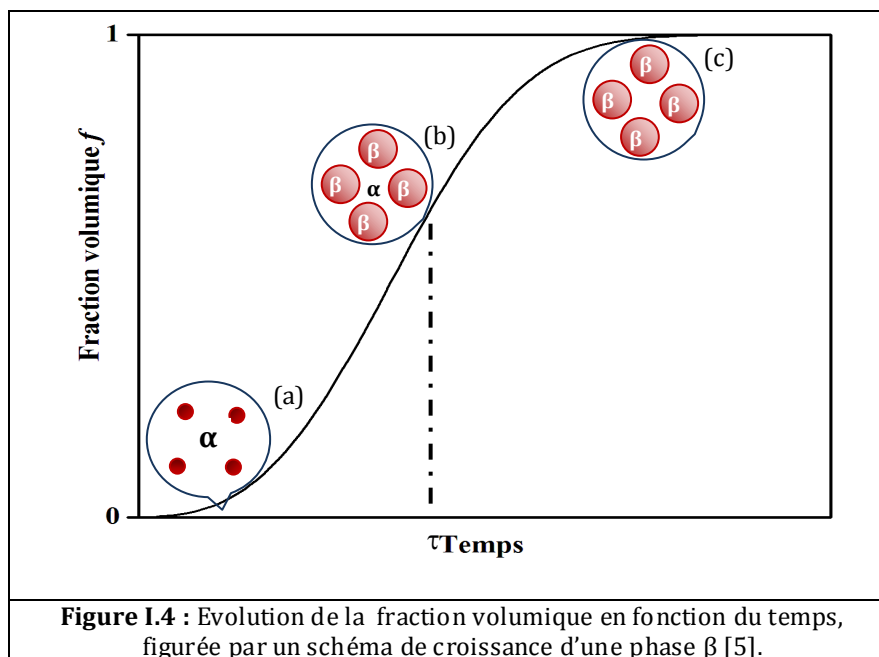
B. Croissance d'une phase

Après la formation d'un germe, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction d'atomes à l'interface qui délimite la phase mère de la nouvelle phase en formation. Il se produit un flux d'atomes de la phase mère vers la nouvelle phase en développement, mais il y a également un flux d'atomes vers le sens inverse. Il n'y a croissance que si le flux d'atomes vers la nouvelle phase en formation est plus élevé [5]. La vitesse de croissance est en grande partie fonction de la probabilité qu'ont les atomes ou les molécules de venir se fixer sur l'interface de la nouvelle phase en développement [5]. Un atome se fixe sur une interface, s'il trouve un certain nombre de sites capables de se lier préférentiellement. La probabilité de fixation dépend donc du nombre de liaisons formées par les atomes en venant se fixer sur la surface. Une interface accidentée est favorable à l'absorption, par contre une interface lisse est défavorable. En effet **le mécanisme de la croissance varie en fonction de la structure de l'interface** [5]. En conclusion, la croissance de la phase cristalline est contrôlée par la nature de l'interface.

I.2.1.2 Loi de Johnson-Mehl-Avrami

L'apparition et le développement d'une nouvelle phase β au sein d'une phase α , se fait au détriment de la phase α (mère). La figure I.16 montre le schéma de croissance de la nouvelle phase. Les domaines de la nouvelle phase continue de grossir et tendent à occuper des volumes adjacents. Cet effet a été pris en considération par Avrami qui a introduit la notion de **fraction volumique «étendue»** des domaines de la nouvelle phase, notée f_x , avec $f_x = V_e/V_0$ où V_e est le volume occupé par les domaines de la nouvelle phase et V_0 est le volume total des phases [2, 6]. La fraction volumique étendue pourrait devenir supérieure à l'unité, car chaque domaine pouvant croître indéfiniment dans le volume, qu'il occuperait totalement. Par suite, à cause de l'empêchement stérique, une telle situation est en fait impossible. Par conséquent, un nouveau paramètre a été introduit : **la fraction volumique réelle**, qui représente la portion de volume qui est cristallisée et en même temps tient compte de l'encombrement stérique. Elle est donnée par $f = V/V_0$ où V est le **volume réel** occupé par les domaines de la nouvelle phase. Dans ce cas, lorsque le volume étendue des domaines s'accroît de dV_e , seule la partie non transformée du système (la phase mère) contribue à la variation du volume réel des domaines dV , donc l'égalité entre les deux volumes, étendue et réel, permet d'établir la relation entre les deux fractions volumiques étendue et réel [2, 5, 6] :

$$f = 1 - \exp(-f_x) \quad (1.4)$$



Pour déterminer la fraction volumique étendue, Avrami a supposé que la croissance du domaine de la nouvelle phase est contrôlée par un transfert de masse constant à l'interface et que le rayon $r(t)$ du domaine croît linéairement avec un taux de croissance G qui peut s'écrire [2, 6]:

$$dr/dt = G \quad (1.5)$$

Si la nucléation a eu lieu au temps τ , à partir d'un domaine de rayon critique r^* , le rayon de domaine peut s'écrire à l'instant t de la façon suivante : $r - r^* = G(t - \tau)$, et pour $r \gg r^*$ et $\tau = 0$, le volume étendu du domaine sera : $V_e = (4\pi/3)G^3 t^3 = K_3 t^3$ avec $K_3 = (4\pi/3)G^3$. Si on suppose que dans le système il existe N_n domaines, la fraction volumique occupée par ces domaines s'écrire de la forme suivante :

$$f_x = N_n V_e / V_0 \quad (1.6)$$

Si $I(\tau)$ désigne le taux de nucléation et $I(\tau)d\tau$ désigne les domaines qui se forment pendant $d\tau$. Les domaines vont croître et leur volume V_e à l'instant t sera alors : $V_e = K_3(t - \tau)^3$. Par conséquent, la fraction volumique étendue peut s'écrire [2, 6]:

$$f_x = \frac{1}{V_0} \int_0^t V_e I d\tau = \frac{K_3}{V_0} \int_0^t (t - \tau)^3 I(\tau) d\tau \quad (1.7)$$

Et par intégration, on obtient l'expression suivante [2, 6] :

$$f_x = \frac{K_3 I}{4V_0} t^4 \quad (1.8)$$

Ensuite, on remplace dans l'expression (1.4) et on obtient la relation suivante :

$$f = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1.9)$$

où K est une constante qui dépend de la température et dépend aussi fortement des processus de nucléation et de croissance. L'exposant n s'appelle l'exposant d'Avrami, qui permet de déterminer le mode de croissance de la phase. Cette équation est utilisée pour décrire la cinétique de transformation d'une phase isotherme pour un grand nombre de matériau [2, 6]. Elle est nommée par la relation d'**Avrami** [2].

1.2.2 Aspect thermodynamique

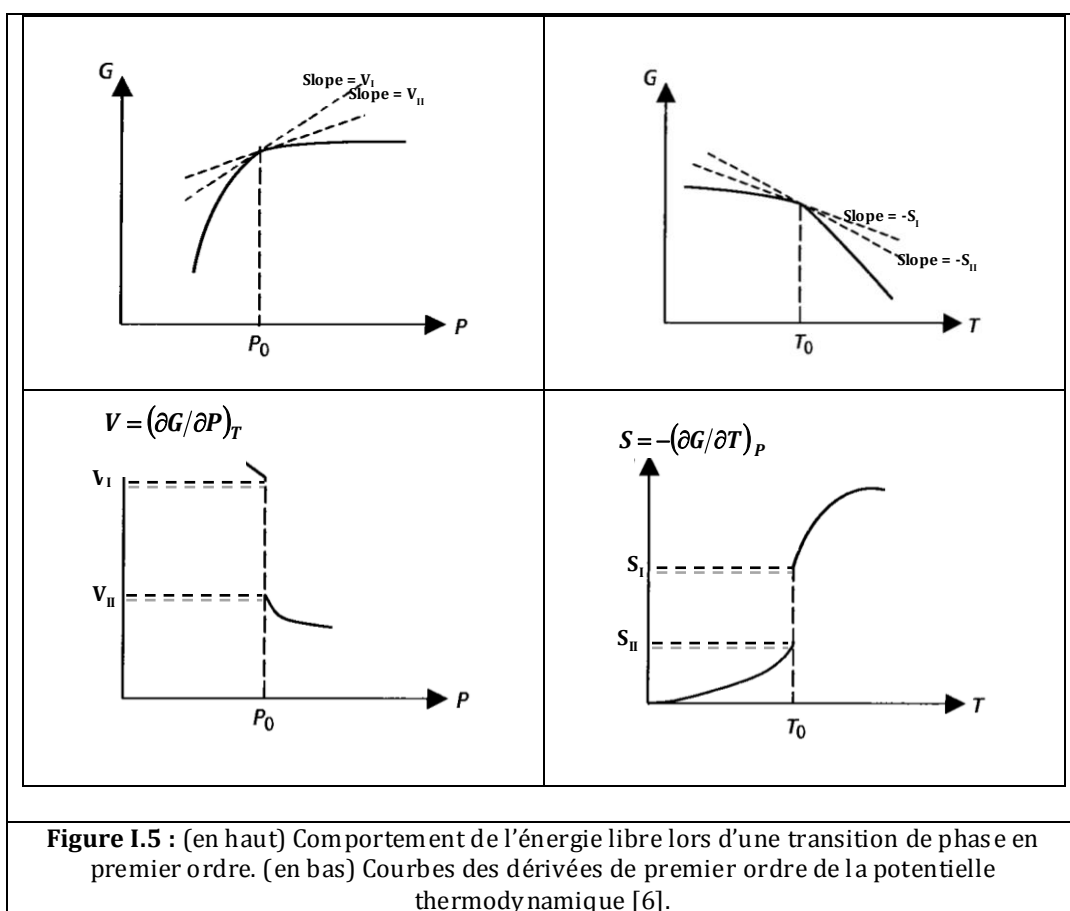
La diversité des transitions de phases est bien liée à la diversité des systèmes. Par ailleurs, il se trouve que la diversité des transitions de phases est caractérisée par leurs singularités thermodynamiques. Ainsi, selon la nature de ces singularités, il a été établi différentes classifications des transitions de phase. Cette classification, de nature thermodynamique, a été proposée par Ehrenfest. Elle consiste en l'analyse des singularités du

potentiel thermodynamique. Ensuite, Landau a introduit la notion de brisure de symétrie, notion qui a conduit à une nouvelle classification des transitions de phase [2, 6].

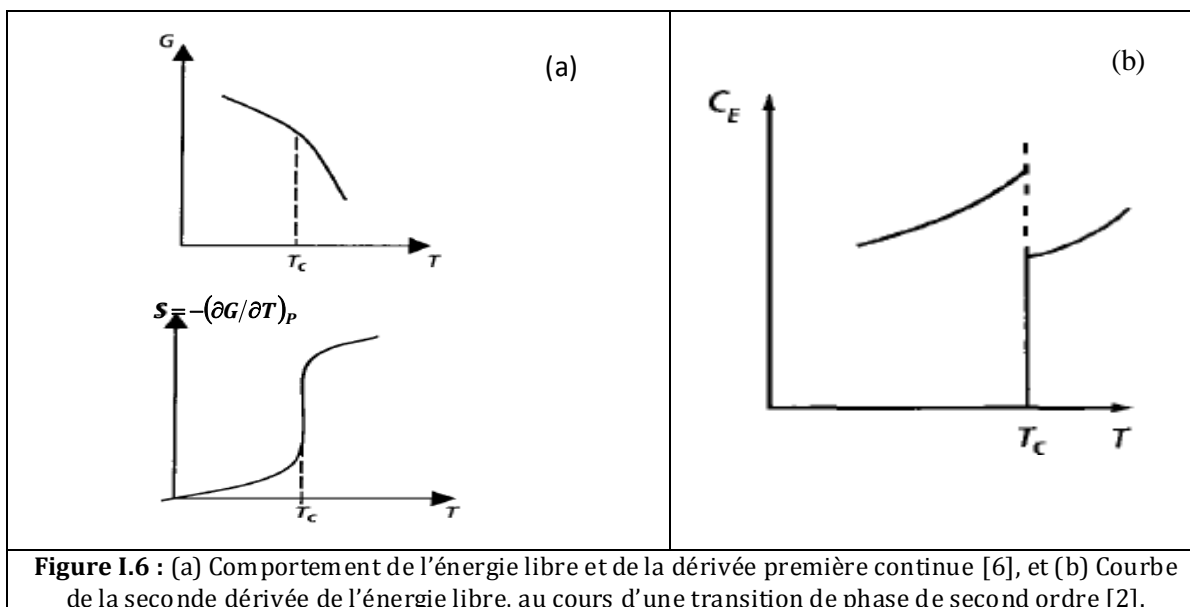
1.2.2.1 Classifications des transitions de phases

A Classification d'Ehrenfest

En 1933, Ehrenfest a proposé la 1^{ère} classification des transitions de phases. Cette classification a été basée sur la continuité des dérivées n-ième de l'enthalpie libre. Les transitions de phases du premier ordre sont celles pour lesquelles la dérivée première de l'enthalpie libre ($G=U-TS+pV$) par rapport à l'une des variables (température, pression,..) est discontinue, comme l'entropie $S=-(\partial G/\partial T)_p$ et le volume $V=(\partial G/\partial P)_T$ (voir figure I.5). En conséquence, les transitions de phase du premier ordre s'accompagnent d'une chaleur latente [6].



Dans les transitions de phase de second ordre, les dérivées premières de l'énergie libre par rapport aux variables thermodynamiques (température, pression,..) sont continuées. Par contre, leurs dérivées secondes sont discontinues, comme la capacité calorifique $C_p = -T(\partial^2 G/\partial T^2)_p$ (voir figure I.6). Ces transitions ne s'accompagnent pas de chaleur latente, contrairement aux transitions du 1^{er} ordre.



B Classification de Landau

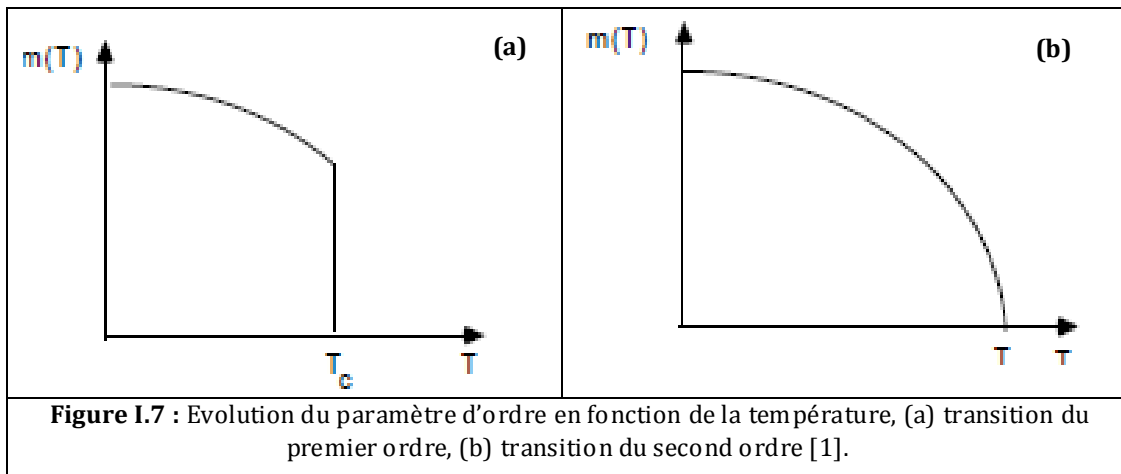
Pour Landau, une transition de phases se traduit le plus souvent par une transformation structurale, au cours de laquelle l'arrangement des atomes est modifié, suite à leur déplacement. Ceci est associé à un changement de symétrie du cristal.

En 1937, Landau a fait remarquer, qu'une transition de phases sans chaleur latente s'accompagnait d'un changement de symétrie. Par ailleurs, il a introduit la notion de **paramètre d'ordre**, associé à la notion de brisure de symétrie. En effet, la phase symétrique associée à la phase désordonnée, est celle dont le paramètre d'ordre est nul. Par contre, le paramètre d'ordre est différent de zéro quand la phase est moins symétrique (la phase ordonnée). Landau a classifié les transitions de phases en deux types qui sont définis comme suit [1, 6] :

- **transitions sans paramètre d'ordre** (au sens d'Ehrenfest), où les groupes de symétrie des deux phases ne sont pas inclus l'un dans l'autre.
- **transitions avec paramètre d'ordre**, les groupes de symétries sont inclus l'un dans l'autre. Le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique est un sous-groupe du groupe de symétrie de la phase la plus symétrique.

C Classification d'Ehrenfest au sens de Landau

Cette classification résulte d'une association du paramètre d'ordre qui est introduit par Landau, à la classification des transitions de phases donnée par Ehrenfest. En effet, les transitions de phases du premier ordre sont celles de paramètre d'ordre discontinu, et les transitions de phases du second ordre sont celles de paramètre d'ordre continu, figure I.7



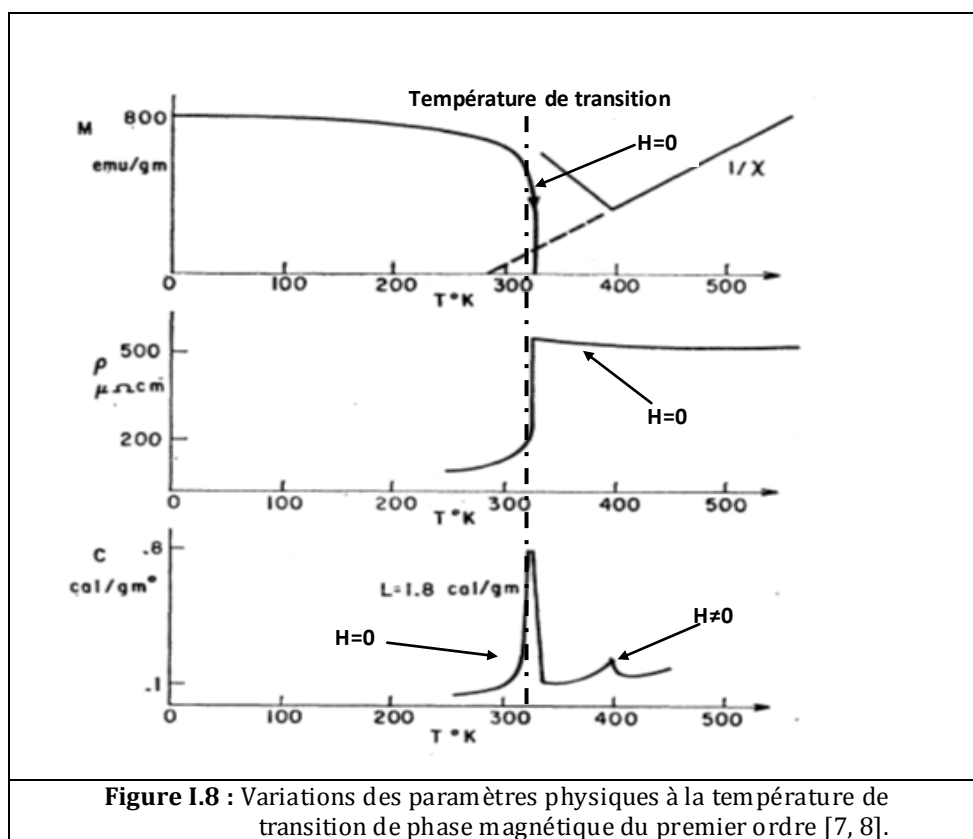
1.3 Transitions de phases magnétiques

Les transitions de phases magnétiques s'effectuent entre deux phases magnétiques différentes. De même, il existe deux types de transitions magnétiques de premier et de second ordre, qui sont caractérisées par leurs potentiels thermodynamiques adaptés aux systèmes magnétiques. Ce potentiel est fonction de la température T , de la pression P et du champ magnétique H . Les deux transitions peuvent être identifiées par les variations des quantités physiques qui sont: l'entropie $S = -\partial G / \partial T$, le volume $V = \partial G / \partial p$, la chaleur spécifique $C_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_p$ et l'aimantation $M = -\partial G / \partial H$. Ces quantités sont déterminées à partir du potentiel thermodynamique [7, 8].

1.3.1 Transitions de phase du premier ordre

La figure I.8 présente les quantités physiques mesurées expérimentalement pour une transition du premier ordre, qui sont l'aimantation, la résistivité et la chaleur spécifique. Au-dessous de la température de transition, il y a coexistence des deux phases, la phase ordonnée et la phase désordonnée. Dans le cas d'une transition magnétique, celle-ci se produit entre deux phases ordonnées [7, 8].

On remarque sur la figure I.21 qu'il y a une discontinuité de l'aimantation car la transition est du premier ordre, et qui est toujours accompagnée de chaleur latente [7, 8].

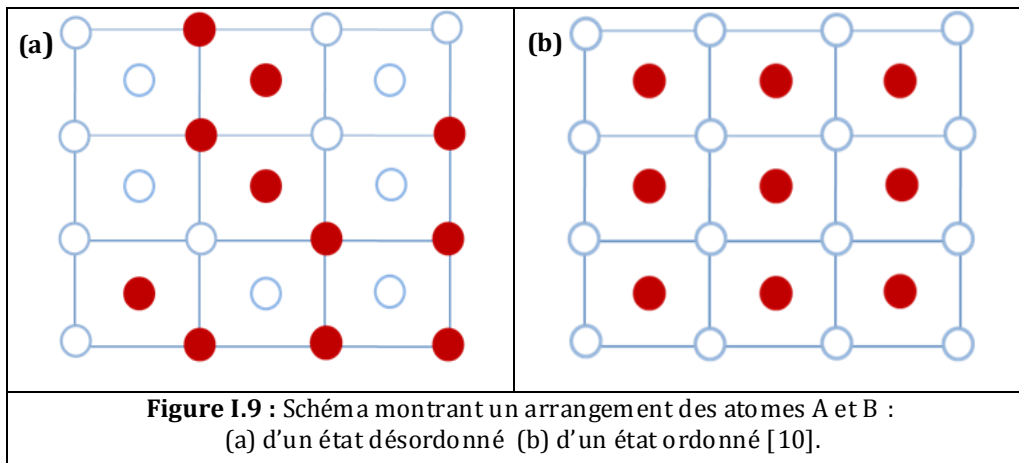


1.3.2 Transitions de phases du second ordre

Cette transition s'effectue entre deux domaines d'existence des deux phases qui sont séparées par une température de transition T_c . La première phase coïncide avec les deux types de phases : la plus ordonnée et la moins symétrique (phase ordonnée), et la deuxième phase correspond à la phase la plus symétrique (phase désordonnée). Donc, la transition s'effectue d'une phase à l'autre sans la coexistence des deux phases. L'entropie des deux phases tend vers la même valeur lorsque la température tend vers T_c . Il n'y a pas de chaleur latente de transformation [7, 8].

1.4 Transformation Ordre-désordre dans une transition de phases

Une transition de phases dans les alliages est contrôlée par la compétition entre deux tendances opposées : l'une de mise en désordre, caractérisée par l'effet entropique qui devient dominant à haute température. L'autre, de mise en ordre, caractérisée par un terme enthalpique qui domine à basse température [9, 10]. Soit un alliage binaire A-B, l'alliage est dit ordonné si les atomes A et B forment un arrangement périodique les uns par rapport aux autres (figure I.9 (b)). L'alliage est désordonné si les atomes A et B sont disposés au hasard comme montré sur la figure I.9 (a)).



En effet, la mise en ordre dans un alliage peut être caractérisée par le paramètre d'ordre que nous allons définir ci-dessous.

1.4.1 Paramètre d'ordre

Comme nous l'avons discuté auparavant, le paramètre d'ordre est associé à la transition de phase, désordonnée \leftrightarrow ordonnée, s'accompagnant d'un abaissement ou d'un accroissement du degré de symétrie. On considère dans le cas d'abaissement du degré de symétrie, la transition de phase désordonnée vers une phase ordonnée. Le groupe de la phase ordonnée (moins symétrique) est un sous-groupe du groupe de la phase désordonnée (symétrique). Il apparaît plusieurs sites qui forment des sous-réseaux et dont l'occupation est aléatoire dans l'état désordonné. Pour la phase ordonnée, l'occupation des sous-réseaux se fait par un des deux éléments de l'alliage, ce qui conduit à l'abaissement du degré de symétrie [11].

1.4.2 Paramètre d'ordre à longue distance

Le paramètre d'ordre à longue distance permet de caractériser les différents types de sites, qui sont occupés par les différents atomes. Ainsi, les structures ordonnées à longue distance peuvent être décrites par un ensemble de sous-réseaux. La notion de paramètre à longue distance a été définie par Nix et Shockley [12] qui ont considéré un alliage binaire AB, qui est caractérisé par ces paramètres r_A (r_B) et w_A (w_B), où r_A (r_B) est la fraction des sites du A(B) occupés par les atomes de A (B), et w_A (w_B) est la fraction des sites A(B) occupés par des atomes B(A). Le paramètre d'ordre est défini par [12, 13] : $S = r_A + r_B - 1 = r_A - w_B$.

1.4.3 Paramètre d'ordre moyen

Dans le cas des alliages FePd, la cinétique de la transition de phases désordonnée (phase cubique centrée) vers la phase ordonnée (phase tétragonale à faces centrées) s'effectue par un traitement thermique (isotherme). Ainsi, la mise en ordre s'effectue d'une manière progressive par les processus de nucléation et de croissance de la phase ordonnée L1₀. Durant, la transformation de phase, il peut coexister, au sein de l'échantillon, des grains homogènes

partiellement ou totalement ordonnés et des grains inhomogènes désordonnés. Pour tenir compte de ce phénomène, il est indispensable d'évaluer la fraction transformée de la phase ordonnée $L1_0$ notée par f_v dans l'alliage et le paramètre d'ordre moyen noté par S_{moy} dans l'alliage. Le paramètre d'ordre moyen peut être déterminé à partir de cette expression [13, 14] :

$$S_{moy} = f_v \cdot S_{L1_0}, \text{ où } S_{L1_0} \text{ est le paramètre d'ordre de la phase } L1_0.$$

I.5 Références

- [1] M. Héritier, Mécanique statistique et transitions de phase, Chapitre III " TRANSITIONS DE PHASE - GÉNÉRALITÉS - MODELE DE LANDAU"(2006).
- [2] P. Papon, J. Leblond et P. H. E. Meijer, Physique des transitions de phases, Dunod (1999).
- [3] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, MÉTALLURGIE Du minerai au matériau, 2^{ème} édition, Dunod (2002).
- [4] L. Amirouche, "Approche multi-échelles de la formation des microstructures dans les alliages métalliques", Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne, Algérie (2007).
- [5] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli, Introduction à la science des matériaux, Chapitre 9 Troisième édition, PPUR presses polytechniques (1999).
- [6] S. Bedoui, Imageries spectroscopique et optique de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin induite par la température ou par une impulsion laser, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2012).
- [7] C.P.Bean, D. S. Rodbell, Phys. Rev. **126**, 104-115(1962).
- [8] A. Giguère, " Transitions de phase magnétiques du premier ordre, métamagnétisme et effet magnéto-calorique dans des alliages intermétalliques choisis", Thèse de Doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières (1998).
- [9] A. Chbihi, "Etude de l'effet d'une déformation plastique préalable sur les transformations de phases dans les alliages modèles : CuCr et FePd. Science des matériaux ", Thèse de Doctorat, Université de Rouen (2011).
- [10] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, 3^{ème} édition, p. 663 (1972).
- [11] E. Le Goff, "Morphologie de surfaces vicinales de métaux purs et d'alliages: stabilité et rugosité. Expériences et modélisations, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud-Paris XI (1999).
- [12] F. C. Nix, W. Shockley, Rev. of Mod. Phys. **10**, 1-71(1938).
- [13] Cheikh Birahim Ndao : "Matériaux magnétiques en couches. Etudes des systèmes FePt et FeRh", Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [14] A. Cebollada, R. F. C. Farrow, M. F. Toney, Magnetic Nanostructures, edited by H. S. Nalwa (American Scientific, Los Angeles) 93-122 (2002).

Chapitre II

Etat de l'art

Sommaire

II.1 Introduction -----	20
II.2 Propriétés structurales des alliages Fe-Pd -----	20
II.2.1 Diagramme de phase Fe-Pd-----	20
II.2.2 La phase (Fe, Pd)- α -----	21
II.2.3 La phase (Fe, Pd)- γ désordonnée-----	21
II.2.4 La phase (FePd ₃)- γ_2 ordonnée-----	22
II.2.5 La phase L ₁₀ FePd ordonnée-----	23
II.3 Propriétés magnétiques des alliages Fe-Pd -----	23
II.3.1 La phase (Fe ₅₀ , Pd ₅₀)- γ désordonnée-----	23
II.3.2 La phase L ₁₀ FePd ordonnée-----	23
II.3.3 Les phases Fe ₂₅ Pd ₇₅ désordonnée et FePd ₃ ordonnée-----	24
II.3.4 Les alliages Fe-Pd riches en fer (Fe, Pd)- α et riches en Pd (Fe, Pd)- γ -----	25
II.4 Couplage d'échange, spring magnets -----	27
II.4.1 Couplage d'échange ferromagnétique entre les phases douce et dure---	27
II.4.2 Propriétés magnétiques relatives au couplage d'échange-----	28
II.5 Transitions de phases dans l'alliage FePd -----	30
II.5.1 Diagramme-transformation de phase FePd-----	30
II.5.2 Mise en évidence de la phase L ₁₀ FePd-----	31
II.5.3 Structure cristalline FePd-----	32
II.5.4 Défauts structuraux-----	32
II.5.4.1 Parois d'antiphase-----	32
II.6 Références -----	34

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'état de l'art sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages Fe-Pd. Il est partagé en trois parties principales : les propriétés structurales et magnétiques des alliages Fe-Pd, le couplage d'échange magnétique entre la phase dure et la phase douce et la transformation de phase FePd désordonnée vers la phase $L1_0$ FePd ordonnée.

Dans une première partie, nous décrirons à partir du diagramme de phases du système Fe-Pd, les différentes phases qui peuvent exister dans l'état désordonné et l'état ordonné. Par ailleurs, nous associerons à chaque phase la structure cristallographique et la gamme de son existence en fonction de la concentration en palladium. Nous présenterons ensuite leurs propriétés magnétiques telles que développées dans la littérature.

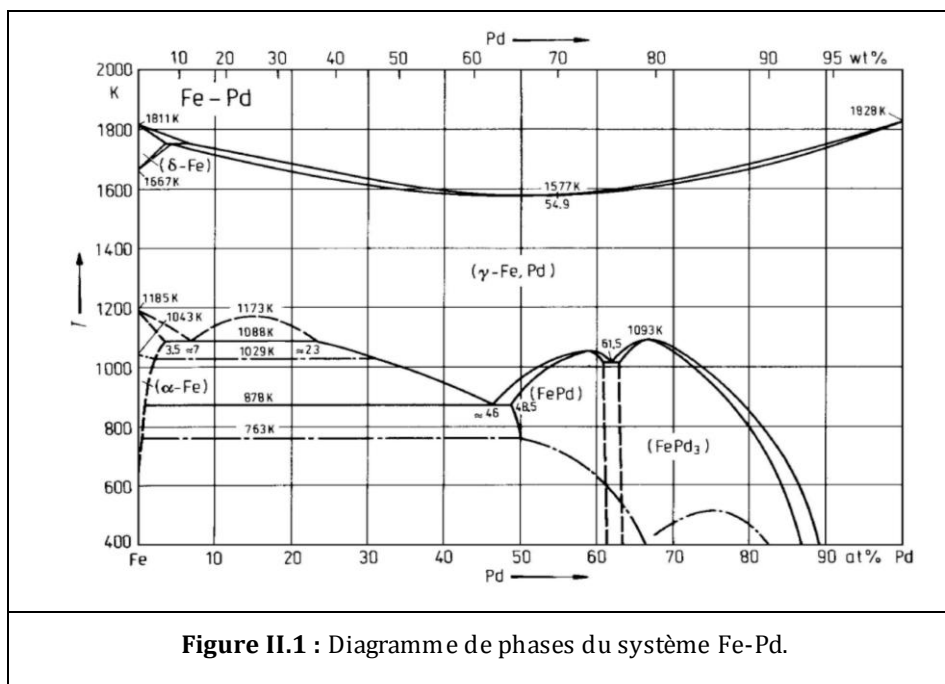
Dans la deuxième partie, nous définirons les propriétés magnétiques et le couplage d'échange entre la phase ferromagnétique douce et la phase ferromagnétique dure. D'une manière générale, ce couplage d'échange sera d'abord abordé dans des structures nanocomposites dispersées de façon aléatoire. Ensuite, dans le but d'avoir une meilleure compréhension physique des aimants permanents, nous définirons ce couplage dans des structures sous forme de films minces en bicouches couplées (douce/dure).

La troisième partie, sera consacrée à la transformation de la phase désordonnée FePd vers la phase ordonnée $L1_0$ FePd par un traitement thermique. Au cours de cette transformation, nous présenterons les modifications sur les propriétés structurales et magnétiques, en particulier le rôle des défauts structuraux sur ces propriétés.

II.2 Propriétés structurales des alliages Fe-Pd

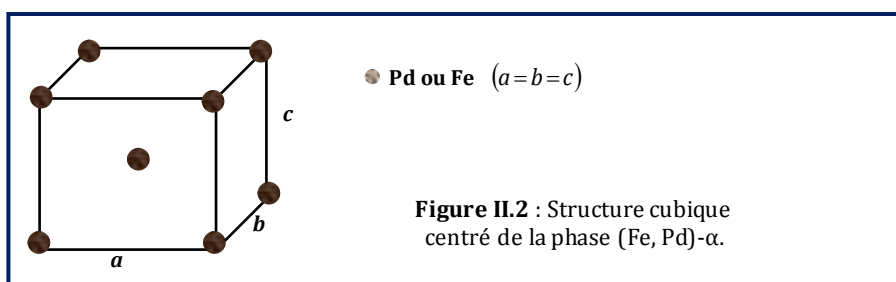
II.2.1 Diagramme de phases Fe-Pd

Le diagramme d'équilibre du système Fe-Pd est constitué de plusieurs phases qui sont distribuées selon la température et la composition [1, 2]. Sur le diagramme de la figure II.1, on observe à hautes températures la formation d'une solution solide cubique à faces centrées (cfc) chimiquement désordonnée, répartie sur toute la gamme composition et notée par (Fe, Pd)- γ (ou bien la phase (A_1)). À plus basses températures, il existe d'une part deux phases ordonnées : la phase tétragonale $L1_0$ FePd et la phase cubique à faces centrées FePd₃ (de type $L1_2$) et d'autre part la phase cubique centrée (cc) (Fe, Pd)- α .



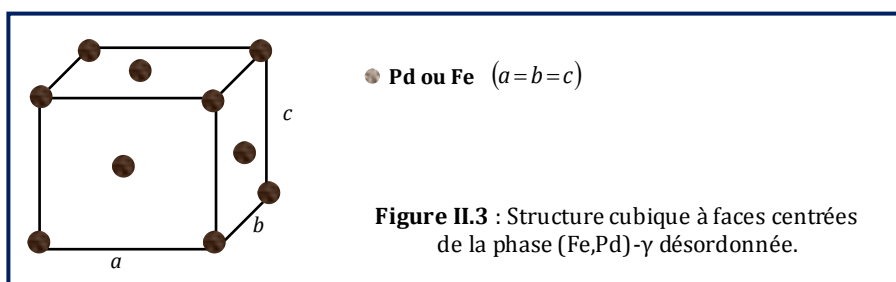
II.2.2 La phase (Fe, Pd)-α

La phase (Fe, Pd)-α est une structure cubique centrée (figure II.2). A base température, cette phase est attribuée aux alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ ayant des compositions $x < 20\%$ de Pd [3].



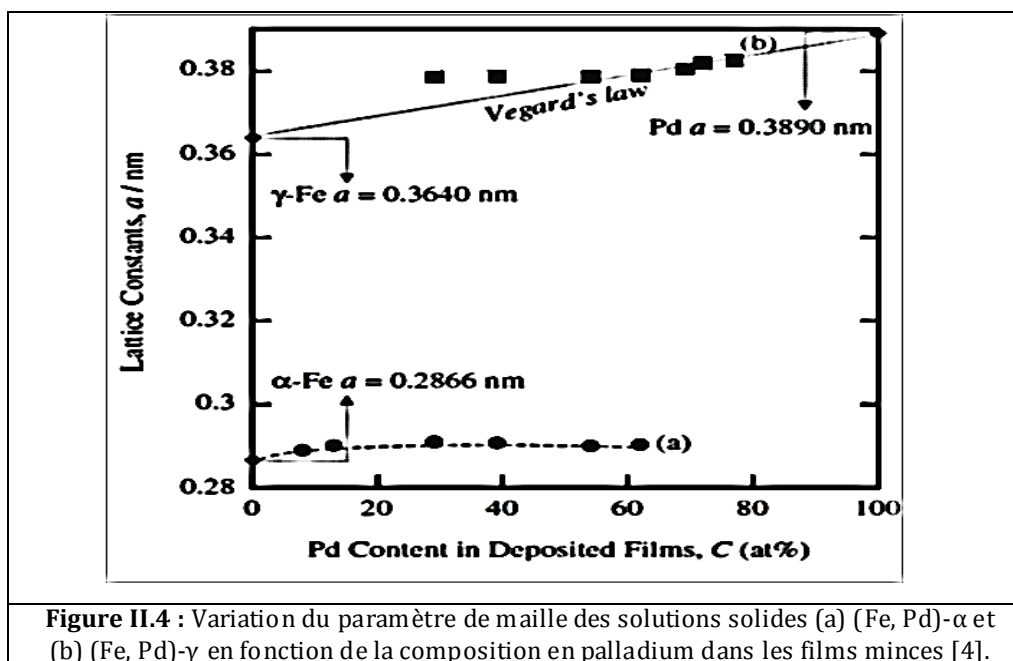
II.2.3 La phase (Fe, Pd)-γ désordonnée

Pour les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$, la phase (Fe, Pd)-γ désordonnée est une solution solide cubique à faces centrées (cfc), caractérisée par un paramètre de maille a ($a = b = c$) et existant dans tout le domaine de compositions à hautes températures. Elle est chimiquement désordonnée car les sites atomiques sont aléatoirement occupés par un atome de palladium ou de fer (voir figure II.3).



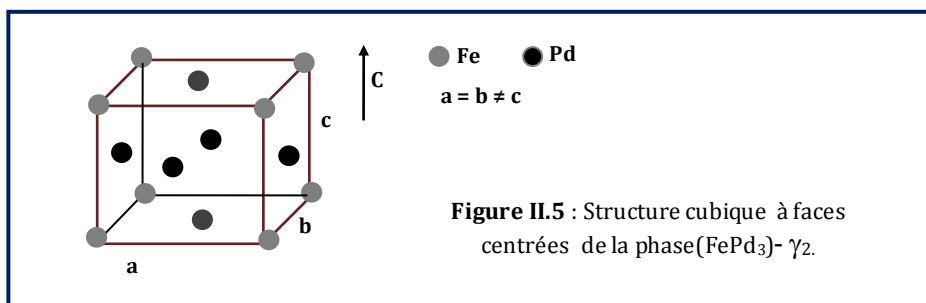
A base température, pour les alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ de compositions atomiques $x > 50\%$ en Pd cristallisent en structure cubique à faces centrées (cfc) (Fe, Pd)- γ [3], et pour les alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ de composition atomique $20 < x < 50$ en Pd. Ces alliages cristallisent en structure cristalline mixte : la structure cubique centrée (cc) (Fe, Pd)- α et la structure cubique à faces centrées (cfc) (Fe, Pd)- γ [3].

Par ailleurs, vu que les atomes de fer et de palladium ont des tailles différentes, les paramètres de maille des solutions solides (Fe, Pd)- γ et (Fe, Pd)- α évoluent significativement avec la composition de l'alliage $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$. La figure I.4 représente la variation du paramètre de maille des solutions solides en couches minces (métastables) (Fe, Pd)- α et (Fe, Pd)- γ en fonction de la composition en palladium [4]. On remarque sur la figure I.4, que le paramètre de maille de la solution solide (Fe, Pd)- α augmente avec la composition en palladium jusqu'à 28,5 % at. Pd dans l'alliage $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$. Au-delà de cette composition, le paramètre de maille conserve la même valeur, ce qui indique que la solution solide (Fe, Pd)- α est saturée. De même, le paramètre de maille de la solution solide (Fe, Pd)- γ augmente linéairement avec la composition en palladium dans l'alliage $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$. Cette variation, établie pour les films minces, obéit à la loi de Vegard.



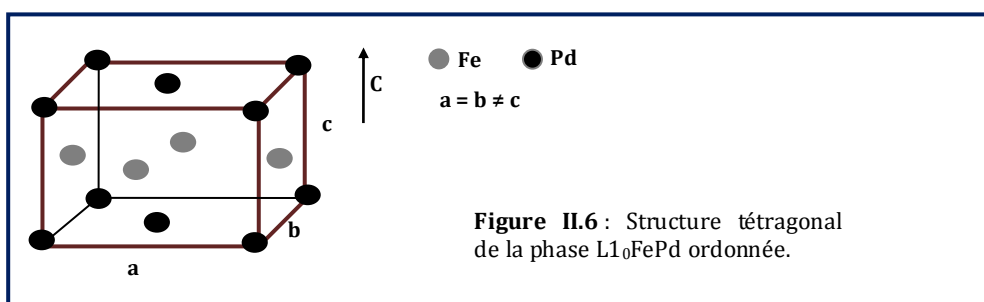
II.2.4 La phase $(\text{FePd}_3)\text{-}\gamma_2$ ordonnée

La phase $(\text{FePd}_3)\text{-}\gamma_2$ ordonnée de structure cubique à faces centrées (cfc), est une phase thermodynamiquement stable à température ambiante. Comme le montre la figure II.5, cette structure est formée d'un sous-réseau de plans atomiques purs en Pd et d'un sous-réseau de plans atomiques contenant autant de fer que de palladium.



II.2.5 La phase $L1_0\text{FePd}$ ordonnée

La phase ordonnée $L1_0\text{FePd}$ notée aussi par $(\text{FePd})\text{-}\gamma_1$ est de structure tétragonale à faces centrées. Cette structure est constituée d'une alternance de plans atomiques riches en fer et de plans atomiques riches en palladium. Cette phase est caractérisée par des paramètres de maille ($a = b \neq c$) (figure II.6), et une composition comprise entre 50 % et 60 % en Pd. Pour la composition équiatomique 50/50, la phase est parfaitement ordonnée avec une succession de plans atomiques purs en fer et de plans purs en palladium. Dans ce dernier cas, le rapport c/a est égal à 0,96 [5].



II.3 Propriétés magnétiques des alliages Fe-Pd

II.3.1 La phase $(\text{Fe}_{50}, \text{Pd}_{50})\text{-}\gamma$ désordonnée

La phase $(\text{Fe}_{50}, \text{Pd}_{50})\text{-}\gamma$ de structure cubique à faces centrées (figure II.3) est une phase ferromagnétique douce. Les propriétés magnétiques de cette phase ont été mesurées pour la première fois sur les alliages FePd massifs [6]. Elle est caractérisée par une aimantation à saturation M_s importante de l'ordre de 1070 emu/cm^3 , un faible champ coercitif H_c de l'ordre de 2 Oe et une constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 de l'ordre de $-10^{-4} \text{ erg/cm}^3$ [6].

II.3.2 La phase $L1_0\text{FePd}$ ordonnée

La phase $L1_0\text{FePd}$ ($(\text{Fe}_{50}, \text{Pd}_{50})\text{-}\gamma_2$) ordonnée est une phase ferromagnétique dure avec une température de Curie de l'ordre de 470°C , possédant une anisotropie magnétocristalline uniaxiale de constante K_u élevée (voir tableau II.2). Les propriétés magnétiques de cette phase ont été déterminées expérimentalement par plusieurs chercheurs, sur les alliages FePd massifs

[6]. Les résultats obtenus montrent que les valeurs de la constante d'anisotropie uniaxiale K_u varient entre $1,7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ et $3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ et les valeurs de l'aimantation à saturation M_s varient entre 1090 et 1120 emu/cm³ [6]. Dans le cas des films minces élaborés par la technique d'épitaxie par Géhanno *et al.* [7], la constante de l'anisotropie magnétocristalline obtenue est de l'ordre de $1,5 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ et l'aimantation à saturation est de l'ordre de 1030 emu/cm³ (voir tableau I.1 et tableau I.2).

Tableau II.1 – Propriétés magnétiques de film mince $L1_0\text{FePd}$ [7].

Température de Transition T_{tr} (°C)	550
Aimantation à saturation M_s (ume/cm ³)	1030
Constante d'anisotropie K_u (erg/cm ³)	$1,5 \times 10^7$
Facteur de qualité $Q=K_u/2\pi M^2$	0,4

Tableau II.2-Propriétés magnétiques de l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ massif [6].

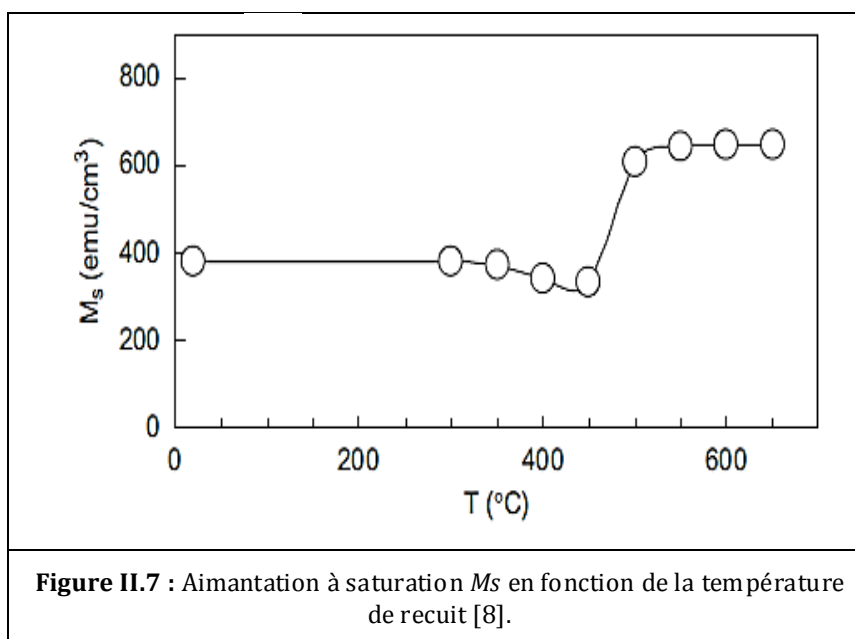
Ordre	Désordonnée	Ordonnée
Température de Curie T_c	430-440°C	455-470°C
Aimantation à saturation M_s	1050 emu/cm ³ (à 4,2 K) 1070 emu/cm ³ (à 300K)	1090—1120 emu/cm ³ (à 300K) 1050 emu/cm ³ (à 4,2 K)
Moment magnétique $\bar{\mu}$ μ_{Fe}, μ_{Pd} (μ_B)	Moment 1.6-1.75 μ_B 2,70 μ_B /at Fe, 0,80 μ_B /at Pd 2,80 μ_B /at Fe, 0,30 μ_B /at Pd 2,85 μ_B /at Fe, 0,35 μ_B /at Pd	6,62 μ_B 2.8 μ_B /at Fe, 0,40 μ_B /at Pd
Anisotropie magnétocristalline K_u	-10^4 erg/cm^3	1.7×10^7 - $3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$
Coercitivés	2-2,5 Oe	100-500 Oe

II.3.3 Les phases $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{75}$ désordonnée et FePd_3 ordonnée

Comme il a été spécifié précédemment, la phase $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{75}$ désordonnée et la phase FePd_3 ordonnée sont de même structure cubique à faces centrées, et sont des phases ferromagnétiques douces. Leurs propriétés structurales et magnétiques ont été étudiées par Myagkov *et al.* [8]. Ces propriétés ont été déterminées simultanément, avant et après un traitement thermique (non isotherme) sur un même échantillon, élaboré par la méthode d'épitaxie sous forme de bicouches déposées sur le substrat de MgO(001) (Pd(001)/Fe(001)/MgO (001)).

La phase ordonnée a été obtenue par un recuit à 550°C, alors que la phase désordonnée a été obtenue pour un recuit de 650°C. En effet, la technique de diffraction des rayons X (DRX) ; montre la présence d'un pic de surstructure (001) pour l'échantillon recuit à 550°C, indiquant la présence de la phase FePd_3 ordonnée de structure cubique à faces centrées. Pour l'échantillon recuit à 650°C, le diffractogramme de rayons X montre uniquement les pics fondamentaux (disparition du pic de surstructure (001)) associé à la phase $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{75}$ désordonnée. D'autre part, la phase ordonnée est caractérisée par un champ coercitif de l'ordre 2 Oe, alors la phase

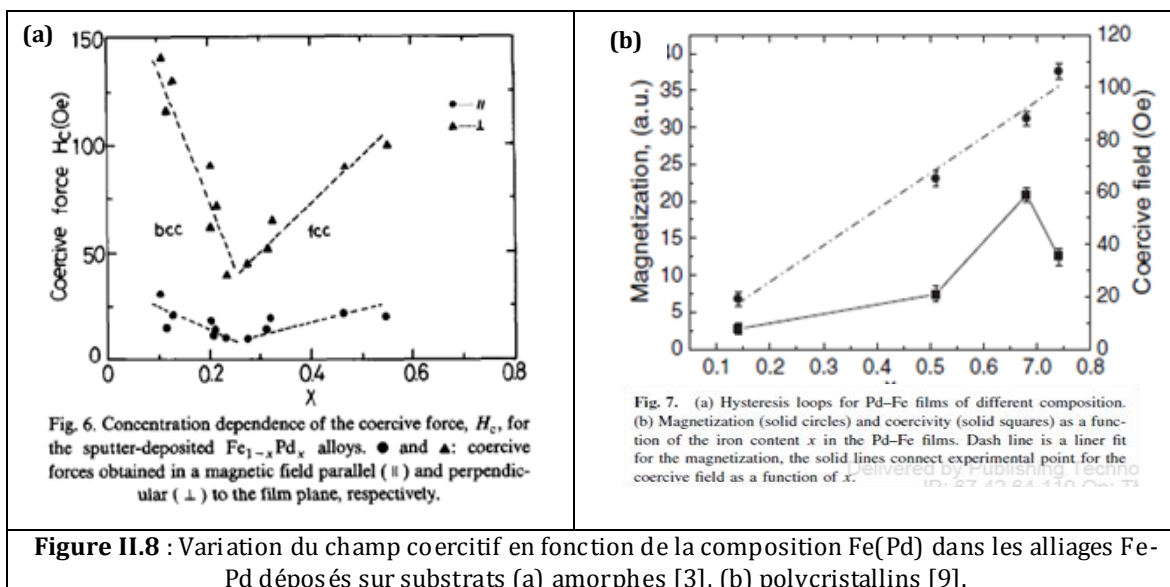
désordonnée est caractérisée par un champ plus faible inférieur à 1 Oe [7]. Par ailleurs, ils ont trouvé que l'aimantation à saturation des deux phases, la phase $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{75}$ et la phase FePd_3 est la même vaut 650 emu/cm^3 , (voir figure II.7), cette figure représente l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température de recuit.



La température de Curie de la phase FePd_3 ordonnée est de l'ordre de 499 °K [5].

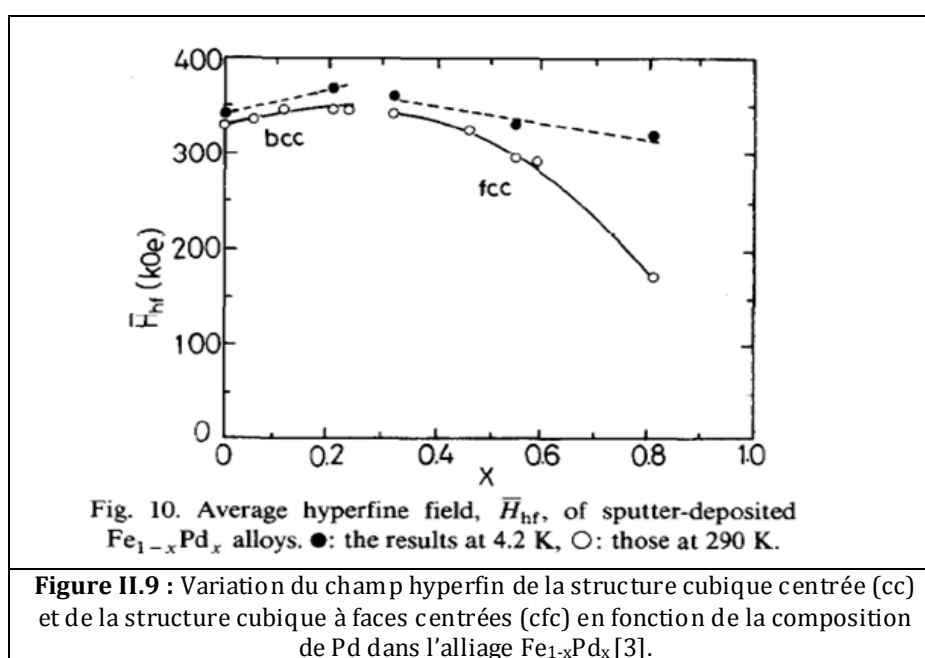
II.3.4 Les alliages Fe-Pd riches en fer (Fe, Pd)- α et riches en Pd (Fe, Pd)- γ

Quelques études des propriétés magnétiques ont été réalisées sur des alliages Fe-Pd riches en fer (Fe, Pd)- α et riches en Pd (Fe, Pd)- γ . Ces auteurs montrent que l'évolution des grandeurs magnétiques (champ coercitif, champ hyperfin, aimantation à saturation...) en fonction de la concentration de fer ou palladium, est liée aux conditions d'élaboration et en particulier à la nature du substrat. Zhang *et al.* [3] et Strukova *et al.* [9] ont étudié l'effet de substrat sur les propriétés magnétiques. En effet, la figure I.8 représente l'évolution de champ coercitif et de l'aimantation à saturation en fonction de la concentration de Fe (Pd) dans les alliages Fe-Pd déposés sur des substrats amorphes et polycristallins.



Nous remarquons que l'évolution de champ coercitif des alliages Fe-Pd déposés sur le substrat amorphe (Fig. II.8(a)) varie d'une manière opposée à celle des alliages Fe-Pd déposés sur le substrat polycristallin (Fig. II.8(b)). Ce phénomène a été attribué à l'effet du substrat.

De même, Zhang et al. [3] ont déterminé le champ hyperfin pour les alliages Fe-Pd riches en fer et riches en palladium. La figure I.9 représente l'évolution du champ hyperfin en fonction de la concentration de Pd dans l'alliage $Fe_{1-x}Pd_x$. Ces auteurs montrent que le champ hyperfin est sensible à la composition des alliages $Fe_{1-x}Pd_x$. En effet, le champ hyperfin augmente avec la concentration de Pd dans les alliages $Fe_{1-x}Pd_x$ de structure cubique centrée. Cette augmentation est suivie par une diminution du champ hyperfin dans les alliages $Fe_{1-x}Pd_x$ de structure cubique à faces centrées. Cependant, on remarque la discontinuité du champ hyperfin sur la partie de transition entre les deux phases de structure cubique centrée et de structure cubique à faces centrées.



