



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

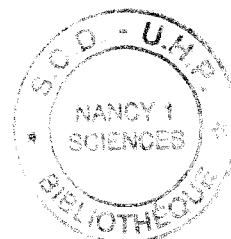
<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale PROMENA
Département de Formation Doctorale de Physique et Chimie de la
Matière et des Matériaux

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université H. Poincaré, Nancy I
en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux



par

Alexandra MOUGIN

**Nanosystèmes magnétostrictifs
de TRFe₂(110) (TR=terre rare):
croissance, morphologie et propriétés magnétiques**

Soutenue publiquement devant la commission d'examen le 30 juin 1999

Membres du jury

G. MARCHAL Président
C. COHEN Rapporteur
A. FONTAINE Rapporteur
J. GRILHE
J. FERRE
M. PIECUCH
C. DUFOUR

Laboratoire de Physique des Matériaux UMR CNRS 7556
Faculté des Sciences - 54506 Vandœuvre les Nancy

Remerciements

Lorsque je suis arrivée au Laboratoire de Physique des Matériaux à Nancy, au sein duquel j'ai effectué mon stage de DEA et mon travail de thèse, Amand George en était le Directeur. Je le remercie de m'y avoir accueillie.

Je remercie Camille Cohen et Alain Fontaine pour s'être intéressés à mes travaux et avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire de thèse.

Je remercie également Jean Grilhé, Jacques Ferré et Michel Picuch pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces recherches et leur participation au jury.

Les personnes qui ont participé à la réussite de ce travail de thèse sont nombreuses et j'espère n'en oublier aucune. J'ai travaillé directement avec certaines d'entre elles; d'autres ont contribué plus ponctuellement au cours de ces trois années mais toutes doivent trouver ici l'expression de ma gratitude.

Philippe Mangin est l'actuel directeur du laboratoire de Physique des Matériaux et le responsable du groupe dans lequel je travaille. Il est à l'origine des études menées sur les systèmes à base de terres rares et de fer. J'ai pu bénéficier des acquis scientifiques qu'il a transmis à mes collègues directes. Cette thèse a été dirigée et encadrée par Catherine Dufour. J'ai profité de ses compétences et de ses connaissances en matière de croissance épitaxiale et de magnétisme. La diversité de ses idées, qu'il s'agisse de réaliser de nouvelles expériences, d'interpréter ou de présenter des résultats, est sans limite. Je la remercie vivement d'avoir inauguré ses fonctions de directrice de thèse avec moi.

Ce travail de thèse a également été suivi de près par Karine Dumesnil. A la fois sa rigueur scientifique et ses compétences générales en physique m'ont été d'un grand recours.

Je tiens à remercier Gérard Marchal pour l'attention qu'il a apportée à mes travaux et pour ses nombreux conseils en matière d'ultravide, de croissance,... Je lui suis aussi reconnaissante d'avoir accepté de participer au jury.

Je souhaite remercier tout particulièrement Danielle Pierre, responsable technique du bâti d'épitaxie. Je dois attribuer en grande partie la fabrication des échantillons à ses compétences. Sa disponibilité et les discussions que nous avons eues ont rendu les journées d'évaporation très agréables. Son collègue de bureau, François Mouginet, par sa bonne humeur, m'a fait passer de bons moments et je le remercie pour ses coups de main.

Je remercie Nabila Maloufi, du service commun de microscopie en champ proche, qui m'a permis de réaliser en temps et en heure des observations toujours urgentes, avec un souvenir particulier pour les observations de microscopie à force magnétique.

Je remercie également le "maître" de la cryogénie, Luc Moreau, grâce à qui j'ai toujours eu à disposition l'hélium nécessaire aux mesures de SQUID et de Mössbauer. Je le remercie pour son aide, physique, apportée pour les transferts que je ne peux réaliser seule.

Pendant ces trois années au laboratoire, une part importante de mon travail s'est située en salle informatique. Je tiens à remercier vivement Christian Senet pour ses multiples interventions et particulièrement pour le développement du programme de simulations Mössbauer.

Je remercie Gaëtan Patrat, du laboratoire de Cristallographie à Grenoble, pour les mesures de diffraction X en incidence rasante qu'il a effectuées avec soin et intérêt.

Stéphane Andrieu m'a consacré quelques semaines pour mener à bien l'étude de la croissance des couches tampon et je l'en remercie.

Je regrette le départ de Jean Philippe Bauer qui m'a initiée à la spectrométrie Mössbauer. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Les mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay. Je remercie Martine Hennion de nous y avoir accueillies et aidées, ainsi que l'ensemble des techniciens.

Je tiens également à remercier Jean Latriche pour son efficacité dès qu'il s'agit d'azote liquide. Merci également à Nicole Nussmann, Emmanuel Rafidison, Jean-George Mussot et tout le personnel de l'atelier de physique pour leur aide.

Merci à Olivier Lenoble pour m'avoir fait profiter de ses connaissances en matière d'effet Kerr.

Que l'ensemble du personnel des services communs de microscopie à balayage, de microscopie à transmission et de microsonde trouvent ici les remerciements qui leur sont dus.

Je souhaite également mentionner diverses personnes qui, si elles n'ont pas contribué directement en terme de résultats scientifiques figurant dans ce manuscrit, m'ont permis de mener à bien ce projet de recherche.

J'ai été conduite au laboratoire par Bertrand Berche qui assurait alors les travaux dirigés de mécanique quantique en maîtrise de physique. Il m'a alors présenté de façon si enthousiaste Catherine Dufour, Karine Dumesnil et leurs travaux que je ne pouvais que rester.

Je garde un excellent souvenir de mon cursus universitaire, à la fois de par les enseignements que j'ai suivis et qui m'ont donné l'envie de connaître le monde de la recherche mais aussi pour l'ensemble des personnes que j'ai côtoyées durant ces années, à la faculté ou en dehors.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis, en commençant par mes parents qui m'ont laissé l'entière liberté du choix de mon orientation et m'ont encouragée à me diriger vers un domaine qu'ils ne connaissaient pas. Je tiens particulièrement à remercier mon père qui m'a transmis son exigence en matière de réussite personnelle. Les histoires de ma soeur Adèle, souvent très éloignées du domaine de la physique (même si la téléphonie n'est pas exclusivement une question de commerce), n'en sont pas moins indispensables à ma santé.

Au cours de ce travail et particulièrement au cours de la période de rédaction, j'ai toujours trouvé à la maison les encouragements et le soutien nécessaires.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	5
PREMIERE PARTIE: Croissance, morphologie et structure	7
Chapitre 1: Etapes de croissance des composés TRFe₂(110)	9
1.1 Propriétés cristallographiques et chimiques des composés TRFe ₂ massifs	9
1.2 Historique de l'épitaxie de composés intermétalliques	11
1.3 Substrats de saphir Al ₂ O ₃ (11 $\bar{2}$ 0)	12
1.4 Croissance de la couche tampon de niobium	14
1.4.1 Premiers stades de la croissance du niobium	14
1.4.2 Structure des films de niobium de 500 Å	17
1.5 Alliage de surface NbFe φ	19
1.5.1 Croissance de fer sur Nb(110) à température ambiante: influence de l'épaisseur de fer	20
1.5.2 Croissance de fer sur Nb(110): influence de la température du substrat	25
1.5.3 Dépôt de 15 Å de fer sur Nb(110) à T _S = 550°C	26
1.6 Epitaxie de TRFe ₂ (110)	29
1.6.1 Conditions d'élaboration des TRFe ₂ (110)	29
1.6.2 Relations d'épitaxie et désaccords paramétriques	31
1.7 Conclusion	32
Chapitre 2: Morphologie des composés TRFe₂(110)	35
2.1 Introduction	35
2.2 Croissance 2D-3D: l'état de l'art	36
2.2.1 Modes de croissance	36
2.2.2 Modélisation de la croissance en îlots	37
2.2.3 Quelques exemples expérimentaux de croissance en îlots	40
2.2.4 Morphologie de composés Terres Rares / Métaux de transition épitaxiés	41
2.3 Les premiers stades de la croissance des composés TRFe ₂ (110)	42
2.4 Morphologie de nanostructures de TRFe ₂ (110)	43
2.4.1 DyFe ₂ (110): Influence de la température du substrat	44
2.4.2 DyFe ₂ (110): Influence de l'épaisseur nominale	46
2.4.3 Influence du désaccord paramétrique	57
2.5 Eléments d'interprétation de la morphologie	62
2.5.1 Influence de la température	62
2.5.2 Désaccord paramétrique effectif	63
2.6 Conclusion	64
Chapitre 3: Déformations des nanosystèmes de TRFe₂(110)	67
3.1 Introduction	67
3.2 Qualité cristalline des films TRFe ₂ (110)	68
3.3 Déformations de films minces TRFe ₂ (110) sur NbFe φ	71
3.4 Déformations des bicouches 300 Å TRFe ₂ / 1000 Å d'YFe ₂ (110)	74

3.5	Influence de l'épaisseur et de la température du substrat	76
3.6	Modélisation des déformations.	77
3.6.1	Déformations dans les films TRFe ₂ (110) déposés sur NbFe φ	78
3.6.2	Déformations dans les bicouches 300 Å TRFe ₂ / 1000 Å d'YFe ₂ (110)	79
3.7	Evolution thermique des paramètres	82
3.8	Conclusion	84
DEUXIEME PARTIE: Propriétés magnétiques		85
Chapitre 4: Magnétisme des composés massifs et épitaxiés TRFe₂: étude bibliographique		87
4.1	Propriétés magnétiques des composés TRFe ₂ massifs	87
4.1.1	Concepts de magnétisme des terres rares et métaux de transition	87
4.1.2	Energie d'échange dans les composés TRFe ₂ massifs	89
4.1.3	Anisotropie magnétique des composés TRFe ₂ massifs	91
4.1.4	Effets magnétostrictifs dans les composés TRFe ₂ massifs	98
4.2	Propriétés magnétiques des composés épitaxiés de TRFe ₂	101
Chapitre 5: Réorientation de moments magnétiques: influence des déformations		103
5.1	Absence de réorientation de spin: YFe ₂ (110)	104
5.2	Réorientation de spin induite par les déformations	105
5.2.1	DyFe ₂ (110)	105
5.2.2	ErFe ₂ (110)	111
5.2.3	Résumé des résultats expérimentaux	117
5.3	Réorientation de spin limitée par les déformations	118
5.3.1	Terfenol-D(110)	118
5.3.2	SmFe ₂ (110)	122
5.3.3	Résumé des résultats expérimentaux	127
5.4	Interprétation des résultats et discussion	128
5.4.1	Bilan énergétique	128
5.4.2	Diagrammes théoriques de réorientation de spin	130
5.5	Conclusion	137
Chapitre 6: Renversement d'aimantation dans les nanostructures de DyFe₂(110)		139
6.1	Renversement d'aimantaion: structures micrométriques	139
6.1.1	Renversement de l'aimantation d'une particule monodomaine	139
6.1.2	Ensemble de petites particules identiques	141
6.1.3	Ensemble de petites particules de tailles différentes	142
6.1.4	Grandeurs caractéristiques dans les composés TRFe ₂	142
6.2	Cycles d'hystérésis de nanosystèmes DyFe ₂ (110)	144
6.2.1	Influence de l'épaisseur nominale	144
6.2.2	Influence de la température du substrat	148
6.3	Distribution de champs et de taille	150
6.4	Conclusion	152
CONCLUSION GENERALE		153
ANNEXES		159
Annexe A: Spectrométrie Mössbauer		159

A.1	Principe général	159
A.1.1	Cas d'un noyau isolé	159
A.1.2	Cas d'un noyau imbriqué dans un réseau rigide	159
A.1.3	Probabilités de transition	165
A.2	Application aux TRFe ₂	167
A.3	Traitement des spectres Mössbauer des TRFe ₂	170
Annexe B: Utilisations qualitative et quantitative du RHEED		173
B.1	Principes du RHEED	173
B.2	Morphologie des surfaces et indexation des facettes	176
Annexe C: Intensités de neutrons diffractées		178
C.1	Facteurs de structure	178
C.2	Diffusion nucléaire et magnétique	179
C.3	Evolution thermique des intensités de neutrons diffractées	180
C.4	Intensités diffractées: composés massifs	182
Annexe D: Techniques et dispositifs expérimentaux		184
D.1	Epitaxie par jets moléculaires	184
D.1.1	Techniques d'ultravide: pompes et jauges	184
D.1.2	Procédure de préparation des échantillons	186
D.1.3	Sources d'évaporation	187
D.1.4	Mesure des quantités déposées	188
D.1.5	Dispositif expérimental RHEED	189
D.2	Microanalyse X	189
D.3	Spectroscopie Auger	190
D.4	Microscopie à Force Atomique et Magnétique	191
D.5	Diffraction: rayons X et neutrons	196
D.5.1	Diffraction de rayons X	196
D.5.2	Diffraction de neutrons	197
D.6	Mesures magnéto-optiques: effet Kerr	198
D.7	Magnétomètre à SQUID	201
D.8	Spectrométrie Mössbauer.	202
Bibliographie		204
Liste des figures		210
Liste des tableaux		214

Introduction générale

L'élaboration de matériaux magnétiques nouveaux, n'existant pas dans la nature et présentant une ou plusieurs dimensions réduites, s'est fortement développée au cours de ces dernières années. Les structures élaborées sont très variées: films, multicouches, superréseaux, structures ultra-minces de quelques plans atomiques d'épaisseur, agrégats, nanofils, plots submicroniques. L'obtention de telles structures a été rendue possible par le développement de techniques sophistiquées telles que l'épitaxie par jets moléculaires, la lithographie, ...

La motivation pour fabriquer de tels systèmes de dimensions réduites est double:

- i) obtenir des tailles comparables aux dimensions physiques caractéristiques et observer des phénomènes physiques nouveaux;
- ii) fabriquer des objets nanométriques présentant un intérêt appliqué: capteurs de champ magnétique à magnétorésistance géante, ...

A ce jour, une grande partie des études réalisées sur des objets magnétiques de dimensions réduites concerne des systèmes de métaux de transition (fer, cobalt, alliages tel que permalloy, ...). Les travaux sur des systèmes comprenant des terres rares sont beaucoup moins nombreux.

Des films épitaxiés et superréseaux à base de terres rares ont été fabriqués dès 1986 par épitaxie par jets moléculaires. Le magnétisme des métaux de terres rares repose sur les concepts suivants: formation de moments localisés $4f$, couplage d'échange entre moments de type RKKY via les électrons de conduction, anisotropie magnétocristalline et effets magnétostrictifs importants. Dans les films et superréseaux, des propriétés physiques nouvelles ont été découvertes. Citons, parmi d'autres, la modification de la température d'ordre ferromagnétique due aux déformations épitaxiales et un couplage à grande distance de phases modulées à travers des couches de matériaux non magnétiques.

Les alliages TRFe_2 cristallisent dans la structure cubique "phases de Laves". Ces composés n'ont fait l'objet que d'un petit nombre d'études en couches minces monocristallines. Pourtant, en raison de leurs propriétés de magnétostriction géante, les composés à base de terres rares constituent des matériaux de choix pour l'étude du lien entre propriétés magnétiques et structurales.

En particulier, les alliages à base de terre rare et de fer allient la magnétostriction importante de la terre rare et la température d'ordre élevée du métal de transition. En conséquence, les composés TRFe_2 (TR=terre rare) présentent une magnétostriction géante record à température ambiante. A l'état massif, ces composés (et en particulier le Terfenol-D ($\text{Dy}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Fe}_2$)) qui allie une forte magnétostriction et un bon coefficient de couplage magnéto-mécanique) sont utilisés dans de nombreuses applications: électrovannes, capteurs, sonars, micropompes, moteurs, ...

L'équipe au sein de laquelle ce travail a été réalisé a réussi, en 1996, la première épitaxie de composés $\text{TRFe}_2(110)$. Au cours de sa thèse, V. Oderno a mis en évidence des modifications de directions de facile aimantation liées aux déformations.

Notre travail a pour objectifs: une meilleure compréhension de la structure des couches tampon, une étude détaillée des déformations des composés $\text{TRFe}_2(110)$ épitaxiés, l'étude de la morphologie et du magnétisme des structures tridimensionnelles magnétostrictives obtenues au début de la croissance des films de $\text{TRFe}_2(110)$. Pour atteindre ces objectifs, nous avons élaboré un ensemble

de couches $\text{TRFe}_2(110)$, de LuFe_2 à SmFe_2 . Nous avons utilisé différentes couches tampon et étudié l'influence de nombreux paramètres d'élaboration (température du substrat, épaisseur du dépôt, ...).

Le point essentiel de ce travail de thèse est la corrélation entre les propriétés structurales (déformations mécaniques et morphologie) et l'anisotropie magnétique. Le mémoire est en conséquence divisé en deux parties: la première traite de la croissance, de la morphologie et des déformations dans les nanostructures $\text{TRFe}_2(110)$ alors que la seconde est consacrée à leurs propriétés magnétiques. Ces propriétés sont reliées aux propriétés structurales définies dans la première partie. Le plan est détaillé ci-dessous.

Le premier chapitre présente les propriétés cristallographiques des composés TRFe_2 massifs. Il traite ensuite de la croissance et des propriétés structurales des couches tampon. Ces couches (niobium et alliage de surface $\text{NbFe}\varphi$) sont celles qui permettent d'initier la croissance des composés $\text{TRFe}_2(110)$. Leur étude est essentielle à la compréhension de la croissance des composés magnétostrictifs. Les aspects spécifiques à l'élaboration des composés $\text{TRFe}_2(110)$ sont développés: nous avons réalisé un grand nombre de composés: $\text{TR} = \text{Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Dy}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}, \text{Lu}$. Nous présentons en particulier les relations d'épitaxie et les désaccords paramétriques entre ces composés et les couches tampon.

Au second chapitre nous rapportons une étude des premiers stades de la croissance des composés $\text{TRFe}_2(110)$. Nous présentons ensuite une étude de la morphologie des couches en fonction des paramètres de fabrication: température du substrat, épaisseur nominale déposée pour des couches de $\text{DyFe}_2(110)$ et désaccord paramétrique entre substrat et $\text{TRFe}_2(110)$.

Nous présentons dans le chapitre 3 une étude de l'état de déformations des nanostructures $\text{TRFe}_2(110)$. Cette étude est réalisée pour des nanostructures $\text{TRFe}_2(110)$ épitaxiées directement sur la couche tampon de niobium et l'alliage de surface $\text{NbFe}\varphi$, puis pour des nanostructures $\text{TRFe}_2(110)$ épitaxiées sur une couche de 1000 \AA d' YFe_2 .

La seconde partie de ce mémoire est consacrée aux propriétés magnétiques et commence par une revue bibliographique des propriétés magnétiques des composés TRFe_2 massifs et des structures terre rare / métal de transition épitaxiées.

Les directions de facile aimantation dans les composés $\text{TRFe}_2(110)$ sont ensuite déterminées par spectrométrie Mössbauer et diffraction de neutrons. Les résultats expérimentaux sont détaillés au chapitre 5 où l'on trouve aussi l'étude de la corrélation entre les déformations mécaniques et les directions de facile aimantation déterminées expérimentalement.

Enfin, dans le sixième chapitre, nous montrons une étude préliminaire des processus de renversement de l'aimantation sous champ magnétique en fonction de la morphologie (structure en îlots ou film continu) de nanostructures de $\text{DyFe}_2(110)$.

L'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser ce travail sont présentés dans les annexes à la fin du manuscrit.

Première partie

Croissance, morphologie et structure

Chapitre 1

Etapes de croissance des composés TRFe₂(110)

Ce premier chapitre est consacré à l'étude des différentes étapes de la croissance des composés TRFe₂(110) par épitaxie par jets moléculaires. Le bâti d'épitaxie est décrit dans l'annexe D-1. Le procédé de fabrication que nous avons retenu est le suivant: fer et terre rare sont coévaporés avec des vitesses calibrées de façon à obtenir la stoechiométrie désirée. Le substrat est un saphir (11 $\bar{2}$ 0) recouvert d'une couche tampon de Nb(110) et d'une mince couche de fer. Le dépôt de cette couche de fer permet la formation d'un alliage de surface appelé NbFe φ , qui favorise la croissance des TRFe₂(110).

Après une présentation des propriétés cristallographiques et chimiques des composés massifs (paragraphe 1.1), nous décrivons le substrat et les couches tampon (Nb et NbFe φ), en nous attachant particulièrement à étudier la qualité cristallographique de la surface et la morphologie, par diffraction d'électrons en incidence rasante RHEED *in situ* et par microscopie à force atomique *ex situ*. Ces deux techniques sont décrites dans les annexes B et D-1 pour la première et D-4 pour la seconde.

Nous présentons d'abord la structure des substrats de saphir (11 $\bar{2}$ 0) (paragraphe 1.2). Les résultats obtenus sur la couche tampon de niobium font l'objet du paragraphe 1.3. Nous étudions la structure hexagonale de surface lors des premiers stades de la croissance de niobium sur saphir puis la structure d'une couche épaisse de 500 Å de niobium.

Dans la quatrième partie, une étude structurale et chimique de l'alliage de surface NbFe φ est présentée. Cette étude a été effectuée *in situ* dans un bâti d'épitaxie par jets moléculaires disposant d'un équipement de spectroscopie Auger et de photoémission, ainsi que d'un RHEED. Des résultats concernant la croissance du fer sur Nb(110) à température ambiante sont suivis d'une étude en fonction de la température de recuit.

Finalement, l'élaboration des composés TRFe₂(110) fait l'objet du paragraphe 1.5. Les relations d'épitaxie et les désaccords paramétriques sont présentés pour l'ensemble des systèmes élaborés.

1.1 Propriétés cristallographiques et chimiques des composés TRFe₂ massifs

Les phases de Laves, en particulier les composés TRFe₂, cristallisent dans une structure de type MgCu₂ C₁₅, de groupe spatial Fd $\bar{3}$ m. En 1956, Fritz H. Laves attribue la stoechiométrie AB₂ des phases de Laves à l'empilement compact, favorable, d'atomes sphériques avec des rapports de rayons atomiques qui valent approximativement 1.2/1 plutôt qu'à une conséquence des liaisons chimiques entre les deux éléments A et B [1, 2].

La figure 1.1 présente la structure de ces composés. Les atomes de terre rare forment un squelette de type cubique diamant et apparaissent aux sommets du cube, au centre des faces et sur la moitié des sites tétraédriques.

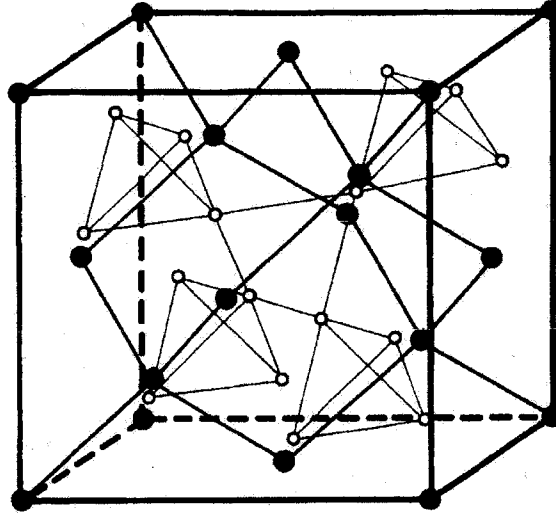


FIG. 1.1 – Structure des phases de Laves. Les ronds noirs représentent les atomes de terres rares et les blancs les atomes de fer.

Les atomes de fer forment des tétraèdres réguliers, reliés par leurs sommets. Ils sont situés sur la seconde moitié des sites tétraédriques non occupés par les atomes de terres rares. Le réseau de fer vérifie une symétrie ponctuelle rhomboédrique $\bar{3}m$. Malgré la complexité de la structure, il apparaît que tous les atomes de terre rare d'une part et tous les sites de fer d'autre part sont chimiquement équivalents. Les atomes de fer se distinguent par la direction de leur axe de symétrie local. Chaque atome de fer a comme plus proches voisins six atomes de fer avec un axe de symétrie local selon une diagonale du cube, c'est à dire une direction de type $\langle 111 \rangle$. La direction est différente pour chacun des quatre sites du tétraèdre. Bien que les atomes de fer soient cristallographiquement équivalents, cette différence d'axe de symétrie local entraîne une non-équivalence magnétique.

Le paramètre cristallin des composés $TRFe_2$ varie de 7.24 Å pour $LuFe_2$ à 7.415 Å pour $SmFe_2$. Il diminue lorsque l'on passe des terres rares légères aux terres rares lourdes, conformément à la contraction des lanthanides. Le tableau 1.1 présente le paramètre massif a_{TRFe_2} des différents composés que nous avons étudiés, à température ambiante. L'yttrium possède des paramètres cristallins proches de ceux des terres rares et le composé YFe_2 de structure analogue aux $TRFe_2$ est inclus dans cette étude.

$TRFe_2$	$LuFe_2$	$ErFe_2$	$DyFe_2$	$Dy_{0.7}Tb_{0.3}Fe_2$	$TbFe_2$	$GdFe_2$	$SmFe_2$	YFe_2
a_{TRFe_2} (Å)	7.24	7.28	7.324	7.331	7.348	7.39	7.415	7.362

TAB. 1.1 – Paramètre massif des composés $TRFe_2$ à température ambiante

Les composés $TRFe_2$ n'existent que pour une stoechiométrie déterminée. Les diagrammes de phase des composés auxquels nous nous sommes intéressés dans ce travail sont très voisins et seules les températures caractéristiques sont légèrement différentes lorsqu'on passe d'un composé à l'autre. Nous présentons à titre d'exemple le diagramme de phase fer / samarium (fig 1.2) où $SmFe_2$ est le

composé le plus riche en terre rare. Un excédent de fer par rapport à la composition stœchiométrique conduirait donc à la formation de deux phases SmFe_2 et SmFe_3 . Au contraire, un excédent de terre rare conduirait à la coexistence des phases SmFe_2 et Sm pur.

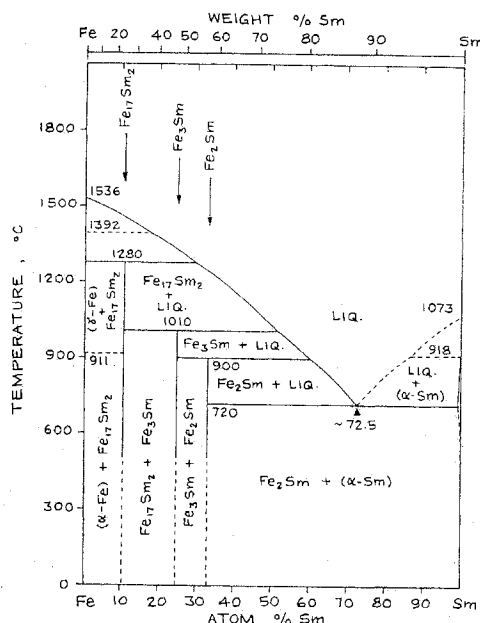


FIG. 1.2 – Diagramme de phase Fe / Sm [Binary Alloy Phase Diagrams-1990]

1.2 Historique de l'épitaxie de composés intermétalliques

Les films minces métalliques épitaxiés présentent des phases métastables et des propriétés magnétiques, élastiques, ... nouvelles qui ont motivé une intense activité de recherche [3].

Dans le cas des métaux, l'absence de disponibilité (à prix raisonnable) de monocristaux métalliques adéquats a rendu crucial le problème de la recherche d'un substrat. Lorsque les chercheurs se sont intéressés à la croissance de films minces et de superréseaux magnétiques et supraconducteurs, des substrats de céramiques (saphir, SrTiO_3 , oxyde de magnésium, ...) se sont révélés être de bons candidats, disponibles dans le commerce.

La grande réactivité des terres rares vis à vis de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote rend leur croissance épitaxiale problématique. Kwo *et al.* ont montré que la croissance épitaxiale de terres rares monocristallines directement sur un substrat de saphir est impossible en raison de la forte réactivité chimique entre l'oxygène du saphir et les terres rares [4]. Ces auteurs ont contourné la difficulté en utilisant une couche tampon de niobium. Ils ont ainsi effectué la croissance de systèmes de terres rares (0001) sur un substrat de saphir Al_2O_3 d'orientation $(11\bar{2}0)$ recouvert d'une couche tampon de $\text{Nb}(110)$ déposée à haute température ($900 \pm 50^\circ\text{C}$). Considérant leur structure différente et leur fort désaccord paramétrique, la formation d'une interface épitaxiale entre les terres rares et le niobium est *a priori* surprenante. Cependant, la croissance des terres rares sur niobium s'effectue avec une orientation de type Nishiyama-Wasserman [5] et le raccordement de réseaux est de type 3:4 selon les directions denses.

Depuis ce travail, la croissance de niobium et de métaux réfractaires sur saphir constitue la première étape de la réalisation de systèmes de terres rares épitaxiés [6, 7, 8, 9]. Rappelons que ces métaux sont les seuls éléments de la classification périodique à réagir faiblement avec les terres rares. Ces couches

tampon sont donc de première importance et ont suscité un grand nombre d'investigations; en ce qui concerne le niobium, nous pouvons citer l'étude de l'interface niobium/saphir [10], de l'adhésion du métal sur la céramique mais aussi de la détermination de l'état de surface et des caractéristiques cristallographiques [11, 12, 13, 14]. Dans le cadre de sa thèse, V. Oderno a étudié les premiers stades de la croissance de niobium sur saphir [15] et a mis en évidence l'existence d'une structure de surface hexagonale pour le dépôt des premières monocouches à 720°C.

La fabrication de composés intermétalliques magnétostrictifs en couches minces s'est développée ces dernières années. Après avoir étudié les couches minces amorphes ou polycristallines, les physiciens se sont intéressés à la réalisation de couches minces monocristallines de ces composés.

Au laboratoire, V. Oderno a réalisé la première croissance épitaxiale des phases de Laves TRFe₂(110) [16]. Les tentatives d'épitaxie de ces composés directement sur la couche de niobium (110) ont été infructueuses. En revanche, des films de bonne qualité cristalline ont été obtenus en insérant une fine couche de fer entre le composé intermétallique et la couche de niobium [17]. Un dépôt de 15 Å de fer à 550°C permet la formation d'un alliage de surface, appelé NbFe φ .

Parallèlement, d'autres équipes ont réalisé des couches de composés terre rare / fer en utilisant des couches tampon de métaux réfractaires sur des substrats de saphir ou d'oxyde de magnésium. Wang *et al.* ont obtenu par pulvérisation cathodique des films de TbFe₂(111) sur une couche tampon Mo(110) épitaxiée sur un substrat de saphir Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0) [18, 19]. Des composés Sm₂Co₇(110) et (001) ont été fabriqués sur des couches tampon de tungstène (W(110) et W(001) respectivement) sur un substrat de MgO par la même méthode d'élaboration [20]. Des composés terre rare/métal de transition ont été épitaxiés au laboratoire Louis Néel à Grenoble par dépôt laser pulsé. Des films d'Y₂Co₁₇(0001) et d'YCo₂(111) ont été obtenus sur une couche de W(110) [21]. Plus récemment, des couches monocristallines de TbFe₂(111) ont été épitaxiées avec la même technique par S. Jaren, sur une couche tampon de Mo(110) [22]. Enfin, Hutch *et al.* ont réussi également la croissance de TbFe₂ par épitaxie par jets moléculaires [23]. Ils ont fait croître des couches de TbFe₂(110) monodomaines de très bonne qualité sur une couche de Ta(110) [24].

1.3 Cristallographie et morphologie des substrats de saphir Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0)

Le substrat utilisé est un substrat de saphir Al₂O₃ d'orientation (11 $\bar{2}$ 0), d'épaisseur 0.4 mm, acheté auprès de la firme Union Carbide.

Le saphir (alumine α -Al₂O₃) cristallise dans le système rhomboédrique et appartient au groupe d'espace R $\bar{3}$ c. Les atomes d'oxygène forment un réseau hexagonal compact. Les atomes d'aluminium occupent les deux-tiers des sites octaédriques interstitiels. Dans la maille hexagonale triple, les paramètres sont $a = 4.759 \text{ \AA}$ et $c = 12.99 \text{ \AA}$. Le plan (11 $\bar{2}$ 0) présente une maille de surface rectangulaire. Par convention, dans la suite de ce manuscrit, les indices utilisés pour indiquer les directions cristallographiques du substrat correspondront à la notation des plans auxquels ces directions sont perpendiculaires.

La qualité de surface des substrats, dont une face est polie par le fabricant, a été étudiée en microscopie en champ proche, à l'air. La figure 1.3 présente une image AFM de taille $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ obtenue en mode non contact (voir annexe D-4). L'image révèle une surface lisse avec quelques terrasses. La rugosité moyenne de la surface est de 2 \AA .

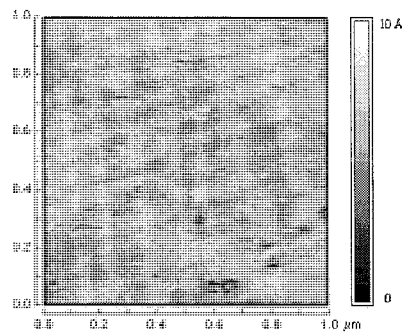


FIG. 1.3 – Image AFM de taille $1\mu m \times 1\mu m$ sur un substrat de saphir d'orientation ($11\bar{2}0$)

Les substrats sont caractérisés par leur angle de coupe, entre la surface et le plan cristallographique ($11\bar{2}0$). Nous avons vérifié par diffraction de rayons X qu'il ne dépasse jamais 1° , valeur maximale garantie par le fabricant [25].

Les substrats subissent tout d'abord un dégraissage chimique *ex situ*: trichloréthylène, acétone et alcool. Ils sont ensuite dégazés *in situ* à $820^\circ C$ pendant une heure. Ces deux phases assurent à la fois l'absence de pollution mais aussi la reconstruction de la surface. Les diagrammes de diffraction d'électrons en incidence rasante selon quatre azimuts principaux du plan ($11\bar{2}0$) sont reportés figure 1.4. Ces diagrammes présentent des lignes de Kikuchi caractéristiques de la très bonne qualité de la surface.

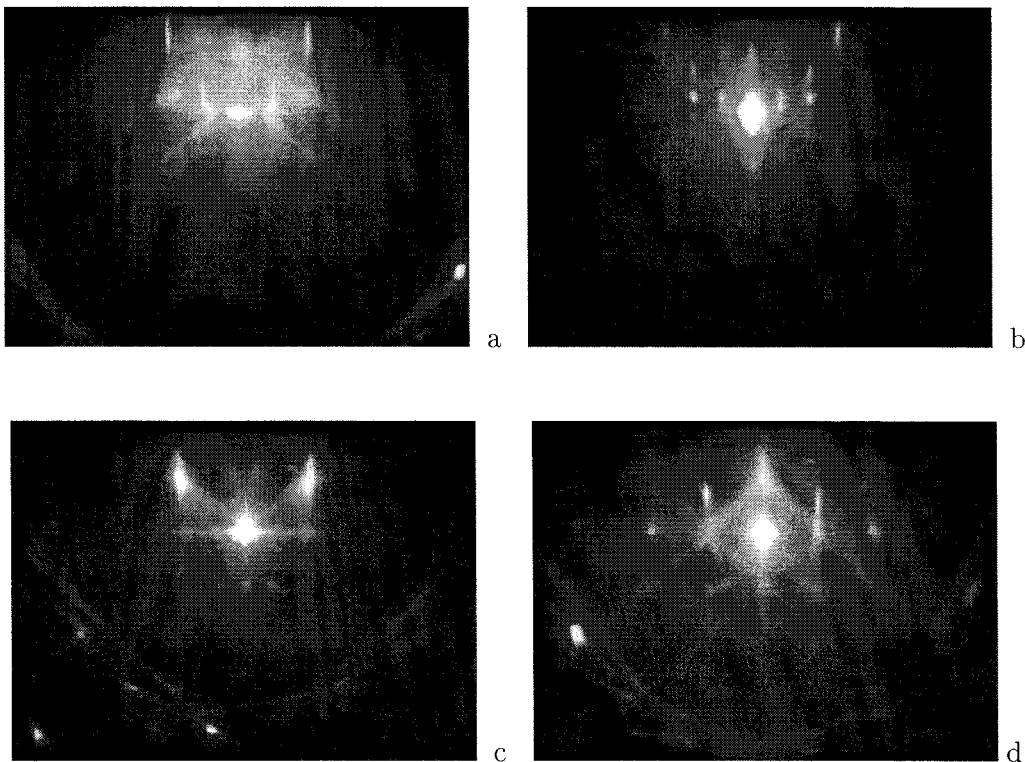


FIG. 1.4 – Diagrammes de diffraction RHEED sur un substrat de saphir ($11\bar{2}0$), à $820^\circ C$, selon les azimuts a: $[1100]$ b: $[\bar{2}201]$ c: $[\bar{1}101]$ d: $[0001]$

Nous avons effectué, dans un bâti MBE Riber, des études de photoémission et de spectroscopie d'électrons Auger, après introduction des substrats dans l'enceinte et après dégazage à 820°C. La présence de carbone a été étudiée en fonction du traitement de chauffage des substrats. La quantité de carbone dépend fortement de ce traitement et passe de $27 \pm 2\%$ de la composition de la surface avant le chauffage à moins de $5 \pm 2\%$ après le dégazage.

1.4 Croissance de la couche tampon de niobium

Le niobium massif est cubique centré (cc) avec un paramètre de 3.303 Å. Il s'épitaxie sur Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0) avec la direction [110] comme direction de croissance, conformément à la procédure décrite par Durbin [26] il y a une quinzaine d'années. Nous allons montrer que cette structure est précédée d'une structure de surface hexagonale jamais signalée auparavant.

1.4.1 Premiers stades de la croissance du niobium

La structure de la surface de niobium, déposé sur un substrat de saphir (11 $\bar{2}$ 0), a été étudiée *in situ* par RHEED pour des températures de substrat variant de 270 à 820°C. Après le dépôt de 2.5 Å de niobium à 820°C, les diagrammes RHEED sont proches de ceux de la surface de saphir mais présentent du bruit de fond diffus important et des lignes de Kikuchi moins intenses. Lorsque l'épaisseur du dépôt de niobium atteint 5 Å, de nouveaux diagrammes de diffraction apparaissent (figure 1.5 c et d).

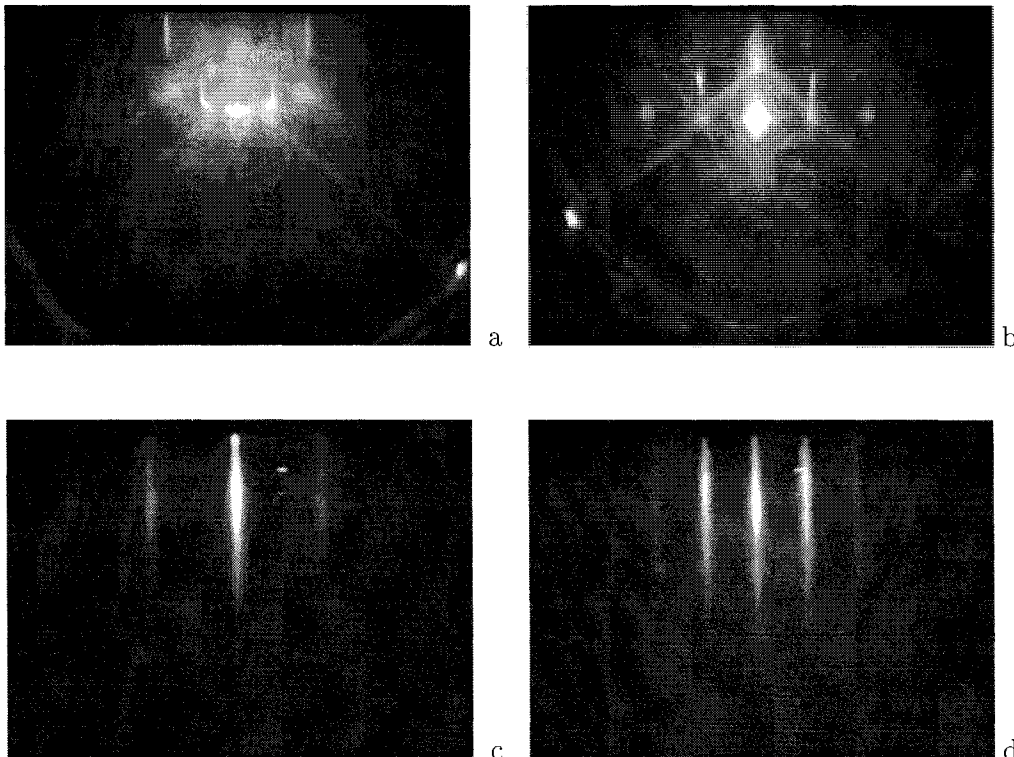


FIG. 1.5 – Diagrammes de diffraction RHEED sur un substrat Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0) (a: [11 $\bar{0}$ 0] et b: [0001]) puis sur un dépôt de 5 Å de niobium selon les azimuts correspondants (c et d) à $T_S = 820^\circ\text{C}$

Ces clichés révèlent une symétrie de surface d'ordre six et l'écartement relatif entre raies de diffraction vaut $\sqrt{3}$ selon des azimuts séparés de 30° . Ce rapport est caractéristique d'un réseau de surface hexagonal [15] dont le paramètre de surface est estimé à $3 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Cette valeur est très proche de la distance entre premiers voisins dans le plan (110) parallèlement à la direction $[\bar{1}11]$ du niobium cubique centré (qui vaut 2.9 \AA).