II.4 Couplage d'échange, *spring magnets*

De nombreuses études ont montré que la source d'anisotropie principale est l'anisotropie magnétocristalline, qui est présente généralement dans les alliages de terres rares caractérisés par un champ coercitif important. Il est cependant possible de changer le champ coercitif par l'introduction d'autres types de sources d'anisotropie, comme l'anisotropie de forme, l'anisotropie magnétoélastique, l'anisotropie d'échange et le piégeage de parois de domaines magnétiques [10]. Ces sources d'anisotropie peuvent aussi être générées dans d'autres types de matériaux magnétiques (les matériaux à base de terres rares, les métaux de transitions, ainsi que les alliages métalliques Chimiquement ordonnés). Ces matériaux magnétiques ont une capacité à produire des aimants avec une énergie (BH) importante, une température de Curie élevée et une bonne stabilité chimique et thermique. Ces matériaux magnétiques sont en cours d'étude dans divers laboratoires de recherche et peuvent être classés, d'après Lewis [11], en deux catégories. La première catégorie, la plus privilégiée est celle des aimants développés soit en nanocomposites, soit en bicouches couplées constituées d'une couche dure et d'une couche douce. Ce couplage est appelé « exchange-spring magnets ». Dans cette même catégorie, on trouve le couplage d'une phase dure avec un oxyde (couches douces). Ce dernier couplage est appelé « exchange bias » [10].

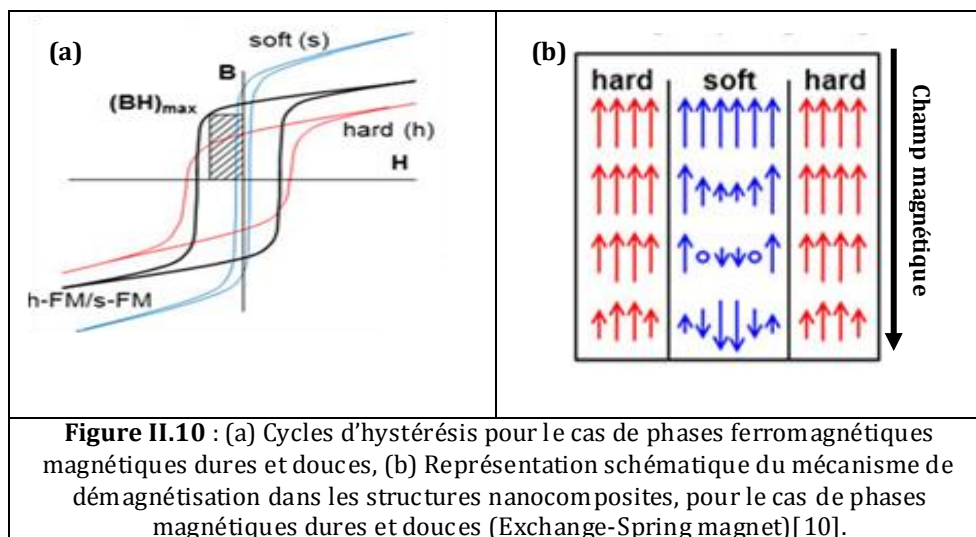
II.4.1 Couplage d'échange ferromagnétique entre les phases douce et dure

Les aimants nanocomposites ou "exchange-spring" sont composés de phases magnétiques dures et douces qui sont couplées à leurs interfaces (Figure II.10). La phase magnétique dure fournit une anisotropie forte qui entraîne une coercivité élevée, tandis que la phase magnétique douce contribue à une grande aimantation à saturation. Par exemple, dans un composite $Nd_2Fe_{14}B/Fe$, le $Nd_2Fe_{14}B$ contribue au champ coercitif élevé alors que $Fe-\alpha$ contribue à une aimantation à saturation élevée. De cette manière, l'aimantation saturante de $Nd_2Fe_{14}B$ est compensée par celle de la phase $Fe-\alpha$ plus élevée, et inversement pour le champ coercitif [10].

Le couplage d'échange se caractérise par des propriétés spécifiques adoptées par un système composé de deux phases magnétiques ayant des propriétés magnétiques et structurales différentes. La figure II.10(a) représente la superposition des cycles d'hystérésis de la phase douce et de la phase dure et le cycle qui résulte de la superposition des cycles des deux phases [10].

Dans un composite $Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$, Coehoorn *et al.* [12] ont montré que le couplage d'échange entre les phases magnétiques douce et dure est à l'origine de l'amélioration de la rémanence (M_r/M_s). De même, l'article [13] explique que le couplage d'échange a lieu lorsque la rémanence est supérieure à la valeur de 0,5. En outre, plusieurs groupes de chercheurs ont suivi ce concept dans le but de fabriquer des aimants permanents avec une meilleure performance [13-15]. Les aimants nanocomposites peuvent atteindre des densités énergétiques $(BH)_{max}$ très

importantes grâce à la valeur élevée de l'aimantation à saturation de la phase douce et grâce à une forte anisotropie magnétique produite à partir de la phase dure. Kneller et Hawing [16] ont proposé un modèle de simulation qui schématise le mécanisme du couplage d'échange, ainsi que le comportement de l'aimantation aux centres et aux interfaces des phases douces (figure II.10(b)).



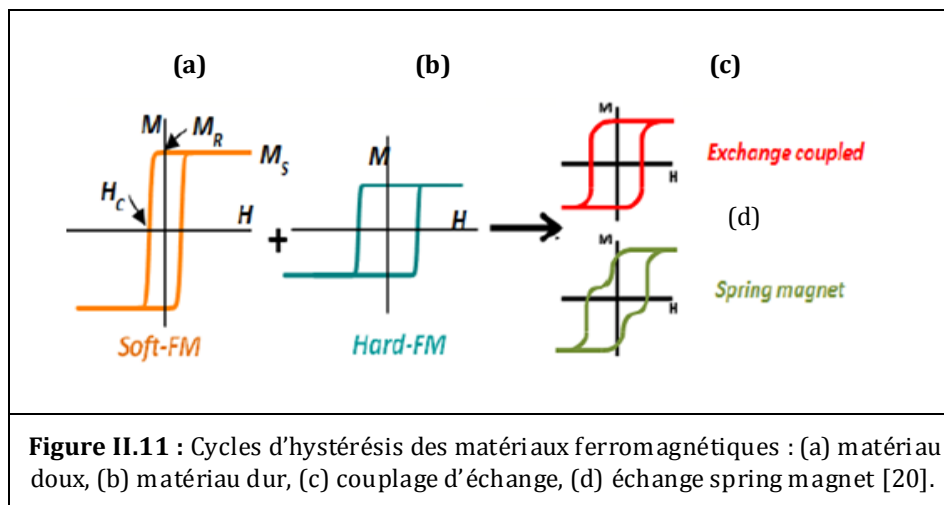
La figure II.10(b) représente schématiquement le mécanisme de couplage d'échange entre les phases magnétiques douce et dure dans les structures nanocomposites. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans le sens opposé à l'aimantation, les grains magnétiques doux sont piégés par les grains magnétiques durs, par l'interaction d'échange, au niveau de l'interface: De ce fait, d'une part, les grains doux au niveau de l'interface vont renforcer l'aimantation, d'autre part, leur résistance au retournement (due à l'interaction d'échange) va augmenter le champ coercitif. Par conséquent, ces structures seront caractérisées par une aimantation rémanente et un champ coercitif améliorés.

II.4.2 Propriétés magnétiques relatives au couplage d'échange

Le rôle principal du couplage d'échange entre les deux phases (douce/dure) est d'améliorer les propriétés magnétiques d'aimants permanents sous forme de nanocomposites et de bicouches obtenues avec différents matériaux (les métaux de transition et les matériaux composés par les terres rares et les métaux de transition). Kneller et Hawing [16] ont montré que le couplage d'échange nécessite que la taille de la phase douce soit assez petite, de sorte que les aimantations des deux phases puissent tourner de manière cohérente. Schrefl *et al.* [17] ont calculé numériquement la taille de la phase douce D , et ont trouvé que cette taille doit être le double de la largeur de paroi de domaines de la phase dure $\delta_{dure} = \sqrt{A_{dure}/K_{dure}}$ (où, A_{dure} et K_{dure} sont respectivement la constante d'échange et d'anisotropie de la phase dure). Cette largeur est définie comme une taille critique. Ensuite, Skomski et Coey [13] ont développé une étude

théorique et ont établi une expression du champ de nucléation H_n de renversement simultané d'aimantations des deux phases, la phase douce et la phase dure. Ce champ de nucléation s'exprime en fonction des paramètres intrinsèques des deux phases (fraction volumique f , aimantation à saturation et la constante d'échange), et s'écrit de la manière suivante : $\mu H_N = 2(f_s K_s + f_h K_h) / (f_s M_s + f_h M_h)$, lorsque $D \leq \delta_{dure}$ (où l'indice s représente la phase douce et l'indice h représente la phase dure).

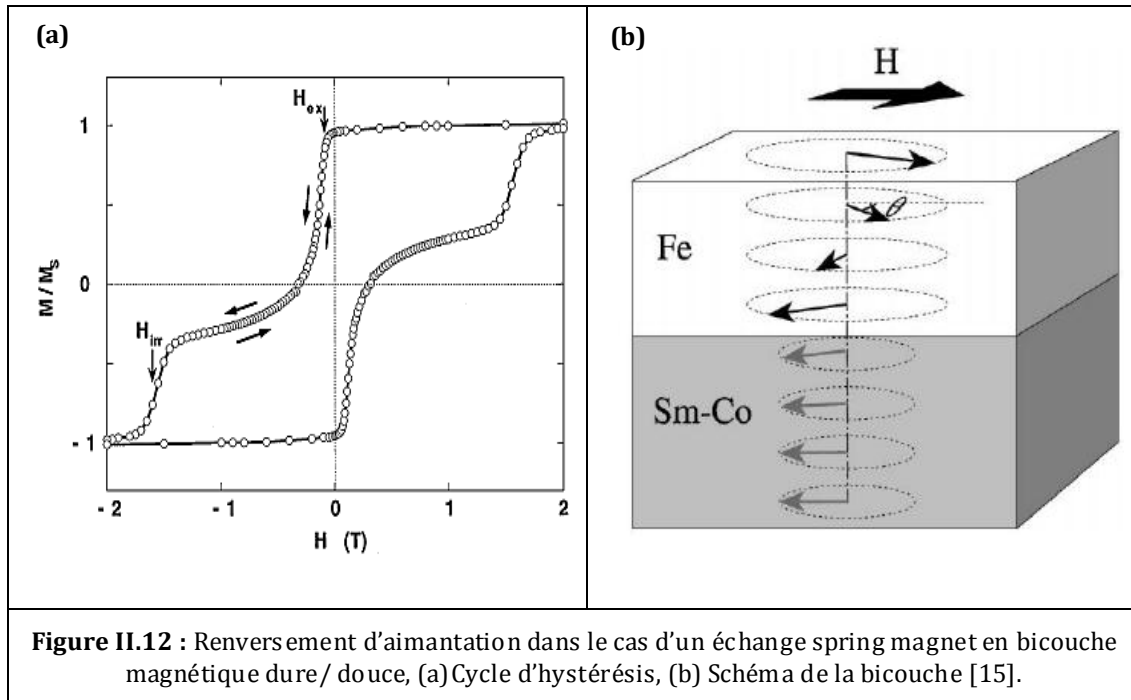
La figure II.11, représente les cycles d'hystérésis qui dérivent d'un couplage entre la phase douce et la phase dure. On remarque qu'il y a deux types de couplage, caractérisés par la nature du renversement d'aimantation des deux phases. Le cycle rectangulaire indique que les deux phases sont couplées et se renversent par le même champ de nucléation, ce type de couplage, nommé couplage d'échange (Exchange coupled), a lieu lorsque la taille de la phase douce D est inférieure à la largeur critique $D \leq \delta_{dure}$. En revanche, lorsque la taille de la phase douce est supérieure ou égale à la largeur critique $D \geq \delta_{dure}$, le renversement de l'aimantation des phases se produit indépendamment. Dans ce cas, le champ de renversement de la phase douce a lieu pour des champs inférieurs aux champs de retournement de la phase dure. Ce type de couplage est nommé échange spring magnet (exchange-spring magnet) [16, 18].



La figure II.12, représente un cycle d'hystérésis, réalisé expérimentalement par Fullerton et *al.* [15], et obtenu pour une bicouche spring-magnet avec un couplage interfacial ferromagnétique. Après saturation en champ positif, le champ est renversé; lorsqu'on atteint H_{ex} (champ d'échange), une chute d'aimantation se produit dérivant d'un renversement d'aimantation dans la couche douce (voir figure II.12(a)). Le premier renversement d'aimantation est schématisé sur la figure II.12(b). L'interaction d'échange à l'interface bloque, les moments magnétiques au niveau de l'interface de la couche douce dans le sens de l'aimantation de la couche dure, tandis que les moments magnétiques de la couche douce loin de l'interface, sont entraînés par le champ de renversement, comme c'est le cas dans les parois de Bloch. L'angle de rotation augmente lorsqu'on s'éloigne de la couche dure. Une paroi magnétique

se crée alors au sein de la couche douce (Figure II.12(b)). De ce fait, la couche dure n'est pas affectée par le renversement d'aimantation de la couche douce, car le champ d'échange H_{ex} est donné par la compétition entre le couplage d'échange interfacial et le couplage d'échange dans le volume de la couche douce. Ce champ d'échange est donné par la relation suivante :

$$H_{ex} = \pi^2 A_{douce} / 2 (MD^2)_{douce} \text{ lorsque } D \leq \delta_{dure}.$$

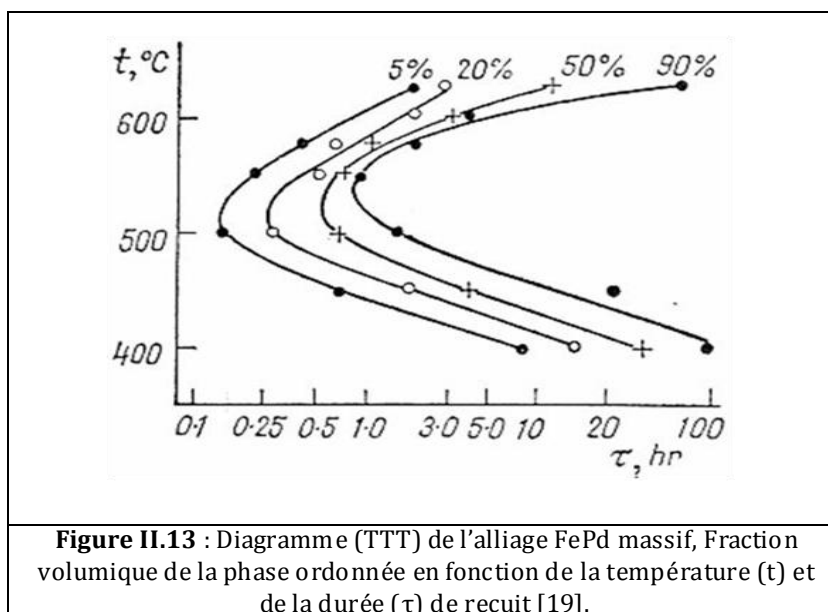


II.5 Transitions de phases dans l'alliage FePd

II.5.1 Diagramme-transformation de phase FePd

L'obtention d'une phase cristalline à une température donnée est une combinaison de processus cinétique et thermodynamique. En particulier, la phase $L1_0$ est thermodynamiquement stable d'après le diagramme de phases. Cependant, lors de la synthèse et pour des raisons cinétiques, c'est la phase chimiquement désordonnée qui est obtenue. Par conséquent, un changement de phase doit être induit par un traitement thermique à haute température pour obtenir la structure chimiquement ordonnée [19]. Cette transformation réalisée en présence de phénomènes cinétiques, deux paramètres dépendants doivent être considérés lors du changement de phase: le temps (t_r) et la température (T_r) de recuit. Dans le cas de l'alliage $Fe_{50}Pd_{50}$ massif, Gushchin et Berseneva [19] ont étudié cette transformation de l'état désordonné vers un état ordonné. Ils ont suivi l'évolution de la fraction volumique de la phase $L1_0FePd$ ordonnée en fonction de la température T_r ($^{\circ}C$) (notée ici t) et le temps t_r (noté ici τ) de recuit. Cette évolution est donnée par le diagramme TTT (Diagramme temps-transformation-température) représenté par la figure II.13. Sur le diagramme on observe la transformation de la phase ordonnée qui a lieu jusqu'à $600^{\circ}C$. On remarque que la

température optimale qui aboutit au bout d'un temps minimal à une fraction maximale de 90%, est voisine de 550 °C.



II.5.2 Mise en évidence de la phase $L1_0$ FePd

Lors d'un traitement thermique approprié, la mise en ordre, caractérise le passage de la phase cubique à faces centrées (cfc) désordonnée à la phase tétragonale ordonnée $L1_0$. Pour plus de clarté, nous introduisons dès à présent les diffractogrammes (voir figure II.14) d'un même échantillon de FePd dans l'état désordonné, et dans l'état ordonné après un traitement thermique [20]. L'alliage désordonné est caractérisé par les pics fondamentaux (111), (200) et (220). La mise en ordre de l'alliage FePd se traduit par l'apparition des pics de surstructure relatifs à la phase $L1_0$: (001) et (110), accompagné d'un dédoublement des pics (200) et (220) de la phase désordonnée, qui est une conséquence de la réduction de la symétrie de rotation de la structure $L1_0$ par rapport à la structure (cfc) qui possède trois axes de symétrie d'ordre quatre, alors que la structure $L1_0$ n'en possède qu'un seul axe.

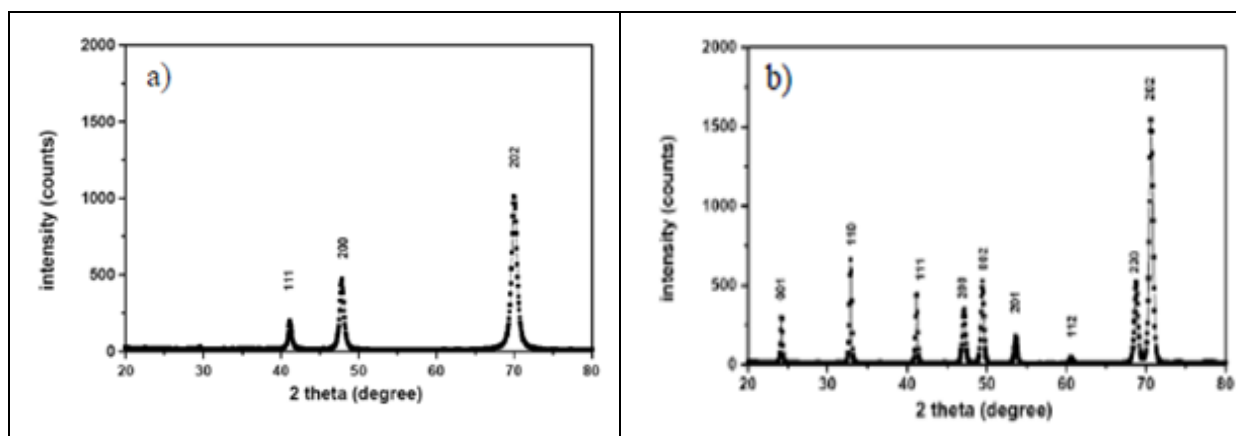


Figure II.14 : Diffractogramme des rayons X de l'alliage $Fe_{50}Pd_{50}$ massif, (a) de la phase désordonnée et (b) de la phase ordonnée [20].

II.5.3 Structure cristalline FePd

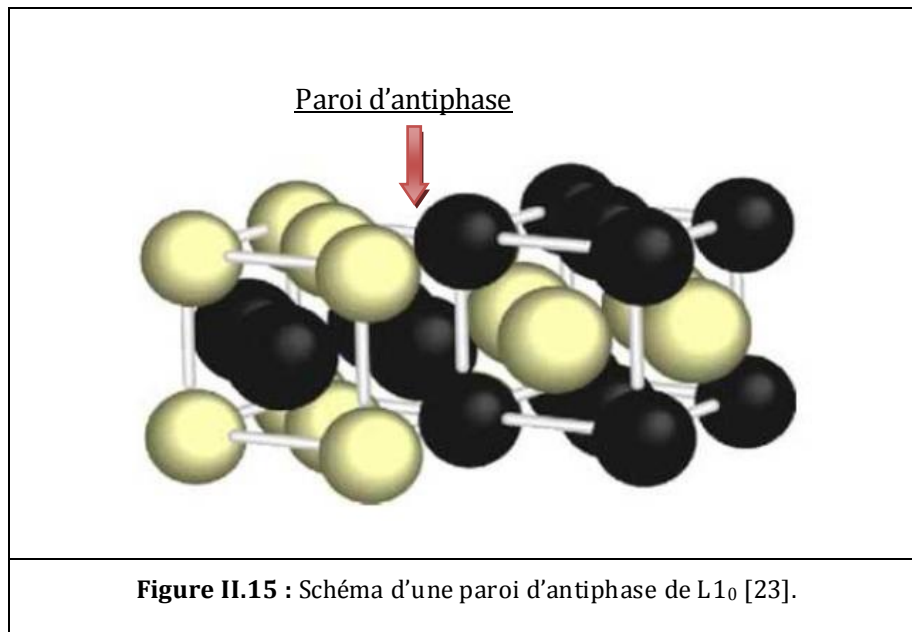
Les diffractogrammes des rayons X de l'alliage FePd montrent bien que, la phase ordonnée $L1_0$ FePd de structure tétragonale est dérivée de la phase désordonnée γ de structure cubique à faces centrées (cfc). Dans les alliages FePd en films minces, la phase désordonnée a un paramètre de la maille $a = 3,80 \text{ \AA}$ (avec $a = b = c$) [21], et qui est comparable à celui des alliages $Fe_{50}Pd_{50}$ massif [22]. La phase ordonnée $L1_0$ est une phase équiatomique $Fe_{50}Pd_{50}$. Elle est constituée d'une alternance de plans atomiques de fer pur et de palladium pur, ce qui implique une diminution du paramètre de maille selon l'axe c conduisant à une structure quadratique ($a = b \neq c$). Ses paramètres de maille sont $a = 3,88 \text{ \AA}$ et $c = 3,65 \text{ \AA}$ [6] avec un rapport de paramètre de maille $c/a = 0,94$. Pour les alliages FePd massifs, les paramètres de maille sont $a = 3,85 \text{ \AA}$ et $c = 3,72 \text{ \AA}$ avec un rapport de paramètres de maille $c/a = 0,966$ [22].

II.5.4 Défauts structuraux

Dans le cas général, la transition de phases désordonnée vers la phase ordonnée est accompagnée d'une brisure du degré de symétrie (de translation ou de rotation). En effet, ces pertes de symétrie de translation et de rotation obtenues par la mise en ordre conduisent au fractionnement de la phase ordonnée en plusieurs domaines séparés entre eux par des parois de macle ou par des parois d'antiphase. Lorsque, il s'agit de perte de symétrie d'orientation ce sont les parois de macle qui interviennent, et s'il s'agit de perte de symétrie de translation ce sont les parois d'antiphase [23]. Par ailleurs, des études ont été reportées sur l'effet des défauts structuraux sur les propriétés magnétiques dans les alliages Fe-Pd. Ces études montrent que le rôle des défauts structuraux est de freiner le déplacement des parois de domaines entre les domaines magnétiques. Zhang et Soffa [24] ont visualisé par la microscopie de Lorentz l'interaction des parois de domaines magnétiques avec la structure micromaclée. Ainsi, Klemmer *et al.* [25] ont montré que le champ coercitif du matériau augmente dans le cas de la structure micromaclée et des parois d'antiphase.

II.5.4.1 Parois d'antiphase

La paroi d'antiphases (en anglais : APB, antiphase boundaries) est une interface qui sépare deux domaines magnétiques. Elle délimite un décalage d'une demi-période de l'alternance des plans atomiques de la structure $L1_0$, entre deux domaines cristallins parfaitement ordonnés caractérisés par la même orientation cristallographique [23] c'est montré sur la figure II.15.



II.7 Références

- [1] O. Kubaschewski, *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, 88-91 (1982).
- [2] B Predel, Fe-Pd (iron-Palladium). In *Dy-Er-Fr-Mo*, Springer Berlin Heidelberg (1995).
- [3] S. L. Zhang, K. Sumiyama, Y. Nakamura, J. Magn. Magn. Mater. **73**, 58-64 (1988).
- [4] S. Doi, F. Wang, K. Hosoiri, T. Watanabe, Materials Transactions, **44**, 649-652 (2003).
- [5] G. Longworth, Phys. Rev. **172**, 572-576 (1968).
- [6] V. Géhanno : "Anisotropie magnétique perpendiculaire des couches minces épitaxiées d'alliages ordonnées FePd", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1997).
- [7] V. Gehanno, Y. Samsona, A. Marty, B. Gillesb, A. Chamberod, J. Magn. Magn. Mater. **172**, 26-40 (1997).
- [8] V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, B. A. Belyaev, L. E. Bykova, L. A. Solovyov, and G. N. Bondarenko, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 1571-1574 (2012).
- [9] G. K. Strukova, G. V. Strukov, S. I. Bozhko, Yu. P. Kabanov, I. M. Shmytko, A. A. Mazilkin, N. A. Soblov, E. R. Zhiteytsev, A. À. Sukhanov, V. K. Voronkova, L. R. Tagirov, J. Nanosci. Nanotechnol, **11**, 1-5(2011).
- [10] W. Fang, "Elaboration de matériaux composites nanofils magnétiques/polymères pour la fabrication d'aimants permanents", Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud XI (2013).
- [11] L. H. Lewis, F. Jiménez-Villacorta, Met. Mat. Trans. **A 44**, 2-20 (2013).
- [12] R. Coehoorn, C. de Waard, J. Magn. Magn. Mater. **83**, 228-230 (1990).
- [13] R. Skomski, J. M. D. Coey, Phys. Rev. **B 48**, 15812-15816 (1993).
- [14] T. Leineweber, H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. **176**, 145-154 (1997).
- [15] E.E. Fullerton, J.S. Jiang, S.D. Bader, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 392-404 (1999).
- [16] E.F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn. **27**, 3588-3560 (1991).
- [17] T. Schrefl, H. Kronmüller, J. Fidler, J. Magn. Magn. Mater. **127**, L273-L277 (1993).
- [18] A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A. G.Roca, J. Nogués, Phys. Report **533**, 1-32 (2015).
- [19] A. Chbihi, "Etude de l'effet d'une déformation plastique préalable sur les transformations de phases dans les alliages modèles : CuCr et FePd. Science des matériaux ", Thèse de Doctorat Université de Rouen (2011).
- [20] C. Issro, M. Abes, W. Puschl, B. Sepiol, W. Pfeiler, P. Rogl, G. Schmerber, W. A. Soffa, R. Kozubski, V. Pierron-Bohnes, Met. Mat. Trans. **A 37**, 3415-3422 (2006).
- [21] D. Halley, B. Gilles, P. Bayle-Guillemaud, R. Arenal, A. Marty, G. Patrat, Y. Samson, Phys. Rev. **B 70**, 174437(1-7) (2004).
- [22] W. B. Pearson, Handbook of lattice spacings and structures of metals (Pergamon Press, ed. G.V. Raynor, revised edition 1964).
- [23] D. E. Laughlin, K. Srinivasan, M. Tanase, and L. Wang, Scr. Mater. **53**, 383-388 (2005).

[24] B. Zhang and W. A. Soffa, *Phys. Stat. Sol. A* **131**, 707-725 (1992).

[25] T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang, and W. A. Soffa, *Scr. Metall. Mater.* **33**, 1793-1805 (1995).

Chapitre III

Méthodologie et procédure expérimentale

Sommaire

III.1 Introduction -----	37
III.2 Elaboration des couches minces Fe_{100-x}Pd_x -----	37
III.2.1 Technique de dépôt-----	37
III.2.2 Description de l'évaporateur-----	37
III.2.3 Caractéristiques des poudres de Fe et de Pd-----	38
III.2.4 Protocole de nettoyage des substrats-----	39
III.2.5 Protocole de nettoyage de la chambre d'évaporation-----	39
III.2.6 Dépôt des couches minces de Fe _{100-x} Pd _x -----	39
III.3 Traitement thermique des couches minces Fe_{100-x}Pd_x -----	40
III.4 Techniques de caractérisation -----	41
III.4.1 Diffraction des rayons X-----	41
III.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)-----	43
III.4.3 Microscopie à force atomique et à force magnétique-----	45
III.4.3.1 Microscopie à force atomique (AMF)-----	45
III.4.3.2 Microscopie à force magnétique (MFM)-----	47
III.4.4 Spectroscopie Mössbauer-----	48
III.4.5 Magnéto mètre-----	53
III.4.5.1 Magnéto mètre à SQUID-----	53
III.4.5.2 Magnéto mètre à gradient de champ alternatif (MGCA)-----	53
III.4.5.3 Courbe de renversement de premier ordre (FORC)-----	54
III.4.5.3.1 Principe-----	54
III.4.5.3.2 Distribution courbe de renversement de premier ordre-----	54
III.4.5.3.3 Mesure d'une série de courbes de renversement de premier ordre-----	55
III.4.5.3.4 Calcul de la distribution de courbes de renversement de premier ordre-----	56
III.5 Références -----	59

III.1 Introduction

Ce chapitre contient deux parties. La première partie est consacrée à la description du dispositif d'élaboration qui est utilisé pour l'obtention des alliages Fe-Pd, suivie d'un bref rappel sur les étapes du traitement thermique subi par les dépôts obtenus. Dans la deuxième partie nous présentons les techniques de caractérisation ainsi que leurs principes de fonctionnement. L'étude structurale a été faite par diffraction de rayons X. La mesure d'épaisseur des couches minces est réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB couplé à l'EDX pour la quantification des éléments présents dans l'alliage). La morphologie de la surface de la couche a été observée par une technique de champ proche : le microscope à force atomique (AFM). Pour les mesures des paramètres hyperfins nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer en géométrie de réflexion (technique CEMS), qui permet d'accéder à une information sur l'environnement local des atomes de ^{57}Fe dans l'échantillon. Les mesures d'aimantations (cycles d'hystérésis) sont réalisées par un magnétomètre SQUID, ainsi que, les courbes de renversement du premier ordre (FORC : First-Order Reversal Curve) obtenues par magnétomètre à gradient de champ alternatif (MGCA). Le microscope à force magnétique (MFM) nous a permis de visualiser la structure des domaines magnétiques.

III.2 Elaboration des couches minces $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$

III.2.1 Technique de dépôt

La technique de dépôt que nous avons utilisée pour la préparation des couches minces est la technique d'évaporation par effet Joule.

III.2.2 Description de l'évaporateur

L'évaporateur de marque MECA2000 que nous avons utilisé est disponible au niveau du « Laboratoire de Couches Minces » du département de physique de l'université Ferhat Abbas de Sétif, (voir la figure III.1). Il comporte:

- L'enceinte d'évaporation

L'enceinte est une cloche cylindrique en acier inoxydable ayant un diamètre interne de 29 cm, et de diamètre externe de 31 cm et d'une hauteur de 36 cm. Dans la partie supérieure du cylindre se trouve la poignée du cache/porte-substrats et sur la face latérale se trouve un hublot permettant d'observer le dépôt. L'enceinte couvre une plateforme horizontale à l'aide d'un joint d'étanchéité. Au centre de la plateforme, sont fixées trois électrodes en cuivre (dont une reliée à la masse) qui peuvent être reliées à une alimentation en courant électrique. La nacelle contenant le matériau à évaporer est traversée par un courant pouvant atteindre 300A sous une tension de 20V.

- Un porte substrat :

C'est un plateau rectangulaire en acier de dimensions 12 x 8 cm², d'épaisseur 0.6 cm environ, placé à 25 cm au-dessus du substrat.

- Une balance à quartz :

Une microbalance à quartz de marque MAXTECH-TM 350-ASF140 est placée à la tête du porte substrat. Elle permet de mesurer les vitesses de dépôt (en Å/s) après avoir introduit l'impédance et la masse atomique du matériau à déposer.

d. Un cache mobile

Un cache mobile est placé entre la nacelle et le porte substrat, il est utilisé lors du décapage ionique et lors de la pré-évaporation.

e. Groupe de pompage

L'enceinte est raccordée à travers une vanne d'isolation à un groupe de pompage de marque ALCATEL, constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbo moléculaire pouvant atteindre un vide secondaire de 10⁻⁷ mbar. Les deux pompes sont représentées dans un coffret de commande sur lequel on lit les deux pressions primaire et secondaire, qui sont mesurées par une jauge de type Penning.

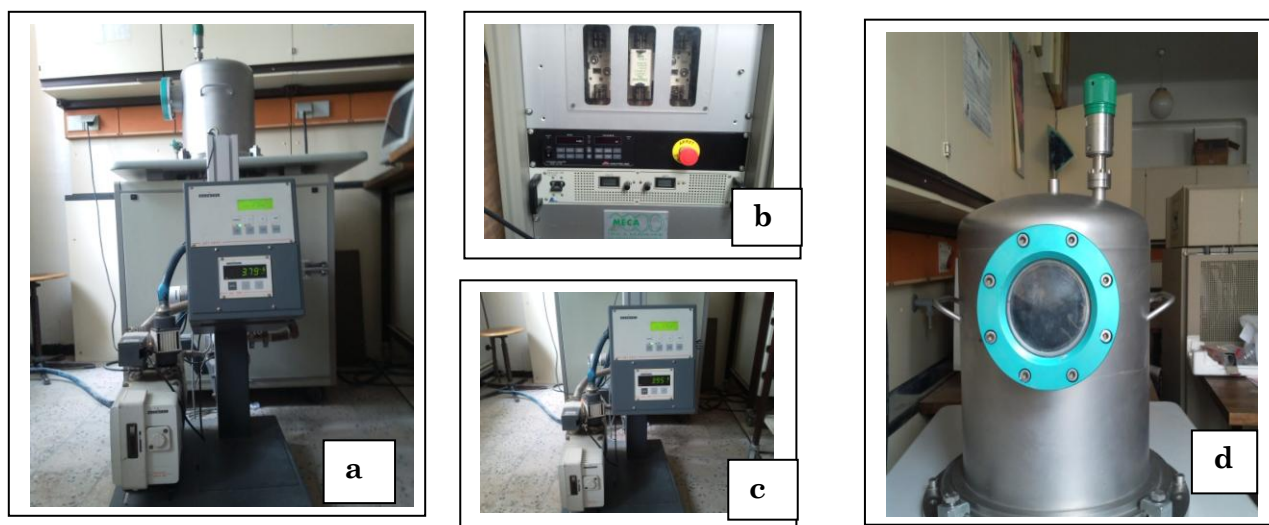


Figure III.1 : Evaporateur thermique de dépôt. (a) MECA2000. (b) Moniteur. (c) coffret commandes de pompage. (d) Enceinte.

III.2.3 Caractéristiques des poudres de Fe et de Pd

Le matériau à évaporer est un mélange à diverses proportions de poudre de fer (99,99%) et de poudre de palladium (99,99%) (Fournisseur Goodfellow). Ce mélange est déposé dans une nacelle en forme de cuvette en tungstène, dont la température de fusion est égale à 3422 °C. Les substrats sont des lames de 2 cm² environ de surface, en silicium (monocristallin (100) et

polycristallin) et en verre. Les caractéristiques des deux éléments Fe et Pd sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques physiques du fer (Fe) et du palladium (Pd)

Elément	Pureté (%)	Masse atomique (g/mol)	Température de fusion (°C)
Fer	99,99%	55,847	1538
Palladium	99,99%	106,42	1554,8

III.2.4 Protocole de nettoyage des substrats

L'opération de nettoyage est indispensable et joue un rôle important car elle influe directement sur la qualité des couches obtenues. Il faut procéder à un dégraissage et un décapage en éliminant l'ensemble des impuretés ainsi que la couche d'oxyde qui se forme naturellement à la surface des substrats. Le nettoyage se fait par un solvant qui va dissoudre les contaminants sans attaquer la surface ni modifier sa nature. Les substrats de silicium et de verre sont nettoyés avant le dépôt selon le protocole suivant constitué de plusieurs étapes, chacune d'entre elles vise à retirer un type de pollution bien défini :

Bain trichloréthylène : les substrats sont immergés dans un béccher de trichloréthylène (99,5%) froid sous flux d'ultrasons pendant 5 min puis rincés avec de l'eau distillée pendant 10 min, l'opération est répétée deux fois, pour éliminer la graisse : c'est l'étape de dégraissage.

Bain acétone : le but de cette étape est d'enlever le trichloréthylène, par ultrasons pendant 5 min dans un béccher rempli d'acétone pur, puis on rince avec de l'eau distillée pendant 10 min.

Bain fluorhydrique (HF) : cette étape (pour le silicium uniquement) consiste à utiliser une solution d'acide fluorhydrique (10%) qui permet d'éliminer la couche d'oxyde. La durée de cette opération est de 10 s, puis on rince deux fois dans l'eau distillé pendant 10 min.

Après ces opérations, les substrats sont placés immédiatement dans l'enceinte d'évaporation.

III.2.5 Protocole de nettoyage de la chambre d'évaporation

Le cache substrat et le porte-substrats sont nettoyés avec l'acétone, puis rincés abondamment à l'eau distillée et séchés afin d'éviter la contamination des échantillons à déposer. Ce procédé de nettoyage est appliqué aussi pour la nacelle, la balance à quartz et la tige à porte-substrat.

III.2.6 Déposition des couches minces de $Fe_{100-x}Pd_x$

Après la procédure de nettoyage de la chambre d'évaporation, on passe à la procédure de dépôt. Elle comporte les étapes suivantes :

- On relie la nacelle à deux électrodes, puis on y dépose le mélange de poudre Fe et Pd.
- On place les substrats (silicium et verre) sur le porte-substrat placé à 15 cm en face de la nacelle.

c) Après la fermeture de l'enceinte et la mise en service du groupe de pompage pendant une dizaine d'heures, on arrive à une pression de vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} mbar.

d) On envoie un courant de 30 A à travers la nacelle pour dégazer la poudre. Puis, on augmente le courant, à chaque fois, d'un pas de 15 A jusqu'à ce que l'élévation du courant ne fasse plus augmenter la pression (fin de dégazage). Ensuite on augmente graduellement le courant pour éviter la sublimation du matériau, jusqu'à l'affichage de la vitesse de dépôt : à cette étape le dépôt commence. La stabilité de la vitesse de dépôt est contrôlée en agissant sur l'intensité du courant jusqu'à ce qu'on ait atteint une vitesse de dépôt proche de zéro, c'est-à-dire la fin du dépôt.

Nous avons élaboré une série de 4 échantillons en faisant varier les proportions massiques de poudres de fer et de palladium. Les proportions massiques des 4 échantillons sont données en mg sous forme (m_{Fe} , m_{Pd}) : (900, 250), (700,250), (300,250) et (76, 126).

Les paramètres régissant l'évaporation au cours du dépôt sont : la pression, la vitesse du dépôt, l'intensité et la tension du courant. La lecture de ces paramètres se fait directement sur le moniteur.

III.3 Traitement thermique des couches minces $Fe_{100-x}Pd_x$

Le traitement thermique est une technique d'homogénéisation qui consiste à mettre l'échantillon à une température élevée, pendant une durée déterminée. Le chauffage prolongé provoque une augmentation de l'agitation thermique et des coefficients de diffusion, ce qui permet aux atomes de mieux s'organiser et de trouver une structure d'équilibre thermodynamique donnée par le diagramme d'équilibre. Le traitement thermique des échantillons a été réalisé sur les échantillons $Fe_{64}Pd_{36}$ et $Fe_{56}Pd_{44}$.

Le traitement de l'échantillon $Fe_{64}Pd_{36}$ a été effectué deux fois : à $400^{\circ}C$ et à $600^{\circ}C$ pendant une heure sous vide (pression de 10^{-7} mbar). Le but de ce traitement thermique est d'optimiser les propriétés structurale et magnétique des deux phases constituant l'échantillon : la dure ($L1_0FePd$) et la douce $(Fe, Pd)-\alpha$, ainsi que le couplage d'échange entre ces deux phases. Le traitement thermique de cet échantillon a été réalisé au laboratoire Groupe de Physique des Matériaux (GPM) à Rouen.

L'échantillon $Fe_{56}Pd_{44}$ a subi un traitement thermique à $550^{\circ}C$ sous vide (pression de 10^{-7} mbar) au cours du temps. Le but de ce traitement thermique est de suivre l'évolution des propriétés structurale et magnétique lors de la transformation de la phase désordonnée $FePd$ en phase ordonnée $L1_0FePd$. Le traitement thermique de cet échantillon a été réalisé au laboratoire Groupe Nanoscience and Materials de Turin (Italie) de l'institut de recherche INRIM (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica).

III.4 Techniques de caractérisation

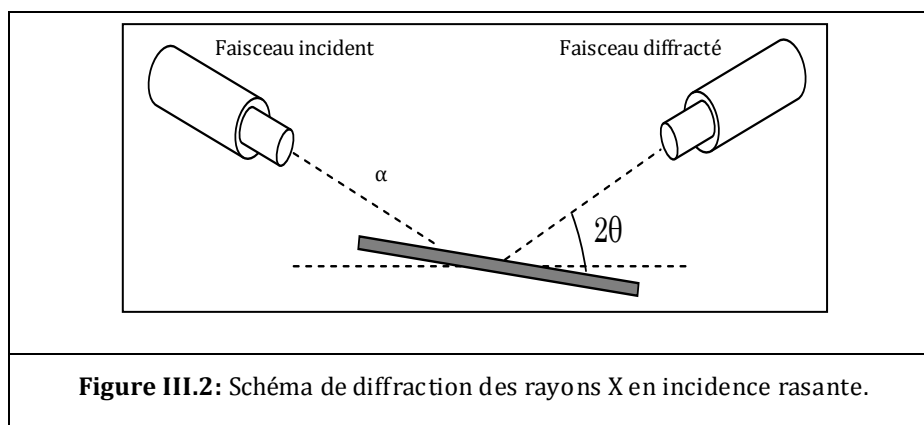
III.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse non destructive de la structure cristallographique des matériaux, massifs ou en couches minces, et des phases présentes. Une mesure de diffraction X donne accès à un grand nombre d'informations, telles que la structure cristalline (type de phase et paramètres de maille), la taille moyenne des cristallites, et la proportion des différentes phases présentes dans le matériau.

III.4.1.1 Dispositif expérimental

Les diffractomètres utilisés dans l'analyse de nos échantillons appartiennent à deux laboratoires, laboratoire Groupe de Physique des Matériaux (GPM) à Rouen de marque Bruker D8 et le laboratoire Groupe Nanoscience and Materials de Turin (Italie) de l'institut de recherche INRIM (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica) de marque (PANalyticalX'pert pro). Ces appareils fonctionnent en mode incidence rasante (voir figure III.2). Dans ce mode, on garde l'échantillon et la source de RX immobiles ($\lambda_{\text{Co}}=1,7889 \text{ \AA}$) et on fait varier l'angle de diffusion 2θ en déplaçant le détecteur de RX. L'angle d'incidence est réglé de façon à minimiser le signal du substrat et donc de mettre en évidence celui diffracté par la couche mince déposée.

L'ensemble de l'appareil est commandé par une électronique ultra-rapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil, la programmation des différents modes et le traitement des données de mesure.



III.4.1.2 Principe

Dans les solides, les atomes sont rangés sous forme de plans (plans réticulaires) repérés par les indices de Miller (hkl) (voir figure III.3). Lorsqu'une famille de plans réticulaires est éclairée par un rayonnement de longueur d'onde comparable aux paramètres de maille (a, b, c), il se produit un phénomène de diffraction (maxima d'intensité dans la direction du rayonnement diffusé). On obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans

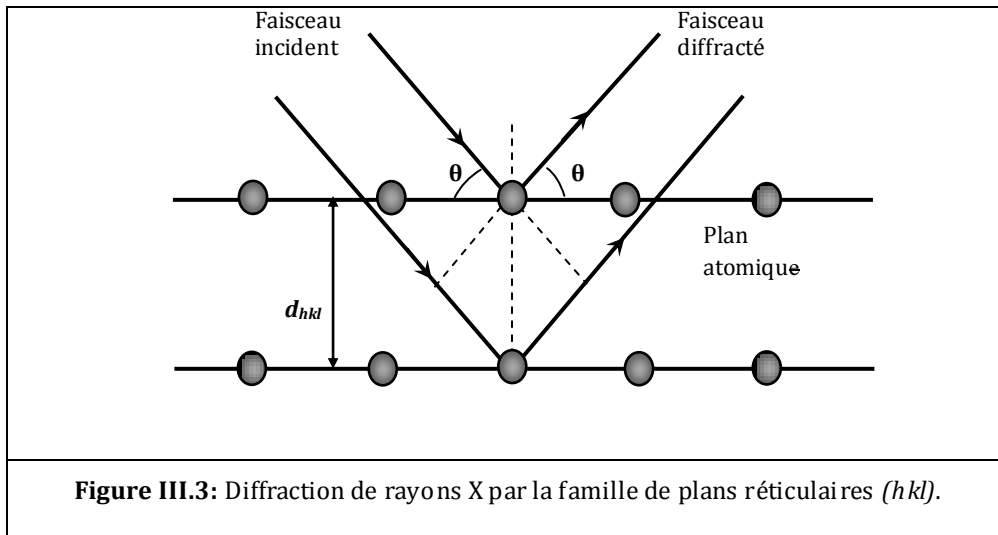
réticulaires (hkl) diffractants. La position d'un pic est repérée par l'angle de diffraction θ qui vérifie la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{III.1})$$

d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans (hkl)

λ : longueur d'onde des RX incidents

θ : angle d'incidence des RX (angle de Bragg)



Par la suite, nous décrivons le dispositif expérimental utilisé et nous présenterons les différents paramètres structuraux mesurés par diffraction de RX.

III.4.1.3 Principe des mesures de diffraction des rayons X

Dans notre cas, nous avons étudié les structures cubique centré, cubique à faces centrées et tétragonal. Leurs paramètres de maille sont déterminés à partir de la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$ donnés par la relation suivante :

Réseau cubique :
$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III.2})$$

Réseau tétragonal :
$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + (a^2/c^2)l^2} \quad (\text{III.3})$$

La taille des cristallites D a été déterminée à partir du diagramme de diffraction, en utilisant la formule de Scherrer, donnée par l'expression :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.4})$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement X, θ la position du pic de diffraction considéré et β la largeur à mi-hauteur du pic, avec : $\beta = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2}$ où β_{obs} est la largeur à mi-hauteur du pic observé, et β_{inst} est la largeur instrumentale.

III.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB, couplé à un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX)) est une technique puissante d'observation de la morphologie des surfaces, qui permet aussi la mesure de la composition chimique de l'échantillon par micro-analyse X (EDX). Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaire balayant sa surface. Dans cette étude, nous avons uniquement utilisé cette technique pour mesurer la composition chimique et l'épaisseur des échantillons.

III.4.2.1 Principe

Le principe du MEB est basé sur la formation de l'image d'un objet à l'aide d'un faisceau d'électrons très fin qui explore la surface de l'objet par balayage. Le signal constitué par l'émission d'électrons de différentes énergies et de rayonnement, à savoir : des électrons secondaires, des électrons primaires rétrodiffusés, des électrons Auger, des rayons X et du rayonnement de fluorescence, est recueilli par un ensemble de détecteurs, puis transmis à un détecteur à l'état solide pour former l'image. Les balayages de l'écran et du faisceau incident sont parfaitement synchronisés.

III.4.2.2 Micro-analyse X (EDX)

La technique EDX (Energie Dispersive des rayons X) est utilisée pour l'analyse quantitative des éléments présents dans un échantillon. L'émission des rayons X d'un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons primaires est due au retour à l'état fondamental des atomes ainsi excités. Les rayons X (dont le parcours moyen dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron) émis par la suite sont recueillis par un détecteur. Ce dernier est constitué par des diodes semi-conductrices en cristal de silicium dopé au lithium en surface. L'analyse du spectre de ces rayons X, caractéristiques des éléments constituant l'échantillon, permet de les quantifier. De la sorte, les transitions radiatives propres à chaque élément peuvent être identifiées par des pics sur le spectre. La surface de chacun des pics est corrélée à la teneur de l'élément dans l'échantillon et à l'énergie du faisceau primaire.

III.4.2.3 Spectres EDX des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$

Les microscopies électroniques à balayage utilisés dans notre étude appartiennent à trois laboratoires, laboratoire Groupe de Physique des Matériaux à Rouen de marque LEO-1530 XB. ZEISS, le centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) de marque PHILIPS XL 30 FEG et de l'institut de recherche INRIM (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica) Turin (Italie) de marque (FEI Inspect-F). La figure III.4 présente les spectres EDX des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ préparés. L'analyse de la composition chimique des alliages FePd a été effectuée grâce à l'analyseur de

rayons X par dispersion d'énergie (EDX), couplé au microscope électronique, les spectres de la figure III.4 (a), (b) et (c), ont été effectués en CRNA et le spectre de la figure III.4(d) a été effectué à INRIM. Les compositions chimiques correspondent à ces alliages déposés en même temps sur les substrats de verre et de silicium. sont données par sur le tableau III.2.

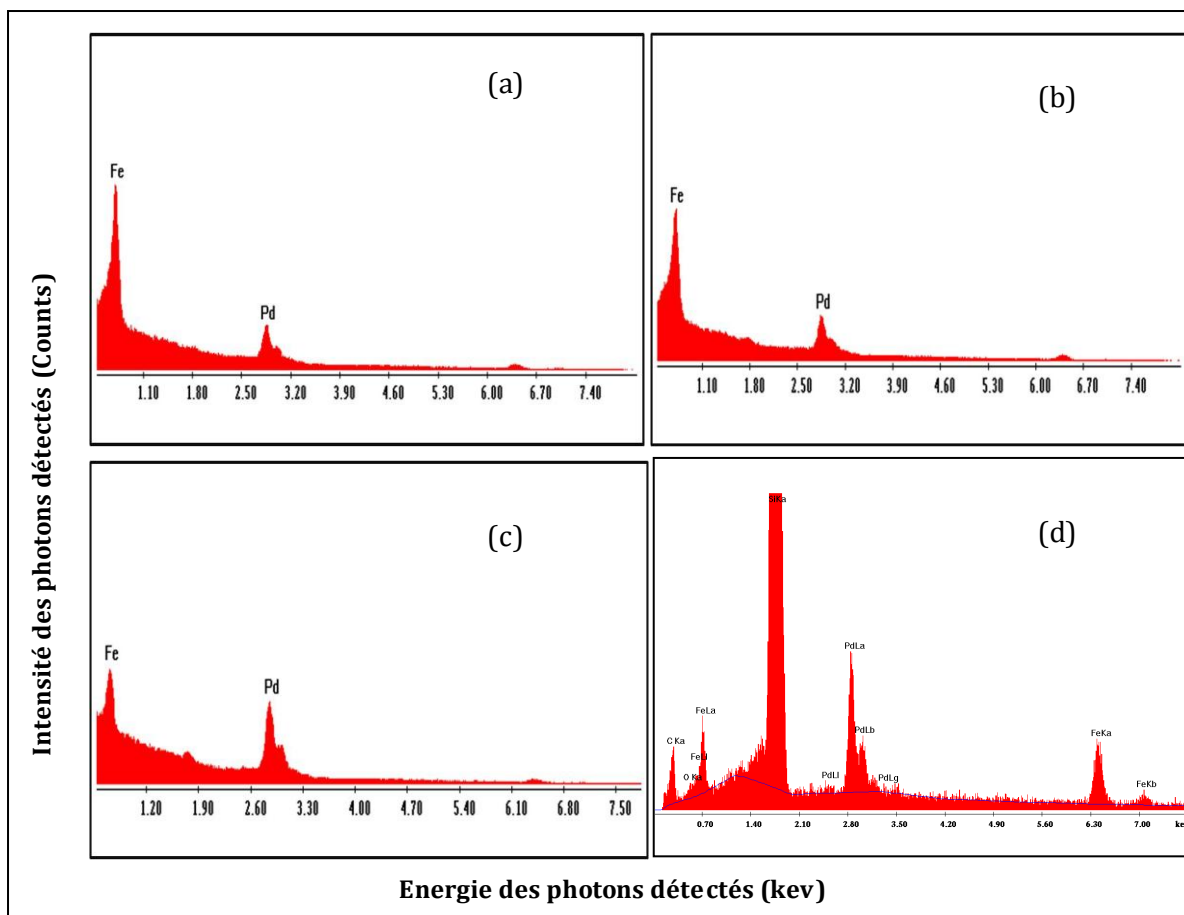


Figure III.4 : Spectres EDX des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$.

L'épaisseur des couches minces $Fe_{100-x}Pd_x$ obtenus a été déterminée par le microscope électronique à balayage (GPM Groupe de Physique des Matériaux). Après clivage des échantillons, des photographies en coupe permettent la mesure de l'épaisseur des couches. L'épaisseur des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ sont données sur le tableau III.2.

Tableau III.2 : Composition chimique et épaisseur des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ élaborés.

Alliage	(a) $Fe_{85}Pd_{15}$	(b) $Fe_{80}Pd_{20}$	(c) $Fe_{64}Pd_{36}$	(d) $Fe_{56}Pd_{44}$
Épaisseur (nm)	340	228	208	80

III.4.3 Microscopie à force atomique et à force magnétique

III.4.3.1 Microscopie à force atomique (AMF)

Inventé par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [Bin 1986], le microscope à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) fait partie de la famille des microscopes à champ proche. Le premier microscope à champ proche qui ait vu le jour est le microscope à effet tunnel (STM) mis au point en 1982 par Binnig *et al.* [Bin 1982].

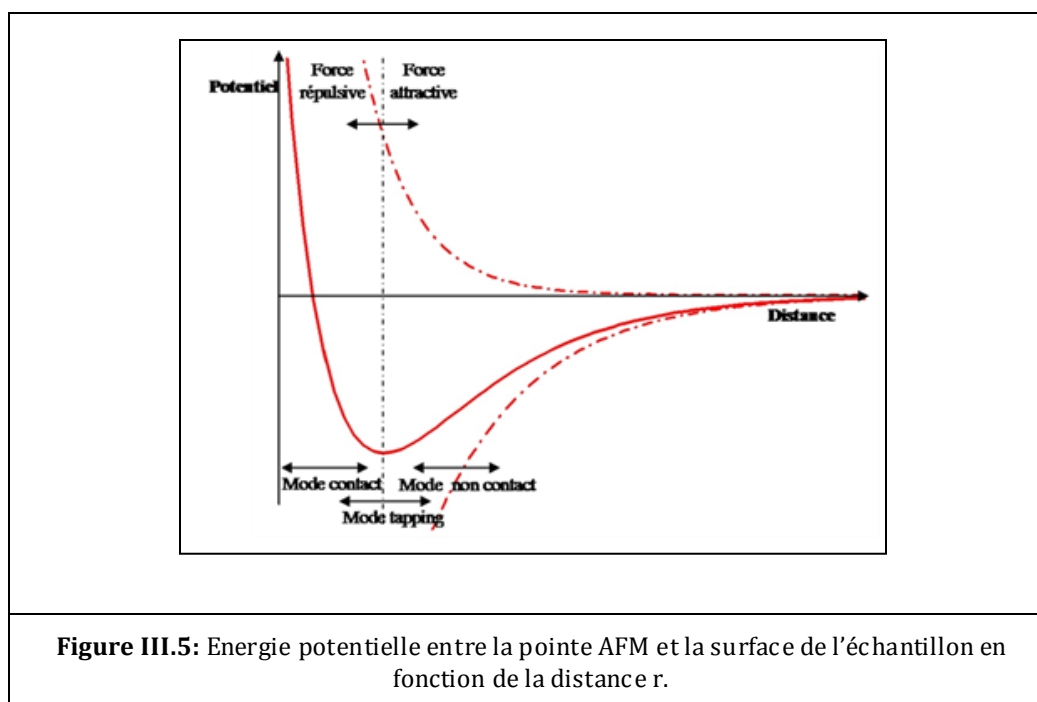
L'AFM est une technique d'imagerie par force atomique dérivée du microscope à effet tunnel qui permet de visualiser la topographie de la surface de l'échantillon avec une résolution presque atomique. Cette technique permet aussi de réaliser des images en 3D par balayage de la surface à l'aide d'une sonde. En outre, elle permet de mesurer à un échelle du nanomètre plusieurs propriétés des matériaux, comme la friction, la distribution de charges électriques ou de domaines magnétiques, les constants élastiques, etc., en fonction de la méthode expérimentale exploitée [1, 2].