Nous avons choisi de nommer cette structure "structure hexagonale de surface" et nous utiliserons la notation à quatre indices pour noter les directions cristallographiques s'y référant.

Lorsque l'épaisseur du dépôt de niobium augmente, les raies de diffraction caractéristiques de la structure hexagonale disparaissent progressivement et sont remplacées par celles d'un plan de Nb(110) cubique centré. Il existe une plage d'épaisseur pour laquelle les deux séries de raies coexistent (structure mixte). A 820°C , lorsque l'épaisseur de niobium est supérieure à une épaisseur critique de 10 \AA , la structure hexagonale a complètement disparu et les clichés de diffraction sont caractéristiques d'un plan (110) de niobium, structure observée jusqu'à présent pour les dépôts de grande épaisseur dans ce type d'épitaxie.

L'épaisseur critique de stabilité de la structure de surface hexagonale dépend de la température du substrat et est présentée figure 1.6. Des diagrammes de diffraction caractéristiques de la structure de surface hexagonale sont observés seuls jusqu'à des épaisseurs de niobium qui varient entre 12.5 \AA à 700°C et 5 \AA lorsque la température de substrat est de 410°C . En dessous de 270°C , les figures de diffraction ne correspondent pas à celles d'une surface hexagonale mais sont caractéristiques d'un polycristal texturé.

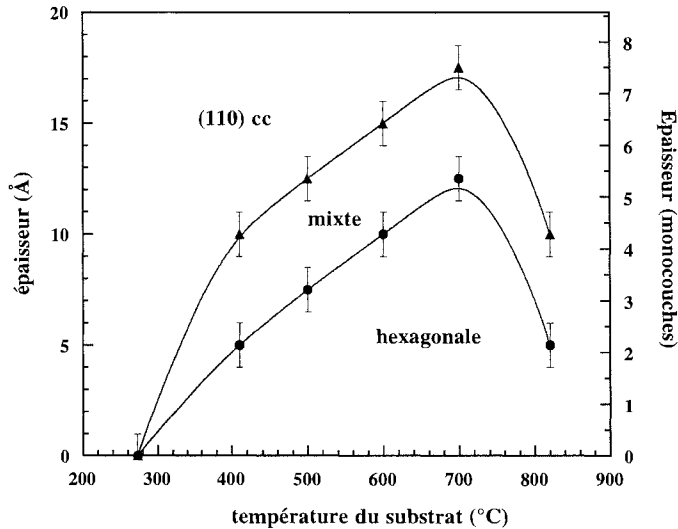


FIG. 1.6 – Diagramme de phase structurale du niobium épitaxié sur un substrat de saphir $(11\bar{2}0)$: épaisseur critique de stabilité des structures de surface hexagonale, mixte et $(110)cc$ du niobium en fonction de la température du substrat [15]

Les relations d'épitaxie entre la structure hexagonale de surface du niobium (h. Nb) et du saphir sont les suivantes :

$$[11\bar{2}0]_{\text{h. Nb}} \parallel [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ et } [\bar{1}100]_{\text{h. Nb}} \parallel [\bar{1}100]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Une superposition possible entre le réseau de surface du saphir $(11\bar{2}0)$ et la structure hexagonale de surface du niobium est représentée sur la figure 1.7. Notons que la structure de surface hexagonale du niobium est symétrique par rapport aux directions $[0001]$ et $[\bar{1}100]$ du saphir.

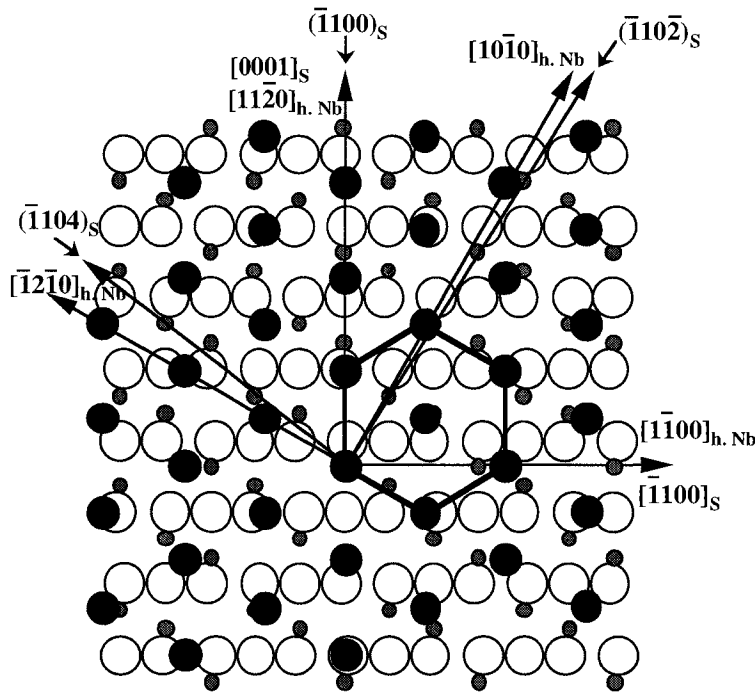


FIG. 1.7 – Superposition possible du réseau de surface du saphir ($11\bar{2}0$) et de la structure hexagonale de surface du niobium.

Les ronds noirs (blancs) correspondent aux atomes de niobium (d'oxygène). Les petits ronds grisés correspondent aux atomes d'aluminium.

La structure hexagonale est probablement stabilisée à la fois par sa haute symétrie et par la réduction de désaccord paramétrique entre le niobium et le saphir le long de la direction $[0001]_S$, qui correspond à la rangée dense du niobium. Si la croissance du niobium débutait avec une structure cubique centrée, le désaccord paramétrique avec le saphir vaudrait 13.6%. Dans le cas de la structure de surface hexagonale, le désaccord paramétrique vaut 8%. Par ailleurs, cette surface de symétrie hexagonale ne viole pas les règles de construction de l'interface niobium/saphir suggérées par Gutekunst *et al.* [10]:

- un nombre maximum des sites du réseau d'aluminium situés à l'interface sont occupés par des atomes de niobium
- les atomes de niobium de la seconde couche sont aussi proches que possible des sites qui constitueraient un prolongement du réseau d'aluminium du saphir.

Il a montré que ces règles conduisent aux relations d'épitaxie suivantes, valables quel que soit le plan de saphir sur lequel s'effectue la croissance ((001) , $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ et $(\bar{1}012)$):

$$[0001]_{Al_2O_3} \parallel [\bar{1}11]_{Nb\ cc} \text{ et } [\bar{1}100]_{Al_2O_3} \parallel [\bar{1}1\bar{2}]_{Nb\ cc}$$

Le passage de la structure de surface hexagonale à la structure cubique est comparable à la transition allotropique α (hcp) \rightleftharpoons β (bcc) observée dans le titane ou le zirconium massif présentée par Burgers [27]. Les relations cristallographiques observées entre la structure hexagonale et la structure bcc sont les mêmes que les relations de Burgers à savoir :

$$(0001)_\alpha \parallel (110)_\beta \text{ et } \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 111 \rangle_\beta$$

1.4.2 Structure des films de niobium de 500 Å

Pour la majorité des échantillons fabriqués dans le cadre de ce travail de thèse, la température de dépôt du niobium sur saphir est de 720°C. Elle est choisie de façon à obtenir une qualité optimale du film de 500 Å (cristallographique et de surface). L'influence de la température du substrat sur la qualité des films de niobium a mis en évidence la nécessité de travailler à haute température pour minimiser à la fois la mosaïcité des couches et la rugosité de la surface. Il est également recommandé de ne pas travailler à plus haute température afin d'éviter la diffusion de l'oxygène du saphir qui pourrait s'accumuler à la surface du film de niobium [28, 29].

Observations RHEED

Après 500 Å de dépôt, les diagrammes de diffraction RHEED obtenus sont présentés figure 1.8. Ils sont contrastés avec des lignes fines et intenses, ce qui traduit une faible rugosité. La présence de lignes de Kikuchi révèle la très bonne qualité cristallographique de la surface.

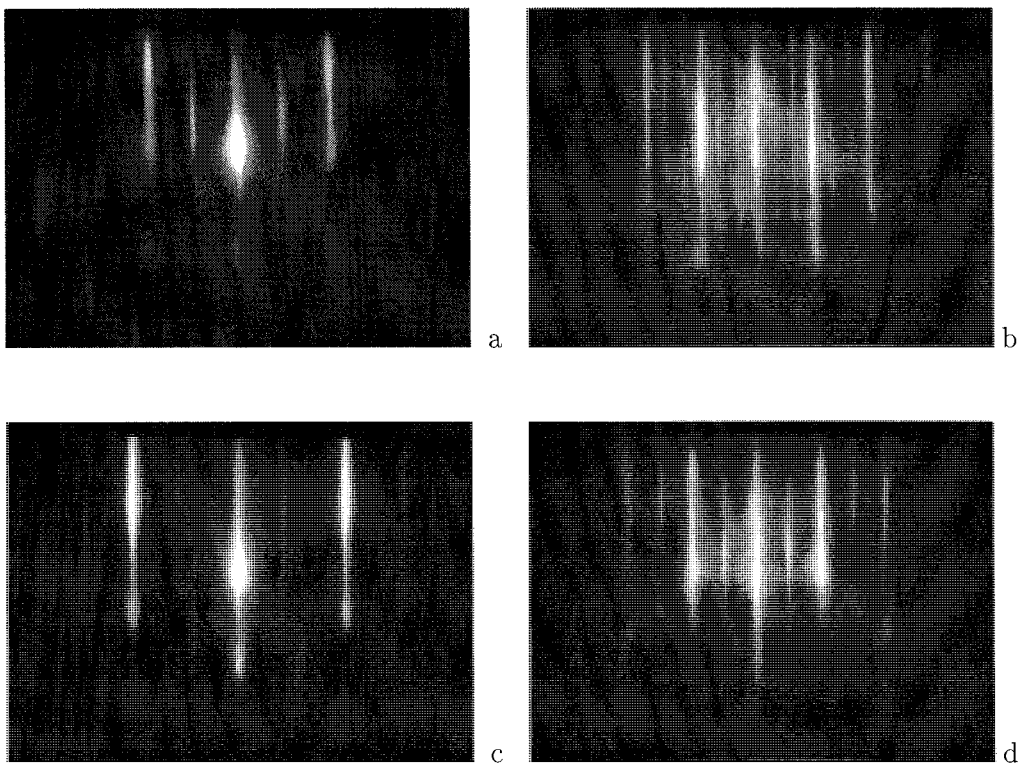


FIG. 1.8 – Diagrammes de diffraction RHEED sur: 500 Å (110) Nb / (11 $\bar{2}$ 0) Al₂O₃ selon les azimuts a: [1 $\bar{1}$ 0] b: [1 $\bar{1}$ 1] c: [1 $\bar{1}$ 3] d: [001] avec $T_S = 720^\circ\text{C}$

D'après les clichés RHEED, la surface (110) de niobium ne présente qu'un seul domaine cristallographique. Ce caractère monodomaine a été confirmé par diffraction de rayons X en incidence rasante.

Les relations d'épitaxie entre ces deux éléments sont les suivantes:

$$[\bar{1}11]_{\text{bcc Nb}} \parallel [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ et } [1\bar{1}2]_{\text{bcc Nb}} \parallel [1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Signalons à ce stade que de nombreuses équipes obtiennent des couches de Nb(110) avec deux domaines tournés l'un par rapport à l'autre de 70° par rapport à la normale au plan. Les raisons pour lesquelles nous obtenons systématiquement un seul domaine cristallographique restent à définir: à la

fois la température du dépôt, la préparation du substrat et la qualité du substrat de départ peuvent être invoquées.

Le réseau de surface Nb(110) obtenu est rectangulaire avec les paramètres suivants, très proches de ceux du massif: $3.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ selon $[001]$ et $4.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ selon $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Outre les raies de diffraction correspondant aux plans Nb(110), nous observons des raies intermédiaires. Celles-ci correspondent à des reconstructions spécifiques de surface et sont observées systématiquement, pour toutes les épaisseurs déposées. Selon les azimuts de type $\langle 111 \rangle$, elles sont observées en position 1/3 de celles du niobium massif et selon les azimuts $\langle 110 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$, les surstructures sont observées dans une position médiane de celles de Nb(110). Le réseau de surface diffractant est conforme à ce qui a été observé par de nombreuses équipes: si \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont les vecteurs de la maille du plan (110) de niobium, toutes s'accordent pour interpréter les surstructures comme la superposition de deux domaines, images l'un de l'autre dans un miroir, dont les vecteurs de surface sont $\vec{b}_1 = 2\vec{a}_1$ et $\vec{b}_2 = 3\vec{a}_2 - \vec{a}_1$ pour le premier, et $\vec{b}'_1 = 2\vec{a}_2$ et $\vec{b}'_2 = 3\vec{a}_1 - \vec{a}_2$ pour le second. L'origine de ces reconstructions reste néanmoins sujet à polémique. Certains auteurs les attribuent en effet à la présence d'atomes d'oxygène en surface [30, 31], d'autres sont convaincus que cette reconstruction est intrinsèque [32]. Nous ne sommes pas en mesure de trancher quant à l'origine de cette reconstruction: nous ne disposons pas de spectromètre Auger dans notre bâti d'épitaxie et n'avons pu effectuer d'études systématiques de la présence ou non d'oxygène.

La figure 1.9 présente la coïncidence des réseaux du saphir ($11\bar{2}0$) et du niobium cubique centré (110). Le réseau de niobium prolonge le réseau d'aluminium du substrat de saphir.

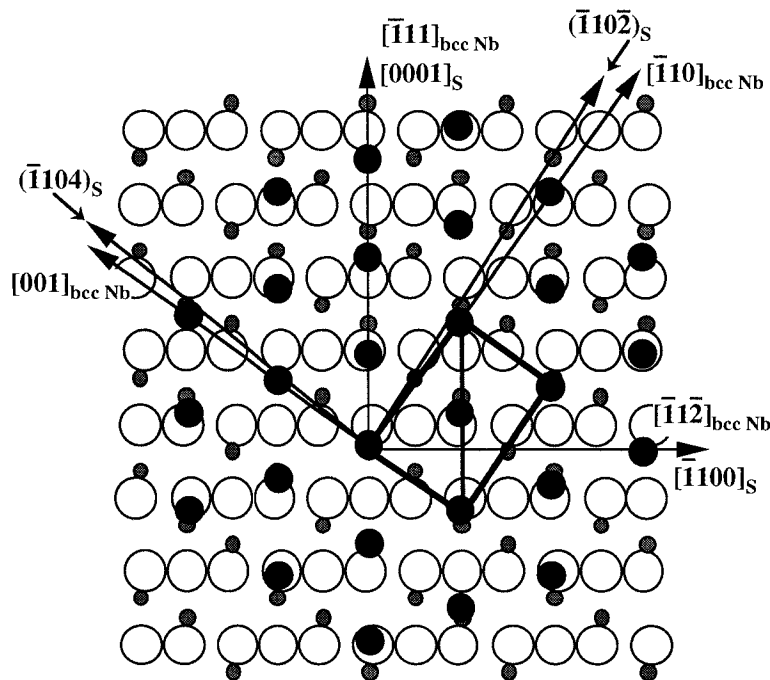


FIG. 1.9 – Coïncidence des réseaux de surface du saphir ($11\bar{2}0$) et du niobium (110). Les ronds noirs (blancs) correspondent aux atomes de niobium (d'oxygène). Les petits ronds grisés correspondent aux atomes d'aluminium.

Observations par microscopie à force atomique

Les films de niobium ont été observés *ex situ* à l'air par AFM en mode non contact, dès leur sortie du bâti d'épitaxie. L'image présentée figure 1.10, de taille $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, est obtenue sur un film de $1000\ \text{\AA}$ d'épaisseur, déposé à 720°C . Des terrasses apparaissent nettement; elles sont parallèles et régulièrement espacées. Leur largeur moyenne est de l'ordre de $2500\ \text{\AA}$, alors que leur hauteur moyenne varie entre 5 et $10\ \text{\AA}$ (soit 2 à 4 monocouches).

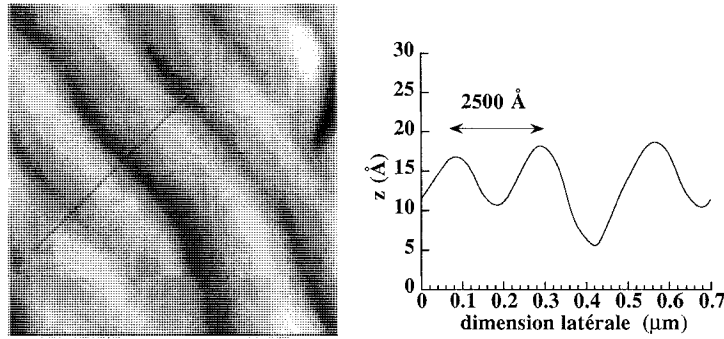


FIG. 1.10 – Image AFM $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de $1000\ \text{\AA}$ Nb/ Al_2O_3 et profil de hauteur correspondant selon la ligne noire indiquée sur l'image

Conclusion

Les films de niobium (110) sur saphir sont de **très bonne qualité cristallographique et monodomaines**; leur surface est lisse à l'échelle de quelques monocouches et présente les caractéristiques requises pour une couche tampon.

1.5 Alliage de surface NbFe φ

Comme cela a été rappelé dans le paragraphe 1.2, la croissance des phases de Laves n'a jamais pu être obtenue directement sur la couche tampon de niobium.

Soient les relations d'épitaxie entre Nb(110) et TRFe $_2$ (110):

$$[001]_{\text{TRFe}_2} \parallel [001]_{\text{Nb}} \text{ et } [1\bar{1}0]_{\text{TRFe}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Nb}}$$

On peut envisager le raccordement des réseaux lorsqu'à deux mailles de niobium correspond une maille de TRFe $_2$. Le désaccord paramétrique théorique est alors:

$$\text{désaccord paramétrique} = \frac{a_{\text{TRFe}_2} - 2 \cdot a_{\text{Nb}}}{2 \cdot a_{\text{Nb}}}$$

Il est très grand (supérieur à 10%) et positif, pour un paramètre des phases de Laves d'environ $7.3\ \text{\AA}$. Ce désaccord paramétrique est certainement trop élevé pour une épitaxie parfaite, quelle que soit la terre rare (même si, conformément à la contraction des lanthanides, le paramètre de maille des TRFe $_2$ diminue lorsque l'on se déplace des terres rares légères vers les terres rares lourdes).

Cependant, V. Odero a montré que la croissance de films monocristallins (110) et monodomains de composés TRFe₂ est possible après dépôt d'une couche de 15 Å de fer à T_S= 550°C [17]. Ce dépôt donne naissance à un alliage, que nous appelons NbFe φ , dont la surface présente une symétrie rectangulaire et de paramètres 4.8 ± 0.1 et 7 ± 0.1 Å. Cet alliage de surface et sa formation restaient néanmoins mal caractérisés.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons entrepris, dans un bâti Riber disposant de dispositifs RHEED, Auger et XPS, une étude détaillée de la croissance de fer sur la couche tampon Nb(110), en fonction de la température du substrat et de l'épaisseur de fer. Cette étude débute par la croissance, à température ambiante, de fer sur niobium (110) (paragraphe 1.5.1). L'évolution de la surface obtenue en fonction de la température de recuit est ensuite présentée (paragraphe 1.5.2). Finalement, la croissance de la phase NbFe φ termine ce paragraphe (1.5.3).

1.5.1 Croissance de fer sur Nb(110) à température ambiante: influence de l'épaisseur de fer

Le paramètre du fer, à l'état massif et à température ambiante, est de 2.87 Å alors que celui du niobium est de 3.303 Å dans les mêmes conditions. Le désaccord paramétrique entre les deux éléments est très élevé: -13%.

Nous avons tout d'abord analysé la croissance de fer (110) sur la couche tampon de niobium (110) à température ambiante. La couche de fer a été déposée par évaporation discontinue, avec des pas en épaisseur de 0.4 puis 1 angström.

Observations RHEED

L'intensité RHEED mesurée selon l'azimut [001] durant les premiers stades de la croissance du fer sur Nb(110) est présentée figure 1.11.

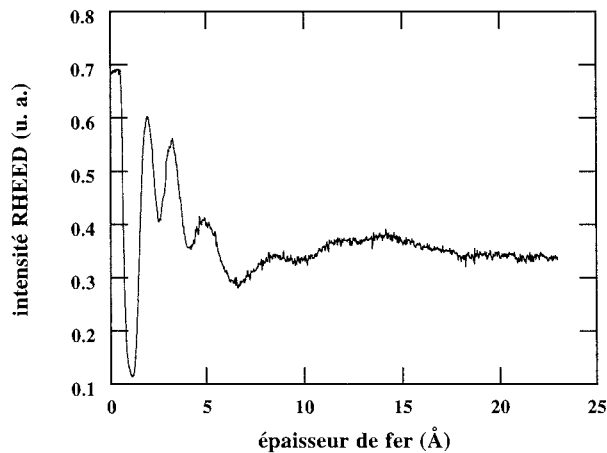


FIG. 1.11 – Oscillations de l'intensité RHEED selon [001] durant la croissance de Fe sur Nb(110) à température ambiante

L'intensité RHEED présente tout d'abord des oscillations, dont la période correspond au dépôt d'un plan atomique de fer. Elles sont la signature d'un mode de croissance **couche par couche**. Lorsque l'épaisseur de fer déposée est supérieure à 6 Å, la période des oscillations augmente tandis qu'elles s'amortissent.

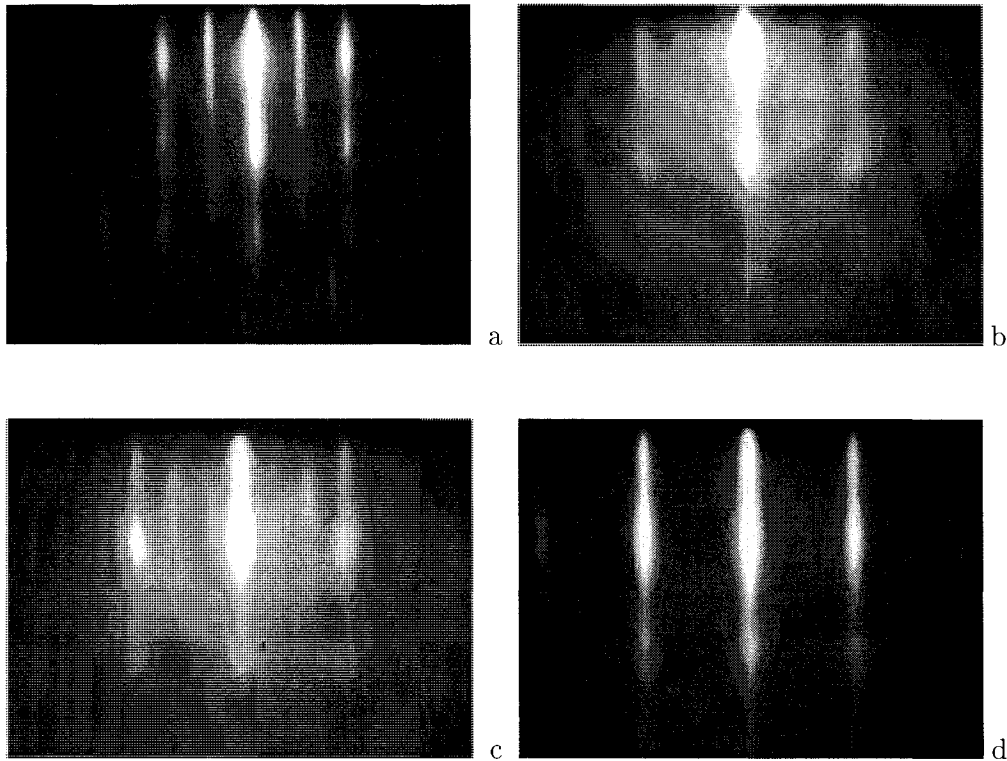


FIG. 1.12 – Diagrammes de diffraction RHEED selon l'azimut $[1\bar{1}0]$ du niobium (110) sur:
 (a) 500 Å de niobium (110) sur Al_2O_3 $(11\bar{2}0)$
 (b) 5.6 Å de fer déposé à $T_S = 20^\circ C$
 (c) 8 Å de fer déposé à $T_S = 20^\circ C$
 (d) 20 Å de fer déposé à $T_S = 20^\circ C$

Pour les premières monocouches de fer selon l'azimut $[1\bar{1}0]$ (figure 1.12), les diagrammes de diffraction RHEED sont caractéristiques d'une surface de fer contraint avec une symétrie proche de (110) . Dès 5.6 Å de dépôt, apparaissent des surstructures, très nettes selon l'azimut $[1\bar{1}0]$, qui coïncident avec l'apparition d'une phase intermédiaire. Elles sont toujours très nettes après un dépôt d'environ 8 Å et disparaissent lorsque l'épaisseur de fer atteint 12 Å. Les diagrammes de diffraction sont alors caractéristiques d'un plan avec une symétrie proche de celle d'un plan (110) de fer qui a relaxé.

La phase intermédiaire mise en évidence est probablement due à un processus d'interdiffusion.

A partir des diagrammes de diffraction RHEED, nous avons déterminé les distances entre rangées atomiques dans le plan de la couche de fer, en fonction de l'épaisseur du dépôt, selon les deux azimuts $[001]$ et $[1\bar{1}0]$ (figure 1.13).

Le paramètre obtenu selon l'azimut $[001]$ (de type $[110]$) a été multiplié par $\sqrt{2}$ pour comparaison. Si le fer déposé conserve une symétrie de surface de type (110) , alors le rapport théorique entre les distances le long des deux azimuts doit valoir $\sqrt{2}$.

Les distances interatomiques mesurées le long des azimuts $[1\bar{1}0]$ et $[001]$ du niobium présentent des évolutions très différentes avec l'épaisseur de fer (voir figure 1.13).

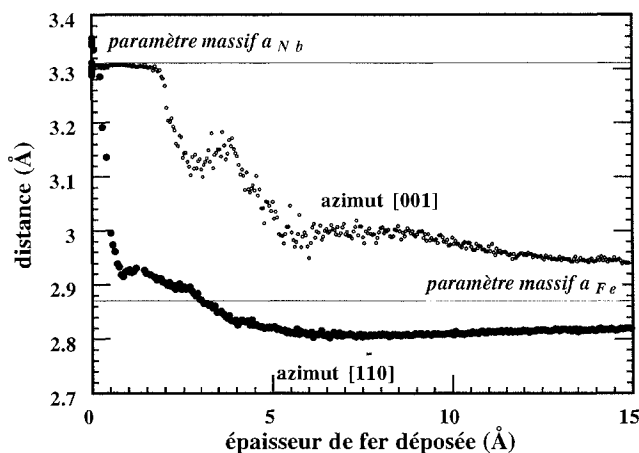


FIG. 1.13 – Evolution des distances dans le plan selon les azimuts $[1\bar{1}0]$ et $[001]$. Dépôt de Fe sur Nb (110) à 20 °C

Le long de l'azimut $[1\bar{1}0]$, la relaxation est pratiquement immédiate et le paramètre évolue de la valeur correspondant au niobium massif vers celle du fer massif, en atteignant même des valeurs inférieures au paramètre de ce dernier.

La distance interatomique selon l'azimut $[001]$ est tout d'abord constante puis présente des oscillations pour relaxer partiellement après environ 10 Å de dépôt.

Le film de fer perd donc sa symétrie cubique et reste déformé même après un dépôt de 15 Å: la valeur du paramètre dans le plan selon $[001]$ (selon $[1\bar{1}0]$) reste inférieure (supérieure) à la valeur attendue si la relaxation était totale. Après un dépôt de 15 Å de fer, la déformation résiduelle dans la couche selon $[1\bar{1}0]$ est de 2.4% alors qu'elle vaut -1.8% selon $[001]$. Lorsque l'épaisseur de dépôt atteint 60 Å, les distances entre rangées atomiques dans la couche n'évoluent plus et la relaxation n'est toujours pas totale.

Spectroscopie Auger

Nous avons procédé à une étude de la croissance du fer sur niobium par spectroscopie Auger afin d'analyser la nature de la phase intermédiaire, mise en évidence par diffraction RHEED.

Les mesures de spectroscopie Auger ont été effectuées pour le niobium à partir du pic Auger situé à 167 eV qui correspond à la transition $M_{4,5}N_{2,3}N_{4,5}$. Le fer a été quantifié à partir du pic Auger situé à 656 eV qui correspond à la transition $L_{3}M_{2,3}M_{4,5}$. Un des problèmes majeurs inhérent à ce type de technique de caractérisation est l'interprétation quantitative des résultats. L'amplitude des pics Auger dépend d'un grand nombre de paramètres: la composition affecte bien évidemment les intensités relatives des pics Auger mais les sections efficaces et les valeurs des libres parcours moyens des électrons pour chaque élément à l'énergie considérée sont autant de facteurs difficiles à déterminer précisément. Dans la suite, les intensités des pics de niobium sont normalisées à partir de celle du pic Auger obtenu sur la couche tampon à température ambiante. Les intensités des pics de fer sont normalisées à partir du spectre enregistré après dépôt d'un film épais de fer (60 Å) sur la couche de niobium à température ambiante.

Les résultats expérimentaux de la cinétique de croissance par spectroscopie d'électrons Auger sont reportés figure 1.14. Cette dernière présente l'évolution des intensités relatives du pic de fer et du pic de niobium, déterminées à partir de l'aire située sous les pics mis en jeu; nous avons évalué l'incertitude absolue sur ces rapports à 0.2.

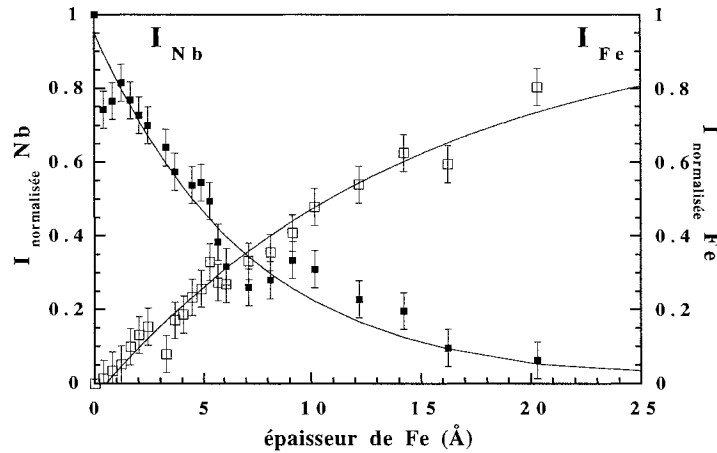


FIG. 1.14 – Intensités normalisées des pics Auger de fer et de niobium en fonction de l'épaisseur de fer déposée (croissance à 20 ° C). Les traits continus représentent les simulations dans l'hypothèse d'absence d'interdiffusion

Si nous formulons l'hypothèse qu'aucun processus d'interdiffusion n'intervient, les intensités normalisées doivent alors vérifier des lois de décroissance exponentielle:

$$I_{\text{Nb}} = \exp(-e_0/\lambda_{\text{Nb}})$$

et

$$I_{\text{Fe}} = 1 - \exp(-e_0/\lambda_{\text{Fe}})$$

où λ_{Nb} et λ_{Fe} sont les libres parcours moyens des électrons Auger aux énergies considérées et e_0 l'épaisseur de fer déposée.

Les affinements dans l'hypothèse de non interdiffusion (courbes en traits continus fig. 1.14) ne sont pas de très bonne qualité, particulièrement pour les faibles épaisseurs de dépôt. Ainsi, dans le cas de l'intensité associée au niobium, il existe un net décrochement de l'intensité expérimentale pour 6 Å de dépôt qui n'est pas reproduit par la simulation. Les courbes simulées de la figure 1.14 sont obtenues pour des valeurs $\lambda_{\text{Nb}} = 9.6$ Å et $\lambda_{\text{Fe}} = 16$ Å. Ces valeurs des libres parcours moyens sont très élevées puisqu'avec ces énergies d'électrons Auger, les valeurs attendues devraient être inférieures de 50 % [33]. De plus, nous avons dû ajuster les courbes à l'aide de facteurs pré-exponentiels qui valent respectivement 0.95 et 1.05 pour le niobium et le fer.

Pour l'ensemble de ces raisons, nous avons formulé une nouvelle hypothèse quant à la croissance. Cette hypothèse suppose un phénomène d'interdiffusion entre le fer et le niobium dès la température ambiante et se justifie grâce à l'évolution des diagrammes de diffraction d'électrons et de la période des oscillations de l'intensité RHEED. D'après ces études, l'interdiffusion n'interviendrait que sur une petite gamme en épaisseur, autour d'une dizaine d'angströms.

La méthode de simulation de la cinétique Auger dans cette hypothèse est plus complexe. Elle consiste à considérer 3 phases successives dans le processus de croissance.

i) La première phase correspond à une croissance sans interdiffusion d'un film de fer sur un substrat

de niobium. Les intensités des pics Auger peuvent donc être ajustées à partir des lois présentées précédemment.

ii) La deuxième phase correspond à l'apparition d'un alliage de niobium et de fer. Nous avons utilisé une loi de Végard pour caractériser la concentration de l'alliage formé: la densité de l'alliage est égale à la somme des densités des deux constituants pondérées par les concentrations atomiques. Notons C_S la concentration en niobium dans l'alliage formé, e_1 l'épaisseur de fer à partir de laquelle l'interdiffusion apparaît et e_2 l'épaisseur à partir de laquelle il y a de nouveau croissance de fer pur. Si $e_1 < e_0 < e_2$, les expressions littérales des intensités Auger deviennent:

$$I_{\text{Nb}} = C_S + [(1 - C_S) \cdot \exp(-e_p/\lambda_{\text{Nb}})]$$

$$I_{\text{Fe}} = (1 - C_S) \cdot (1 - \exp(-e_p/\lambda_{\text{Fe}}))$$

avec

$$e_p = \frac{e_0}{1 - C_S} \cdot \frac{7.87 + 5.23 \cdot C_S}{7.87 + 0.71 \cdot C_S}$$

Nous introduisons ici e_p qui est l'épaisseur d'alliage formé. Celle-ci dépend de e_0 mais aussi des densités (8.58 et 7.87 g/cm³ pour le niobium et le fer respectivement, soit une différence de 0.71g/cm³). Les masses molaires des deux éléments sont 92.9 et 55.8 g/mole pour le niobium et le fer respectivement, soit 5.23 après pondération de la différence par le nombre de moles par cm³.

iii) La dernière phase du processus de croissance est caractéristique de la croissance de fer pur sur cet alliage. Les expressions littérales des intensités Auger deviennent maintenant si $e_0 > e_2$

$$I_{\text{Nb}} = C_S + [(1 - C_S) \cdot (1 - \exp(-e_{p2}/\lambda_{\text{Nb}})) \cdot \exp(-(e_2 - e_0)/\lambda_{\text{Nb}})]$$

$$I_{\text{Fe}} = [(1 - C_S) \cdot (1 - \exp(-e_{p2}/\lambda_{\text{Fe}})) \cdot \exp(-(e_2 - e_0)/\lambda_{\text{Fe}})] \\ + [1 - \exp(-(e_2 - e_0)/\lambda_{\text{Fe}})]$$

avec

$$e_{p2} = \frac{e_2}{1 - C_S} \cdot \frac{7.87 + 5.23 \cdot C_S}{7.87 + 0.71 \cdot C_S}$$

Les intensités dépendent de e_{p2} l'épaisseur de la couche d'alliage pondérée par la densité de l'alliage et sa valeur limite d'existence.

La figure 1.15 représente l'évolution expérimentale et simulée des intensités des pics Auger du substrat de niobium et du dépôt de fer.

Les trois paramètres C_S , e_1 et e_2 sont ajustables et les résultats optimaux sont obtenus pour une concentration d'alliage $C_S = 0.28$ et des épaisseurs limites $e_1 = 8 \text{ \AA}$ et $e_2 = 10 \text{ \AA}$. Les libres parcours moyens valent alors $\lambda_{\text{Nb}} = 6 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{Fe}} = 13.5 \text{ \AA}$ qui sont des valeurs plus réalistes que celles obtenues précédemment. Si la simulation en supposant une interdiffusion rend compte du décrochement dans l'intensité du niobium, l'accord entre les valeurs expérimentales et les courbes simulées n'est pas toujours complètement satisfaisant.

Néanmoins, à la fois les paramètres physiques extraits de la simulation (qui sont acceptables) et les analyses de diffraction d'électrons rapides en incidence rasante autorisent l'hypothèse d'interdiffusion dès la température ambiante.

D'après la composition déterminée ci-dessus, la stœchiométrie du composé de surface formé est proche de celle de NbFe₂. Ce dernier appartient à l'état massif au groupe d'espace P6₃/mmc avec des paramètres de maille $a = 4.81 \text{ \AA}$ et $c = 7.87 \text{ \AA}$.

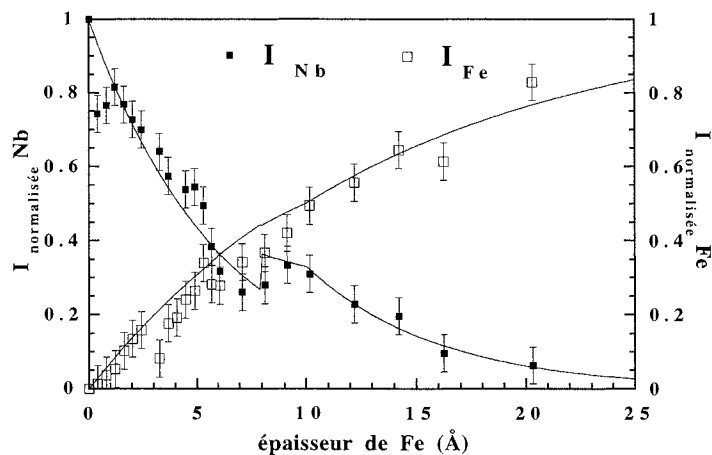


FIG. 1.15 – Evolutions expérimentale et simulée des intensités des pics Auger pendant la croissance de Fe sur (110) Nb à 20 °C, dans l’hypothèse d’une interdiffusion

D’après le RHEED, autour de 10 Å de dépôt, le réseau de surface présente une symétrie rectangulaire avec des paramètres 2.82 ± 0.1 Å et 3 ± 0.1 Å. Il s’avère donc impossible d’identifier le réseau de surface à aucun des plans cristallographiques de l’alliage stœchiométrique.

Il faut préciser que pour les deux types de simulations présentées, la croissance est supposée parfaitement bidimensionnelle. Les désaccords qui subsistent, notamment pour des épaisseurs de fer importantes, peuvent certainement être attribués à une croissance tridimensionnelle de la couche de fer: nous avons en effet constaté que pour de grandes épaisseurs de dépôt, les diagrammes de diffraction d’électrons deviennent pointilleux.

En résumé, en dépit d’un désaccord paramétrique important (-13%), le fer croît sur Nb(110) couche par couche à température ambiante. Pour des épaisseurs de dépôt inférieures à 8 Å, la surface n’est composée que de fer. Durant cette phase, les deux paramètres principaux dans le plan ont un comportement différent; la distance entre rangées de type $[1\bar{1}0]$ (selon l’azimut $[001]$ du niobium) est contrainte puis oscille avant de relaxer, processus directement associé à l’évolution de la distance de type $[001]$ (selon l’azimut $[1\bar{1}0]$).

Dès que l’épaisseur de dépôt atteint 8 Å, la spectroscopie Auger montre qu’il y a interdiffusion du niobium et du fer: un composé proche de $NbFe_2$ est mis en évidence.

Si le dépôt de fer se poursuit, l’alliage de surface se transforme rapidement en un film de fer avec une symétrie voisine de celle d’un plan (110), contraint même pour de grandes épaisseurs de dépôt, probablement à cause de la présence de dislocations dont l’effet de moyenne est mesuré.

1.5.2 Croissance de fer sur Nb(110): influence de la température du substrat

Après un dépôt à température ambiante, nous avons étudié l’influence de la température du substrat sur la croissance du fer. Cette étude a d’abord consisté en une série de recuits sur un film de 20 Å de fer déposé à température ambiante sur la couche tampon de niobium (110).

Les diagrammes de diffraction RHEED fournissent des résultats qualitatifs mais révélateurs de l’évolution de la structure. Ils sont contrastés jusqu’à une température de recuit de 300°C et représentent un plan de fer déformé. Lorsque la température augmente, un bruit de fond diffus et des surstructures apparaissent, alors que la position des raies principales de diffraction change de façon importante. Nous avons déterminé la symétrie et les paramètres de cette surface d’alliage à 550°C.

Le réseau de surface obtenu est rectangulaire avec une maille de paramètres $a = 4.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$ et $b = 7 \pm 0.1 \text{ \AA}$. La structure observée est bidomaine, avec deux domaines cristallographiques tournés de 70° autour de la normale à l'échantillon. Il y a deux orientations possibles dans le plan pour les vecteurs de base de la maille NbFe:

$$a_{\text{NbFe}} \parallel [1\bar{1}1]_{\text{Nb}} \text{ ou } [\bar{1}11]_{\text{Nb}}$$

$$b_{\text{NbFe}} \parallel [1\bar{1}2]_{\text{Nb}} \text{ ou } [\bar{1}12]_{\text{Nb}}$$

Une telle structure bidomaine a déjà été observée [16, 17].

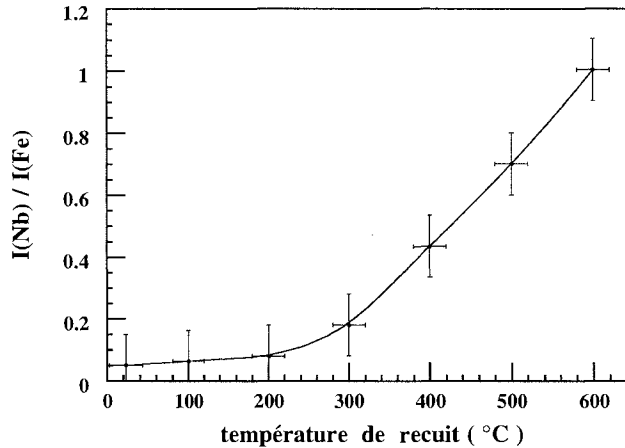


FIG. 1.16 - Evolution thermique du rapport d'intensité Auger $I_{\text{Nb}} / I_{\text{Fe}}$ pendant les recuits d'une couche de 20 \AA de fer déposée à température ambiante sur une couche tampon de niobium (110)

Afin de déterminer l'évolution de la nature chimique de la surface lors des expériences de recuits, nous avons suivi l'évolution des intensités Auger relatives du pic de fer et du pic de niobium avec la température. La figure 1.16 présente l'évolution thermique du rapport $I_{\text{Nb}} / I_{\text{Fe}}$.

Jusqu'à 300°C , il n'y a que très peu d'évolution et la surface reste essentiellement une surface de fer. L'évolution au-delà de cette température est assez brutale puisque la proportion de niobium devient égale à celle de fer dès que la température atteint 600°C . Il n'a pas été possible d'identifier de façon plus précise la composition de l'alliage formé. Il est simplement possible d'affirmer qu'aucun des deux éléments ne prédomine devant l'autre. Nous n'avons pas trouvé dans le diagramme de phase Fe / Nb de composé dont la structure cristallographique permettrait de retrouver le réseau observé par RHEED.

1.5.3 Dépôt de 15 \AA de fer sur Nb(110) à $T_S = 550^\circ\text{C}$

Nous avons ensuite déposé 15 \AA de fer sur la couche tampon de niobium (110) à $T_S = 550^\circ\text{C}$. Un tel dépôt s'est avéré être un bon substrat pour la croissance des composés TRFe₂(110). Nous l'avons utilisé comme tel dans la suite de notre travail. La diffraction d'électrons en incidence rasante a permis la détermination des paramètres du composé de surface appelé NbFe φ à la température du substrat: $a_{\text{NbFe}\varphi} = 4.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$ et $b_{\text{NbFe}\varphi} = 7 \pm 0.1 \text{ \AA}$

Les relations d'épitaxie entre ce réseau et le niobium sont: $a_{\text{NbFe}\varphi} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Nb}}$ et $b_{\text{NbFe}\varphi} \parallel [001]_{\text{Nb}}$

Notons que la surface obtenue ici est monodomaine, contrairement à celle de mêmes paramètres obtenue par recuits, qui est bidomaine.

La spectroscopie Auger effectuée sur le dépôt de 15 Å de fer sur la couche tampon de niobium (110) à $T_S = 550^\circ\text{C}$ a permis de déterminer les proportions relatives de fer et de niobium dans le composé NbFe ϕ . Les proportions de fer et de niobium sont équivalentes mais une détermination plus précise de la composition reste illusoire.

La figure 1.17 présente les diagrammes de diffraction RHEED selon les deux azimuts principaux de la couche de 20 Å de fer (110) (*i.e.* [001] et [1 $\bar{1}$ 0]), ceux de l'alliage obtenu après recuit et interdiffusion (b) et ceux obtenus selon les mêmes azimuts par dépôt direct de 15 Å de fer à 550°C sur le niobium (c).

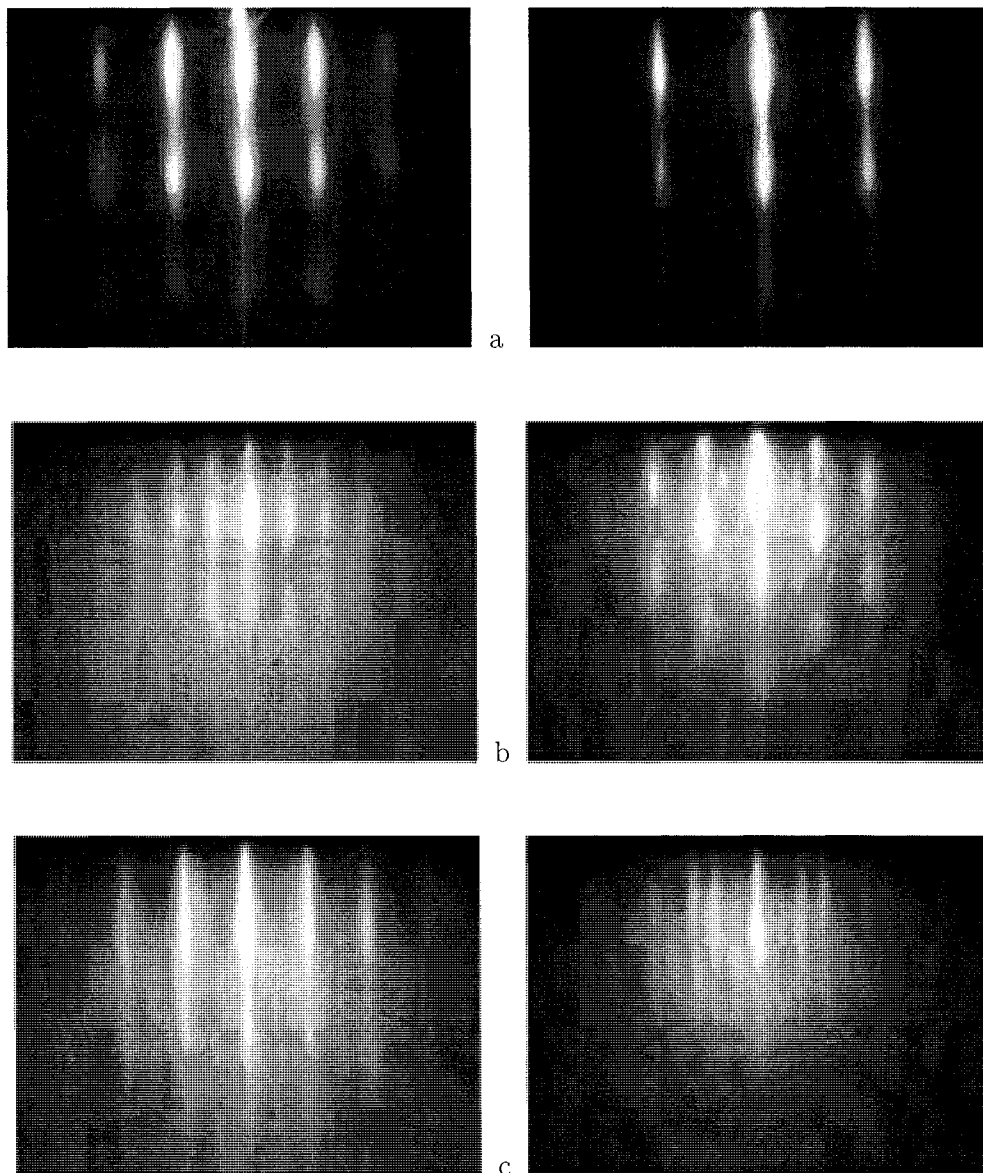


FIG. 1.17 – Diagrammes de diffraction RHEED dans les azimuts [001] (colonne de gauche) et [1 $\bar{1}$ 0] (colonne de droite) pour:
(a) 20 Å de fer déposé à 20 °C
(b) 20 Å de fer déposé à 20 °C et recuit jusqu'à 550 °C
(c) 15 Å de fer déposé à 550 °C

Les diagrammes de diffraction associés à la surface de fer, très contrastés, sont pointilleux et caractéristiques d'une surface rugueuse (Fig. 1.17a). Le composé obtenu par recuits présente des diagrammes de diffraction avec un bruit de fond diffus plus important (qui apparaît avec le processus d'interdiffusion) et des surstructures. Ces diagrammes restent néanmoins assez pointés (Fig. 1.17b). La surface obtenue par dépôt à chaud présente des diagrammes de diffraction RHEED avec un fond diffus important mais exclusivement constitués de lignes (Fig. 1.17c).

L'échantillon NbFe φ / Nb(110) / Al₂O₃ a été étudiée *ex situ*, immédiatement après sa sortie de la chambre d'épitaxie, en microscopie en champ proche. La figure 1.18 présente une image de 1 μ m \times 1 μ m obtenue en mode non contact. La surface est lisse avec une rugosité moyenne de 2.7 Å. Elle présente des terrasses, difficiles à discerner à l'œil nu sur l'image. Néanmoins, celles-ci sont distantes d'environ 2500 Å. Le dépôt de fer a lissé la surface.

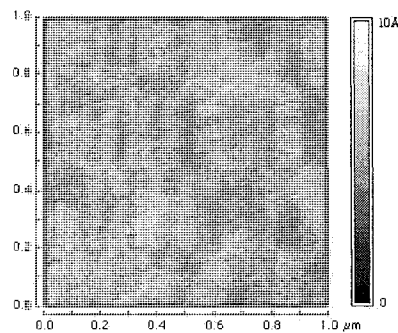


FIG. 1.18 – Image AFM 1 μ m \times 1 μ m de 15 Å Fe / 500 Å Nb / Al₂O₃ déposé à $T_S = 550^\circ\text{C}$

Conclusion

La croissance de fer sur la couche tampon de niobium est donc une épitaxie fortement influencée par la température du substrat. Dès la température ambiante, l'interdiffusion entre les deux éléments conduit à la formation d'un alliage de type NbFe₂. Celui-ci est peu stable et est rapidement enfoui quand l'épaisseur de fer augmente. Lorsque le système est chauffé jusqu'à une température de 600°C, une interdiffusion donne naissance à un nouvel alliage de surface, avec des proportions de niobium et de fer équivalentes. Cet alliage présente une maille rectangulaire et il est bidomaine.

Un alliage monodomaine, de même nature et de structure de surface similaire est obtenu par dépôt direct de fer sur niobium à 550°C. Ce composé NbFe φ présente la **symétrie requise pour l'épitaxie des phases de Laves** et permet de réduire le désaccord paramétrique par rapport à celui existant avec la couche tampon de niobium.

1.6 Epitaxie de TRFe₂(110)

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les spécificités de la croissance des TRFe₂(110) et les relations d'épitaxie qui lient les TRFe₂(110) aux réseaux des couches tampon.

1.6.1 Conditions d'élaboration des TRFe₂(110)

Contraintes liées à la stœchiométrie

Les couches de TRFe₂ ont été obtenues par coévaporation des atomes de terre rare et de fer. La calibration des sources d'évaporation pour obtenir la composition requise est essentielle et elle est effectuée à l'aide d'un oscillateur à quartz inséré à la place de l'échantillon (voir annexe D-1). Les vitesses de dépôt sont de l'ordre de 5 Å par minute. La composition des échantillons est vérifiée *a posteriori* par microanalyse X et les systèmes présentent un écart à la composition requise n'excédant pas 2% (voir annexe D-2).

La calibration des flux d'évaporation devient encore plus cruciale lorsqu'il s'agit d'élaborer des composés ternaires. Nous avons épitaxié des films (110) de Terfenol-D, composé Dy_{0.7}Tb_{0.3}Fe₂, de très grande qualité cristalline comme le montrent les diagrammes de diffraction RHEED présentés figure 1.19. La réussite de la croissance de ce composé ouvre les portes à d'intéressantes applications car, comme nous le verrons au chapitre 4, le Terfenol-D est à l'état massif très utilisé pour sa forte magnétostriction accompagnée d'un faible couplage magnéto-mécanique.

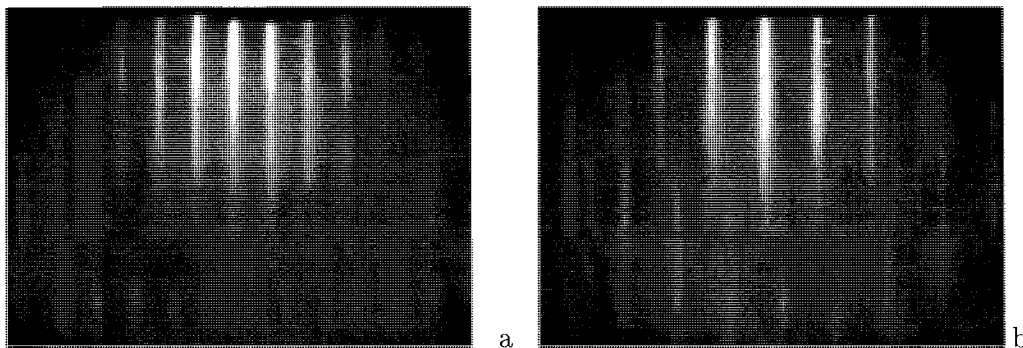


FIG. 1.19 – Diagrammes de diffraction RHEED sur un film de 1000 Å de Dy_{0.7}Tb_{0.3}Fe₂(110) déposé à 550 °C: (a) le long de $[1\bar{1}2]$ et (b) le long de $[1\bar{1}1]$

Pour des épaisseurs déposées supérieures à quelques centaines d'angströms, les diagrammes sont composés de raies bien définies, intenses et fines (cette épaisseur est variable selon les conditions d'élaboration et le composé). Différentes zones de Laue sont visibles selon certains azimuts comme cela apparaît figure 1.19. L'étude détaillée des premiers stades de la croissance est présentée au chapitre 2.

Température de substrat

Les films minces TRFe₂(110) que nous avons élaborés avec des températures de substrat comprises entre 450°C et 660°C sont des monodomains du point de vue cristallographique. Ce caractère monodomaine a été vérifié par RHEED et par diffraction de rayons X en incidence rasante (chapitre 3).

Pour des températures de dépôt inférieures à 300°C, les diagrammes de diffraction RHEED obtenus ne contiennent ni raies ni points, mais seulement un bruit de fond diffus caractéristique des matériaux amorphes. Lorsque la température du substrat est comprise entre 300°C et 425°C, les raies de diffraction apparaissent sur les diagrammes de diffraction RHEED mais le bruit de fond reste élevé et les raies sont d'autant moins visibles que la température du substrat est faible. La qualité de l'épitaxie s'améliore lorsque la température du substrat augmente dans cette gamme de température.

Au delà d'une température de substrat de 675°C, les couches obtenues ont une qualité cristallographique moins bonne voire médiocre. Les diagrammes de diffraction RHEED sont constitués de raies et de points avec superposition d'anneaux, ce qui signifie que les couches ne sont plus parfaitement monocristallines mais présentent un caractère polycristallin texturé.

Echantillons réalisés

Nous avons réalisé deux types d'échantillons: des phases de Laves TRFe₂ épitaxiées directement sur NbFe φ puis des films épitaxiés sur une couche de 1000 Å d'YFe₂ qui joue alors le rôle de substrat. La figure 1.20 représente ces deux types d'échantillons.

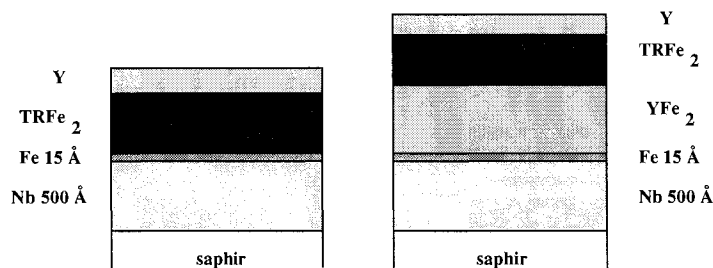


FIG. 1.20 – Schéma des deux types d'échantillons réalisés

Pour la préparation des films de TRFe₂, le substrat est généralement maintenu à $T_S = 550^\circ\text{C}$ durant toute la croissance. Pour les bicouches YFe₂ / TRFe₂, la couche de 1000 Å d'YFe₂ est déposée à 550°C également puis la température du substrat est diminuée et maintenue à 350°C lors du dépôt de la couche TRFe₂ pour éviter l'interdiffusion entre YFe₂ et TRFe₂.

Finalement, les échantillons sont recouverts de 200 Å d'yttrium, épaisseur qui est un compromis entre la protection contre l'oxydation et la possibilité d'effectuer des mesures de diffraction X en incidence rasante, d'effet Kerr et de spectrométrie Mössbauer.

Cas particulier du SmFe₂

L'épitaxie du SmFe₂ s'est révélée être plus complexe que celle des autres composés. Les premières tentatives d'épitaxie ont été infructueuses et les contrôles de composition *a posteriori* ont montré un déficit important en samarium. En fait, les atomes de samarium, dont la température d'évaporation est plus faible que celle des autres terres rares utilisées dans ce travail (voir tableau D-1 en annexe), se réévaporaient du substrat maintenu à 550°C. Ce problème a été rencontré par d'autres équipes qui n'ont jamais pu obtenir l'épitaxie de SmFe₂ [22]. Nous avons donc décidé de diminuer considérablement la température du substrat. Cependant, il s'est révélé impossible d'épitaxier SmFe₂

sur la surface NbFe φ tout en maintenant le substrat à une température inférieure à la température d'évaporation du samarium. La raison de cet échec est probablement liée à la fois à la température trop basse (comme nous l'avons vu au paragraphe précédent) et au désaccord paramétrique entre le SmFe₂ et le substrat, qui est plus élevé que celui de tous les composés que nous avons épitaxiés. Nous avons trouvé une alternative en déposant 15 Å d'YFe₂ à 550°C sur la surface NbFe φ pour initier l'épitaxie du SmFe₂. Des films de SmFe₂(110) monocristallins sont ensuite obtenus pour des épaisseurs variant de 150 à 5000 Å avec un substrat maintenu à environ 300°C.

1.6.2 Relations d'épitaxie et désaccords paramétriques

Les relations d'épitaxie entre les composés TRFe₂ et la couche tampon sont les suivantes:

$$[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Nb}} \parallel a_{\text{NbFe}\varphi} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{TRFe}_2}$$

$$[001]_{\text{Nb}} \parallel b_{\text{NbFe}\varphi} \parallel [001]_{\text{TRFe}_2}$$

Elles sont schématisées sur la figure 1.21 où sont également notées les distances caractéristiques.

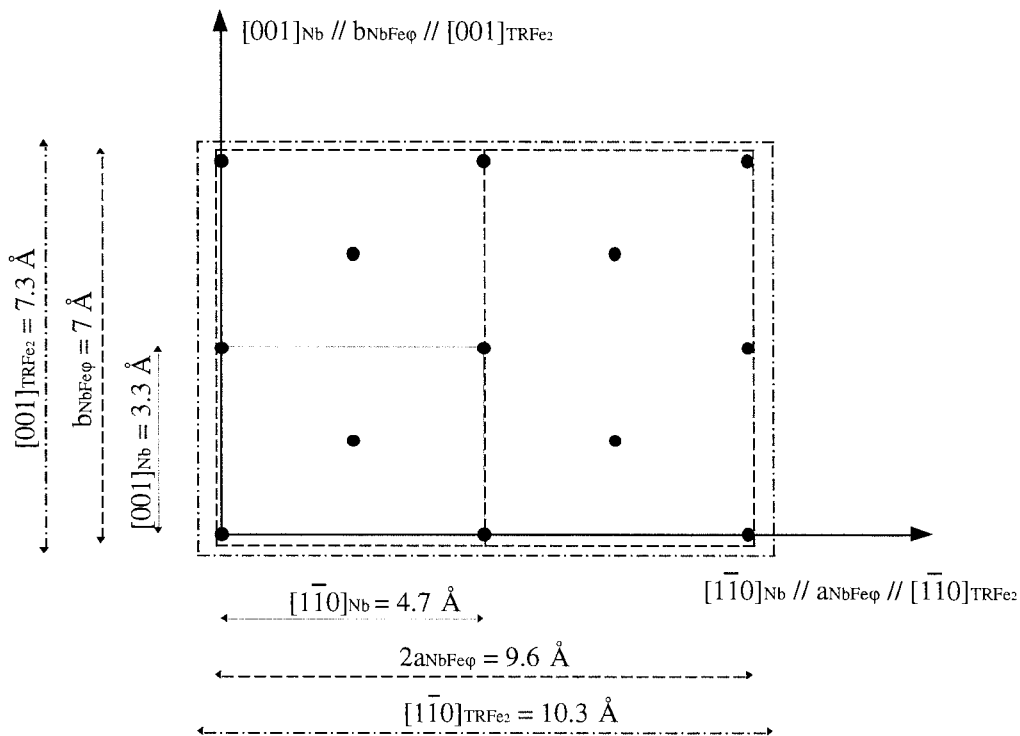


FIG. 1.21 – Représentation schématique des relations d'épitaxie entre les couches TRFe₂(110) et la couche tampon.

Sont représentés le plan (110) de niobium (les points noirs représentent les atomes de niobium), la maille de surface NbFe φ (trait pointillé simple) et une maille de TRFe₂(110) (trait pointillé double), avec leurs dimensions associées.

Le désaccord paramétrique avec le niobium a été explicité au paragraphe 1.5. Les désaccords paramétriques entre les composés et la couche tampon de niobium sont isotropes et de l'ordre de 10%.

Les désaccords paramétriques avec la surface NbFe φ dépendent des directions cristallographiques et sont calculés à T_S = 550°C:

$$\text{désaccord paramétrique le long de } [001] = \frac{a_{\text{TRFe}_2} - b_{\text{NbFe}\varphi}}{b_{\text{NbFe}\varphi}}$$

$$\text{désaccord paramétrique le long de } [1\bar{1}0] = \frac{a_{\text{TRFe}_2} \cdot \sqrt{2} - 2 \cdot a_{\text{NbFe}\varphi}}{2 \cdot a_{\text{NbFe}\varphi}}$$

Ils sont inférieurs de quelques pourcents aux précédents et anisotropes comme le montrent les résultats figurant dans le tableau 1.2. L'épitaxie des TRFe₂ sur la surface NbFe φ est probablement favorisée par la diminution du désaccord paramétrique, particulièrement dans la direction [001].

Le tableau 1.2 présente également les désaccords paramétriques entre le composé TRFe₂ et un film d'YFe₂(110) à T_S = 350 °C.

TRFe ₂	TRFe ₂ /Nb	Désaccord paramétrique		
		TRFe ₂ /NbFe φ		TRFe ₂ /YFe ₂
		a) selon [001]	b) selon [1 $\bar{1}$ 0]	
LuFe ₂	+9.92	+4.17	+7.42	-1.79
ErFe ₂	+10.53	+4.75	+8.01	-1.24
DyFe ₂	+11.2	+5.39	+8.67	-0.645
Dy _{0.7} Tb _{0.3} Fe ₂	+11.31	+5.49	+8.78	-0.56
TbFe ₂	+11.57	+5.73	+9.03	-0.33
GdFe ₂	+12.20	+6.34	+9.65	+0.24
SmFe ₂	+12.58	+6.69	+10.02	+0.58
YFe ₂	+11.77	+5.92	+9.23	-

TAB. 1.2 – Désaccords paramétriques en % entre:

- le composé TRFe₂ et le niobium à T_S = 550 °C (a_{Nb} = 3.317 Å à cette température)

- le composé TRFe₂ et NbFe φ à T_S = 550 °C:

a) le long de la direction [001] du composé (le paramètre dans le plan de NbFe φ vaut 7 Å)

b) le long de la direction [1 $\bar{1}$ 0] du composé (le paramètre dans le plan de NbFe φ vaut 4.8 Å)

- le composé TRFe₂ et un film d'YFe₂ à T_S = 350 °C (le paramètre dans le plan du film d'YFe₂ vaut 7.403 Å)

1.7 Conclusion

Nous avons dans un premier temps procédé à une étude de la structure du substrat et des couches tampon.

Nous avons observé que le substrat de saphir Al₂O₃ d'orientation (11 $\bar{2}$ 0) est d'excellente qualité cristallographique. Sa surface est lisse: elle présente des terrasses et une rugosité moyenne de 2Å.

La couche tampon est constituée d'un film de 500 Å de niobium (110) sur lequel est déposée à chaud une fine couche de fer afin d'obtenir la surface qui permet l'épitaxie des TRFe₂(110). Le composé obtenu est noté NbFe φ .

La nature du composé de surface NbFe φ est complexe. Néanmoins, ses propriétés structurales sont adaptées à l'épitaxie des phases de Laves, à la fois de par les paramètres cristallins du réseau mais aussi de par la faible rugosité de surface et son caractère cristallographique monodomaine. Le désaccord paramétrique entre la surface NbFe φ et les composés TRFe₂ passe de 4.17% à 6.69% (selon la

direction [001]) lorsque la terre rare change du lutétium au samarium.

Pour la couche tampon de niobium et le composé de surface $\text{NbFe}\varphi$, nous avons effectué une étude spécifique, respectivement, des premiers stades de la croissance et de la croissance du fer sur $\text{Nb}(110)$, en fonction des paramètres d'élaboration.

Tout d'abord, nous avons démontré l'existence d'une structure de surface hexagonale durant les premiers stades de la croissance de niobium sur saphir.

Pendant la croissance de Fe sur $\text{Nb}(110)$ à température ambiante, bidimensionnelle, nous avons mis en évidence un processus d'interdiffusion entre le niobium et le fer puis l'apparition d'un film de fer contraint, avec une symétrie voisine de celle d'un plan (110).

Enfin, le dépôt de 15 Å de fer effectué à $T_S = 550^\circ\text{C}$ sur la couche de 500Å $\text{Nb}(110)$ permet la formation du composé de surface $\text{NbFe}\varphi$.

Dans le dernier paragraphe, nous avons développé les conditions d'élaboration spécifiques de couches de $\text{TRFe}_2(110)$ par épitaxie par jets moléculaires.

En résumé, afin de réaliser la croissance épitaxiale de composés TRFe_2 , il nous a fallu résoudre deux problèmes:

1) Trouver un substrat adéquat permettant de réaliser la croissance d'échantillons monocristallins, monodomains.

2) Maîtriser précisément les flux d'évaporation afin d'obtenir des composés de stœchiométrie définie. Nous avons réussi à obtenir des échantillons dont la composition ne s'éloigne pas de plus de 2 % de la valeur théorique en utilisant plusieurs capteurs et en procédant à des étalonnages soignés.

Nous avons montré que nous pouvons obtenir des **films monocristallins de $\text{TRFe}_2(110)$** pour un ensemble de composés, allant de LuFe_2 à SmFe_2 . Les relations d'épitaxie et les désaccords paramétriques ont été précisés.

Chapitre 2

Morphologie des composés $\text{TRFe}_2(110)$

2.1 Introduction

Le substrat adéquat étant trouvé et les flux d'évaporation maîtrisés, nous avons réussi, en jouant sur les différents paramètres d'élaboration, à obtenir des couches épaisses (de plusieurs centaines d'angströms), continues, de bonne qualité cristallographique et de faible rugosité. Au cours du processus de fabrication, nous avons observé que lors des premiers stades, la croissance des composés $\text{TRFe}_2(110)$ était tridimensionnelle. A titre d'illustration, la figure 2.1 présente une vue en trois dimensions de plots de $\text{DyFe}_2(110)$ après un dépôt de 150 Å.

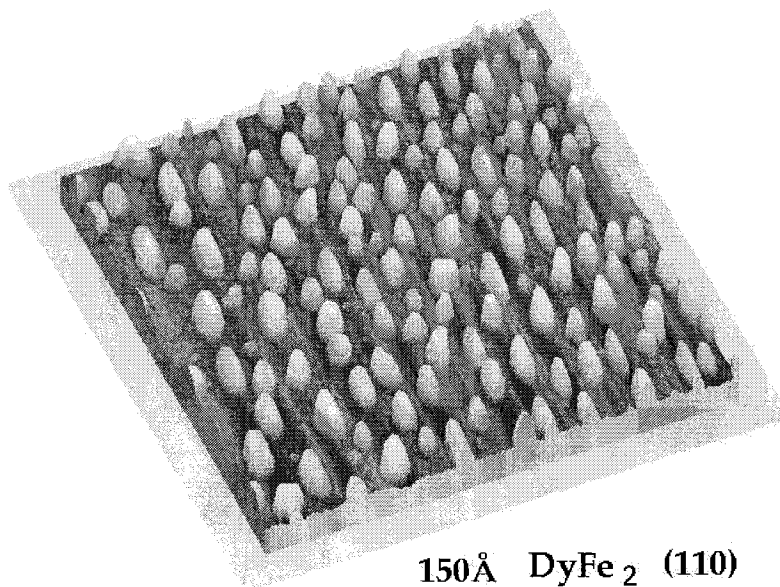


FIG. 2.1 – Image AFM tridimensionnelle de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de nanostructures de $\text{DyFe}_2(110)$: couche de 150 Å élaborée à 660 °C

Il apparaît que les îlots, de taille nanométrique, sont isolés et allongés selon une direction préférentielle. Nous avons donc procédé à l'étude de la morphologie de ces dépôts en fonction des conditions d'élaboration.

Ce chapitre présente tout d'abord un résumé non exhaustif des connaissances existant dans la littérature sur la croissance 2D-3D (paragraphe 2.2). Les premiers stades de la croissance des compo-

sés $\text{TRFe}_2(110)$ par épitaxie par jets moléculaires font l'objet du paragraphe 2.3. La partie suivante rassemble tous les résultats concernant la morphologie des composés, déterminée par RHEED et AFM. Nous avons principalement étudié l'influence de 3 paramètres:

- i) la température du substrat
- ii) l'épaisseur nominale déposée pour des systèmes de $\text{DyFe}_2(110)$
- iii) le désaccord paramétrique grâce à l'étude de couches de 150 et 300 Å de $\text{LuFe}_2(1110)$, $\text{ErFe}_2(110)$ et $\text{DyFe}_2(110)$.

Avant de conclure dans le paragraphe 2.6, nous présenterons quelques éléments d'interprétation de la croissance des composés $\text{TRFe}_2(110)$ dans la partie 2.5.

2.2 Croissance 2D-3D: l'état de l'art

2.2.1 Modes de croissance

Les mécanismes de nucléation et de croissance en phase vapeur font l'objet d'études intensives [34]. Des études spécifiques de croissance ont permis de mettre en évidence trois types de modes de croissance bien caractérisés et déterminés par la cinétique du dépôt et par la thermodynamique des systèmes étudiés.

- Si la croissance s'effectue couche par couche, c'est-à-dire que la croissance d'un plan mono ou diatomique ne débute que lorsque la couche précédente est achevée, elle est appelée croissance de type Frank van der Merwe (FvdM) [35, 36].
- Si la croissance débute couche par couche pour devenir tridimensionnelle, la croissance est de type Stranski-Krastanov (SK).
- Lorsque la croissance est initiée par la naissance d'îlots tridimensionnels, la dénomination consacrée est Volmer-Weber (VW) [37].

Les paramètres influant sur le mode de croissance sont le désaccord paramétrique et les énergies libres d'interface et de surface des différents constituants. Introduisons γ_A l'énergie libre de surface de l'adsorbat, γ_S celle du substrat et γ_{AS} celle de l'interface entre A et S. Le terme d'énergie interfaciale prend en compte l'énergie élastique de contrainte ainsi que l'énergie d'interaction entre le substrat et le film. C'est donc essentiellement au travers de ce terme qu'apparaît le désaccord paramétrique.

- Dans le cas de la croissance Frank van der Merwe, le mouillage entre le substrat et la couche épitaxiée est parfait et c'est la situation idéale de l'épitaxie [36, 38]. Les énergies du système vérifient alors nécessairement $\gamma_{AS} + \gamma_A \leq \gamma_S$. Dans ce cas particulier, des amas bidimensionnels de grandes tailles latérales critiques sont obtenus. Cependant, les films épitaxiés sont ainsi déformés pour s'adapter au substrat et la théorie prévoit une épaisseur critique au-delà de laquelle le système va relaxer par création de dislocations, de façon à évacuer une partie de l'énergie élastique emmagasinée dans la couche épitaxiée. La théorie de l'élasticité et la loi de Hooke décrivent ces systèmes et sont vérifiées pour les faibles désaccords paramétriques et/ou pour les faibles épaisseurs.
- Lorsque la croissance est de type Volmer-Weber, la tendance est au démouillage (il est énergétiquement favorable de conserver une partie de la surface de substrat libre) et $\gamma_{AS} + \gamma_A \geq \gamma_S$. Cette condition se caractérise par l'apparition d'îlots très peu liés au substrat. Cette condition permet de comprendre qualitativement que les amas eux-mêmes peuvent être mobiles puisqu'ils sont peu liés à leur substrat. Le mode de croissance de type Volmer-Weber est fréquemment rencontré dans la croissance de métaux sur des isolants et de systèmes à fort désaccord paramétrique.
- Lorsque les valeurs relatives des différentes énergies de surface dépendent de l'épaisseur de la couche d'adsorbat, c'est la croissance mixte (SK) qui est favorisée.

2.2.2 Modélisation de la croissance en îlots

Nous présentons dans ce paragraphe deux aspects de la croissance en îlots figurant dans la littérature. En premier lieu, l'évolution de la densité de structures tridimensionnelles est analysée en fonction des paramètres d'élaboration. Dans un deuxième temps, nous utilisons un ensemble de résultats de simulations numériques sur la relaxation de structures tridimensionnelles pour introduire la notion de désaccord paramétrique effectif.

Densité d'îlots et température de substrat

J.A. Venables a montré que les paramètres nécessaires à l'interprétation du mode de croissance Stranski-Krastanov sont en nombre limité [39].

Les variables expérimentales à considérer sont le taux d'arrivée des atomes sur le substrat (noté R) et la température de celui-ci T_S . Si le taux de réévaporation des atomes peut être négligé, on parle de condensation complète; cette hypothèse s'applique au mode de croissance de type SK. Il est alors suffisant de n'utiliser que les paramètres énergétiques que sont l'énergie de cohésion E_j d'un amas contenant j atomes et l'énergie d'activation E_a de la diffusion de surface.

La figure 2.2 présente de façon schématique les processus associés au mode de croissance SK. Les seules entités mobiles à la surface sont les atomes. Ceux-ci forment des amas bidimensionnels qui se transforment en îlots tridimensionnels lorsque la croissance se poursuit. Plusieurs processus concurrentiels peuvent conduire à la formation des îlots: l'incorporation directe des atomes, la nucléation d'un nouveau cluster ou la diffusion des atomes à la surface.

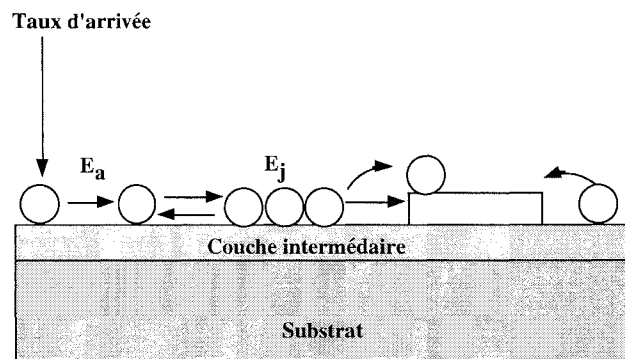


FIG. 2.2 – Schéma des processus associés au mode de croissance SK

i) Avec R et T_S fixés, les atomes vont pouvoir diffuser sur la surface avec un coefficient de diffusion, isotrope ou non, qui dépend de E_a . Simultanément au processus de diffusion, la réévaporation des atomes est possible et l'expérimentateur doit connaître la durée de séjour moyen à la surface des atomes déposés. Si ce n'est pour des éléments particuliers et des températures de substrat supérieures aux températures d'évaporation de ces matériaux, celle-ci tend vers l'infini et chaque atome déposé reste à la surface.

ii) L'étape suivante du processus de nucléation est la formation de petits amas, caractérisés par leur taille et par leur énergie de liaison E_j . Cette dernière peut être positive ou négative, en fonction de la nature et des propriétés thermodynamiques des éléments constituant le substrat et le dépôt.

iii) Lorsque la phase de croissance a débuté, tous les amas ne sont pas stables. Il existe une taille critique à partir de laquelle les îlots sont stables et ne peuvent que croître.

Selon l'évolution du processus de croissance, deux situations sont rencontrées.

- Les atomes diffusent à la surface et viennent rejoindre les amas stables ou rentrent directement au sein des amas de sorte que la densité surfacique des îlots ne peut qu'augmenter ou au mieux saturer.
- On a coalescence de deux amas en un et cela se traduit par une diminution de la densité des îlots.

Les simulations numériques ont montré que, dans la majorité des cas, la nucléation est négligeable devant les autres processus alors que le processus de diffusion, thermiquement activé, qui suit une loi d'Arrhénius, est prédominant [39].

Une loi qui explicite la densité de "clusters" stables en fonction des paramètres E_j , E_a , T_S et R a été établie.

Si la taille critique en dessous de laquelle les îlots ne sont pas stables est notée i , la densité maximale d'îlots de taille i s'écrit:

$$N(R, T_S) \propto R^{\frac{i}{i+2}} \exp\left(\frac{E_i + iE_a}{k_B T_S (i + 2)}\right)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

Cette expression est cohérente avec un grand nombre de résultats expérimentaux, dans le domaine des métaux comme dans celui des semi-conducteurs: Ag / W(110), Ag / Mo(100), Ag / Si(100),... [39, 40, 41].

Relaxation de contraintes dans les structures tridimensionnelles

Pour des systèmes qui croissent couche par couche, dans le cas de l'hétéroépitaxie avec de faibles valeurs de désaccords paramétriques, l'état de déformation de la couche épitaxiée est bien modélisé par une distribution de contrainte constante. Les nombreuses études effectuées sur Si/Ge, InAs/GaAs... ont montré que la croissance conduit à la formation d'îlots tridimensionnels et cette approche n'est alors plus valable [42]. La hauteur critique déterminée expérimentalement peut être 60 fois plus élevée que celle déterminée à partir du calcul pour un film bidimensionnel [43, 44].

Ces évidences expérimentales peuvent être justifiées si on considère la réduction de l'énergie de déformation élastique dans les îlots, en comparaison à celle qui existe dans un film continu de même épaisseur. En effet, la croissance de nanostructures tridimensionnelles, voire auto-assemblées, est en grande partie pilotée par des processus de relaxation de contraintes. Le processus physique peut être décrit assez simplement et associé aux modes de croissance Stranski-Krastanov ou Volmer-Weber [42, 45, 46, 47].

Il est alors possible de décrire la réduction de l'énergie de déformation élastique dans les îlots en terme de diminution du **désaccord paramétrique effectif** dans des structures tridimensionnelles isolées sur un substrat [42, 45, 48].

Le calcul de la réduction de l'énergie associée à la formation de structures tridimensionnelles est très difficile à traiter de façon analytique et les résultats figurant dans la littérature sont obtenus par simulations numériques pour des géométries d'îlots bien définies. Celles-ci sont effectuées avec des îlots dont les dimensions caractéristiques sont variables mais dont la forme est imposée: ils sont représentés par des pyramides à base carrée (L), dont les cotés forment un angle α avec la couche. La hauteur H , variable également, permet de modéliser des pyramides entières ou tronquées. Les paramètres pertinents sont en général le rapport d'aspect L/H et α . La distance entre les structures est supérieure ou égale à $2L$ et le substrat a une épaisseur au moins égale à 6 fois l'épaisseur de la couche déposée [42, 45, 48].

Le réseau de plots est supposé régulier, ce qui permet d'introduire des conditions de bouclage.

Les calculs sont de type éléments finis, et effectués après discrétisation des structures en volumes élémentaires.

Pour chaque élément de volume, la densité moyenne d'énergie élastique est calculée en introduisant le désaccord paramétrique nominal entre la couche et le substrat, la déformation thermique créée dans le plan par la différence de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le film et la déformation selon la direction de croissance en réaction à la sollicitation dans le plan [42]. Pour un grand nombre de géométries d'îlots, la densité moyenne d'énergie élastique, par unité de volume, dans les structures tridimensionnelles est évaluée et normalisée par rapport à celle associée à une couche bidimensionnelle [42]. Ce rapport noté ϕ ne dépend que de la géométrie des îlots et vérifie:

$$\frac{E_{3D}}{E_{2D}} = \phi(L/H, \alpha) = \sqrt{1 - \exp(-A \cdot L/H)}$$

où A est une fonction qui ne dépend que de α . La dépendance de A en α est déterminée numériquement; cette fonction décroît lorsque α augmente.

Pour un rapport L/H de 10, soit une pyramide 10 fois plus large que haute, et un angle α de 45° pour des facettes de type $\{001\}$ (respectivement 35.7° pour des facettes de type $\{111\}$), la fonction ϕ vaut alors 0.08 (respectivement 0.05). Pour les mêmes valeurs angulaires, si les structures s'étendent dans le plan pour être 40 fois plus larges que hautes, le rapport devient 0.21 (respectivement 0.18). Quand L/H tend vers l'infini, le rapport ϕ tend vers 1 et la situation d'un film continu est bien reproduite.