III.4.3.1.1 Principe

Le principe consiste à mesurer les forces d'interaction atomiques (attraction/répulsion) entre le sommet d'une pointe (de dimension nanométrique) et ceux de la surface de l'échantillon, ce qui permet de connaître la topographie de l'échantillon. Il existe plusieurs types de forces d'interaction qui entrent en jeu dans la mesure, ce sont les forces:

- Électrostatiques (attractives ou répulsives).
- De tension de surface (existence de couche fluide contaminant la surface).
- De Van-der Waals (attractives qui opèrent à quelques nm de la surface).
- Coulombiennes (répulsives, lorsque la pointe est en contact avec la surface).

Les modes de mesure (voir figure III.5) varient avec le milieu de réalisation, le type de pointe et l'échantillon. Dans tous les cas, les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon sont dépendantes de la distance r qui sépare la pointe de l'échantillon. Ces interactions sont décrites par un modèle empirique : le potentiel de Lennard-Jones qui prend en compte la différence entre une composante répulsive à courte portée et une composante attractive à longue portée, leur énergie potentielle E_p est donnée par l'expression suivante : $E_p(r) = 4E_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$ [3].



III.4.3.1.2 Modes de fonctionnement

La figure III.5 montre l'évolution de l'énergie potentielle pointe-surface en fonction de la distance r . A partir de cette évolution, on distingue deux modes principaux de fonctionnement utilisés pour l'imagerie par AFM : le mode statique (appelé mode contact), et le mode résonant. Ce dernier recouvre deux régimes opératoires : le mode non-contact et le mode intermittent (appelé mode tapping TM) [3].

- Le mode contact

Le mode contact est basé sur les mesures de déflexions statiques du levier. Ceci signifie que la pointe AFM touche physiquement la surface de l'échantillon et que les forces appliquées au niveau de la pointe sont répulsives, de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-10} N.

- Le mode non-contact

Le fonctionnement de l'AFM en mode non-contact (ou mode résonant) repose sur le balayage de la surface à une hauteur constante (distance inférieure ou égales à 100 nm, domaine des forces de type Van-der Waals). Les forces de type Van-der Waals étant beaucoup plus faibles que les forces répulsives (10^{-10} à 10^{-12} N). Ce mode est peu utilisé pour l'étude topographique de la surface, mais par contre, permet d'analyser des forces à longue portée telles que les forces magnétiques.

- Le mode contact intermittent (Tapping)

Il est intermédiaire entre le mode contact et le mode non-contact (la position moyenne de la pointe est plus proche de la surface par rapport au mode résonant). Dans ce mode, la pointe oscille à une fréquence proche de la fréquence de résonance du levier auquel elle est

liée. Les avantages principaux de ce mode sont de pouvoir obtenir d'excellentes résolutions topographiques.

La topographie de la surface de l'échantillon et la structure des domaines magnétiques de nos échantillons ont été déterminées respectivement par la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à force magnétique (MFM) à l'aide d'un système Bruker Multimode V Nanoscope 8 à l'institut de recherche INRIM (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica) de Turin (Italie) de marque Bruker.

L'image de la microscopie à force atomique représente la topographie de la surface de l'échantillon. Elle consiste à mesurer les forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon, qui sont de nature répulsives. Pour ces mesures nous avons utilisé une pointe en silicium, et effectué le relevé topographique en mode intermittent Tapping. L'image de la surface de l'échantillon, représentant son profil en hauteur, résulte de la variation de l'amplitude d'oscillation du levier induit par le déplacement de l'échantillon suivant la direction latérale grâce à un système piézo-électrique.

III.4.3.2 Microscopie à force magnétique (MFM)

Inventé par Martin et Saens en 1987 [4], la microscopie à force magnétique ou MFM (Magnetic Force Microscopy), est considéré comme une extension, à la mesure de forces magnétiques, du microscope à force atomique, avec une pointe couverte d'une couche ferromagnétique. La MFM est une technique adaptée pour l'imagerie magnétique (visualisation de domaines magnétiques). Lorsqu'on utilise le mode non contact pour faire de la microscopie à force magnétique, deux types de forces agissent sur la pointe : des forces Van-der Waals de plus courte portée (z^{-7}), et des forces magnétiques (z^{-4}) de plus longue portée.

III.4.3.2.1 Principe

Les images de la configuration des domaines magnétique sont obtenues par la Microscopie à Force Magnétique (MFM). Celle-ci consiste à mesurer les forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon, en déplaçant la pointe sur la surface de l'échantillon.

La pointe magnétique est aimantée dans la direction z , perpendiculaire au plan de l'échantillon. C'est une pointe en silicium recouverte d'un alliage magnétique, souvent en CoCr dont le champ coercitif est autour de 400 Oe.

III.4.3.3.2 Mode de fonctionnement

Les mesures ont été effectuées en mode intermittent "Tapping". Pour séparer les informations topographiques des informations magnétiques, on réalise un double balayage correspondant à une zone donnée de l'échantillon. Le premier balayage est proche de la surface (distance < 20 nm) et on relève la topographie correspondante. Pendant le second balayage, la

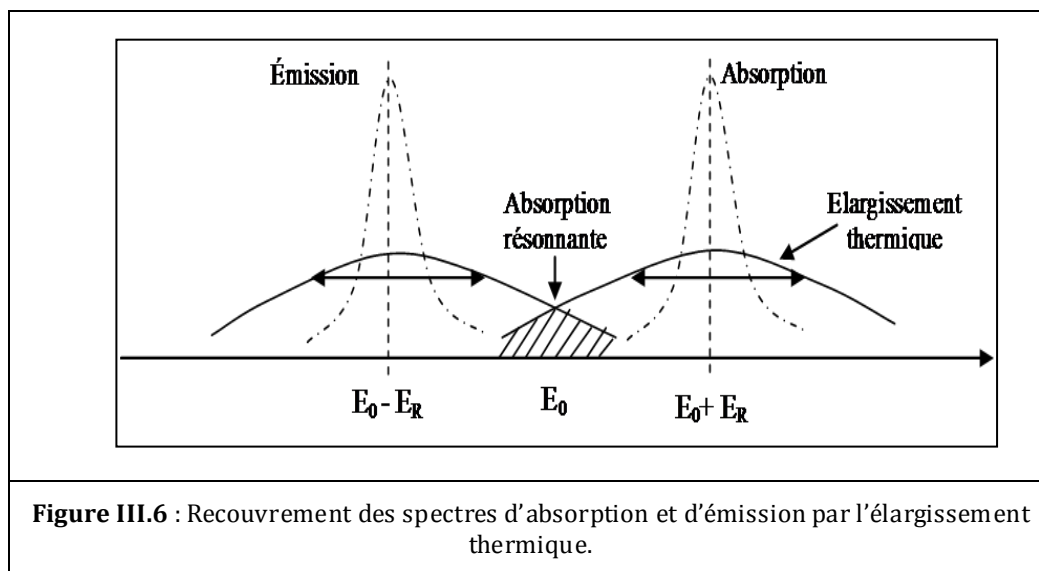
pointe répète exactement le mouvement précédent, mais avec un décalage constant au-dessus de la surface (d est typiquement de l'ordre de 20 à 100 nm). Ainsi, l'information topographique est éliminée, alors que la structure magnétique de l'échantillon est récupérée en enregistrant le décalage en fréquence de résonance ou en phase du micro-levier.

III.4.4 Spectroscopie Mössbauer

Mössbauer est une technique d'analyse locale non destructive permettant de déterminer les paramètres hyperfins nucléaires des isotopes Mössbauer, engagés dans des composés, tel que le ^{57}Fe , a été découvert en 1958 par Rudolf Mössbauer [5-7].

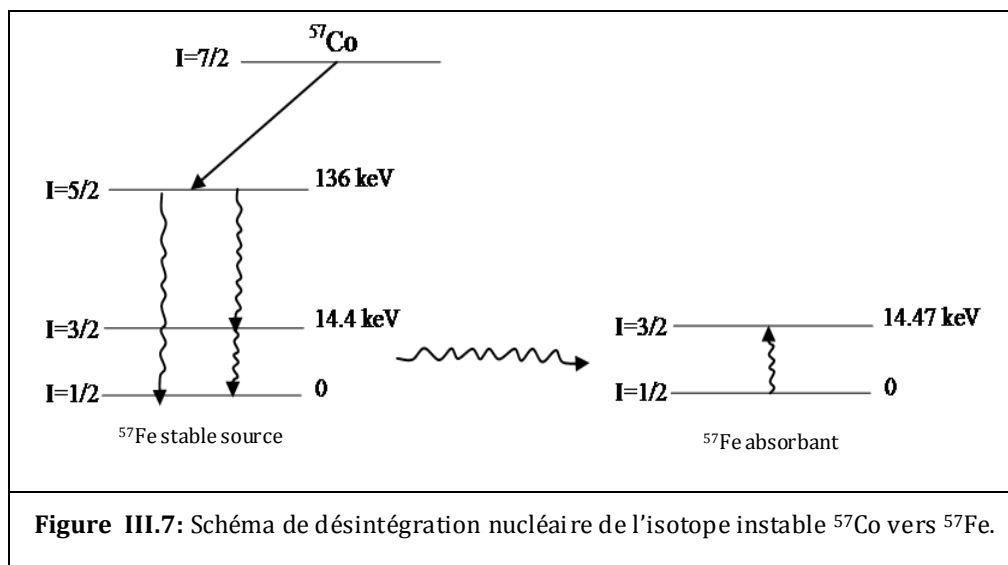
III.4.4.1 Principe

L'effet de Mössbauer se produit quand il y a absorption ou émission résonnante sans recul d'un photon γ par un noyau (processus à zéro phonon ne modifiant pas l'état vibratoire du réseau). Dans notre cas, il s'agit des noyaux de ^{57}Fe . Ce phénomène limité aux solides se produit pour une fraction f de noyaux ^{57}Fe qui effectuent la transition nucléaire sans recul et sans élargissement thermique (voir figure III.6) des raies. Dans la plus part des composés solides à 300 K, on a : $0,3 < f < 0,9$ pour le ^{57}Fe . La spectrométrie Mössbauer donne des renseignements locaux sur le noyau affecté par son environnement, en particulier sur la densité électronique locale et le moment magnétique des atomes, l'ordre magnétique (para, ferro, antiferro, etc), la texture magnétique et le % des phases magnétiques.



L'effet Mössbauer implique une transition mettant en jeu le noyau radioactif qui passe à son état stable en émettant un rayon gamma (noyau source). Dans notre cas, pour analyser nos alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$, la source utilisée est du ^{57}Co qui se désintègre en un noyau radioactif ^{57}Fe excité, qui se désexcite vers l'état fondamental (transition $I=3/2$ à $I=1/2$) en émettant un rayon gamma

d'énergie égale à 14,4 keV. Le rayon gamma sera à son tour absorbé par un noyau de ^{57}Fe présent dans l'échantillon (figure III.7).



III.4.4.2 Interactions Hyperfines

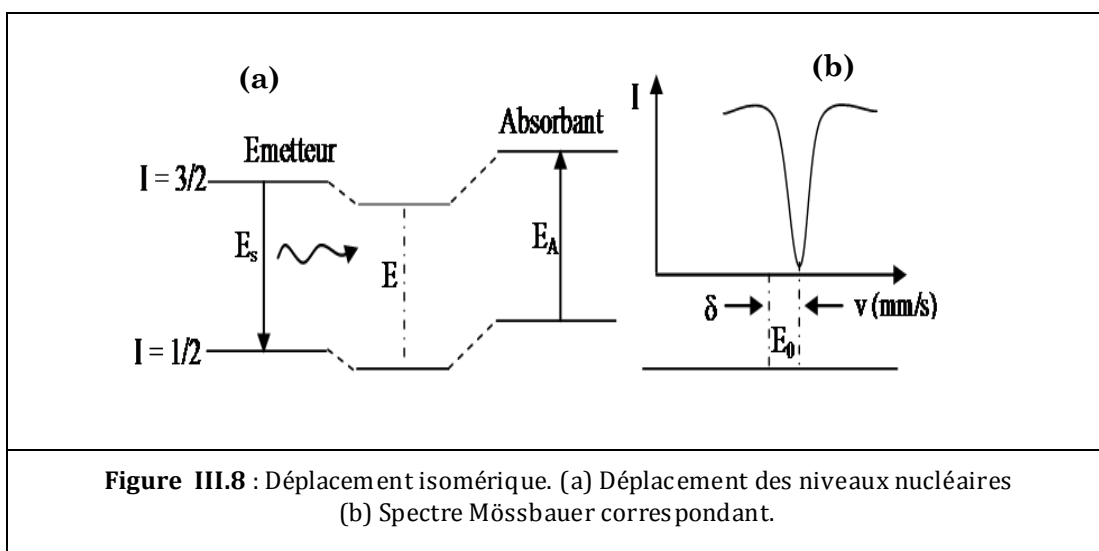
Trois types d'interactions peuvent être détectés par la spectrométrie Mössbauer : l'interaction monopolaire électrique, l'interaction quadripolaire électrique et l'interaction dipolaire magnétique.

III.4.4.2.1 Interaction Monopolaire : Déplacement Isomérique

L'interaction monopolaire (d'origine électrique), ne fait intervenir que la taille du noyau et la densité de charge électronique au noyau. Cette interaction est la translation entre les niveaux nucléaires fondamental et excité. Si les environnements électroniques des noyaux émetteurs et absorbeur sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité DI appelée déplacement isomérique entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur (figure III.8(a)). Dans la pratique, cela se traduit par un déplacement du spectre Mössbauer vers les vitesses négatives ou positives de l'axe des vitesses de Doppler (figure III.8(b)). L'expression du déplacement isomérique peut être obtenue connaissant celle de l'énergie coulombienne vue entre le noyau de charge $(+Ze)$, de rayon R et un électron placé à une distance r .

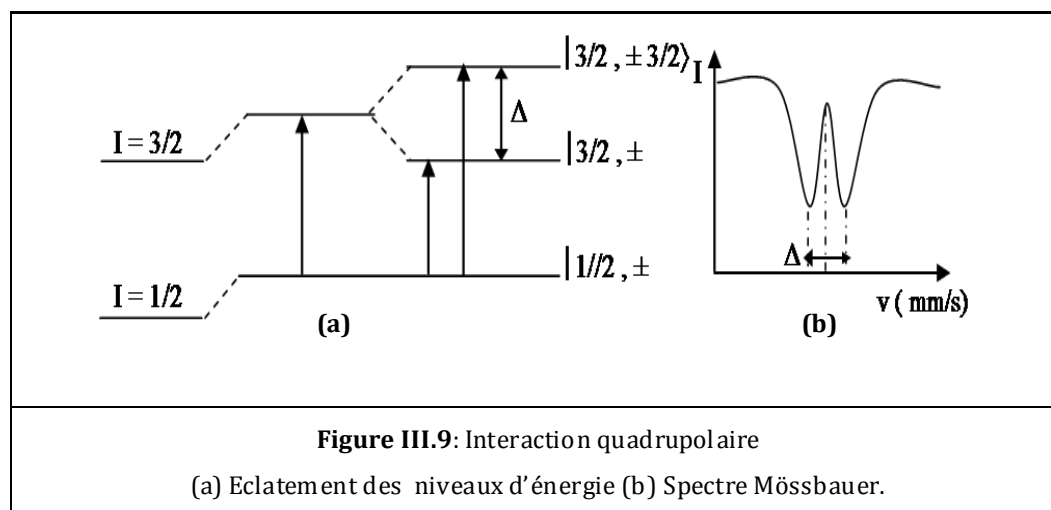
Le déplacement isomérique DI entre les noyaux émetteur et absorbeur, exprimée comme suit :

$DI = b \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2 \right]$, où $|\Psi(0)|_{A(S)}^2$ est la probabilité de présence des électrons au noyau absorbeur (émetteur), et b est une constante qui dépend du noyau considéré.



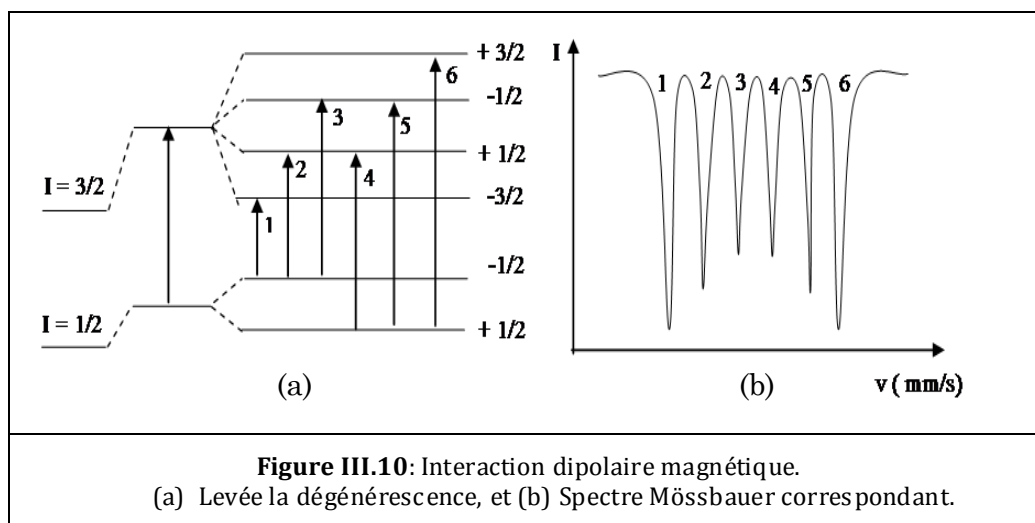
III.4.4.2 Interaction Quadrupolaire Electrique

L'interaction quadrupolaire électrique couple le moment quadripolaire électrique du noyau avec le gradient de champ électrique créée par les charges extérieures au noyau. Cette interaction est due à la dissymétrie de la distribution de charges qui entourent le noyau. Cette dissymétrie peut provenir de la dissymétrie de la distribution de charges électriques entre la couche de valence de l'atome et celle des charges extérieures à l'atome. De cette distribution résulte un gradient de champ électrique au noyau. Le couplage de moment quadrupolaire d'un noyau (spin supérieur à 1/2) avec le gradient de champ électrique provoque un éclatement quadripolaire de l'état. Dans le cas du ^{57}Fe ($I = 3/2$ état excité) : la distribution de charges extérieures est à symétrie axiale, le niveau d'énergie éclate en deux niveaux séparés par la séparation quadrupolaire (SQ). Les transitions permises entre ces deux états sont dictées par la règle de sélection ($\Delta m = 0 \pm 1$) (figure III.9(a)). L'éclatement quadripolaire Δ se traduit dans le spectre de Mössbauer par l'existence de deux pics appelés doublet quadripolaire voir figure III.9(b), qui est donné par cette relation : $SQ = (eQV_{zz}/2)(1 + (\eta^2/3))^{1/2}$ où, η est le paramètre dissymétrique.

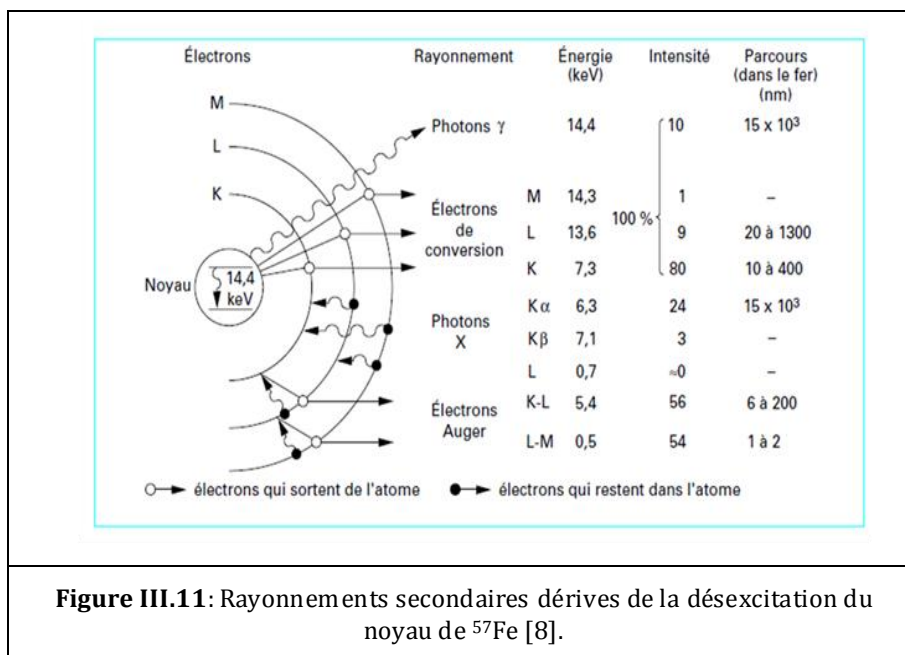


III.4.4.2.3 Interaction Hyperfine magnétique

Cette interaction hyperfine magnétique est due à l'interaction du moment magnétique dipolaire d'un noyau avec un champ magnétique agissant au noyau. Cette interaction est traduite par une levée de dégénérescence des niveaux nucléaires du noyau. Ceci signifie que chaque niveau nucléaire de spin I se divise en $2I+1$ niveaux équidistants, séparés par une énergie. Dans le cas du ^{57}Fe , selon le nombre quantique de spin I , l'énergie de l'état fondamentale ($I = 1/2$) se divise en deux sous niveaux, ensuite l'état excité ($I = 3/2$) se divise en quatre sous niveaux (figure III.10(a)). En effet, le spectre de Mössbauer est constitué de six pics (sextuplet) représenté sur la figure III.10(b).



Les expériences de Mössbauer peuvent être effectuées en deux modes : en mode de transmission pour analyser les poudres et en mode de réflexion pour analyser les couches minces. Le mode de réflexion est une technique qui consiste à capter les électrons de conversion interne rétrodiffusés lors de la désexcitation du noyau (en anglais CEMS : Conversion Electron Mössbauer Spectrometry). Ces électrons de conversion sont issus de la couche électronique K, L et M ayant une énergie 7,3, 13,6 et 14,3 keV respectivement (voir figure III.11). Cette technique est bien adaptée pour nos films minces car elle permet d'analyser une épaisseur de surface de l'ordre de 100 nm.



III.4.4.3 Mise en œuvre expérimentale

L'enregistrement de nos spectres (CEMS) à 300 K ont été effectués à l'aide d'un détecteur grâce à un compteur proportionnel à flux gazeux ($\text{He} + 5\% \text{CH}_4$) contenant l'échantillon. Le principe de fonctionnement de ce compteur est basé sur la détection des molécules ionisées du gaz. En premier, les molécules vont s'ioniser par les photons et les électrons issus de la désexcitation du noyau Fe. Ensuite, les molécules ionisées vont être collectées par une anode portée à haute tension. Après amplification, le signal est enregistré dans un analyseur multi-canal. Chaque canal est caractérisé d'un comptage de N coups qui est associé à un spectre. Par ailleurs, l'acquisition des spectres a été effectuée sur une période de mouvement ($-v_{\text{max}}$ à $+v_{\text{max}}$) et de ($+v_{\text{max}}$ à $-v_{\text{max}}$), ce qui conduit à deux spectres symétriques. Ensuite, ces deux spectres vont être pliés l'un sur l'autre par rapport au canal du milieu à l'aide d'un ordinateur.

Les spectres expérimentaux obtenus ont été ajustés à l'aide du programme Mosfit qui permet d'ajuster le spectre théorique au spectre expérimental grâce à la méthode des moindres carrés. Dans notre cas, les échantillons sont caractérisés par des structures désordonnées, où l'environnement change d'un site de Fe à l'autre. Les spectres obtenus présentent un élargissement des raies ce qui nous a mené à les ajuster par des distributions de champ hyperfin à profil libre. Il en résulte une distribution des paramètres hyperfins : le champ hyperfin H_{hy} , le déplacement isomérique DI et la séparation quadripolaire SQ . Leurs valeurs moyennes ont été calculées à l'aide des expressions suivantes :

$$\langle H_{hy} \rangle = \frac{\sum_i H_i P_i(H_i)}{\sum_i P_i(H_i)}, \quad \langle DI \rangle = \frac{\sum_i DI_i P_i(H_i)}{\sum_i P_i(H_i)} \quad \text{et} \quad \langle SQ \rangle = \frac{\sum_i SQ_i P_i(H_i)}{\sum_i P_i(H_i)} \quad \text{avec} \quad \sum_i P_i(H_i) = 1$$

III.4.5 Magnétomètre

Le Magnétomètre est une technique de caractérisation qui permet de déterminer les propriétés magnétiques d'un matériau à savoir, le champ coercitif, le champ de saturation, l'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente à partir d'un cycle hystérésis. De même, ce magnétomètre permet aussi de suivre les processus de renversement de l'aimantation à travers les courbes de renversement du premier ordre (FORC). Nous avons utilisé différents types de magnétomètres :

III.4.5.1 Magnétomètre à SQUID

Le magnétomètre à SQUID (SQUID : Superconducting Quantum Interference Device) est un dispositif de mesures magnétiques permettant de déterminer le moment magnétique de l'échantillon en réponse à un champ magnétique externe appliqué sur une gamme de température. C'est un système constitué par des bobines supraconductrices permettant de créer le champ appliqué à l'échantillon dans laquelle les jonctions Josephson sont insérées, et la partie de détection permet de mesurer le moment magnétique. Lorsque l'échantillon se déplace dans ce système il se crée une variation de flux magnétique, qui induit un courant dans la partie détection. Ce courant, traduit en nombre de quantum de flux, donne la mesure de l'aimantation de l'échantillon en unité électromagnétique (emu).

III.4.5.2 Magnétomètre à gradient de champ alternatif (MGCA)

Le magnétomètre à gradient de champ alternatif (MGCA) (AGFM : Alternating Field Gradient Magnetometer) est un dispositif magnétique permettant de mesurer le moment magnétique entre la température ambiante et 4 K. Le principe consiste à faire osciller l'échantillon dans un système de détection grâce à des bobines de Helmholtz qui créent un gradient de champ et qui exerce une force sur l'échantillon. La détection, synchrone à la fréquence d'excitation des bobines de Helmholtz, est réalisée au moyen d'un capteur piézoélectrique, dont la tension produite est proportionnelle à la force agissant sur l'échantillon. Les cycles d'aimantation ou des courbes de renversement (FORC), peuvent également être mesurées en fonction d'un champ magnétique statique appliqué au moyen d'un électroaimant.

Les mesures magnétiques de nos échantillons ont été réalisées à la température ambiante au laboratoire de Groupe de Physique des Matériaux (GPM) à Rouen à l'aide d'un magnétomètre à SQUID, muni d'une bobine supraconductrice qui permet d'appliquer un champ magnétique variant de -50kOe à $+50\text{kOe}$, et à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (MGCA) (PMC 2900) à l'institut de Turin INRIM (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica).

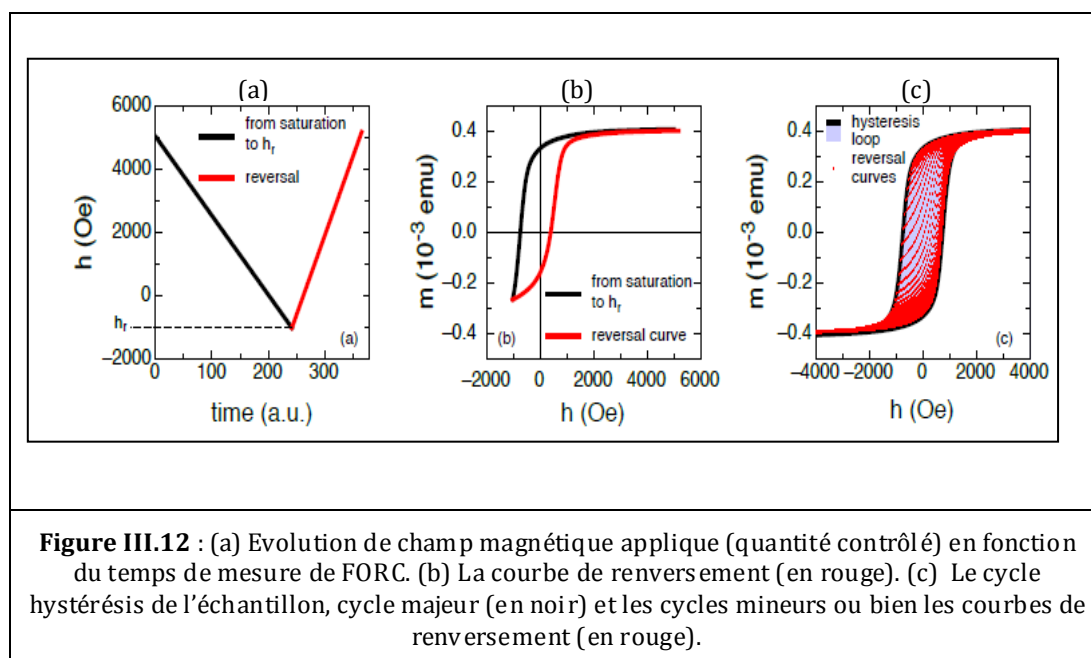
III.4.5.3 Courbe de renversement de l'aimantation du premier ordre (FORC)

III.4.5.3.1 Principe

Les processus d'irréversibilités de l'aimantation dans les matériaux peuvent être exploités à partir des courbes de renversement de premier ordre (en anglais First Order Reversal Curve, FORC) [9, 10].

La figure III.12(a) montre la variation du champ magnétique h appliqué le long de la courbe de renversement en fonction du temps. Au début de l'expérience, on commence par diminuer le champ magnétique h à partir d'un champ h_{sat} correspondant à la saturation de l'aimantation m (courbe en noire) jusqu'à un champ h_r appelé champ de retournement de l'aimantation (champ magnétique auquel commence le renversement de l'aimantation). Ensuite, on augmente le champ magnétique h jusqu'à h_{sat} correspondant à la saturation de l'aimantation (courbe en rouge). Cette dernière courbe est la courbe de renversement de l'aimantation de premier ordre.

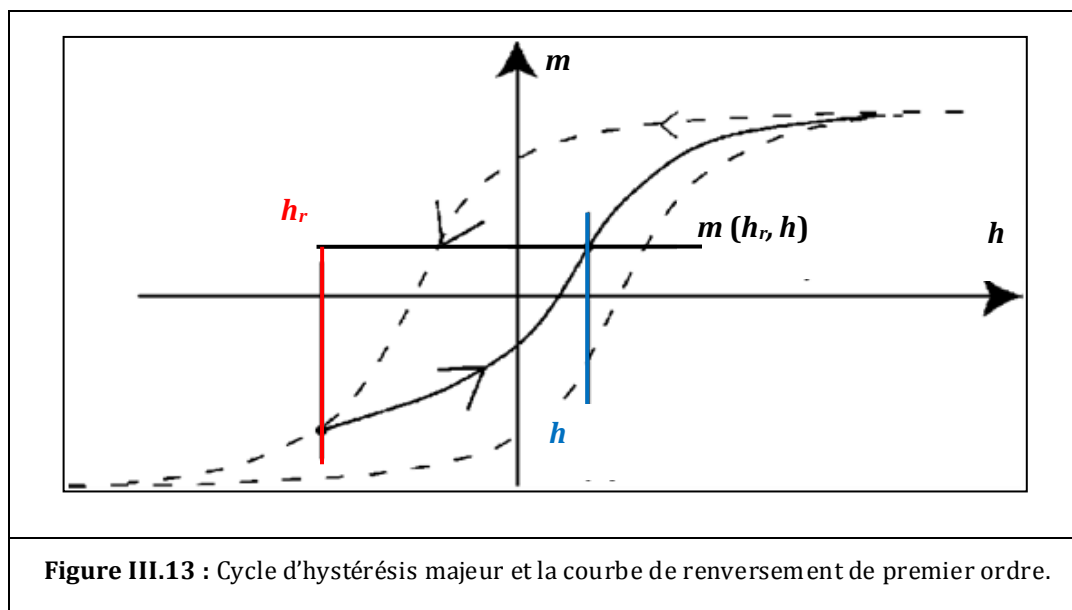
Durant le renversement de l'aimantation, le matériau est caractérisé par deux grandeurs magnétiques (voir figure III.12(b)) : la quantité contrôlée h_i (le champ magnétique appliqué le long de la courbe de renversement) et la quantité intrinsèque m_i (l'aimantation du matériau). Chaque courbe de renversement de l'aimantation, nommée cycle mineur, est limitée entre deux points : Le champ de saturation h_{sat} et le champ de retournement h_r . La figure III.12(c) présente un ensemble de cycles mineurs formée par N couples (h_i, m_i) de courbes de renversement de premier ordre.



III.4.5.3.2 Distribution de la courbe de renversement de premier ordre

La figure III.13 présente le cycle hystérésis majeur (ligne discontinue) et la courbe de renversement de premier ordre (FORC) (ligne continue correspondant au cycle d'hystérésis

mineur). Un point de cycle mineur (FORC) est identifié par l'aimantation $m(h, h_r)$, le champ appliqué h et le champ de renversement h_r . Comme le montre la figure III.13, cette aimantation est notée $m(h, h_r)$ avec $h > h_r$.



Ainsi, le diagramme FORC est constitué par un ensemble de courbes de renversement de premier ordre. Ce diagramme est défini par une distribution $\rho(h, h_r)$ définie par la dérivée seconde de l'aimantation par rapport au champ de retournement et au champ appliqué et s'exprime par la relation suivante :

$$\rho(h, h_r) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 m}{\partial h \partial h_r} \quad (\text{III.5})$$

Cette dérivée seconde est proche de zéro pour les deux cas suivants : i) lorsque l'aimantation m atteint la saturation (où m ne dépend pas de h) et ii) lorsque l'aimantation est dominée par les processus de rotation (le cas où m ne dépend pas de h_r). Ces deux cas conduisent à des faibles valeurs de la distribution $\rho(h, h_r)$ et sont associés au processus de l'aimantation réversible. Par contre, les valeurs de la distribution $\rho(h, h_r)$ sont importantes lorsque m change de manière significative à la fois avec h et h_r . Ceci est associé au processus de l'aimantation irréversible. Ces valeurs discrètes de la fonction de distribution $\rho(h, h_r)$ sont déterminées à partir de données expérimentales extraites à partir de courbes de renversement de premier ordre.

III.4.5.3.3 Mesure d'une série de courbes de renversement de premier ordre

La mesure d'une série de courbes de renversement de premier ordre (FORC) nécessite généralement une procédure automatique. En effet, un nombre relativement important de FORC doit être collecté pour calculer la distribution ρ . Dans le cas des FORCs, de nombreux magnétomètres offrent des procédures automatisées pour ce type de mesures.

La procédure générale est la suivante:

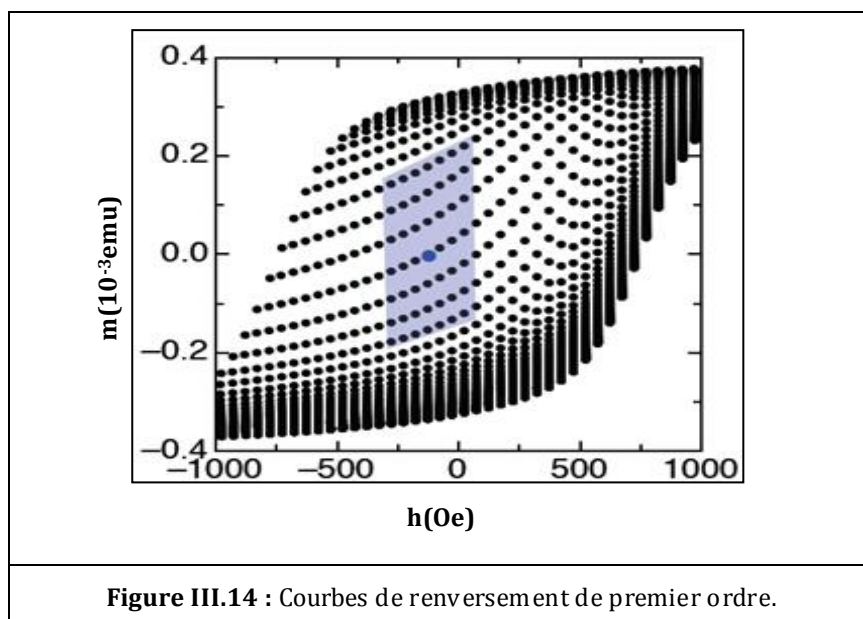
- Mesurer le cycle hystérésis majeure qui permet d'extraire l'intervalle dans lequel le champ de reversement doit être modifié ;
- choisir un certain nombre de courbes de reversement;
- pour chaque courbe de reversement de l'aimantation, l'échantillon doit être saturé;
- le champ de reversement h_r doit être balayé;
- on retourne à la saturation à chaque mesure de la courbe de reversement de l'aimantation ;
- Après avoir mesurés les courbes de reversement de premier ordre (les cycles mineurs de l'échantillon, on calcule la distribution $\rho(h, h_r)$.

III.4.5.3.4 Calcul de la distribution de courbes de reversement de premier ordre

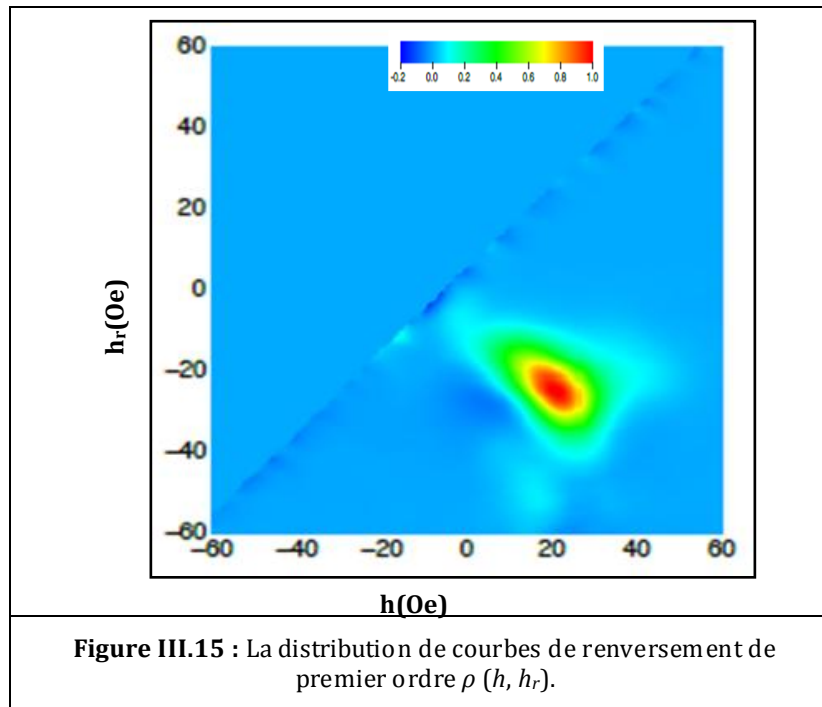
Les valeurs de la distribution $\rho(h, h_r)$ sont extraites à partir des courbes de reversement de premier ordre mesurées expérimentalement. En utilisant l'expression (III.5), on détermine d'abord l'expression de l'aimantation $m(h, h_r)$ sous forme d'un polynôme à deux variables qui s'écrit sous la forme suivante :

$$m(h, h_r) = a_0 + a_1 h + a_2 h^2 + a_3 h_r + a_4 h_r^2 + a_5 h h_r \quad (\text{III.6})$$

Ce polynome est établi par l'ajustement de l'aimantation à partir d'un ensemble de points de courbes de reversement, qui est limité par une zone bleu dit "surface polynomiale" (voir figure III.14). Ceci est réalisé à l'aide d'un programme numérique. Au centre de la surface polynomiale, le point bleu est pris comme la valeur de $\rho(h, h_r)$ est qui vaut $-(1/2)a_5$.



Après avoir calculé l'ensemble de points de distribution $\rho(h, h_r)$, on peut représenter sur la figure III.15, le champ de renversement h_r en fonction de champ appliqué h sous forme d'un diagramme nommé distribution de courbes de renversement de premier ordre.

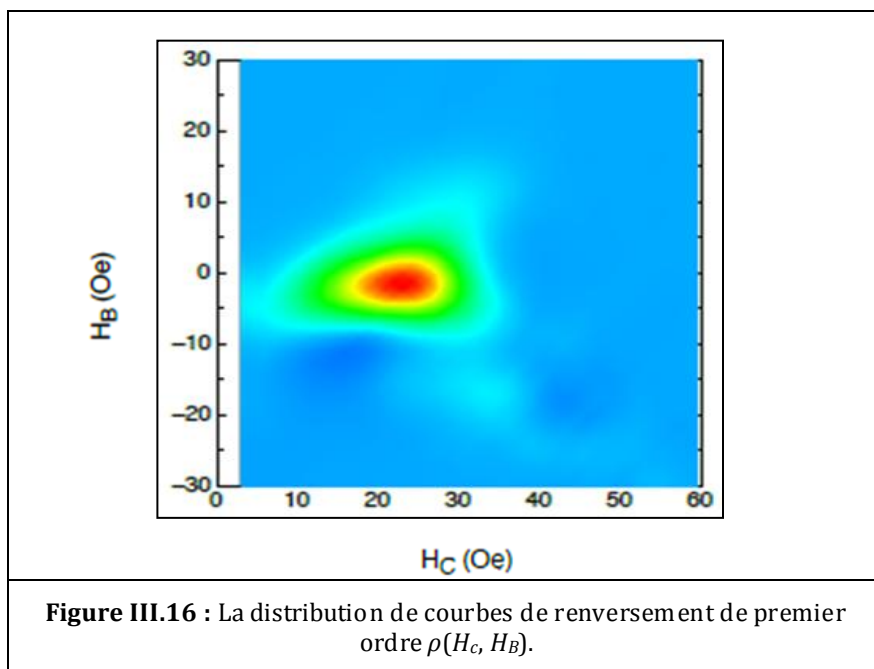


Cependant, un ensemble différent de coordonnées est souvent utilisé pour présenter la distribution de courbes de renversement de premier ordre, la correspondance entre ces coordonnées est donnée par les relations suivantes :

$$\begin{cases} H_B = (1/2)(h + h_r) \\ H_C = (1/2)(h - h_r) \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Où H_B est le champ bias (renversement de l'aimantation) et H_C est le champ coercitif.

Les processus d'aimantation de l'échantillon sont modélisés au moyen d'un ensemble d'hystérésis, où H_B et H_C représentent les champs locaux de chaque hystéron. Avec cet ensemble de coordonnées, la distribution FORC est représentée par $\rho = \rho(H_B, H_C)$ (voir figure III.16).



III.5 Références

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57-61 (1982).
- [2] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986).
- [3] B. Poyet, "Conception d'un Microscope à Force Atomique métrologique", Thèse de Doctorat, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines (2010).
- [4] J. J. Sáenz, N. Garcia, P. Grütter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H. R. Hidber, H.-J. Güntherodt, *J. Appl. Phys.* **62**, 4293-4295 (1987).
- [5] P.B. Fabritchnyi et K.V. Pokholok, "Spectrométrie Mössbauer et son application à la caractérisation des matériaux". Cycle de conférences pour masters et doctorants se spécialisant en chimie du solide (Faculté de Chimie, Université de Moscou. M.V. Lomonosov MGU). Traduit en français par P.B. Fabritchnyi sous la rédaction de G. Le Flem et J. Etourneau (Centre National de la Recherche Scientifique Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, France) (2012), <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/radio/fabrichn2012-french.pdf>.
- [6] C. Janot, "L'effet Mössbauer et son application à la physique et à la métallurgie physique", Masson et C^{ie}, Paris (1972).
- [7] C. Depeyrat, " Etude théorique de la spectrométrie Mössbauer ", Directeurs de stage A. Fnidiki et R. Lardé, Rapport de stage Master 1 en physique, Université de Rouen (2005).
- [8] J. P. Eymery, J. Teillet, *Spectrometrie Mossbauer*. Ed. Techniques Ingénieur, P2600 (1994).
- [9] M. Coisson, "Magnetic First Order Reversal Curves: measurement and analysis", I.N.R.I.M. Technical Report (2010).
- [10] C. R. Pike, *Phys. Rev.* **B 68**, 104424(1-5) (2003).

Chapitre IV

Influence du substrat sur les propriétés structurales et magnétiques des couches minces $Fe_{100-x}Pd_x$ ($x = 15, 20$ et 36)

Sommaire

IV.1 Introduction -----	61
IV.2 Etude des propriétés structurales -----	61
IV.2.1 Analyse par diffraction des rayons X-----	61
IV.2.2 Evolution de la distance interréticulaire $d_{(110)}$ en fonction de composition de Pd--	62
IV.2.3 Evolution du paramètre de maille en fonction de la composition de Pd-----	63
IV.2.4 Evolution de la taille des cristallites en fonction de la composition de Pd-----	64
IV.3 Etude des propriétés magnétiques -----	65
IV.3.1 Analyse par spectrométrie Mössbauer-----	65
IV.3.1.1 Ajustement des spectres Mössbauer de couche minces $Fe_{100-x}Pd_x$ -----	65
IV.3.1.2 Etude de la variation de déplacement isomérique en fonction de Pd-----	69
IV.3.1.3 Etude de la variation de champ hyperfin en fonction de la composition de Pd---	70
IV.3.2 Analyse par spectromètre SQUID-----	71
IV.3.2.1 Cycles d'hystérésis-----	71
IV.3.2.2 Variation de champ coercitif en fonction de composition de Pd-----	72
IV.3.2.3 Variation d'aimantation à saturation en fonction de la composition de Pd-----	73
IV.4 Corrélation entre les propriétés structural et magnétique -----	74
IV.4.1 Champ coercitif en fonction de la distance interréticulaire $d_{(110)}$ -----	74
IV.4.2 Champ coercitif en fonction de la taille des cristallites-----	75
IV.5 Conclusion -----	77
IV.6 Références -----	78

IV.1 Introduction

Comme nous l'avons signalé au chapitre II, très peu de travaux ont été réalisés sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages Fe-Pd désordonnés. Ces alliages comportent deux structures différentes : la structure cubique centrée (cc) est associée aux alliages Fe-Pd (riche en fer) et la structure cubique à faces centrées (cfc) correspond aux alliages Fe-Pd (riche en palladium). Par contre, les études sur les alliages Fe-Pd désordonnés de structure mixte cubique centrée et cubique à faces centrées n'étaient pas réalisées. De ce fait, ce chapitre est consacré à l'étude sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages Fe-Pd désordonnés de structure mixte.

Les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ ($x = 15, 20$ et 36) ont été déposés sur le substrat de silicium et du verre par la technique d'évaporation par effet Joule. Ces échantillons ont été analysés par plusieurs techniques de caractérisation structurale et magnétique. Parmi ces techniques, on trouve la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer et le magnétomètre SQUID. La diffraction des rayons X permet d'identifier en premier lieu les structures des échantillons, et de déterminer les paramètres structuraux suivants : le paramètre de maille, la distance interréticulaire ainsi que la taille des cristallites. La spectrométrie **Mössbauer** nous a permis d'identifier les phases associées aux échantillons et d'évaluer leurs proportions, ainsi que leurs paramètres hyperfins, grâce à la méthode d'ajustement des spectres Mössbauer obtenus expérimentalement. Le magnétomètre **SQUID** nous a permis d'obtenir le champ coercitif, ainsi que l'aimantation à saturation. Dans ce chapitre, nous examinerons également l'effet du substrat sur les propriétés magnétiques et structurales.

IV.2 Etude des propriétés structurales

IV.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

La structure cristallographique des échantillons a été analysée par Diffraction de Rayons X. La figure IV.1 présente les diffractogrammes de rayons X des films minces $Fe_{100-x}Pd_x$ ($x = 15, 20$ et 36) déposés sur les substrats de silicium et de verre. Les spectres sont caractéristiques d'un matériau polycristallin avec des pics larges. Cet élargissement est probablement dû au caractère nanocristallin des échantillons. Pour les trois concentrations, les pics (110), (200) et (211) sont localisés respectivement autour de $51,5^\circ$, $76,2^\circ$ et $97,9^\circ$, et sont associés à la phase (Fe, Pd)- α cubique centrée (cc). Lorsque la concentration de Pd augmente, sur le spectre de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$ (figure IV.1(c)), on observe l'apparition de nouveaux pics (111), (200) et (220) correspondent à la phase (Fe, Pd) cubique à faces centrées (cfc), cela est suivi d'une diminution des pics (110) de la phase (Fe, Pd)- α .

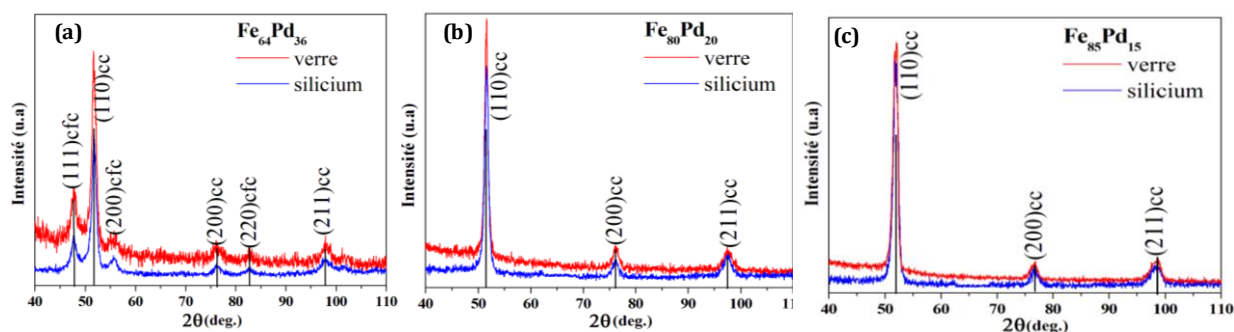


Figure IV.1 : Diffractogrammes des rayons X des films minces $Fe_{100-x}Pd_x$ (a) $Fe_{85}Pd_{15}$, (b) $Fe_{80}Pd_{20}$ et (c) $Fe_{64}Pd_{36}$.

Par ailleurs, les propriétés structurales d'une couche mince sont décrites par l'orientation cristallographique préférentielle (texture) et par la morphologie des cristallites, ainsi que la taille des cristallites. Dans le cas des matériaux polycristallins, il existe des orientations dominantes des cristallites. Étant donné que nos couches minces sont polycristallines, les spectres de diffraction de rayon X (fig. IV.1) montrent que les dépôts obtenus possèdent une orientation préférentielle de cristallites selon le plan (110). Les paramètres structuraux : taille des cristallites (D), distance interréticulaire (d_{110}) et paramètre de maille (a) ont été évalués par rapport au pic le plus intense (110). Les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau 1.1.

Tableau IV.1 Paramètres structuraux évalués à partir du pic (110) de la phase (Fe, Pd)- α dans les couches minces $Fe_{100-x}Pd_x$ déposées sur les substrats de Si(100) et de verre : Taille des cristallites (D), la distance interréticulaire (d_{110}), le paramètre de maille (a) et position du pic (2θ).

Alliage	Si(100)				Verre			
	$\sim 2\theta$	$d_{(110)}$ (Å)	a (Å)	D (nm)	$\sim 2\theta$	$d_{(110)}$ (Å)	a (Å)	D (nm)
$Fe_{85}Pd_{15}$	51,96	2,042	2,878	10,22	51,91	2,044	2,880	11,40
$Fe_{80}Pd_{20}$	51,48	2,060	2,904	13,31	51,55	2,057	2,900	16,29
$Fe_{64}Pd_{36}$	51,65	2,053	2,895	10,48	51,76	2,049	2,889	11,05

Incertitude sur l'angle 2θ est 0,02, sur les valeurs de la distance interréticulaire est 0,003Å et sur les paramètres de mailles est 0,002Å.

IV.2.2 Évolution de la distance interréticulaire $d_{(110)}$ en fonction de la composition de Pd

Comme l'orientation préférentielle de cristallites est selon le plan (110), nous nous sommes intéressés à de la distance interréticulaire $d_{(110)}$ de la phase (Fe, Pd)- α . En effet, la figure IV.2 présente la variation de la distance interréticulaire $d_{(110)}$ de la phase (Fe, Pd)- α en fonction de la composition de Pd dans les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les substrats de verre et de silicium. La distance interréticulaire a été calculée pour une structure (cc) par la relation de Bragg. Sur la figure IV.2, les courbes relatives aux deux différents substrats, présentent la même allure. D'abord, une première zone d'augmentation de la distance interréticulaire $d_{(110)}$ en fonction de la

concentration de Pd qui est attribuée à l'insertion de Pd, dont le rayon atomique est supérieur à celui du fer. Ensuite, cette augmentation de la distance $d_{(110)}$ est suivie d'un pic à partir duquel on remarque une deuxième région pour laquelle $d_{(110)}$ décroît avec la concentration de Pd. Cette décroissance reflète un effet de compression, entre les plans réticulaires, résultant notamment de l'ajout de Pd au-delà de 20% de Pd. En effet, le pic observé semble correspondre à une saturation de la formation de la phase cubique centrée riche en fer. Par ailleurs, les courbes de la figure IV.2 révèlent la présence d'une intersection pour des concentrations de Pd comprises entre 15% et 20%, indiquant un aspect particulier où la distance interréticulaire demeure la même dans cette intervalle de concentration; mais au-delà de 20% où $d_{(110)}(Si) > d_{(110)}(verre)$ (voir figure IV.2), l'effet du substrat devient sensible : la compression est plus forte dans les couches déposées sur verre.

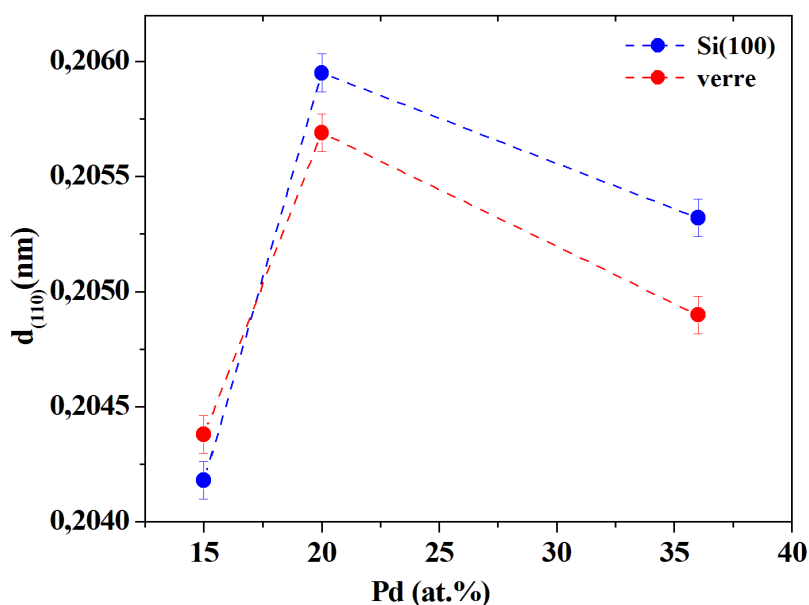


Figure IV.2 : Evolution de $d_{(110)}$ en fonction de la composition de Pd.