Le système est alors décrit de façon équivalente par un désaccord paramétrique effectif, produit du désaccord de maille nominal par la fonction ϕ de limitation [42, 46, 47]. En introduisant ce désaccord paramétrique effectif dans la relation qui donne la hauteur critique déterminée par Matthews et Van der Merve [49, 50], pour le cas spécifique d'îlots $\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$ sur $\text{Si}(001)$, les valeurs calculée et expérimentale pour la hauteur critique sont toutes deux de 220 \AA .

Les simulations de Ponchet *et al.* ont montré que l'énergie élastique totale dépend fortement de la géométrie des îlots et la répartition de l'énergie entre le substrat et les structures peut être également déterminée [48]. Les résultats obtenus peuvent être résumés ainsi:

- Pour une distance entre les structures très supérieure à leurs dimensions latérales, l'énergie élastique emmagasinée dans les îlots E_{3D} augmente quand leur rapport d'aspect diminue et tend vers une valeur limite dès que L/H est inférieur à 4. De plus, le substrat contribue pour un tiers à l'énergie totale du système, qui est inférieure d'un facteur 6 à celle d'un film continu de même épaisseur E_{2D} .
- Le rapport E_{3D}/E_{2D} diminue lorsque le rapport d'aspect diminue: il est plus favorable pour les structures de croître en hauteur plutôt que de s'étendre latéralement. Si de plus, l'influence de la distance entre les îlots est prise en considération, plus l'espacement entre les structures est important, plus celles-ci forment des pyramides pointues; la majorité de l'énergie élastique du système est transférée dans le substrat.

La formation des îlots 3D est donc une conséquence directe de la relaxation élastique de la contrainte. Un système contraint ne peut relaxer si sa surface reste lisse et la formation d'îlots 3D permet de diminuer l'énergie élastique emmagasinée au cours de la croissance. Cependant, cette rugosification augmente la surface, ce qui coûte cher en énergie. Les îlots ne se forment donc que lorsque le gain en énergie élastique compense le coût en énergie de surface et différentes modélisations de croissance ont été proposées pour les systèmes à forts désaccords paramétriques [51, 52, 53].

2.2.3 Quelques exemples expérimentaux de croissance en îlots

Les systèmes qui présentent une croissance en îlots sont très nombreux dans la littérature. Les exemples qui suivent concernent des matériaux de natures variées mais tous sont représentatifs de la croissance désaccordée. Cette présentation de la croissance et des modes de relaxation de systèmes contraints ne se veut en aucun cas exhaustive.

Systèmes de semi-conducteurs

De nombreuses combinaisons de semi-conducteurs III-V ont été étudiées: les alliages Si_xGe_(1-x)/Si, les alliages InAs/In_xGa_(1-x)As et les composés à base de phosphore ou d'antimoine. Les premiers systèmes illustrent le mode de croissance (SK) alors que les derniers croissent selon le mode (WV).

Mode de croissance Stranski-Krastanov

Dans le cas de Ge sur Si(100), il a été montré qu'une croissance SK a lieu sans création de dislocations [43]. Il y a accommodation partielle du désaccord paramétrique et croissance cohérente par un phénomène de déformation élastique locale des îlots et du substrat. Des îlots déformés avec une hauteur moyenne 10 fois plus importante que la hauteur critique théorique restent contraints. Ces îlots, sans défaut, sont de très grande qualité cristallographique et apparaissent avant l'introduction de dislocations [44]. Les paramètres d'élaboration et leur influence sur la taille, la forme et la densité d'îlots ont été intensivement étudiés [54, 55, 56, 57]. Le passage d'une croissance couche par couche vers l'amplification d'une rugosité implique nécessairement l'existence d'une instabilité de croissance. Ces systèmes qui présentent des instabilités de croissance sont étudiés de façon théorique et il existe différents modèles dans la littérature. Toujours basés sur la relaxation des contraintes par les bords libres de structures 3D, ils proposent une approche cinétique ou thermodynamique: instabilité de Grinfeld, de "step-bunching" ou de bords de marches [54]. L'influence du désaccord paramétrique (de 0 à 4%) a été étudiée en épitaxiant les systèmes Si_xGe_(1-x)/Si [58].

Les systèmes InAs et In_xGa_(1-x)As présentent des désaccords paramétriques compris entre 0 et 7.2 %. Pour des épaisseurs inférieures à un recouvrement critique (2 à 3 monocouches), la croissance de InAs sur GaAs est pseudomorphe et la couche est totalement contrainte. Au-delà de ce recouvrement critique, il y a relaxation de la couche et la croissance est de type Stranski-Krastanov [59, 60, 61]. Par la suite, des études effectuées sur les systèmes In_xGa_(1-x)As sur InAs par Wahley *et al.* ont conclu à une croissance de type SK [62]. L'étude de InAs sur In_xGa_(1-x)As par N. Lebouché durant son travail de thèse lui a permis de mettre en évidence un mode de croissance intermédiaire appelé mode de consommation [63]: la croissance est initialement bidimensionnelle et, dans certains cas, les îlots croissent en utilisant la matière 2D juste autour d'eux.

Mode de croissance Volmer-Weber

Les systèmes InAs/GaP et InAs/InSb sont caractérisés par un mode de croissance VW avec formation directe d'îlots tridimensionnels. Dans ces systèmes, les désaccords paramétriques atteignent 15%. Les structures tridimensionnelles ont des dimensions supérieures à celles des îlots obtenus après une croissance SK pour des systèmes tels InGaAs/GaAs cités précédemment. De plus, la distribution de taille des îlots InAs/GaP est plus large que celles des îlots de type SK [64, 65].

Systèmes métalliques

Les métaux s'accommodent en général bien mieux de grands désaccords paramétriques que les matériaux covalents; la croissance de type SK est fréquente dans le cas de la croissance métal sur

métal. Néanmoins, peu de systèmes métalliques à fort désaccord paramétrique ont été étudiés et nous ne citerons que le système plomb sur cuivre.

Ces deux éléments, immiscibles, de structure cubique faces centrées, ont des paramètres de maille très différents: $a_{Cu}=3.615 \text{ \AA}$ et $a_{Pb}=4.95 \text{ \AA}$. La croissance du système plomb sur cuivre est de type SK: après la complétion d'une monocouche bidimensionnelle, des îlots tridimensionnels sont formés. La position des atomes de plomb, pour des taux de couverture inférieurs au taux de complétion d'une monocouche, a été comprise très récemment [66]. La formation d'un alliage de surface semble favorable énergétiquement: un modèle qui prend en compte les mécanismes d'échange entre les atomes de plomb et les atomes de cuivre a été développé et permet de rendre compte des diverses conclusions expérimentales. Pour des dépôts à température ambiante, un alliage de surface désordonné se forme, que les plans étudiés soient de type (001), (110) ou (111) [67]. La formation d'amas ordonnés bidimensionnels a lieu pour les dépôts à basse température, préférentiellement aux bords de marche [68]. Lorsque les dépôts ont lieu à haute température sur la surface Cu(110), la diffusion du plomb est fortement anisotrope. Elle dépend peu de la température, en accord avec les importantes énergies d'activation associées aux processus de diffusion sur les plans (110) et (001).

2.2.4 Morphologie de composés Terres Rares / Métaux de transition épitaxiés

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, quelques groupes de recherche ont commencé à s'intéresser à la croissance de composés Terre Rare / Métaux de transition depuis 1993. Peu de résultats concernant la morphologie de ces systèmes existent dans la littérature et ce paragraphe en constitue un bref résumé.

Les couches de $TbFe_2(111)$, obtenues par pulvérisation cathodique, sont composées de deux domaines cristallographiques, tournés l'un par rapport à l'autre de 60° par rapport à la normale au plan des couches. Les auteurs ne font cependant aucune allusion à la morphologie des couches [19]. Il en est de même en ce qui concerne l'étude qu'ils ont menée sur des films monodomains de $TbFe_2(110)$ [69].

Le composé $YCo_2(111)$ a été épitaxié avec deux domaines équivalents dans le plan [70, 71]. La morphologie de couches $TbCo_2(111)$ bidomaines a été observée par microscopie à balayage. Les images ont montré l'existence de deux stades de croissance: un stade de nucléation est mis en évidence pour des épaisseurs de 10 \AA suivi d'un stade de croissance qui se manifeste par l'élargissement latéral des îlots observé dès 60 \AA de dépôt. Le désaccord paramétrique entre la couche tampon de tungstène et le composé est relativement faible et vaut 3 %.

Les couches de $TbFe_2(111)$, obtenues par ablation laser, étudiées par S. Jaren *et al.* présentent deux domaines cristallographiques tournés de 60° dans le plan des couches [22]. Des observations de microscopie en champ proche sur ces systèmes ont montré l'influence des conditions d'élaboration sur la morphologie des couches. Lorsque le substrat de molybdène est maintenu à température constante de $450^\circ C$, le dépôt est constitué d'îlots non jointifs. Lorsque la température initiale du substrat est plus faible et que la croissance est effectuée en augmentant progressivement la température du substrat jusqu'à $450^\circ C$, les couches sont quasi-continues avec des îlots très larges. Pour une épaisseur de 120 \AA , dans le cas d'un dépôt sur molybdène, les îlots présentent une forme triangulaire en accord avec la symétrie d'ordre trois liée aux relations d'épitaxie. Le désaccord paramétrique entre $TbFe_2$ et la couche tampon de molybdène est de l'ordre de 10 %.

Au laboratoire, V. Oderno a montré par microscopie à balayage la présence d'îlots allongés, dans les composés épitaxiés $TRFe_2(110)$ [16]. Ces observations mettent en évidence des îlots de tailles variables avec une répartition dépendant des conditions d'élaboration (en particulier de l'épaisseur nominale déposée). Néanmoins, aucune étude détaillée de la morphologie de ces systèmes n'a jusqu'à présent été effectuée.

Plus récemment, M. Hutch *et al.* se sont attachés à étudier la structure et la morphologie de couches de $\text{TbFe}_2(111)$ [23]. Les couches sont discontinues et présentent des îlots dont les dimensions sont influencées par la nature de la couche tampon. Si la couche tampon est constituée d'une couche de 400 \AA $\text{Mo}(110)$ sur 300 \AA $\text{Ta}(110)$, la rugosité est plus faible que lorsque les couches sont directement épitaxiées sur 400 \AA $\text{Mo}(110)$ et semble corrélée à la nature de la couche tampon.

Un des points communs à toutes les études présentées est donc la **morphologie discontinue** des couches de composés Terres Rares / Métaux de Transition, souvent constituées d'îlots disjoints ou présentant dans les cas les plus favorables une forte rugosité.

2.3 Les premiers stades de la croissance des composés $\text{TRFe}_2(110)$

Les premiers stades de la croissance des composés de $\text{TRFe}_2(110)$ ont été étudiés par RHEED lors du dépôt. Ainsi, la figure 2.3 - A présente les ajustements de quelques profils d'intensité obtenus selon l'azimut $[001]$ pendant le dépôt des 15 premiers angströms d' ErFe_2 , à $T_S = 550^\circ\text{C}$. La couche a été élaborée avec des flux de 5 \AA par minute; cette vitesse correspond au dépôt d'environ quatre monocouches par minute.

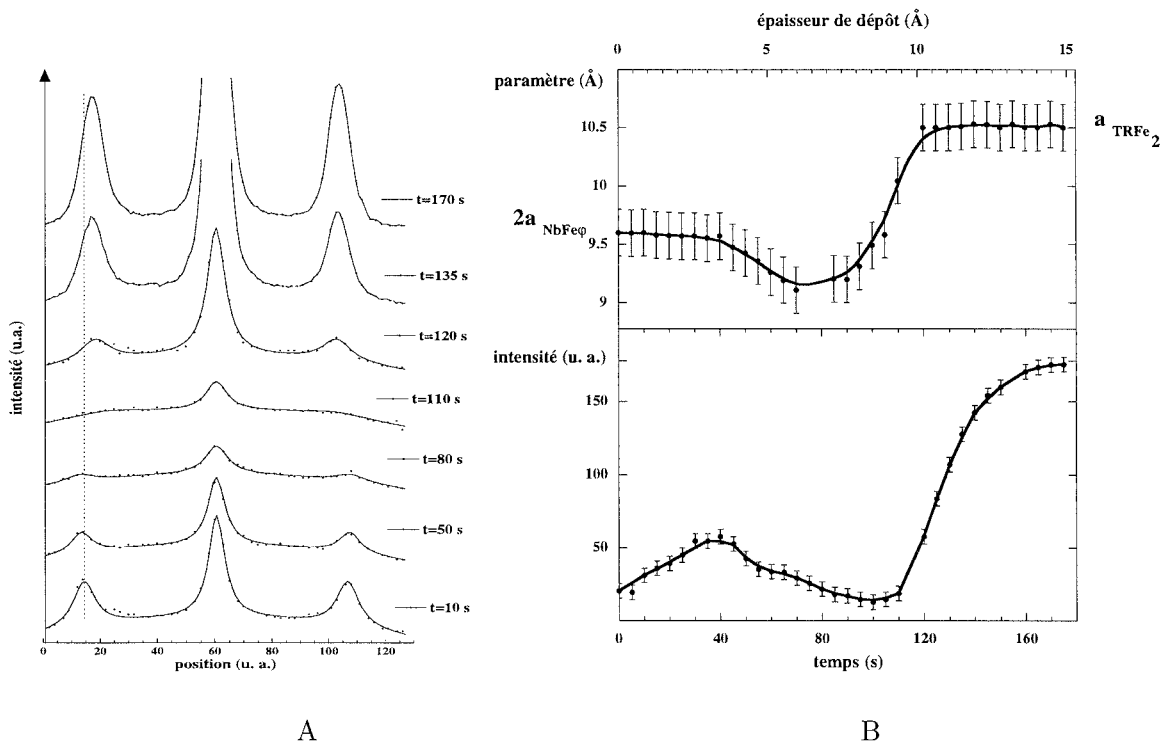


FIG. 2.3 – Pour une épaisseur de dépôt inférieure à 15 \AA d' $\text{ErFe}_2(110)$ à $T_S = 550^\circ\text{C}$:
 A - Variation des profils d'intensité RHEED en fonction du temps selon l'azimut $[001]$.
 B - Evolution du paramètre dans le plan et de l'intensité RHEED

Différents stades successifs de croissance sont mis en évidence:

i) Pendant les premières secondes, les clichés sont caractéristiques des diagrammes de diffraction obtenus sur la couche $\text{NbFe}\varphi$ et évoluent peu (Fig. 2.3 - A, $t= 10$ et 50 s).

- ii) Lorsque le dépôt se poursuit, les diagrammes de diffraction sont ensuite caractérisés par l'apparition d'un bruit de fond important et une nette diminution de l'intensité des lignes de diffraction (Fig. 2.3 - A, t= 80 s et 110 s).
- iii) Brusquement, lorsque l'épaisseur du dépôt atteint une dizaine d'angströms, le bruit de fond s'estompe et des points nets et intenses apparaissent, sans aucune trace de raies (Fig. 2.3 - A, t= 120 s, 135 s et 170 s). Les profils ont été mesurés à travers ces points intenses.

La figure 2.3 - B présente l'évolution du paramètre dans le plan et de l'intensité des pics de diffraction. Nous avons calibré le paramètre par rapport à la maille de surface NbFe φ et pris comme référence 2 fois le paramètre $a_{NbFe\varphi}$ qui est directement comparable au paramètre $[1\bar{1}0]$ de l'ErFe₂, conformément aux relations d'épitaxie présentées Fig. 1.21.

- i) Jusqu'à un dépôt de 4 Å, soit environ 3 monocouches, le paramètre du film n'évolue pas: le dépôt est contraint et le paramètre de l'ErFe₂ s'adapte parfaitement dans le plan à celui de la couche tampon.
- ii) Entre 4 et 7 Å de dépôt, simultanément à l'apparition du bruit de fond et à la diminution de l'intensité, la valeur du paramètre diminue. Il est assez difficile d'interpréter cette diminution du paramètre qui coïncide avec le dépôt d'environ 2 monocouches.
- iii) La phase suivante met clairement en évidence la relaxation du film: le paramètre dans le plan augmente brusquement lorsque les taches de diffraction, intenses, apparaissent. Le paramètre n'évolue plus lorsque le dépôt se poursuit et vaut 10.33 Å (soit $\sqrt{2} \times 7.32$ Å); si elle est ramenée au paramètre du cube, cette valeur correspond à celle du paramètre de l'ErFe₂ massif à T_S = 550°C. Le film est donc complètement relaxé dès que l'épaisseur du dépôt atteint 10 Å.

Le mode de croissance des composés TRFe₂(110) est donc de type **Stranski-Krastanov**: après dépôt de 3 monocouches dont le paramètre s'adapte à celui de la couche tampon, le film relaxe. En effet, les désaccords paramétriques importants qui existent entre le film et la couche tampon (voir tableau 1.2) rendent cette situation très défavorable du point de vue énergie élastique et le film relaxe en adoptant un mode de croissance tridimensionnel qui conduit à la formation d'îlots. La relaxation est certainement basée sur la nucléation de dislocations d'interface qui accompagne le passage à une croissance tridimensionnelle.

Lorsque l'épaisseur augmente et atteint une épaisseur comprise entre 300 Å et 600 Å selon les composés, les diagrammes de points se transforment en des diagrammes de lignes que nous avons présentés figure 1.19.

2.4 Morphologie de nanostructures de TRFe₂(110)

Nous présentons ici l'étude de la morphologie des nanosystèmes épitaxiés TRFe₂(110). Nous détaillons tout d'abord la morphologie des composés épitaxiés en fonction de la température du substrat pour des systèmes de DyFe₂ d'épaisseur nominale 50Å. Nous mettons ensuite en évidence l'évolution de la morphologie avec l'épaisseur, toujours pour les systèmes de DyFe₂ pour deux températures de substrat. Nous présentons enfin l'influence du désaccord paramétrique sur la morphologie des couches; pour cela nous avons étudié des systèmes de TRFe₂ différents avec TR=Lu, Er, Dy. La morphologie des systèmes est étudiée par RHEED *in situ* et par microscopie à force atomique *ex situ* (AFM).

Dans tous les cas, les images de microscopie en champ proche qui figurent dans ce manuscrit ont été obtenues sur des systèmes non recouverts afin d'exclure toute influence de la couverture de protection. Les mesures ayant été effectuées à l'air, nous avons minimisé le temps de passage à l'air des couches en synchronisant l'élaboration des échantillons et les observations de microscopie: celles-ci ont été réalisées dans l'heure qui a suivi leur sortie du bâti d'épitaxie.

2.4.1 $DyFe_2(110)$: Influence de la température du substrat

Nous allons examiner ici la morphologie de trois échantillons de $DyFe_2$, d'épaisseur nominale 50 \AA , déposés avec des températures de substrat croissantes: 460°C , 550°C et enfin 660°C . Nous avons réduit nos investigations au domaine de température pour lequel nous obtenons des structures monocristallines et monodomaines (paragraphe 1.6).

La figure 2.4, colonne de gauche, présente les images de microscopie à force atomique, de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$.

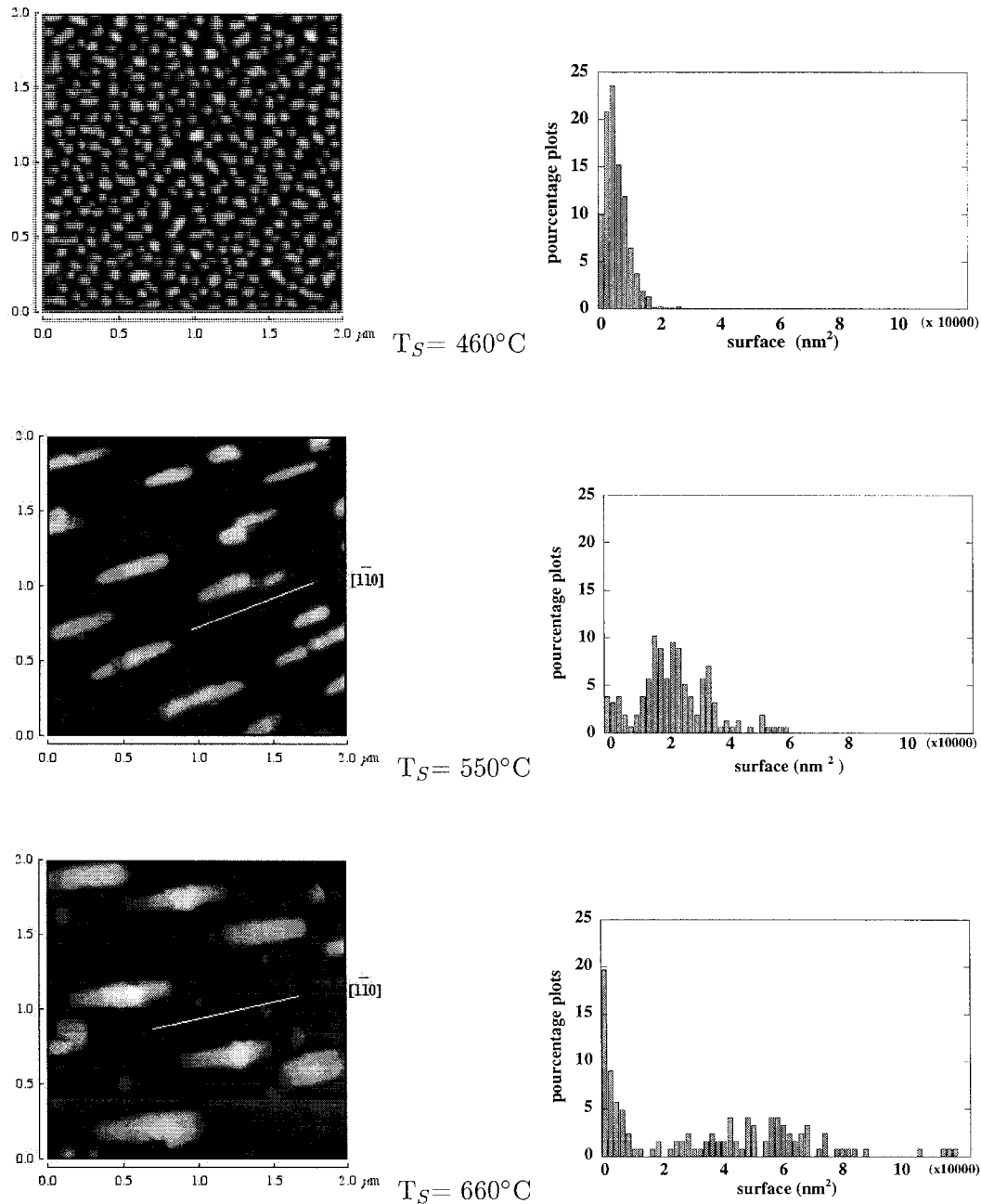


FIG. 2.4 – Images AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ et distributions de tailles associées: 50 \AA de $DyFe_2(110)$ pour des températures de substrat croissantes ($T_S = 460 - 550 - 660^\circ\text{C}$). Les directions $[110]$ sont représentées par des traits continus sur les images.

Pour ces trois échantillons, quelle que soit la température de croissance, les dépôts de 50 \AA de DyFe_2 sont constitués de particules isolées. L'influence de la température de substrat sur la morphologie de ces nanosystèmes, préparés par ailleurs dans des conditions identiques, est très nette. Lorsque la température de croissance augmente, le nombre de particules par unité de surface diminue et ce, parallèlement à une augmentation de leur taille moyenne.

Les histogrammes (figure 2.4 colonne de droite) représentent la répartition du nombre d'îlots en fonction de leur surface, exprimée en nm^2 ; l'échelle horizontale a été multipliée par un facteur 10000 pour faciliter la lecture. Afin d'obtenir une statistique raisonnable, les dimensions des îlots ont été déterminées à l'aide d'images de taille $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, conformément à la méthode explicitée annexe D-4. Les histogrammes permettent de mettre en évidence trois points:

- i) Lorsque la température est de 460°C , la dispersion de taille des amas est la plus faible. De plus, à cette température, les particules semblent réparties de façon homogène sur la surface.
- ii) Lorsque la température de croissance est de 550°C , la distribution de surface est plus étalée. Elle est bimodale avec un maximum principal centré sur une valeur moyenne de 20000 nm^2 . Les îlots sont alors anisotropes, allongés le long de la direction cristallographique $[1\bar{1}0]$.
- iii) Pour une température de substrat supérieure, la distribution de surface des structures, toujours anisotropes, présente un maximum fin pour de très faibles valeurs (3000 nm^2) et un maximum secondaire à plus forte valeur (50000 nm^2). Ce dernier est très élargi, comparativement aux résultats obtenus pour les systèmes précédents, élaborés à plus faible température.

Les distances moyennes entre les structures sont de l'ordre de grandeur des dimensions des structures elles-mêmes. Ainsi, pour une température de substrat de 460°C , la distance moyenne entre plots est faible et de l'ordre de 1000 \AA . Pour les échantillons élaborés à 550°C et 660°C , les distances moyennes entre îlots sont comprises entre 5000 et 7500 \AA .

La figure 2.5 montre l'évolution du nombre de plots par unité de surface, de la hauteur moyenne et du taux de couverture des 3 systèmes de DyFe_2 , en fonction de la température du substrat.

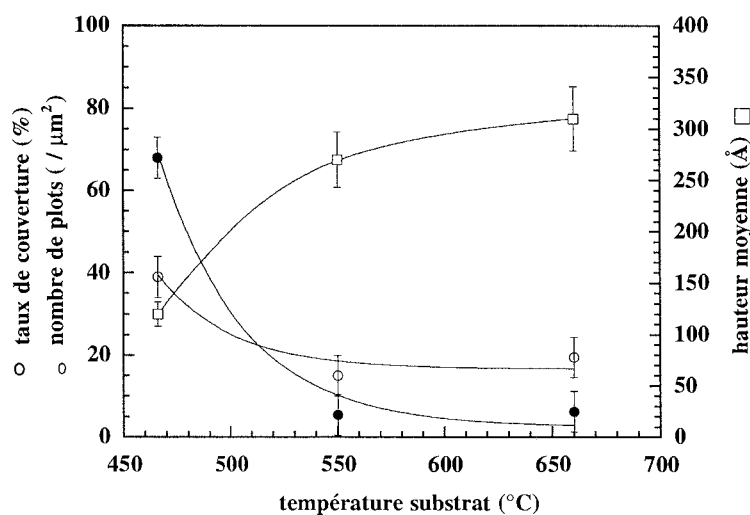


FIG. 2.5 – Taux de couverture (ronds vides), hauteur moyenne (carrés vides) et nombre de plots $/\mu\text{m}^2$ (ronds pleins) en fonction de la température de substrat: systèmes de 50 \AA de $\text{DyFe}_2(110)$. Les traits continus sont des guides pour les yeux

L'incertitude sur la hauteur moyenne des structures est d'autant plus importante que la hauteur moyenne augmente: elle est égale à 5% (en valeur relative), tout comme celle liée à la détermination du taux de couverture. L'incertitude sur le nombre de plots est évaluée à 5 plots par μm^2 .

L'évolution de ces trois grandeurs, ainsi que celle de la surface moyenne des structures présentée par les histogrammes de la figure 2.4 permet de déterminer trois domaines de température de croissance:

- Lorsque la température du substrat est de 460°C , le taux de couverture (39%) est lié au grand nombre de particules par unité de surface (69 particules/ μm^2). Celles-ci sont de petite taille (10 nm^2) et leur hauteur moyenne est de 120 \AA . Notons que le produit de la hauteur moyenne par le taux de couverture est légèrement inférieur à l'épaisseur nominale des couches pour l'ensemble des systèmes présentés. Ce constat est cohérent avec la croissance de type SK.

- Lorsque la température du substrat devient supérieure à 500°C , le taux de couverture et le nombre de plots par unité de surface diminuent fortement alors que la hauteur moyenne et la surface des îlots augmentent.

- Entre 550°C et 660°C , la variation de l'ensemble des grandeurs semble se stabiliser. Le grand nombre de plots de très petites dimensions contribue au taux de couverture à $T_S = 660^\circ\text{C}$, de quelques pourcents supérieur à celui du système équivalent élaboré à 550°C . Il n'est toutefois pas possible d'affirmer que la valeur mesurée se situe dans l'intervalle de confiance de la mesure.

Cette première étude permet d'identifier l'influence de la température du substrat: lorsque celle-ci augmente, les atomes déposés vont migrer plus facilement vers un îlot existant (et s'entourer ainsi d'atomes de même nature). Le coût énergétique lié à la formation d'un nouvel îlot semble défavorable alors que le mûrissement des amas existants dès les premiers stades de la croissance semble favorable.

2.4.2 $\text{DyFe}_2(110)$: Influence de l'épaisseur nominale

Cette partie rassemble les résultats concernant des dépôts de DyFe_2 d'épaisseur croissante entre 50 \AA et 1000 \AA , élaborés pour deux températures de substrat différentes: 550°C et 660°C . Nous présentons dans un premier temps les observations *in situ* réalisées par diffraction d'électrons en incidence rasante, puis, les observations de microscopie à force atomique.

Diffraction d'électrons en incidence rasante

Bien que les diagrammes de diffraction aient été enregistrés pour l'ensemble des échantillons réalisés, nous présenterons ici uniquement les résultats concernant les systèmes les plus représentatifs.

$$T_S = 550^\circ\text{C}$$

Les diagrammes de diffraction présentés sur la figure 2.6 sont obtenus pour les couches de 50 \AA et 1000 \AA de DyFe_2 déposées sur un substrat maintenu à 550°C . Nous avons choisi de montrer les azimuts $[001]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$ et $[\bar{1}10]$. Ces clichés de diffraction ont été enregistrés à température ambiante.

Pour une couche de 50 \AA d'épaisseur nominale (fig 2.6 colonne de gauche), les diagrammes RHEED sont constitués selon tous les azimuts, de points intenses reliés par de fines lignes de diffraction verticales. Ces diagrammes de diffraction sont caractéristiques de la diffraction par un réseau cristallographique tridimensionnel, similaires à ceux obtenus pour des épaisseurs de dépôt plus faibles. Lorsque l'épaisseur du dépôt est de 1000 \AA , les lignes pointilleuses se sont transformées en des lignes continues, fines et intenses, très contrastées. Ces diagrammes de diffraction révèlent une très grande qualité cristallographique et une faible rugosité de surface à l'échelle de la cohérence du faisceau d'électrons. Ils sont semblables à ceux obtenus pour le film de Terfenol-D(110) présentés figure 1.19.

Pour la couche de 50 Å de $DyFe_2$, les diagrammes de diffraction obtenus selon les azimuts $[1\bar{1}0]$ et $[001]$ sont principalement constitués de lignes de diffraction verticales et de points. A ces lignes se superposent des surstructures, peu intenses, qui forment un diagramme de diffraction RHEED incliné (agrandissement figure 2.7). Ces lignes de diffraction inclinées, appelées chevrons, peuvent être interprétées comme la diffraction des électrons sur des plans obliques, formant des facettes par rapport à la surface de l'échantillon. L'annexe B présente de façon détaillée la méthode d'indexation des facettes.



FIG. 2.7 – Agrandissement d'un cliché de diffraction RHEED selon les azimuts $[1\bar{1}0]$ et $[001]$ sur une couche $TRFe_2(110)$ déposée à 550 °C: chevrons

L'ensemble des échantillons de $TRFe_2(110)$ de faibles épaisseurs nominales présentent des chevrons lorsque le faisceau d'électrons est parallèle à la direction $[1\bar{1}0]$. Comme cela apparaît figure 2.7, l'angle formé par les deux lignes de diffraction inclinées vaut $53^\circ \pm 1^\circ$. Ces lignes de diffraction correspondent donc à de la diffraction sur des plans dont la normale fait un angle entre 26° et 27° par rapport à la normale aux couches. Les lignes de diffraction inclinées obtenues selon l'azimut $[001]$ forment un angle de 90° et correspondent à de la diffraction sur des plans formant un angle de 45° avec la direction $[110]$.

Sachant que des plans inclinés ne donnent lieu à de la diffraction que si leur intersection avec la surface des couches est parallèle à l'azimut considéré, les facettes sont des plans de type $\{001\}$ dans l'azimut $[001]$ et de type $\{332\}$ dans l'azimut $[1\bar{1}0]$.

Nous avons également envisagé l'hypothèse selon laquelle les facettes seraient constituées des plans les plus denses selon lesquels la croissance est *a priori* favorisée. Dans les composés de $TRFe_2$, ces plans sont de type $\{311\}$. Cette hypothèse peut paraître plausible car les plans $\{311\}$ forment un angle de 26° avec la normale aux couches. Cependant, les intersections des plans $\{311\}$ avec la surface (110) sont les directions $\langle 221 \rangle$ et nous n'avons jamais observé expérimentalement de chevrons selon l'azimut $[2\bar{2}1]$.

En conclusion, les couches de 50 Å de $DyFe_2(110)$ élaborées à 550°C, présentent des structures tridimensionnelles dont la forme peut être schématisée par la figure 2.8.

L'intersection des facettes avec la surface (110) est de forme rectangulaire. En effet, l'intersection entre le plan (110) et la structure pyramidale dont les plans inclinés forment, selon deux azimuts orthogonaux, des angles de 26° et 45° avec la normale, conduit à une surface dont les dimensions ne sont pas identiques selon les deux directions perpendiculaires. Ces structures tridimensionnelles sont assimilables à des pyramides de base rectangulaire dont le sommet aurait été tronqué. Rappelons que la couche tampon utilisée pour l'épitaxie des ces composés présente également une symétrie de surface rectangulaire.

Ces structures ont de toute évidence disparu lorsque l'épaisseur de la couche de $DyFe_2$ atteint 1000 Å.

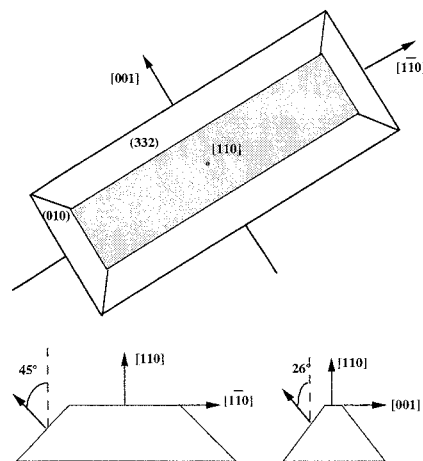


FIG. 2.8 – Représentation schématique de la forme des plots $\text{DyFe}_2(110)$. Les dimensions des structures seront déterminées par microscopie à force atomique.

$$T_S = 660^\circ\text{C}$$

Les diagrammes de diffraction obtenus selon trois azimuts sur des systèmes $\text{DyFe}_2(110)$ d'épaisseurs nominales 50 et 1000 Å, déposés à $T_S = 660^\circ\text{C}$ sont présentés sur la figure 2.9. Nous avons choisi de montrer les azimuts $[001]$, $[1\bar{1}2]$ et $[1\bar{1}0]$.

Les diagrammes de diffraction RHEED collectés pour une couche de 50 Å d'épaisseur nominale (fig 2.9 colonne de gauche) sont constitués de points intenses, reliés par de fines lignes de diffraction. Selon l'azimut $[1\bar{1}0]$, nous observons des renforcements d'intensité sans qu'il s'agisse de véritables taches de diffraction.

Lorsque l'épaisseur de la couche est de 1000 Å, les diagrammes de diffraction sont toujours constitués de lignes pointilleuses, contrairement à ce qui a été observé pour la couche de même épaisseur mais élaborée à température plus faible (550°C).

Pour les deux épaisseurs nominales présentées, les diagrammes de diffraction, caractéristiques de la diffraction par des structures tridimensionnelles, présentent selon l'azimut $[001]$ des raies dédoublées et inclinées de part et d'autre de la verticale. L'angle entre deux lignes de diffraction est de $5 \pm 1^\circ$, quelle que soit l'épaisseur de la couche. Ces raies dédoublées sont également visibles pour les couches d'épaisseurs les plus faibles, selon les azimuts proches de l'azimut $[001]$; elles sont par exemple visibles selon l'azimut $[1\bar{1}2]$ de la couche DyFe_2 de 50 Å. L'origine de ces raies de diffraction supplémentaires est identique à celles des chevrons que nous avons observés dans le paragraphe précédent: des facettes inclinées donnent lieu à de la diffraction. Néanmoins, la faible valeur de l'angle de désorientation des facettes nous autorise à qualifier cette structure de "structure en toits d'usine", dont la direction principale est alignée avec la direction $[001]$ (figure 2.10). Celle-ci a été confirmée par diffraction de rayons X [16]

Nous n'avons pas observé de chevrons nets liés à des facettes cristallographiques fortement désorientées par rapport à la surface, contrairement à ce qui a été mis en évidence pour des couches DyFe_2 élaborées à $T_S = 550^\circ\text{C}$.

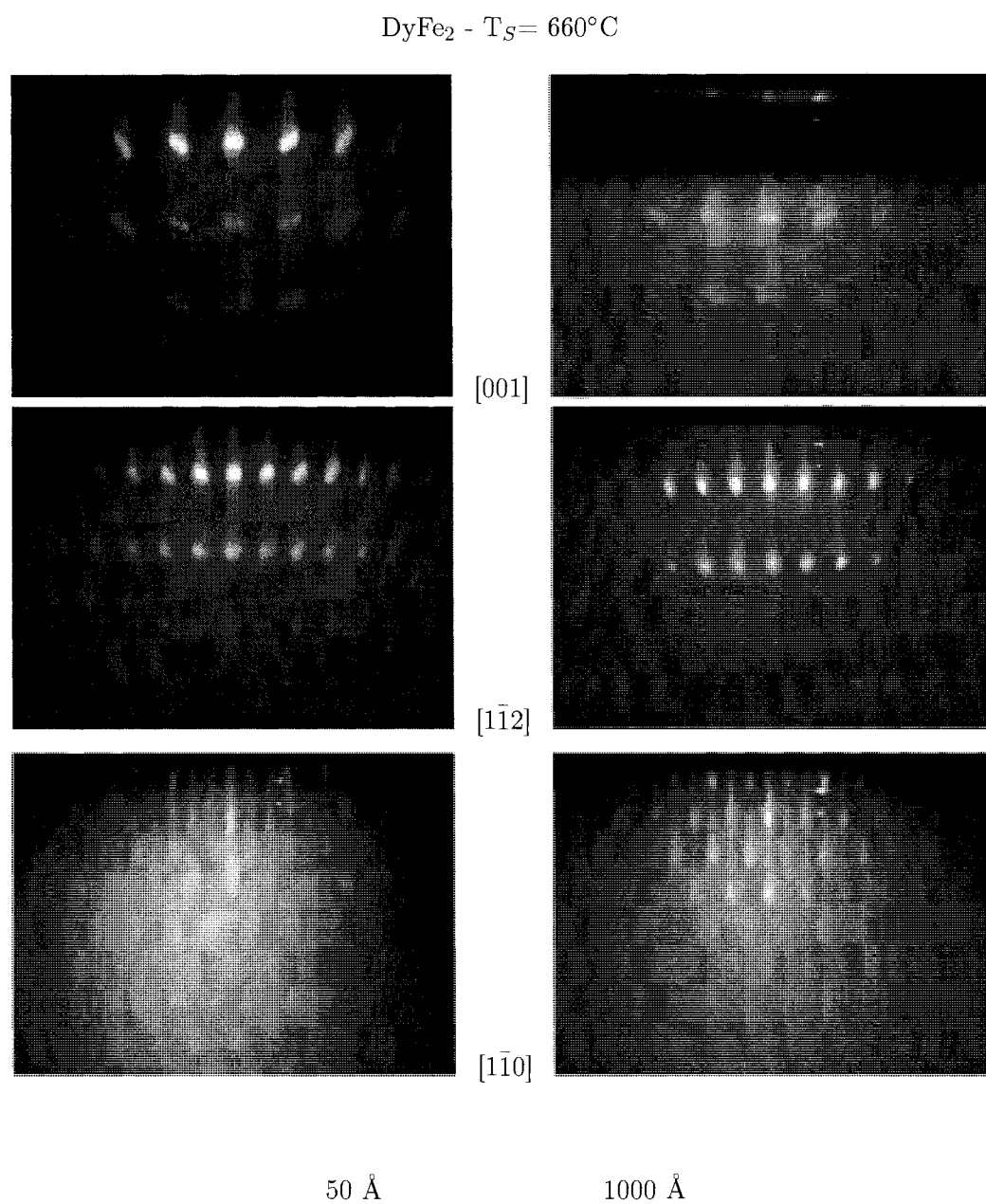


FIG. 2.9 – Diagrammes de diffraction RHEED des systèmes $\text{DyFe}_2(110)$ d'épaisseur nominale 50 et 1000 Å avec $T_S = 660^\circ\text{C}$ selon trois azimuts: $[001]$, $[1\bar{1}2]$ et $[1\bar{1}0]$

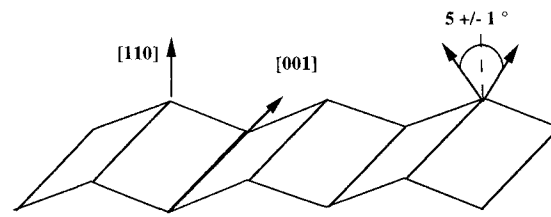


FIG. 2.10 – Représentation schématique de la structure en “toits d’usine” des couches de $\text{DyFe}_2(110)$ élaborées à 660°C

Microscopie à force atomique

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus *ex situ* par microscopie en champ proche. Nous avons de nouveau analysé l’influence de l’épaisseur nominale entre 50 \AA et 1000 \AA sur la morphologie de nanosystèmes de DyFe_2 pour les deux températures de substrat de 550°C et 660°C .

$T_S = 550^\circ\text{C}$

Sur la figure 2.11 sont présentées les images de microscopie à force atomique de systèmes de $\text{DyFe}_2(110)$ d’épaisseurs croissantes, de taille $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, en parallèle avec les profils de hauteur correspondants.

L’évolution de la morphologie avec l’épaisseur nominale des systèmes est très nette: elle passe de structures isolées anisotropes et allongées préférentiellement dans la direction $[1\bar{1}0]$ à un film continu de faible rugosité lorsque l’épaisseur nominale atteint 1000 \AA .

Pour le système de 50 \AA (déjà présenté au paragraphe 2.4.1), les profils sont présentés dans les directions $[1\bar{1}0]$ (en trait gras) et $[001]$ (en trait pointillé). Le long de ces directions, les dimensions latérales des îlots sont respectivement d’environ 4000 \AA (L) et 1000 \AA (l) pour une hauteur moyenne de 260 \AA (H).

Les structures ont une forme ellipsoïdale très allongée selon le grand axe de la cône, lui-même parallèle à la direction $[1\bar{1}0]$. Cette forme peut être en accord avec les résultats obtenus par diffraction d’électrons en incidence rasante. Ceux-ci nous ont amenés à représenter les structures diffractantes comme des pyramides tronquées à base rectangulaire. Conformément à ce qui a déjà été observé par Lee *et al.*, la microscopie en champ proche, probablement à cause du lissage lié à l’effet de pointe, ne permet pas de reproduire les formes nettes du rectangle, bien que confirmant l’allure générale des structures [61, 72].

La figure 2.12 présente un agrandissement des profils de hauteur obtenus pour la couche de $\text{DyFe}_2(110)$ de 50 \AA .

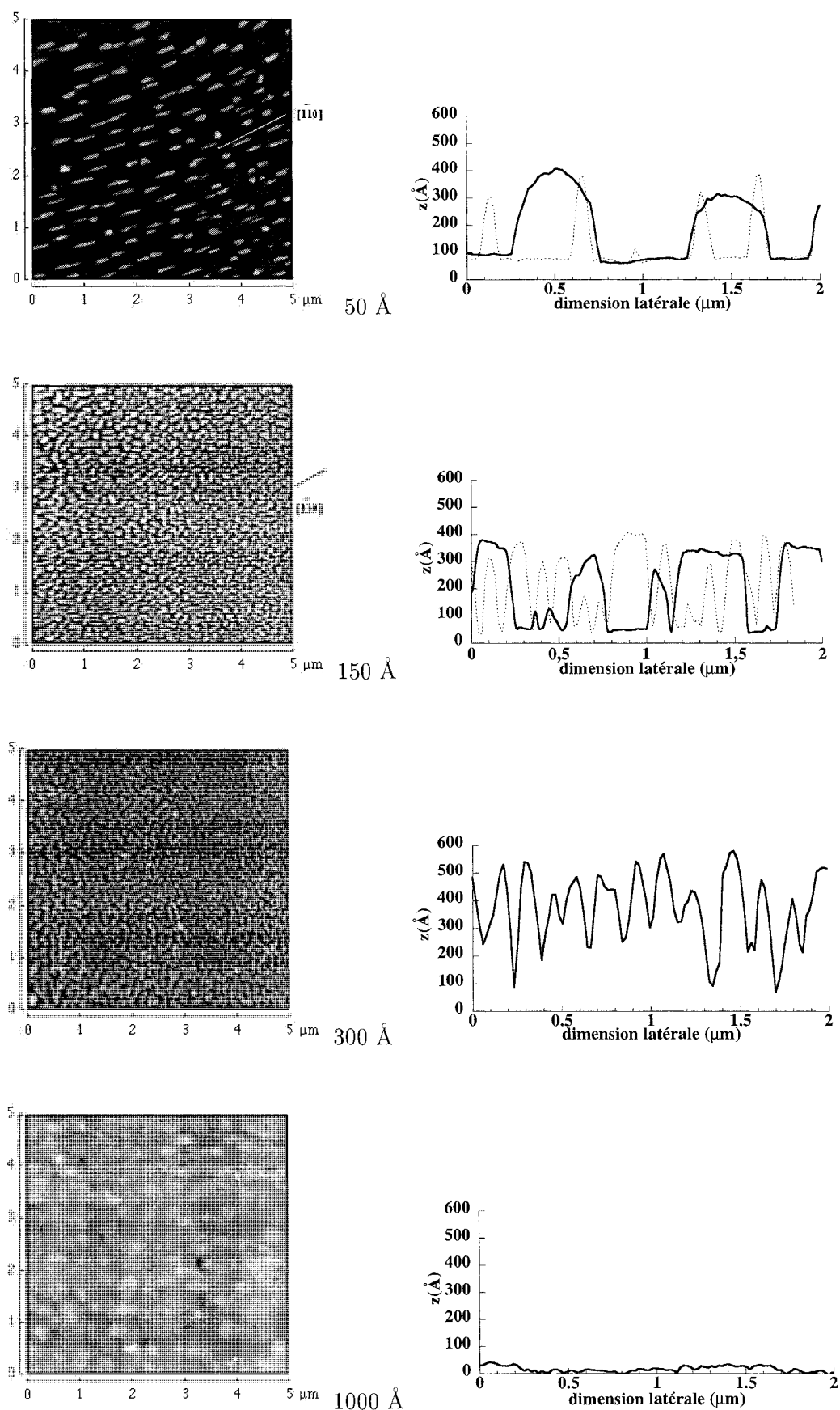


FIG. 2.11 – Images AFM $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ et profils de hauteur: systèmes de $\text{DyFe}_2(110)$ d'épaisseurs croissantes, avec $T_S = 550^\circ\text{C}$. Les profils en trait gras sont obtenus selon la direction $[110]$; ceux en pointillés selon la direction $[001]$.

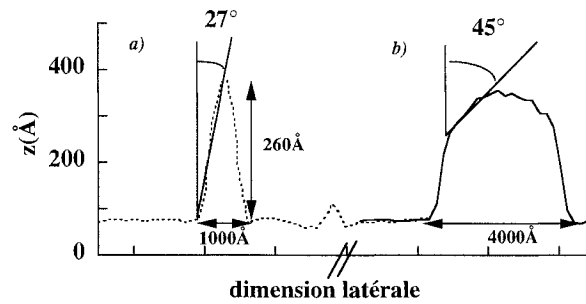


FIG. 2.12 – Agrandissement des profils de hauteur obtenus sur une couche de 50 Å $\text{DyFe}_2(110)$ élaborée à $T_S = 550^\circ\text{C}$: (a) selon $[001]$ et (b) selon $[1\bar{1}0]$

Il est possible de déterminer l'angle des facettes des structures à partir des profils: dans la direction $[001]$, le long de laquelle les plots sont étroits, l'angle moyen des facettes vaut 27° . Cette valeur est en accord avec les informations collectées en RHEED et confirme l'orientation $\{332\}$ des facettes. Les facettes de type $\{010\}$, caractérisées par un angle de 45° avec la surface, ne se retrouvent pas sur la hauteur totale des structures mais, lorsque les profils sont obtenus le long de la direction $[1\bar{1}0]$, des ruptures de pente au sommet des structures forment un angle de 45° avec la normale.

Pour une épaisseur nominale de 150 Å, le taux de couverture a considérablement augmenté et les structures conservent une orientation privilégiée avec une anisotropie assez marquée. La hauteur moyenne et les dimensions des structures ont peu évolué.

Lorsque l'épaisseur nominale augmente davantage, le taux de couverture croît et les structures ne présentent plus d'orientation privilégiée; nous avons choisi de ne présenter les profils de hauteur que dans la direction $[1\bar{1}0]$.

Lorsque l'épaisseur atteint 500 Å, les couches de $\text{DyFe}_2(110)$ sont quasi continues avec une rugosité d'environ 75 Å. Pour un film de 1000 Å, le système est continu avec une rugosité de surface de 20 Å. Lorsque les systèmes sont continus ou quasi continus, il n'est plus possible de tirer des informations quantitatives des profils de hauteur puisque la ligne de base des profils n'est plus confondue avec la ligne de fond du dépôt; la grandeur issue du profil n'est révélatrice que de la rugosité de surface.

$T_S = 660^\circ\text{C}$

Sur la figure 2.13 sont présentées les images de microscopie à force atomique de systèmes de DyFe_2 d'épaisseurs nominales croissantes, avec $T_S = 660^\circ\text{C}$, en parallèle avec les profils de hauteur correspondants.

De même que pour la température de substrat plus faible, l'évolution de la morphologie avec l'épaisseur nominale du dépôt est très nette.

Néanmoins, deux différences importantes doivent être soulignées:

- Lorsque l'épaisseur est de 1000 Å, des îlots non jointifs subsistent, alors que le film de même épaisseur élaboré à 550°C est continu.
- Les structures restent fortement anisotropes pour toutes les épaisseurs et conservent une orientation privilégiée. Les profils de hauteur sont donc présentés pour tous ces systèmes le long des directions cristallographiques $[1\bar{1}0]$ (en trait gras) et $[001]$ (en trait pointillé).

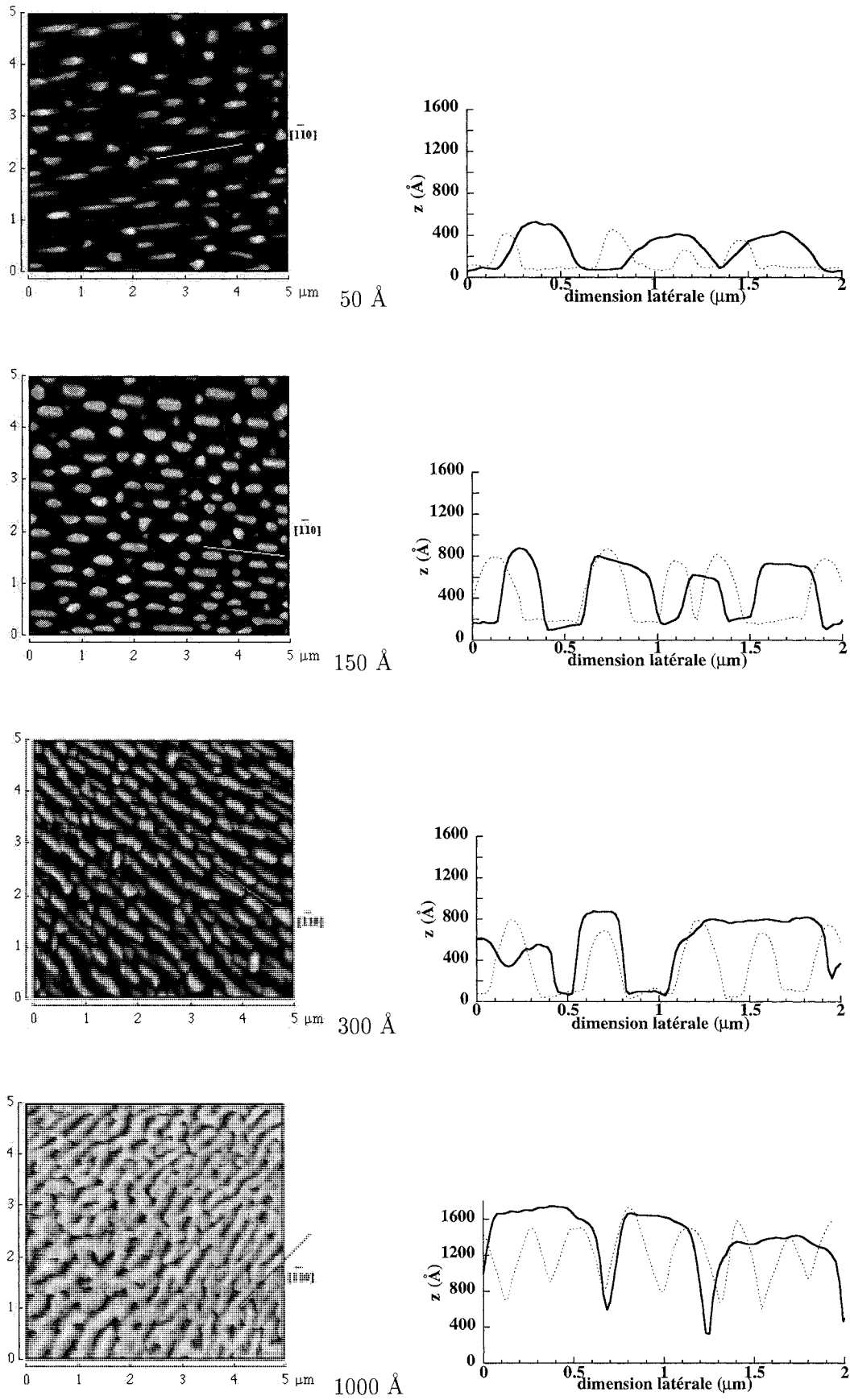


FIG. 2.13 – Images AFM $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ et profils de hauteur: systèmes de $\text{DyFe}_2(110)$ d'épaisseurs croissantes, avec $T_S = 660^\circ\text{C}$. Les profils obtenus selon $[1\bar{1}0]$ sont représentés par un trait gras; ceux obtenus selon $[001]$ sont en pointillés.

Pour une épaisseur de 50 \AA , les dimensions moyennes des structures majoritaires sont légèrement supérieures à celles du système de même épaisseur élaboré à 550°C . Lorsque l'épaisseur vaut 150 \AA , les dimensions le long de la direction $[001]$ ont augmenté plus rapidement, en moyenne, que dans la direction $[1\bar{1}0]$. Pourtant, lorsque l'épaisseur augmente encore, les évolutions des dimensions latérales s'inversent puisque la direction $[1\bar{1}0]$ reste très favorisée. Lorsque l'épaisseur nominale atteint 1000 \AA , la longueur moyenne des îlots est alors de 8600 \AA pour une largeur de 2100 \AA et une hauteur moyenne de 1250 \AA .

La figure 2.14 est un agrandissement des profils de hauteur sur la couche de 1000 \AA de $\text{DyFe}_2(110)$ élaborée à 660°C .

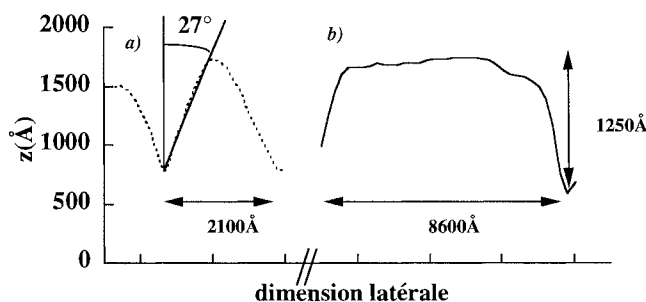


FIG. 2.14 – Agrandissement des profils de hauteur obtenus sur une couche de 1000 \AA $\text{DyFe}_2(110)$ élaborée à $T_S = 660^\circ\text{C}$: (a) selon $[001]$ et (b) selon $[1\bar{1}0]$

La couche de 1000 \AA présente dans la direction $[001]$ des faces dont l'angle avec la normale aux couches correspond à celui entre les plans $\{332\}$ et la surface; néanmoins, celles-ci n'ont pas été identifiées grâce au RHEED alors que ce fut le cas pour les couches de faibles épaisseurs élaborées à 550°C . Dans la direction $[1\bar{1}0]$, le sommet des îlots présentent des plateaux larges. Le relief de ces plateaux n'est pas régulier et la surface semble formée d'une succession de plans faiblement désorientés. Ceux-ci correspondent probablement aux "toits d'usine" mis en évidence par RHEED.

Récapitulatif des grandeurs caractéristiques

La figure 2.15 présente, en fonction de l'épaisseur nominale, l'évolution du taux de couverture (a), du nombre de plots par unité de surface (b), de la hauteur moyenne des structures (c), de la surface moyenne (d) et enfin du rapport d'anisotropie (e) pour les deux températures de substrat. Sont également ajoutés les résultats obtenus pour des couches élaborées à 460°C dont seul le dépôt de 50 \AA d'épaisseur nominale a déjà été présenté dans le paragraphe 2.4.1. Le rapport d'anisotropie est défini comme le rapport de la longueur moyenne des particules (L) sur leur largeur (l) et l'incertitude absolue sur ce rapport est évaluée à 0.4. La surface moyenne des plots ($L \times l$) est déterminée à 20000 nm^2 près.

Pour une épaisseur nominale donnée, le taux de couverture (figure 2.15a) croît lorsque la température du substrat diminue. Avec $T_S = 460^\circ\text{C}$, nous pouvons extrapoler que la surface serait complètement couverte pour une épaisseur nominale de 400 \AA ; un dépôt d'épaisseur double est nécessaire pour obtenir une couverture totale avec une température de substrat de 550°C . Lorsque la température de substrat est plus élevée, il faut atteindre des épaisseurs de dépôt supérieures à 1000 \AA pour recouvrir uniformément la surface.

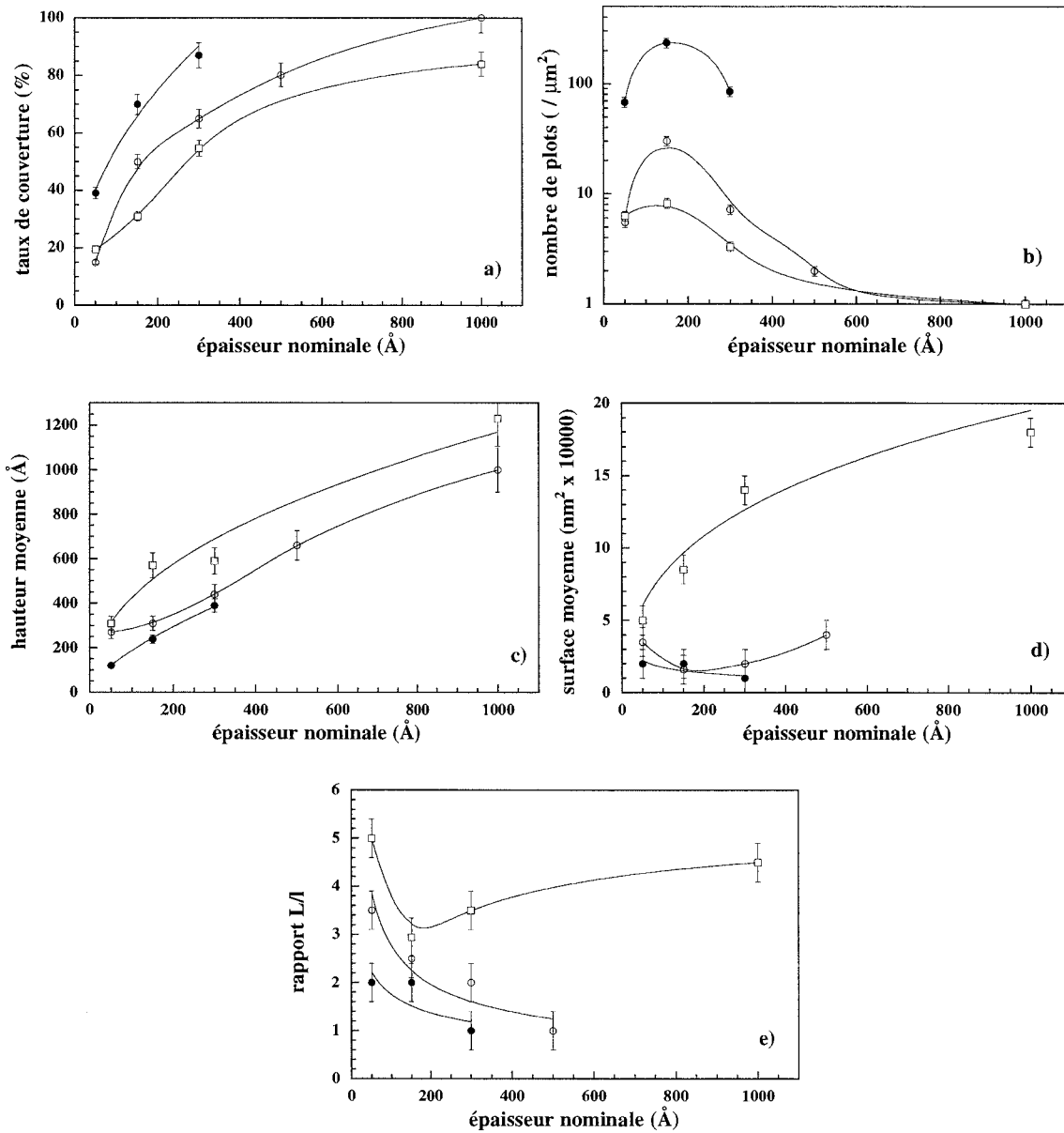


FIG. 2.15 – Evolution en fonction de l'épaisseur nominale de DyFe₂, pour trois températures de substrat (carrés vides T_S = 660 °C, ronds vides T_S = 550 °C et ronds pleins T_S = 460 °C):

- Taux de couverture (a)
- Nombre de plots par unité de surface (b)
- Hauteur moyenne des structures (c)
- Surface moyenne (d)
- Rapport d'anisotropie (e).

Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

Pour les faibles épaisseurs de dépôt, plus la température du substrat est faible, plus le nombre de germes est grand (Fig. 2.15b). De façon cohérente avec l'évolution des taux de couverture, les plots ont des dimensions (hauteur (2.15c) et surface (2.15d) moyennes) d'autant plus petites que la température du substrat est basse et leur densité surfacique est importante. Les structures ont un rapport d'anisotropie qui augmente avec la température du substrat.

Lorsque l'épaisseur augmente, la croissance se poursuit ensuite en deux phases.

- i) Le nombre de germes augmente rapidement lorsque l'épaisseur augmente et reste inférieur à 200 Å. Pour les deux températures de substrat les plus faibles, cette hausse ne s'accompagne d'une évolution importante, ni de la hauteur moyenne des structures, ni de leur surface. Pour $T_S = 660^\circ\text{C}$, la croissance est non seulement assurée par l'augmentation plus rapide de la hauteur mais aussi par l'étalement des structures en largeur.
- ii) Lorsque l'épaisseur atteint 200 Å, la densité surfacique d'îlots diminue. Simultanément, les dimensions de ces derniers augmentent. La croissance se poursuit et la coalescence des structures donne lieu à des systèmes très recouverts pour les températures de dépôt les plus basses. Lorsque le substrat est maintenu à 660°C , l'augmentation de la couverture s'accompagne d'une augmentation de la hauteur moyenne et de la surface des îlots qui conservent leur rapport d'anisotropie (le rapport d'anisotropie d'un film de 1000 Å est sensiblement le même que celui d'un dépôt de 50 Å).

La morphologie des couches de DyFe₂(110) évolue donc fortement avec l'épaisseur déposée. Quelle que soit l'épaisseur de la couche, nous avons observé que la température du substrat est également un facteur déterminant pour la morphologie. Lorsque T_S augmente, la diffusion des atomes se produit plus facilement. Ainsi, même pour des épaisseurs de dépôt importantes, des îlots subsistent à haute température: la diffusion permet aux atomes de rejoindre un îlot existant et ce processus semble plus favorable que la création d'une nouvelle structure. Les îlots de petites tailles dépérissent au profit des gros, de façon analogue à ce qui est observé dans les processus de mûrissement d'Ostwald [73].

2.4.3 Influence du désaccord paramétrique

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence du désaccord paramétrique entre le film déposé et la couche tampon. Dans le cas des semi-conducteurs, comme nous l'avons rapporté au paragraphe 2.2.3, le désaccord de maille a en effet une influence prépondérante sur le mode de croissance. L'étude des effets de désaccord paramétrique se fait en général en variant la composition d'un alliage sur un substrat donné (par exemple, Si_xGe_(1-x) sur Si). Pour étudier cet effet, nous avons utilisé le fait que les paramètres des composés TRFe₂ augmentent lorsque l'on parcourt la ligne des lanthanides, des terres rares lourdes vers les terres rares légères (voir tableau 1.1). Nous avons donc épitaxié des épaisseurs fixées de différents composés TRFe₂ ayant un paramètre de maille qui augmente. Nous avons travaillé sur un substrat donné (NbFe ϕ) et à température de dépôt donnée afin d'étudier l'influence du désaccord paramétrique sur la morphologie des systèmes (les désaccords paramétriques sont donnés tableau 1.2). Cette analyse simplifiée ne prend pas en compte les processus de diffusion probablement différents selon la nature de la terre rare.

Cette partie est consacrée à l'étude de films de 150 Å et de 300 Å de LuFe₂, ErFe₂ et DyFe₂, élaborés avec une température de substrat de 550°C .

Diffraction d'électrons en incidence rasante

La figure 2.16 présente les diagrammes de diffraction RHEED collectés selon les azimuts [001] et $[\bar{1}\bar{1}0]$ sur les couches de 150 Å de LuFe₂, ErFe₂ et DyFe₂(110).

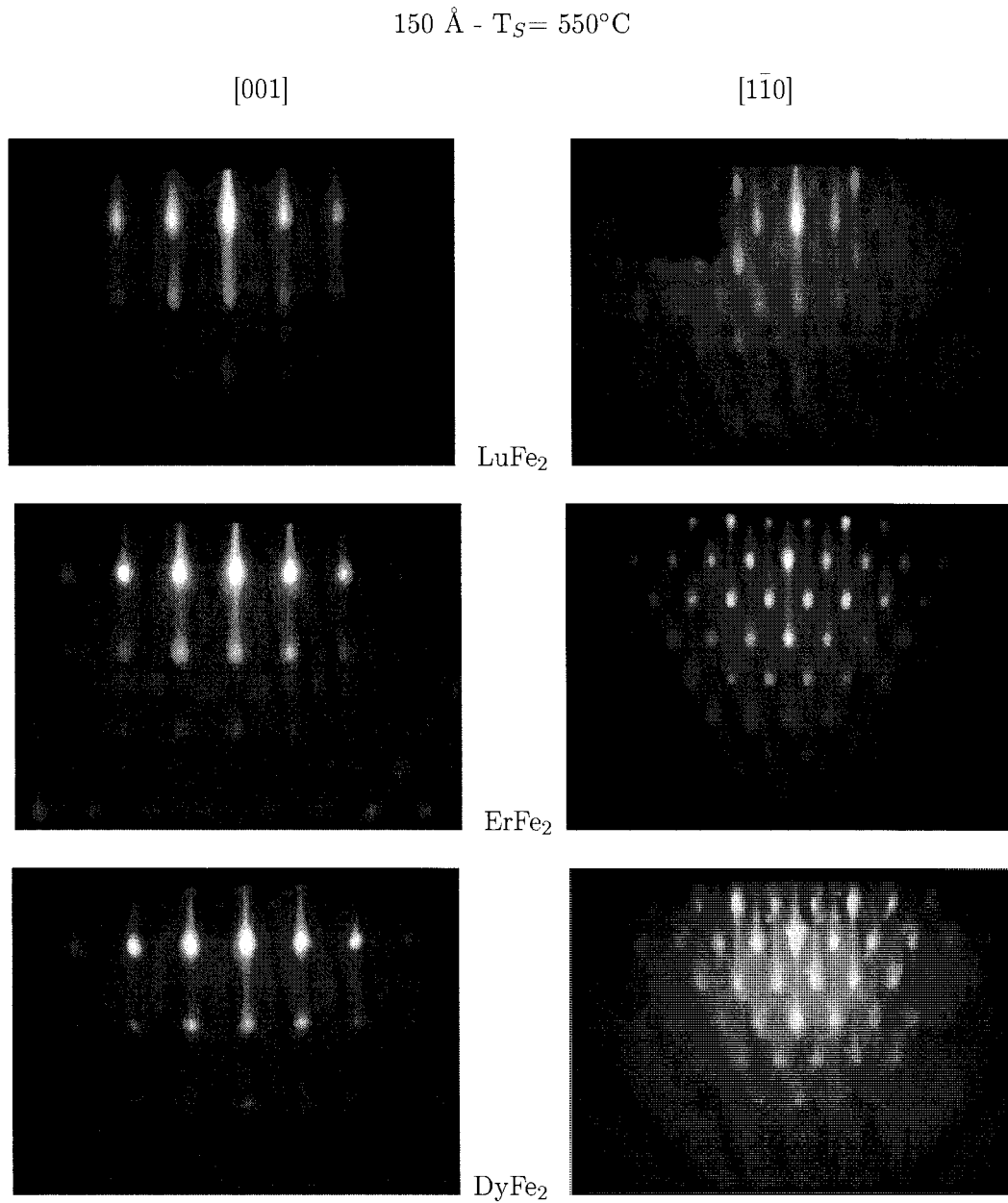


FIG. 2.16 – Diagrammes de diffraction RHEED obtenus sur les systèmes LuFe_2 , ErFe_2 et $\text{DyFe}_2(110)$ d'épaisseur nominale 150 \AA avec $T_S = 550^\circ\text{C}$ (selon les azimuts $[001]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$)

Alors que ces dépôts ont tous la même épaisseur nominale, les diagrammes de diffraction RHEED évoluent avec la nature du composé et donc avec le paramètre cristallin (tableau 1.1).

Pour une couche de 150 Å de LuFe_2 , composé qui présente le plus petit paramètre de la série et donc le plus faible désaccord paramétrique avec le substrat, les clichés sont majoritairement constitués de lignes de diffraction verticales. Des renforcements d'intensité attestent qu'il existe cependant une part de diffraction tridimensionnelle.

Selon tous les azimuts, la contribution relative des points par rapport à celle des lignes de diffraction augmente avec le paramètre du composé épitaxié. La distance verticale entre les points de diffraction donne accès au paramètre $[110]$ le long de la direction de croissance. Pour les trois composés, la distance verticale est inférieure à celle déterminée entre les lignes de diffraction selon l'azimut $[001]$. Cette dernière donne accès au paramètre $[1\bar{1}0]$ dans le plan des couches. Donc, pour les trois composés, le paramètre le long de la direction de croissance, de l'ordre de 7.25 Å, est inférieur au paramètre équivalent dans le plan. Une étude complète des paramètres cristallographiques par diffraction de rayons X est présentée au chapitre 3 et confirme cette tendance.

Les diagrammes de diffraction obtenus selon $[1\bar{1}0]$ pour la couche d' ErFe_2 présentent des embryons de chevrons qui sont nettement visibles pour la couche de DyFe_2 .

Microscopie à force atomique

La figure 2.17 présente les images de microscopie à force atomique ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) pour les systèmes LuFe_2 , ErFe_2 et $\text{DyFe}_2(110)$ déposés à $T_S = 550^\circ\text{C}$. Dans la colonne de gauche, sont présentés des systèmes de 150 Å d'épaisseur nominale. Les systèmes de la colonne de droite ont une épaisseur nominale de 300 Å (les images correspondant au DyFe_2 ont déjà été présentées dans la partie précédente).

Lorsque l'épaisseur des couches est de 150 Å, le dépôt de LuFe_2 est quasi continu; la surface est formée d'un ensemble très serré de serpentins, qui semblent eux-même être formés de petits grains légèrement allongés.

Pour cette même épaisseur, la couche d' ErFe_2 ne couvre que la moitié de la surface et est constituée de particules non jointives. Aucune orientation privilégiée ou nette anisotropie de forme n'apparaît clairement pour ces deux composés.

Le système de DyFe_2 présente des structures isolées, orientées préférentiellement le long de la direction cristallographique $[1\bar{1}0]$.

Le caractère anisotrope et les dimensions des structures sont ainsi nettement sensibles à la nature du composé: le système de DyFe_2 est plus anisotrope et montre des structures de plus grandes dimensions.

Les mêmes systèmes sont ensuite observés à un stade de croissance plus avancé.

Le film de LuFe_2 est continu; il est, pour cette épaisseur de dépôt (300 Å), impossible de distinguer les particules ayant été à l'origine des germes de croissance. Pourtant, il subsiste un grand nombre de trous, très profonds. La surface présente une rugosité d'environ 40 Å.

Le film d' ErFe_2 de 300 Å est complètement couvert et constitué d'un ensemble de petits grains agglomérés, formant des rangées orientées préférentiellement selon la direction $[1\bar{1}0]$. Ces grains ont des dimensions légèrement supérieures à celles des structures observées pour une épaisseur de dépôt de 150 Å.

La morphologie de la couche $\text{DyFe}_2(110)$ a déjà été présentée au paragraphe précédent.

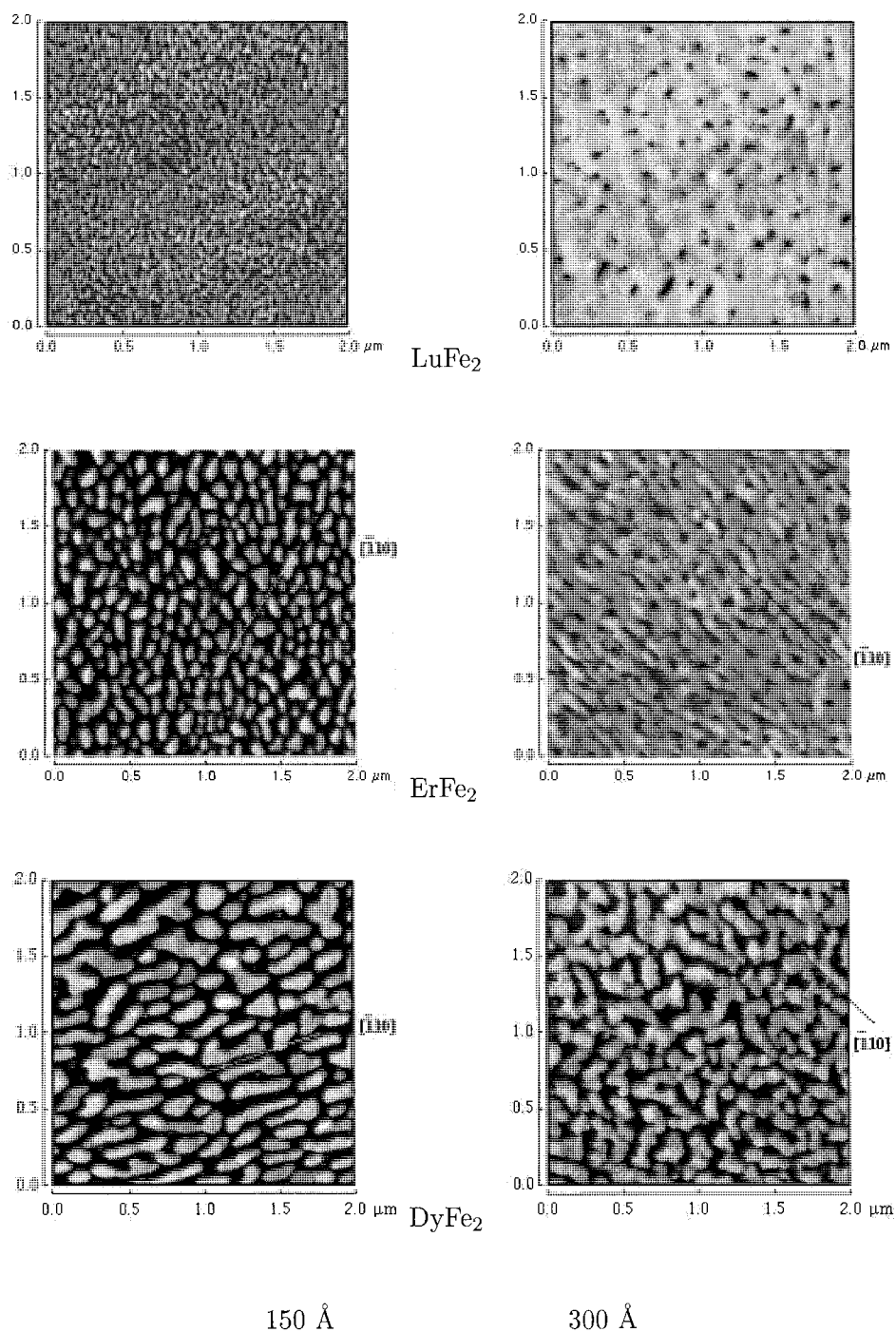


FIG. 2.17 – Images AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ de systèmes de 150 Å et 300 Å de $TRFe_2$, avec $T_S = 550^\circ\text{C}$, $TR = \text{Lu}, \text{Er}, \text{Dy}$. La direction $[110]$ est indiquée par un trait sur les images pour les systèmes $ErFe_2$ et $DyFe_2$.

Nous avons étudié un grand nombre de systèmes de TRFe₂ mais la plupart des couches fabriquées ont été recouvertes d'une couche épaisse d'yttrium de protection. Ainsi, nous n'avons pas pu obtenir de résultats quantitatifs concernant les systèmes de Terfenol-D, TbFe₂, GdFe₂ et YFe₂. Nous pouvons néanmoins affirmer que les systèmes (110) de ces composés ont une morphologie qui ne présente aucun comportement atypique en comparaison à celui des systèmes présentés (LuFe₂, ErFe₂ et DyFe₂): plus le paramètre du composé augmente, plus la morphologie des couches est tridimensionnelle, avec des îlots disjoints.

L'influence de la terre rare et donc du désaccord paramétrique sur la morphologie des systèmes présente des tendances générales résumées par la figure 2.18. Le taux de couverture (a), la densité surfacique de plots (b) et la hauteur moyenne des structures (c) sont représentés en fonction du désaccord paramétrique pour deux épaisseurs nominales (150 Å et 300 Å).

Pour le film de LuFe₂, continu, la hauteur moyenne des structures ne peut être évaluée à partir des profils de hauteur et elle est posée égale à l'épaisseur nominale des couches, c'est-à-dire 150 Å. De la même façon, la hauteur moyenne de la couche d'ErFe₂ de 300 Å n'a pas pu être extraite des profils de hauteur.

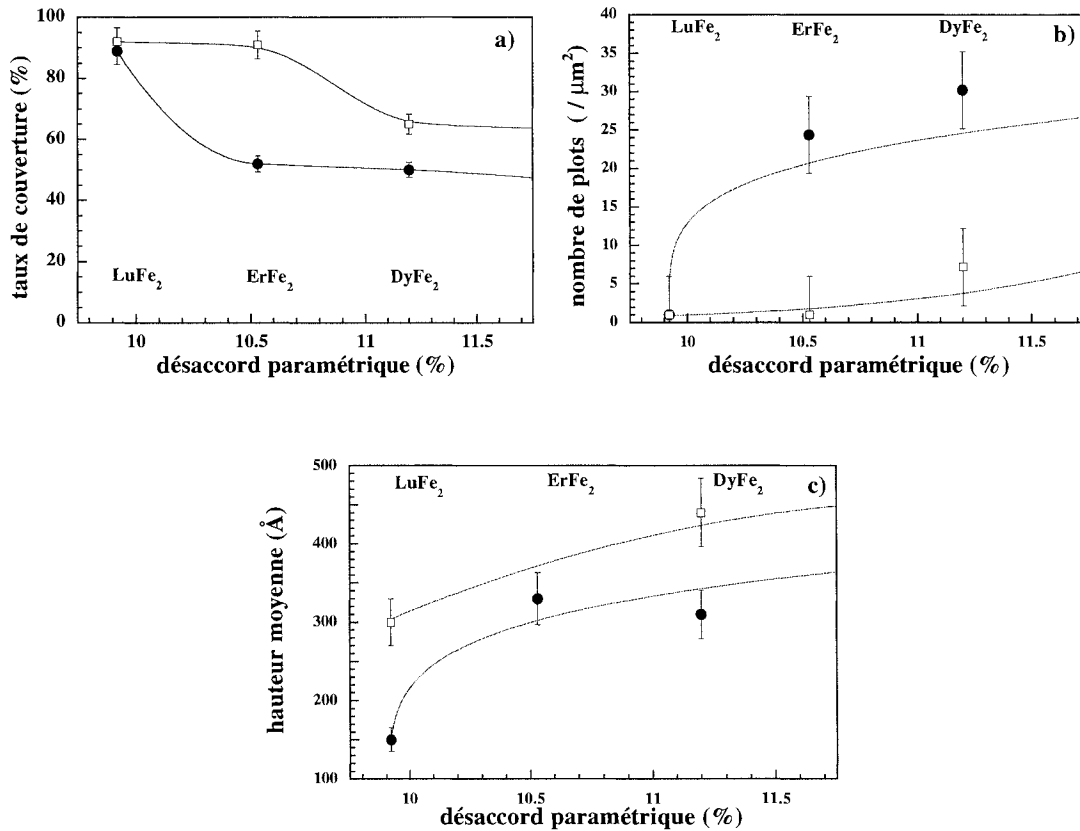


FIG. 2.18 – Evolution en fonction du désaccord paramétrique entre les composés TRFe₂(110) et la couche tampon pour deux épaisseurs nominales (150 Å = ronds pleins et 300 Å = carrés vides):

- Taux de couverture (a)
- Nombre de plots par unité de surface (b)
- Hauteur moyenne des structures (c)

Les lignes continues sont des guides pour les yeux

Pour les systèmes de 150 \AA , le taux de couverture (figure 2.18a) diminue lorsque le désaccord paramétrique augmente: il passe de 90 % pour LuFe_2 jusqu'à une valeur de 50 % pour ErFe_2 alors que le désaccord de maille n'a augmenté que de 0.6%. Lorsque le désaccord paramétrique augmente à nouveau de 0.7% (DyFe_2), le taux de couverture tend vers une valeur limite d'environ 45 %.