IV.2.3 Évolution du paramètre de maille en fonction de la composition de Pd

La figure IV.3 présente le paramètre de maille de la phase (Fe,Pd)- α en fonction de la composition de Pd dans les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les substrats de verre et de silicium. Le paramètre de maille est déterminé à partir de la relation qui lie la distance interréticulaire et les indices de Miller (chapitre III). On note que, le paramètre de maille de la solution solide (Fe, Pd)- α augmente linéairement avec la composition de Pd jusqu'à 20% au-delà, le paramètre de maille est pratiquement stable, ceci est due à la saturation de la structure solution solide (Fe, Pd)- α .

La saturation de la solution solide (Fe, Pd)- α dans les alliages Fe-Pd varie avec la méthode et les conditions de dépôt. En effet, selon Strukova et *al.*[1] et Doi et *al.*[2], la solution solide (Fe, Pd)- α sature respectivement à partir de 32% et 28% de Pd, pour des alliages Fe-Pd

électrodéposés. Pour Zhang et al. [3], la saturation est obtenue à partir 23% de Pd, pour des alliages Fe-Pd pulvérisés.

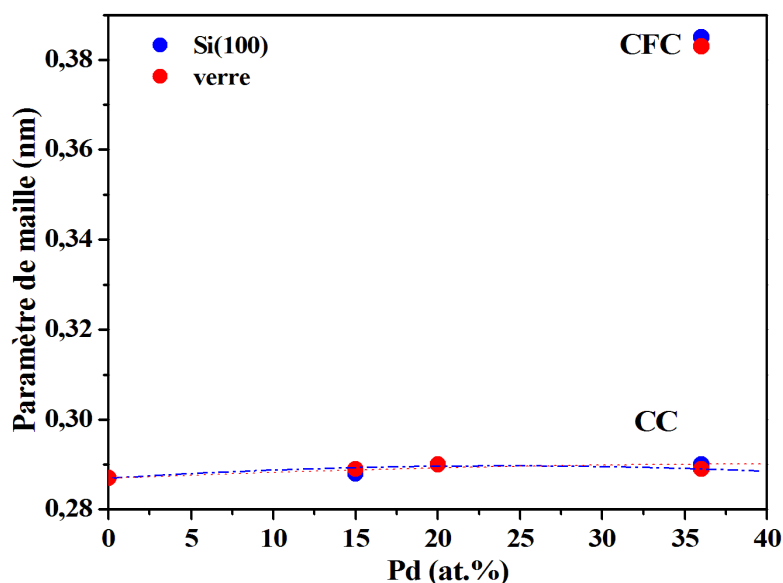


Figure IV.3 : Paramètre de maille en fonction de la composition de Pd dans les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les deux substrats verre et silicium.

IV.2.4 Évolution de la taille des cristallites en fonction de la composition de Pd

La figure IV.4 présente la variation de la taille des cristallites en fonction de la composition de Pd dans les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les substrats de silicium et de verre. La taille des cristallites ont été calculées par la relation de Scherrer (Chapitre III). L'évolution de la taille des cristallites est induite par des changements de la microstructure durant la croissance de la couche mince. Ces changements sont mis en jeu par la variation de la concentration des constituants. Nous constatons que les courbes, relatives aux deux différents substrats, présentent la même allure ; à savoir, une première zone d'augmentation de la taille des cristallites en fonction de la concentration de Pd. L'augmentation de la taille des cristallites est suivie d'un pic à partir duquel on remarque une deuxième zone pour laquelle la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la concentration de Pd. Cette décroissance est due à l'apparition d'une nouvelle phase cfc. En effet, le pic observé semble correspondre à la saturation de la phase (Fe, Pd)- α cubique centrée et à l'apparition d'une phase (Fe, Pd) cubique à faces centrées. Par ailleurs, la taille des cristallites pour les couches minces déposées sur le substrat de verre sont supérieurs à celles déposées sur le substrat de silicium.

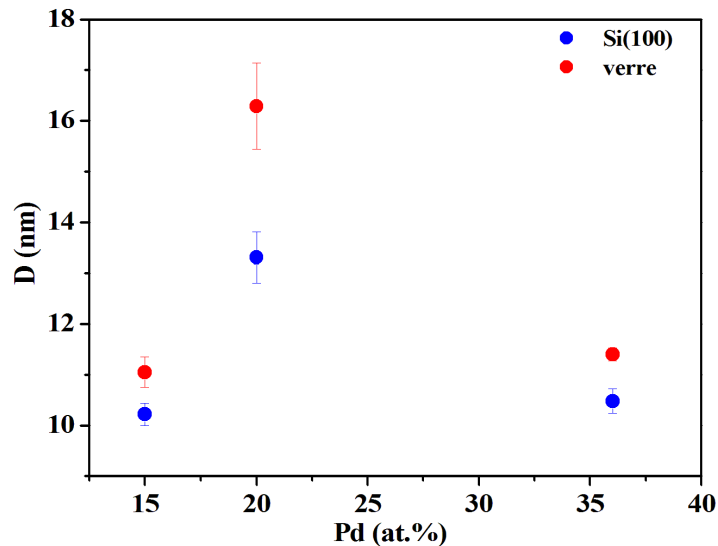


Figure IV.4 : Taille des cristallites en fonction de la composition de Pd dans les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$.

IV.3 Etude des Propriétés Magnétiques

Les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur le silicium et le verre ont été analysés par deux techniques, la spectrométrie Mössbauer et le magnétomètre SQUID.

IV.3.1 Analyse par Spectrométrie Mössbauer

IV.3.1.1 Ajustement des spectres Mössbauer de couches minces $Fe_{100-x}Pd_x$

Les spectres Mössbauer des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$, déposés sur les substrats de silicium et de verre à 300 °C, sont présentés sur les figures (IV.5, IV.6 et IV.7). La forme en sextuplet montre qu'ils sont caractéristiques d'un matériau ferromagnétique.

La figure IV.5, montre les spectres Mössbauer avec l'histogramme des distributions de champ hyperfin correspondantes de l'alliage $Fe_{85}Pd_{15}$ déposé sur le silicium et le verre. Ces spectres ont été ajustés avec une contribution de la phase (Fe, Pd)- α cubique centrée en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. Cette contribution est caractérisée par plusieurs environnements riches en fer pris en compte par une distribution de champ hyperfin. Après ajustement, les paramètres hyperfins moyens obtenus pour l'alliage $Fe_{85}Pd_{15}$ déposé sur le silicium sont : champ moyen $\langle H_{hy} \rangle = 345$ kOe, et déplacement isomérique moyen $\langle DI \rangle = 0,032$ mm/s. Pour l'alliage déposé sur le verre : champ moyen $\langle H_{hy} \rangle = 342$ kOe, et déplacement isomérique moyen $\langle DI \rangle = 0.039$ mm/s. Ces valeurs moyennes obtenues sont comparables à celles mesurées par Tsurin *et al.* [4] pour l'alliage désordonné $Fe_{75}Pd_{25}$, et par Birsan *et al.*[5] pour l'alliage $Fe_{89,6}Pd_{10,4}$ de valeur égale à 350 kOe.

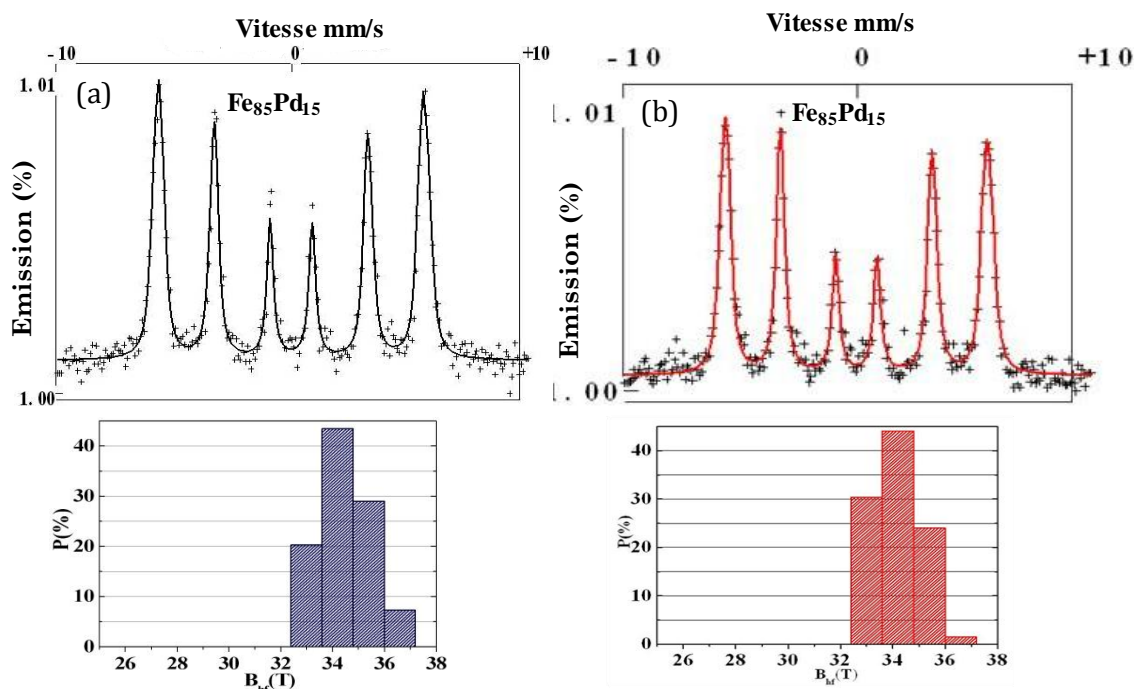


Figure IV.5 : Spectres Mössbauer et distributions de champ hyperfin correspondantes de films minces $Fe_{85}Pd_{15}$ déposés sur les substrats : (a) Si(100) et (b) verre.

La figure IV.6, montre les spectres Mössbauer avec l'histogramme des distributions de champ hyperfin correspondantes de l'alliage $Fe_{80}Pd_{20}$ déposé sur le silicium et le verre. Les spectres ont été ajustés par deux contributions : la phase (Fe, Pd)- α cubique centrée (cc) et la phase Fe-Pd cubique à faces centrées (cfc). Les histogrammes de la figure IV.6(a) et IV.6(b), montrent que la phase (Fe, Pd)- α est la plus dominante, du fait que sa proportion atomique en fer est respectivement de 95 % et de 98 %. Cette phase possède un champ hyperfin moyen de $\langle H_{hy} \rangle = 345$ kOe et un déplacement isomérique moyen de $\langle DI \rangle = 0,039$ mm/s pour l'alliage déposé sur silicium. Pour l'alliage déposé sur le verre, cette phase possède un champ hyperfin moyen de $\langle H_{hy} \rangle = 345$ kOe et un déplacement isomérique de $\langle DI \rangle = 0,030$ mm/s (voir le tableau IV.2(b)). Les valeurs de champs hyperfins moyens obtenues sont comparables à celles mesurées par Tsurin *et al.* [4] pour l'alliage désordonné $Fe_{75}Pd_{25}$ et par Birsan *et al.*[5].

La deuxième contribution est caractérisée par un environnement riche en palladium la phase cubique à faces centrées (cfc), et de proportion 5 % de l'alliage déposé sur le silicium et 2 % de l'alliage déposé sur le verre. Les paramètres hyperfins moyens obtenus pour ces deux proportions sont respectivement $\langle H_{hy} \rangle = 284$ kOe et $\langle H_{hy} \rangle = 278$ kOe et leurs déplacement isométriques sont respectivement $\langle DI \rangle = 0,189$ mm/s, et $\langle DI \rangle = 0,206$ mm/s. Les valeurs de champs hyperfins obtenues sont comparables à celles mesurées par Longworth [6] pour l'alliage $Fe_{27}Pd_{73}$.

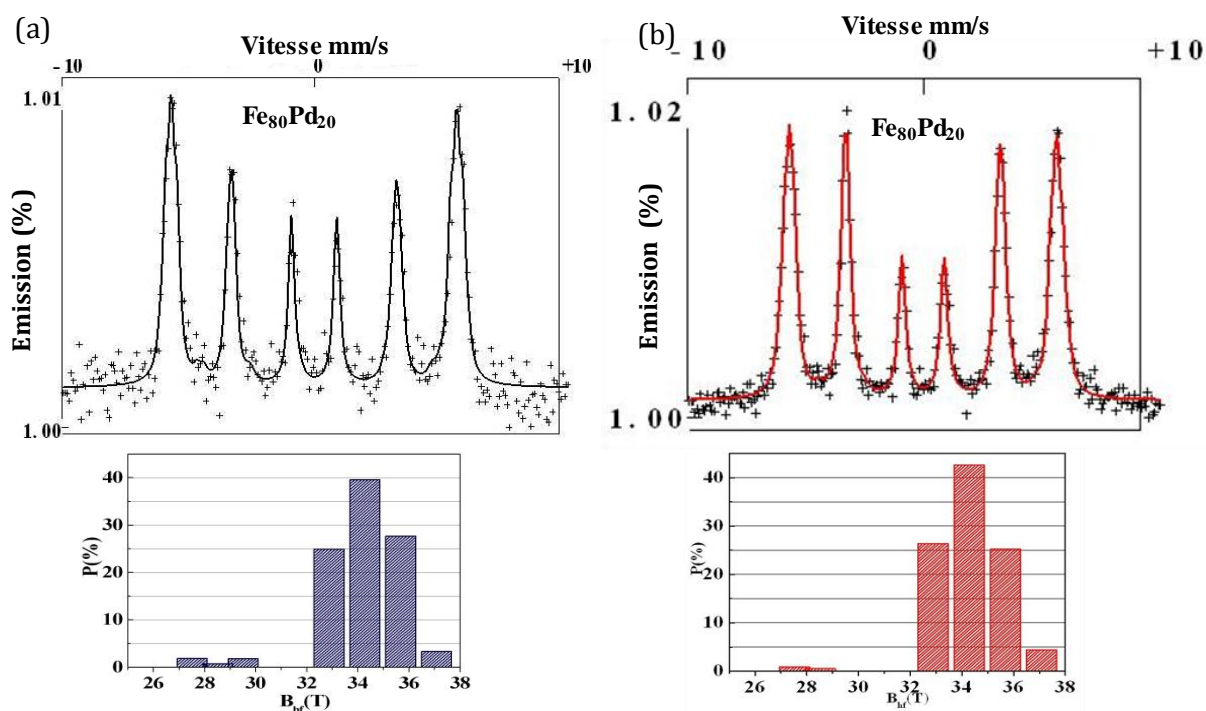


Figure IV.6 : Spectres Mössbauer et distribution de champ hyperfin correspondants de couche mince $Fe_{80}Pd_{20}$ déposés sur le substrat de (a) Si(100) et de (b) verre.

La figure IV.7, présente les spectres Mössbauer de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$ déposés sur le silicium et le verre, avec l'histogramme de champ hyperfin correspondants. Les spectres ont été ajustés par deux contributions : celle de la phase (Fe, Pd)- α cubique centrée (cc) et celle de la phase (Fe, Pd) cubique à faces centrées (cfc), en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. L'histogramme de la figure IV.7(a) et IV.7(b), montre que la phase (Fe, Pd)- α est la plus dominante, du fait que sa proportion est de 85 % et de 83 % respectivement. Cette phase possède un champ hyperfin moyen $\langle H_{hy} \rangle = 347$ kOe et un déplacement isomérique moyen $\langle DI \rangle = 0,044$ mm/s pour l'alliage déposé sur silicium. Pour l'alliage déposé sur le verre, la phase (Fe, Pd)- α a un champ hyperfin moyen $\langle H_{hy} \rangle = 344$ kOe et un déplacement isomérique moyen $\langle DI \rangle = 0,046$ mm/s. Ainsi, les valeurs de champs hyperfins sont proches de ceux obtenus par Tsurin *et al.* [4] pour l'alliage désordonné $Fe_{75}Pd_{25}$ et par Birsan *et al.* [5] pour l'alliage $Fe_{89,6}Pd_{10,4}$. La seconde contribution est caractérisée par un environnement riche en palladium (phase cfc). Cette contribution présente une proportion de 14,6 % pour l'alliage déposé sur le silicium, de paramètres hyperfins $\langle H_{hy} \rangle = 276$ kOe et $\langle DI \rangle = 0,216$ mm/s. Pour l'alliage déposé sur le verre, cette contribution est de proportion 17 %, possédant un champ hyperfin moyen $\langle H_{hy} \rangle = 280$ kOe et un déplacement isomérique moyen $\langle DI \rangle = 0,221$ mm/s. Ces valeurs de champ hyperfin obtenues sont proches à celles trouvées par Longworth [6] pour l'alliage $Fe_{27}Pd_{73}$.

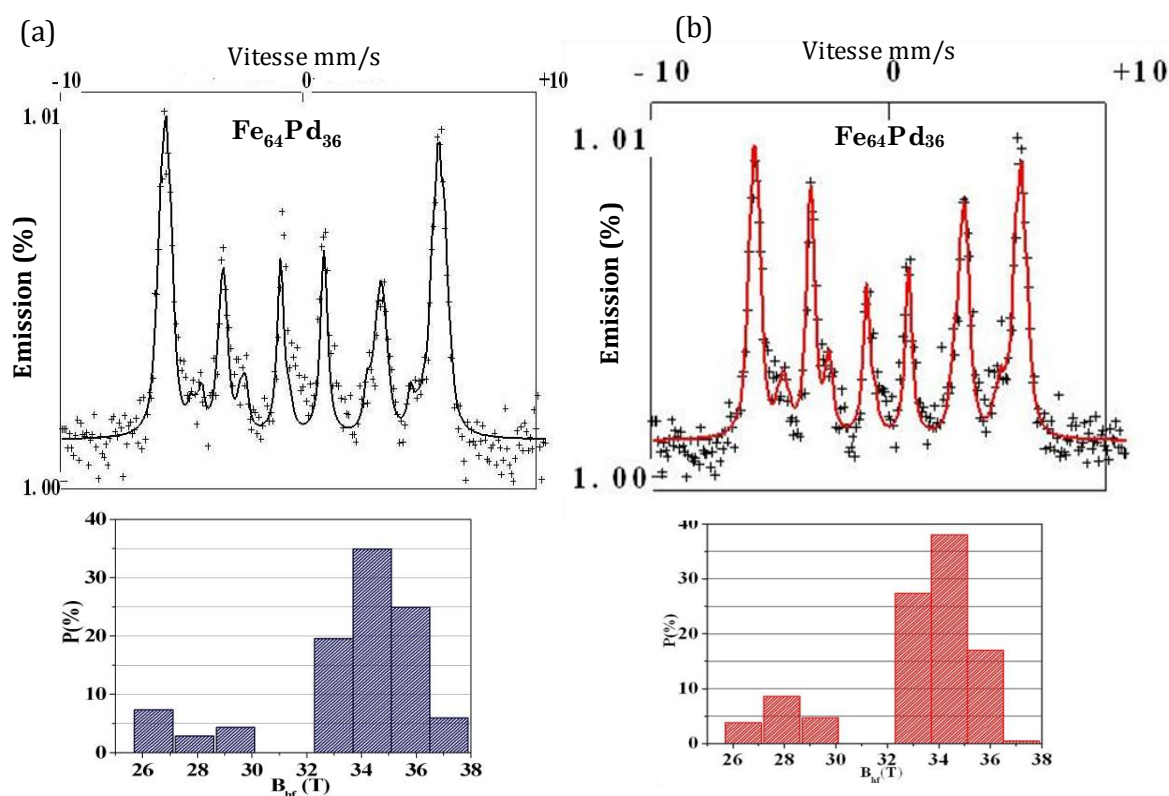


Figure IV.7 : Spectres Mössbauer et distribution de champ hyperfin de films minces $Fe_{64}Pd_{36}$ déposés sur le substrat de (a) Si(100) et de (b) verre.

L'orientation de l'aimantation peut être déterminée par l'angle $\langle \theta \rangle$ (où θ est l'angle entre la direction de rayon γ et la direction moyenne du champ hyperfin, où de l'aimantation). Sur le tableau IV.2(a) on remarque que pour les alliages déposés sur le silicium, l'angle $\langle \theta \rangle$ décroît sensiblement avec l'augmentation de la concentration en Pd dans l'alliage, ce qui indique que la direction moyenne de l'aimantation se rapproche de la normale au plan de la couche. Par contre, pour les alliages déposés sur le verre, l'angle $\langle \theta \rangle$ varie très peu en fonction du pourcentage de Pd, ce qui indique que la direction de l'aimantation reste proche du plan de la couche. Par conséquent, pour les dépôts sur verre, l'orientation reste pratiquement indépendante de la composition de Pd dans cette gamme de concentration. En fait, les couches minces sont caractérisées par une anisotropie magnétique planaire, dans le cas où c'est l'anisotropie de forme (due au champ démagnétisant) qui l'emporte sur les autres types d'anisotropie (anisotropie magnétocristalline, de surface, de volume, induite, etc...). Dans notre cas, trois paramètres sont en compétition pour influencer sur l'orientation de l'aimantation : l'épaisseur de la couche mince, la nature du substrat et l'ajout de palladium. En comparant les dépôts sur Si et sur verre, on constate que l'anisotropie magnétique planaire est induite par la nature du substrat pour les dépôts sur verre. Cette anisotropie peut être due à la présence des contraintes à l'interface qui donne lieu à des effets magnéto-élastiques. Carbuicchio *et al.* [7] ont montré que

les couches minces de fer peuvent développer ce type d'anisotropie en raison de la présence des contraintes.

Tableau IV.2(a) les paramètres hyperfins moyens de couches minces $Fe_{100-x}Pd_x$ déposées sur les substrats de Si (100) et de verre : $\langle H_{hy} \rangle$ est le champ hyperfin moyen, $\langle DI \rangle$ est le déplacement isomérique moyen et $\langle \theta \rangle$ est l'angle entre la direction de rayonnement γ et le champ hyperfin.

Alliage	Si (100)			Verre		
	$\langle H_{hy} \rangle$ (kOe)	$\langle DI \rangle$ (mm/s)	$\langle \theta \rangle$ (°)	$\langle H_{hy} \rangle$ (kOe)	$\langle DI \rangle$ mm/s	$\langle \theta \rangle$ (°)
Fe ₈₅ Pd ₁₅	345	0,032	58,10	342	0,039	61,7
Fe ₈₀ Pd ₂₀	343	0,038	56,56	344	0,033	63,1
Fe ₆₄ Pd ₃₆	336	0,069	45,21	332	0,069	61,1

L'incertitude sur les valeurs de champ hyperfin est de 3kOe, sur les valeurs de déplacement isomérique 0.005 mm/s.
Le déplacement isomérique est donné par rapport au fer.

Tableau IV.2(b) les paramètres hyperfins de couches minces $Fe_{100-x}Pd_x$ déposées sur les substrats de Si (100) et de verre : $\langle H_{hy} \rangle$ est le champ hyperfin moyen, $\langle DI \rangle$ est le déplacement isomérique moyen et $\langle \theta \rangle$ est l'angle entre la direction de rayonnement γ et le champ hyperfin

	Phase CC				Phase CFC			
	Si (100)		Verre		Si (100)		Verre	
	$\langle H_{hy} \rangle$ (kOe)	$\langle DI \rangle$ mm/s	$\langle H_{hy} \rangle$ (kOe)	$\langle DI \rangle$ mm/s	$\langle H_{hy} \rangle$ (kOe)	$\langle DI \rangle$ mm/s	$\langle H_{hy} \rangle$ (kOe)	$\langle DI \rangle$ mm/s
Fe ₈₀ Pd ₂₀	345	0,039	345	0,030	284	0,189	278	0,206
Fe ₆₄ Pd ₃₆	347	0,044	344	0,046	276	0,216	280	0,221

L'incertitude sur les valeurs de champ hyperfin est de 3kOe, sur les valeurs de déplacement isomérique 0.005 mm/s.
Le déplacement isomérique est donné par rapport au fer.

Tableau IV.3 les pourcentages atomiques obtenus par Mössbauer de couches minces déposées sur les substrats de Si(100) et de verre

	Si(100)		Verre	
	Phase cc	Phase cfc	Phase cc	Phasecfc
	at. % \pm 2 %	at. % \pm 2 %	at. % \pm 2 %	at. % \pm 2 %
Fe ₈₅ Pd ₁₅	100	0	100	0
Fe ₈₀ Pd ₂₀	95	05	98	02
Fe ₆₄ Pd ₃₆	85	15	83	17

Phase cubique centrée (cc) et phase cubique à faces centrées (cfc).

IV.3.1.2 Étude la variation de déplacement isomérique en fonction de Pd

La figure IV.8 représente le déplacement isomérique moyen des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur le silicium et le verre en fonction de la composition de Pd (les valeurs sont prises du tableau IV.2(a)). Nous constatons que les deux courbes superposées présentent la même allure ; à savoir, le déplacement isomérique augmente linéairement avec la concentration de Pd. Sachant que le déplacement isomérique est proportionnel à la densité de charge des électrons s au niveau du noyau de Fe, il augmente avec la diminution de la densité d'électrons. Par ailleurs, la densité électronique globale du noyau de Fe diminue avec l'ajout de palladium. En effet, la perturbation de déplacement isomérique est liée à la présence de l'atome de Pd dans la première et la deuxième sphère de coordination Blachowski *et al.* [8]. Par conséquent, la substitution des

atomes de fer dans le réseau (Fe, Pd)- α et Fe-Pd (cfc) par des atomes de Pd, provoque une diminution de la densité des électrons s de conduction au noyau de Fe, diminution due à une redistribution interatomique et interatomique de charge à l'échelle atomique [9].

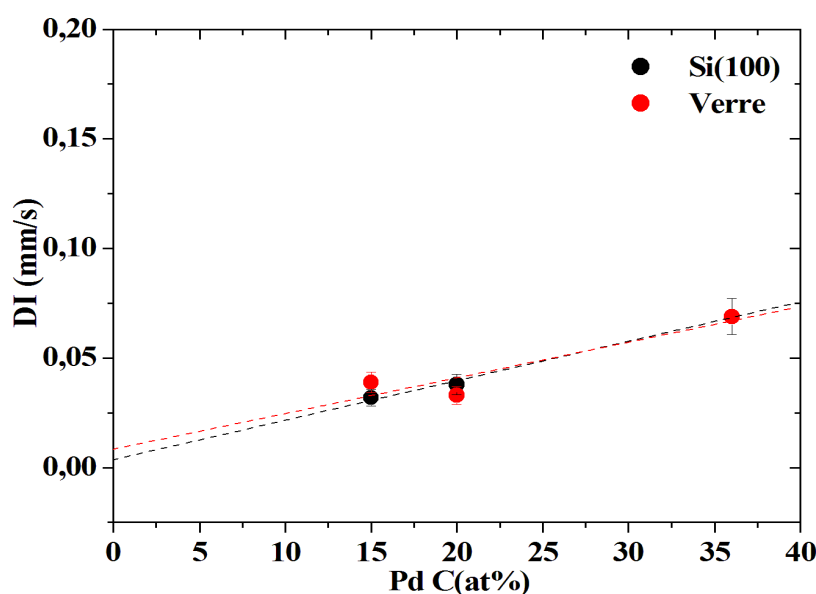


Figure IV.8 : Déplacement isomérique en fonction de la concentration de Pd de films minces $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les substrats de Si(100) et de verre.

IV.3.1.3 Étude de la variation de champ hyperfin en fonction de la composition de Pd

La figure IV.9 représente la variation de champ hyperfin moyen $\langle H_{hy} \rangle$ en fonction de la composition de Pd pour les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur Si et verre (les valeurs sont données par le tableau IV.2(a)). Nous constatons que les courbes, relatives aux dépôts sur les deux différents substrats, présentent la même allure: à savoir, une première zone d'augmentation de champ hyperfin (augmentation en valeur absolue) en fonction de la concentration de Pd, et une deuxième zone pour laquelle le champ hyperfin diminue en fonction de la concentration de Pd. Cette diminution est due à la contribution de la phase cubique à faces centrées (voir tableau IV.3 ci-dessus), dont le champ hyperfin est plus faible que celui de la phase (Fe, Pd)- α . Le maximum observé correspond à la saturation de la phase (Fe, Pd)- α cubique centrée.

Plusieurs travaux ont porté sur l'étude de l'effet du palladium sur la densité de charge électronique et la densité de spin up et down au noyau de Fe, ainsi que sur les paramètres hyperfins de la structure (Fe, Pd)- α cubique centrée. Birsan *et al.* [5] ont étudié une série d'alliages FePd de différentes concentrations de Pd, variables de 0 à 26 %. Cette étude montre que le champ hyperfin augmente avec la concentration de Pd, et peut atteindre une valeur autour de 37 T (370 kOe). L'explication de cette augmentation est basée sur un calcul du moment magnétique qui vaut $0.35\mu_B$ pour le site de palladium et de $3.0\mu_B$ pour le site de fer. La variation du moment magnétique de Fe est interprétée en terme de nombre des plus proches voisins d'atomes de Pd existants et de polarisation des électrons de conduction par ces atomes

de Palladium. De même, Blachowski *et al.* [8] ont étudié une série d'alliages FePd de différentes concentrations de Pd, variables de 0 à 10,59 %. Les résultats de l'étude confirme les travaux de Birsan *et al.* [5] L'augmentation du champ hyperfin magnétique se produit lorsque la densité de spin up au noyau de Fer diminue, cette diminution est due à la polarisation des électrons s par les atomes de palladium dans la première, la deuxième et la troisième sphère de coordination.

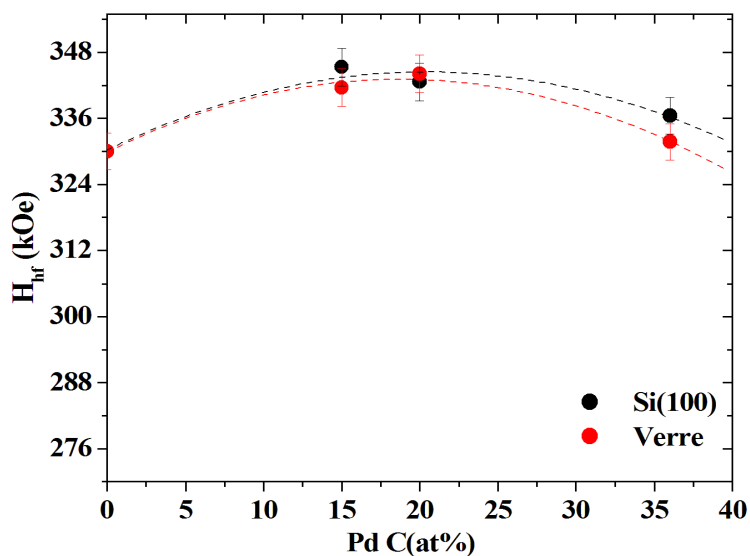


Figure IV.9: Champ hyperfin (H_{hf}) en fonction de la concentration de Pd de de films minces $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les substrats de Si(100) et de verre.

IV.3.2 Analyse par Magnétomètre SQUID

La figure IV.10 représente les cycles hystérésis d'aimantation des couches minces de $Fe_{100-x}Pd_x$ ($x = 15, 20$ et 36) déposées sur le substrat de silicium et le substrat de verre été effectuées à 300 K, en appliquant un champ magnétique variant entre 50 kOe et -50 kOe, parallèle à la couche mince.

IV.3.2.1 Cycles d'hystérésis

La forme des cycles obtenus est caractéristique d'un matériau ferromagnétique doux : les cycles sont étroits et leurs champs coercitifs sont faibles (tableau IV.4). Par ailleurs, on remarque que le champ magnétique de saturation pour les alliages déposés sur le verre est inférieur à celui des alliages déposés sur le silicium, indiquant une direction planaire de l'aimantation pour les dépôts sur verre, et une direction en dehors du plan de la couche pour le substrat en Si. Ceci est en accord avec les valeurs de l'angle $\langle \theta \rangle$ obtenus en spectrométrie Mössbauer. A partir de ces cycles hystérésis, nous avons déduit aussi les valeurs de l'aimantation à saturation M_S (tableau IV.4).

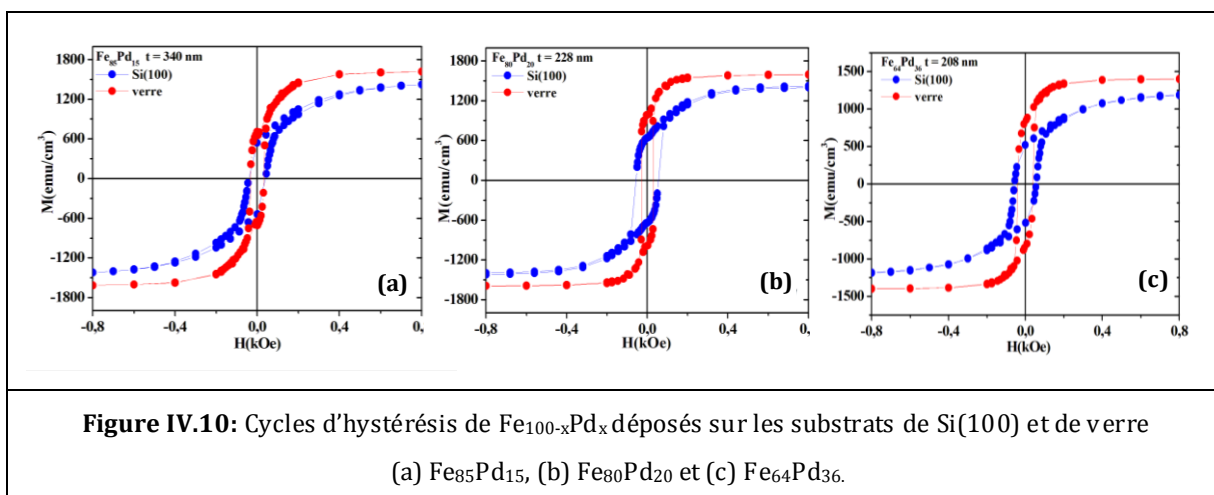


Tableau IV.4 : Valeurs du champ coercitif H_c et de l'aimantation à saturation M_s des alliages déposés sur les substrats de Si(100) et de verre.

Alliage	H_c Oe		M_s (emu/cm ³)	
	Si(100)	Verre	Si(100)	verre
$Fe_{85}Pd_{15}$	26	41	1518	1647
$Fe_{80}Pd_{20}$	64	28	1448	1595
$Fe_{64}Pd_{36}$	56	39	1236	1417

IV.3.2.2 Variation de champ coercitif en fonction de la composition de Pd

La figure IV.11 représente le champ coercitif en fonction de la composition de Pd pour les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les substrats de silicium et de verre. Les deux courbes présentent des allures opposées, dans le sens que lorsque l'une passe par un maximum, l'autre présente un minimum au même point. En effet, tandis que la première courbe, présente une augmentation de champ coercitif en fonction de la composition de Pd, jusqu'à atteindre son maximum, alors la deuxième courbe présente une diminution de champ coercitif jusqu'à son minimum. On remarque qu'il existe une corrélation entre cette variation du champ coercitif et à la fois, la variation de la distance interréticulaire (Fig.IV.2) et elle de la taille des cristallites (Fig.IV.4). Cette variation mène à la saturation de la structure cubique centrée (cc) et les extremums correspondent à l'apparition de la structure cubique à faces centrées (cfc). Cette variation est due au processus de formation de la microstructure cubique à faces centrées (cfc). De ce fait, on peut déduire que la coercitivité est gouvernée par la taille des cristallites et la nature du substrat (donc les contraintes induites par le substrat).

Par ailleurs, la figure IV.11 montre clairement que l'opposition des allures des courbes du champ coercitif est liée à la nature de substrat. Les mêmes comportements d'allure ont été observés par d'autres auteurs. En effet, Strukova *et al.*[1], qui ont déposés des alliages Fe_xPd_{100-x} sur un substrat en cuivre (cristallin) par la technique d'électrodéposition, obtiennent un

maximum, tandis que Zhang *et al.* [3], qui ont déposé des alliages Fe_xPd_{100-x} sur un substrat de polyimide (amorphe) par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence, obtiennent un minimum.

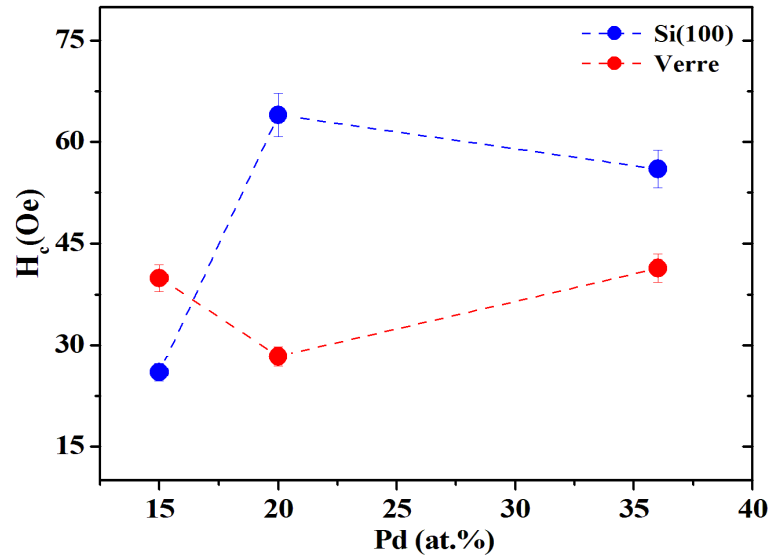


Figure IV. 11: Champ coercitif H_c en fonction de la concentration de Pd de couches minces $Fe_{100-x}Pd_x$ déposées sur les substrats de Si (100) et de verre.

IV.3.2.3 Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la composition de Pd

La figure IV.12 représente l'aimantation à saturation M_s en fonction de la composition de Pd pour les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les deux substrats. Ces aimantations à saturation sont déterminées à partir des cycles hystérésis. On remarque que l'aimantation à saturation décroît avec la concentration de Pd de manière monotone pour les deux substrats. Cette décroissance est affectée par la présence de Pd. Par ailleurs, l'aimantation à saturation obtenue par les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur le silicium est inférieure à celui des alliages déposés sur le verre.

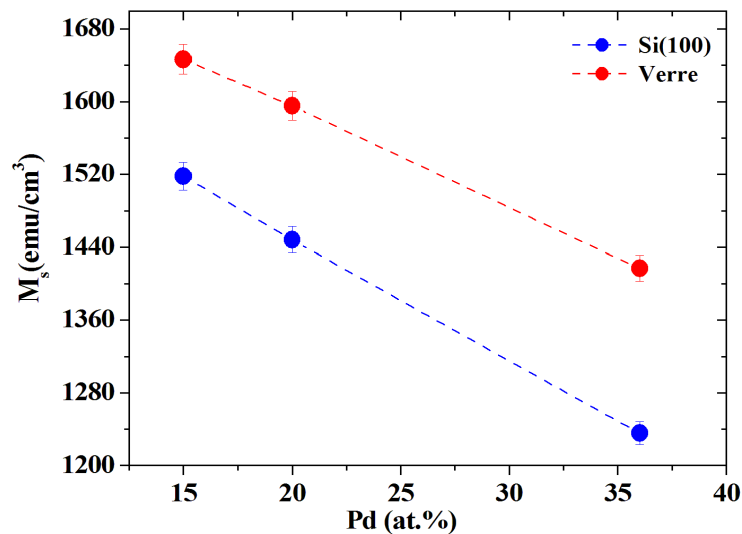


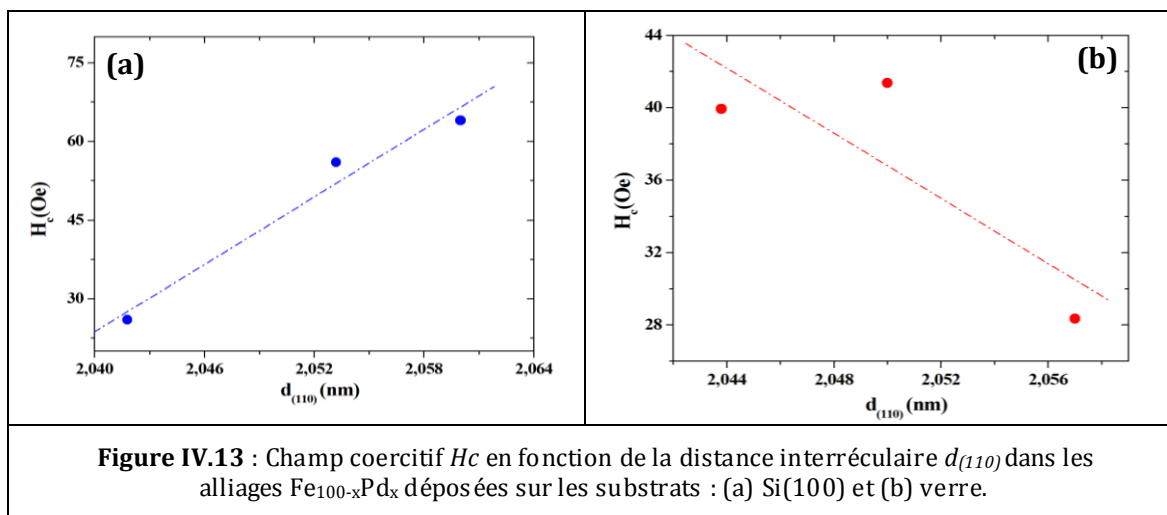
Figure IV.12: Aimantation M_s en fonction de la concentration de Pd des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les substrats de Si(100) et de verre.

IV.4 Corrélations entre les propriétés structurales et magnétiques

Dans cette partie, nous avons mis en évidence deux corrélations entre les paramètres structuraux (la taille des cristallites et la distance interréticulaire) et le paramètre magnétique H_c (champ coercitif). A travers cette corrélation, on peut déduire d'autres informations sur certaines propriétés physiques, à savoir, type de contraintes, configuration des domaines magnétiques, type d'anisotropie etc...

IV.4.1 Champ coercitif en fonction de la distance interréticulaire $d_{(110)}$

La figure IV.13, représente la variation de champ coercitif H_c en fonction de la distance interréticulaire $d_{(110)}$ pour les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur les substrats de silicium et de verre. Elle représente une très bonne corrélation linéaire pour les deux substrats. Cependant, pour les alliages déposés sur le substrat du silicium, H_c augmente en fonction de d_{110} ; tandis que, pour les alliages déposés sur le verre, H_c diminue en fonction de $d_{(110)}$.



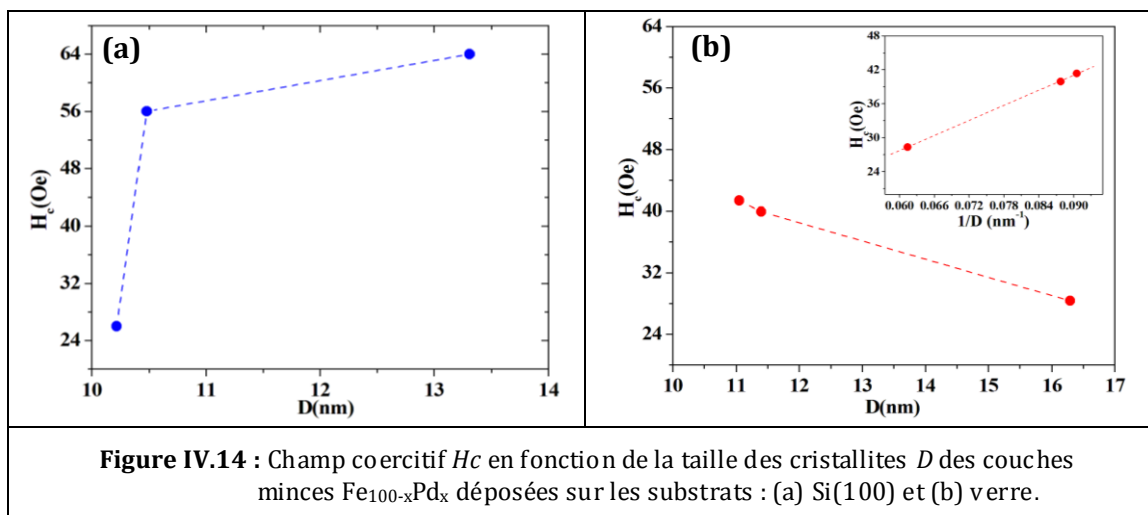
La présence des contraintes dans un matériau ferromagnétique induisent une modification des propriétés magnétiques. Cette modification peut être due à l'anisotropie magnétoélastique. La variation de champ coercitif H_c en fonction de la contrainte est donnée par la relation suivante $H_c = \lambda_s \sigma / M_s$ [10], où, λ_s est le coefficient de magnétostriction, σ est la contrainte et M_s est l'aimantation.

Les deux courbes (figure IV.13(a) et IV.13(b)) présentent des allures opposées. La figure IV.13(a), représente une augmentation de champ coercitif en fonction de la distance interréticulaire, alors que la figure IV.13(b) représente une diminution. Ceci peut être expliqué par la présence des contraintes en tension ($\sigma > 0$) dans les couches minces déposées sur le silicium, et des contraintes en compression ($\sigma < 0$) dans les couches minces déposées sur le verre.

Ainsi, l'orientation de l'aimantation dépend du type de la contrainte présentée dans la couche. En effet, les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Mössbauer. Pour des contraintes en compression l'anisotropie magnétoélastique, favorisent l'aimantation dans le plan de la couche, c'est le cas des couches déposées sur le verre, tandis que, les couches minces déposées sur le silicium, l'anisotropie magnétoélastique favorise l'aimantation hors du plan.

IV.4.2 Champ coercitif en fonction de la taille des cristallites

La figure IV.14 représente la variation de champ coercitif H_c en fonction de la taille des cristallites D , pour les alliages déposés sur le silicium et le verre. Cette variation a été déduite à partir des valeurs du champ coercitif et des tailles des cristallites en fonction de la composition de Pd (figure IV.11 et figure IV.3). Les deux courbes présentent des allures opposées, la courbe (Fig. IV.14(a)) représente une augmentation de champ coercitif en fonction de la taille des cristallites, alors que, la courbe (Fig. IV.14(b)) représente une diminution de H_c . Par ailleurs, la variation du champ coercitif (Fig. IV.14(a)) est bien décrite par le modèle d'anisotropie aléatoire où la taille des cristallites est inférieure à la largeur d'échange [11]. Dans ce modèle, le champ coercitif est proportionnel à D^6 , qui est donné par l'expression suivante : $H_c \approx P_c K_1^4 D^6 / (M_s^3 A)$ où P_c , K_1 , A et M_s sont respectivement: la constante dimensionnelle, la constante d'anisotropie, la constante d'échange et l'aimantation à saturation. La même allure a été observée pour les alliages Fe-Co [12], où les cristallites ont une structure en forme de monodomaine.



Pour les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ déposés sur le verre, le champ coercitif est proportionnel à $1/D$, la variation est illustrée sur la figure IV.14(b), la taille des cristallites sont autour de quelques nanomètre. Pour de large taille de grain, le champ coercitif est donné par cette relation ($H_c \approx 3\gamma / (M_s D)$) où γ et M_s sont l'énergie de paroi de domaine et l'aimantation à saturation respectivement [11]. La structure magnétique des cristallites formées est de type multi-domaines et la taille des cristallites est supérieure à la largeur d'échange, les joints de grains sont considérés comme des sites d'accrochages des parois de domaines.

Dans cette partie on discute sur l'origine de l'apparition de la phase cubique à faces centrées (cfc) dans les alliages déposés sur les substrats. Il se trouve que l'origine de la formation de cette phase dans les alliages est liée à la nature de substrat. Pour les substrats monocristallins, la phase (cfc) apparaît au niveau de l'interface entre le substrat et la couche mince [12, 13]. Dans une étude comparative sur les propriétés magnétiques de couches minces déposées sur des substrats de monocristal et de verre [12], les auteurs ont trouvé que la valeur du champ coercitif de la couche déposée sur le monocristal est plus élevée que celui de la couche déposée sur le verre, alors que, pour l'aimantation à saturation c'est le contraire qui a été observé. Ces résultats sont en très bon accord avec les nôtres. Ainsi, nous concluons que cette phase apparaît au niveau de l'interface pour les couches minces déposées sur silicium.

Dans le cas des alliages déposés sur le verre, nous pouvons expliquer l'origine de l'apparition de la phase cubique à faces centrées (cfc) en partant de l'hypothèse basée sur le mécanisme du mouvement de parois domaines. Dans ce cas, la coercivité dépend de l'accrochage des parois de domaines (Domain wall pinning). Un site d'accrochage (pinning) est caractérisé par une énergie de paroi de domaine γ minimale localisée (un joint de grain est considéré comme un site d'accrochage de paroi de domaine magnétique). Par ailleurs, en ce qui concerne la structure cristalline, un joint de grain est considéré comme un défaut structurel. Le minimum observé sur la courbe de champ coercitive (Fig. IV.11) peut être interprété par une énergie minimale ($\partial\gamma/\partial x$) correspond à la relation : $H_c \approx (1/2\mu_0 Ms) (\partial\gamma/\partial x)$ [14], où x est la position de paroi domaine, μ_0 est la perméabilité de vide, et Ms est l'aimantation de saturation. Ce minimum correspond à l'apparition de la phase cubique à faces centrées (cfc). L'apparition de cette phase a été observée par spectroscopie Mössbauer. Ainsi, la formation de la phase (cfc) est censée créer une interface entre les grains qui vont jouer le même rôle que les joints de grain, en raison de la présence de défauts cristallins tels que les dislocations. Ces défauts cristallins, comme les sites d'accrochage des parois domaines, sont caractérisés par une énergie γ minimale localisée.

IV.5 Conclusion

Au cours de la présente étude, nous avons effectué une étude des propriétés structurales et magnétiques des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ ($x = 15, 20$ et 36) déposés sur les deux substrats de Si(100) et de verre, et ont été élaborés par la technique d'évaporation thermique par effet Joule. Nous avons étudié d'une part, les effets de la composition de palladium et de la nature du substrat sur les propriétés structurales et magnétiques, et d'autre part nous avons mis en évidence les corrélations entre les propriétés structurales et les propriétés magnétiques. De la partie structurale, nous avons déduit que la phase cubique centrée (cc) se sature à partir de 20 % de Pd. De la spectroscopie Mössbauer nous avons confirmé l'apparition de la phase cubique à faces centrées (cfc) à cette composition (20 % de Pd). De la partie magnétomètre nous avons mesuré le champ coercitif, qui est donné par une valeur maximale pour l'alliage déposé sur Si(100), et une valeur minimale pour l'alliage déposé sur verre. De la partie corrélation, nous avons pu déterminer, d'une part, les types de contraintes présentes dans les alliages et, d'autre part, les modèles de variation du champ coercitif en fonction de la taille des cristallites. Dans les alliages déposés sur le Si(100), le champ coercitif est proportionnel à (D^6) indiquant une structure des cristallites en forme de monodomaine, alors que dans les alliages déposés sur le verre il est proportionnel à $(1/D)$ indiquant une structure des cristallites en multi-domaine. La contrainte en tension est présentée dans les alliages déposés sur Si(100), alors que, la contrainte en compression est présentée dans les alliages déposés sur le verre. Nous avons déduit que la formation de la phase cubique à faces centrées se forme au niveau de l'interface substrat (silicium monocristallin)/couche mince, alors que, pour le substrat amorphe (verre) cette phase peut être formée au niveau de joints de grains.

IV.6 Références

- [1] G. K. Strukova, G. V. Strukov, S. I. Bozhko, Yu. P. Kabanov, I. M. Shmytko, A. A. Mazilkin, N. A. Soblov, E. R. Zhiteytsev, A. À. Sukhanov, V. K. Voronkova, L. R. Tagirov, J. Nanosci. Nanotechnol. **11**, 1-5 (2011).
- [2] S. Doi, F. Wang, K. Hosoi, T. Watanabe, Materials Transactions **44**, 649-652 (2003).
- [3] S.L. Zhang, K. Sumiyama, Y. Nakamura, J. Magn. Magn. Mater. **73**, 58-64 (1988).
- [4] V.A. Tsurin, E. A. Ermakov, Y. G. Lebedev, B. N. Filippov, Phys. Stat. Sol. **A 33**, 325 (1976).
- [5] M. Birsan, B. Fultz, L. Anthony, Phys. Rev. **B 55**, 11502-11506 (1997).
- [6] G. Langworth, Phys. Rev. **172**, 572-576 (1968).
- [7] M. Carbucicchio, A. Valenti, G. Battaglin, P. Mazzoldi, R. D. Maschio, Radiation Effects, **98**, 21-26 (1986).
- [8] A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Zukrowski, Phys. Scripta **70**, 368-373 (2004).
- [9] A. R. Miedema, F. Van Der Woude, Solid State Comm. **39**, 1097 (1981).
- [10] S.G. Wang, C.K. Ong, Z.W. Li, Physica **B 349**, 129-135 (2004).
- [11] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **26**, 1397-1402 (1990).
- [12] A. Sharma, R. Brajpuriya, S. Tripathi, D. Jain, R. Dubey, T. Shripathi, S.M. Chaudhari, Materials Science and Engineering **B 130**, 120-125 (2006).
- [13] A. Sharma, S. Tripathi, N. Lakshmi, P. Sachdev, T. Shripathi, Solid State Comm. **149**, 1033-1038 (2009).
- [14] C. Garrett, P. Holland, W.J. Geerts, D. Ragan, A. Dubey, S. Rios, A.K. Bandyopadhyay, J. Appl. Phys. **93**, 8624-8626 (2003).

Chapitre V

Couplage d'échange entre la phase douce (Fe, Pd)- α et la phase dure $L1_0$ FePd dans l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$

Sommaire

V.1 Introduction -----	80
V.2 Traitement thermique de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$ -----	80
V.3 Analyse par diffraction des rayons X -----	81
V.4 Propriétés magnétiques -----	82
V.4.1 Etude par spectrométrie Mössbauer-----	82
V.4.2 Détermination des caractéristiques magnétiques par magnétomètre SQUID	87
V.4.2.1 Cycles d'hystérésis-----	87
V.4.2.2 Aimantation à saturation-----	89
V.4.3 Etude du couplage d'échange par imagerie MFM et AFM-----	94
V.4.4 Etude du couplage d'échange par diagramme FORC-----	97
V.5. Conclusion -----	104
V.6 Références -----	106

V.1 Introduction

Comme nous l'avons signalé au chapitre II, le couplage d'échange entre une phase douce et une phase dure, se caractérise par des propriétés spécifiques adoptées par un système composé de deux phases magnétiques ayant des propriétés magnétiques et structurales différentes : la phase dure et la phase douce. Au début de la découverte des spring-magnets, l'étude du couplage d'échange entre ces deux phases était basée sur des modèles à structure nanocomposite dispersée de façon aléatoire, ensuite l'étude a été orientée sur des structure sous forme de bicouches couplées (douce/dure) dans le but d'avoir une meilleure compréhension physique des aimants permanents. Les matériaux généralement utilisés pour former les bicouches (douce/dure) sont des métaux de transition et de terres-rares, et ce sont les mêmes matériaux utilisés pour les nanocomposites. La couche douce est formée par le métal de transition ou bien d'un alliage à base de métal de transition. Alors que, la couche dure est composée d'un alliage de terres-rares et de métaux de transition. Très peu d'étude ont concerné le couplage d'échange dans les films minces et sans terre rare. C'est pourquoi, à partir du diagramme d'équilibre de l'alliage FePd, nous avons pensé qu'il est possible de créer une phase magnétique douce et une phase magnétique dure à partir d'un film mince $Fe_{64}Pd_{36}$ par un traitement thermique adéquat. En effet, ce chapitre est consacré à l'étude de couplage d'échange dans un alliage en film mince.