Lorsque le désaccord paramétrique augmente, la hauteur moyenne augmente et atteint environ 350 \AA . Cette valeur peut être corrélée à la diminution du taux de couverture (figure 2.18b). La densité de plots est en accord avec le taux de couverture: elle tend vers 30 plots par micron carré pour un taux de couverture de 45 %.

Pour les couches de 150 \AA d'épaisseur nominale, tous les paramètres (taux de couverture, hauteur moyenne et nombre des structures) évoluent de façon importante puis tendent vers une valeur limite lorsque le désaccord de maille augmente davantage.

Pour une épaisseur nominale de 300 \AA , un comportement similaire est observé: lorsque le désaccord paramétrique augmente, le taux de couverture, la hauteur moyenne des structures ainsi que leur densité surfacique tendent à nouveau vers des valeurs limites qui sont respectivement 65% , 450 \AA et 10 plots par unité de surface.

En résumé, les couches $\text{TRFe}_2(110)$ apparaissent d'autant plus continues que le désaccord paramétrique avec la couche tampon est faible.

2.5 Eléments d'interprétation de la morphologie

L'objet de ce paragraphe est d'apporter quelques éléments d'interprétation de la morphologie des nanosystèmes $\text{TRFe}_2(110)$, en s'appuyant sur les différentes approches présentées au paragraphe 2.2.2. Nous tentons de rendre compte de la variation du nombre de plots en fonction de la température du substrat dans un premier temps puis de la morphologie des structures observées.

2.5.1 Influence de la température

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence l'influence de la température du substrat sur la morphologie des couches $\text{DyFe}_2(110)$ et, en particulier, sur la densité des îlots. Nous avons par ailleurs montré que le mode de croissance de composés $\text{TRFe}_2(110)$ est de type Stranski-Krastanov (voir paragraphe 2.3). Dans ce mode de croissance, une couche bidimensionnelle intermédiaire se forme sur le substrat. Les îlots tridimensionnels se développent sur cette couche intermédiaire.

Nous avons présenté, au paragraphe 2.2.2, une loi qui permet d'obtenir la population stationnaire d'îlots [39]. Dans les études de croissance que nous avons menées, le taux d'arrivée des atomes sur le substrat est fixe (la vitesse d'évaporation est constante). Les grandeurs pertinentes sont la densité des amas, l'expression de leur énergie de cohésion en fonction de leur taille et l'énergie d'activation associée à la diffusion des atomes.

Nous avons utilisé cette loi établie par Venables pour ajuster les résultats obtenus par microscopie à force atomique sur les couches $\text{DyFe}_2(110)$. Nous avons tracé, à partir des résultats de la figure 2.15.b, pour les trois premières épaisseurs étudiées (50 , 150 et 300 \AA), l'évolution de cette densité d'amas avec la température du substrat (figure 2.19).

Dans les composés TRFe_2 , l'enthalpie de formation d'une molécule est tabulée et vaut -0.07 eV soit $E_i = -0.07i$ [74] où i est la taille critique des îlots. L'énergie d'activation de diffusion de surface n'est pas disponible directement dans les tables; néanmoins, elle peut être encadrée par l'énergie d'activation des systèmes TR/Nb et Fer/Nb [75] et nous avons utilisé la valeur $E_a = 0.7$ eV.

Nous avons alors ajusté les courbes expérimentales à l'aide de l'expression $C \times \exp\left(\frac{1.6 \cdot 10^{-19} m}{k_B T_S}\right)$.

Pour les trois épaisseurs considérées, nous avons obtenu $m = 0.6 = \frac{E_i + iE_a}{i+2}$ et un préfacteur multiplicatif entre $2 \cdot 10^{-5}$ et $8 \cdot 10^{-5}$.

Les valeurs calculées reproduisent bien les résultats expérimentaux, comme cela est illustré par la figure 2.19.

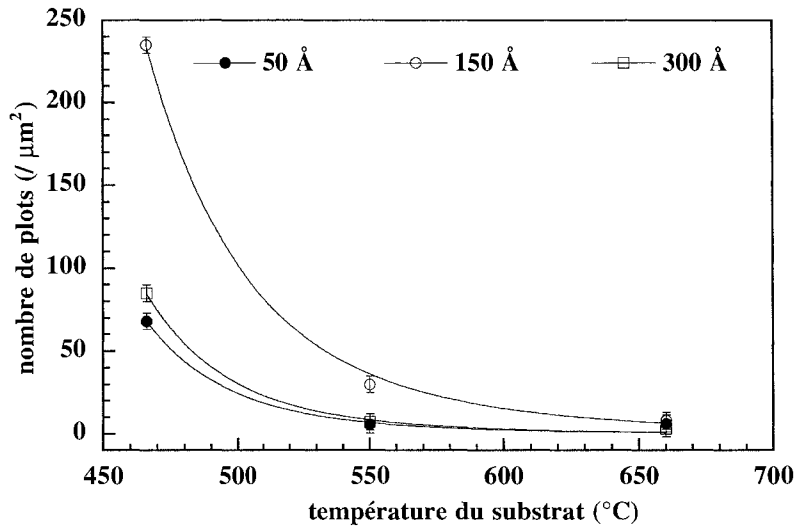


FIG. 2.19 – Evolution de la densité d'îlots en fonction de la température de substrat pour des couches de $\text{DyFe}_2(110)$; les traits continus sont les simulations à partir des lois de nucléation formulées par Venables [39].

L'ajustement permet d'obtenir le nombre i de molécules TRFe_2 nécessaires à la formation d'un îlot stable. Il est égal à 40, ce qui est relativement élevé par rapport aux résultats figurant dans la littérature. Une maille élémentaire contenant 8 molécules TRFe_2 (voir fig. 1.1), les premiers îlots stables auraient donc une taille minimale qui correspondrait à cinq mailles de la structure "phases de Laves". Malgré l'accord entre les simulations et les résultats expérimentaux, l'hypothèse selon laquelle la population d'îlots est stationnaire n'est pas vérifiée de façon évidente dans notre situation expérimentale. L'observation par microscopie à force atomique de couches d'épaisseur nominale plus faible que celles que nous avons étudiées est envisagée pour tenter de visualiser les îlots précurseurs.

2.5.2 Désaccord paramétrique effectif

Désaccord paramétrique

Les calculs présentés au paragraphe 2.2.2 prédisent que le rapport d'aspect L/H des structures obtenues diminue lorsque le désaccord paramétrique nominal augmente [48]. Nos résultats sont en parfait accord avec ces prédictions puisque le rapport L/H , infini dans le cas de $\text{LuFe}_2(110)$, chute à environ 5 selon [001] pour les dépôts $\text{ErFe}_2(110)$ et $\text{DyFe}_2(110)$ de 150 Å (Fig. 2.18). Parallèlement, le taux de couverture diminue.

Anisotropie de forme et morphologie des îlots de DyFe₂(110)

Nos systèmes présentent des rapports d'aspect différents selon [001] et [1 $\bar{1}$ 0]. Pour l'ensemble des systèmes DyFe₂(110), le rapport L/H est plus élevé selon [1 $\bar{1}$ 0] que selon [001]: les structures sont allongées selon [1 $\bar{1}$ 0].

Selon les simulations présentées au paragraphe 2.2.2, le désaccord paramétrique effectif dans les structures tridimensionnelles est fonction de l'angle entre les facettes et la surface [42]. Dans les nanosystèmes DyFe₂(110), cet angle vaut 27° selon [1 $\bar{1}$ 0] et 45° selon [001] (paragraphe 2.4.2).

Le facteur ϕ de diminution du désaccord paramétrique augmente lorsque l'angle augmente [42]. Nous n'avons pas pu effectuer le calcul exact (une approche numérique est nécessaire) mais nous pouvons conclure que:

- le paramètre effectif dans les couches DyFe₂(110) doit différer selon [001] et [1 $\bar{1}$ 0], d'après les angles des facettes cristallographiques.
- la valeur de ϕ selon [001] doit être supérieure à celle selon [1 $\bar{1}$ 0].

En conséquence, bien que les désaccords paramétriques nominaux soient plus faibles selon [001] que selon [1 $\bar{1}$ 0] (tab. 1.2), il est probable que les désaccords paramétriques effectifs selon [1 $\bar{1}$ 0] soient au contraire plus faibles que selon [001].

Dans ce cas, en accord avec les considérations de Tersoff *et al.* [76], les structures croissent préférentiellement dans la direction de plus faible désaccord paramétrique effectif. Cette hypothèse permet d'interpréter la **croissance anisotrope des structures** selon la direction [1 $\bar{1}$ 0].

Nous pouvons de plus penser que la vitesse de croissance est plus élevée selon les facettes {332} parallèles à [1 $\bar{1}$ 0] que selon les faces {001}, moins denses. Ceci tendrait à renforcer l'anisotropie de forme observée.

Nous avons tenté de comparer la forme de structures épitaxiées à la forme d'équilibre des composés massifs; malheureusement, nous n'avons trouvé aucune information spécifique à la croissance des composés massifs de structure "phases de Laves". Enfin, un processus de diffusion anisotrope ne peut justifier l'anisotropie de forme des îlots TRFe₂(110), qui augmente lorsque la température du substrat augmente (voir rapport d'anisotropie fig. 2.15).

Considérons ensuite les films de DyFe₂(110) élaborés pour trois températures de substrat. Nous avons montré que la densité d'îlots diminue lorsque la température d'élaboration augmente. Parallèlement, en accord avec les résultats présentés figure 2.4 puis figure 2.15, la distance moyenne entre les structures augmente et le nombre de structures tridimensionnelles diminue. De plus, lorsque la hauteur moyenne des structures augmente, celles-ci passent de pyramides tronquées à des pyramides pointues; ces résultats sont en parfait accord avec les considérations théoriques de Ponchet *et al.* [48].

2.6 Conclusion

L'étude des premiers stades de la croissance a permis d'identifier le mode de croissance Stranski-Krastanov pour les composés TRFe₂(110). Le système relaxe après un dépôt de 10 Å, avec certainement création de dislocations d'interface. La croissance est ensuite tridimensionnelle.

L'influence de trois paramètres d'élaboration sur la morphologie de nanostructures de TRFe₂(110) a été étudiée: la température du substrat, l'épaisseur nominale des couches et le désaccord paramétrique entre le composé épitaxié et la couche tampon.

- Pour une épaisseur nominale de 50 Å, les couches de DyFe₂(110) sont constituées d'îlots isolés, pour les températures de substrat de 460°C, 550°C et 660°C. Le nombre d'îlots augmente et leur taille diminue quand la température d'élaboration diminue.

- Pour une température de substrat de 550°C, la morphologie des composés DyFe₂(110) épitaxiés évolue d'un ensemble d'îlots isolés fortement anisotropes vers un film continu de faible rugosité lorsque l'épaisseur de dépôt passe de 50 Å à 1000 Å.

Pour une température de dépôt plus élevée (660°C), des îlots non jointifs et anisotropes subsistent lorsque l'épaisseur nominale atteint 1000 Å.

- Pour une épaisseur nominale donnée et une température de substrat fixée, les films de composés TRFe₂(110) sont d'autant plus continus que le désaccord paramétrique est faible.

En résumé, nous avons montré qu'en fonction des paramètres de fabrication, il est possible d'obtenir soit des films continus, soit des structures isolées (plus ou moins anisotropes), soit un enchevêtrement dense de ces structures.

Des considérations simples figurant dans la littérature permettent d'interpréter les résultats expérimentaux.

Notre objectif prochain est l'obtention de nanostructures auto-organisées de TRFe₂(110). Les résultats présentés dans ce chapitre sont les premiers pas vers l'obtention de telles structures.

La fabrication de nanostructures auto-organisées, très avancée dans le domaine des semi-conducteurs [43, 54, 60], en est à ses débuts en ce qui concerne les métaux [66, 77, 78]. Cette croissance tridimensionnelle représente une alternative légère aux procédés de lithographie. De plus, elle peut permettre d'obtenir des objets de dimensions latérales plus faibles.

Nous avons élaboré pour la première fois, par épitaxie par jets moléculaires, des systèmes de plots, dont les formes, les dimensions et l'orientation privilégiée nous autorisent à penser que des plots TRFe₂ véritablement auto-organisés peuvent être obtenus, moyennant quelques améliorations des processus d'élaboration (Fig. 2.1).

Afin d'obtenir des structures mieux organisées, plusieurs solutions peuvent être envisagées et en particulier l'utilisation d'un substrat présentant lui-même une organisation. Par exemple, des substrats présentant une topologie modulée liée à des surfaces vicinales et des accumulations de marches permettent la croissance auto-organisée de métaux (Co) sur des substrats de semi-conducteurs désorientés [79] ou sur des substrats métalliques tels le Cu(111) [77, 80]. Des réseaux de dislocations peuvent également permettre une croissance très préférentielle [81]. Nous envisageons d'optimiser le choix de notre substrat et de notre couche tampon afin d'améliorer la qualité de l'organisation des structures.

Chapitre 3

Déformations des nanosystèmes de $\text{TRFe}_2(110)$

3.1 Introduction

Les propriétés magnétiques (en particulier magnétostrictives) des phases de Laves sont intimement liées à leur structure cristalline et aux déformations. Une étude structurale des films épitaxiés de TRFe_2 et de leur état de déformation doit donc systématiquement accompagner toute étude du magnétisme de ces systèmes.

Diverses études structurales sur des couches de TbFe_2 figurent dans la littérature. Différentes méthodes ont été utilisées par les auteurs pour déterminer les déformations dans les couches. Initialement, C.T. Wang *et al.*, avec la méthode des $\sin^2(\Psi)$, ont mis en évidence une déformation de +0.5% dans le plan de couches $\text{TbFe}_2(111)$ / $\text{Mo}(110)$ [19].

Par la suite, différentes équipes américaine et française, ont obtenu des résultats analogues [23]. Néanmoins, S. Jaren *et al.* ont montré que lorsque le protocole de croissance des couches minces est complexe, les déformations peuvent également être positives selon la direction de croissance [22].

En utilisant un substrat de $\text{CaF}_2(111)$, C.T. Wang *et al.* ont obtenu des déformations négatives dans le plan des couches de $\text{TbFe}_2(111)$ [19]. Ils ont mis en évidence le rôle des coefficients de dilatation thermique des différents éléments sur les déformations créées pendant le refroidissement de l'échantillon.

L'état de contraintes de couches $\text{TbFe}_2(110)$ a finalement été étudié par C.T. Wang *et al.* en utilisant la diffraction de rayons X asymétrique sur les plans (224) équivalents mais aussi en incidence rasante. Les déformations valent respectivement -0.37 %, +0.47 % et +0.37 % le long de la direction [110] (perpendiculaire au plan des couches) et le long des directions [001] et $[\bar{1}\bar{1}0]$ (dans le plan des couches) [69].

En ce qui concerne leur qualité structurale, tous ces dépôts de TbFe_2 présentent des mosaïcités de l'ordre de quelques degrés. Plus récemment, des films de $\text{TbFe}_2(110)$ / $\text{Ta}(110)$ ont été obtenus avec des mosaïcités plus faibles et des déformations identiques [24].

En résumé, la plupart des résultats figurant dans la littérature montrent que les paramètres des films de TbFe_2 épitaxiés sur un substrat de saphir sont contractés selon la direction de croissance, que celle-ci soit de type $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$. Le mécanisme qui donne naissance à ces déformations dépend de façon cruciale du substrat utilisé et des conditions d'élaboration.

Nous avons effectué une étude systématique de la qualité cristalline et des déformations pour un grand nombre de couches et de bicouches à base de $\text{TRFe}_2(110)$.

Des expériences de diffraction de rayons X en mode $\omega/2\theta$, également appelées “rocking curve”, autour des pics (220) et ($\bar{2}\bar{2}0$) ont été effectuées afin de caractériser la désorientation selon les plans parallèles mais aussi perpendiculaires à la surface.

De par la symétrie de la surface (110), les déformations dans les films minces TRFe₂(110) ont été déterminées dans trois directions non équivalentes: la direction [110] perpendiculaire au plan de l'échantillon et les directions [$\bar{1}\bar{1}0$] et [001] situées dans le plan des couches.

Les résultats obtenus à partir des mesures de diffraction de rayons X aux grands angles (voir l'annexe D-3 pour la présentation du dispositif expérimental) permettent de déterminer la distance d_{220} entre les plans (220) parallèles à la surface de l'échantillon et d'obtenir ainsi le paramètre perpendiculaire au plan des couches $a_{\perp} = 2 d_{220} \cdot \sqrt{2}$.

Les études de diffraction de rayons X en incidence rasante (voir annexe D-3) ont permis la détermination des deux types de paramètres parallèles:

- la distance $d_{\bar{2}\bar{2}0}$ entre plans ($\bar{2}\bar{2}0$) a conduit au paramètre $a_{//\bar{2}\bar{2}0} = 2 d_{\bar{2}\bar{2}0} \cdot \sqrt{2}$.
- la distance d_{004} entre plans (004) a conduit au paramètre $a_{//004} = 4 d_{004}$.

Les substrats de saphir d'excellente qualité cristallographique sont utilisés comme référence pour la détermination des paramètres.

Nous avons également effectué des mesures de diffraction de neutrons pour obtenir une détermination de paramètres à l'aide d'un seul montage expérimental (annexes C et D-3). Les neutrons n'étant que très peu absorbés, en utilisant leur faculté à traverser l'échantillon, il est possible d'obtenir les différents paramètres (a_{\perp} , $a_{//\bar{2}\bar{2}0}$ et $a_{//004}$) par simple rotation de l'échantillon autour de la verticale. Ce type d'expériences permet d'exclure des erreurs systématiques de calibration dues à l'utilisation de deux installations différentes. Grâce à cette dernière technique, nous avons aussi déterminé l'évolution thermique des paramètres cristallographiques.

Dans ce chapitre sont présentés successivement les résultats caractérisant la qualité cristalline des films (110) de TRFe₂ (paragraphe 3.2), l'état de déformation des composés lorsqu'ils sont directement épitaxiés sur la couche tampon de NbFe φ (paragraphe 3.3) puis lorsque la couche tampon est un film de 1000 Å d'YFe₂ (paragraphe 3.4). Nous nous attachons ensuite à étudier l'influence de l'épaisseur du dépôt et de la température du substrat sur les déformations de nanosystèmes de DyFe₂(110) (paragraphe 3.5). La partie 3.6 est consacrée à la modélisation des déformations dans les nanosystèmes épitaxiés TRFe₂(110). Nous présentons pour terminer l'évolution thermique des paramètres cristallographiques (paragraphe 3.7).

3.2 Qualité cristalline des films TRFe₂(110)

Un spectre de diffraction typique, obtenu sur un film de 1000 Å de DyFe₂ est présenté figure 3.1. En accord avec les relations d'épitaxie rapportées au paragraphe 1.6.2, le spectre montre les pics de Bragg du DyFe₂ (220) et du niobium (110), ainsi que le pic de diffraction extrêmement fin du substrat de saphir Al₂O₃ ($11\bar{2}0$).

Pour tous les films de TRFe₂(110), le paramètre perpendiculaire a été évalué à partir de la position du pic de Bragg (220) (paragraphe 3.3) et la largeur à mi-hauteur de ce pic Δq a permis la détermination de la longueur de cohérence, L_{\perp} , dans la direction de croissance:

$$L_{\perp} = \frac{2\pi}{\sqrt{\Delta q^2 - \Delta q_0^2}}$$

Δq_0 est la largeur à mi-hauteur du pic du saphir (prise égale à la résolution instrumentale).

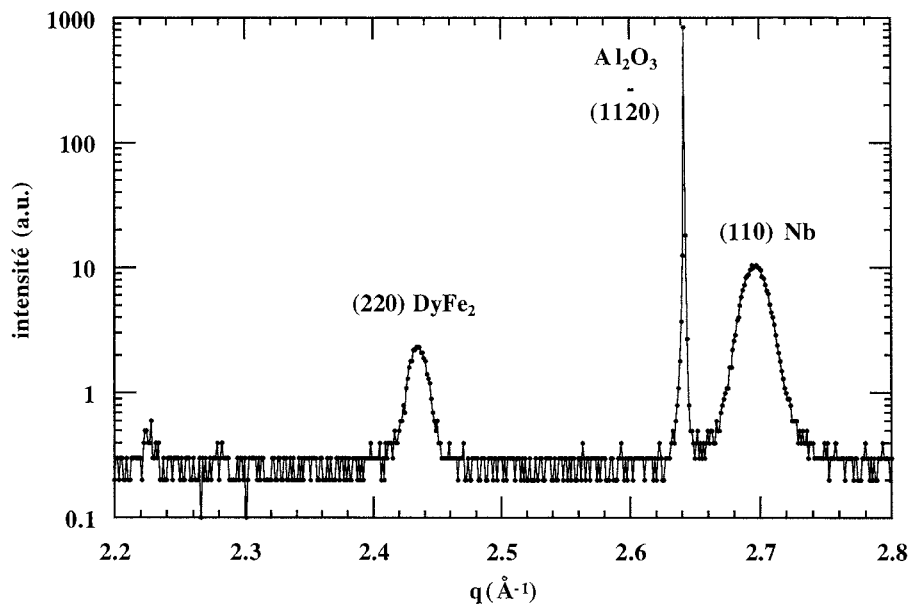


FIG. 3.1 – Spectre de diffraction X aux grands angles en mode spéculaire sur une couche de $\text{DyFe}_2(110)$ de 1000 \AA élaborée à 550°C

La figure 3.2 présente, en fonction du paramètre massif et pour la réflexion (220), à la fois les longueurs de cohérence et les mosaïcités pour la série de couches minces de 1000 \AA , déposées sur $\text{NbFe}\varphi$ à 550°C .

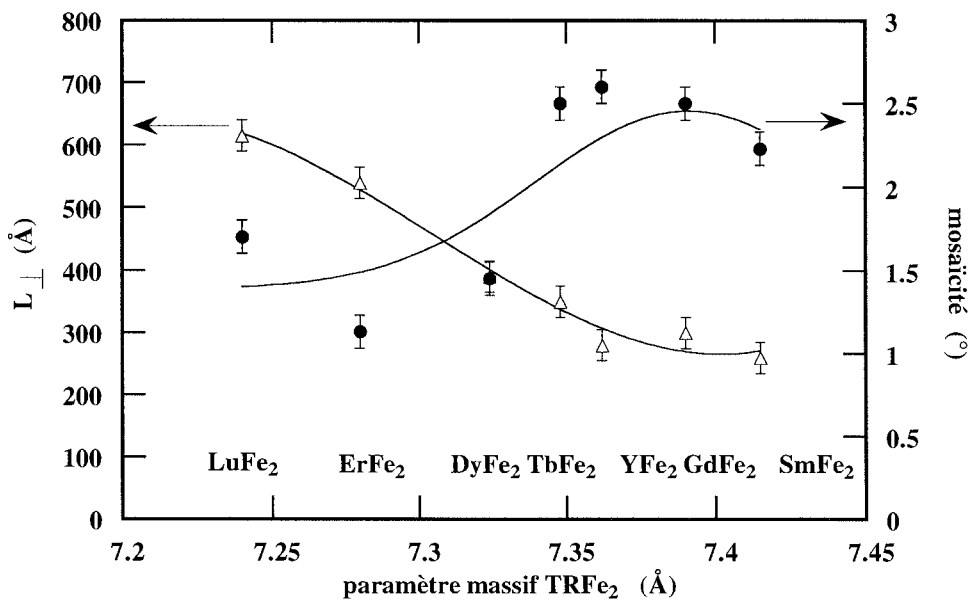


FIG. 3.2 – Evolution de la longueur de cohérence (triangles vides) et de la mosaïcité (ronds pleins) dans la direction de croissance pour les films minces de 1000 \AA de $\text{TRFe}_2(110)$ en fonction du paramètre massif du composé

La mosaïcité des couches par rapport à la normale a été déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur des “rocking curve” effectuées autour des réflexions (220).

Les longueurs de cohérence varient entre 260 et 620 Å et les valeurs les plus élevées sont obtenues pour les composés LuFe₂ et ErFe₂. Les mosaïcités de ces composés sont parmi les plus faibles: la mosaïcité du film d’ErFe₂ vaut 1°. La valeur relativement élevée de la mosaïcité du film de LuFe₂ reste à ce jour inexpliquée. Les films d’YFe₂, de GdFe₂ et de SmFe₂ présentent quant à eux les longueurs de cohérence les plus faibles et les mosaïcités les plus élevées: par exemple, la mosaïcité du SmFe₂ vaut 2.3°.

L’évolution de la longueur de cohérence et de la mosaïcité dans la direction de croissance est reliée au désaccord paramétrique: plus le désaccord paramétrique est faible, plus la mosaïcité est faible et la longueur de cohérence élevée. Les valeurs des désaccords paramétriques sont reportées tableau 1.2.

Des mesures similaires ont été effectuées le long des réflexions ($\bar{2}\bar{2}0$) et (004), dans le plan des couches.

La largeur à mi-hauteur des pics obtenus aux grands angles en incidence rasante est supérieure pour un composé donné à celle obtenue pour les pics de diffraction sur les plans parallèles à la surface. La résolution instrumentale des expériences de diffraction en incidence rasante est moins bonne qu’en mode spéculaire (annexe D-3) mais ne peut expliquer cette augmentation de largeur à mi-hauteur imputée à la longueur de cohérence $L_{//}$. Celle-ci est de l’ordre de 200 Å pour tous les films.

La mosaïcité déduite des “rocking curve” autour des réflexions ($\bar{2}\bar{2}0$) est comprise entre 1 et 2.7°. En général, les valeurs obtenues pour les mosaïcités dans le plan sont légèrement supérieures à celles obtenues le long de [220]: à titre d’exemple, la mosaïcité autour de [$\bar{2}\bar{2}0$] vaut 1.6° alors qu’elle est de 1.35° autour de la direction [220] pour une couche de DyFe₂.

Nous avons également étudié la qualité cristallographique des couches de DyFe₂(110) élaborées à 660°C. Les mosaïcités de ces couches sont analogues à celles des films déposés à $T_S = 550^\circ\text{C}$.

Dans le cas des bicouches 300 Å TRFe₂ / 1000 Å YFe₂, les mosaïcités dans la direction de croissance sont de l’ordre de grandeur de la mosaïcité du film d’YFe₂ seul (2.4°). Dans le plan des couches, elles sont égales ou légèrement supérieures et valent environ 2.5°. Les mosaïcités des bicouches ne varient pas avec la nature du composé TRFe₂ épitaxié sur le film d’YFe₂. Les longueurs de cohérence le long de la direction de croissance sont de 260 Å pour le film d’YFe₂ et d’environ 200 Å pour le film de 300 Å de TRFe₂. Une nouvelle fois, ces valeurs sont légèrement inférieures dans le plan des couches.

Dans tous les cas, les valeurs des longueurs de cohérence et des mosaïcités sont caractéristiques de la bonne qualité cristalline des couches.

En conclusion, l’évolution de la qualité cristalline des nanosystèmes TRFe₂(110) en fonction de la terre rare est corrélée à l’évolution du désaccord paramétrique par rapport à la surface NbFe φ : la qualité des couches augmente lorsque le désaccord paramétrique diminue. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la morphologie en dépend également et que les composés qui présentent les plus petits désaccords paramétriques avec la couche tampon sont également les plus continus.

3.3 Déformations de films minces TRFe₂(110) sur NbFe_φ

Nous présentons ici les résultats expérimentaux concernant les films de TRFe₂ de 300 et 1000 Å, épitaxiés directement sur NbFe_φ (TR = Y, Lu, Er, Dy, Tb, Gd, Sm).

Les spectres de diffraction obtenus aux grands angles pour des films de 1000 Å, en spéculaire, et pour des films de 300 Å, en incidence rasante, sont présentés sur la figure 3.3 pour le SmFe₂ et l'ErFe₂. Nous avons choisi de montrer les spectres de diffraction de ces deux composés qui présentent des désaccords paramétriques extrêmes avec la couche tampon (voir tableau 1.2 au chapitre 1). Les pics de Bragg (220) du SmFe₂ et de l'ErFe₂ (Fig. 3.3a) sont décalés positivement par rapport aux positions correspondant aux composés massifs (traits gras verticaux). Les pics de Bragg (2 $\bar{2}$ 0) sont décalés vers les faibles valeurs de q par rapport aux pics (220) du SmFe₂ et de l'ErFe₂ et par rapport aux positions des composés massifs. Pour chaque échantillon, le décalage en position entre le pic de Bragg (220) et le pic correspondant au massif est inférieur à 0.01 Å⁻¹; le décalage entre le pic de Bragg (2 $\bar{2}$ 0) et le pic correspondant au massif vaut environ 0.01 Å⁻¹. Ces décalages correspondent à une variation d'environ 1% entre les deux paramètres; cette variation ne dépend pas du composé. Les pics ont des largeurs à mi-hauteur très différentes sur la figure 3.3a; les longueurs de cohérence dans la direction de croissance pour les deux composés sont telles que $L_{\perp}(\text{SmFe}_2) = L_{\perp}(\text{ErFe}_2) / 2$ (Fig. 3.2).

Les décalages entre les pics de diffraction étant faibles, nous avons effectué des mesures de diffraction de neutrons. Il est alors possible d'accéder successivement aux paramètres a_{220} et $a_{2\bar{2}0}$ en plaçant l'échantillon dans un plan vertical, avec la direction [001] verticale. Après avoir effectué un balayage aux grands angles en spéculaire de type (220), il suffit d'effectuer un balayage identique après une rotation de l'échantillon de 90° autour de la verticale pour obtenir la réflexion (2 $\bar{2}$ 0). Les spectres obtenus sur un film de 1000 Å d'ErFe₂ sont présentés figure 3.4. Le décalage de l'ordre de 0.02 Å⁻¹ entre le pic de Bragg (220) et le pic de Bragg (2 $\bar{2}$ 0) est confirmé, soit une variation de 1% entre les deux paramètres mesurés.

La largeur à mi-hauteur du pic de Bragg (220) est de l'ordre de grandeur de la résolution instrumentale (annexe D-3). La largeur à mi-hauteur du pic (2 $\bar{2}$ 0) est la même que celle du pic obtenu par diffraction X. Ceci confirme que la longueur de cohérence dans le plan des couches est plus faible que la longueur de cohérence perpendiculaire.

La figure 3.5 représente les paramètres des films mesurés selon les deux directions principales du plan d'épitaxie [004] et [2 $\bar{2}$ 0] et la direction de croissance [220]. L'erreur estimée sur la mesure des paramètres est de ± 0.0125 Å. Les barres d'erreurs ont été omises pour ne pas surcharger la figure.

Le paramètre perpendiculaire des films (ronds vides et pleins) est systématiquement inférieur au paramètre massif figuré par la droite d'équation $y = x$. Il est réduit de 0.4% par rapport à ce dernier et ce, quel que soit le composé. De même, les paramètres dans le plan (carrés et triangles vides et pleins) sont supérieurs au paramètre massif et l'accroissement est de 0.6% pour tous les composés. Il est important de noter que, pour un composé donné, les paramètres dans les deux directions du plan d'épitaxie sont égaux. Les paramètres des films de TRFe₂ sont donc isotropes dans le plan: $a_{004} = a_{2\bar{2}0} = a_{//}$.

De plus, l'influence de l'épaisseur des films sur les déformations est négligeable: il n'y a aucune différence significative entre les paramètres des films de 300 Å (symboles vides) et ceux de 1000 Å (symboles pleins).

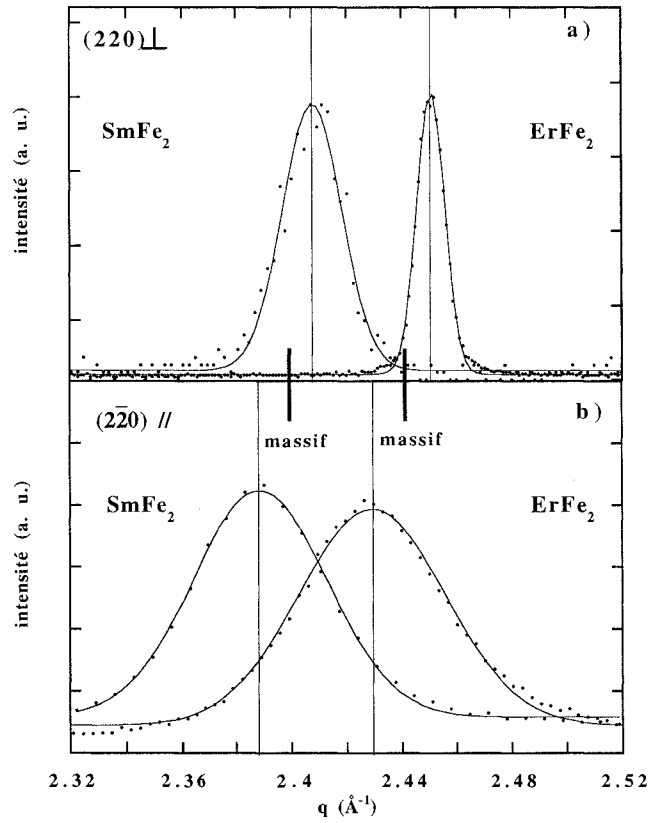


FIG. 3.3 – Spectres de diffraction de rayons X aux grands angles

a) en mode spéculaire autour de la réflexion (220) sur des films de 1000 \AA de SmFe_2 et d' ErFe_2

b) en incidence rasante autour de la réflexion (220) sur des films de 300 \AA de SmFe_2 et d' ErFe_2

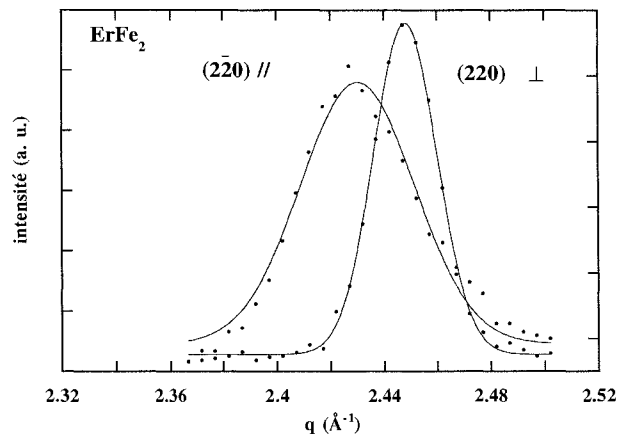


FIG. 3.4 – Spectres de diffraction de neutrons autour des réflexions (220) et $(\bar{2}\bar{2}0)$ sur un film de 1000 \AA d' ErFe_2

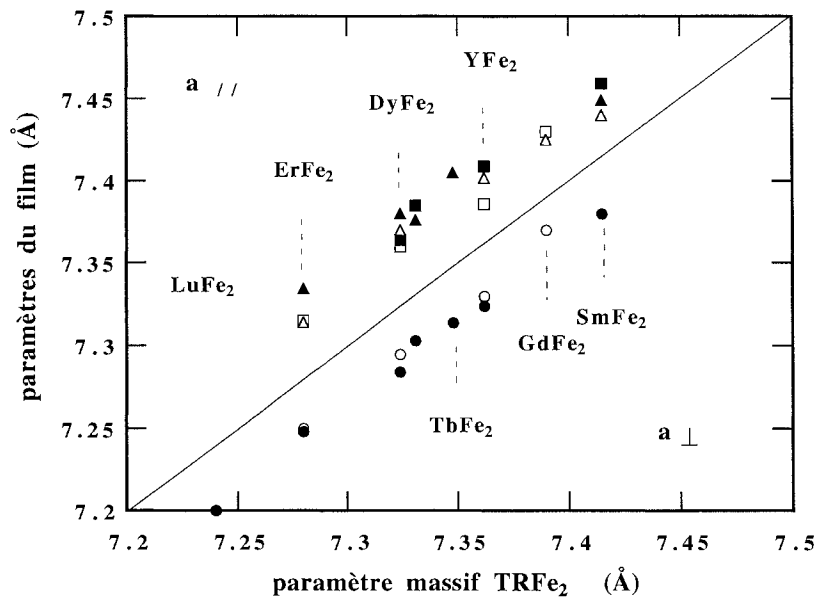


FIG. 3.5 – Paramètres des films de TRFe₂ déposés sur NbFe_φ en fonction du paramètre massif. Les ronds vides et pleins représentent le paramètre perpendiculaire pour les films de 300 et 1000 Å respectivement.

Les carrés (respectivement les triangles) vides et pleins, représentent le paramètre selon [004] (respectivement [220]) pour les films de 300 et 1000 Å.

La droite $y = x$, en trait continu, correspond au paramètre massif.

En résumé, tous les films TRFe₂(110) déposés sur NbFe_φ présentent des paramètres contractés de -0.4% dans la direction de croissance et des paramètres dans le plan augmentés de +0.6%. Les déformations sont à la fois **indépendantes du composé**, c'est-à-dire du désaccord paramétrique et **de l'épaisseur du film** (dans le domaine d'épaisseur 300-1000 Å).

Le plan de croissance des couches et les directions cristallographiques sont représentés sur la figure 3.6, à droite. La figure de gauche présente une projection dans le plan {xOy} du cube non déformé (en trait pointillé) et du cube déformé (en trait plein). Cette situation correspond à un cisaillement ε_{xy} négatif.

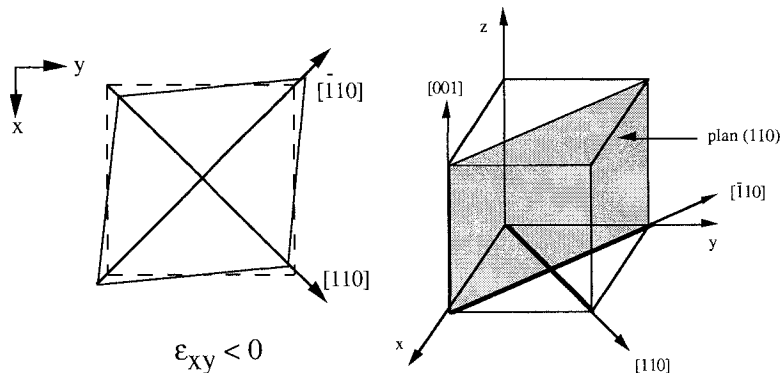


FIG. 3.6 – Représentation schématique des déformations obtenues par épitaxie de TRFe₂ (110)

3.4 Déformations des bicouches 300 Å TRFe_2 / 1000 Å d' $\text{YFe}_2(110)$

De façon analogue, les systèmes bicouches ont été étudiés et la figure 3.7 représente l'ensemble des spectres de diffraction obtenus pour (300 Å SmFe_2 / 1000 Å YFe_2) et (300 Å ErFe_2 / 1000 Å YFe_2). Ces deux cas sont typiques car, ainsi que cela est rappelé table 1.2, le désaccord paramétrique entre le SmFe_2 massif et le film d' YFe_2 est positif (+ 0.58%), alors qu'il est environ double en valeur absolue et négatif entre l' ErFe_2 massif et le film d' YFe_2 (-1.24%).

Les spectres obtenus en géométrie spéculaire pour les bicouches ErFe_2 / YFe_2 (Fig. 3.7a) et SmFe_2 / YFe_2 (Fig. 3.7b) montrent un pic correspondant à la réflexion (220) pour chaque composante de la bicouche. En accord avec la valeur de la longueur de cohérence d'un film unique de 1000 Å d' YFe_2 (fig.3.2), la largeur à mi-hauteur du pic d' YFe_2 est de 0.023 \AA^{-1} . De par la plus faible épaisseur des couches, les pics d' ErFe_2 et de SmFe_2 sont plus larges que ceux rapportés sur la figure 3.3, obtenus sur des films de 1000 Å. Les positions des pics (220) sont proches de celles des films de SmFe_2 et d' ErFe_2 déposés sur NbFe_φ . Pour le film d' ErFe_2 sur 1000 Å d' YFe_2 , le pic de Bragg est légèrement décalé vers les plus grandes valeurs de q .

En incidence rasante, la couche d' YFe_2 ne peut être atteinte par les ondes évanescentes et de ce fait n'apporte aucune contribution aux spectres de la figure 3.7c. Le pic unique observé correspond à la réflexion ($2\bar{2}0$) de l' ErFe_2 ou du SmFe_2 selon l'échantillon.

Des expériences de diffraction de neutrons complémentaires ont été réalisées autour des réflexions ($2\bar{2}0$) et (004) des bicouches. Les spectres ne présentent pas de contributions séparées du film d' YFe_2 et de la couche de TRFe_2 . Une contribution unique confirme indubitablement l'accord parfait entre les paramètres dans le plan des TRFe_2 et du film d' YFe_2 .