Notre étude est portée, sur le couplage d'échange entre la phase douce (Fe, Pd)- α et la phase dure $L1_0$ FePd obtenue après un traitement thermique de film mince $Fe_{64}Pd_{36}$ ferromagnétique, à base de fer métal de transition. Pour la mise en évidence de ce couplage d'échange, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisations, qui ont permis de déterminer les propriétés structurales et magnétiques, ainsi que la corrélation entre ces propriétés.

L'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$ a été déposé sur le substrat de silicium par la technique d'évaporation effet Joule. Ensuite, il a subi à des traitements thermique sous vide, afin de varier le phénomène de couplage entre les deux phases. En effet, l'échantillon $Fe_{64}Pd_{36}$ a été analysé par plusieurs techniques de caractérisation structurale et magnétique avant et après recuit à 400°C et à 600°C. Parmi ces techniques, on trouve la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer, le magnétomètre SQUID et la microscopie à force magnétique et atomique et les courbes de renversement du premier ordre FORC (anglais : First-Order Reversal Curve).

V.2 Traitements thermiques de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$

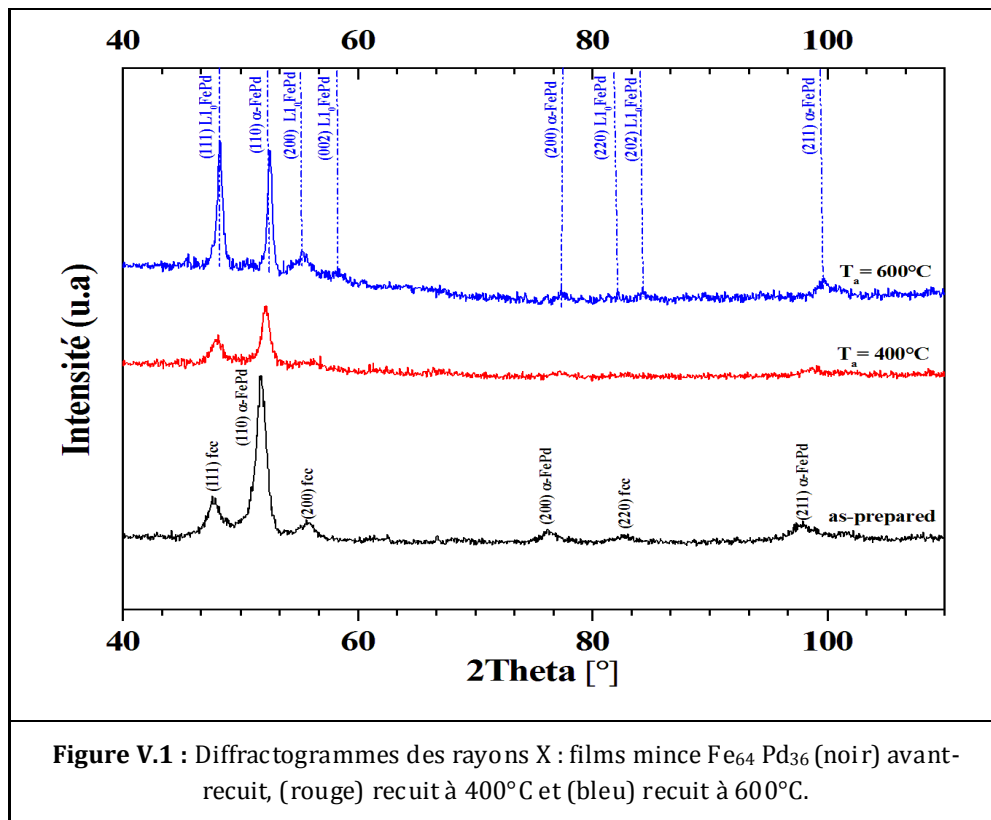
Comme il a été souligné dans le deuxième chapitre, le recuit est une technique d'homogénéisation qui consiste à mettre l'échantillon à une température élevée, pendant une durée déterminée. Le chauffage prolongé provoque une augmentation de l'agitation thermique et des coefficients de diffusion, ce qui permet aux atomes de mieux s'organiser et de trouver une

structure d'équilibre thermodynamique. Le recuit de notre échantillon $Fe_{64}Pd_{36}$ a été effectué en deux reprises à 400°C et à 600°C pendant une heure sous vide. Le but de ce traitement thermique est d'optimiser les propriétés structurale et magnétique, en particulier le couplage d'échange entre deux phases structurales de l'échantillon : la phase magnétique dure ($L1_0$ FePd) et la phase magnétique douce (Fe, Pd)- α .

V.3 Analyse par diffraction des rayons X

La figure V.2 présente la superposition des diffractogrammes des rayons X de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$ déposé sur le silicium avant et après le recuit à 400°C et à 600°C.

Le spectre associé à l'échantillon avant recuit est caractéristique d'un matériau polycristallin avec des pics larges. Cet élargissement est probablement dû au caractère nanocristallin des échantillons. Le spectre montre la présence de deux phases : la phase (Fe, Pd)- α de structure cubique centrée (cc) correspondant aux raies (110), (200) et (211), et la phase (Fe, Pd) γ désordonnée de structure cubique à faces centrées (cfc) correspondant aux raies (111), (200) et (220). La phase (cfc) se présente sous 2 formes : la phase $(Fe_{50}Pd_{50})-\gamma_1$ et la phase $(Fe_{25}Pd_{75})-\gamma_2$ de paramètre de maille égale à 3,84Å.



L'échantillon recuit à 400°C a subi un changement radical. Son spectre montre une réduction du nombre de pics observés et de leurs intensités, ainsi qu'un décalage de leurs positions vers la droite. En effet, ce changement est une conséquence de la transformation de la phase désordonnée $(Fe_{50}Pd_{50})-\gamma_1$ (cfc) en phase ordonnée $L1_0$ FePd indiquée par les raies (111),

(200) et (220) d'une part, et d'autre part, la réaction entre la phase $(Fe_{25}Pd_{75})-\gamma_2$ (cfc) et la phase (Fe, Pd)- α (cc) conduit à la formation de la structure (ordonnée et désordonnée) stœchiométrique $Fe_{50}Pd_{50}$. Les pics (110) (200) et (211) sont associés à la phase (Fe, Pd)- α (cc).

Par conséquent, le traitement thermique à 400°C pendant une heure est insuffisant pour conduire à une transformation totale de la structure désordonnée (cfc) en structure ordonnée $L1_0$. C'est donc pour cette raison que l'on a augmenté la température de recuit à 600°C.

Le spectre de l'échantillon recuit à 600°C montre en premier lieu, la réapparition de pics plus nombreux, plus intenses et plus étroits (par rapport à l'échantillon non recuit), ainsi que l'apparition d'un dédoublement des raies (200) et (002). Ce dédoublement est la signature de la formation de phase ordonnée $L1_0FePd$. Le spectre montre la présence de deux phases : la phase (Fe,Pd)- α de structure cubique centrée (cc) correspondant aux raies (110), (200) et (211) dont leurs positions à 2θ sont respectivement 52,5°, 77,5° et 99,70, et la phase $L1_0FePd$ de structure tétragonal à faces centrées correspondant aux raies (111), (200), (002) et (202) dont leurs positions à 2θ sont respectivement 48,25°, 55,35°, 58,12° et 84,26°.

Remarque : on peut estimer la composition de Pd dans la phase (Fe, Pd)- α à $Fe_{80}Pd_{20}$ (voir calcul de l'aimantation, voir Mössbauer, voir diagramme d'équilibre). Les RX ne permettent pas une estimation de cette concentration.

Après avoir identifié les raies correspondant aux phases (Fe, Pd)- α et $L1_0FePd$, on a pu de déterminer les paramètres de maille de la phase $L1_0FePd$ en utilisant la relation de Bragg. On obtient $a = 3,85 \text{ \AA}$ et $c = 3,67 \text{ \AA}$, ce qui donne un rapport c/a , égal à 0,953. La mesure du rapport c/a est une mesure du degré d'ordre de la phase $L1_0FePd$. Ce rapport est proche de ceux trouvés dans littérature pour la phase $L1_0FePd$ et la petite fluctuation de ce rapport est liée aux techniques d'élaboration [1-4]. Dans le cas de la phase massive, le rapport (c/a) est proche de 0,96 [5].

V. 4 Propriétés magnétiques

V.4.1 Etude par spectrométrie Mössbauer

Les spectres de Mössbauer obtenus pour l'échantillon $Fe_{64}Pd_{36}$ avant et après le recuit à 400°C et à 600°C sont présentés respectivement sur les figures (V.2, V.3 et V.4), et montrent le comportement d'un matériau ferromagnétique.

La figure V.2, montre le spectre Mössbauer et l'histogramme de la distribution de champ hyperfin correspondant de l'échantillon avant recuit. Le spectre montre des raies de largeur inhomogène. Ceci est une caractéristique d'un désordre structural lié à la présence de plusieurs types d'environnements où les atomes de fer sont largement et diversement substitués par les atomes de palladium. En accord avec les résultats de diffraction des rayons X, le spectre a été ajusté avec trois contributions : la phase cubique centrée (Fe, Pd)- α , la phase cubique à faces

centrées $(Fe_{50}Pd_{50})-\gamma_1$ et la phase $(Fe_{25}Pd_{75})-\gamma_2$. Chaque contribution a été ajustée par une distribution de champ hyperfin.

L'histogramme de la figure V.2, montre que la phase (Fe, Pd)- α est la plus dominante, du fait que sa proportion atomique en fer est de 64 % (tableau V.1). Cette phase possède un champ hyperfin moyen de 350 kOe et un déplacement isomérique moyen de 0,104 mm/s. La valeur de champ hyperfin obtenue est comparable à celle trouvée dans l'alliage désordonné $Fe_{75}Pd_{25}$ de structure cubique centrée déterminé par Tsurin *et al.* [6], et qui est égale à 350 kOe. Ce champ de 350 kOe est largement supérieur au champ hyperfin du fer massif (330 kOe). Cette augmentation est due à la diffusion des atomes de palladium dans le réseau du fer et par conséquent à la formation de l'environnement Fe-Pd riche en fer (voir chapitre IV), en accord avec les travaux de Balchowski *et al.* [7].

La deuxième contribution est associée à la phase cubique à faces centrées $(Fe_{50}Pd_{50})-\gamma_1$, de proportion relative de 19 %. Cette phase possède un champ hyperfin moyen de 320 kOe et un déplacement isomérique moyen de 0,17 mm/s. La valeur de champ hyperfin obtenue est comparable à celle de l'alliage FePd désordonné [8]. Cette légère diminution du champ hyperfin par rapport au champ hyperfin du fer massif (330 kOe) est due à la présence des atomes de palladium sur les sphères de coordination.

La troisième contribution représente une proportion relative de 17 %, un champ hyperfin moyen de 275 kOe et un déplacement isomérique moyen de 0,207 mm/s. La valeur de champ hyperfin est proche de celle obtenue dans l'alliage $Fe_{27}Pd_{73}$ désordonné par Langworth [8], égale à 278 kOe. Cette troisième contribution est donc associée à la phase cubique à faces centrées riche en Pd $(Fe_{25}Pd_{75})-\gamma_2$. La faible valeur du champ hyperfin de cette contribution est due à la diffusion des atomes de fer dans le réseau de palladium conduisant ainsi à la formation d'un alliage Fe-Pd riche en palladium.

Les intensités relatives des pics internes de spectre, reliées à l'angle moyen $\langle \theta \rangle$ (où θ est l'angle entre la direction de rayon- γ et le champ hyperfin, où de l'aimantation), montrent une orientation des moments magnétiques du fer plutôt perpendiculaire au plan de l'échantillon. L'angle moyen donné par cet ajustement est de 45° indiquant que l'aimantation est plutôt hors du plan de la couche mais avec une composante parallèle au plan de l'échantillon. En fait, il y a une compétition entre l'anisotropie de forme qui tend à aligner l'aimantation parallèle au plan de la couche et l'anisotropie cristalline qui tend à aligner l'aimantation perpendiculaire au plan de la couche.

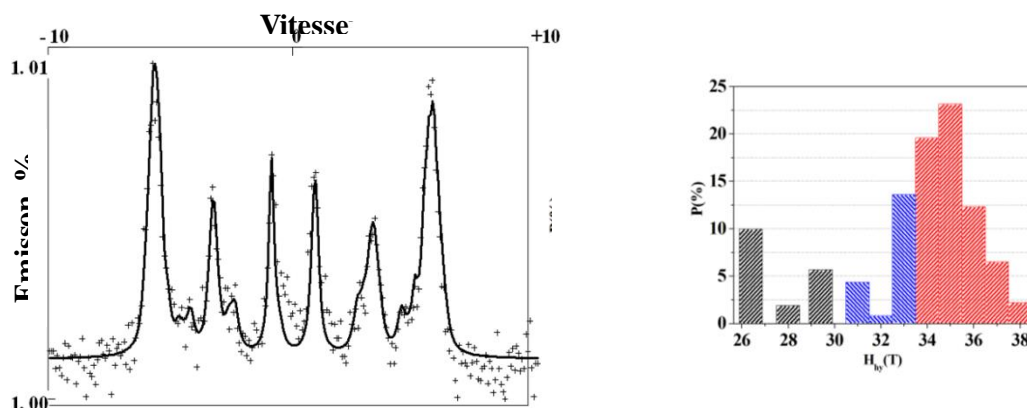


Figure V.2 : Spectre Mössbauer et distribution de champ hyperfin correspondante de la couche mince $Fe_{64}Pd_{36}$ avant recuit.

La figure V.3 présente le spectre Mössbauer et l'histogramme de la distribution de champ hyperfin correspondant de l'échantillon recuit à $400^{\circ}C$. Le spectre présente également des raies d'un élargissement inhomogène. De ce fait, le spectre a été ajusté par différentes distributions de champs hyperfins. En accord avec les résultats de rayons X, nous avons envisagé trois contributions pour l'ajustement de ce spectre : la phase FePd désordonnée, la phase FePd ordonnée et la phase (Fe, Pd)- α .

La contribution la plus dominante est associée à la phase (Fe, Pd)- α et représente une proportion relative 56 %. Son déplacement isomérique moyen est de 0,162 mm/s et son champ hyperfin moyen est de 340 kOe. Ces valeurs sont proches de ceux de l'alliage $Fe_{75}Pd_{25}$ désordonné déterminé par Tsurin *et al.* [6].

La deuxième contribution est attribuée à la phase FePd cubique à faces centrées ($(Fe_{50}Pd_{50})-\gamma_1$), de proportion relative de 17 %, caractérisée par un déplacement isomérique moyen de 0,33 mm/s et par un champ hyperfin de moyen 317 kOe. La valeur de champ hyperfin portée par cette contribution est proche de celle de l'alliage FePd désordonné [8]. On remarque que la valeur de champ hyperfin est inférieure à 330 kOe, indiquant la présence des atomes de palladium sur les sphères de coordination.

La troisième contribution a été identifiée à la phase ordonnée $L1_0$ FePd tétragonal à faces centrées, de proportion relative 27 %, avec un champ hyperfin moyen de 279 kOe, un déplacement isomérique moyen de 0,257 mm/s et une séparation quadrupolaire de 0,17 mm/s. La valeur de champ est proche de celle trouvée par Langworth [8] dans l'alliage $L1_0$ FePd, égale à 267,9 kOe et par Gehanno *et al.* [9], égale à 281 kOe.

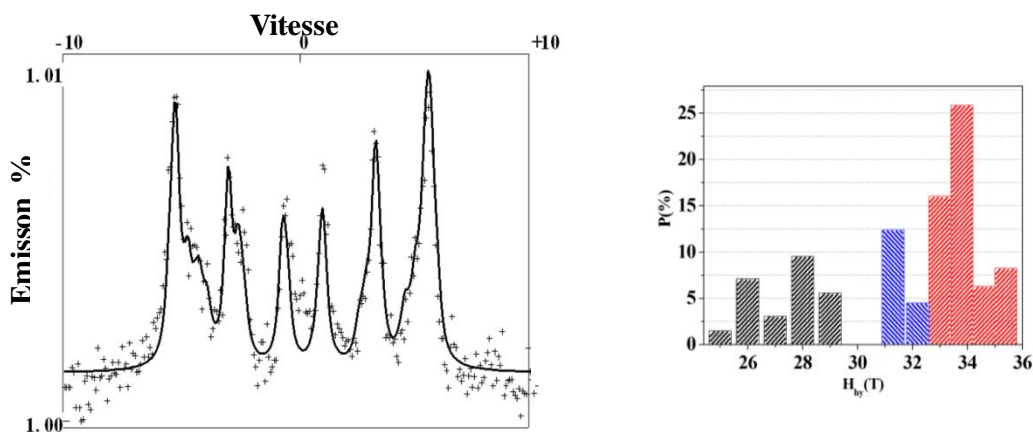


Figure V.3 : Spectre Mössbauer et distribution de champ hyperfin correspondant de la couche mince $Fe_{64}Pd_{36}$ recuit à $400^{\circ}C$.

La figure V.4 présente le spectre Mössbauer avec l'histogramme de la distribution de champ hyperfin correspondant de l'échantillon recuit à $600^{\circ}C$. Le spectre présente encore des raies d'un élargissement inhomogène, indiquant la présence de plusieurs types d'environnements de fer. En accord avec les résultats de la diffraction des rayons X, le spectre a été ajusté par deux contributions : la phase (Fe, Pd)- α (cc) et la phase ordonnée $L1_0$ FePd de structure tétragonal à faces centrées.

La contribution la plus dominante est celle de la phase (Fe, Pd)- α , avec une proportion relative de 53 % (tableau V.1). Le champ hyperfin moyen de cette contribution est de 332 kOe avec un déplacement isomérique moyen égal à 0,132 mm/s. Ce champ de 332 kOe est légèrement supérieur au champ hyperfin du fer massif (330 kOe). Cette augmentation est due à la diffusion des atomes de palladium dans le réseau du fer et par conséquent à la formation de l'environnement Fe-Pd riche en fer [7].

La deuxième contribution est attribuée à la phase ordonnée $L1_0$ FePd tétragonal à faces centrées, avec une proportion relative de 47 %, un champ hyperfin moyen de 274 kOe, un déplacement isomérique moyen 0,30 mm/s et une séparation quadrupolaire de 0,20 mm/s. Ces valeurs des paramètres hyperfin sont proches de ceux de l'alliage $L1_0$ FePd [8, 9].

En accord avec les résultats de la diffraction de rayons X, les résultats Mössbauer montrent que le traitement thermique à $600^{\circ}C$ pendant une heure est suffisant pour conduire à une transformation totale de la structure désordonnée (cfc) en structure ordonnée $L1_0$.

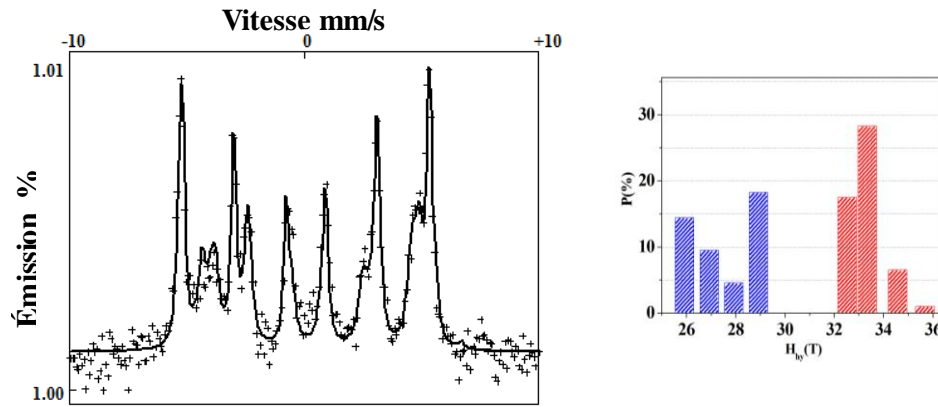


Figure V.4 : Spectres Mössbauer et distribution de champ hyperfin correspondante de couche mince $Fe_{64}Pd_{36}$ recuit à $600^{\circ}C$.

L'angle moyen entre la direction d'aimantation et la normale du plan de la couche est estimé à 52° et 54° (tableau V.1) pour l'échantillon recuit à $400^{\circ}C$ et à $600^{\circ}C$ respectivement. Ces deux valeurs sont proches et même ordre de grandeur que de l'angle magique ($54,7^{\circ}$) indiquant ainsi un comportement polycristallin des échantillons. En effet, rappelons tout d'abord que le traitement thermique de l'échantillon à $400^{\circ}C$ et $600^{\circ}C$ pendant 60 minutes a conduit à une transformation de la structure désordonnée (cfc) en structure ordonnée $L1_0$ de comportement polycristallin. Or, l'aimantation de chaque grain cristallin est orientée suivant l'axe facile c , mais le caractère polycristallin de la phase $L1_0$ fait que l'aimantation est distribuée aléatoirement, ce qui conduit à mesurer en Mössbauer un angle moyen pour la phase ordonnée $L1_0$ égale à l'angle magique. La technique d'évaporation thermique permet l'obtention de la phase ordonnée $L1_0$ FePd mais avec un comportement polycristallin conduisant à une anisotropie aléatoire ($\langle\theta\rangle=54,7^{\circ}$). Pour obtenir une anisotropie perpendiculaire ($\langle\theta\rangle=0^{\circ}$) pour la phase $L1_0$ FePd ordonnée, il faut utiliser la technique de l'épitaxie par jet moléculaire qui permet l'obtention de la phase $L1_0$ FePd mais avec un comportement monocristallin.

L'ajustement de spectre Mössbauer des échantillons recuits à $400^{\circ}C$ et $600^{\circ}C$ donne le même angle moyen pour la phase (Fe, Pd)- α cubique centrée et la phase $L1_0$ FePd (voir tableau V.1). Ce résultat est une signature de la présence de couplage entre la phase magnétique dure $L1_0$ FePd et la phase magnétique douce (Fe, Pd)- α [10, 11].

Le tableau V.1 est un récapitulatif qui donne, le champ hyperfin moyen, $\langle H_{hp} \rangle$, la séparation quadrupolaire $\langle SQ \rangle$, le déplacement isomérique par rapport au fer $\langle DI \rangle$, l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et le champ hyperfin $\langle \theta \rangle$, fraction atomique donnée par Mössbauer et les différents types de contributions.

Tableau V.1 : Tableau récapitulatif des paramètres hyperfins de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$,

$\langle H_{hp} \rangle$ champ hyperfin moyen, $\langle SQ \rangle$ séparation quadrupolaire, $\langle DI \rangle$ déplacement isomérique est donné par rapport au fer, $\langle \theta \rangle$ l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et le champ hyperfin, fraction atomique donnée par Mössbauer et type de contributions.

$Fe_{64}Pd_{36}$	Fraction atomique (%)	$\langle H_{\text{hf}} \rangle$ (kOe)	$\langle \theta \rangle$ (°)	$\langle SQ \rangle$ (mm/s)	$\langle DI \rangle$ (mm/S)	Contribution
non-recuit	19	320	45	0,00	0,170	Phase cubique à faces centrées FePd désordonnée
	17	275	45	0,00	0,207	Phase cubique à faces centrées $Fe_{25}Pd_{75}$ désordonnée
	64	350	45	0,00	0,104	Phase cubique centrée (Fe, Pd)- α
recuit à 400°C	27	279	52	0,17	0,257	Phase tétragonal à faces centrées $L1_0$ FePd ordonnée
	17	317	52	0,00	0,330	Phase cubique à faces centrées FePd désordonnée
	56	340	52	0,00	0,162	Phase cubique centrée (Fe, Pd)- α
recuit à 600°C	47	274	54	0,20	0,300	Phase tétragonal à faces centrées $L1_0$ FePd ordonnée
	53	332	54	0,00	0,132	Phase cubique centrée (Fe, Pd)- α

L'incertitude sur les valeurs de champ hyperfin est de (3kOe), sur les valeurs de séparation quadrupolaire est de (0.01 mm/s) et sur les valeurs de déplacement isomérique (0.005 mm/s).

V.4.2 Détermination des caractéristiques magnétiques par Magnétomètre SQUID

V.4.2.1 Cycles d'hystérésis

Les couches minces de $Fe_{64}Pd_{36}$ ont été caractérisées à l'aide d'un magnétomètre (SQUID) à 300 K avant et après recuit. La figure 2.5 présente l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (entre 50 kOe et -50 kOe) des couches minces de $Fe_{64}Pd_{36}$ avant et après recuit.

La figure V.5(a) présente la superposition des deux cycles hystérésis de l'échantillon non-recuit obtenus en appliquant des champs magnétiques parallèles et perpendiculaires au plan de la couche. On observe que l'aimantation est hors du plan de l'échantillon en accord avec les résultats Mössbauer ($\langle \theta \rangle = 45^\circ$). Le cycle parallèle ($//$) atteint un champ de saturation H_s égale à 4 kOe. Ce champ apparaît plus faible que celui du cycle perpendiculaire (\perp) qui est de 22 kOe. Mais le champ magnétique appliqué en perpendiculaire doit être corrigé par le champ démagnétisant $\vec{H}_d = -N\vec{M}$ où N est le facteur démagnétisant et M est l'aimantation. Ce champ démagnétisant est assez fort lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'échantillon. Ainsi, l'échantillon présente une anisotropie perpendiculaire qui tend à aligner l'aimantation perpendiculairement au plan de la couche.

Le cycle parallèle (figure V.5(b)) présente le comportement d'un matériau ferromagnétique doux avec un champ coercitif de 56 Oe, une aimantation à saturation de 1236 emu/cm³ et un rapport de rémanent (M_r/M_s) de 0,42. Ce résultat est en accord avec les phases douces observées par la diffraction des rayons X et par spectrométrie Mössbauer : la phase Fe-Pd cubique à faces centrées et la phase (Fe, Pd)- α cubique centrée.

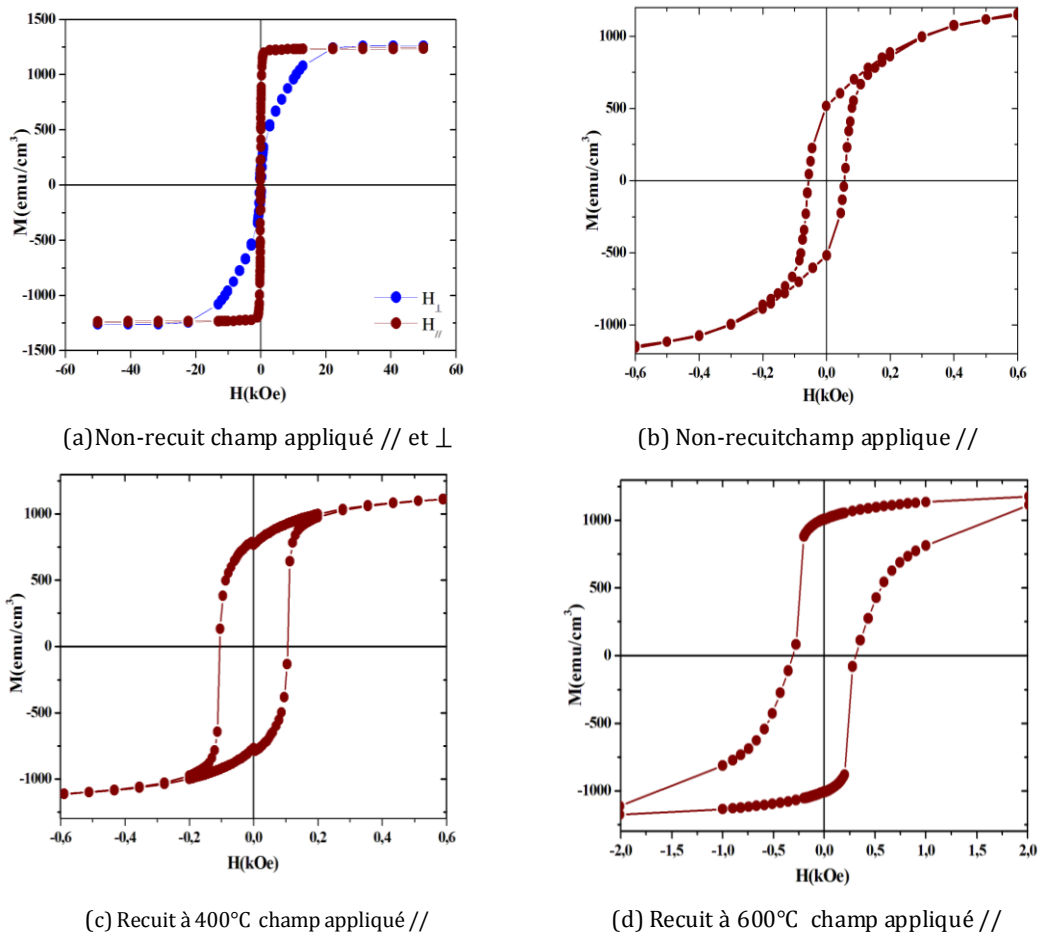


Figure V.5 : Courbes d'aimantation mesurées à 300 K de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$.

Après recuit à 400°C pendant une heure, la courbe d'aimantation présente le comportement d'un matériau ferromagnétique dur/doux (figure V.5(c)) avec une aimantation à saturation autour de 1232 emu/cm³ et un champ coercitive de 106 Oe. L'augmentation modeste de la coercivité (par rapport à l'échantillon non recuit) résulte de la transformation partielle de la phase désordonnée FePd (cfc) à la phase ordonnée $L1_0$ FePd (tfc) (27% de fraction atomique de fer). Ce résultat est en accord avec les résultats de la spectrométrie Mössbauer qui montrent la présence de trois phases : la phase (Fe, Pd)- α (cc), la phase FePd désordonnée (cfc) et la phase $L1_0$ FePd ordonnée (tfc). C'est cette dernière phase minoritaire qui conduit à l'augmentation modeste du champ coercitive qui est proportionnel à la fraction $L1_0$ FePd transformée. Comme la transformation de la phase désordonnée en phase ordonnée n'est pas totale, l'augmentation du champ coercitif reste modeste et indique probablement un couplage partiel entre les phases magnétiques douces (la phase (Fe, Pd)- α (cc), la phase FePd désordonnée (cfc)) et la phase magnétique dure ($L1_0$ FePd ordonnée (tfc)).

C'est pourquoi, en accord avec les résultats de la diffraction de rayons X et les résultats Mössbauer, nous avons effectué un recuit à 600°C pendant une heure pour avoir une transformation totale de la structure désordonnée (cfc) en structure ordonnée $L1_0$.

Après recuit à 600°C pendant une heure, la courbe d'aimantation présente le comportement d'un matériau ferromagnétique dur-doux (figure V.5(d)) avec une aimantation à saturation autour de 1277 emu/cm³ et un champ coercitive de 310 Oe. L'augmentation de la coercivité (par rapport à l'échantillon non recuit et recuit à 400°C) résulte de la transformation totale de la phase désordonnée FePd (cfc) à la phase ordonnée $L1_0$ FePd (tfc) (avec une fraction atomique de 47%). Ce résultat est en accord avec les résultats de la spectrométrie Mössbauer et la diffraction de rayons X qui montrent la présence de deux phases : la phase douce ((Fe, Pd)- α (cc)) et la phase dure ($L1_0$ FePd (tfc)).

Par contre, l'aimantation à saturation de l'échantillon reste autour de la même valeur que l'échantillon non recuit. On constate que la valeur de l'aimantation à saturation reste constante avant et après recuit. Ceci est attribué tout d'abord à la stabilité de la phase (Fe, Pd)- α (cc) mais également au fait que les valeurs de l'aimantation à saturation de la phase désordonnée FePd (cfc) et de la phase ordonnée $L1_0$ FePd sont de même ordre de grandeur (voir paragraphe V4.2.2). A cette température de recuit, nous avons observé un changement significatif au niveau de la forme de cycle hystérésis et par conséquent des propriétés magnétiques de l'échantillon. Cette même forme de cycle d'hystérésis a été observée dans les systèmes en bicouche CoPt/Co [12] et a été attribuée à un couplage d'échange faible entre la phase douce et la phase dure. En accord avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X et par la spectrométrie Mössbauer, la forme de la courbe d'aimantation de l'échantillon recuit à 600°C est une signature d'un couplage d'échange entre les deux phases magnétiques : la phase dure $L1_0$ FePd (tfc) et la phase douce (Fe, Pd)- α (cc), avec une aimantation à saturation équivalente à celle de l'échantillon non recuit.

Tableau V.2 : Tableau récapitulatif des grandeurs magnétiques de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$,

Champ coercitif H_c , aimantation à saturation M_s , aimantation rémanente M_r et rapport de rémanent M_r/M_s

$Fe_{64}Pd_{36}$	H_c (Oe)	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	M_r/M_s
non-recuit	56	1236	520	0,42
recuit à 400°C	106	1232	768	0,62
recuit à 600°C	310	1277	1006	0,79

L'incertitude sur les valeurs de ces champs coercitive est de ($\pm 3\%$) et sur les valeurs de l'aimantation est de ($\pm 5\%$).

V.4.2.2 Aimantation à saturation

La figure V.6 présente la superposition des courbes d'aimantation de l'échantillon non recuit et recuit à 400°C et 600°C. On remarque que les valeurs de l'aimantation à saturation de l'échantillon $Fe_{64}Pd_{36}$ avant et après le traitement thermique sont pratiquement les mêmes (voir

tableau V.2). Ce résultat peut être expliqué par la stabilité de la phase (Fe, Pd)- α (cc) en accord avec le diagramme d'équilibre du système Fe-Pd (voir chapitre II) à basse et à haute température. Les films minces $Fe_{100-x}Pd_x$ ayant une composition en Pd entre 20 et 50 % at, sont caractérisés par la coexistence des deux phases : la phase (Fe, Pd)- α (cc) et la phase FePd (cfc). D'autres études ont été effectuées sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages Fe-Pd de différentes compositions de palladium. Strukova *et al.* [13] ont trouvé que la phase (Fe, Pd)- α (cc) se sature à 23 % Pd. Dans les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$, Zhang *et al.* [14] ont attribué à chaque gamme de composition atomique x en Pd des phases associées : entre $0 < x < 23$ correspond la phase (Fe, Pd)- α (cc), entre $23 < x < 28$ correspond la coexistence de deux phases : la phase cubique centrée et la phase cubique à faces centrées et entre $28 < x < 100$ est associée la phase cubique à faces centrées. De même, Doi *et al.* [15] ont montré l'existence de la phase cubique à faces centrées pour une concentration de palladium supérieur à 28 %. Les alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ ayant la composition de palladium supérieur à 28 % sont attribués à la phase cubique à faces centrées [15].

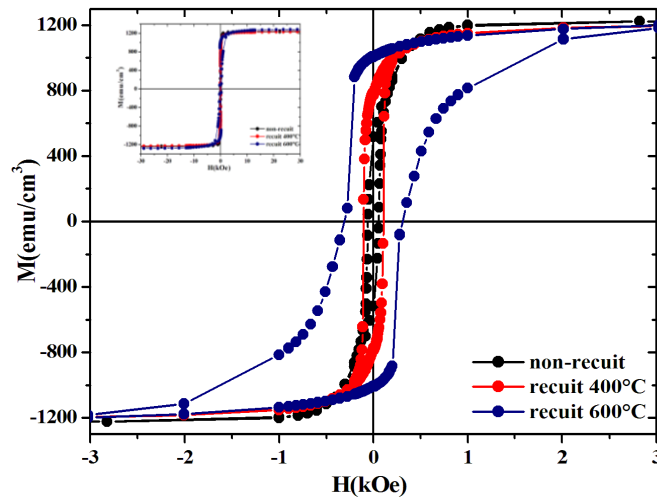


Figure V.6 : Superposition les courbes hystérésis de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$.

Dans la partie précédente (chapitre IV), nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques des alliages $Fe_{100-x}Pd_x$ pour $x = 15, 20$ et 36 , et nous avons trouvé que la phase cubique centrée (Fe, Pd)- α se sature à partir de 20 % de la composition de palladium. Par conséquent, nous avons supposé que la phase cubique centrée (Fe, Pd)- α se sature à 20 % de Pd qui correspond à l'alliage $Fe_{80}Pd_{20}$. Cela nous a permis de déterminer l'aimantation à saturation de la phase FePd désordonnée et la phase $L1_0$ FePd ordonnée.

En effet, l'aimantation à saturation de l'échantillon est donnée par la somme de proportion de l'aimantation à saturation de différentes phases existantes dans l'échantillon par la relation suivante :

$$M_s = \sum_i f_v^i M_s^i \quad (V.1)$$

où M_s est l'aimantation à saturation de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$ déterminée expérimentalement
 M_s^i est l'aimantation à saturation de la phase i
 $f_v^i = V_i/V_T$ est la fraction volumique de la phase i , avec V_i et V_T sont respectivement le volume de la phase i et le volume totale de toutes les phases.

a. Aimantation à saturation de la phase FePd désordonnée

Pour déterminer l'aimantation à saturation de la phase désordonnée FePd présentée dans l'échantillon $Fe_{64}Pd_{36}$, nous nous sommes basés sur les résultats obtenus par l'ajustement du spectre Mössbauer de cet échantillon. Ainsi, les phases identifiées par l'ajustement de ce spectre sont : les deux phases désordonnées FePd ($Fe_{50}Pd_{50}$) et $Fe_{25}Pd_{75}$ de structure cubique à face et la phase (Fe, Pd)- α (cc). Cette dernière phase a été associée à la composition $Fe_{80}Pd_{20}$. De la relation (V.1), on-peut déduire l'aimantation à saturation de la phase FePd désordonnée, par la relation suivante :

$$M_s^{FePd} = \left(M_s - f_v^{Fe_{80}Pd_{20}} M_s^{Fe_{80}Pd_{20}} - f_v^{Fe_{25}Pd_{75}} \right) / f_v^{FePd} \quad (V.2)$$

Où, M_s : L'aimantation à saturation de l'échantillon $Fe_{64}Pd_{36}$ déterminée expérimentalement

$M_s^{Fe_{80}Pd_{20}}$: L'aimantation à saturation de la phase $Fe_{80}Pd_{20}$ (cc)

M_s^{FePd} : L'aimantation à saturation de la phase FePd (cfc)

$M_s^{Fe_{25}Pd_{75}}$: L'aimantation à saturation de la phase $Fe_{25}Pd_{75}$ (cfc)

$f_v^{Fe_{80}Pd_{20}}$: La fraction volumique de la phase $Fe_{80}Pd_{20}$ (cc)

f_v^{FePd} : La fraction volumique de la phase $Fe_{50}Pd_{50}$ (cfc)

$f_v^{Fe_{25}Pd_{75}}$: La fraction volumique de la phase $Fe_{25}Pd_{75}$ (cfc)

L'aimantation à saturation de la phase $Fe_{25}Pd_{75}$ est estimée à 650 emu/cm³ [16], et l'aimantation à saturation de la phase $Fe_{80}Pd_{20}$ a été déterminée expérimentalement dans la première partie (voir chapitre IV) et estimée à 1448 emu/cm³.

Les fractions volumiques de ces phases ont été déterminées à partir des fractions atomiques en fer obtenues par la spectrométrie Mössbauer. En effet, les fractions atomiques des phases présentes dans l'échantillon non recuit peuvent s'écrire en fonction du nombre d'atomes de fer dans chaque phase. Elles sont données sous forme d'un système de (V.3) équations suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{at}^{Fe_{80}Pd_{20}} = \frac{N^{Fe_{80}Pd_{20}}}{N^{FePd} + N^{Fe_{80}Pd_{20}} + N^{Fe_{25}Pd_{75}}} \\ f_{at}^{FePd} = \frac{N^{FePd}}{N^{FePd} + N^{Fe_{80}Pd_{20}} + N^{Fe_{25}Pd_{75}}} \\ f_{at}^{Fe_{25}Pd_{75}} = \frac{N^{Fe_{25}Pd_{75}}}{N^{FePd} + N^{Fe_{80}Pd_{20}} + N^{Fe_{25}Pd_{75}}} \end{array} \right. \quad (V.3)$$

où $f_{at}^{Fe_{80}Pd_{20}}$: La fraction atomique de la phase $Fe_{80}Pd_{20}$ (cc)

f_{at}^{FePd} : La fraction atomique de la phase FePd (cfc)

$f_{at}^{Fe_{25}Pd_{75}}$: La fraction atomique de la phase $Fe_{25}Pd_{75}$ (cfc)

$N^{Fe_{80}Pd_{20}}$: Le nombre d'atomes de fer dans la phase $Fe_{80}Pd_{20}$ (cc)

N^{FePd} : Le nombre d'atomes de fer dans la phase $Fe_{50}Pd_{50}$ (cfc)

$N^{Fe_{25}Pd_{75}}$: Le nombre d'atomes de fer dans la phase $Fe_{25}Pd_{75}$ (cfc)

Le nombre d'atomes de fer peut s'écrire en fonction du volume atomique V_{at} et du volume V de la phase. Il est donné par la formule : V/V_{at} . Par conséquent, le système d'équation (V.3) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{at}^{Fe_{80}Pd_{20}} = \frac{(V/V_{at})^{Fe_{80}Pd_{20}}}{(V/V_{at})^{FePd} + (V/V_{at})^{Fe_{80}Pd_{20}} + (V/V_{at})^{Fe_{25}Pd_{75}}} \\ f_{at}^{FePd} = \frac{(V/V_{at})^{FePd}}{(V/V_{at})^{FePd} + (V/V_{at})^{Fe_{80}Pd_{20}} + (V/V_{at})^{Fe_{25}Pd_{75}}} \\ f_{at}^{Fe_{25}Pd_{75}} = \frac{(V/V_{at})^{FePd}}{(V/V_{at})^{FePd} + (V/V_{at})^{Fe_{80}Pd_{20}} + (V/V_{at})^{Fe_{25}Pd_{75}}} \end{array} \right. \quad (V.4)$$

Après développement du système d'équations (V.4), on déduit la fraction volumique f_v de chaque phase, où $f_v^{FePd (Fe_{80}Pd_{20}, Fe_{25}Pd_{75})} = V^{FePd (Fe_{80}Pd_{20}, Fe_{25}Pd_{75})} / (V^{FePd} + V^{Fe_{80}Pd_{20}} + V^{Fe_{25}Pd_{75}})$ qui est donnée par le *tableau V.3*. La valeur de l'aimantation à saturation de la phase FePd a été calculée à partir des valeurs de l'aimantation à saturation obtenues expérimentalement.

Tableau V.3 : Tableau récapitulatif des grandeurs de l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$ non-recuit

Paramètre de maille a , volume atomique V_{at} , fraction atomique f_{at} , fraction volumique f_v et aimantation à saturation M_s . La valeur de l'aimantation à saturation de la phase FePd a été calculée à partir des valeurs de l'aimantation à saturation obtenues expérimentalement.

Phase	a (Å)	V_{at} (Å ³)	f_{at} %	f_v %	M_s (emu/cm ³)
$Fe_{80}Pd_{20}$	2,90	12,19	64	64,6	1448
FePd	3,84	14,15	19	19,3	1057
$Fe_{25}Pd_{75}$	3,84	14,15	17	16,1	650 [16]

L'incertitude sur les valeurs de paramètre de maille est de (± 0.01 Å) et sur les valeurs de l'aimantation à saturation est de ($\pm 5\%$).

b. Aimantation à saturation de la phase $L1_0FePd$ ordonnée

De même, pour calculer l'aimantation à saturation de la phase $L1_0FePd$ ordonnée, nous nous sommes également basés sur les résultats obtenus par l'ajustement du spectre de Mössbauer de l'échantillon recuit à 600°C. Ainsi, les phases identifiées par ajustement de ce spectre sont : la phase ordonnée $L1_0FePd$ (tfc) et la phase (Fe, Pd)- α (cc), associée à la composition $Fe_{80}Pd_{20}$. De la relation (V.1), on peut déduire l'aimantation à saturation de la phase $L1_0FePd$ ordonnée, par la relation suivante :

$$M_s^{L1_0FePd} = \left(M_s - f_v^{Fe_{80}Pd_{20}} M_s^{Fe_{80}Pd_{20}} \right) / f_v^{L1_0FePd} \quad (V.5)$$

M_s : L'aimantation à saturation de l'échantillon $Fe_{64}Pd_{36}$ déterminée
où expérimentalement

$M_s^{Fe_{80}Pd_{20}}$: L'aimantation à saturation de la phase $Fe_{80}Pd_{20}$ (cc)

$M_s^{L1_0FePd}$: L'aimantation à saturation de la phase $L1_0FePd$ (tfc)

$f_v^{Fe_{80}Pd_{20}}$: La fraction volumique de la phase $Fe_{80}Pd_{20}$ (cc)

$f_v^{L1_0FePd}$: La fraction volumique de la phase $L1_0FePd$ (tfc)

Les fractions volumiques des phases ont été déterminées à partir des fractions atomiques obtenues par la spectrométrie Mössbauer. Les fractions atomiques des phases présentes dans l'échantillon recuit à 600°C peuvent s'écrire en fonction du nombre d'atomes de fer dans chaque phase. Elles sont données sous forme d'un système de deux équations suivantes :

$$\begin{cases} f_{at}^{Fe_{80}Pd_{20}} = \frac{N^{Fe_{80}Pd_{20}}}{N^{L1_0FePd} + N^{Fe_{80}Pd_{20}}} \\ f_{at}^{L1_0FePd} = \frac{N^{L1_0FePd}}{N^{L1_0FePd} + N^{Fe_{80}Pd_{20}}} \end{cases} \quad (V.6)$$

Le nombre d'atomes de fer peut s'écrire en fonction du volume atomique V_{at} et du volume de la phase. Il est donné par la formule : V/V_{at} . Par conséquent, le système d'équation (V.6) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{cases} f_{at}^{Fe_{80}Pd_{20}} = \frac{(V/V_{at})^{Fe_{80}Pd_{20}}}{(V/V_{at})^{L1_0FePd} + (V/V_{at})^{Fe_{80}Pd_{20}}} \\ f_{at}^{L1_0FePd} = \frac{(V/V_{at})^{L1_0FePd}}{(V/V_{at})^{L1_0FePd} + (V/V_{at})^{Fe_{80}Pd_{20}}} \end{cases} \quad (V.7)$$

Après développement du système d'équations (V.7), on en déduit la fraction volumique f_v de chaque phase, où $f_v^{L1_0FePd(Fe_{80}Pd_{20})} = V^{L1_0FePd(Fe_{80}Pd_{20})} / (V^{L1_0FePd} + V^{Fe_{80}Pd_{20}})$ qui est donnée par le tableau V.4.

Tableau V.4: Tableau récapitulatif des grandeurs de l'alliage Fe₆₄Pd₃₆ recuit à 600°C

Paramètre de maille a , volume atomique V_{at} , fraction atomique f_{at} , fraction volumique f_v et aimantation à saturation M_s . La valeur de l'aimantation à saturation de la phase FePd a été calculée à partir des valeurs de l'aimantation à saturation obtenues expérimentalement.

Phase	$a(c)(\text{Å})$	$V_{at}(\text{Å}^3)$	$f_{at}\%$	$f_v\%$	M_s (emu/cm ³)
Fe ₈₀ Pd ₂₀	2,90	12,19	53	50	1448
L1 ₀ FePd	3,85 (3,67)	13,60	47	50	1106

L'incertitude sur les valeurs de paramètre de maille est de ($\pm 0.01 \text{ Å}$) et sur les valeurs de l'aimantation à saturation est de ($\pm 5\%$).

Ainsi, la valeur de l'aimantation à saturation de la phase FePd désordonnée que nous avons calculée est de 1057 emu/cm³ en accord avec la littérature. Les valeurs de l'aimantation à saturation de la phase FePd désordonnée que l'on trouve dans la littérature varient entre 1050 emu/cm³ et 1070 emu/cm³ [17,18]. Concernant l'aimantation à saturation de la phase ordonnée L1₀FePd que nous avons calculée, celle-ci est de 1106 emu/cm³. Cette valeur calculée est en bon accord avec les valeurs de littérature, qui varient entre 1090 emu/cm³ et 1120 emu/cm³ [17, 19, 20].

Notre calcul montre que la démarche utilisée est bonne et que les valeurs obtenues de l'aimantation à saturation de la phase ordonnée et la phase désordonnée sont de même ordre de grandeur. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Gehanno [3].

V.4.3 Etude du couplage d'échange par imagerie MFM et AFM

La figure V.7 présente la structure des domaines magnétiques (sans champ magnétique appliqué) obtenue par la microscopie à force magnétique (MFM) de l'échantillon avant et après le recuit à 600°C. La figure V.7 (a) présente l'image MFM de l'échantillon non recuit. La structure des domaines magnétiques sont en forme de bandes denses (en anglais dense stripe), ayant une forme alignée avec la présence de bifurcations. Etant donné que l'aimantation de la pointe MFM est perpendiculaire au plan de l'échantillon, cette configuration de domaine est caractérisée par des bandes dont l'aimantation présente une composante perpendiculaire qui change périodiquement son signe. La même structure a été observée dans les films ferromagnétiques doux par Lo *et al.* [20] ainsi que par Coisson *et al.* [21].

L'orientation de l'aimantation dans les domaines de bande peut être définie à partir du facteur de qualité Q , où Q est le rapport entre l'anisotropie uniaxiale et l'anisotropie de forme [22]. La structure des domaines de bande obtenue est caractérisée par une anisotropie (pas excessivement forte) où Q est d'environ 1. L'orientation de l'aimantation est régie par les deux anisotropies uniaxiales et de forme, qui donnent lieu à une faible anisotropie perpendiculaire qui ne suffit pas pour surmonter complètement l'anisotropie de forme. Ceci a été confirmé par le résultat Mössbauer, où l'angle entre la direction d'aimantation et la normale au plan du film est

de 45° . Wu *et al* [23] ont prouvé que les domaines de bande dans les films magnétiques doux ont une faible anisotropie perpendiculaire qui ne peut être attribuée à l'émergence de paroi de Bloch. Ceci indique que le piégeage de la paroi de domaine est très faible et les bandes sont relativement libres de se déplacer.

Ainsi, les grains sont beaucoup plus petits que les tailles des domaines [20]. Ce comportement a été justifié par la variation du champ coercitif en fonction de la taille des grains [24]. Par conséquent, les joints de grains n'ont aucune contribution sur le piégeage de la paroi de domaine, ainsi que sur la contrainte de film mince. Asenjo *et al.* [25] ont montré la présence d'une faible anisotropie perpendiculaire dans les films minces stressés et non stressés ayant une structure de domaines de bande. En plus, Tiberto *et al.* [26] ont montré qu'ils pouvaient contrôler la taille de ces bandes en contrôlant les contraintes au moyen de traitements thermiques. Cette disposition particulière de l'aimantation dans des domaines de bande a été observée par la forme de cycle d'hystérésis de l'échantillon non recuit (voir fig. V.5 (b)), qui a une forme typique transcritique avec une région réversible presque linéaire à haut champ, dont la composante perpendiculaire de l'aimantation dans les bandes tourne vers le plan de l'échantillon quand le champ appliqué (dans le plan de l'échantillon) est augmenté. La même forme de cycle d'hystérésis a été observée pour les matériaux magnétiques doux [20]. De même, la présence des bifurcations observée dans notre échantillon est liée aux variations des directions d'aimantation locale, qui fait pivoter l'aimantation locale d'une direction à une autre (voir fig. V.5 (b)). La valeur relative de l'aimantation rémanente est de $0,42M_s$, compatible avec une direction d'anisotropie à environ 45° par rapport à la normale au film, comme le confirment les données Mössbauer.

Des changements importants dans la structure de domaine magnétique ont été produits par le recuit du film à 600°C . L'image de microscopie à force magnétique (MFM) révèle une configuration de domaine magnétique en forme de bulles voir figure V.7(b). Ainsi, la configuration de domaine magnétique en bandes a été transformée en forme de bulles sous l'effet de traitement thermique de l'échantillon recuit à 600°C . Cette transformation peut être interprétée par un modèle [27] qui est basé sur la comparaison entre l'énergie totale des domaines magnétiques en bande et celle des domaines magnétiques en bulle. Cette énergie totale est la somme de l'énergie de paroi de domaine et de l'énergie d'interaction dipôle. Cette transformation est due à l'augmentation de l'énergie de la paroi de domaine provoquée par l'augmentation de la largeur de la paroi de domaine, qui est accompagné par une diminution de l'énergie d'interaction dipolaire.

De ce fait, la transformation de la configuration des domaines magnétiques de bandes denses en forme de bulles est due au changement de la structure de la phase FePd désordonnée en phase

ordonnée $L1_0$ FePd, ce qui induit aussi un changement dans l'anisotropie magnétique de l'échantillon.

La figure V.8 présente les images de microscopie à force atomique (AFM) et de microscopie à force magnétique (MFM) de l'échantillon recuit à 600°C. Ces images ont été utilisées pour étudier la taille du grain, la topographie et la structure de domaine magnétique. Après recuit à 600°C, l'image de la topographie (AFM) montre une distribution de taille de grain avec une taille moyenne variant entre 50 nm et 80 nm. Cette distribution de la taille des grains peut être liée à la superposition des grains de la phase ordonnée $L1_0$ FePd avec des grains de la phase (Fe, Pd)- α (cc). D'autre part, nous avons repris les mêmes caractéristiques pour visualiser l'échantillon en image de MFM.

L'image magnétique de MFM montre que la taille des domaines magnétiques est beaucoup plus grande que la taille des grains. Ceci peut être expliqué par la présence d'un couplage magnétique entre les grains de la phase ordonnée $L1_0$ FePd et ceux de la phase (Fe, Pd)- α (cc). Ce phénomène de couplage magnétique a été également observé dans le système CoPt /Co en bicouches [12]. En effet, le cycle d'hystérésis de l'échantillon recuit à 600°C montre une forme resserrée (voir figure V.5 (d)). Un résultat similaire a été obtenu dans le système CoPt /Co en bicouches [12] et a été attribué à un couplage faible entre les deux phases magnétiques. Le saut d'aimantation à des valeurs de champ inférieur, qui est dû à la phase douce, se produit à des valeurs de champ beaucoup plus importantes que celles observées dans l'échantillon non recuit, en raison du couplage faible entre les phases magnétiques douces et dures. Inversement, lorsque le champ appliqué augmente progressivement dans le sens négatif, la phase dure reprend son aimantation, ce qui donne lieu à de grande queue dans le cycle d'hystérésis, à attribuer à une distribution de champ coercitif, jusqu'à des valeurs de l'ordre de 3 kOe.

Le recuit à 600°C transforme la phase désordonnée FePd (cfc) en phase ordonnée $L1_0$ FePd (tfc), mais avec des orientations aléatoires de l'axe c. Une anisotropie cristalline relativement élevée, provenant de la phase dure $L1_0$ polycristalline, est responsable de la configuration en forme de bulle de domaine magnétique (figure V.7(b)), dont l'aimantation, cependant, ne sont pas alignées uniformément perpendiculairement au plan de l'échantillon, en raison des alignements aléatoires de l'axe c des cristaux (tfc). Par conséquent, contrairement à ce qui est observé dans les couches minces épitaxiées de la phase $L1_0$ FePd où son axe c est perpendiculaire au plan du film, nos résultats Mössbauer et le cycle d'hystérésis obtenu à 600°C montrent une anisotropie plutôt aléatoire ($\langle\theta\rangle = 54,7^\circ$); ensuite, nous avons aussi montré que les deux phases sont couplées magnétiquement.

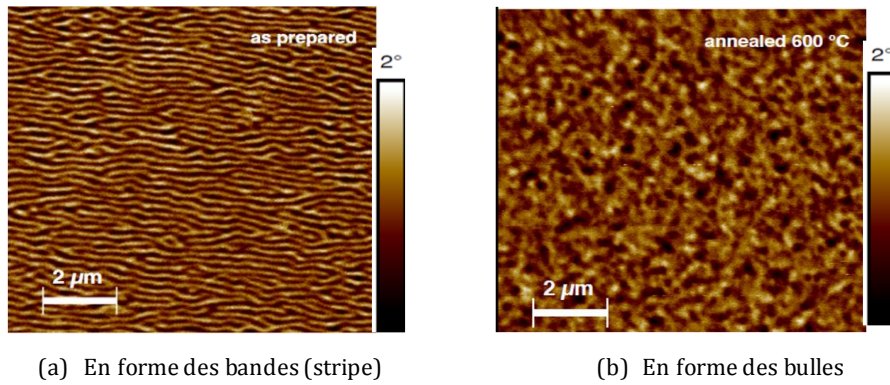


Figure V.7 : Domaines magnétiques visualisés par microscopie à force magnétique(MFM).

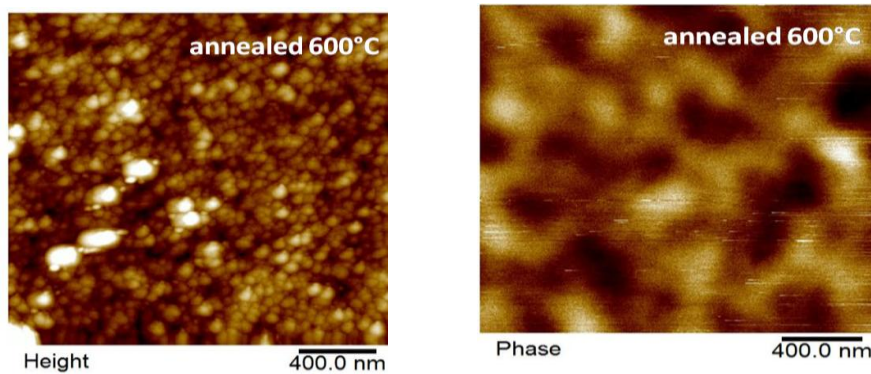


Figure V.8 : Microscopie à force atomique et magnétique de l'échantillon $Fe_{64}Pd_{36}$.

V.4.4 Etude du couplage d'échange par diagramme FORC

Les techniques de caractérisations utilisées précédemment nous ont permis de soulever l'existence d'un phénomène de couplage d'échange entre la phase dure et la phase douce. Pour répondre à cette question d'une manière très claire, nous avons utilisé une autre technique de caractérisation magnétique qui sert à suivre le processus de retournement de l'aimantation. Ce processus nous permettra d'étudier le phénomène de couplage d'échange entre les deux phases au sein de l'échantillon. Cette technique est basée sur la mesure de l'aimantation à partir des courbes de renversement du premier ordre FORC (en anglais : First- Order Reversal Curve). En effet, l'interaction d'échange entre les phases magnétiques dure et douce peut être suivie en utilisant les diagrammes FORC, qui sont tracés en sondant l'intérieur d'un cycle d'hystérésis avec plusieurs courbes de retournement d'aimantation. Le diagramme FORC est défini comme la dérivée seconde mixte du champ appliqué H_a et le champ de retournement H_R (voir chapitre III).

La figure V.11(a) représente le cycle major d'hystérésis associé aux cycles mineurs d'hystérons de l'échantillon $Fe_{64}Pd_{36}$ recuit à 600°C. Les cycles d'hystérons sont présentés par des courbes de renversement de l'aimantation du premier ordre. Les cycles mineurs sont utilisés pour déterminer les distributions de champs. Cette distribution est définie par une fonction notée par

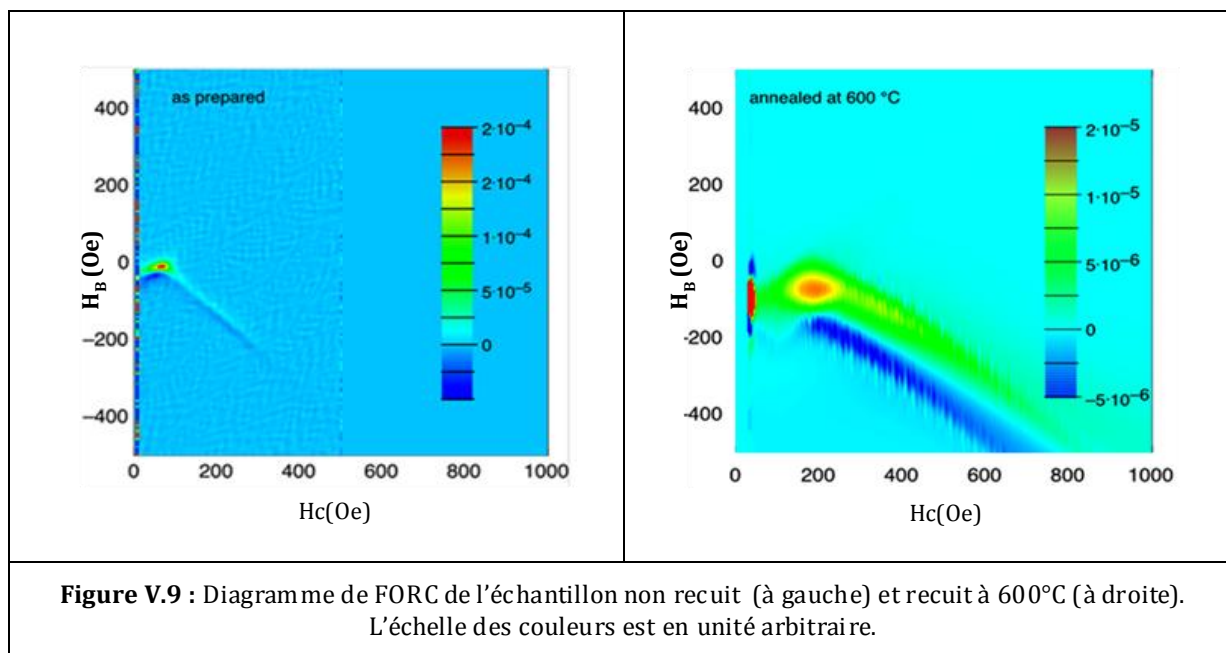
$\rho(H_a, H_R)$ [42-44]. L'expression de la fonction de distribution $\rho(H_a, H_R)$ donnée par la dérivée mixte de seconde-ordre de l'aimantation par rapport au champ appliqué H_a et au champ de retournement H_R , s'écrit de la manière suivante :

$$\rho(H_a, H_R) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 M}{\partial H_a \partial H_R} \quad (V.8)$$

La fonction de distribution $\rho(H_a, H_R)$ a été définie par le modèle de Preisach [28, 29, 30]. Ce modèle est généralement utilisé pour l'analyse des processus de renversement d'aimantation des cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques. Le modèle de Preisach consiste à déterminer deux paramètres : l'aimantation à saturation et la fonction de distribution $\rho(H_a, H_R)$. L'aimantation à saturation peut être obtenue à partir d'un cycle d'hystérésis. Tandis que, la fonction de distribution peut être établie par plusieurs approches. La première approche est de type analytique qui consiste à ajuster la fonction de distribution de Preisach par une fonction soit de type Gaussienne ou bien de type Lorentzienne. La deuxième approche consiste à identifier la fonction de distribution de Preisach à partir des mesures effectuées sur les courbes de renversement du premier ordre.

Lorsque, on trace la distribution FORC, il est préférable de changer les coordonnées de (H_a, H_R) en (H_c, H_B) (avec : $H_c = (H_a - H_R)/2$, $H_B = (H_a + H_R)/2$), où H_c et H_B sont respectivement le champ coercitif, et le champ bias. En effet, les processus de l'aimantation d'un tel échantillon pourraient se modéliser au moyen d'un ensemble d'hystérons, et chaque hystéron s'est repéré par leurs champs locaux H_c et H_B .

La figure V.9 présente les diagrammes FORC en 2D (2 dimensions) des films minces $Fe_{64}Pd_{36}$, non recuit et recuit à 600°C. Comme on peut le voir, pour l'échantillon non recuit il y a un pic majeur très proche de l'origine des axes, en accord avec le retournement abrupt de l'aimantation se produisant à proximité du champ coercitif, suivi d'une rotation presque réversible (la faible degré d'irréversibilité est exprimée par la queue du pic dans le diagramme FORC) de l'aimantation dans les bandes denses (denses stripes) pour finalement s'aligner sur le champ magnétique appliqué dans le plan de l'échantillon, comme déjà discuté dans le paragraphe 2.3.3. Dans le diagramme FORC, cette rotation presque réversible de l'aimantation est exprimée par la queue du pic, qui s'étend sur des champs d'environ 300 Oe, où les branches supérieures et inférieures du cycle d'hystérésis fusionnent finalement. La queue s'étend vers des champs bias différents de zéro et avec la présence simultanée d'une contribution positive et négative de la distribution FORC, ce qui indique un retournement irréversible de l'aimantation se produisant lors de l'approche presque linéaire de la saturation est biaisée par des interactions locales faibles [31, 32, 33, 34]



La situation paraît à première vue similaire pour l'échantillon recuit à 600°C. Un seul pic est encore observé, mais à des champs plus élevés par rapport à l'échantillon non recuit. Ce pic correspond au champ de retournement de la phase douce, et coïncide avec le champ faible du saut magnétisation du cycle d'hystérésis représenté à la figure V.5 (b) et déjà discuté dans le paragraphe (V.4.2.1). Cependant, ce cycle a encore une grande hystérésis après ce saut, jusqu'à des champs d'environ 1.5kOe; cette situation correspond à la longue queue dans le diagramme FORC de la figure V.9, qui vient de la distribution des champs coercitifs de la phase dure $L1_0$ FePd de l'échantillon recuit à 600°C, contrairement à l'échantillon non recuit. La queue est composée par deux branches positif et négatif, sont situées à des champs H_B différents de zéro, ce qui peut être attribué à un couplage d'échange [31, 32] entre les deux phases cristallines (Fe, Pd)- α et $L1_0$ FePd reliés les uns aux autres par l'intermédiaire de leurs interfaces [35].

Il convient de souligner que, malgré une similitude apparente entre les distributions FORC des deux échantillons présentées par la figure V.9, ces distributions représentent deux mécanismes de renversement d'aimantation dans des structures de domaines magnétiques très différentes. En effet, l'échantillon non recuit révèle une structure des domaines magnétiques en forme de bandes (stripes) caractérisées par un renversement de l'aimantation dans le plan. Par contre, l'échantillon recuit à 600°C révèle une structure des domaines magnétiques en forme des bulles où le renversement de l'aimantation se produit d'abord par la phase douce (Fe, Pd)- α . Donc, il est utile d'effectuer une autre analyse plus approfondie à partir du diagramme de FORC qui permet de remonter aux différentes répartitions de champ d'interaction présentes au sein de chaque échantillon. Cette répartition peut être déduite à partir du tracé de profil de la distribution FORC $\rho(H_C, H_B)$ en fonction du champ magnétique bias H_B .

Dans notre cas, la distribution FORC $\rho(H_C, H_B)$ a été ajustée par la fonction Gaussienne, la figure V.10 représente le profil de la distribution FORC ρ en fonction du champ magnétique bias H_B de l'échantillon avant et après le recuit, où ρ s'est exprimé en Oe^{-2} , a été calculé à partir des valeurs de l'aimantation normalisées, les points noirs sont associés aux valeurs expérimentales ρ et la courbe bleu est associé à la fonction Gaussienne.

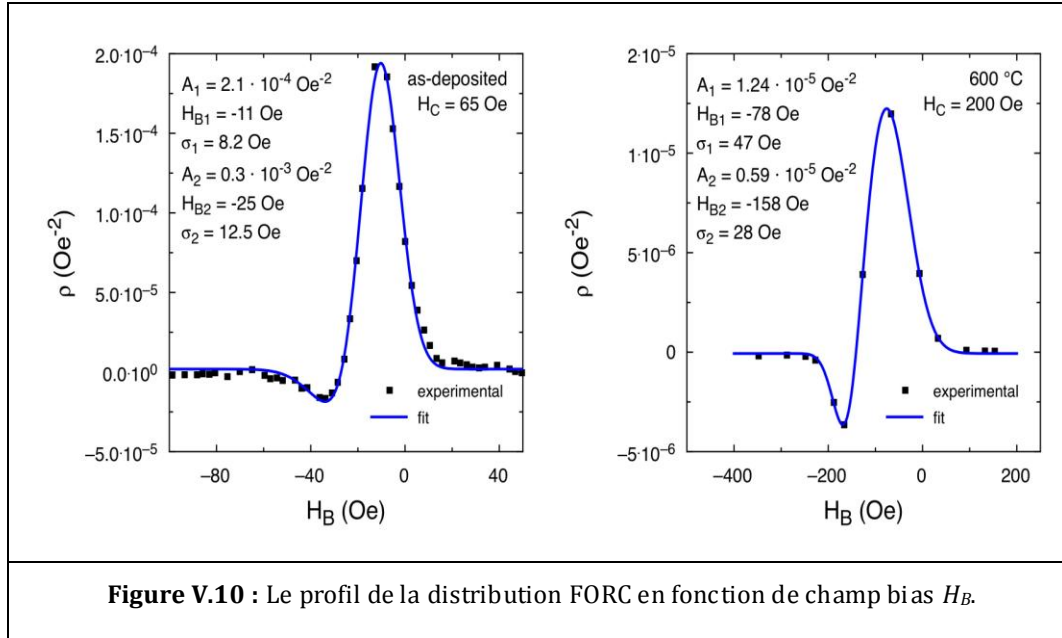


Figure V.10 : Le profil de la distribution FORC en fonction de champ bias H_B .

Les données expérimentales de ρ ont été ajustées par la superposition de deux pics gaussiens (la première de signe positif, la seconde de signe négatif) avec les paramètres ajustables suivantes : amplitude A_i , champs bias H_{Bi} et écart-type σ_i .

La figure V.10 montre le profil de la distribution FORC, de l'échantillon non recuit et recuit à $600^\circ C$, en fonction de champ bias H_B . En comparant les deux échantillons, il est clair que les champs bias auxquels les pics positifs se produisent sont négatifs, ce qui indique des interactions d'échange [32] et exclut la présence d'interactions dipolaire. Ces interactions d'échange sont plus fortes dans l'échantillon recuit à $600^\circ C$. En effet, d'une part, le pic négatif de l'échantillon recuit est plus intense à celui de l'échantillon non-recuit et d'autre part, l'écart type des deux pics (positif et négatif) de l'échantillon non-recuit est plus faible que l'échantillon recuit. Ceci est dû à différence des structures des domaines magnétiques présente au sein des deux échantillons non recuit et recuit à $600^\circ C$. En effet, l'échantillon non recuit révèle une structure des domaines magnétiques en forme de bandes (stripes) présentent des champs de piégeage relativement faibles [23]. Par contre, l'échantillon recuit à $600^\circ C$ révèle une structure des domaines magnétiques en forme des bulles où il est plutôt difficile de modifier l'orientation de l'aimantation lorsque en appliquant un champ magnétique important.

La longue des queues qui se développent à partir des pics positifs pour les deux échantillons sont caractérisées par des ondulations négative et positive, qui sont une empreinte des

interactions locales [31, 32] d'origine magnétique d'échange [31, 32]. Dans le cas de l'échantillon non recuit, la queue pourrait être attribuée à la disparition progressive de la composante hors-plan de l'aimantation des bandes (stripes) : même si ce processus devrait en principe être réversible, car il implique une rotation de spin, un certain couplage d'échange est présent à l'interface entre les bandes (stripes) adjacentes.

A l'inverse, pour l'échantillon recuit à 600°C, une image complètement différente émerge de l'analyse des données FORC. La figure V.11 représente la distribution FORC de cet échantillon dans le plan (H, H_R) et les courbes de renversement de l'aimantation (les cycles mineurs) correspondantes. Cette dernière est partagée en trois parties liées au processus de renversement de l'aimantation correspondants à quatre régions du diagramme FORC.

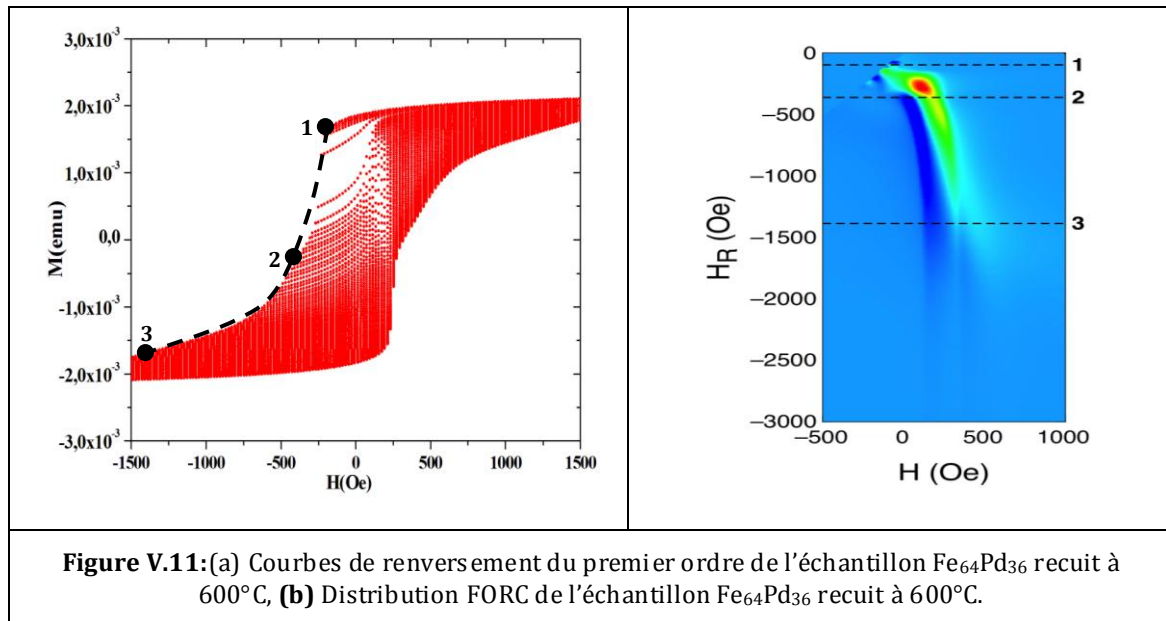
Dans la région allant de la saturation positive au point de renversement 1, la distribution FORC est égale à zéro indiquant que le renversement de l'aimantation est réversible. En effet, le rapport de la rémanence (M_r/M_s) est assez élevé (0,79), alors que le modèle Stoner-Wohlfarth pour les matériaux isotropiques prévoit une valeur de la rémanence égale à 0.5 [36]. Dans notre cas, le couplage d'échange entre les phases (Fe, Pd)- α et $L1_0$ FePd conduit à un déplacement de la coercivité de la phase douce vers des valeurs plus négatives, et à une amélioration de la rémanence car la phase douce est forcée de rester alignée sur la phase dure en l'absence d'un champ appliqué et contre les anisotropies locales et les champs de démagnétisation.

Dans la région située entre les points de renversement 1 et 2, nous remarquons que, la répartition des courbes de renversement de l'aimantation est irrégulière indiquant des processus de renversement de l'aimantation irréversibles et qui donnent effectivement naissance au sommet de la distribution FORC. Lorsqu'on analyse le champ appliqué parallèlement aux lignes en pointillés dans la distribution FORC de la figure V.11, nous remarquons l'existence d'un seul pic positif. Ceci indique que, le processus de renversement de l'aimantation consiste essentiellement à surmonter une barrière énergétique dû à l'anisotropie locale. Ce processus de renversement implique la seule phase magnétique douce (Fe, Pd)- α .

Dans la région située entre les points 2 et 3, la queue de la distribution FORC est caractérisé par une ondulation négative et positive qui est une signature de la présence des interactions d'échange entre les deux phases, la douce et la dure, comme déjà discute. En effet, le renversement de l'aimantation de la phase dure $L1_0$ FePd s'effectue, avec une répartition assez large des champs coercitifs (voir figure V.9) dû à la répartition de l'orientation des axes d'anisotropies. En effet, phase magnétique douce (Fe, Pd)- α représente un peu plus de la moitié de la Volume d'échantillon (voir tableau V.1), mais selon le cycle d'hystérésis (voir la figure V.6), moins de la moitié de l'aimantation s'est renverser entre les points d'inversion 1 et 2 de Figure V.11. Par conséquent, un important couplage d'échange entre les phases douce et dure est

présent dans l'échantillon recuit à 600°C donnant lieu à la longue queue de la distribution FORC et à l'intensité relativement grande du pic négatif par rapport au pic positif de la figure V.11.

Dans la région allant au point de renversement 3 à la saturation négative, les processus de renversement de l'aimantation sont de nouveau réversibles, même si la saturation n'est pas atteinte pour les champs appliqués inférieurs à environ 1500 Oe, ce qui signifie que les phases couplées (douces et dures) font simplement pivoter les axes d'anisotropie locaux vers la direction du champ appliquée.



Tsai *et al.* [37] ont interprété le processus de retournement de l'aimantation dans le plan comme celui de l'échange spring-magnet, avec une nucléation de paroi de domaine suivi par la rotation de l'aimantation à l'interface entre les phases dures et douces. La présence du couplage d'échange dans notre film est justifiée par le rapport de rémanence égal à 0,79. Cette valeur est supérieure à la valeur de 0,5 qui est prédit par le modèle de Stoner-Wohlfarth dans les matériaux isotopiques [36]. Cependant, dans notre cas, le couplage d'échange entre les deux phases $L1_0$ FePd et (Fe, Pd)- α coexistant dans l'échantillon recuit à 600°C ne semble pas conduire à un véritable comportement d'échange spring. En effet, le processus de retournement d'aimantation pour les deux phases magnétiques (douce et dure) semble indépendant (le pic de la FORC pour la phase douce, sa longue queue pour la phase dure), mais avec des interactions d'échange entre eux par l'intermédiaire de leurs interfaces. Cela peut être attribué au fait que l'apparition d'un échange spring nécessite un équilibre délicat entre l'épaisseur de la phase douce par rapport à largeur δ_H de la paroi de domaine de la phase dure. Ceci est habituellement contrôlé pendant le processus de fabrication des systèmes en bicouches, multicouches et nanocomposites. À notre connaissance, de nombreuses recherches ont été effectuées sur le couplage d'échange dans ces systèmes, mais dans le cas d'un film mince en alliage le mécanisme

de couplage d'échange n'a pas encore été étudié. Dans notre cas, les films d'alliage FePd sont formés par une répartition des phases magnétiques dures et douces mixtes. La taille des grains de la phase douce (Fe, Pd)- α a été déterminée par diffraction des rayons X en utilisant la formule de Scherrer et estimée à 26.3 nm. Largeur δ_H de paroi de domaine dans la phase $L1_0$ FePd a été donnée égale à 8 nm [38]. Ainsi, la taille de la phase douce est supérieure à $2\delta_H$, indiquant un processus de retournement de l'aimantation en deux étapes distinctes. En effet : i) la phase douce inverse son aimantation pour des champs appliqués bien inférieurs à ceux de la phase dure et ii) quand le champ appliqué augmente la phase dure se retourne lentement et progressivement.

V.5 Conclusion

Nous avons montré que le phénomène de couplage d'échange entre les deux phases magnétiques : la phase dure $L1_0FePd$ et la phase douce (Fe, Pd)- α , est présent dans l'alliage $Fe_{64}Pd_{36}$ élaboré par la technique d'évaporation thermique et recuit à 600°C. La présence de ce phénomène a été étudiée par plusieurs techniques de caractérisation.

La spectrométrie Mössbauer nous a permis l'identification de la nature et du pourcentage des phases magnétiques présentes dans l'échantillon recuit à 600°C, à savoir la phase douce (Fe, Pd)- α et la phase dure $L1_0FePd$. En plus, cette technique a permis la détermination de l'angle d'orientation de l'aimantation de 54,7° correspondant à l'angle magique. Par conséquent, Ce résultat indique la présence de couplage d'échange entre ces deux phases magnétiques. Le spectromètre SQUID nous a permis la détermination des propriétés magnétiques de l'échantillon. Le cycle d'hystérésis obtenu montre un comportement correspondant à un couplage d'échange entre les deux phases magnétiques. Leur cycle est caractérisé par une aimantation à saturation de 1237 emu/cm³, associée à la phase douce, et par un champ coercitif élevé de 310 Oe, associé à la phase dure. Le rapport de rémanence est de 0,79, cette valeur est supérieure à 0,50 obtenue dans les matériaux isotrope, comme prévue par le modèle de Stoner-Wohlfarth et indique également la présence du couplage d'échange.

D'abord, la forme de cycle hystérésis obtenu est caractéristique d'un comportement de faible couplage d'échange entre les deux phases. Le diagramme de renversement de courbes du premier ordre (FORC) montre un pic correspondant à un champ de retournement de -265 Oe et indique que ce couplage d'échange est caractérisé par le retournement de l'aimantation de la phase douce indépendamment de la phase dure. Les cycles mineurs associés au cycle major, ont également montré que le phénomène de couplage d'échange est géré par le mécanisme de la nucléation et la propagation des parois domaines magnétiques dans notre système, comme dans les bicouches [37].

Le traitement de l'imagerie par la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à force magnétique (MFM) nous ont permis de déterminer respectivement les propriétés structurales et les propriétés magnétiques d'une part, et d'autre part, la correspondance entre ces deux images, nous a permis de comparer visuellement la taille des grains et la taille des domaines magnétiques, de cette comparaison nous avons déduit la présence de couplage entre les grains de $L1_0FePd$ et de (Fe, Pd)- α .

Le couplage d'échange entre les deux phases magnétiques peut être contrôlé pendant la fabrication de l'échantillon à travers de la taille de la phase douce, et qui doit être comparable à la largeur de la paroi domaine magnétique. Dans notre cas, la taille de la phase douce est supérieure à $2\delta_H$, indiquant un processus de retournement de l'aimantation en deux étapes distinctes. En effet : (i) la phase douce inverse son aimantation pour des champs appliqués bien

inférieurs à ceux de la phase dure, (ii) quand le champ appliqué augmente la phase dure se retourne lentement et progressivement.

V.6 Références

- [1] D. Halley, B. Gilles, P. Bayle-Guillemaud, R. Arenal, A. Marty, G. Patrat, Y. Samson, *Phy. Rev. B* **70**, 174437(1-8) (2004).
- [2] C. Clavero, J. M. García-Martín, J. L. Costa Kramer, G. Aemelles, A. Cebollada, Y. Huttel, R. A. Lukaszew, A. J. Kellock, *Phys. Rev.* **B73**, 174405(1-10) (2006).
- [3] V. Géhanno, "Anisotropie magnétique perpendiculaire des couches minces épitaxiées d'alliages ordonnées FePd", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1997).
- [4] F. M. Takata, G. Pattanaik, W. A. Soffa, P. T. A. Sumodjo, G. Zangari, *Electrochemistry Communications* **10**, 568-571 (2008).
- [5] W. B. Pearson, *Handbook of lattice spacings and structures of metals* (Pergamon Press, ed. G.V. Raynor, revised edition 1964).
- [6] V. A. Tsurin, E. E. Yurchikov, A. Z. Men'shikov, *Sov. Phys. State.* **17**, 1942-1945 (1976).
- [7] A. Blachowski, K. Ruebenbauer, J. Zukrowski, *Phys. Scripta* **70**, 368-373 (2004).
- [8] G. Langworth, *Phys. Rev.* **172**, 572-576 (1968).
- [9] V. Gehanno, P. Auric, A. Marty, B. Gilles, *J. Magn. Magn. Mater.* **188**, 310 (1999).
- [10] D. H. Ryan, E. H. Feutrill, *J. Ding, J. Appl. Phys.* **81**, 4425 (1997).
- [11] V. Kuncser, M. Valeanu, F. Lifei, D. Predoi, P. Palade, G. Schinteie, O. Crisan, G. Filoti, *J. Magn. Magn. Mater.* **797**, 272-276 (2004).
- [12] D. C. Crew, J. Kim, L. H. Lewis, K. Barmak, *J. Magn. Magn. Mater.* **233**, 257-273 (2001).
- [13] G. K. Strukova, G. V. Strukov, S. I. Bozhko, Yu. P. Kabanov, I. M. Shmytko, A. A. Mazilkin, N. A. Soblov, E. R. Zhiteytsev, A. A. Sukhanov, V. K. Voronkova, L. R. Tagirov, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 1-5(2011).
- [14] S.L. Zhang, K. Sumiyama, Y. Nakalura, *J. Magn. Magn. Mater.* **73**, 58-64 (1988).
- [15] S. Doi, F. Wang, S. Hosoiri, T. Watanabe, *Materials Transactions* **44**, 649-652 (2003).
- [16] V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, B.A. Belyaev, L.E. Bykova, L.A. Solovyov, G.N. Bondarenko, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1571-1574 (2012).
- [17] A. Kussman, K. Z. Müller, *Angew. Phys.* **17**, 509 (1964).
- [18] B. Zhang, W.A. Soffa, *Scripta Metall. Mater.* **30**, 683-688 (1994).
- [19] A.YE. Yermakov, V.V. Maykov, *Phys. Met. Metall.* **69**, 198 (1990).
- [20] C. C. H. Lo, J. E. Snyder, J. Leib, R. Chen, B. Kriegermeier-Sutton, M. J. Kramer, D. C. Jiles, M. T. Kief, *J. Appl. Phys.* **89**, 2868-2872 (2001).
- [21] M. Coisson, F. Celegato, E. Olivetti, P. Tiberto, F. Vinai, M. Baricco, *J. Appl. Phys.* **104**, 033902 (1-7)(2008).
- [22] J. Yoon, S. N. Park, Y. Jo, M. H. Jung, C. Y. You, T. Kim, J. R. Rhee, Y. K. Kim, *Current Appl. Phys.* **9**, 688-690 (2009).
- [23] D. Wu, T. Jin, Y. Lou, F. wei, *Appl. Surf. Sci.* **346**, 567-573 (2015).

- [24] S. Bahamida, A. Fnidiki, A. Laggoun, A. Guittoum, J. Magn. Mater. **392**, 139-147 (2015).
- [25] A. Asenjo, D. García, J. M. García, C. Prados, M. Vázquez, Phys. Rev. B **62**, 6538-6544 (2000).
- [26] P. Tiberto, F. Celegato, M. Croisson, F. Vinai, IEEE Trans. Magn. **44**, 3911 (2008).
- [27] J. Wu, J. Choi, C. Won, Y. Z. Wu, A. Scholl, A. Doran, Chanyong Hwang, Z. Q. Qiu, Phys. Rev B. **79**, 014429 (1-6) (2009).
- [28] R. Pike, A.P. Roberts, M.J. Dekkers, K.L. Verosub, Phys. Earth and Plan. Inter. **126**, 11-25 (2001).
- [29] A.R. Muxworthy, D.J. Dunlop, Earth and Plan. Sci. Lett. **203**, 369-382 (2002).
- [30] A.P. Roberts, C.R. Pike, K.L. Verosub, J. Geophys. Res. **105**, 28461-28475 (2000).
- [31] I. Panagiotopoulos, J. Magn. Mater. **323**, 2148-2153 (2011).
- [32] D. Roy, K.V. Sreenivasulu, P.S. Anil Kumar, Appl. Phys. Lett. **103**, 222406 (1-5)(2013).
- [33] A. Muxworthy, D. Heslop, W. Williams, Geophys. J. Int. **158**, 888-897 (2004).
- [34] A. Stancu, C. Pike, L. Stoleriu, P. Postolache, D. Cimpoescu, J. Appl. Phys. **93**, 6620-6622 (2003).
- [35] D.R. Cornejo, T.R.F. Peixoto, S. Reboh, P.F.P. Fichtner, V.C. de Franco, V. Villas-Boas, F.P. Missell, J. Magn. Mater. **322**, 827-831(2010).
- [36] E. F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn. **27**, 3588-3560 (1991).
- [37] J. L. Tsai, H. T. Tzeng, G. B. Lin, Appl. Phys. Lett. **96**, 032505 (1-3) (2010).
- [38] A. Masseboeuf, C. Gatel, P. Bayle-Guillemaud, A. Marty, J.C. Toussaint, Ultramicroscopy **110**, 20(2009).

Chapitre VI

Transformation de la phase désordonnée FePd en phase ordonnée L1₀FePd formée dans l'alliage Fe₅₆Pd₄₄

Sommaire

VI.1 Introduction -----	109
VI.2 Propriétés structurales -----	110
VI.2.1 Analyse par diffraction des rayons X-----	110
VI.2.2 Paramètre de maille de la phase L1 ₀ FePd-----	112
VI.2.3 Paramètre d'ordre S_{L1_0} de la phase L1 ₀ FePd-----	113
VI.2.4 Détermination de la fraction transformée de la phase L1 ₀ FePd ordonnée-----	114
VI.2.5 Cinétique de croissance de la taille des grains-----	117
VI.3 Propriétés magnétiques -----	121
VI.3.1 Spectrométrie Mössbauer-----	121
VI.3.2 Magnétomètre SQUID-----	123
VI.3.2.1 Cycles d'hystérésis-----	123
VI.3.2.2 Rémanence-----	126
VI.4 Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques -----	128
VI.4.1 Coercivité en fonction de la taille des grains-----	128
VI.4.2 Coercivité en fonction de la fraction transformée-----	129
VI.4.3 Corrélation entre le champ coercitif et le paramètre d'ordre moyen S_{moy} de l'alliage Fe ₅₆ Pd ₄₄ -----	131
VI.5 Cinétique de transformation de la phase désordonnée en phase L1₀Fe₅₆Pd₄₄ ordonnée -----	136
VI.6 Conclusion -----	140
VI.7 Références -----	142

VI.1 Introduction

Les alliages équiatomiques AB ordonnés à base des métaux de transition (Fe, Co, Ni), sont caractérisés par une phase ordonnée noté $L1_0$ AB où A est le métal de transition et B est le métal paramagnétique (Pt, Pd). Ces alliages sont des aimants permanents, caractérisés par une anisotropie magnétique importante et donc une coercitive élevée. En effet, plusieurs recherches ont été effectuées sur l'optimisation de la phase ordonnée $L1_0$ en fonction des conditions d'élaboration pour avoir des propriétés magnétiques meilleurs. En particulier, la mise en ordre dans un alliage désordonné peut être réalisée par un traitement thermique (isotherme) en fonction du temps de recuit. Ce type de traitement est traduit par la cinétique de la transformation de la phase désordonnée en phase ordonnée. Généralement ce traitement est utilisé dans le cas des films minces déposés par les techniques suivantes : sputtering radiofréquence, évaporation par effet Joule, etc.... L'intérêt de ce traitement permet de suivre d'une part, l'évolution de la microstructure de l'alliage et leurs propriétés magnétiques, et d'autre part la corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques. Plusieurs études ont permis de suivre la cinétique de la transformation de phase désordonnée en phase ordonnée dans les alliages FePt et CoPt en film mince. Les résultats obtenus montre que la croissance de la coercivité est liée à l'augmentation de la fraction volumique de la phase ordonnée $L1_0$ dans l'alliage. Par contre, à notre connaissance aucune étude n'a été effectuée sur les alliages FePd en film mince. C'est pourquoi ce chapitre est porte sur la cinétique de transformation de la phase FePd désordonnée en phase $L1_0$ FePd ordonnée par le traitement thermique de film mince $Fe_{56}Pd_{44}$ ferromagnétique.

Pour cela nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisations, qui ont permis de déterminer les propriétés structurales et magnétiques, ainsi que la corrélation entre ces propriétés. L'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ a été déposé sur le substrat de silicium polycristallin par la technique d'évaporation par effet Joule. Ensuite, il a subit des traitements thermiques à 550°C sous vide en fonction du temps de recuit, afin d'optimiser la phase $L1_0$ FePd ordonnée. En effet, l'échantillon $Fe_{56}Pd_{44}$ a été analysé par plusieurs techniques de caractérisation structurale et magnétique durant le traitement thermique. Parmi ces techniques, on trouve la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer et le magnétomètre SQUID. En premier lieu, la diffraction des rayons X permet d'identifier la structure des échantillons et d'évaluer les paramètres suivants : paramètres de maille (a et c) de la phase $L1_0$, taille des grains D , fraction volumique de la phase transformée f_v , paramètre d'ordre S_{L1_0} de la phase $L1_0$ ordonnée et paramètre d'ordre moyen de l'alliage S_{moy} . En second lieu, la spectrométrie **Mössbauer** nous a permis d'évaluer leurs paramètres hyperfins, grâce à la méthode d'ajustement des spectres Mössbauer obtenus expérimentalement. En troisième lieu, le magnétomètre **SQUID** nous a permis d'obtenir le champ coercitif et d'évaluer fraction volumique f_v de la phase $L1_0$ FePd ordonnée.

VI.2 Propriétés structurales

La cinétique de transformation de la phase désordonnée FePd(A1) vers la phase ordonnée $L1_0$ FePd a été étudiée d'une manière progressive à l'aide d'un recuit isotherme à 550°C sous vide en fonction du temps de recuit. L'évolution des propriétés structurales de la phase transformée $L1_0$ a été mesurée en fonction du temps de recuit par les paramètres suivants : paramètres de maille (a et c), paramètre d'ordre S , taille des grains D et fraction volumique de la phase transformée f_v . Ces paramètres ont été évalués à partir des diagrammes de rayons X de l'échantillon $Fe_{56}Pd_{44}$.

VI.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

La figure VI.1 présente les diagrammes de diffraction de rayons X de films minces $Fe_{56}Pd_{44}$ en fonction du temps recuit à 550°C . Sur ces diagrammes on observe des pics associés au substrat de silicium qui apparaissent durant tout le traitement thermique.

L'analyse du diffractogramme de l'échantillon $Fe_{56}Pd_{44}$ non-recuit (figure VI.1) montre uniquement la présence des raies fondamentales (111), (200), (220) et (311), associés à la structure cubique à faces centrées de la phase FePd désordonnée, en accord avec les résultats de littérature (voir figure VI.2) [1]. Le traitement de mise en ordre à 550°C à différents temps de recuit conduit à des modifications microstructurales qui surviennent lors de la transformation de la phase FePd désordonnée en la phase $L1_0$ FePd ordonnée.

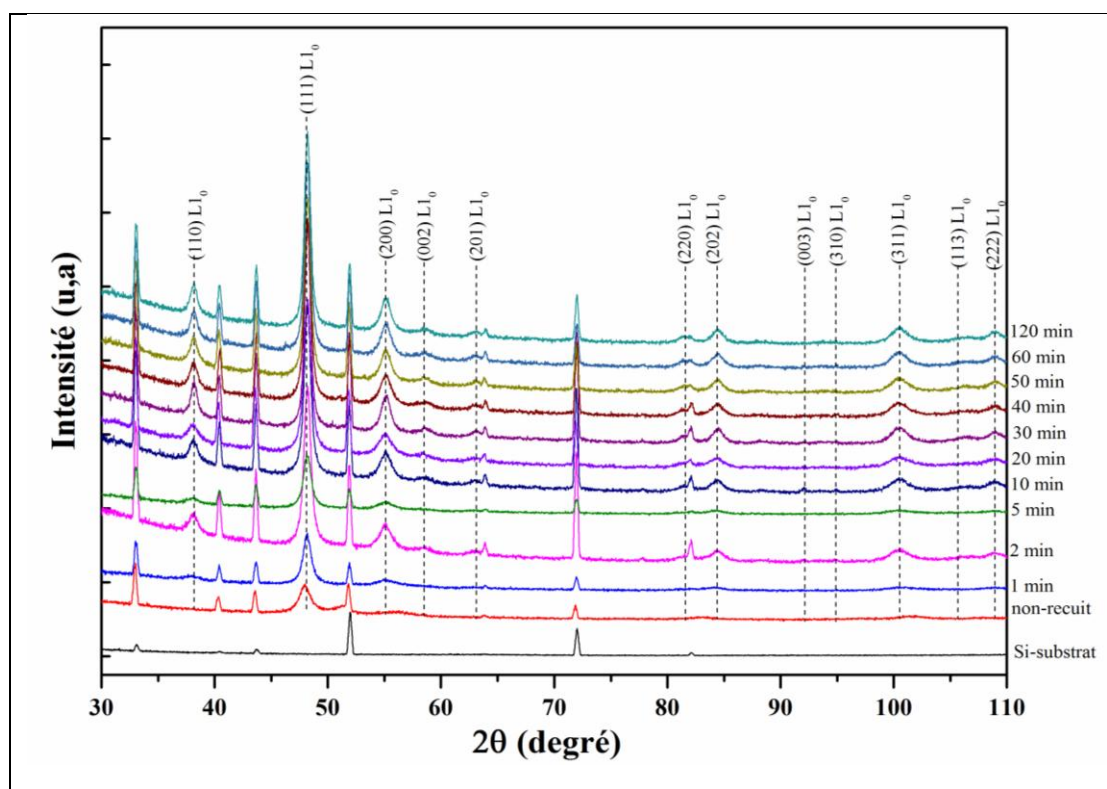
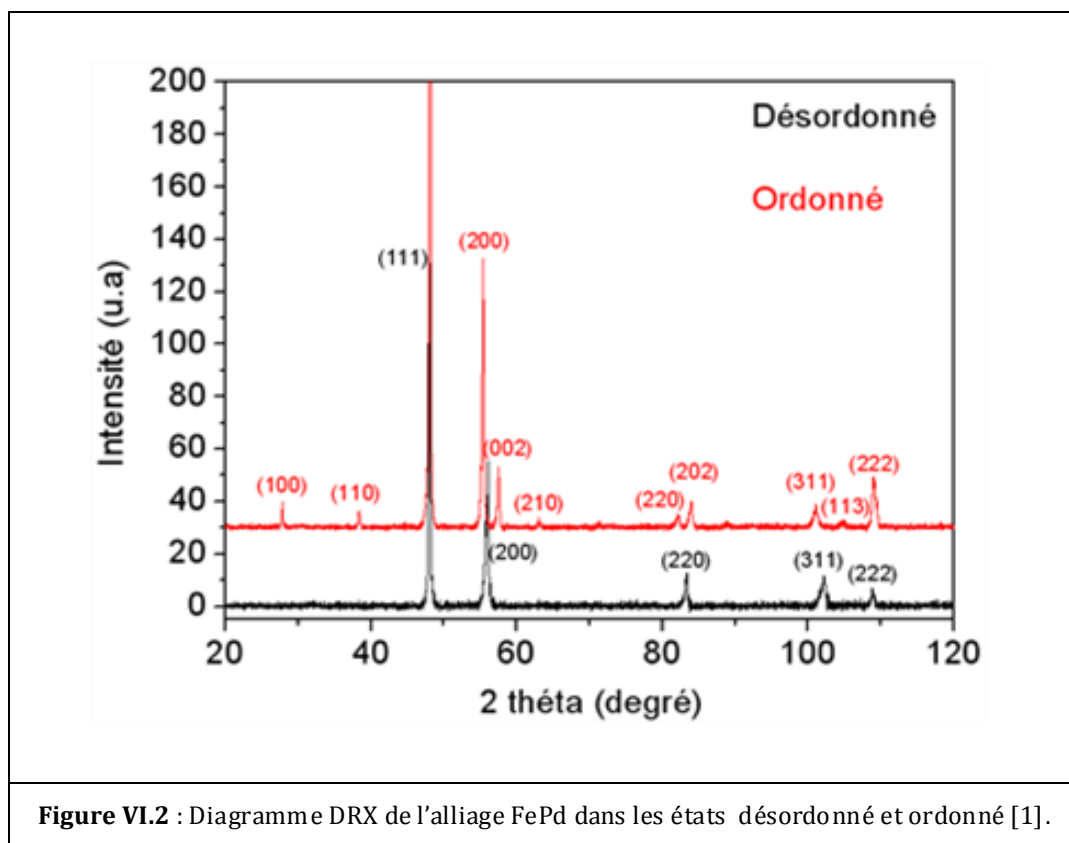


Figure VI.1 : Diagrammes DRX de film mince $Fe_{56}Pd_{44}$ en fonction du temps de recuit à 550°C .

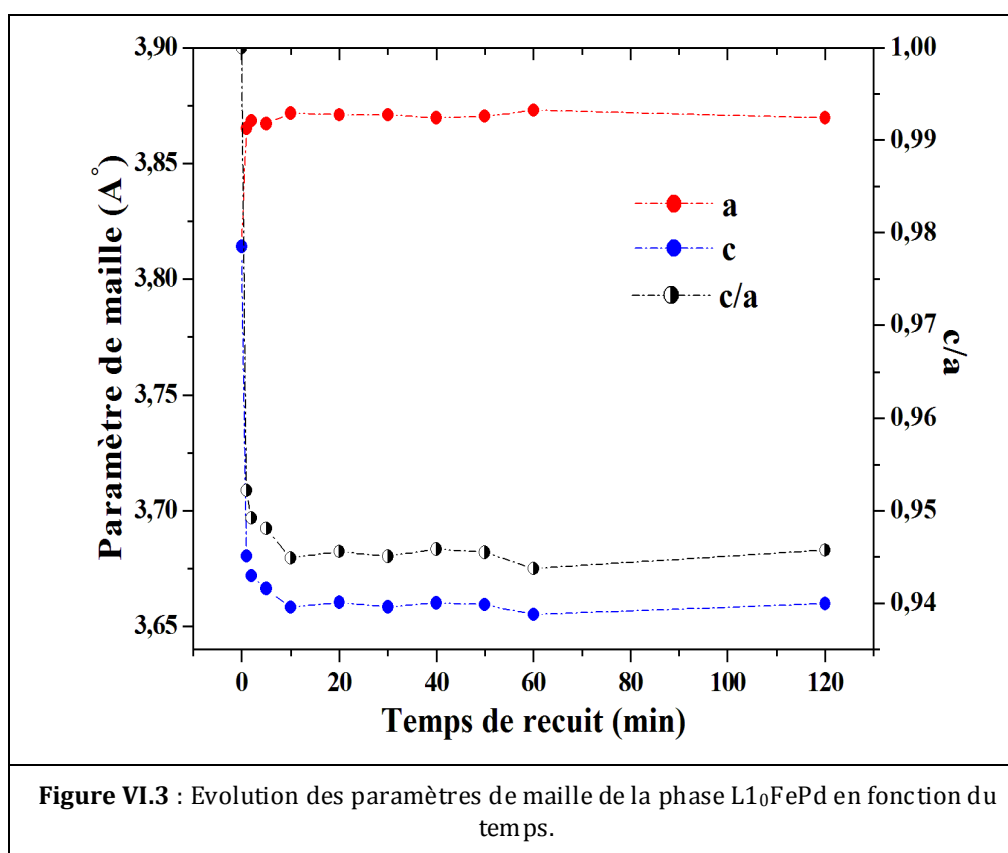
Ces modifications peuvent être observées sur les diffractogrammes de rayons X après recuit (figure VI.1). Le premier effet est l'apparition de nouvelles raies de surstructure (110) et (201) qui indique la présence de la phase $L1_0$ ordonnée. Ce résultat obtenu est en accord avec celui de littérature (voir figure VI.2) [1]. Cette mise en ordre conduit donc la formation de la phase tétragonale $L1_0$ FePd ordonnée qui présente une alternance parfaite suivant l'axe c de plans de palladium et de fer. Cette structure en « mille-feuilles » implique une diminution du paramètre de maille selon l'axe c conduisant à une structure quadratique ($a = b \neq c$).



Le deuxième effet consiste à la fois à l'apparition des dédoublements des raies (200), (220) et (311). Ceci est due à la réduction de la symétrie des axes de la structure cubique à faces centrées (cfc) qui possède trois axes par rapport à la structure $L1_0$ tétragonale qui possède un seul axe, qui résulte de la réduction du paramètre de maille c par rapport à a ($a = b \neq c$). Au début de traitement thermique, entre 1 et 20 minutes, on remarque une variation à la fois de l'intensité intégrée des pics, de leurs formes et de leurs amplitudes. Ces variations sont liées à la transition de phase désordonnée ordonnée. Au-delà de 20 minutes, l'intensité intégrée des pics reste pratiquement inchangée (tableau VI.1). Ceci pourrait être dû à la formation des domaines antiphases. Au niveau structural, Warren [2] a prouvé que les domaines d'antiphase n'affectent pas l'intensité intégrée mais l'amplitude et la forme des pics. Ces domaines jouent un rôle important sur les propriétés magnétique, en particulier les parois antiphases qui sépare les domaines magnétiques de la phase $L1_0$.

VI.2.2 Paramètres de maille de la phase $L1_0$ FePd

Dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$, la transition de la phase FePd désordonnée vers la phase L_0 FePd dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ a été caractérisée par l'évolution des paramètres de mailles de la phase transformée en fonction du temps de recuit. La figure VI.3 représente l'évolution des paramètres de mailles a et c ainsi que le rapport c/a . Ces paramètres ont été déterminés à partir des diffractogrammes de rayons X, en utilisant la relation de Bragg sur les deux pics (111) et (200). La structure présentée dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ avant le recuit est de structure cubique à faces centrées de la phase FePd désordonnée, son paramètre de maille calculé est de $(3,814 \pm 0,001)$ Å. Cette valeur est proche de celle du FePd massif de structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille de 3,80 Å [3].



L'alliage a ensuite subi un recuit à 550°C pour différentes temps de recuit. Les diffractogrammes de rayons X montrent une transition de la structure cubique à faces centrées vers une structure tétragonale $L1_0$ FePd, qui provient du réarrangement progressif des atomes de fer et de palladium. La figure V.3 montre la variation des paramètres de maille (a et c) en fonction du temps de recuit. Lorsque le temps de recuit augmente, le paramètre de maille a croit de $3,814 \pm 0,002$ Å à $3,871 \pm 0,001$ Å, tandis que le paramètre de maille c , diminue de $3,814 \pm 0,002$ Å à $3,660 \pm 0,002$ Å. Ainsi le rapport c/a décroît de 1 à $0,945 \pm 0,004$. Au-delà de 20 minutes de recuit, les paramètres de maille (a et c) et le rapport de c/a deviennent constants. Ceci est une

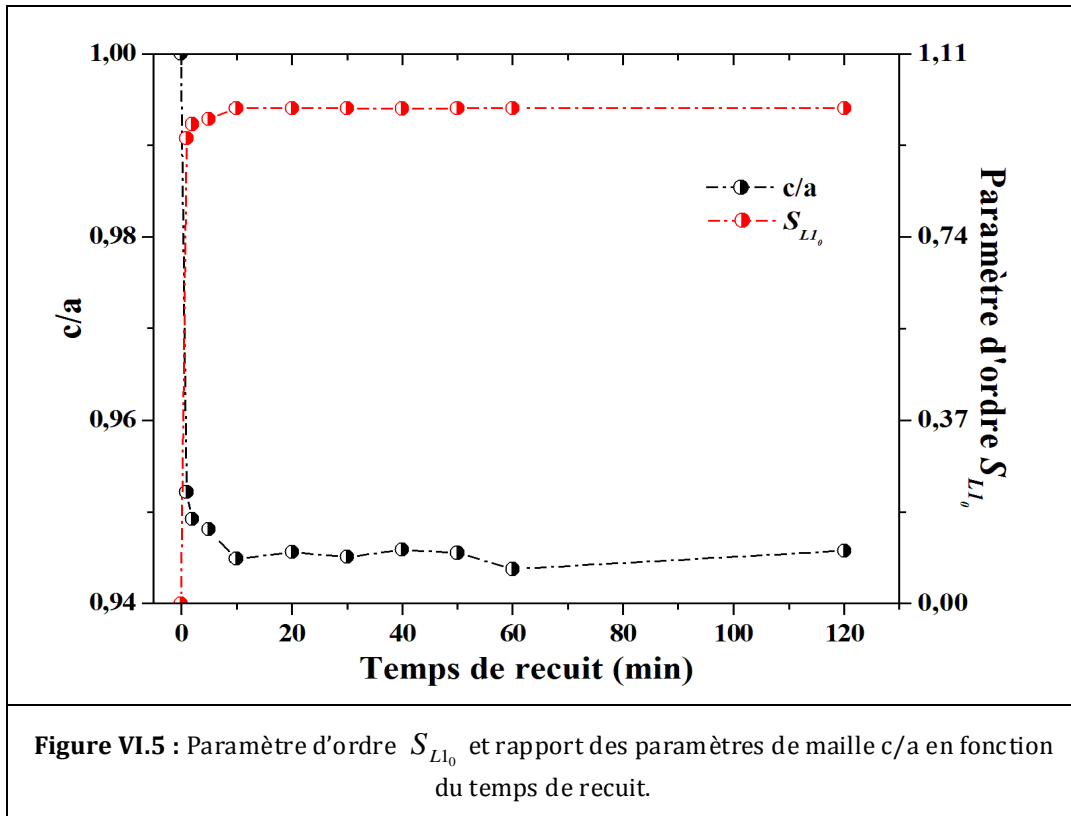
signature de la transformation totale de la phase FePd désordonnée de structure cubique faces centrées à la phase $L1_0$ FePd ordonnée de structure tétragonale. En effet, en comparant au massif $L1_0$ FePd de (c/a) de 0,966 correspondant aux paramètres de maille $a = 3,85 \text{ \AA}$ et $c = 3,72 \text{ \AA}$ [3]. La valeur de c/a obtenue est en accord avec celle estimée par Takata *et al.* [4].

VI.2.3 Paramètre d'ordre S_{L1_0} de la phase $L1_0$ FePd

Lors du traitement thermique, la mise en ordre dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$, caractérisant le passage de la phase FePd désordonnée en phase $L1_0$ FePd ordonnée, s'effectue de manière progressive avec la température de recuit à 550°C pour différents temps de recuit. Par conséquent, il convient d'évaluer le paramètre d'ordre après chaque temps de recuit. Dans le premier paragraphe, on donne les expressions de paramètre d'ordre établie dans la littérature [5,6], ensuite nous présenterons les résultats obtenus dans la deuxième partie de ce chapitre.

Le paramètre d'ordre à longue distance S (noté S_{L1_0} : paramètre d'ordre de la phase $L1_0$) peut être évalué par deux méthodes. Il est exprimé en fonctions des paramètres déterminés par la technique de diffraction des rayons X. La première méthode (Roberts 1954) établit le degré d'ordre à longue distance en fonction du rapport c/a (a et c les paramètres de maille) et s'écrit comme suit: $S^2 = \frac{(1 - (c/a))}{(1 - (c/a)_{s=1})}$ [5]. La deuxième méthode est une méthode directe et s'exprime par la comparaison des intensités intégrées des pics de surstructure (I_{sur}) par rapport à celles des pics fondamentaux (I_{fond}): $S^2 = \frac{(I_{sur}/I_{fond})_{calc}}{(I_{sur}/I_{fond})_{mesur}}$ [6]. Ces deux méthodes ont été utilisées par plusieurs auteurs. En revanche, Christodoulides *et al.* [6] ont utilisé les deux méthodes pour la mise en ordre dans l'alliage FePt. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont comparables. Dans notre étude nous avons évalué le degré d'ordre de la phase $L1_0$ par la première méthode.

La figure VI.5 présente l'évolution du rapport c/a et du paramètre d'ordre S_{L1_0} de la phase ordonnée $L1_0$ en fonction du temps de recuit. Les valeurs sont données dans le tableau VI.1. La figure VI.5 montre clairement l'opposition des allures des courbes entre le rapport c/a et le paramètre d'ordre S_{L1_0} . Pour tous les temps de recuit, les diffractogrammes de rayons X révèlent la présence de pic de surstructure (110) indiquant la présence de la phase $L1_0$ FePd. De cette observation, il est clair que la transformée de phase dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ est monophasique. Après une minute, nous remarquons l'augmentation rapide du paramètre d'ordre qui atteint une valeur de 0,94, au-delà il devient indépendant du temps de recuit.