Sur la figure 3.7c, nous observons également que la réflexion ($2\bar{2}0$) du SmFe_2 est presque à la même position que celle du film unique alors que la position du pic ($2\bar{2}0$) d' ErFe_2 est nettement décalée vers les petites valeurs de q . L'effet de décalage faible existant dans le cas du système SmFe_2 / YFe_2 peut être expliqué à partir du faible désaccord paramétrique existant entre le SmFe_2 et le film d' YFe_2 . A l'opposé, dans le cas de la bicouche ErFe_2 / YFe_2 , l'expansion du paramètre dans le plan et la réduction du paramètre perpendiculaire du film d' ErFe_2 sont attribués à la grande différence entre les paramètres de l' ErFe_2 et ceux du film d' YFe_2 , et à l'accord entre les deux réseaux. Comme dans les films uniques, la largeur des pics pour les systèmes TRFe_2 / YFe_2 révèle que la longueur de cohérence perpendiculaire est plus grande que la longueur de cohérence dans le plan.

La figure 3.8 regroupe les paramètres obtenus pour les différents composés épitaxiés sur 1000 Å d' YFe_2 en fonction des paramètres massifs.

Le paramètre perpendiculaire des films est de façon systématique inférieur au paramètre du composé massif mais le décalage par rapport au massif évolue avec la nature du composé. Le décalage est maximum pour l' ErFe_2 et minimum pour GdFe_2 et SmFe_2 .

Les paramètres dans le plan d'épitaxie sont supérieurs à ceux du massif. Comme dans les films uniques épitaxiés sur NbFe_φ , ces paramètres sont identiques: $a_{004} = a_{2\bar{2}0} = a_{//}$. Leur valeur varie faiblement et linéairement, de 7.415 Å pour le composé SmFe_2 à 7.38 Å pour ErFe_2 . Néanmoins, et contrairement à ce qui a été observé dans les films déposés sur NbFe_φ , le décalage entre les paramètres du composé massif et les films TRFe_2 inclus dans les systèmes 300 Å TRFe_2 / 1000 Å YFe_2 , dépend du composé. Il est d'autant plus grand que le désaccord paramétrique entre le composé massif et le film d' YFe_2 est important (voir tableau 1.2).

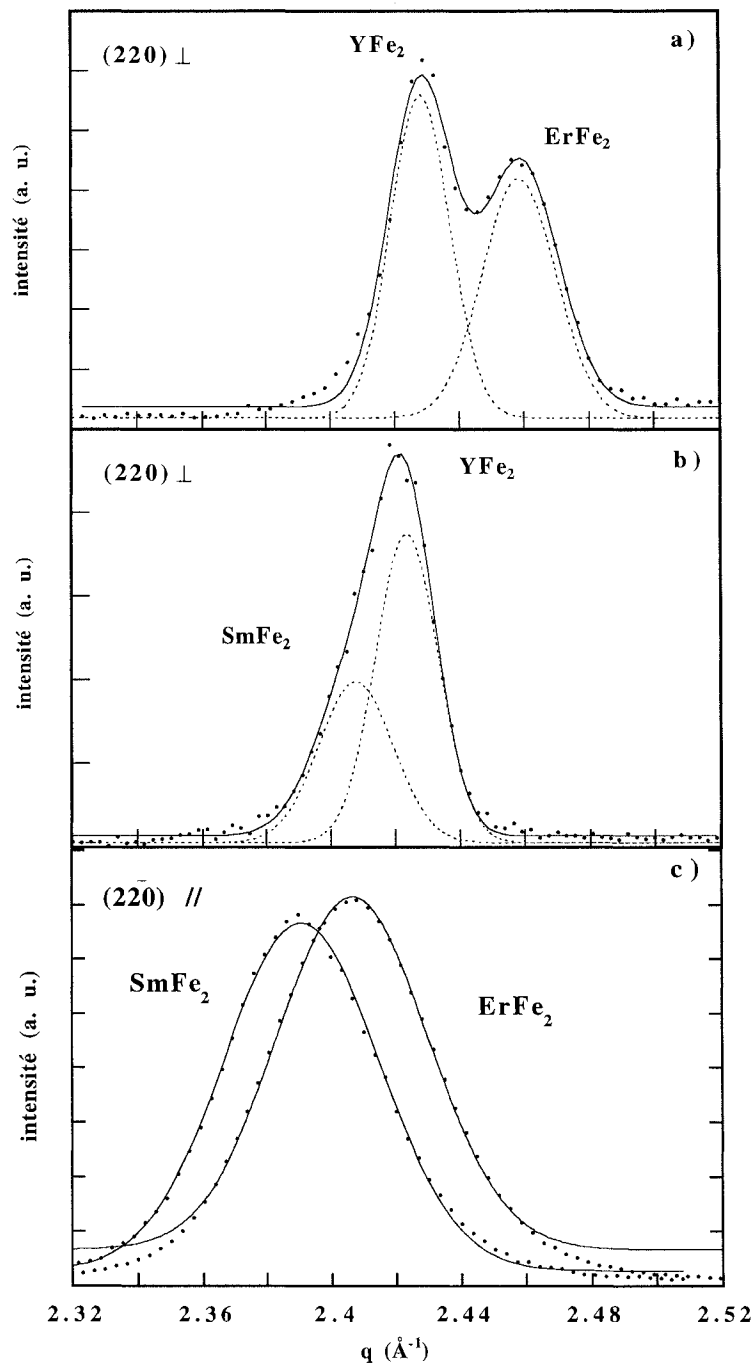


FIG. 3.7 – a-b) Spectres de diffraction de rayons X aux grands angles en spéculaire sur les bicouches autour des réflexions (220) des TRFe₂:

300 Å ErFe₂ / 1000 Å YFe₂ (a) et 300 Å SmFe₂ / 1000 Å YFe₂ (b)

c) Spectres de diffraction de rayons X aux grands angles en incidence rasante sur les bicouches autour des réflexions $(2\bar{2}0)$ des TRFe₂:

300 Å SmFe₂ / 1000 Å YFe₂ et 300 Å ErFe₂ / 1000 Å YFe₂

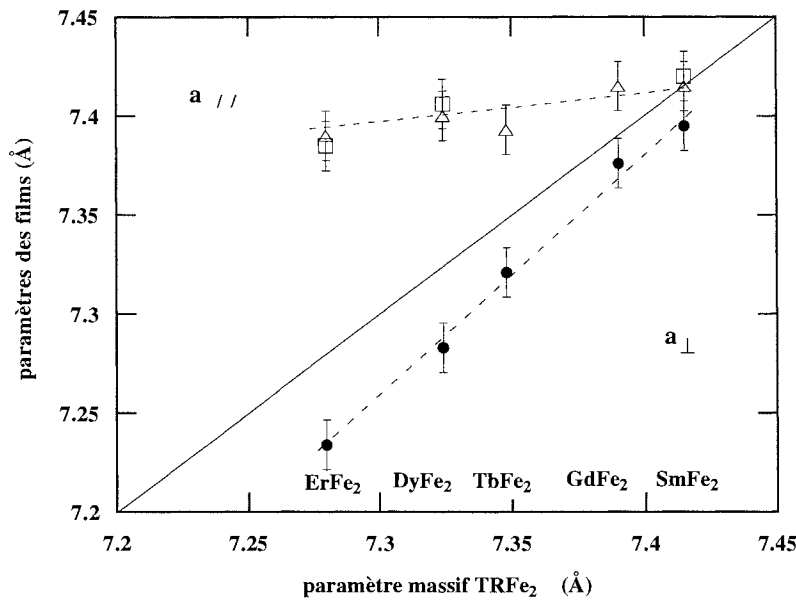


FIG. 3.8 – Paramètres des films de 300 Å de $TRFe_2$ dans les bicouches $TRFe_2 / YFe_2$ en fonction du paramètre massif.

Les ronds pleins représentent le paramètre perpendiculaire pour les films de 300 Å. Les carrés (respectivement les triangles) vides représentent le paramètre selon $[004]$ (respectivement $[2\bar{2}0]$) pour les films de 300 Å.

La droite $y = x$, en trait continu, correspond au paramètre massif.

3.5 Influence de l'épaisseur et de la température du substrat

Nous avons vu que, dans la gamme d'épaisseur 300-1000 Å, les paramètres des couches $TRFe_2(110)$ ne varient pas avec l'épaisseur lorsque les films sont élaborés directement sur $NbFe\varphi$. Une étude plus complète a été effectuée sur des films de $DyFe_2(110)$ dont l'épaisseur nominale varie de 50 à 1000 Å, pour une température de substrat fixe de 550°C. La figure 3.9 présente les paramètres perpendiculaires et parallèles de ces nanosystèmes $DyFe_2(110)$.

Dans la limite des erreurs expérimentales (± 0.0125 Å), nous pouvons conclure que les paramètres moyens, déterminés par diffraction de rayons X, ne dépendent pas de l'épaisseur, même pour les dépôts les plus minces. L'écart entre les valeurs des paramètres peut s'expliquer par le fait que les paramètres mesurés sont des paramètres moyens et qu'il existe vraisemblablement des variations de contraintes à l'intérieur des échantillons auxquelles nous n'avons pas accès par cette technique. Quelle que soit l'épaisseur, les déformations moyennes conduisent à un cisaillement de $-0.55 \pm 0.05\%$.

Cette étude spécifique permet donc de généraliser les résultats obtenus pour des épaisseurs nominales de 300 et 1000 Å sur les films (110) de composés $TRFe_2$: les déformations sont dans les nanosystèmes $TRFe_2(110)$ indépendantes de l'épaisseur du dépôt et ce, en dépit des morphologies très différentes de ces systèmes que nous avons observées au chapitre 2.

Nous avons également étudié l'influence de la température du substrat sur les déformations de $DyFe_2(110)$. Là encore, alors que la morphologie des systèmes varie notablement, les mesures de diffraction de rayons X n'ont mis en évidence aucune influence significative de la température du

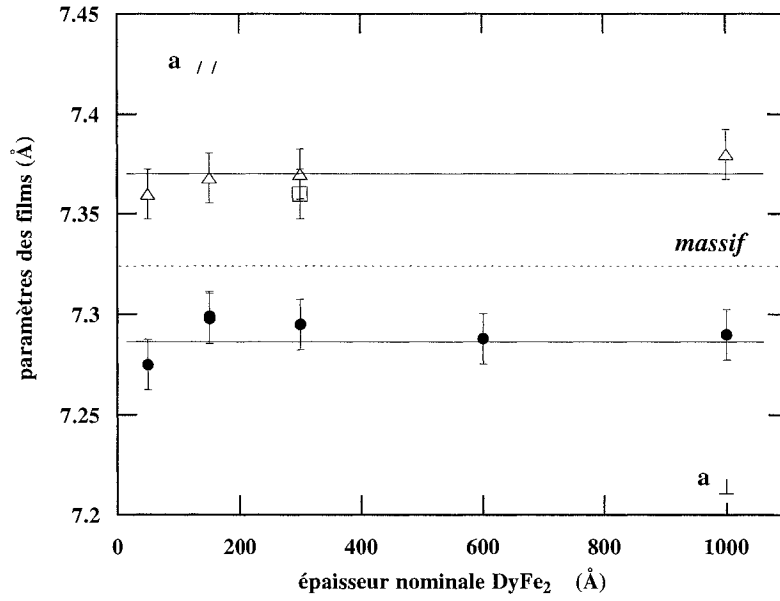


FIG. 3.9 – Paramètres perpendiculaire et parallèle de nanosystèmes de $DyFe_2$ déposés sur $NbFe\varphi$ en fonction de l'épaisseur nominale avec $T_s = 550^\circ C$.

substrat sur les paramètres. Les déformations dans les systèmes déposés à $T_s = 660^\circ C$ sont analogues à celles des systèmes déposés à $T_s = 550^\circ C$. Les systèmes déposés à $T_s = 460^\circ C$ sont en cours d'investigation.

3.6 Modélisation des déformations.

Deux types de déformations ont été calculées à partir des paramètres expérimentaux: les déformations dans le plan $\varepsilon_{//}$ pour les réflexions de type (004) et ($\bar{2}20$) et les déformations perpendiculaires au plan des couches ε_{\perp} , déterminées à partir des réflexions de type (220).

$$\varepsilon_{//} = \varepsilon_{004} = \frac{a_{004} - a_0}{a_0} = \varepsilon_{\bar{2}20} = \frac{a_{\bar{2}20} - a_0}{a_0}$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{220} - a_0}{a_0}$$

Dans ces expressions, a_0 est le paramètre de réseau non déformé. Dans la grande majorité des cas, et particulièrement dans le cas des systèmes texturés, celui-ci n'est pas égal au paramètre du composé massif [84] en raison de l'existence d'anomalies telles que des écarts à la stœchiométrie, la présence d'impuretés ou de défauts d'interface [85, 86, 87]. La méthode des $\sin^2(\Psi)$ permet de déterminer a_0 . Cette méthode consiste à mesurer l'angle de diffraction 2θ d'une famille de plans $\{hkl\}$ pour différentes inclinaisons Ψ . Si, par hypothèse, les contraintes sont biaxiales et isotropes dans le plan de surface par rapport à la surface du film, les angles de Bragg sont reliés à la contrainte, aux angles Ψ , aux constantes élastiques du matériau et au paramètre de maille libre de contraintes a_0 . Pour l'ensemble de nos films et pour les réflexions $\{220\}$, la valeur de a_0 que nous obtenons à l'aide de cette méthode des $\sin^2(\Psi)$ n'est jamais différente de a_{massif} de plus de 0.04%. Cette valeur est inférieure d'un ordre de grandeur aux valeurs des déformations mesurées dans nos films.

Rappelons que dans un système cubique, le cisaillement est donné par: $\varepsilon_{xy} = \frac{(a_{\perp} - a_{\parallel})}{2 \cdot \langle a \rangle}$ où $\langle a \rangle$ est le paramètre moyen qui vaut $\frac{(a_{\perp} + a_{\parallel})}{2}$. Le cisaillement est un paramètre important car, comme nous le verrons aux chapitres 4 et 5, il intervient de façon prépondérante dans le calcul de l'énergie magnétoélastique.

3.6.1 Déformations dans les films TRFe₂(110) déposés sur NbFe φ

Dans les films minces épitaxiés, les déformations sont en général la conséquence du désaccord paramétrique entre la couche tampon et la couche déposée. Les couches épitaxiées adoptent les paramètres dans le plan du substrat et les paramètres perpendiculaires s'ajustent de façon à satisfaire aux lois de l'élasticité.

Dans les films TRFe₂ déposés sur NbFe φ , le mécanisme de déformation semble être totalement différent. En effet, pour tous les films déposés sur NbFe φ , les déformations dans le plan sont positives et proches de +0.6 % alors que les déformations perpendiculaires sont négatives et proches de -0.4 %. Le premier point important est de constater que les déformations sont indépendantes de la nature du composé et par conséquent du désaccord paramétrique. Le second point à souligner est lié à la valeur des déformations: elles sont considérablement plus faibles en valeur absolue que celles attendues d'après les valeurs des désaccords paramétriques figurant dans le tableau 1.2, qui varient entre +4 et 10%. De plus, une épitaxie classique avec adaptation des paramètres dans le plan conduirait à des déformations expérimentales de signe opposé à celles que nous obtenons.

En conséquence, dans les films TRFe₂(110) déposés sur NbFe φ , les déformations ne sont pas dues à l'accord des paramètres dans le plan du composé avec ceux de la couche tampon.

Le comportement des films pourrait être relié à leur mode de croissance. Celui-ci est de type Stranski-Krastanov et caractéristique des systèmes à fort désaccord paramétrique [60, 82]: si les trois premières monocouches adaptent leur paramètre dans le plan à celui de la couche tampon, après le dépôt des cinq monocouches suivantes, le film est complètement relaxé (voir paragraphe 2.3). Dans les systèmes fortement désaccordés, l'apparition d'objets tridimensionnels permet la relaxation des contraintes [83, 76]. Ainsi, les déformations existant dans nos systèmes trouvent leur origine **après la relaxation** des contraintes importantes associées au très grand désaccord paramétrique.

Le signe inattendu des déformations nous a amenées à considérer un processus lié à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et la couche déposée [19, 88]. Le tableau 3.1 présente les coefficients de dilatation thermique des différents éléments mis en jeu dans les échantillons. Ils sont reportés à température ambiante et à T_G = 550°C, température d'élaboration de la plupart des couches.

Température (°C)	Saphir	TRFe ₂
550	8.6 10 ⁻⁶	16 10 ⁻⁶
20	5.4 10 ⁻⁶	12 10 ⁻⁶

TAB. 3.1 – Evolution thermique des coefficients de dilatation (en %. °C⁻¹) du saphir et des composés TRFe₂ [19]

Les deux hypothèses de notre modèle sont les suivantes:

- A haute température, durant le processus de dépôt, les contraintes sont complètement relaxées
- Pendant le refroidissement des échantillons, le substrat et les couches sont solidaires. De par la

différence de coefficients de dilatation thermique α_{TRFe_2} et α_{saphir} , des déformations sont induites pendant la phase de refroidissement. Dans un modèle très simplifié, les déformations dans le plan sont données par:

$$\varepsilon_{//} = \varepsilon_{004} = \varepsilon_{2\bar{2}0} = -(\alpha_{\text{TRFe}_2} - \alpha_{\text{saphir}}) \cdot (20^\circ\text{C} - T_S^\circ\text{C})$$

Avec les coefficients de dilatation thermique reportés table 3.1 et $T_S = 550^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{//} = + 0.38\%$. Notons que la couche tampon de niobium a une contribution intermédiaire qui s'annule.

Dans cette expression, la déformation est bien positive, indépendante de la terre rare mise en jeu dans le composé et indépendante de l'épaisseur de la couche.

Les déformations perpendiculaires sont calculées à partir des lois de l'élasticité. Le tableau 3.2 présente les coefficients élastiques C_{ij} des composés TRFe_2 [89].

TRFe ₂	C ₁₁ (× 10 ⁻¹¹ dynes/cm ²)	C ₁₂ (× 10 ⁻¹¹ dynes/cm ²)	C ₄₄ (× 10 ⁻¹¹ dynes/cm ²)
DyFe ₂	14.58	6.8	4.7
Terfenol-D	14.1	6.48	4.87

TAB. 3.2 – Coefficients élastiques (en 10⁻¹¹ dynes/cm²) des composés TRFe_2 à 300K [89]

Nous considérons que les coefficients élastiques sont proches pour tous les composés TRFe_2 et leurs variations thermiques ne sont pas prises en compte. En réponse à la sollicitation dans le plan, la déformation perpendiculaire au plan est:

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{220} = -\frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \cdot \varepsilon_{//}$$

La valeur calculée pour la déformation perpendiculaire vaut -0.13 %.

Les valeurs calculées des déformations $\varepsilon_{\perp}^{\text{TRFe}_2}$ et $\varepsilon_{//}^{\text{TRFe}_2}$ sont reportées figure 3.10a sous forme de traits continus. En comparant ces valeurs aux valeurs expérimentales, nous constatons que les valeurs calculées sous-estiment l'écart existant entre $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} . Ainsi, le cisaillement calculé avec ce modèle est de -0.25 % alors que tous les films sont soumis à un cisaillement $\varepsilon_{xy}^{\text{TRFe}_2}$ de -0.55 %, calculé directement à partir des valeurs expérimentales des paramètres cristallographiques. Néanmoins, ce modèle simple permet de retrouver à la fois le signe et l'ordre de grandeur des déformations.

3.6.2 Déformations dans les bicouches 300 Å TRFe_2 / 1000 Å d' $\text{YFe}_2(110)$

L'analyse des déformations dans les films de 300 Å TRFe_2 inclus dans des bicouches présente des différences significatives. Contrairement aux films déposés directement sur $\text{NbFe}\varphi$, les valeurs des déformations expérimentales (à la fois du point de vue de leur signe et de leur valeur absolue), permettent de faire l'hypothèse selon laquelle le film de TRFe_2 s'adapte au film d' YFe_2 dans le plan. Le paramètre perpendiculaire peut alors être déterminé à partir des lois d'élasticité.

Nous pouvons considérer que les déformations dans ces films sont induites pendant les trois étapes successives de l'élaboration de la bicouche [88]:

1) Au cours de la première étape, la déformation provient de l'effet thermique pendant le refroidissement d'un film de 1000 Å d' YFe_2 de 550°C (température du substrat pour la croissance du film d' YFe_2) à 350°C (température de dépôt de la couche de 300 Å de TRFe_2).

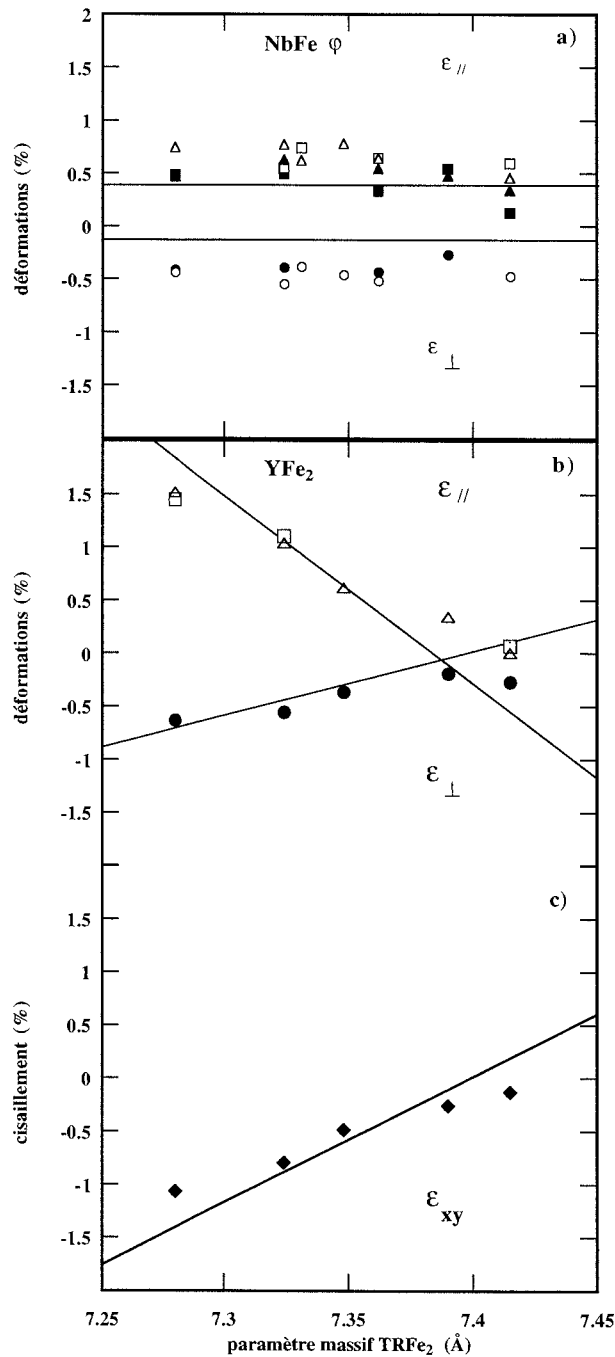


FIG. 3.10 – Déformations dans les films épitaxiés TRFe₂ en fonction du paramètre massif des composés.

a) Déformations $\varepsilon_{\perp}^{\text{TRFe}_2}$ (cercles) et $\varepsilon_{\parallel}^{\text{TRFe}_2}$ (triangles et carrés) pour les films de 300 Å (pleins) et de 1000 Å (ouverts) TRFe₂ déposés sur NbFe ϕ

b) Déformations $\varepsilon_{\perp}^{\text{TRFe}_2}$ (cercles pleins) et $\varepsilon_{\parallel}^{\text{TRFe}_2}$ (triangles et carrés ouverts) pour les films 300 Å TRFe₂ / 1000 Å YFe₂

c) Cisaillement $\varepsilon_{xy}^{\text{TRFe}_2}$ (losanges pleins) pour les films 300 Å TRFe₂ / 1000 Å YFe₂.

Les traits continus sont les résultats des calculs présentés dans le texte.

2) Au cours de la deuxième étape, le film de TRFe₂ est déposé à T_S = 350°C sur la couche tampon d'YFe₂ et il y a adaptation des paramètres dans le plan.

3) La troisième étape est similaire à la première et c'est le processus de refroidissement du système 300 Å TRFe₂ / 1000 Å YFe₂ de T_S = 350°C à la température ambiante qui donne naissance aux déformations.

La première étape correspond au procédé décrit dans la partie précédente. Le film d'YFe₂ est refroidi de 550°C à 350°C et non jusqu'à température ambiante comme dans le cas précédent. Le paramètre calculé dans le plan de la couche d'YFe₂ est noté $a_{//}^{*YFe_2}$ où le symbole * signifie que le calcul est effectué à T_S = 350°C. Le désaccord paramétrique reporté dans le tableau 1.2 est donc en fait le désaccord paramétrique entre la valeur calculée du paramètre $a_{//}^{*YFe_2}$ et le paramètre massif du composé TRFe₂ à cette température.

La seconde étape est l'étape d'épitaxie classique. Il s'agit de l'adaptation dans le plan des paramètres des deux composantes de la bicouche. Le film d'YFe₂ et le composé TRFe₂ sont isomorphes et ont des paramètres proches. Ainsi, lorsque le composé TRFe₂ est déposé sur la couche tampon d'YFe₂, le paramètre dans le plan est identique pour les deux composantes et est noté $\langle a_{//} \rangle$. Il correspond à une augmentation du paramètre dans le plan de celle des deux composantes de la bicouche qui a le plus petit paramètre et, corrélativement, à une diminution du paramètre dans le plan de l'autre composante.

A la température de dépôt T_S, comme dans une couche unique, la bicouche se comporte librement par rapport au substrat et les déformations à l'équilibre sont données par la minimisation de l'énergie élastique totale E_{elas. tot.} du système TRFe₂ / YFe₂:

$$E_{\text{elas.tot.}} = \rho_{YFe_2} \cdot E_{\text{elas.YFe}_2} + \rho_{TRFe_2} \cdot E_{\text{elas.TRFe}_2}$$

où

$$\rho_{TRFe_2} = \frac{e_{TRFe_2}}{e_{TRFe_2} + e_{YFe_2}} \text{ et } \rho_{YFe_2} = \frac{e_{YFe_2}}{e_{TRFe_2} + e_{YFe_2}}$$

Dans le cas de nos bicouches, $e_{TRFe_2} = 300 \text{ \AA}$ et $e_{YFe_2} = 1000 \text{ \AA}$.

Dans un système cubique, l'énergie élastique est donnée par [89]:

$$E_{\text{elas.}} = \frac{1}{2} C_{11} \cdot (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + C_{12} \cdot (\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}) + \frac{1}{2} C_{44} \cdot (\varepsilon_{xy} + \varepsilon_{xz} + \varepsilon_{yz})$$

Les déformations qui interviennent dans cette expression sont reliées aux déformations mesurées par:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{\varepsilon_{220} + \varepsilon_{2\bar{2}0}}{2}$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{\varepsilon_{220} - \varepsilon_{2\bar{2}0}}{2}$$

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{004}$$

Comme cela a été démontré expérimentalement, les paramètres de la couche tampon d'YFe₂ et du composé de TRFe₂ vérifient: $a_{004} = a_{2\bar{2}0} = a_{//}$. Nous pouvons faire l'hypothèse que les déformations sont elles aussi isotropes:

$$\varepsilon_{004}^{TRFe_2} = \varepsilon_{2\bar{2}0}^{TRFe_2}$$

et

$$\varepsilon_{004}^{YFe_2} = \varepsilon_{2\bar{2}0}^{YFe_2}$$

L'accord parfait des paramètres dans le plan des deux composantes de la bicouche permet d'écrire:

$$a_{//}^{\text{TRFe}_2} = a_{//}^{\text{YFe}_2} = \langle a_{//} \rangle$$

La minimisation de l'énergie élastique totale, avec les multiplicateurs de Lagrange, conduit aux déformations d'équilibre à T_S:

$$\varepsilon_{//}^{*\text{TRFe}_2} = -\frac{\Delta a}{\langle a \rangle} \cdot \rho_{\text{YFe}_2}$$

et

$$\varepsilon_{//}^{*\text{YFe}_2} = \frac{\Delta a}{\langle a \rangle} \cdot \rho_{\text{TRFe}_2}$$

$\frac{\Delta a}{\langle a \rangle}$ est le désaccord paramétrique effectif et il vaut:

$$\frac{\Delta a}{\langle a \rangle} = \frac{a_{\text{massif}}^{*\text{TRFe}_2} - a_{//}^{*\text{YFe}_2}}{\langle a \rangle}$$

A la même température, les déformations perpendiculaires sont déduites des lois de l'élasticité:

$$\varepsilon_{\perp}^{*\text{TRFe}_2} = -\frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \cdot \varepsilon_{//}^{*\text{TRFe}_2}$$

et

$$\varepsilon_{\perp}^{*\text{YFe}_2} = -\frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \cdot \varepsilon_{//}^{*\text{YFe}_2}$$

La troisième étape correspond au refroidissement de la bicouche depuis T_S = 350°C jusqu'à température ambiante. La bicouche se comporte comme un système unique qui subit un effet thermique supplémentaire. Ce dernier conduit à une déformation de +0.21% dans le plan de l'échantillon et à une déformation perpendiculaire par réponse élastique de -0.07%. Ces déformations sont indépendantes de la terre rare intervenant dans le composé.

Les déformations totales calculées à température ambiante $\varepsilon_{\perp}^{\text{TRFe}_2}$ et $\varepsilon_{//}^{\text{TRFe}_2}$ sont représentées par des traits continus figure 3.10b. Les cisaillements calculé et expérimental apparaissent figure 3.10c. L'accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées est très bon. Ce modèle élastique explique l'augmentation de l'écart entre le paramètre perpendiculaire et le paramètre parallèle des couches lorsque le paramètre massif du composé diminue.

3.7 Evolution thermique des paramètres

L'évolution thermique des paramètres des films TRFe₂(110) a été obtenue par diffraction de neutrons à partir de la position des pics de Bragg (Annexe D-3). A notre connaissance, l'évolution des paramètres dans le massif n'a été déterminée que pour le composé ErFe₂, par diffraction de neutrons [90]. Les paramètres du composé ErFe₂ massif dépendent linéairement de la température entre l'ambiante et 10K.

Nous avons choisi d'utiliser le composé massif ErFe₂ comme référence. L'évolution linéaire de son paramètre nous permet d'estimer l'évolution des paramètres des autres composés massifs qu'il n'a pas été possible de trouver dans la littérature. Dans le cas du DyFe₂ massif, cette approximation est probablement légitime car la direction d'aimantation n'évolue pas avec la température comme nous le verrons dans le chapitre 4. En revanche, cette approximation est certainement abusive dans le cas du Terfenol-D qui présente une réorientation de spin en température. La réorientation doit effectivement contribuer aux variations de paramètres en raison de forts effets magnétostrictifs.

La figure 3.11 présente la variation thermique des paramètres dans le plan des couches et le long de la direction de croissance pour des films d' $\text{ErFe}_2(110)$, de $\text{DyFe}_2(110)$ et de Terfenol-D(110). Le trait continu correspond à l'évolution supposée du paramètre du composé massif.

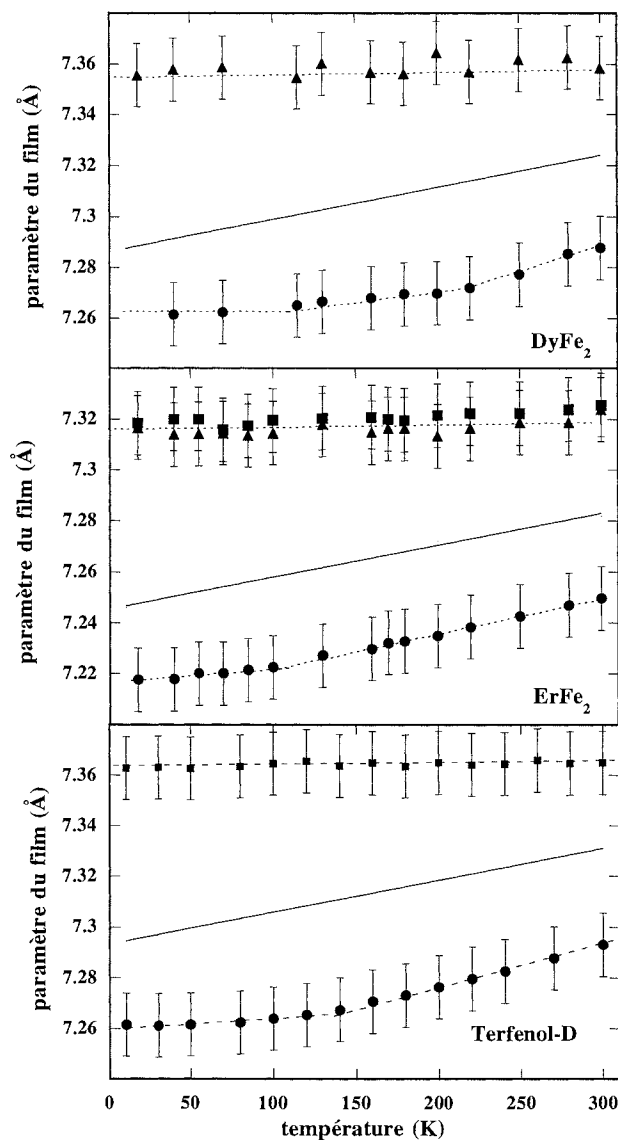


FIG. 3.11 – Evolution thermique des paramètres de films de $\text{DyFe}_2(110)$, d' $\text{ErFe}_2(110)$ et de Terfenol-D(110).

Les ronds pleins représentent le paramètre perpendiculaire. Les carrés (respectivement les triangles) pleins représentent le paramètre selon [004] (respectivement [220]). Les traits pointillés sont de simples guides pour les yeux.

Le trait fin continu correspond à l'évolution supposée du paramètre massif du composé correspondant.

A température ambiante, les paramètres des films minces sont en accord avec les résultats précédents de diffraction de rayons X: les films sont soumis à un cisaillement d'environ -0.55 %.

L'évolution en température des paramètres dans le plan de l'échantillon est similaire dans les deux directions mesurées.

Selon [220] et [004], l'évolution relative du paramètre cristallographique en fonction de la température est inférieure à 0.1 %. L'évolution des paramètres dans le plan des couches, quel que soit le composé,

semble corrélée à la variation correspondante des paramètres du substrat de saphir entre l'ambiante et 10K. En effet, d'après le coefficient de dilation thermique du substrat qui vaut $4.5 \cdot 10^{-6} \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, en référence au tableau 3.1, la variation relative de paramètres du saphir vaut 0.12 % entre 10K et 300K. Le film mince est donc accroché au substrat de telle sorte que les variations de ses paramètres dans le plan suivent celles du substrat.

L'évolution thermique des paramètres parallèles des films TRFe₂(110) confirme le modèle présenté au paragraphe 3.6.1, selon lequel les déformations sont imputées à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et les couches.

Dans la direction de croissance, l'évolution du paramètre est linéaire et parallèle à celle du composé massif jusqu'à une température critique qui dépend de la nature du composé. A partir de cette température, l'évolution reste linéaire mais une rupture de pente a eu lieu pour les trois systèmes. Ces températures critiques sont probablement reliées aux propriétés magnétiques de ces composés magnétostrictifs épitaxiés.

Notons que la variation des paramètres implique une évolution du volume des composés. Nous n'avons trouvé l'évolution thermique des constantes élastiques dans aucune référence bibliographique. En conséquence, une modélisation de l'évolution en température des paramètres cristallographiques s'est révélée impossible.

3.8 Conclusion

Nous avons réalisé une étude très détaillée de la qualité cristalline et de l'état de déformations d'un ensemble important de couches et bicouches de TRFe₂(110).

Pour des films de TRFe₂(110) directement épitaxiés sur NbFe φ , le désaccord paramétrique entre le composé et la couche tampon est compris entre 5 et 10 %. Le mode de croissance est de type Stranski-Krastanov. En conséquence, les couches épitaxiées relaxent et l'état de déformations des couches ne peut se calculer dans le cadre d'un modèle élastique utilisé lorsque l'épicouche s'adapte dans le plan de la couche tampon. Nous avons montré que l'ensemble des films uniques sont soumis à un cisaillement négatif, qui trouve son origine dans la différence de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le film [91]. Il apparaît lorsque l'échantillon passe de la température de croissance à la température ambiante. Ce cisaillement ne dépend ni de la nature du composé TRFe₂ ni de l'épaisseur de la couche.

Lorsque les systèmes élaborés sont des bicouches TRFe₂ / YFe₂, le désaccord paramétrique entre le composé et le film d'YFe₂ est de l'ordre du pourcent. Contrairement au cas précédent, l'épicouche s'adapte dans le plan du film d'YFe₂ et les déformations expérimentales peuvent être modélisées à partir d'un modèle élastique. Les déformations induites dans la couche TRFe₂ sont ici complètement maîtrisées par le choix d'un substrat adapté.

L'évolution thermique des paramètres cristallographiques permet d'étudier le lien existant entre structure et magnétisme pour ces composés magnétostrictifs épitaxiés.

Nous envisageons de déterminer l'évolution des paramètres cristallographiques sous champ magnétique. Des transitions magnétiques forcées, sous champ appliqué, peuvent en effet conduire à des variations de paramètres importantes. Des mesures de constantes de magnétostriction, par la méthode du levier capacitif, sont en cours en collaboration avec l'équipe du professeur Arnaud à Saragosse. L'objectif serait de comparer les valeurs des constantes magnétoélastiques obtenues par les mesures microscopiques (diffraction de rayons X) et macroscopiques.

Deuxième partie

Propriétés magnétiques

Chapitre 4

Magnétisme des composés massifs et épitaxiés TRFe₂: étude bibliographique

Ce chapitre constitue une présentation des propriétés magnétiques des composés TRFe₂. Nous nous sommes attachées à dégager les propriétés remarquables des composés TRFe₂ à l'état massif, en présentant rapidement les éléments les constituant (Terre Rare et Fer) au paragraphe 4.1.1, puis, en établissant un bilan des différentes interactions d'échange dans les composés (paragraphe 4.1.2). Nous abordons ensuite les propriétés d'anisotropie magnétique des systèmes TRFe₂ (paragraphe 4.1.3) avec deux approches: l'étude de l'anisotropie magnétocristalline dans le modèle à un ion puis une approche phénoménologique. Le paragraphe 4.1.4 est consacré aux propriétés magnétostrictives de ces composés.

La relation étroite entre structure et magnétisme dans ces composés est la source de l'intérêt des études sur des systèmes épitaxiés déformés. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée au bilan des résultats existant dans la littérature sur des systèmes TRFe₂ épitaxiés.

4.1 Propriétés magnétiques des composés TRFe₂ massifs

4.1.1 Concepts de magnétisme des terres rares et métaux de transition

Les terres rares

La série des métaux de terres rares, ou lanthanides, s'étend du lanthane au lutétium et correspond au remplissage progressif de la couche électronique $4f$. Les terres rares ont une configuration électronique du type $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$. Dans leur état métallique, les électrons $5d$ et $6s$ sont délocalisés et forment la bande de conduction. Les électrons $4f$ sont très localisés au voisinage du noyau et sont peu affectés par l'état des électrons de conduction. L'interaction entre électrons $4f$ est très forte. Les terres rares dont la couche $4f$ n'est pas à moitié remplie sont appelées terres rares légères; celles pour lesquelles le nombre d'électrons $4f$ est supérieur à 7, *i.e.* pour une couche plus qu'à demi remplie, sont dites lourdes. L'yttrium qui se situe dans la ligne supérieure du tableau périodique présente des propriétés électroniques et cristallographiques très proches de celles des terres rares bien qu'il ne possède pas d'électrons $4f$. Il sera donc considéré comme une terre rare non magnétique.

Ce sont les électrons $4f$ qui, dans les métaux de terre rare, sont à l'origine des propriétés magnétiques.

Dans cette couche $4f$, l'interaction coulombienne est plus forte que le couplage spin-orbite. La description des moments magnétiques s'opère en deux étapes:

- les moments cinétiques orbitaux d'une part et les moments de spin des électrons $4f$ d'autre part se couplent de manière indépendante et donnent naissance au moment cinétique orbital total \vec{L} et au moment de spin total \vec{S}

- le couplage spin-orbite, fort dans les terres rares, conduit à la formation du moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

En première approximation, les métaux de terre rare sont considérés comme un ensemble d'ions trivalents porteurs de moments magnétiques $4f$ localisés et bien déterminés. Les valeurs de S , L et J sont données classiquement par les règles de Hund (selon lesquelles le spin d'un système doit être maximal). Les terres rares lourdes sont caractérisées par $J = L + S$ alors que dans les terres rares légères $J = |L - S|$.

Conformément aux lois de composition des moments cinétiques, la valeur théorique du moment magnétique à saturation à 0K est proportionnelle au facteur de Landé total g_J et au magnéton de Bohr μ_B :

$$\mu_{sat} = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}$$

avec

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

En raison de la diversité des interactions entre les moments magnétiques d'une part et entre les moments magnétiques et le réseau cristallin d'autre part [75, 92, 93], la composante magnétique de l'hamiltonien comprend trois termes: un terme d'échange, un terme de champ cristallin et un terme de magnétostriction.

- Le couplage d'échange entre moments magnétiques est de type RKKY (de Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida). L'interaction est une interaction à longue portée qui oscille avec la distance et décroît en r^{-3} . Elle est due à l'interaction locale entre les électrons $4f$ et les électrons de conduction $5d$ et $6s$: il s'établit une polarisation des électrons $5d$ et $6s$ qui conduit à un couplage indirect entre les moments $4f$ localisés.