VI.2.4 Détermination de la fraction transformée de la phase $L1_0$ FePd ordonnée

D'une manière générale, la fraction volumique d'une phase ordonnée est donnée par des intensités relatives des pics de surstructures et des pics fondamentaux. Et l'intensité I intégrée d'un pic de diffraction des rayons X est donnée par l'expression suivante [7] :

$$I = K L_p(\theta) A(\theta) T(\theta) F^2 \quad (VI.1)$$

Où, K est une constante arbitraire, L_p , A et T sont respectivement la polarisation Lorentz, le facteur d'absorption et la température, et F le facteur de structure. Ainsi, la fraction volumique V de la phase $L1_0$ ordonnée est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{1}{\eta^2} \frac{L(\theta_f) A(\theta_f) T(\theta_f) F_f^2 I_s}{L(\theta_s) A(\theta_s) T(\theta_s) F_s^2 I_f} \quad (VI.2)$$

Où, η est le paramètre d'ordre à longue distance (notre cas le paramètre d'ordre η est de la phase $L1_0$ FePd), qui est indépendant de la fraction volumique [7]. Les indices f et s correspondent aux pics fondamental et surstructure respectivement.

En d'autre terme l'expression (VI.2) peut s'écrire de la manière suivante :

$$V = \frac{1}{\eta^2} \left(\frac{I_f}{I_s} \right)_{calcul} \left(\frac{I_s}{I_f} \right)_{mesure} = \frac{1}{\eta^2} \left(\frac{I_s}{I_f} \right)_{mesure} \quad (VI.3)$$

Avant de calculer les fractions transformées de la phase $L1_0$ FePd ordonnée, on doit d'abord choisir les pics fondamentaux et de surstructure. Le choix de ces pics a été basé sur deux

propriétés : l'intensité des pics et le bon ajustement de leur profil. Les diffractogrammes des rayons X (voir figure VI.1) obtenus durant le recuit, révèlent l'apparition des pics les plus intenses (111) et (110) qui correspondent respectivement au pic fondamental et au pic de surstructure. C'est pourquoi, nous avons ici choisi de travailler avec les pics (111) et (110) afin de déterminer la fraction transformée en fonction du temps de recuit.

En effet, l'extraction des fractions transformées à chaque instant t , est possible à partir de l'ajustement des profils de pic fondamental (111) et du pic de surstructure (110). L'ajustement du profil du pic fondamental (111) a été analysé par la fonction de type Pseudo-Voigt ($PV(2\theta, H, \eta)$) qui présente un meilleur ajustement. Cette fonction est une combinaison linéaire des deux fonctions Lorentzienne ($L(2\theta, H)$) et Gaussienne ($G(2\theta, H)$) corrélées par un coefficient de proportionnalité η , et sont caractérisées par leur largeur H et leur position 2θ . Ce sont les fonctions les plus couramment utilisées en diffraction des rayons X pour décrire le profil des pics de Bragg, sont : $PV(2\theta, H, \eta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) G(2\theta, H_G)$

$$\text{Avec } L(2\theta, H_L) = \frac{2}{\pi H_L} \left(1 + \frac{4}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_0)^2 \right)^{-1} \quad G(2\theta, H_G) = \sqrt{\frac{4Ln2}{\pi H_G^2}} \exp\left(-\frac{4Ln2}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_0)\right)$$

Le profil des pics de surstructures (110) a été ajusté par une fonction Gaussienne. Ces pics présentent une bonne statistique par rapport au profil des pics (200) et donnent un meilleur ajustement.

L'ajustement des pics de diffractogrammes des rayons X a été réalisé à l'aide du logiciel de Fytk (versions 0.9.8) [8]. Les résultats d'analyse des profils des pics (111) et (110) permettent de déterminer, la position exacte, et la surface ainsi que la largeur à mi-hauteur. Pour tous les diffractogrammes, les résultats sont rapportés dans le tableau VI.1.

Les pics fondamentaux (111) résultent de la superposition des deux phases : la phase FePd désordonnée cubique à faces centrées (cfc) et la phase L1₀FePd ordonnée tétragonale. L'intégrale de la surface de ces pics est proportionnelle à la quantité totale des deux phases. Le pic de surstructure (110) est associé uniquement à la phase L1₀FePd ordonnée. L'intégrale de la surface du pic (110) est proportionnelle à la quantité de la phase L1₀FePd ordonnée.

La fraction transformée de la phase L1₀FePd en fonction du temps de recuit (notée par $f_v(t)$) est donnée par le rapport de la fraction volumique à l'instant t par l'expression suivante :

$$f_v(t) = V(t)/V(t=120) = \left(\frac{(I_s/I_f)_{mesure}}{(I_s/I_f)_{calcul}} \right)_t \bigg/ \left(\frac{(I_s/I_f)_{mesure}}{(I_s/I_f)_{calcul}} \right)_{t=120} \quad (\text{VI.4})$$

En remplaçant les indices f et s par les plans (111) et (110) respectivement dans l'expression (VI.4). Cette dernière peut s'écrire de la manière suivante :

$$f_V(t) = \frac{\left[\left(\frac{I_{(110)L1_0}}{I_{(111)cfc+L1_0}} \right)_{mesu} / \left(\frac{I_{(110)L1_0}}{I_{(111)cfc+L1_0}} \right)_{calc} \right]_t}{\left[\left(\frac{I_{(110)L1_0}}{I_{(111)L1_0}} \right)_{mesu} / \left(\frac{I_{(110)L1_0}}{I_{(111)L1_0}} \right)_{calc} \right]_{max}} \quad (VI.5)$$

Nous avons remarqué que la position des pics au cours du temps de recuit est faiblement décalée, alors les intensités relatives des pics calculées à l'instant t ($I_{(110)}/I_{(111)}$) sont égales aux intensités relatives des pics calculées maximales ($I_{(110)}/I_{(111)}$). D'où, l'expression simplifiée de la fraction transformée (VI.1) peut s'écrire de la manière suivante :

$$f_V(t) = \frac{\left[\left(\frac{I_{(110)L1_0}}{I_{(111)cfc+L1_0}} \right)_{mesu} \right]_t}{\left[\left(\frac{I_{(110)L1_0}}{I_{(111)L1_0}} \right)_{mesu} \right]_{max}} \quad (VI.6)$$

Les valeurs de la fraction transformées sont données par le tableau VI.1. L'évolution de la fraction transformée en fonction du temps de recuit est présentée sur la figure V.6. Il apparaît clairement que la fraction transformée $f_V(t)$ atteint la valeur de 80% au bout de 10 min de recuit et devient ensuite rapidement constante lorsqu'on augmente le temps de recuit. Cela signifie que la formation de la phase $L1_0$ FePd atteint rapidement la saturation. A partir de ces résultats, on peut conclure qu'à la fin du traitement thermique, la phase FePd désordonnée cubique à faces centrées a été totalement transformée en phase $L1_0$ FePd ordonnée.

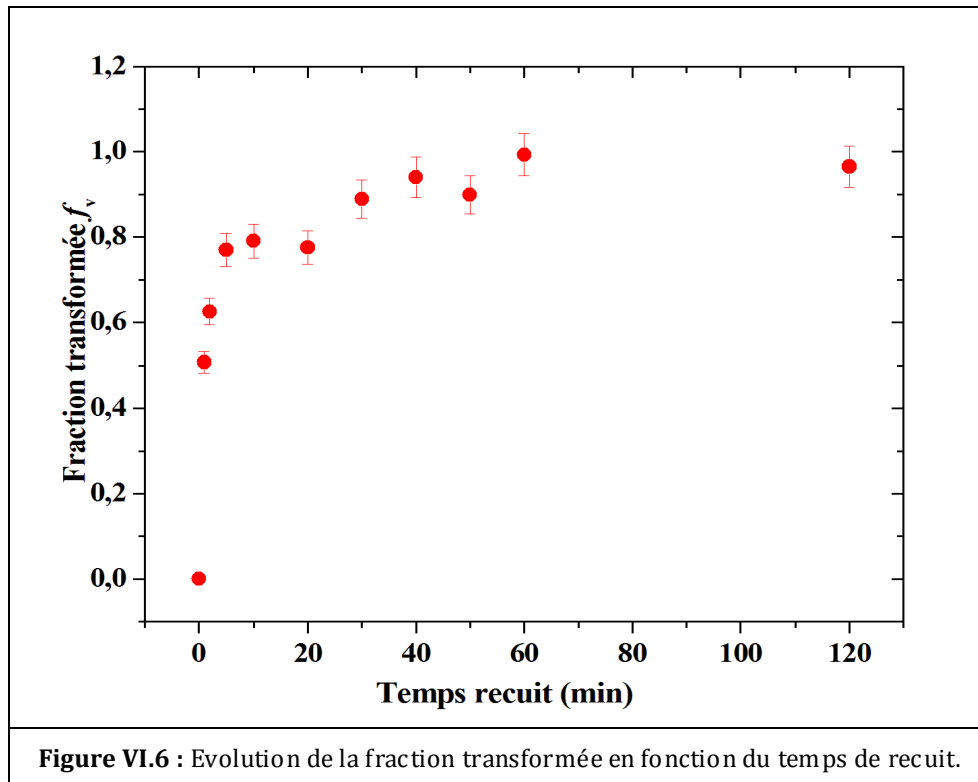


Tableau VI. 1 : Paramètres structuraux en fonction du temps de recuit, le rapport c/a où a et c sont les paramètres de maille de la phase $L1_0$, S_{L1_0} paramètre d'ordre de la phase $L1_0$, f_v la fraction transformée de la phase $L1_0$ donnée par la diffraction des rayons X, et FWHM la largeur à mi-hauteur des pics (111) fondamental et (110) surstructure.

temps(min)	c/a	S_{L1_0}	f_v	FWHM(°)(111)	FWHM(°)(110)
0	1	0		1,154	
1	0,952	0,939	0,507	0,858	1,304
2	0,949	0,967	0,625	0,802	1,116
5	0,948	0,978	0,770	0,764	1,070
10	0,945	1	0,791	0,729	0,992
20	0,946	1	0,776	0,685	0,860
30	0,945	1	0,889	0,682	0,818
40	0,946	0,999	0,940	0,665	0,848
50	0,945	1	0,899	0,650	0,770
60	0,944	1	0,993	0,648	0,770
120	0,946	0,999	0,965	0,612	0,690

Inc

ertitude sur le rapport (c/a) est de 0.002, sur S_{L1_0} est de 0.002 et sur FWHM est de 0.001° ainsi que l'erreur relative de f_v est de 5%.

VI.2.5 Cinétique de croissance de la taille des grains

De même on peut suivre la transformation de la phase FePd désordonnée en phase $L1_0$ FePd dans les films minces $Fe_{56}Pd_{44}$ polycristallin par l'évolution de la taille des grains en fonction du temps de recuit. En effet, un film polycristallin de texture isotrope est constitué d'un ensemble de grains ayant une orientation cristallographique complètement aléatoire par rapport à la normale de la surface du film. Une orientation préférentielle des cristallites selon une direction donnée se traduit par une intensité plus élevée des pics de diffraction correspondants.

Dans notre cas, nous avons pris en considération les deux raies (110) et (111) et nous avons évalué la taille moyenne des grains à partir de l'élargissement à mi-hauteur des raies de diffraction en utilisant la formule de Scherrer. La taille des grains en fonction du temps de recuit est représentée sur la figure VI. 7(a).

On constate que le grossissement des grains varie lentement en fonction du temps. En effet, la cinétique isotherme de la croissance des grains dans un matériau monophasique polycristallin peut être décrite par la loi de la croissance normale des grains. L'expression de cette loi a été établie par Burke et Turnbull en 1952 [9] pour les matériaux polycristallins qui ont supposé que l'énergie de surface des joints de grains générée par la force motrice de migration (réduction de l'aire(surface) du joint de grain), donc l'énergie des joints, peut être réduite par la diminution de l'aire des joints, ce qui mène à la migration des joints vers leur centre de courbure.

En utilisant cette hypothèse, ils ont montré que la vitesse de croissance normale de grain suit une loi parabolique. Dans le cas d'un métal pur, la vitesse de migration est donnée par l'expression suivante: $v = \mu P$ où μ est la mobilité et P est la pression motrice, qui est

inversement proportionnelle aux rayons de courbures (r_1 et r_2) principaux de la surface des joints de grains et l'expression de P s'écrit comme suit : $P = \gamma(1/r_1 + 1/r_2)$ où, γ est l'énergie du joint.

Enfin, pour établir l'expression de croissance normale des grains, ils ont utilisé les hypothèses suivantes: (1) γ est indépendante du temps et de la taille des grains, ce qui veut dire que l'énergie est la même pour tous les joints. (2) le rayon de courbure r est proportionnel au rayon du grain R ($r = C_1 R$, où C_1 est une constante). (3) dR/dt est proportionnel à la pression P (ce qui veut dire que μ ne dépend pas de R et que dR/dt est proportionnel à la vitesse v). L'expression de croissance normale des grains [1] est donnée par la forme suivante : $R^n = Kt$, où R : est la taille du grain à l'instant t , n : est l'exposant de croissance et K est une constante.

Ce modèle empirique de croissance normale des grains a été aussi généré pour les films minces par la forme suivante [10] :

$$D^n - D_0^n = ct \quad (\text{VI.7})$$

Où D est la taille des grains à l'instant t (temps de recuit), D_0 est la taille des grains avant le recuit, n : est l'exposant de croissance et c : est le taux de croissance qui s'exprime de la façon suivante : $c = c_0 \exp(-E_a/k_B T)$, où E_a est l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température.

Pour déterminer les paramètres c et n de l'alliage Fe₅₆Pd₄₄, on linéarise l'expression (VI.7), qui peut s'écrire sous la forme $\ln D = (1/n) \ln(c) + \ln(t)$, où la taille de grains moyenne D_0 a été prise égale à zéro (à l'instant $t = 1$ minute) [11]. Ensuite on ajuste linéairement les points expérimentaux (voir figure VI.7(b)). Les paramètres déduits d'ajustement sont les suivants : $c = 1,38 \cdot 10^9 \text{ nm}^{9,06}/\text{min}$ et $n = 9,06$.

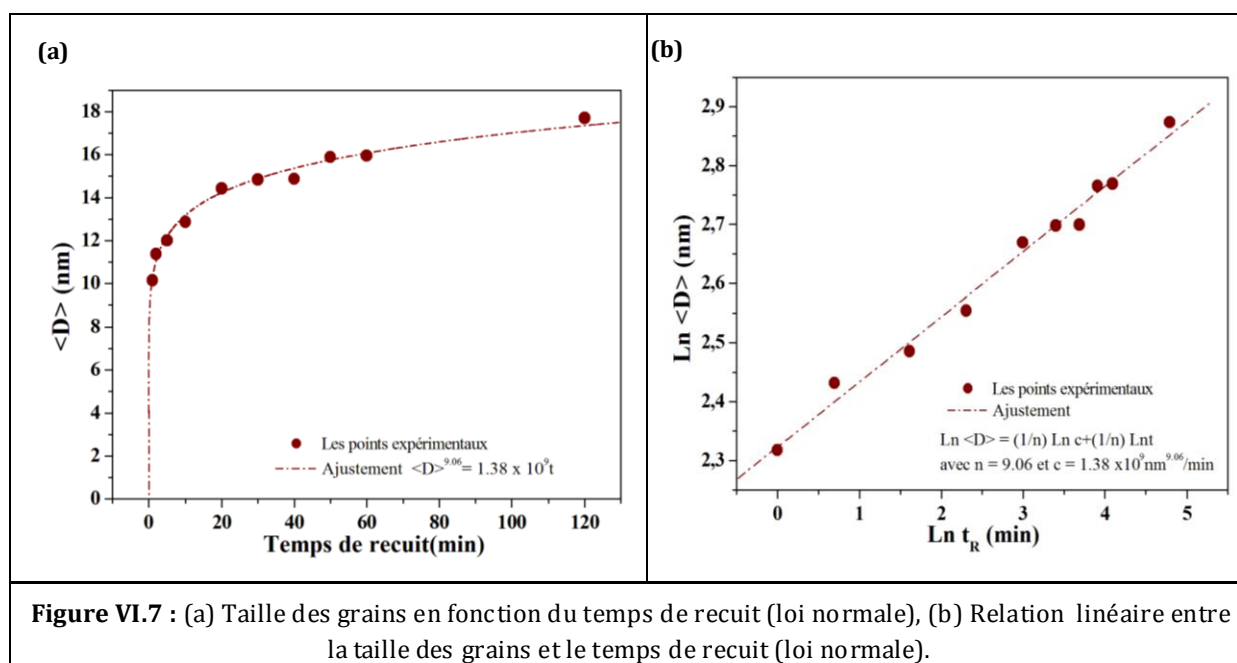
A partir de cette étude, nous remarquerons tout d'abord que la valeur de l'exposant de croissance n obtenue est grande, ce qui indique que le grossissement des grains est lent. A notre connaissance, aucune étude concernant la croissance de la taille des grains n'a été effectuée sur les films minces FePd. Par contre, dans la littérature, plusieurs d'études ont porté sur la transformation de la phase désordonnée vers la phase ordonnée dans les films minces FePt et en tenant compte de la croissance de la taille des grains.

Cela nous permettra de comparer nos résultats à ceux de la littérature, puisque les propriétés des films minces FePt et FePd sont similaires, et sont de même structure cristalline. D'abord, Zotov *et al.* [11] ont effectué une étude similaire sur les films minces FePt où la température de recuit est de 400°C en fonction du temps de recuit. Ils ont trouvé que l'exposant de la croissance des grains vaut $n = 10,80$. Cette valeur est très comparable à celle que nous avons obtenue et indique que le grossissement des grains est lent. De même, une autre étude similaire a été effectuée sur les films minces FePt par Zotov *et al.* [12] sur la croissance de la

taille des grains à l'aide d'un traitement thermique sur un intervalle de température entre 350°C et 700°C pour un temps de recuit fixe. Ils ont trouvé un exposant de croissance des grains faible ($n = 3$) ce qui correspond à un grossissement de grains rapide. Ristau *et al.* [13] ont combiné les deux procédures de croissance de la taille des grains par la cinétique (recuit isotherme) et par le traitement thermique (sur un intervalle de température entre 350°C et 700°C où le temps de recuit est fixe). Ristau *et al.* [13] ont remarqué qu'au-dessous d'une certaine température environ 350°C, la croissance des grains n'a pas eu lieu, mais à partir de 400°C et plus, le grossissement des grains est observé avec un taux de croissance rapide, donc le taux de croissance augmente avec la température de recuit. Ainsi que, pour un recuit isotherme à 700°C, ils ont distingué deux types de croissance : aux premiers temps de recuit la croissance des grains est une cinétique rapide et quand on augmente le temps de recuit la cinétique devient plus lente. Zotov *et al.* [12] ont utilisé les données obtenues par Ristau *et al.* [13] pour un traitement isotherme à 700°C, et ont pu déterminer l'exposant de la croissance des grains qui vaut 3,50. De cette comparaison, nous nous sommes posés deux questions qui sont les suivantes :

-Est ce que l'exposant de croissance de la taille des grains dépend réellement de la température ou bien du matériau ?

Pour reprendre à cette question, nous avons synthétisé les travaux de différents chercheurs dans le tableau VI.2 qui présente les valeurs de l'exposant de croissance de la taille des grains qui ont été obtenues pour différents matériaux et par les deux procédures de traitement thermique.



Sur ce tableau, on peut faire les constatations suivantes :

- (i) Dans le cas d'un traitement isotherme lorsque la température augmente l'exposant de croissance de la taille des grains diminue.

- (ii) Dans le cas d'un traitement avec différentes température l'exposant de croissance des grains augmente avec la diminution de la température.
- (iii) Dans le cas où les matériaux sont différents, lorsque la température augmente l'exposant de croissance de la taille des grains diminue.

De ces différentes remarques, on peut dire que l'exposant de croissance de la taille des grains dépend de la température mais ne dépend pas de la matière et ceci est d'autant plus vrai que les films minces FePt et FePd sont caractérisés par des propriétés similaires.

Tableau VI.2 :

Matériau	Traitement avec différentes température	Traitement isotherme	
FePt	$300^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\hspace{2cm}} 700^{\circ}\text{C}$ $n = 3$ [4]	$400^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\hspace{2cm}}$ $n = 10,80$ [3]	$700^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\hspace{2cm}}$ $n = 3,50$ [5]
FePd		$550^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\hspace{2cm}}$ $n = 9,06$	

-A quoi est lié le grossissement lent des grains ?

D'une manière générale, dans la plupart des alliages désordonnés formés par des grains et des joints de grains, lorsqu'ils subissent un traitement thermique, la microstructure change. Cette microstructure est associée à une transformation combinée de mise en ordre dans l'alliage et de la recristallisation des grains qui se développent durant la nucléation et la croissance.

L'évolution de la taille des grains en fonction du temps (figure VI.7(a)) peut être partagée en deux parties correspondantes probablement à des microstructures différentes.

La première partie de l'évolution, limitée entre 1 et 20 minutes, présente une faible variation de la taille des grains entre 10 à 14 nm. Elle est suivie par une très faible variation de la taille des grains, en effet la taille des grains dans cette deuxième partie est pratiquement constante et vaut 15 à 17 nm. Donc, nous constatons qu'il y a probablement des effets qui interviennent durant la transformation et qui empêchent la croissance de la taille des grains.

L'effet principal à prendre en considération est bien lié à l'existante d'une grande densité de défauts, en particulier les joints de grains, dans les films minces FePd non recuits. Durant le traitement thermique, entre 1 et 20 minutes, cette grande densité de joints de grains crée une force motrice importante qui contribue en même temps à la nucléation (germination des grains aux niveaux de joints de grains) et à la mise en ordre. Ce phénomène conduit à la transition de la structure cubique à faces centrées vers la structure tétragonale $L1_0$ FePd. Effectivement, dans cet intervalle de temps, la densité des joints de grains diminue, étant donné qu'à 20 minutes, l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ atteint une fraction volumique de la phase transformée en moyenne de 75 % et un paramètre d'ordre moyen S_{moy} (paramètre d'ordre moyen de l'alliage) de 0,75 (voir tableau VI.2). A partir de cet instant, des défauts (les parois d'antiphase) vont être créés dans l'alliage ordonné. Donc on peut conclure que, le processus de croissance des grains est affecté par la

densité de défauts présents dans l'alliage. A partir de 20 minutes de recuit la densité de joints d'antiphase augmente en fonction du temps de recuit.

Par ailleurs, l'allure de la courbe de la figure VI.7(a) nous indique que le grossissement des grains en fonction du temps est un processus continu (voir figure VI.7(a)). Le même type d'allure a été obtenu pour les films minces FePt [11,14]. Par conséquent, la continuité de grossissement des grains indique que la transformation de phase est monophasique, ceci est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. Par ailleurs, d'autres chercheurs ont montré les différents mécanismes qui peuvent être à l'origine de l'arrêt du grossissement de la taille des grains dans les films minces. Le premier mécanisme consiste en la présence d'une deuxième phase qui induit le piégeage du mouvement des joints de grains [15]. Le deuxième mécanisme consiste en l'apparition par gravage des joints de grains à la surface du film mince [16]. Le troisième mécanisme consiste en la présence de corrélation entre les grains voisins qui permet d'accélérer la stagnation de la croissance des grains [17].

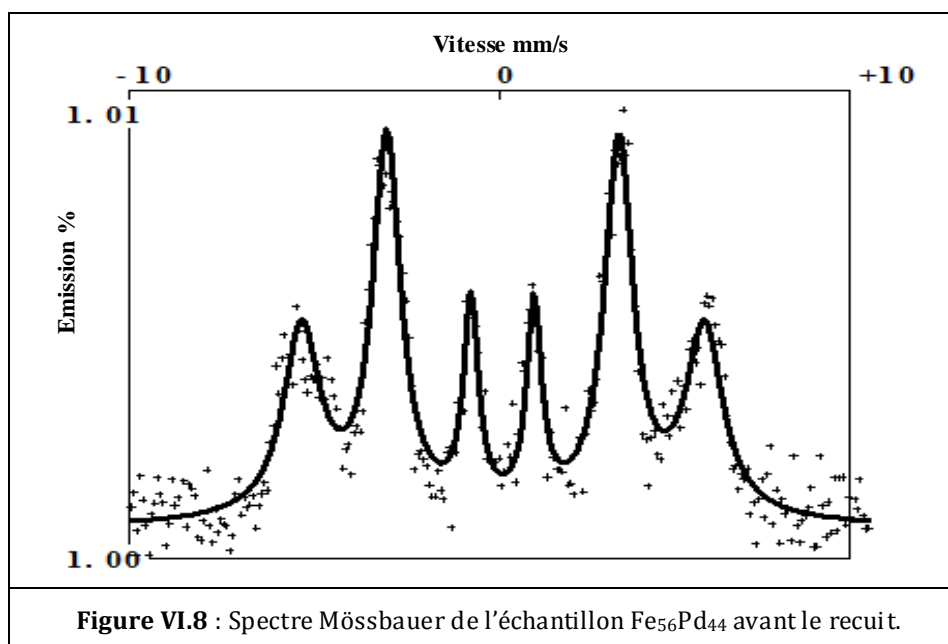
VI.3 Propriétés magnétiques

VI.3.1 Spectrométrie Mössbauer

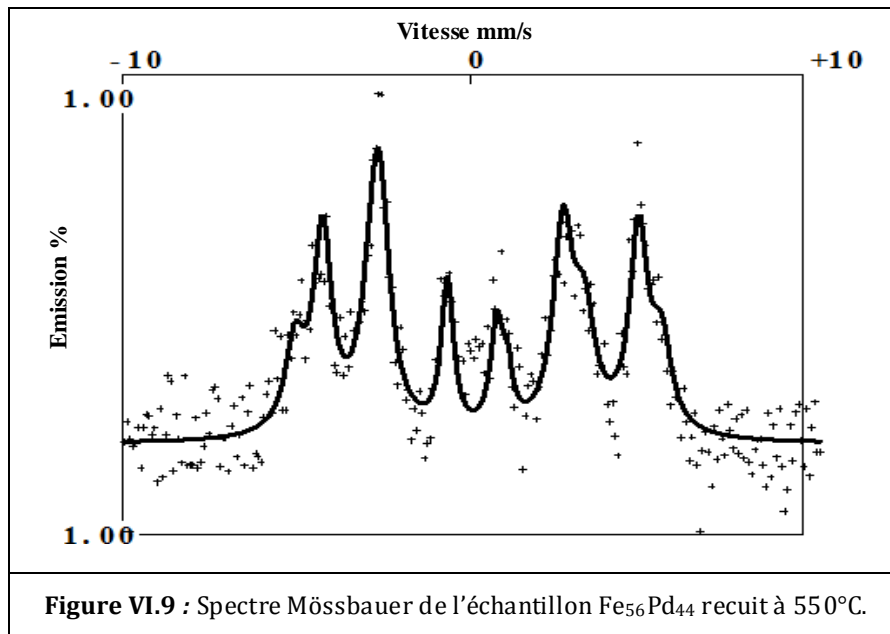
Les spectres Mössbauer mesurés à 300 K pour l'échantillon $Fe_{56}Pd_{44}$ avant et après le recuit à 550°C durant une heure sont présentés respectivement sur les figures VI.8 et VI.9. Ces spectres sont caractéristiques d'un matériau ferromagnétique.

La figure VI.8 présente le spectre Mössbauer de l'échantillon $Fe_{56}Pd_{44}$ avant le recuit. Les croix correspondent aux données expérimentales et le trait continu correspond au spectre théorique obtenu après l'ajustement. L'ajustement des spectres Mössbauer a été effectué en utilisant les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

En effet, le spectre de l'échantillon non recuit a été ajusté avec une composante associée à la phase FePd cubique à faces centrées (cfc) désordonnée (phase magnétique douce). Grâce à cet ajustement nous avons pu extraire les paramètres hyperfins de la phase désordonnée $Fe_{56}Pd_{44}$ de champ hyperfin moyen est égale à 326,5 kOe. Le spectre à 300K de l'échantillon non recuit ressemble à celui publié par Géhanno [18] qui est caractérisé par une large distribution en champ hyperfin dont la valeur de champ hyperfin moyen est de 343 kOe. Cette valeur est plus élevée que celle que nous avons obtenue mais proche de la valeur 320 kOe obtenue dans l'alliage massif FePd désordonné [18]. De même, l'intensité relative des raies du spectre permet de calculer l'angle $\langle\theta\rangle$ moyen entre la normale et le plan de l'échantillon. En effet, l'angle d'orientation moyen obtenu vaut 75° indiquant que l'axe de facile d'aimantation est dans le plan de l'échantillon. Par conséquent l'échantillon est caractérisé par une anisotropie de forme.



La figure VI.9 présente le spectre Mössbauer à 300 K de l'échantillon $Fe_{56}Pd_{44}$ recuit à $550^{\circ}C$ pendant une heure. Nous avons pensé que ce traitement thermique conduit à la transformation totale de la phase $A1$ vers la phase $L1_0$ et que le temps de recuit est suffisamment grand pour faire apparaître les parois d'antiphases. C'est pourquoi, pour l'ajustement de spectre, nous avons supposé qu'il y a deux contributions, une est associée à la phase $L1_0$ FePd ordonnée tétragonal et l'autre est attribué aux parois d'antiphases de la structure ordonnée. L'ajustement du spectre montre que la phase ordonnée $L1_0$ FePd présente une proportion de 66,21 % caractérisée par un champ hyperfin de 273,52 kOe, un écart quadrupolaire de 0,253 mm/s et un déplacement isomérique de 0,206 mm/s. Ces valeurs sont comparables à ceux obtenues par Géhanno [18] pour la structure ordonnée $Fe_{50}Pd_{50}$ qui présente en particulier un champ hyperfin de 276 kOe. La deuxième contribution, également obtenue par Géhanno [18], présente une proportion de 33,79 % du spectre est caractérisée par un champ hyperfin de 317 kOe, un écart quadrupolaire nul et un déplacement isomérique de 0,263 mm/s. En plus, l'angle d'orientation moyen (entre le rayon incident γ et l'aimantation) obtenu vaut 90° indiquant que l'axe de facile d'aimantation des parois d'antiphase est dans le plan de l'échantillon.



Les paramètres hyperfins de l'alliage Fe₅₆Pd₄₄ avant et après le recuit sont présentés dans le tableau VI.3.

Tableau VI.3: Tableau récapitulatif des paramètres hyperfins des contributions

$\langle H_{hp} \rangle$ champ hyperfin moyen, $\langle SQ \rangle$ séparation quadrupolaire, $\langle DI \rangle$ déplacement isomérique est donné par rapport au fer, $\langle \theta \rangle$ l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et f_a fraction atomique.

Fe ₅₆ Pd ₄₄	f_a	$\langle H_{hp} \rangle$ (kOe)	$\langle \theta \rangle$ (°)	$\langle SQ \rangle$ (mm/s)	$\langle DI \rangle$ (mm/s)	Contribution
non-recuit	100	326,5	75	0,00	0,168	Phase cubique à faces centrées FePd désordonnée
recuit à 550°C	66,20	273,5	72	0,253	0,206	Phase tétragonal à faces centrées t L1 ₀ FePd ordonnée
	33,80	317,0	90	0,000	0,2630	Parois d'antiphase

L'incertitude sur les valeurs de champ hyperfin est de (3kOe), sur les valeurs de séparation quadrupolaire est de (0.01 mm/s) et sur les valeurs de déplacement isomérique (0.005 mm/s).

VI.3.2 Magnétomètre SQUID

VI.3.2.1 Cycles d'hystérésis

La figure VI.10 représente les courbes de l'aimantation normalisée de l'alliage Fe₅₄Pd₄₆ durant le temps de recuit en fonction du champ magnétique appliqué parallèle au plan de la couche mince.

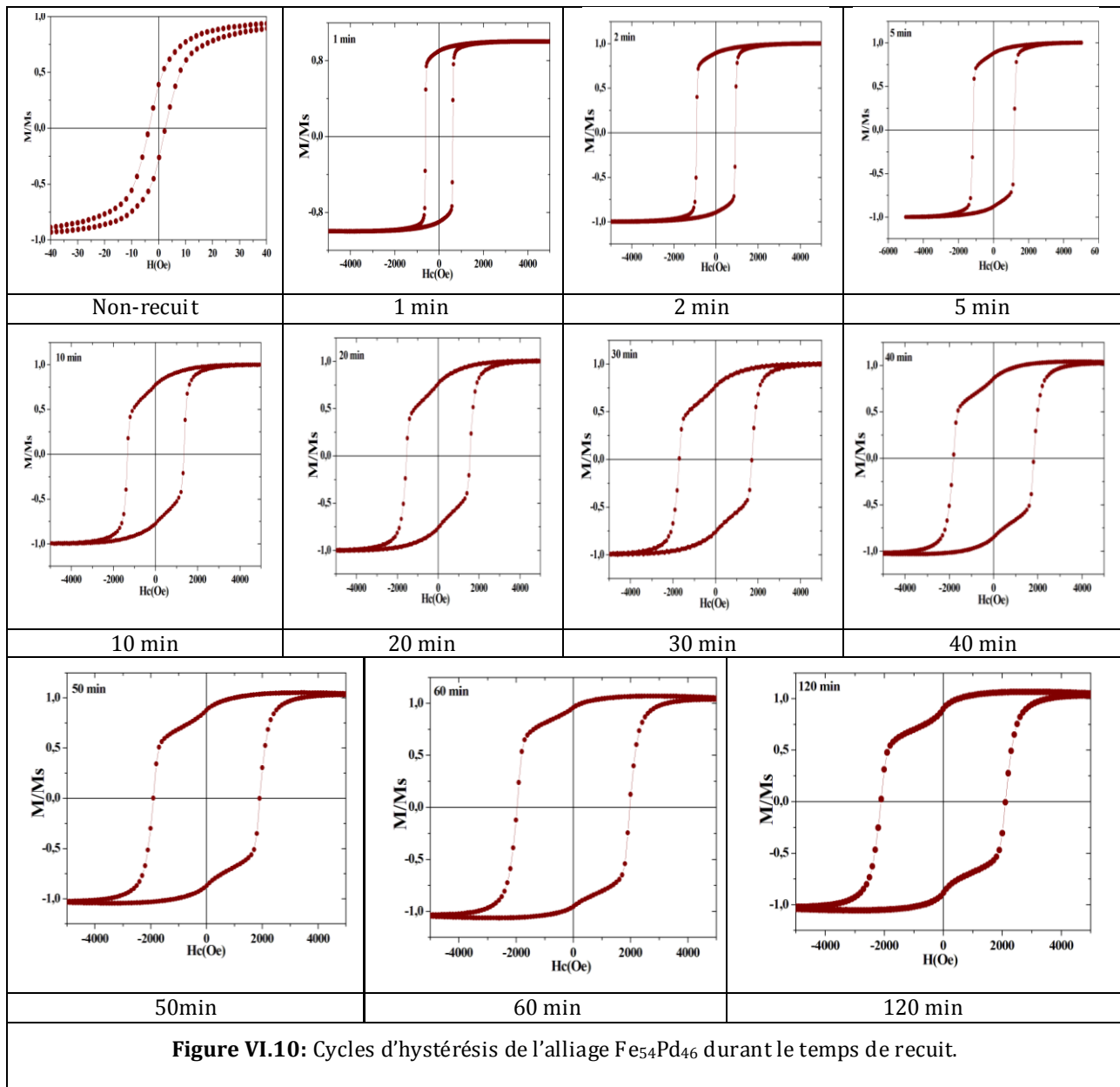
Ces courbes ont été effectuées au moyen d'un magnétomètre SQUID à 300 K pour différentes temps de recuit. La courbe de l'aimantation normalisée de l'échantillon Fe₅₆Pd₄₄ avant recuit (voir figure VI.10) est caractérisée par une faible coercitivité (H_c) de 5 Oe et une rémanence (M_r/M_s) de l'ordre de 0,38, indiquant le comportement d'un matériau **ferromagnétique doux**. Ceci est cohérent avec les résultats de diffraction des rayons X et avec la spectrométrie Mössbauer qui montrent que l'alliage Fe₅₆Pd₄₄ est monophasique formé par la phase

désordonnée FePd cubique à faces centrées avec une anisotropie de forme qui indique une aimantation parallèle au plan de l'échantillon.

Après avoir étudié l'influence de temps de recuit sur les propriétés microstructurales, on s'intéresse maintenant à l'effet du temps de recuit sur les propriétés magnétiques. Pour les premiers temps de recuit la forme des cycles d'hystérésis sont caractéristiques d'un matériau **ferromagnétique dur/doux**. Lorsque le temps de recuit augmente la forme des cycles d'hystérésis devient de plus en plus rectangulaire indiquant un comportement **ferromagnétique dur** dû à la présence d'une anisotropie magnétocristalline élevée.

D'une manière générale, les propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques sont liées d'une part aux propriétés magnétiques du cristal parfait (l'aimantation à saturation, la constante d'anisotropie...etc.), et d'autre part aux interactions entre la configuration magnétique et les défauts structuraux. Ces interactions sont gouvernées par deux propriétés magnétiques importantes : la coercivité (**H_c**) et la rémanence (**M_r/M_s**). Dans ce qui suit, nous allons utiliser ces deux propriétés pour interpréter les cycles hystérésis mesurés.

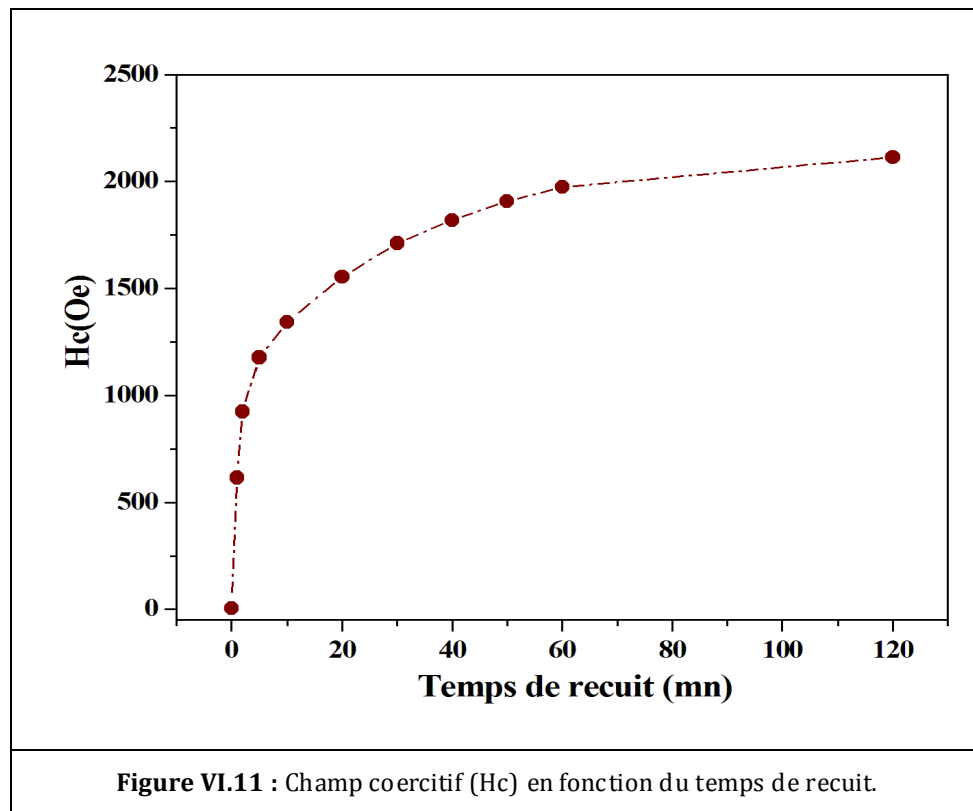
Les cycles hystérésis de l'échantillon $Fe_{56}Pd_{44}$ recuit à $300^\circ C$ à différents temps de mesure (1min, 2 min, 5 min et 10 min) sont présentés par la figure VI.10. Les cycles deviennent plus larges, ayant une forme rectangulaire. Cette dernière est une caractéristique d'un matériau ferromagnétique dur/doux. Ils sont accompagnés par une croissance de la coercivité (voir fig. VI.11). Par ailleurs, la rémanence augmente dans les premiers temps de mesure (entre 0 et 2 min) puis diminue entre les intervalles de temps 2 et 10 minutes (voir figure VI.12). Ces modifications sont liées principalement à l'augmentation de **la fraction volumique de la phase $L1_0$ FePd** ainsi que la diminution de la fraction volumique de la phase FePd désordonnée dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$. Ceci a été prouvé par la diffraction des rayons X et les mesures SQUID. En effet, au-bout de 10 minutes la fraction volumique moyenne a atteint 0,71 (voir tableau VI.2). La forme des cycles hystérésis entre 1 min et 5 min montrent l'existence **d'un couplage d'échange magnétique** entre la phase $L1_0$ FePd ordonnée (dure) et la phase FePd désordonnée (douce).



Entre 20 min et 30 min de temps de recuit, les cycles sont devenus de plus en plus larges où le champ coercitif augmente avec le temps (figure VI.11). Ceci est dû à l'augmentation de la **fraction volumique de la phase $L1_0$** dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$. Par contre, entre 20 min et 30 min, la rémanence reste inchangé (tableau VI.2), ce qui permet de justifier la non-existence de **couplage d'échange magnétique** entre la phase $L1_0$ FePd ordonnée et la phase FePd désordonnée, vu que la fraction volumique moyenne de la phase $L1_0$ obtenue au bout de 30 min est de 0,85. Donc, on peut admettre que la phase désordonnée FePd est pratiquement transformée en phase **$L1_0$ FePd** ordonnée.

Remarque : après 30 minutes de recuit, la phase FePd désordonnée a été pratiquement transformée en phase $L1_0$ FePd ordonnée. Par contre, on remarque que le champ coercitif ne sature pas. De ce fait, nous avons effectué d'autres mesures.

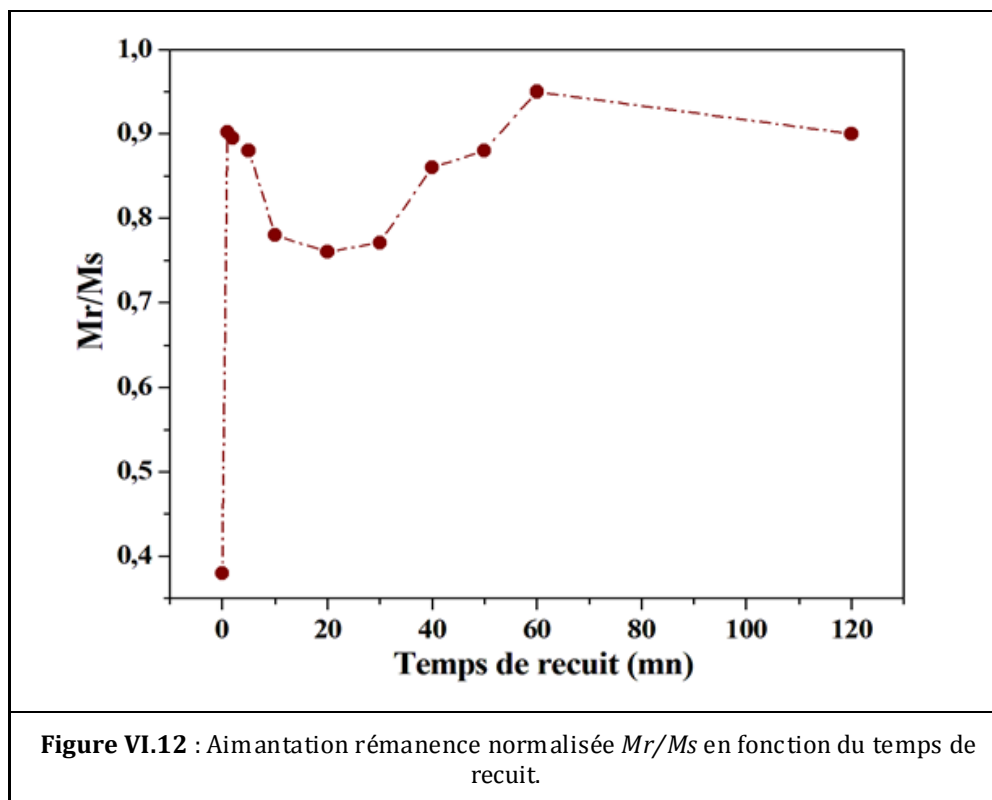
Entre 40 min et 120 min, Il est clair que les cycles deviennent plus en plus larges indiquant à la fois la croissance de champ coercitif (figure VI.11) et la rémanence (figure VI.12). Cette augmentation du champ coercitif et de l'aimantation rémanente est probablement due à la présence de défauts structuraux. En effet, ces défauts structuraux possèdent un effet important sur les propriétés magnétiques, en particulier sur la coercivité. Plusieurs chercheurs ont montré que l'augmentation de la coercivité est due aux piégeages des parois domaines magnétiques par ces défauts structuraux [19]. A partir de 30 min, les défauts structuraux sont des parois d'antiphase. La présence de ces parois a été prouvée par la spectrométrie Mössbauer. La paroi d'antiphase est une structure désordonnée qui se développe entre deux structures ordonnées $L1_0$ FePd caractérisée par une aimantation parallèle au plan de la couche. Ces parois d'antiphase commencent à apparaître au-delà de 30 minutes du temps de recuit et conduisent à l'apparition d'un cran au niveau des cycles hystérésis et sous forme d'une courbure autour de la rémanence (la paroi d'antiphase est caractérisée par une aimantation parallèle au plan de la couche). Cette courbure devient accentuer lorsque le temps de recuit augmente (voir figure VI.10), en raison de l'augmentation de la densité des parois d'antiphase dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$. Cette dernière est justifiée par la croissance de la rémanence.



VI.3.2.2 Rémanence

La figure VI.12 présente l'aimantation rémanente normalisée par l'aimantation à saturation en fonction du temps de recuit, et les valeurs de Mr/Ms sont données dans le tableau VI.4. L'allure de la courbe Mr/Ms de la figure VI.16 dans l'intervalle de temps [0min, 30] est

comparable à celle obtenue par Lewis et al. [20] dans le système CoPt en film mince. Entre 0 et 20 minutes de temps de recuit, nous observons une première zone d'augmentation de la rémanence en fonction du temps de recuit avec une maximale Mr/Ms obtenue pour une minute de recuit. Ce maximum est attribué au couplage d'échange total entre la phase dure $L1_0$ FePd ordonnée et la phase douce FePd désordonnée. En effet, à une minute de recuit les fractions volumiques de la phase dure et de la phase douces sont respectivement 29 % et 71 %. En accord avec la littérature [20], le couplage d'échange est total pour les fractions 30% de la phase dure et 70 % de la phase douce. La valeur de Mr/Ms correspond à ce maximum est de 0,90, qui est supérieure à 0,50 la limite de couplage d'échange [21,22]. Entre 1 minute et 20 minutes de recuit, on s'écarte de ces pourcentages de 30% de la phase dure et 70% de la phase douce. Par conséquent, l'aimantation rémanente normalisée chute car le couplage d'échange n'est plus optimal. En effet, le maximum est suivi par une deuxième région : Mr/Ms décroît avec l'augmentation du temps de recuit (figure VI. 12). Cette décroissance résulte d'un faible couplage entre les deux phases, la phase douce FePd désordonnée et la phase dure $L1_0$ FePd. Ceci est dû à l'augmentation de la fraction volumique de la phase $L1_0$ FePd ordonnée et la diminution de la fraction volumique de la phase FePd désordonnée, puisque le champ coercitif continu toujours à augmenter (voir fig. VI.11). Cette décroissance est suivie par un minimum à l'instant 30 minutes. Ce minimum est caractérisé par une rémanence de 0,76 et par une fraction volumique de 75 % de la phase $L1_0$ FePd ordonnée, et un champ coercitif de 1552 Oe. A cet instant, la phase FePd désordonnée est pratiquement transformée dans la phase $L1_0$ FePd ordonnée.



Au-delà de 20 minutes, il y a une troisième zone d'augmentation de la rémanence Mr/Ms , cette zone correspond à la transformation totale de la phase désordonnée en phase $L1_0$ FePd ordonnée (voir fig. VI.12). D'autre part le champ coercitif continu toujours à augmenter. A 20 minutes, la transformation est totale indiquant la présence d'une phase pure $L1_0$ FePd. Au-delà de 20 min, et en accord avec la littérature [19] les parois d'antiphase commence à se créer entre les grains de $L1_0$ FePd. Ceci conduit à une nouvelle structure : tétragonale $L1_0$ FePd/paroi antiphase/tétragonale $L1_0$ FePd. La densité des parois d'antiphases de structure désordonnée augmentent avec le temps de recuits. Ces parois d'antiphase contribuent à la croissance de la coercivité. De même, l'augmentation des parois d'antiphase conduisent à la diminution de l'aimantation à saturation [23] et par conséquent à l'augmentation de la rémanence.

VI. 4 Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques

Les études précédentes ont montré que la coercivité des alliages FePd est sensible à plusieurs paramètres microstructuraux : (i) la taille des grains, (ii) la densité des défauts structurels [24,19] et (iii) la texture cristallographique [25]. Ces paramètres microstructuraux changent généralement avec la température de traitement thermique et le temps de recuit. C'est pourquoi, le champ coercitif va être sensible à ces changements de paramètre structuraux. Il est aussi sensible à la fraction de la phase $L1_0$ magnétique dure. Ceci a été prouvé par plusieurs travaux de la littérature, qui ont été portés sur la cinétique de la transformation de phase désordonnée en phase ordonnée dans les films minces FePt et CoPt [26-28]. Les auteurs ont trouvé expérimentalement que la fraction de la phase ordonnée varie linéairement avec le champ coercitif sans justifier cette dépendance linéaire.

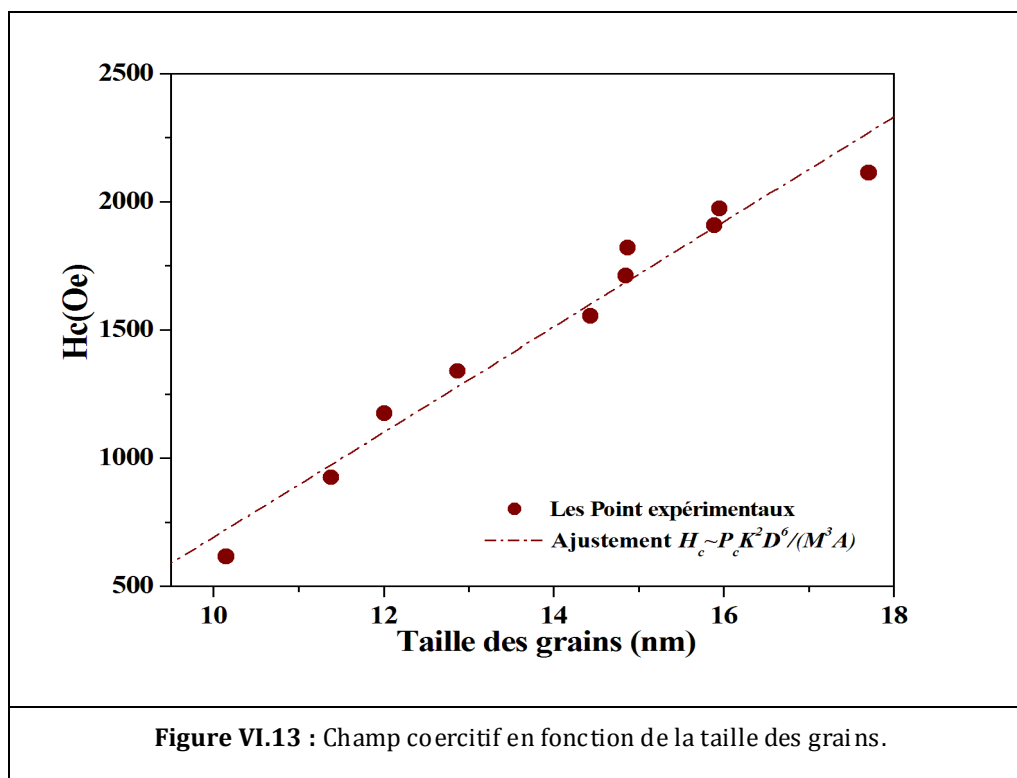
D'une manière générale, la coercivité n'est pas affectée directement par la fraction de la phase ordonnée mais par l'effet de la microstructure et plus précisément par les défauts présents dans le matériau, comme les joints de grains et les joints de phase qui peuvent former des sites de piégeages et qui empêchent le mouvement des parois de domaines magnétique et par conséquent conduisent à l'augmentation du champ coercitif [29]. Il y a aussi d'autres types de défauts qui conduisent à l'augmentation du champ coercitif, comme les joints d'antiphase et les macles qui empêchent le mouvement des parois de domaines par la formation des sites de piégeage. Ces défauts se forment après la formation de la phase ordonnée $L1_0$ [11, 27].

Par conséquent, à partir de cette synthèse et nos résultats obtenus précédemment, nous pouvons associer l'augmentation du champ coercitif en fonction du temps de recuit à l'effet des défauts.

VI.4.1 Coercivité en fonction de la taille des grains

De même, la taille des grains est également affectée par le traitement thermique. On remarque que, la variation de la taille des grains en fonction du temps de recuit (voir fig. VI.7)

est similaire à celle de champ coercitif (voir fig. VI.11). En effet, la dépendance du champ coercitif en fonction de la taille des grains a été établie par plusieurs modèles théoriques, la dépendance est illustrée sur la figure VI.13. On observe que le champ coercitif augmente de manière continue avec la taille des grains. Cette évolution est en très bon accord avec le modèle de l'anisotropie aléatoire ($H_c \propto D^6$) [30] où la taille des grains est inférieure à la largeur d'échange et les domaines magnétiques sont des mono domaines.



En conclusion, nos films minces $Fe_{56}Pd_{44}$ avant recuit et après recuit en fonction du temps de recuit sont constitués de mono domaines magnétiques.

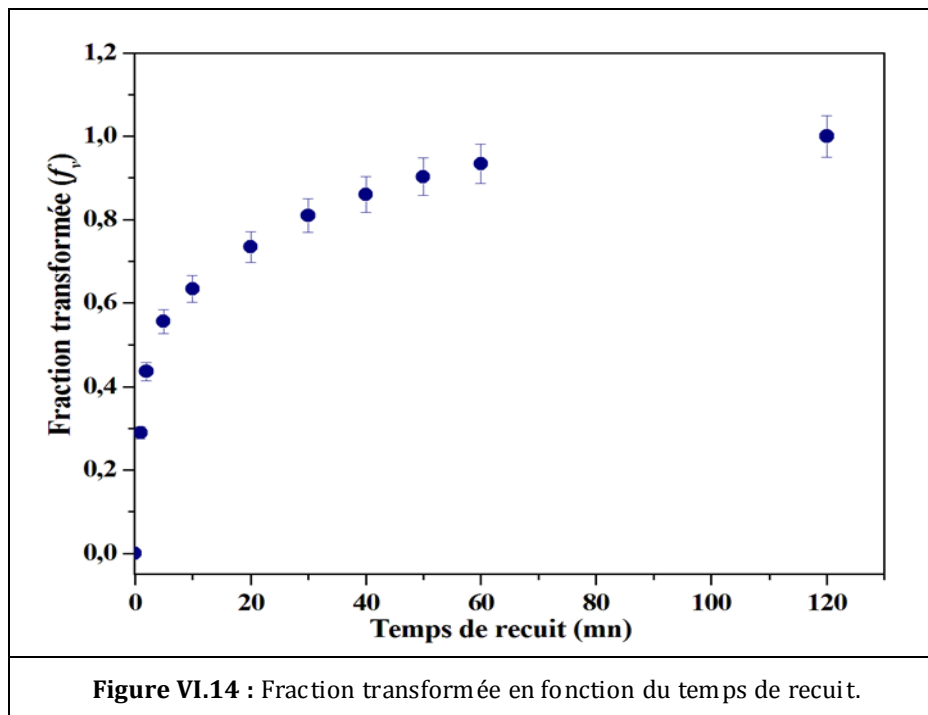
VI.4.2 Coercitivité en fonction de la fraction transformée

Généralement, la fraction transformée est une grandeur plus significative et permet de suivre la mise en ordre dans l'alliage à l'aide d'un traitement isotherme pendant des temps de recuits croissants. Plusieurs études ont porté sur les propriétés structurale et magnétique de la transformation de phase A1 vers la phase $L1_0$ dans les films minces équiatomique FePt et CoPt [27]. De cette étude, ils ont déduit graphiquement une relation linéaire entre le champ coercitif et la fraction transformée de la phase ordonnée (sans justifier cette dépendance linéaire). Cette relation a été mise en évidence par d'autres techniques de caractérisations, Ristau *et al.* [27] ont utilisé le microscope électronique à transmission, alors que Spada *et al.* [28] ont employé, la diffraction des rayons X et la spectrométrie Mössbauer. Dans notre cas, nous avons employé aussi deux techniques pour déterminer la fraction transformée de la phase ordonnée $L1_0$ FePd : la diffraction des rayons X et le magnétomètre SQUID. La fraction transformée évaluée par la

diffraction des rayons X a été montré au paragraphe précédent (VI.2. propriétés structurales) et les valeurs sont données dans le tableau VI.1. La technique de magnétomètre SQUID permet aussi à déterminer la fraction transformée à partir d'une expression, qui relie le champ coercitif aux fractions volumiques de la phase douce et dure donnée par Liu *et al.* [31], notre expression a été déduite de celle donnée par Liu *et al.* [31] et peut s'écrire comme suit :

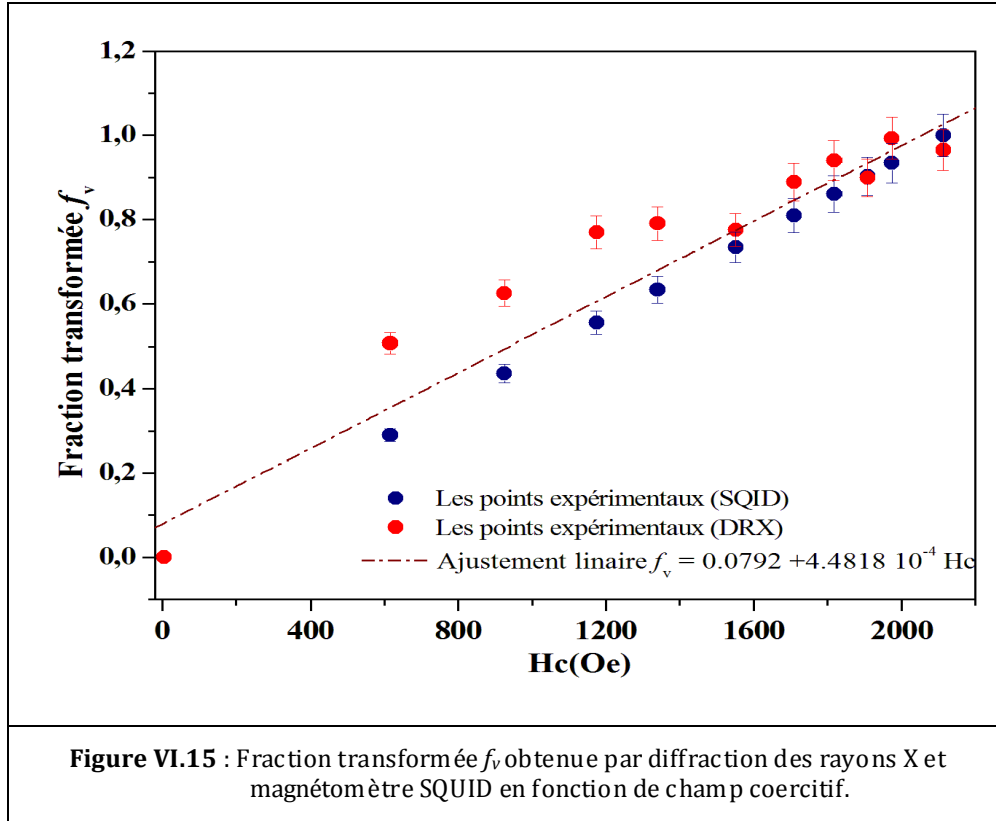
$$H_c(t) = H_c^{L1_0 FePd} f_v(t) + (1 - f_v(t)) H_c^{cfcFePd} \quad (VI.8)$$

$H_c^{cfcFePd}$ est le champ coercitif de la phase FePd désordonnée (douce) avant le recuit de l'alliage Fe₅₆Pd₄₄, $H_c^{L1_0 FePd}$ est le champ coercitif correspond à la phase L1₀FePd ordonnée (dure), où l'alliage Fe₅₆Pd₄₄ est entièrement ordonné, et $f_v(t)$ est la fraction transformée de la phase ordonnée en fonction du temps de recuit. Les valeurs de la fraction transformée évaluées sont données dans le tableau VI.3. La figure V.14 illustre l'évolution de la fraction transformée de la phase ordonnée en fonction du temps de recuit, qui possède la même allure que celle obtenue par la diffraction des rayons X (voir figure VI.6).



Sur la figure VI.15, nous avons regroupé la fraction transformée de la phase L1₀ ordonnée, obtenue par les deux techniques la diffraction des rayons X et le magnétomètre SQUID, en fonction de champ coercitif. L'ajustement linéaire de ces points expérimentaux, nous a permis de remarquer que, les fractions transformées évaluées par les deux techniques se coïncident (ou bien se confondent). De ce fait, on confirme bien pour la première fois, par une relation théorique, qu'il existe une relation linéaire [27] entre le champ coercitif et la fraction transformée, qui peut être donnée par la relation suivante :

$$f_v(t) = \left(\frac{1}{H_c^{L1_0 FePd} - H_c^{FePd}} \right) H_c(t) + \left(\frac{1}{H_c^{L1_0 FePd} - H_c^{FePd}} \right) H_c^{FePd} \quad (VI.9)$$



VI.4.3 Corrélation entre le champ coercitif et le paramètre d'ordre S_{moy} de l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$

D'une manière générale, certains alliages chimiquement désordonnés présentent une transition chimique désordre-ordre. Pour ces alliages, le désordre chimique va être mis en ordre à une température critique par l'agitation thermique. Cette dernière provoque l'arrangement régulier des atomes sur le réseau de façon à obtenir une structure ordonnée. Ainsi, la mise en ordre dans les alliages est contrôlée par le paramètre d'ordre.

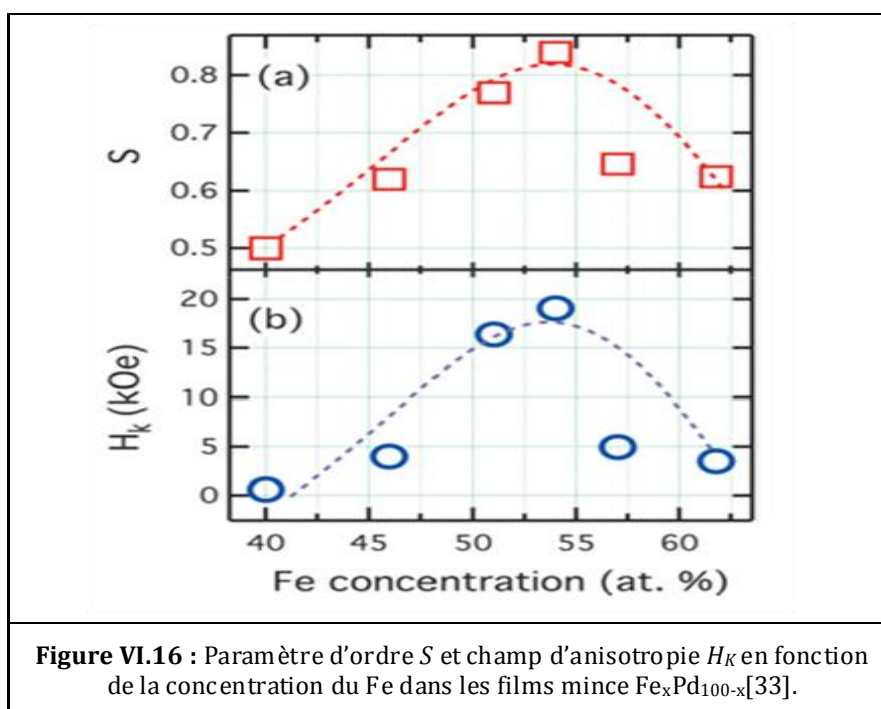
En particulier, dans le cas des alliages ferromagnétiques, la mise en ordre est optimisée à partir de deux grandeurs physiques intrinsèques, le paramètre d'ordre S et le champ d'anisotropie magnétocristallin H_K (dit le champ coercitif). Ces grandeurs intrinsèques peuvent être optimisées à partir des conditions d'élaboration, et représentent une forte corrélation entre eux.

Skuza *et al.* [32] ont établi des conditions d'élaborations pour optimiser l'ordre dans des films minces déposés sur substrat de MgO(100) par la technique de l'épitaxie. Dans leur étude, la température optimale de dépôt de 450°C a été obtenue après plusieurs dépôts de films minces élaborés à différentes températures et en calculant le paramètre d'ordre. La valeur du paramètre d'ordre optimale obtenue est de 0,75 correspondant à 84% de la phase $L1_0$ FePd ordonnée.

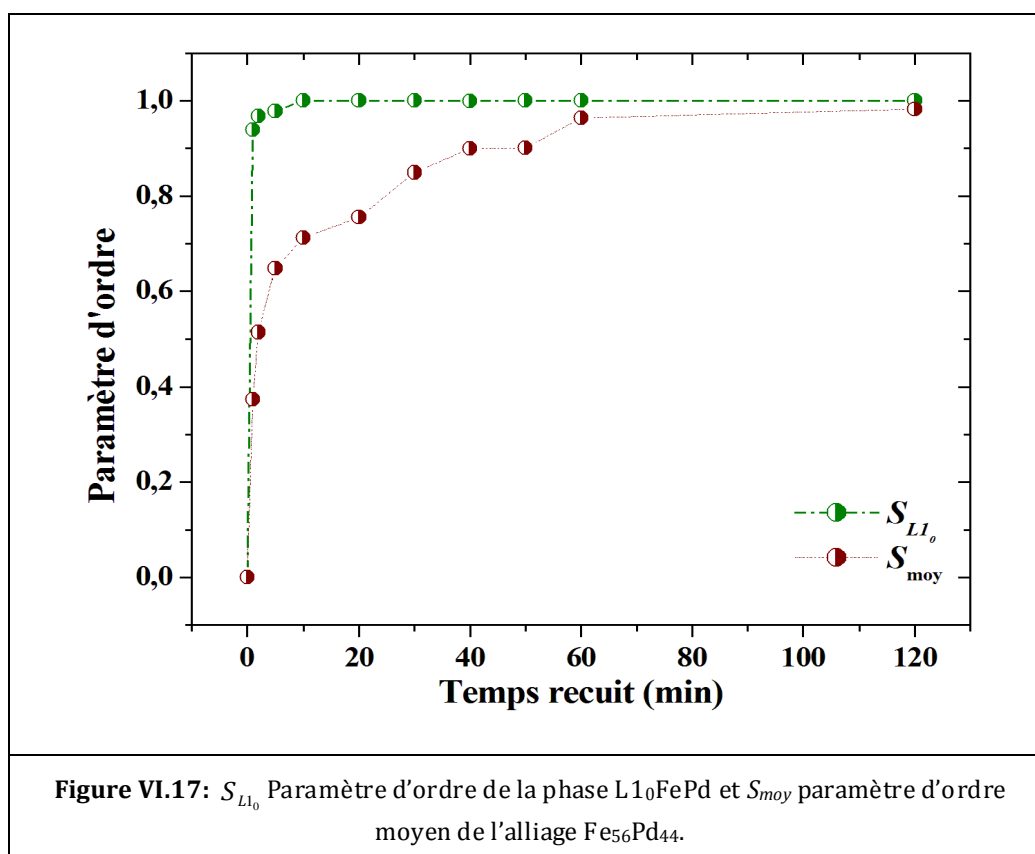
Ensuite, à cette température de dépôt, ils ont effectué plusieurs dépôts à différentes épaisseurs. Une forte corrélation entre le paramètre d'ordre, la constante d'anisotropie et l'épaisseur a été obtenue. En effet, l'épaisseur optimale obtenue est de 80 nm, le paramètre d'ordre est de 0,82 et la constante d'anisotropie est de $1,24 \times 10^6 \text{ J/m}^3$.

De même, Chang *et al.* [33] ont étudié l'influence de la température de substrat et de la stœchiométrie sur l'ordre de la structure $L1_0$ FePd en films minces déposés sur substrat de MgO(100) par la technique de l'épitaxie. En premier, ils ont déposé plusieurs films minces $Fe_{54}Pd_{46}$ à différentes températures de substrat entre 300 et 550°C. Ils ont remarqué que, lorsque la température du substrat augmente le comportement magnétique des films minces change et l'anisotropie magnétique longitudinale se transforme en une anisotropie magnétique perpendiculaire. Ensuite, en fixant la température de substrat à 550°C, ils ont étudié l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés magnétique et structurale des films minces Fe_xPd_{100-x} , où $40 < x < 62$. Les résultats magnétiques obtenus révèlent la présence d'une anisotropie perpendiculaire pour les films minces Fe_xPd_{100-x} , où $46 < x < 54$. Ils ont représenté sur la figure VI.16 le champ d'anisotropie et le paramètre en fonction de la concentration du Fe.

On observe une zone d'augmentation de champ d'anisotropie (de paramètre d'ordre) pour les films minces Fe_xPd_{100-x} ($40 < x < 54$) pour atteindre maximum à partir duquel une deuxième zone apparaît où le champ d'anisotropie et le paramètre d'ordre décroissent avec l'augmentation de la concentration du Fe. Ce maximum correspond au film mince $Fe_{54}Pd_{46}$ ayant un champ d'anisotropie de 20 kOe et un paramètre d'ordre de 0,84. Ils concluent que l'alliage $Fe_{54}Pd_{46}$ en film mince est préférable pour les applications nécessitant une grande anisotropie magnétique.

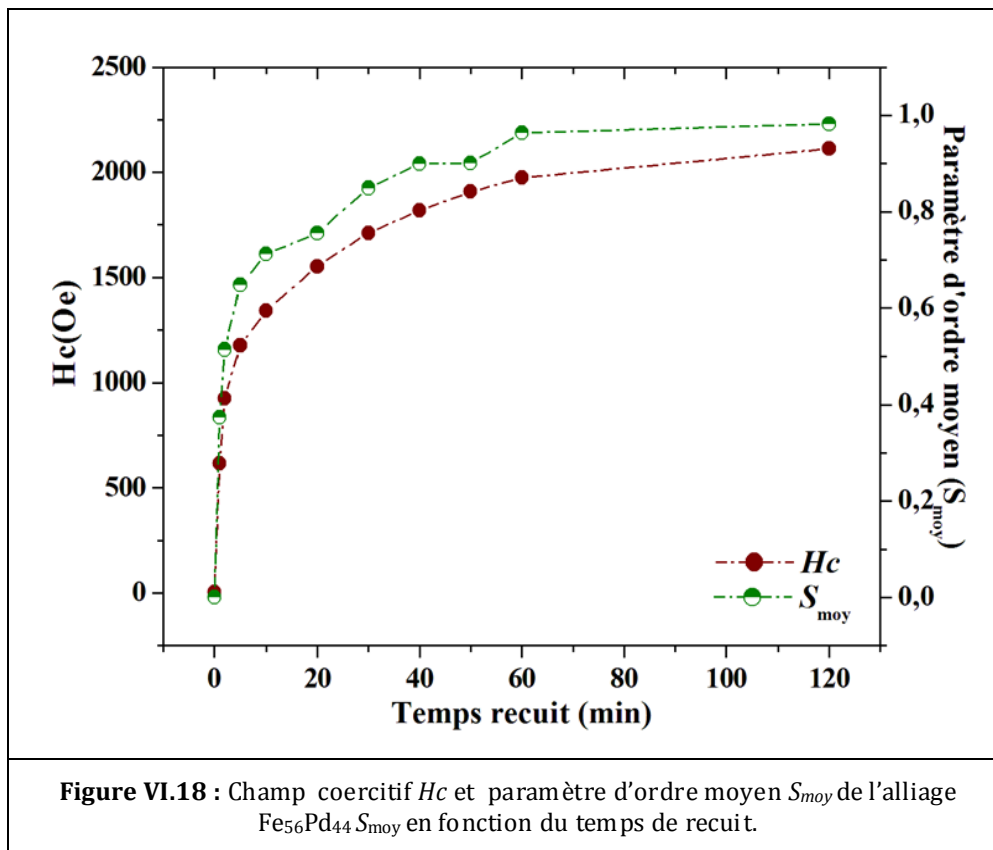


En accord avec la littérature, dans notre étude nous avons choisi l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ en film mince où la phase ordonnée $L1_0$ FePd a été optimisée par le traitement thermique à 550°C en fonction du temps de recuit. La figure VI.17 montre l'évolution du paramètre d'ordre S_{L1_0} de la phase $L1_0$ ordonnée et le paramètre d'ordre S_{moy} moyen de l'alliage en fonction du temps de recuit. Ce paramètre d'ordre moyen S_{moy} est obtenu par le produit entre la fraction volumique moyenne f_v et le paramètre d'ordre S_{L1_0} de la phase $L1_0$ ordonnée ($S_{moy} = S_{L1_0} f_v$). De même, la figure VI.18 montre l'évolution du champ coercitif et du paramètre d'ordre moyen S_{moy} en fonction du temps de recuit. A partir de ces deux figures on peut déduire : i) le type de transformation de la phase désordonnée en phase ordonnée et ii) la corrélation entre le champ coercitif et le paramètre d'ordre moyen. En effet, en accord avec la diffraction des rayons X et les mesures SQUID, nous avons montré en fonction du temps de recuit, la présence des deux phases : la phase $L1_0$ ordonnée et la phase FePd désordonnée. De même, la figure VI.17 montre que la microstructure de l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ est composée par des régions chimiquement désordonnées et ordonnées. La région chimiquement ordonnée a un paramètre d'ordre S_{L1_0} plus élevé qui vaut en moyenne 0.90, et qui est indépendant du temps de recuit. Alors que, l'ordre chimique dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ caractérisé par le paramètre d'ordre moyen est S_{moy} est représenté par un ensemble des régions ordonnées dont S_{moy} varie en fonction du temps de recuit. Cette variation est due à la croissance de la fraction volumique moyenne f_v de la phase $L1_0$ dans l'alliage.

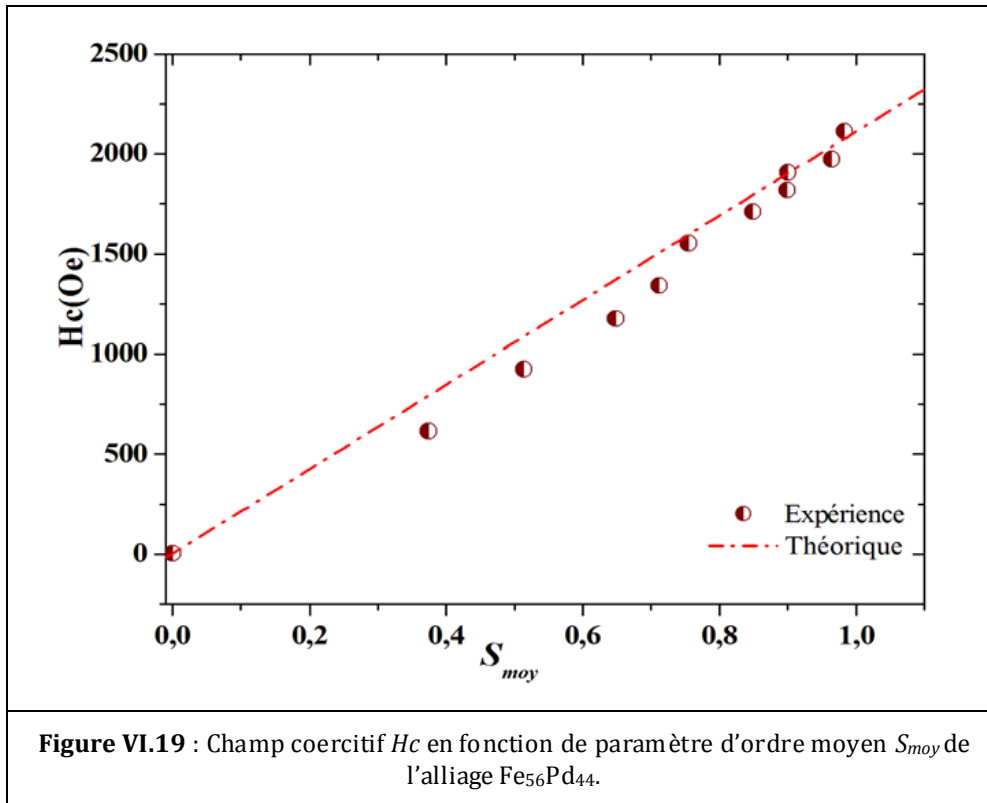


Par conséquent, la coexistence des deux phases dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ nous permet de justifier que la transformation de la phase FePd désordonnée en phase $L1_0$ ordonnée est une **transition du premier ordre**. Celle-ci s'effectue par le processus de nucléation de nouveaux domaines ordonnés au sein du matériau désordonné suivi par la croissance et la coalescence.

La figure VI.18 présente la superposition des courbes du champ coercitif et du paramètre d'ordre moyen en fonction du temps de recuit. On remarque que, l'évolution du champ coercitif et du paramètre d'ordre moyen de l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ sont similaires. Cette comparaison nous montre la forte corrélation entre le champ coercitif H_c et paramètre d'ordre moyen S_{moy} . Autrement dit, on voit sur cette figure la sensibilité du champ coercitif (ou de l'anisotropie magnétique) en fonction de microstructure de l'alliage caractérisé par l'ordre chimique de l'alliage. Ce qui mène à déduire la dépendance de l'anisotropie magnétique sur l'ordre chimique de l'alliage. L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.4.



A partir de la figure VI.18, on extrait le champ coercitif H_c en fonction de paramètre d'ordre moyen S_{moy} présente par la figure VI.19.



Sur la figure VI.19, les points représentent les mesures expérimentales et la droite en pointillés représente le calcul théorique, obtenu à partir de l'expression (VI.9) tel que f_v est remplacé par le rapport (S_{moy}/S_{L1_0}). L'équation de la droite s'écrit donc sous cette forme :

$$H_c(t) = \frac{(H_c^{L1_0FePd} - H_c^{cfcFePd})}{S_{L1_0}} S_{moy} + H_c^{cfcFePd} \quad (VI.10)$$

On remarque que, la droite théorique est proche des valeurs expérimentales. Cela prouve un bon accord entre l'expérience et le modèle utilisé précédemment. Nous avons établi, pour la première fois, une relation linéaire entre le champ coercitif et le paramètre d'ordre moyen de l'alliage.

Tableau VI.4 : Champ coercitif H_c , M_r/M_s rémanence et fraction transformée f_v moyenne donnée par diffraction des rayons X et magnétomètre à SQUID, ainsi que S_{moy} est le paramètre d'ordre moyen.

temps (min)	Hc(Oe)	Mr/Ms	f_v	S_{moy}
0	5,02	0,38		
1	616,23	0,90	0,399	0,374
2	925,43	0,89	0,531	0,514
5	1175,65	0,88	0,663	0,648
10	1340,40	0,78	0,712	0,712
20	1552,27	0,76	0,755	0,755
30	1710,36	0,77	0,849	0,849
40	1818,86	0,86	0,900	0,899
50	1907,41	0,88	0,901	0,900
60	1973,39	0,95	0,963	0,963
120	2112,65	0,90	0,982	0,983

Incertitude sur le champ coercitif H_c est de 0.3 Oe

VI.5 Cinétique de transformation de la phase désordonnée en phase ordonnée L1₀FePd

La cinétique de la transformation de phase a toujours été étudiée par la théorie Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA). Le concept de la transformation est basé sur deux mécanismes : la nucléation ou germination et la croissance ou la coalescence. Son concept est de considérer des sites de nucléation distribués aléatoirement qui vont croître pour former des grains. Ainsi, le concept de la transformation nucléation-croissance a été traduit par l'évolution de la fraction transformée $f_v(t)$ en fonction du temps de recuit [34] qui s'exprime sous la forme :

$$f_v(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{VI.11})$$

L'indice n , connu sous le nom d'exposant d'Avrami, contient les informations sur le mécanisme de croissance (noté par l'exposant q) et sur la géométrie de la transformation (noté par l'exposant d). Le paramètre k est le taux de nucléation et de croissance. Il est proportionnel à la température et à l'énergie d'activation de la transformation nucléation-croissance, caractérisé par un comportement de type Arrhénius, il peut s'écrire sous la forme [35] :

$$k = k_0 \exp(-\Delta H/k_B T) \quad (\text{VI.12})$$

Où, ΔH est l'énergie d'activation de la transformation.

Donc, l'exposant d'Avrami et l'énergie d'activation de la transformation nucléation-croissance s'écriront en fonction d'exposants de nucléation et de croissance de la façon suivante :

$$n = qd + p$$

$$\Delta H = qdE_g + pE_n$$

Où, p , E_g et E_n sont respectivement le taux de nucléation, l'énergie d'activation de croissance et l'énergie de nucléation. Les valeurs données aux paramètres q , d et p sont montrées dans le tableau VI.5 [35]. La détermination de l'exposant d'Avrami n fournit des informations sur le mécanisme de transformation.

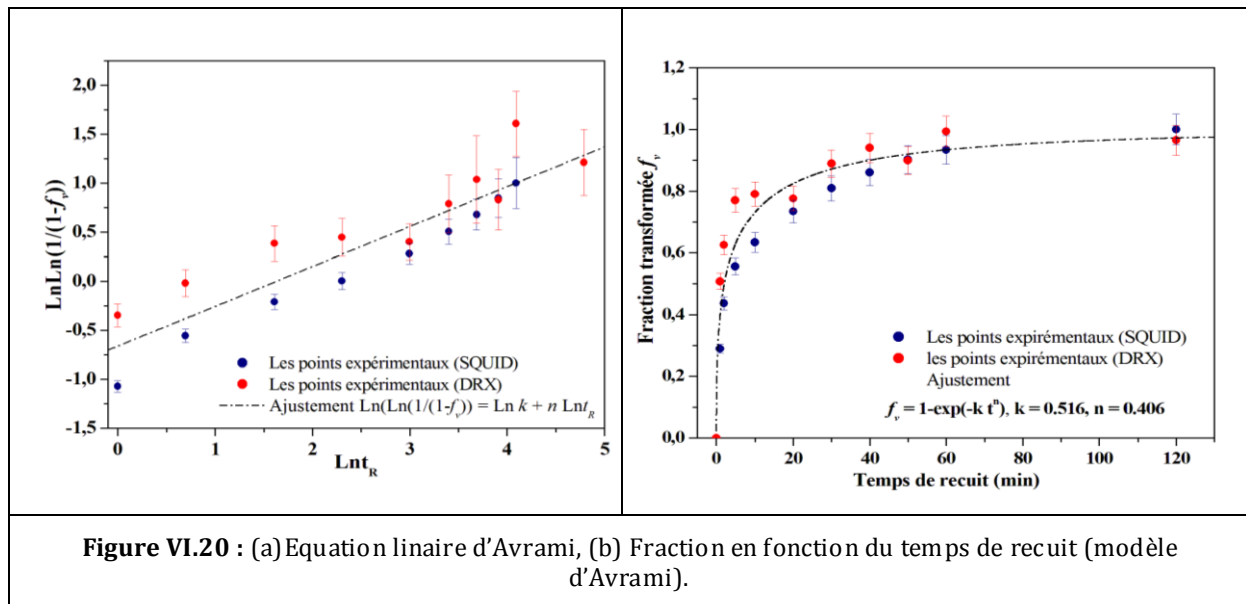
Tableaux VI.5 : (a) Signification des valeurs prises par les paramètres p , d et q . (b) Relation entre les mécanismes de nucléation-croissance et l'exposant d'Avrami n [34].

(a)		(b)			
$n = qd + p$		Croissance	Dimension	Nucléation	N
$0 < p < 1$	taux de nucléation décroissant	Par l'interface	1D	Rapidement épuisé	1
$p = 0$	taux de nucléation constant	Par l'interface	1D	A taux constant	2
$p > 1$	taux de nucléation croissant	Par l'interface	2D	Rapidement épuisé	2
$p = 0$	dimension de la croissance (1D, 2D ou 3D)	Par l'interface	2D	A taux constant	3
$q = 0,5$	croissance par diffusion	Par l'interface	3D	Rapidement épuisé	3
$q = 1$	croissance par interface	Par l'interface	3D	A taux constant	4
		Par diffusion	1D	Rapidement épuisé	1/2
		Par diffusion	2D	Rapidement épuisé	2
		Par diffusion	3D	Rapidement épuisé	3/2
		Par diffusion	3D	A taux constant	5/2

Au paragraphe précédent, nous avons brièvement introduit la loi d'Avrami avec les significations physiques des paramètres, ainsi que les mécanismes de la transformation de phase. Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus sur la cinétique de la transformation de la phase désordonnée FePd vers la phase ordonnée L1₀FePd.

Nous avons représenté la variation de la fraction transformée de la phase ordonnée en fonction du temps de recuit (figure VI. 20). Ces fractions ont été évaluées par les deux techniques de caractérisations : la diffraction des rayons X et le SQUID. Pour cette étude nous avons deux objectifs à réaliser : le premier est de mesurer les fractions transformées obtenues par la caractérisation magnétique et diffraction des rayons X afin de les valider par le modèle d'Avrami. Dans la plupart des études de la littérature concernant les films minces, les fractions transformées ont été toujours estimées par la diffraction des rayons X ou bien par le microscope électronique à transmission. Le deuxième objectif est de déduire les paramètres d'Avrami.

Pour réaliser ces deux objectifs, nous avons regroupé les fractions transformées obtenues par les deux techniques de caractérisations, la diffraction des rayons X et le magnétomètre à SQUID présentées sur la figure VI. 20. La figure VI. 20(a) illustre le tracé du logarithme de fraction transformée en fonction de logarithme du temps de recuit. Ainsi, il est clair que les points expérimentaux révèlent un comportement linéaire. Ce dernier a été exprimé par une équation linéaire de la forme $\ln(\ln(1 - f_v)^{-1}) = \ln(k) + n \ln(t)$, avec n est la pente de la droite et $\ln(k)$ l'ordonnée à l'origine, nous avons trouvé $n = 0,406$ et $k = 0,516 \text{ min}^{-n}$. Par ailleurs, l'équation linéaire d'ajustement provient de l'équation (VI.11) d'Avrami, où n et k représentent les constantes d'Avrami.



Ensuite, en introduisant les paramètres d'ajustement dans l'équation (VI.11), on ajuste les points expérimentaux par cette équation (voir figure VI.20(b)). À travers la courbe, nous avons remarqué que l'évolution de la fraction transformée en fonction du temps de recuit, obtenue par les deux techniques de caractérisation, obéit à la loi d'Avrami.

En se référant au tableau VI.5, la valeur de l'exposant d'Avrami $n = 0,406$ indique que la transformation de la phase est contrôlée par le mécanisme de nucléation sans croissance ($0 < p < 1$), avec un stade de nucléation décroissant, qui est une conséquence d'une transformation rapide. Effectivement, nous remarquons sur la courbe de la fraction transformée en fonction du temps de recuit de la figure VI.20(b), qu'après une minute de temps de recuit la phase transformée correspond à une moyenne de 40%. On en déduit que l'accélération de la cinétique de mise en ordre dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ est associée à la nucléation ou germination hétérogène et à la mise en ordre, qui peut exister lorsque l'alliage possède une forte densité de défauts aux joints de grains. Ces défauts deviennent des sites préférentiels pour la germination. La présence de ces défauts crée des régions de haute énergie, ce qui facilite la création des germes cristallins qui sont à l'origine de la structure $L1_0$ FePd ordonnée.

La même étude sur la transformation de phase A1 désordonnée vers la phase $L1_0$ ordonnée a été réalisée sur des films minces FePt. Spada et al. [28] ont obtenu une valeur de l'exposant d'Avrami, de 0,31 sur un alliage de composition $Fe_{51}Pd_{49}$. Cette valeur est comparable à celle obtenue par Li *et al.* [36] égale à 0,3 pour l'alliage FePt. Les valeurs obtenues sont de même ordre de grandeur avec la valeur que nous avons déterminé. Par contre, Ristau *et al.* [27] se sont intéressés à la cinétique de la transformation de phase sur deux films minces différents FePt et CoPt, avec les mêmes conditions de traitement thermique. L'exposant d'Avrami trouvé est le même pour les deux alliages et vaut 1,1. Cette valeur est supérieure à celle que nous avons obtenue. D'une manière générale, dans le cas des alliages massifs l'exposant d'Avrami est

compris entre 2 et 4 [36] et les faibles valeurs de l'exposant d'Avrami n inférieur à 1 sont attribuées aux films minces.

VI.6 Conclusion

L'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ en film mince déposé sur le substrat de silicium a été élaboré à l'aide de la technique d'évaporation thermique. Cet alliage a subi un recuit isotherme, à 550°C et à différents temps de recuit, dans le but d'induire une transformation de la phase FePd désordonnée en phase $L1_0$ FePd ordonnée. L'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ a été caractérisé par plusieurs techniques, la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer et le magnétomètre à SQUID.

L'analyse de la diffraction des rayons X des diffractogrammes obtenus à différents temps de recuit a révélé la présence de la phase $L1_0$ FePd. Ainsi, la cinétique de la phase transformée a été contrôlée par l'évolution des paramètres structuraux en fonction du temps de recuit qui sont : le paramètre d'ordre S_{L1_0} de la phase $L1_0$ FePd ordonnée, la fraction transformée de la phase $L1_0$ FePd ordonnée f_v , le paramètre d'ordre moyen S_{moy} de l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ et le paramètres de maille a et c ainsi que le rapport c/a . De l'évolution de ces paramètres en fonction du temps de recuit, nous avons trouvé qu'à 20 minutes de temps de recuit la transformation de la phase atteint la saturation, réalisée pour un paramètre d'ordre moyen $S_{moy} = 0.85$ et par un rapport $c/a = 0.94$.

De même, nous avons montré que l'évolution de la taille des grains en fonction du temps de recuit obéit à la loi normale de la croissance des grains donnée par la relation $D^n = ct$, où nous avons déterminé l'exposant de croissance n égal à 9,06. Cette étude nous a permis de conclure sur plusieurs points : i) la phase transformée est monophasique et ii) la croissance des grains est lente. En effet, de ces deux points nous avons déduit que l'alliage est caractérisé par une forte densité de défauts. Certains défauts ont été développés durant élaboration comme les joints de grains et d'autres ont été développés durant le traitement thermique comme les parois d'antiphase.

La spectrométrie Mössbauer, nous a permis d'identifier les phases présentes dans l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$. En effet, l'ajustement du spectre de l'alliage $Fe_{56}Pd_{44}$ avant le recuit, nous a permis d'identifier la phase FePd désordonnée. Après recuit à 550°C pendant une heure, nous avons constaté qu'il y a une contribution de parois d'antiphase associée avec la contribution de la phase $L1_0$ FePd ordonnée. Cette contribution a été identifiée aux parois d'antiphase caractérisée par un champ hyperfin de 317 kOe. Cette technique nous a permis de mettre en évidence l'existence des parois d'antiphase.

Le magnétomètre à SQUID a permis de suivre la cinétique de la phase transformée $L1_0$ FePd (la phase douce) à travers les paramètres magnétiques qui sont : le champ coercitif et la rémanence à l'aide des cycles hystérésis. L'évolution du champ coercitif en fonction du temps de recuit nous a permis de déduire que l'augmentation du champ coercitif est lié à la microstructure de l'alliage plus précisément les défauts, les joints de grains et les joints ou parois d'antiphase. Cependant, l'évolution de rémanence en fonction du temps de recuit nous a permis

de mettre en évidence le couplage d'échange magnétique entre la phase FePd désordonnée (douce) et la phase L1₀FePd ordonnée (dure).

Par ailleurs, de cette technique nous avons pu déterminer la fraction transformée de la phase L1₀FePd ordonnée à l'aide d'une relation qui relie le champ coercitif et la fraction transformée donnée par : $H_c(t) = H_c^{L1_0FePd} f_v(t) + (1 - f_v(t)) H_c^{cfcFePd}$. Nous avons validé les résultats obtenus à l'aide d'un ajustement linéaire effectuée sur un tracé qui regroupe les fractions transformées données par les deux techniques, la diffraction des rayons X et le magnétomètre à SQUID en fonction de champ coercitif. Nous avons trouvé que les fractions transformées sont superposées et suivent une variation linéaire. De même, Nous avons établi, pour la première fois, une relation linéaire entre le champ coercitif et le paramètre d'ordre moyen de l'alliage, donnée

$$\text{de la forme suivante : } H_c(t) = \frac{(H_c^{L1_0FePd} - H_c^{cfcFePd})}{S_{L1_0}} S_{moy} + H_c^{cfcFePd}$$

Enfin, nous avons montré que la cinétique de transformation de la phase FePd désordonnée vers la phase L1₀FePd obéit à la loi d'Avrami : $f_v(t) = 1 - \exp(-kt^n)$. Nous avons évalué l'exposant d'Avrami à $n = 0,406$, cette valeur nous indique que la transformation de la phase est contrôlée par le mécanisme de nucléation sans croissance ($0 < p < 1$), avec un stade de nucléation décroissant, qui est une conséquence d'une transformation rapide.

VI.7 Références

- [1] A. Chbihi, " Etude de l'effet d'une déformation plastique préalable sur les transformations de phases dans les alliages modèles : CuCr et FePd " Thèse de doctorat, Université de Rouen, (2011).
- [2] B. E. Warren: X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Compagny, Inc., 2nd édition, (1990).
- [3] W. B. Pearson, Handbook of lattice spacings and structures of metals (Pergamon Press, ed. G.V. Raynor, revised edition 1964).
- [4] F.M. Takata, G. Pattanaik, W. A. Soffa, P. T. A. Sumodjo, G. Zangari, Electrochemistry Communications **10**, 568-571 (2008).
- [5] B.W. Roberts, Acta Met. **2**, 597-603 (1954).
- [6] J. A. Christodoulides, P. Farber, M. Daniil, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, V. Skumryev, A. Simopoulos, D. Weller, IEEE Trans. Magn. **37**, 1292-1294 (2001).
- [7] K. Tanaka, T. Ichitsubo, M. Amano, M. Koiwa, K. Watanabe, Materials Transactions, JIM, **41**, 917-922 (2000).
- [8] M. Wojdyr, J. Appl. Cryst. **43**, 1126-1128 (2010).
- [9] H. V. Atkinson, Acta Metall. **36**, 469-491 (1988).
- [10] C.V. Thompson, Ann. Rev. Mater. Sci. **20**, 245-268 (1990).
- [11] N. Zotov, R. Hirgeist, A. Savan, A. Ludwig, Thin Solid Films **518**, 4977-4985 (2010).
- [12] N. Zotov, J. Feydt, A. Ludwig, Thin Solid Films **517**, 532-537 (2008).
- [13] R.A. Ristau, K. Barmak, K.R. Coffey, J.K. Howard, J. Mater. Res. **14**, 3263-3270 (1999).
- [14] M. Watanabe, T. Nakayama, K. Watanabe, T. Hirayama, A. Tonomura, Mater. Trans. JIM **37** 489-493 (1996).
- [15] S.P. Riegler, C.V. Thompson, H.J. Frost, Acta Mater. **47**, 1879-1887 (1999).
- [16] H.J. Frost, C.V. Thompson, D.T. Walton, Acta Mater. **38**, 1455-1462 (1990).
- [17] C. Lou, M.A. Player, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 1805-1811 (2002).
- [18] V. Gehanno, "Anisotropie magnétique perpendiculaire des couches minces épitaxiées d'alliage ordonnées FePd", Thèse de doctorat, University Joseph-Fourier - Grenoble I, 1997. France.
- [19] T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang, W.A. Soffa, Scrip. Metall. Mater. **33**, 1793-1805 (1995).
- [20] L.H. Lewis, J. Kim, K. Barmak, Physica **B 327**, 190-193 (2003).
- [21] E. F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn. **27**, 3588-3600 (1991).
- [22] I. Panagiotopoulos, L. Withanawasam, G. C. Hadjipanayis, J. Magn. Mater. **152**, 353-358 (1996).
- [23] T. Hibma, F. C. Voogt, L. Niesen, P. A. A. van der Heijden and W. J. M. de Jonge, J. J. T. M. Donkers, P. J. van der Zaag, J. Appl. Phys. **85**, 5291- 5293 (1999).

- [24] L. Wang, David E. Laughlin, Y. Wang, Armen G. Khachaturyan, *J. Appl. Phys.* **93**, 7984- 7986 (2003).
- [25] H. P. Lin, J. C. Kuo, *Materials Letters* 65 (2011) 3537–3539.
- [26] K. Barmak and J. M. Rickman C. Michaelsen R. A. Ristau J. Kim, G. A. Lucadamo, D. T. Carpenter, W. S. Tong, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1950-1957 (1999).
- [27] R. A. Ristau, K. Barmak, L. H. Lewis, K. R. Coffey, J. K. Howard, *J. Appl. Phys.* **86**, 4527-4533 (1999).
- [28] F. E. Spada, F. T. Parker, C. L. Platt, J. K. Howard, , *J. Appl. Phys.* **94**, 5123- 5134 (2003).
- [29] J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **52**, 2544-2548 (1981).
- [30] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn*, **26**, 1397-1402 (1990).
- [31] F. Liu, Y. Hou, S. Gao, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 8098-8113 (2014).
- [32] J. R. Skuza, C. Clavero, K. Yang, B. Wincheski, and R. A. Lukaszew D, *IEEE Trans. Magn.* **46**, 1886-1889 (2010).
- [33] Y. C. Chang S. N. Hsiao, S. H. Liu, S. K. Chen, Y. T. Liu, H. Y. Lee, A. C. Sun, J. G. Dhu, *J. Appl. Phys.* **115**, 17A7(41-43) (2014).
- [34] M. Avrami, *J. Chemical. Phys.* **7**, 1103-1112 (1993).
- [35] B. Lacroix, "Influence des défauts cristallins sur les changements de phase induits par faisceaux d'ions dans les films minces d'oxyde d'yttrium Y2O3", Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2009).
- [36] X. H. Li, B. T. Liu, W. Li, H. Y. Sun, D. Q. Wu, X. Y. Zhang, *J. Appl. Phys.* **101**, 093911(1-5) (2007).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a consisté en l'élaboration des films minces par la technique d'évaporation thermique par effet Joule, nous avons réalisé des films minces constitués d'une série de quatre alliages : **Fe₈₅Pd₁₅**, **Fe₈₀Pd₂₀**, **Fe₆₄Pd₃₆** et **Fe₅₆Pd₄₄** déposés sur des substrats de silicium et de verre.

Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de ces films minces déposés, ainsi que la corrélation entre ces propriétés. Pour ce faire, les échantillons ont été analysés, puis caractérisés par plusieurs techniques, à savoir: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MBE), la microscopie à force atomique (AFM), la spectrométrie Mössbauer, la magnétométrie SQUID, la magnétométrie à gradient de champ alternatif (MGCA) et la microscopie à force magnétique (MFM).

L'analyse de DRX a montré que les échantillons de **Fe₈₀Pd₂₀**, **Fe₆₄Pd₃₆** sont bi-phasiques et constitués d'une phase cubique centrée (Fe, Pd)- α et d'une phase cubique à faces centrées (Fe, Pd)- γ . Par ailleurs, les échantillons **Fe₈₅Pd₁₅** et **Fe₅₆Pd₄₄** se sont avérés monophasiques et formés de la phase cubique centrée (Fe, Pd)- α , et de la phase cubique à faces centrées Fe₅₀Pd₅₀ respectivement.

Concernant les alliages, **Fe₈₅Pd₁₅**, **Fe₈₀Pd₂₀** et **Fe₆₄Pd₃₆**, nous avons trouvé que la phase (Fe, Pd)- α se sature à 20 % en Pd, et la phase cubique à faces centrées (Fe, Pd)- γ apparait pour ce même pourcentage. La relation entre le champ coercitif et la distance interréticulaire, nous a permis de déduire que les alliages déposés sur le verre sont caractérisés par des contraintes en compression, alors que les alliages déposés sur le silicium sont caractérisés par des contraintes en tension. De plus, la variation du champ coercitif en fonction de la tailles des cristallites, nous a permis de déduire que les domaines magnétiques, des alliages déposés sur le silicium, étaient structurés en mono-domaines, alors que ceux déposés sur le verre, présentaient une structure en multi-domaines.

Nous avons réussi à réaliser le phénomène du couplage d'échange entre la phase douce (Fe, Pd)- α et la phase dure L1₀FePd dans l'alliage en film mince Fe₆₄Pd₃₆ recuit à 600°C. Ce phénomène a été mis en évidence par plusieurs techniques.

La spectrométrie Mössbauer, nous a permis d'identifier les différentes phases présentes dans l'alliage Fe₆₄Pd₃₆ recuit à 600°C, à savoir, la phase douce (Fe, Pd)- α et la phase dure L1₀FePd par leurs paramètres hyperfins. En plus, l'ajustement de spectre Mössbauer de l'alliage recuit à donner le même angle moyen de 54,7° (l'angle magique) correspondant à la phase (Fe, Pd)- α cubique centrée et la phase L1₀FePd. Ce résultat est une signature de la présence de couplage entre la phase magnétique dure L1₀FePd et la phase magnétique douce (Fe, Pd)- α . Le magnétomètre SQUID nous a permis la détermination des propriétés magnétiques de

l'échantillon. Le cycle d'hystérésis obtenu montre un comportement correspondant à un couplage d'échange entre les deux phases magnétiques. Ce cycle est caractérisé par une aimantation à saturation de 1237 emu/cm³, associée à la phase douce, et par un champ coercitif élevé de 310 Oe, associé à la phase dure. Ensuite, le diagramme de renversement de courbes du premier ordre (FORC) montre que ce couplage d'échange est caractérisé par le retournement de l'aimantation de la phase douce indépendamment de la phase dure. Enfin, la correspondance entre les deux images, l'image de la microscopie à force atomique (AFM) et l'image de la microscopie à force magnétique (MFM) nous a permis de comparer visuellement la taille des grains et la taille des domaines magnétiques, de cette comparaison nous avons déduit la présence de couplage entre les grains de la phase L1₀FePd et de la phase (Fe,Pd)-α.

L'alliage **Fe₅₆Pd₄₄** en film mince a subi un recuit isotherme, à 550°C et à différents temps de recuit, dans le but d'induire une transformation de la phase FePd désordonnée en phase L1₀FePd ordonnée. L'analyse de la DRX à différents temps de recuit a révélé la présence de la phase L1₀FePd. La cinétique de la phase transformée L1₀FePd a été contrôlée en fonction du temps de recuit par les paramètres structuraux suivants : le paramètre d'ordre S_{L_0} de la phase L1₀FePd ordonnée, la fraction transformée de la phase L1₀FePd ordonnée f_v , et le paramètre d'ordre moyen S_{moy} de l'alliage Fe₅₆Pd₄₄.

De même, nous avons montré que l'évolution de la taille des grains en fonction du temps de recuit obéit à la loi normale de la croissance des grains donnée par la relation $D^n = ct$, où n est l'exposant de croissance égal à 9,06. Cette étude nous a permis de conclure que : i) la phase transformée est monophasique, ii) la croissance des grains est lente et iii) l'alliage Fe₅₆Pd₄₄ est caractérisé par une forte densité de défauts. Certains défauts ont été développés durant l'élaboration comme les joints de grains et d'autres ont été développés durant le traitement thermique comme les parois d'antiphase. En outre, la spectrométrie Mössbauer a permis de mettre en évidence l'existence des parois d'antiphase.

Le magnétomètre SQUID a également permis de suivre la cinétique de la phase transformée L1₀FePd à travers les paramètres magnétiques suivants : le champ coercitif et la rémanence (M_r/M_s). L'évolution du champ coercitif en fonction du temps de recuit nous a permis de déduire que l'augmentation du champ coercitif est liée à la microstructure de l'alliage et plus précisément aux défauts (les joints de grains et les parois d'antiphase). En plus, l'évolution de la rémanence en fonction du temps de recuit nous a permis de mettre en évidence le couplage d'échange magnétique entre la phase douce FePd désordonnée et la phase dure L1₀FePd ordonnée. Par ailleurs, nous avons pu déterminer la fraction transformée de la phase L1₀FePd ordonnée à l'aide d'une relation qui relie le champ coercitif et la fraction transformée donnée par : $H_c(t) = H_c^{L_0FePd} f_v(t) + (1 - f_v(t)) H_c^{cfcFePd}$. Nous avons validé les résultats obtenus à

l'aide d'un ajustement linéaire effectué sur un tracé qui regroupe les fractions transformées données par la diffraction des rayons X et le magnétomètre SQUID en fonction de champ coercitif. De même, nous avons établi, pour la première fois, une relation linéaire entre le champ coercitif et le paramètre d'ordre moyen de l'alliage donné :

$$H_c(t) = \frac{(H_c^{L1_0FePd} - H_c^{cfcFePd})}{S_{L1_0}} S_{moy} + H_c^{cfcFePd} .$$

Enfin, nous avons montré que la cinétique de transformation de la phase FePd désordonnée vers la phase $L1_0FePd$ obéit à la loi d'Avrami : $f_v(t) = 1 - \exp(-kt^n)$. Nous avons évalué l'exposant d'Avrami à $n = 0,406$, cette valeur nous indique que la transformation de la phase est contrôlée par le mécanisme de nucléation sans croissance, qui est une conséquence d'une transformation rapide.

Plusieurs pistes et perspectives peuvent être envisagées compte tenu des nouveaux résultats et observations réalisées dans ce travail. Dans un premier temps, la continuité du travail d'analyse par microscopie électronique et sonde atomique tomographique. Dans un deuxième temps, il serait intéressant de préparer des bicouches dure/doux sur d'autres séries d'échantillons pour étudier le couplage d'échange entre les deux phases magnétiques *qui* peut être contrôlé pendant la fabrication de l'échantillon à travers la taille de la phase douce, et qui doit être comparable à la largeur de la paroi domaine magnétique. Dans un troisième temps, on peut utiliser la technique de l'épitaxie par jet moléculaire pour fabriquer la phase $L1_0FePd$ avec un comportement monocristallin conduisant ainsi à l'obtention d'une anisotropie magnétique perpendiculaire

Résumé

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de films déposés sur des substrats de silicium et de verre, qui sont : **Fe₈₅Pd₁₅**, **Fe₈₀Pd₂₀**, **Fe₆₄Pd₃₆** et **Fe₅₆Pd₄₄**, ainsi qu'aux corrélations qui peuvent être déduites de ces propriétés. Ces films minces sont élaborés par la technique d'évaporation thermique par effet Joule. Par ailleurs, ces films ont été analysés par plusieurs techniques, à savoir: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MBE), la microscopie à force atomique (AFM), la spectrométrie Mössbauer, la magnétométrie SQUID, la magnéto-métrie à gradient de champ alternatif (AGFM) et la microscopie à force magnétique (MFM).

L'analyse de DRX a révélé que les échantillons **Fe₈₀Pd₂₀**, **Fe₆₄Pd₃₆** sont bi-phasiques et constitués d'une phase **(Fe,Pd)- α** cubique centrée (cc) et d'une phase **FePd** cubique à faces centrées (cfc). Par ailleurs, les échantillons **Fe₈₅Pd₁₅** et **Fe₅₆Pd₄₄** se sont avérés monophasiques et formés de la phase **(Fe, Pd)- α** , et de la phase **FePd** respectivement. Concernant les alliages, **Fe₈₅Pd₁₅**, **Fe₈₀Pd₂₀** et **Fe₆₄Pd₃₆**, nous avons trouvé, que la phase (Fe, Pd)- α se saturait à 20 % de Pd; et la phase '**FePd**' apparaissait à ce même pourcentage. Ensuite, l'alliage **Fe₅₆Pd₄₄** déposé sur le silicium a subi un recuit isotherme, à 550°C à différents temps de maintien, dans le but d'induire une transformation de la phase **FePd** désordonnée en la phase **L1₀FePd** ordonnée. La variation, en fonction du temps, de la fraction transformée de la phase ordonnée, révélée par la DRX et le SQUID, s'est avérée obéir à la loi d'Avrami. Concernant les propriétés magnétiques, nous avons trouvé que l'alliage **Fe₆₄Pd₃₆**, était également le siège de la transformation de la phase **FePd** désordonnée en la phase **L1₀FePd** ordonnée. Cette transformation est marquée par l'existence d'un couplage d'échange entre la phase douce **(Fe, Pd)- α** et la phase dure **L1₀FePd**. Ce phénomène a été mis en évidence par plusieurs techniques révélant, par exemple, la forme du cycle d'hystérésis caractérisée par un champ coercitif élevé et une aimantation à saturation élevée.

Mots clé : transformation de phase, fraction transformée, couplage d'échange, champ coercitif, et aimantation à saturation

Abstract

In this work, we are interested in the study of the structural and magnetic properties of thin films deposited on silicon and glass substrates which are: **Fe₈₅Pd₁₅**, **Fe₈₀Pd₂₀**, **Fe₆₄Pd₃₆** and **Fe₅₆Pd₄₄**, as well as in the correlations which can be deduced from these properties. These thin films are prepared using the thermal evaporation technique by Joule effect. Moreover, these films have been analyzed by several techniques, namely: X-rays diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Mössbauer spectrometry, SQUID magnetometer, alternating field gradient magnetometer (AFGM) and magnetic force microscopy (MFM). The XRD analysis revealed that the **Fe₈₀Pd₂₀** and **Fe₆₄Pd₃₆** samples are biphasic, and present a body centered cubic (bcc) **α -(Fe, Pd)** and a face centered cubic (fcc) **FePd** structure respectively. Furthermore, the samples **Fe₈₅Pd₁₅** and **Fe₅₆Pd₄₄** were observed to be monophasic and formed of a body centered cubic **α -(Fe, Pd)** phase and a face centered cubic **FePd** phase respectively. Concerning the **Fe₈₅Pd₁₅**, **Fe₈₀Pd₂₀** and **Fe₆₄Pd₃₆** alloys, we found that the **α -(Fe, Pd)** phase saturated at 20% of Pd and that the **FePd** phase appeared at this same concentration. Then, the **Fe₅₆Pd₄₄** alloy deposited on silicon substrates was subjected to isothermal annealing, at 550 ° C for different holding times, in order to induce a transformation of the disordered **FePd** phase into the ordered **L1₀FePd** phase. The variation, as a function of time, of the transformed fraction of the ordered phase, revealed by XRD and SQUID, was found to obey to Avrami's law. Concerning the magnetic properties, we have found that the **Fe₆₄Pd₃₆** alloy was also observed to present a transformation of the disordered **FePd** phase into the ordered **L1₀FePd** phase. This transformation is marked by the existence of an exchange coupling between the soft **α -(Fe, Pd)** phase and the hard **L1₀FePd** phase. This phenomenon has been confirmed by several techniques revealing, for instance, the shape of the hysteresis cycle characterized by a high coercive field and a high saturation magnetization.

Keywords: phase transformation, transformed fraction, exchange coupling, coercive field, and saturation magnetization.