- L'anisotropie magnétocristalline est due à l'interaction coulombienne entre le nuage électronique associé au moment localisé et les ions voisins situés aux nœuds du réseau cristallin.

- Enfin, les effets de magnétostriction se décomposent en un terme purement élastique et un terme magnétoélastique. Le terme élastique est dû à la déformation du cristal et varie de façon quadratique avec cette déformation. Le terme magnétoélastique varie linéairement avec les déformations. La distorsion du réseau cristallin associée à un changement d'état magnétique est appelée magnétostriction.

La structure magnétique d'équilibre des métaux de terre rare est celle qui minimise l'hamiltonien total associé à l'ensemble de ces interactions. Les variations thermiques des différents termes conduisent à une succession de phases magnétiques complexes [75, 92, 93]. Notons que les températures d'ordre magnétique des terres rares sont généralement inférieures à la température ambiante. A titre d'exemple, le dysprosium est paramagnétique jusqu'à 178K; il présente ensuite une phase hélicoïdale stable jusqu'à 89K, température en dessous de laquelle il est ferromagnétique.

Les métaux de transition

Les propriétés magnétiques des métaux de transition sont liées à l'existence de couches électroniques nd se remplissant progressivement lorsque le numéro atomique augmente.

Dans ces métaux, le magnétisme est plutôt interprété en terme de magnétisme itinérant [94].

Dans le modèle de structure de bande, il apparaît une aimantation lorsque les nombres d'électrons de spin \uparrow et \downarrow sont différents [95]. L'aimantation M est reliée au magnéton de Bohr et à la différence des nombres (p) d'électrons de chaque spin: $M = \mu_B \times (p_\uparrow - p_\downarrow)$

Les bandes $d \uparrow$ et $d \downarrow$ sont simplement décalées d'une quantité constante ΔE_d représentant la valeur moyenne du potentiel magnétique. Ce décalage s'écrit: $-\Delta E_d = J \times (p_\uparrow - p_\downarrow)$ et est qualitativement proportionnel à l'aimantation. J représente la variation d'énergie d'interaction entre deux électrons lorsqu'ils passent de la configuration spin parallèles à spin antiparallèles et est de l'ordre de l'électron volt.

La structure de bandes associée est schématisée sur la figure 4.1.

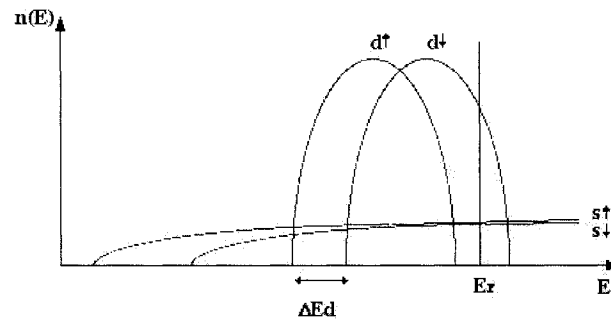


FIG. 4.1 – Représentation de la structure de bandes dans un métal de transition ferromagnétique fort

Dans une représentation simple de Stoner [96], la condition d'apparition du ferromagnétisme dans la bande d à $T = 0K$ s'écrit: $I \cdot n(E_F) > 1$ avec I l'énergie de répulsion coulombienne et $n(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi. L'apparition du ferromagnétisme exprime le fait que l'abaissement de l'énergie causé par l'interaction d'échange est supérieur à l'augmentation d'énergie cinétique.

Le fer est le seul métal de transition apparaissant dans ce travail. Souvent, en raison de la localisation des électrons d , on décrit le magnétisme du fer en moments localisés couplés entre eux par une intégrale d'échange. La valeur élevée de l'échange J conduit à des températures d'ordre ferromagnétique élevées. Pour le fer pur, la température de Curie vaut 1043K. Le moment magnétique du fer vaut $2.2\mu_B$ à 0K.

4.1.2 Energie d'échange dans les composés TRFe₂ massifs

Les alliages terres rares / fer présentent un intérêt particulier puisqu'ils bénéficient à la fois de la forte anisotropie magnétocristalline des terres rares et de l'échange important du fer.

Les premières études concernant les propriétés des intermétalliques TRFe₂ ont permis d'établir plusieurs faits marquants:

- 1) les températures d'ordre magnétique T_C de ces composés sont élevées (entre 542K et 698K pour les composés étudiés dans ce travail)
- 2) les structures magnétiques sont colinéaires avec un couplage entre moments magnétiques de fer et de terre rare parallèle pour la première moitié des lanthanides et anti-parallèle pour les terres rares lourdes
- 3) les moments magnétiques des terres rares sont ceux des ions libres à basse température puis décroissent lorsque la température augmente pour s'annuler à T_C

4) le moment magnétique du fer est réduit et n'est que faiblement affecté par celui de la terre rare.

L'évolution thermique des moments magnétiques et des températures d'ordre d'un grand nombre de composés TRFe₂ a été déterminée par Clark [89]. A titre d'exemple, le tableau 4.1 donne les principales caractéristiques magnétiques des composés YFe₂, TbFe₂, DyFe₂, ErFe₂ et SmFe₂. $\langle\mu\rangle$ est l'aimantation moyenne par atome en magnétons de Bohr:

$$\langle\mu\rangle = \frac{1}{3} (\mu_{TR} - 2\mu_{Fe}).$$

Composé TRFe ₂	$\langle\mu\rangle$ (μ_B/at)		μ_{Fe} (μ_B/at)	Tc (K)
	4.2K	300K	300K	
YFe ₂	0.93	0.93	1.4	542
TbFe ₂	1.94	1.42	1.66	698
DyFe ₂	2.25	1.42	1.59	635
ErFe ₂	1.93	0.48	1.6	591
SmFe ₂	0.7	0.7	1.7	688

TAB. 4.1 – *Caractéristiques magnétiques de composés TRFe₂ massifs.*

Dans les alliages terres rares / métaux de transition, trois interactions d'échange, d'inégales importances, doivent être considérées: l'interaction TR-TR entre moments de terres rares, les interactions M-M entre moments des métaux de transition et les interactions M-TR.

L'interaction entre moments d'atomes de terres rares a été étudiée dans des composés TRM_x où M est un métal non magnétique ou un métal de transition ne portant pas de moment. C'est la plus faible des trois interactions et elle est, comme dans les terres rares, de type RKKY. L'importance de l'interaction TR-TR dépend de la structure (ou plus directement des distances interatomiques) et de la densité d'électrons de conduction.

Le couplage M-M est le plus important. La mesure des interactions a été effectuée sur des composés dans lesquels les atomes de terres rares ne portent pas de moment magnétique. La forte température de Curie du composé YFe₂ (540K) montre l'importance du couplage entre les moments des atomes de fer. Les fonctions *3d* sont spatialement plus étendues que les fonctions *4f* et peuvent donner lieu à un recouvrement entre "atomes de fer voisins". Ce constat est d'autant plus vrai que les distances entre atomes de fer sont inférieures à celles entre atomes de terres rares dans les composés TRFe₂ (voir figure 1.1).

Le couplage entre les atomes de terres rares et le métal de transition est intermédiaire entre ceux décrits précédemment.

Campbell a proposé une description du mécanisme d'interaction terre rare / métal de transition [97]. Il considère un mécanisme d'échange positif *4f-5d* sur les sites de terre rare, associé à un échange direct *5d-3d* entre les atomes de terre rare et ceux du métal de transition. En accord avec les règles établies par Friedel, le couplage des moments de spin des atomes de terre rare avec ceux des atomes de fer doit être antiparallèle. Les terres rares, caractérisées par un couplage spin-orbite fort liant de façon rigide le spin des électrons *4f* à leur orbite, ont des moments orbitaux *4f* en général plus importants que les moments de spin.

Les effets de couplage entre moments magnétiques qui résultent de ces constats sont schématisés figure 4.2.

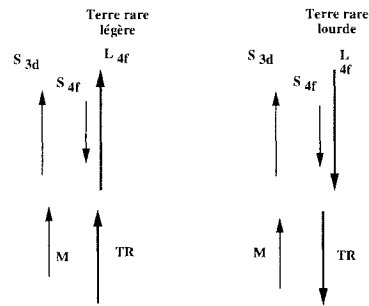


FIG. 4.2 – Couplages des moments magnétiques entre Terre Rare (notée TR) et Métal de transition (noté M)

Les alliages de TRFe₂ comportant une terre rare lourde sont ferrimagnétiques avec les moments de fer orientés antiparallèlement aux moments de la terre rare, alors que ceux comportant une terre rare légère ont leurs moments ferromagnétiquement couplés.

Le bilan des diverses interactions d'échange dans les composés TRFe₂ permet d'appréhender les grandeurs présentées dans le tableau 4.1.

Le moment magnétique du fer vaut environ $1.6\mu_B$ et n'évolue pas entre 4.2K et la température ambiante. A basse température, le moment porté par la terre rare dépend de la nature de cette dernière et est en général proche de celles de l'ion libre. Les propriétés magnétiques des alliages terre rare / métal de transition résultent donc des effets combinés des magnétismes *3d* et *4f* de chacun des composants.

4.1.3 Anisotropie magnétique des composés TRFe₂ massifs

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'anisotropie magnétocristalline dans les composés intermétalliques de terre rare ainsi qu'à la détermination de leur direction de facile aimantation, par mesures d'aimantation macroscopiques, spectrométrie Mössbauer ou résonance magnétique nucléaire .

Le tableau 4.2 résume les directions de facile aimantation des composés TRFe₂ massifs étudiés dans ce manuscrit.

Composé TRFe ₂	Direction d'aimantation		Références	
	4.2K	300K		
YFe ₂	<111>	<111>	[100, 101]	
TbFe ₂	<111>	<111>	[101], [102]	
DyFe ₂	<100>	<100>	[101]	
ErFe ₂	<111>	<111>	[101]	
Terfenol-D	<100>	<uuw>	<111>	[103, 104]
SmFe ₂	<110>	<uuw>	<111>	[101], [103, 105], [106]

TAB. 4.2 – Directions d'aimantation facile des composés TRFe₂ massifs

A la vue de ce tableau, il apparaît différents types de comportements. Certains composés ont une direction de facile aimantation qui n'évolue pas avec la température (c'est le cas entre autre des composés DyFe₂ et ErFe₂) alors que d'autres systèmes présentent une réorientation thermique de spin (c'est le cas du composé SmFe₂ et des composés ternaires tels le Terfenol-D, dont la composition est Dy_{0.7}Tb_{0.3}Fe₂).

Origine de l'anisotropie. Modèle à un ion

L'anisotropie magnétique peut avoir trois origines: les interactions dipolaires entre moments magnétiques, l'anisotropie des interactions d'échange et les effets de champ cristallin. Dans le cas des composés intermétalliques comportant une terre rare (d'état spectroscopique non *s*), l'anisotropie magnétocristalline provient essentiellement de l'interaction des couches incomplètes *4f* avec le champ cristallin des ions environnants. Les directions de facile aimantation et les rotations observées dans les composés TRFe₂ peuvent s'interpréter dans un **modèle de champ cristallin à un ion**.

Dans ce modèle, l'ion TR³⁺, entouré de charges ponctuelles, est soumis à un hamiltonien \hat{H} qui s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{anis}$$

\hat{H}_0 est isotrope et comprend les interactions électrostatiques et le couplage spin-orbite. L'hamiltonien d'interaction anisotrope, noté \hat{H}_{anis} , est la somme de deux termes:

$$\hat{H}_{anis} = \hat{H}_c + \hat{H}_e$$

\hat{H}_c représente l'interaction entre l'ion libre et le champ cristallin. Il est exprimé en fonction des opérateurs équivalents de Stevens [98]. La méthode consiste à utiliser un opérateur équivalent à \hat{H}_c , par application du théorème de Wigner Eckart. Les variables d'espace sont transformées en variables de spin et l'opérateur équivalent agit sur la partie angulaire de la fonction d'onde. Les opérateurs de Stevens ont les mêmes propriétés de symétrie que le potentiel cristallin. Dans la structure phase de Laves cubique, ces opérateurs s'expriment en fonction des paramètres de champ cristallin $A_4\langle r^4 \rangle$ et $A_6\langle r^6 \rangle$ avec r l'extension des orbitales *4f*. S'il faut tenir compte d'un mélange d'états J fondamentaux avec les premiers états excités, les opérateurs de Racah sont utilisés (cette situation est rencontrée dans le composé SmFe₂) [99].

\hat{H}_e est l'hamiltonien d'échange agissant sur le spin de direction \vec{n} . Pour la plupart des terres rares, J est un bon nombre quantique et l'hamiltonien d'échange est supposé isotrope. Il s'écrit en fonction du champ d'échange H_e :

$$\hat{H}_e = 2\mu_B (g_J - 1)H_e\vec{J}\cdot\vec{n}$$

Les états propres de \hat{H}_{anis} , diagonalisé pour différentes directions de \vec{n} , permettent de calculer la fonction de partition pour les $2J + 1$ niveaux. La direction de facile aimantation \vec{M} est alors celle qui minimise l'énergie libre $F(\vec{n}, T)$ en fonction des paramètres de champ cristallin ($A_4\langle r^4 \rangle$ et $A_6\langle r^6 \rangle$) et du champ d'échange H_e .

Ce modèle permet de retrouver les directions d'aimantation \vec{M} parallèles aux directions majeures du cube de la structure phase de Laves pour tous les composés binaires TRFe₂, à l'exception du SmFe₂ [103, 105, 106]. Les coefficients A_4 et A_6 ont des valeurs comparables. Ce modèle ne rend pas compte des résultats expérimentaux dans les composés ternaires.

Les calculs ont été étendus et complétés afin d'expliquer l'existence de directions d'aimantation complexes observées dans les composés ternaires massifs. Tout d'abord, Atzmony *et al.* ont montré

que l'existence de directions complexes n'est pas incompatible avec la symétrie cubique du cristal [103]: ils ont diagonalisé l'hamiltonien \hat{H}_{anis} pour un grand nombre de directions \vec{n} , différentes des directions principales du cube. Les minima de l'énergie libre sont obtenus pour des directions \vec{n} non majeures, avec les mêmes paramètres de champ cristallin A_4 et A_6 . Cette étude a permis la construction de diagrammes théoriques de réorientation de spin d'un grand nombre de composés ternaires TR_{1(x)}TR_{2(1-x)}Fe₂. Le composé Terfenol-D (Dy_{0.7}Tb_{0.3}Fe₂) appartient à cette famille de composés et le diagramme de réorientation de spin théorique obtenu est représenté figure 4.3.

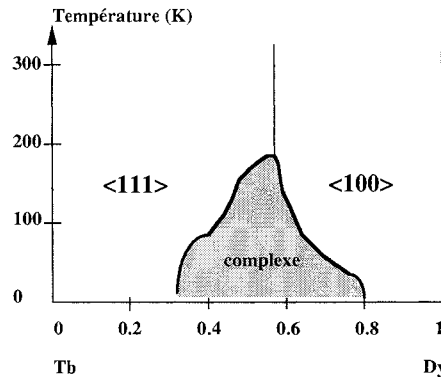


FIG. 4.3 – Diagramme de réorientation de spin dans les composés massifs Dy_xTb_{1-x}Fe₂ [103]

Si les propriétés de réorientation de spin des composés ternaires sont en général bien reproduites par ces diagrammes, il subsiste néanmoins quelques écarts systématiques entre la représentation théorique et les résultats expérimentaux. Par exemple, expérimentalement, à 300K, la direction de facile aimantation dans le Terfenol-D est $\langle 111 \rangle$, ce qui n'est pas prévu par le modèle.

Dans les composés comprenant une terre rare non magnétique ou de symétrie s , une faible anisotropie résiduelle demeure. Elle trouve son origine dans les interactions Fe-Fe et/ou dans l'anisotropie du champ d'échange (relevant des interactions d'échange entre TR-Fe et TR-TR). Ces termes deviennent prépondérants dans les composés LuFe₂ et YFe₂ (où la terre rare est non magnétique) ou dans le composé GdFe₂ (dont la terre rare possède un état spectroscopique s).

Dans le composé YFe₂, l'anisotropie est due aux atomes de fer et elle induit une direction de facile aimantation de type $\langle 111 \rangle$. Les atomes de fer occupent les sommets de tétraèdres placés symétriquement autour des 4 axes $\langle 111 \rangle$ de la cellule cubique unité. La symétrie de chaque atome de fer est de type $\bar{3}m$, avec l'axe d'ordre 3 le long d'une des directions $\langle 111 \rangle$. En conséquence, le gradient de champ électrique présente une symétrie axiale par rapport à cette direction $\langle 111 \rangle$. Cette anisotropie est plutôt faible en comparaison de celle mesurée dans les autres composés TRFe₂.

La compréhension des directions de facile aimantation du composé SmFe₂ massif a constitué un sujet de recherche à part entière. En effet, en utilisant les paramètres de champ cristallin conventionnels (c'est-à-dire utilisés à la fois pour la majorité de composés TRFe₂ et les composés ternaires), il est impossible de reproduire la réorientation de spin ($\langle 110 \rangle$ vers $\langle 111 \rangle$) observée expérimentalement dans le SmFe₂ massif. Si le modèle à un ion est suffisant pour calculer les directions de facile aimantation dans la plupart composés TRFe₂ binaires ou ternaires, la modélisation de la réorientation des moments magnétiques dans le composé SmFe₂ nécessite la prise en compte du mélange des états excités ($J=7/2$ et $9/2$, très proches en énergie) avec le niveau fondamental $J=5/2$. Pour tenir compte de ce mélange d'états, il faut utiliser les opérateurs de Racah [99] et les trois premiers

niveaux de Sm³⁺ sont inclus dans la matrice de l'hamiltonien. En utilisant la procédure décrite précédemment, les directions de facile aimantation peuvent être déterminées en fonction des paramètres de champ cristallin. Néanmoins, elles sont obtenues avec un jeu de paramètres dont le rapport A₆/A₄ est 8 fois plus grand que dans les autres composés TRFe₂.

Atzmony *et al.* suggèrent que ce résultat peut être associé à une symétrie non cubique. Comme nous le verrons au paragraphe suivant (4.1.4), le composé SmFe₂ est celui qui présente la plus grande magnétostriction positive.

Citons enfin, même s'il ne rentre pas dans le cadre de cette étude, le composé CeFe₂ dans lequel l'ion de cérium est à valence intermédiaire et qui a également donné lieu à des adaptations du modèle à un ion [103].

En résumé:

A partir du modèle à un ion, qui prend en compte l'interaction de champ cristallin et une interaction d'échange isotrope agissant sur un ion TR³⁺ dans la structure cubique TRFe₂, il est possible d'analyser théoriquement les directions de facile aimantation de la plupart des composés binaires, en fonction de la température.

Les propriétés de réorientation de spin des composés ternaires sont reproduites par le même modèle. Avec un jeu de paramètres de champ cristallin analogues à ceux utilisés pour les composés binaires, il rend compte, dans un grand nombre de cas, des directions de facile aimantation expérimentales qui ne sont pas des directions majeures du cube.

La réorientation thermique de spin du composé SmFe₂ massif n'est reproduite par le modèle à un ion que si, d'une part, les premiers niveaux excités sont pris en compte et, d'autre part, les paramètres de champ cristallin sont autorisés à prendre des valeurs très différentes de celles utilisées pour reproduire les propriétés magnétiques des autres composés TRFe₂.

Enfin, dans les composés GdFe₂, LuFe₂ et YFe₂, l'anisotropie de l'échange entre les moments de fer doit intervenir afin de rendre compte des observations expérimentales.

Expression phénoménologique de l'anisotropie

Une seconde façon d'expliciter l'anisotropie magnétique des composés TRFe₂ consiste à écrire l'énergie de manière phénoménologique.

L'anisotropie magnétocristalline peut être développée sur une base angulaire de l'espace en fonction des cosinus directeurs de la direction d'aimantation par rapport aux axes principaux du cristal. Elle peut être obtenue à partir du développement de l'énergie libre F(\vec{n} , T) déterminée par le modèle à un ion ou du terme d'interaction spin-orbite.

Dans un système cubique, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{a.m.} s'écrit:

$$E_{a.m.} = K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2) + K_2(\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2) + K_3(\alpha_x^4\alpha_y^4 + \alpha_x^4\alpha_z^4 + \alpha_y^4\alpha_z^4)$$

K_{1,2,3} sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline et $\alpha_{x,y,z}$ sont les cosinus directeurs de la direction d'aimantation.

En limitant le développement de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline au terme d'ordre 6 des cosinus directeurs de la direction d'aimantation, les directions de facile aimantation associées à un minimum d'énergie sont parallèles à l'une des directions cristallographiques principales du cube, à savoir $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$. Elles dépendent des signes et des valeurs relatives des constantes K_1 et K_2 (tab. 4.3).

signe K_i	$K_1 > 0$	$K_1 < 0$
$K_2 > 0$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$ si $12K_2 > 27 K_1$ $\langle 111 \rangle$ si $12K_2 < 27 K_1$
$K_2 < 0$	$\langle 100 \rangle$ si $9K_1 > K_2 $ $\langle 111 \rangle$ si $9K_1 < K_2 $	$\langle 111 \rangle$

TAB. 4.3 – Directions d'aimantation facile des composés TRFe₂ massifs en fonction des constantes d'anisotropie magnétocristalline

L'introduction des puissances d'ordre 8 des cosinus directeurs de l'aimantation dans l'expression de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline permet d'obtenir des directions de facile aimantation non parallèles aux directions cristallographiques principales citées précédemment.

Ainsi, Atzmony *et al.* ont montré que la minimisation de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline par rapport aux cosinus directeurs peut conduire à des directions complexes de type $\langle uuv \rangle$ et $\langle uv0 \rangle$, selon les valeurs relatives des constantes d'anisotropie [103].

Les résultats sont regroupés dans le diagramme théorique de réorientation de spin présenté figure 4.4 [103, 110]. Les coordonnées sphériques de la direction d'aimantation sont Φ et Ψ . Elles sont données dans le tableau 4.4 pour quelques directions cristallographiques, que nous utiliserons souvent dans la suite de ce manuscrit .

Tous les points situés dans le triangle ABC correspondent à des minima de l'énergie magnétocristalline obtenus pour des directions de facile aimantation de type $\langle uuv \rangle$, avec des valeurs de Ψ comprises entre 0° et 54.7° .

Des directions de type $\langle uv0 \rangle$ sont visualisées dans la zone rectangulaire EFGH sur la figure. Un déplacement le long d'une ligne verticale dans ce rectangle correspond à une augmentation de l'angle Φ entre la direction $\langle uv0 \rangle$ et la direction $[100]$. Pour Φ compris entre 45° et 90° , la direction $\langle uv0 \rangle$ est comprise entre les plans (110) et (010) , ce qui implique v supérieur à u .

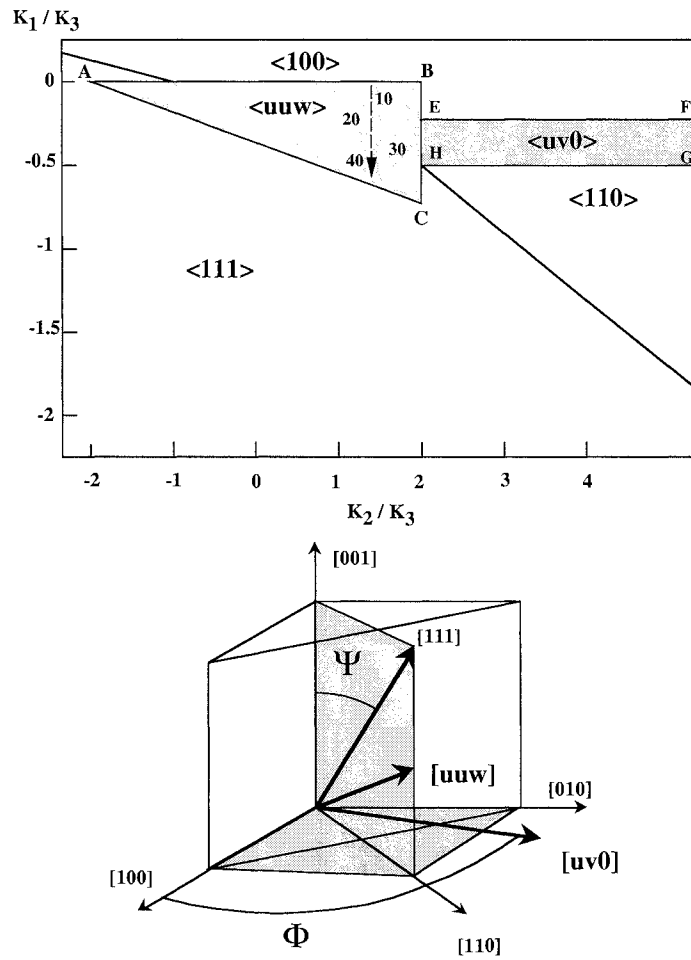


FIG. 4.4 – Rapport des constantes d'anisotropie magnétocristalline $K_{1,2,3}$ et différentes directions de facile aimantation dans les composés TRFe₂.

Φ et Ψ sont les coordonnées sphériques de l'aimantation.

L'évolution de Ψ en degrés est précisée dans la zone grisée ABC.

direction	Φ (°)	Ψ (°)
[110]	45	90
[$\bar{1}\bar{1}0$]	135	90
[001]	/	0
[010]	90	90
[111]	45	54.7
[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	135	54.7
[uv0]	/	90
[uuw]	45	/

TAB. 4.4 – Directions cristallographiques et coordonnées sphériques

Constantes d'anisotropie magnétocristalline

Les constantes d'anisotropie magnétocristalline des composés TRFe₂ ont été soit mesurées, soit calculées. Elles sont en général déterminées expérimentalement à l'aide d'un magnétomètre à couple ou à partir des courbes d'aimantation; elles sont également calculées à partir des valeurs des paramètres de champ cristallin du modèle à un ion.

Elles dépendent fortement de la température et le tableau 4.5 présente l'ensemble des valeurs de ces constantes que nous avons trouvées dans la littérature, pour tous les composés étudiés [89, 103, 106]. Lorsque nous disposons des deux types d'informations (valeurs calculées ou mesurées), nous avons vérifié la pertinence des deux informations. En règle générale, les constantes ne diffèrent pas d'un facteur supérieur à 2, si ce n'est pour les valeurs indiquées à l'aide d'un signe + dans le tableau. Nous avons alors utilisé pour les calculs présentés dans le chapitre suivant la valeur permettant d'obtenir la direction de facile aimantation *ad hoc*.

Composé TRFe ₂	K ₁		K ₂		K ₃	
	4.2K	300K	4.2K	300K	4.2K	300K
YFe ₂		10 ⁶	/	/	/	/
DyFe ₂	4 10 ⁸	4.2 10 ⁷	1.25 10 ⁹ (+)	-4 10 ⁶	4 10 ⁸	2 10 ⁶
ErFe ₂	-8.7 10 ⁸	-8.5 10 ⁶	-3.5 10 ⁹ (+)	négl.	8.7 10 ⁸	négl.
Terfenol-D	4 10 ⁷	-6.6 10 ⁶	1.8 10 ⁹ (+)	3.4 10 ⁶ (+)	8.8 10 ⁸	2 10 ⁶
SmFe ₂ *	-2 10 ⁸	-10 ⁷	6 10 ⁸	10 ⁷	2.5 10 ⁸	5 10 ⁶

TAB. 4.5 – Constantes d'anisotropie $K_{1,2,3}$ des composés TRFe₂ massifs en ergs/cm^3 . Les valeurs signalées par (+) (respectivement *) sont des valeurs calculées trouvées dans la littérature (respectivement déterminées par nos soins).

Les constantes présentent des évolutions thermiques très différentes, selon l'ordre du développement auxquelles elles sont associées. Ainsi, les constantes de type K_3 sont celles qui diminuent le plus rapidement et sont souvent inférieures d'un ordre de grandeur à K_1 à température ambiante.

Nous n'avons pas trouvé les valeurs des constantes du composé massif SmFe₂ dans la littérature et nous les avons donc estimées pour reproduire le comportement de la direction de facile aimantation du composé massif SmFe₂.

Tout d'abord, nous avons encadré les valeurs des constantes d'anisotropie à partir des zones d'existence des directions de type $\langle 110 \rangle$, $\langle uuw \rangle$ puis $\langle 111 \rangle$ déterminées expérimentalement par Atzmony *et al.* [103]. Ainsi, à basse température, pour obtenir une direction du type $\langle 110 \rangle$, les constantes d'anisotropie doivent vérifier:

$$K_2 > 2K_3 \text{ et } \frac{K_1}{K_3} < 0 \text{ avec } \frac{K_1}{K_3} < \frac{11}{36} - \frac{16}{36} \cdot \frac{K_2}{K_3}$$

Puis, par approches successives, nous avons tracé, de façon numérique, à l'aide du logiciel MAPLE, les différentes nappes de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline $E_{a.m.}$ en fonction des coordonnées sphériques de la direction d'aimantation Φ et Ψ . Conformément à la géométrie cubique présentée figure 4.4, les cosinus directeurs de la direction d'aimantation s'écrivent:

$$\alpha_x = \sin \Psi \cos \phi, \alpha_y = \sin \Psi \sin \phi \text{ et } \alpha_z = \cos \Psi$$

La figure 4.5 présente en fonction des coordonnées sphériques de l'aimantation, les projections des nappes d'énergie simulées à 4.2K et à 300K pour le composé massif SmFe₂. Nous avons représenté ces nappes d'énergie dans le plan (Φ , Ψ) en limitant la zone d'investigation: $\Phi=(45^\circ, 135^\circ)$ et $\Psi=(0^\circ, 90^\circ)$. Ce cadre est adapté à la description d'un système épitaxié (110) puisque le plan correspondant à $\Phi=45^\circ$ est alors le plan normal à la couche et le plan correspondant à $\Phi=135^\circ$ est le plan de la couche. Cette représentation de l'énergie permet de visualiser les extrema (et l'ensemble des positions équivalentes qui conduisent à un minimum). Nous utiliserons des représentations analogues dans le chapitre suivant.

A basse température, la direction de facile aimantation est de type $\langle 110 \rangle$; sur la projection figurent les directions $[110]$, $[\bar{1}10]$ et $[011]$. A 300K, les minima sont clairement déplacés et sont obtenus pour des directions de type $\langle 111 \rangle$. Les constantes utilisées sont telles que $\frac{K_1}{K_3} = -2$ et $\frac{K_2}{K_3} = 2$.

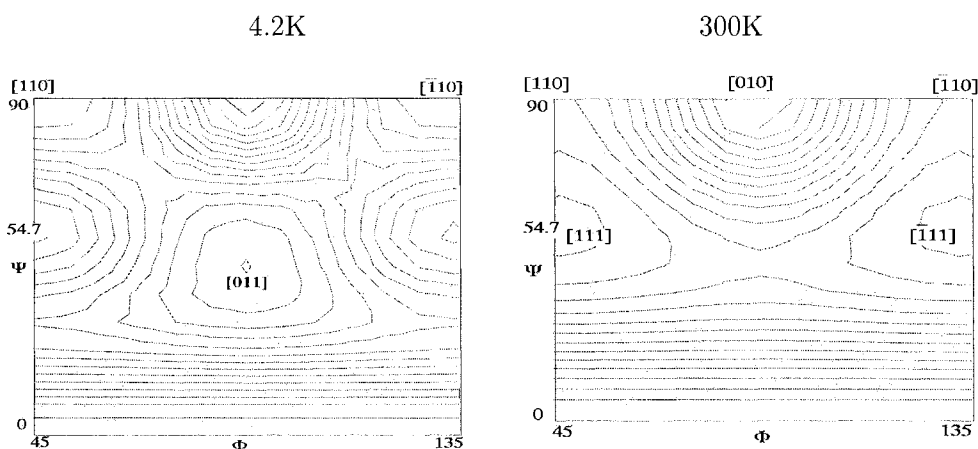


FIG. 4.5 – Projections des nappes d'énergie simulées à 4.2K et à 300K pour le SmFe₂ massif, en fonction des coordonnées sphériques Φ et Ψ de l'aimantation.

Si le jeu de constantes déterminées pour le composé SmFe₂ massif permet de rendre compte des directions de facile aimantation, nous ne pouvons affirmer qu'il est l'unique solution au problème.

Parmi les composés présentés, les seuls dont les constantes d'ordre 1 sont négatives sur toute la gamme de température sont ErFe₂ et SmFe₂.

Notons également les faibles valeurs des constantes d'anisotropie magnétocristallines à température ambiante pour le composé Terfenol-D. Cette particularité a justement rendu ce composé célèbre: la composition de ce dernier a pour effet de limiter l'anisotropie globale par compensation des effets d'anisotropie du terbium et du dysprosium alors qu'il possède une forte magnétostriction et un bon coefficient de couplage mécanique. C'est le composé massif le plus utilisé pour la fabrication de transducteurs ou d'actionneurs.

4.1.4 Effets magnétostrictifs dans les composés TRFe₂ massifs

Les effets magnétostrictifs regroupent l'ensemble des effets qui couplent l'aimantation d'un matériau magnétique à ses déformations.

Magnétostriction. Cas des composés TRFe₂

Deux effets de magnétostriction doivent être distingués.

- La **magnétostriction spontanée** se produit dans chaque domaine d'un matériau magnétique lorsque celui-ci, même sous champ magnétique extérieur nul, est porté en dessous de sa température de Curie. Ainsi, lorsqu'un matériau cubique devient ferromagnétique avec une direction d'aimantation facile le long de $\langle 001 \rangle$, la symétrie passe de cubique à quadratique. Dans les métaux de transition, cette distorsion se réduit à une distorsion relative de 10^{-5} ; elle est de quelques 10^{-3} dans les composés TRFe₂. Cependant, chaque domaine se déformant spontanément selon les différentes directions équivalentes de l'aimantation en l'absence de champ magnétique appliqué, cette distorsion ne conduit à aucune déformation globale significative.
- La magnétostriction forcée ou **magnétostriction de Joule** se produit lorsqu'un système constitué de plusieurs domaines aimantés (et donc déformés spontanément) devient monodomaine par application d'un champ magnétique extérieur. La déformation induite par le champ magnétique se produit dans une seule direction et devient observable.

Dans les composés TRFe₂, un modèle atomique de la magnétostriction anisotrope a été développé par Clark *et al.* puis Cullen et Clark [107, 108]. Ce modèle repose sur la structure cubique des phases de Laves (figure 1.1) où λ_α , λ_{100} et λ_{111} sont les constantes de magnétostriction.

- λ_α est associée à la déformation en volume, qui est isotrope, et n'abaisse pas la symétrie du matériau.
- λ_{100} (ou λ_γ) est la déformation relative que l'on mesure dans la direction [100] lorsque l'aimantation est selon cette direction.
- λ_{111} (ou λ_ε) est la déformation relative mesurée dans la direction [111] lorsque l'aimantation est selon [111]. Dans les composés massifs TRFe₂, les deux sites tétraédriques non équivalents tolèrent des distorsions internes selon la direction [111] et conduisent à des valeurs élevées de λ_{111} [89]. Ces trois constantes correspondent aux trois modes de déformations de magnétostriction du système cubique, représentés schématiquement sur la figure 4.6.

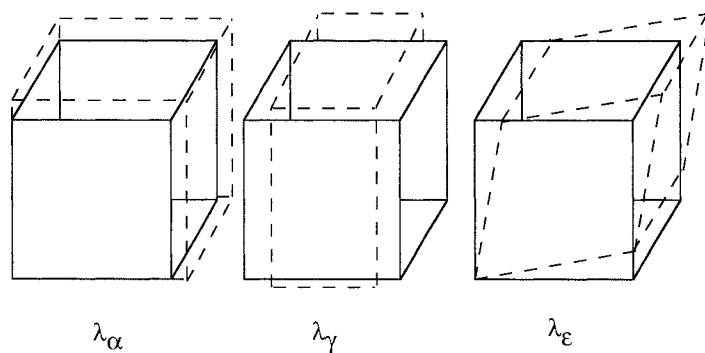


FIG. 4.6 – Modes de déformation magnétostrictive pour une symétrie cubique

Finalement, la variation relative $\Delta l/l$, dans une direction définie par ses cosinus directeurs β_i , s'exprime en fonction des cosinus directeurs de l'aimantation et des constantes de magnétostriction par ce que l'on appelle **l'équation de la magnétostriction**:

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda_\alpha + \frac{3}{2}\lambda_{100}(\alpha_x^2\beta_x^2 + \alpha_y^2\beta_y^2 + \alpha_z^2\beta_z^2 - \frac{1}{3}) + 3\lambda_{111}(\alpha_x\beta_x\alpha_y\beta_y + \alpha_x\beta_x\alpha_z\beta_z + \alpha_z\beta_z\alpha_y\beta_y)$$

Lorsque l'aimantation est parallèle à [100], l'équation se simplifie puisque seul le terme $\alpha_x^2\beta_x^2$ est non nul. De même, si l'aimantation est parallèle à [111], tous les cosinus directeurs de l'aimantation valent $\sqrt{3}$.

Effets magnétoélastiques et élastiques

En fait, avec la déformation du cristal et la modification des environnements locaux des atomes, un terme supplémentaire apparaît dans le développement de l'énergie d'anisotropie magnétique: c'est l'anisotropie magnétoélastique qui, au premier ordre, est la dérivée de l'anisotropie magnétocristalline par rapport aux déformations [109]. Nous verrons de façon plus approfondie dans le chapitre suivant, au paragraphe 5.4, que celle-ci est d'importance majeure pour les propriétés magnétiques de systèmes déformés tels les films épitaxiés.

Dans une approche phénoménologique, l'énergie magnétoélastique $E_{m.e.}$ est une fonction quadratique des cosinus directeurs de la direction d'aimantation et linéaire des déformations. Dans une structure cubique, elle s'écrit:

$$E_{m.e.} = b_0(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + b_1(\alpha_x^2\varepsilon_{xx} + \alpha_y^2\varepsilon_{yy} + \alpha_z^2\varepsilon_{zz}) + b_2(\alpha_x\alpha_y\varepsilon_{xy} + \alpha_x\alpha_z\varepsilon_{xz} + \alpha_y\alpha_z\varepsilon_{yz})$$

avec b_i les coefficients magnétoélastiques et ε_{ij} les composantes du tenseur des déformations dans un système d'axes cartésiens.

L'énergie élastique $E_{elas.}$ est quadratique en déformations et s'écrit classiquement:

$$E_{elas.} = \frac{1}{2} C_{11} \cdot (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + C_{12} \cdot (\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}) + \frac{1}{2} C_{44} \cdot (\varepsilon_{xy} + \varepsilon_{xz} + \varepsilon_{yz})$$

où les C_{ij} sont les constantes élastiques habituelles. Ce terme est indépendant de la direction de facile aimantation et apporte toujours une contribution positive à l'énergie.

La direction de facile aimantation étant fixée, les déformations à l'équilibre sont celles qui minimisent la somme des énergies magnétoélastique et élastique par rapport aux déformations ε_{ij} . Pour une structure cubique, ces déformations à l'équilibre sont données par:

$$\varepsilon_{ii}^{eq} = \frac{-b_1\alpha_i^2}{C_{11} - C_{12}} + \frac{-b_0}{C_{11} + 2C_{12}} + \frac{C_{12}b_1}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}$$

et

$$\varepsilon_{ij}^{eq} = \frac{-b_2\alpha_i\alpha_j}{C_{44}}$$

En substituant les valeurs des déformations à l'équilibre dans l'équation donnant la magnétostriction $\Delta l/l$, les constantes de magnétostriction se déduisent alors des constantes magnétoélastiques et des constantes élastiques; elles s'écrivent:

$$\lambda_\alpha = \frac{-3b_0}{C_{11} + C_{12}} + \frac{-3C_{12}b_1}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}$$

$$\lambda_{100} = \frac{-2b_1}{3(C_{11} - C_{12})}$$

$$\lambda_{111} = \frac{-b_2}{3C_{44}}$$

Le tableau 4.6 présente les constantes magnétoélastiques que nous utiliserons (b_2) des composés étudiés dans le cadre de cette thèse. Elles ont pour la plupart d'entre elles été compilées par Clark [89].

Les composés ErFe₂ et SmFe₂ ont une constante magnétoélastique positive alors qu'elle est négative pour DyFe₂ et Terfenol-D. L'ordre de grandeur de ces constantes est de 10⁹ erg / cm³ et elles

diminuent beaucoup plus lentement quand la température augmente que les constantes d'anisotropie magnétocristalline.

Composé TRFe ₂	b_2 (erg / cm ³)	
	4.2K	300K
YFe ₂	/	/
DyFe ₂	-5.9 10 ⁹	-1.8 10 ⁹
ErFe ₂	2.2 10 ⁹	4.4 10 ⁸
Terfenol-D	-6.1 10 ⁹	-2.3 10 ⁹
SmFe ₂	4.5 10 ⁹	2.9 10 ⁹

TAB. 4.6 – Constantes magnétoélastiques b_2 des composés TRFe₂ massifs

4.2 Propriétés magnétiques des composés épitaxiés de TRFe₂

Les composés massifs TRFe₂ caractérisés par des constantes magnétostrictives très grandes et des constantes magnétoélastiques élevées présentent des propriétés de magnétostriction géante. L'intérêt d'induire par épitaxie des déformations dans les composés TRFe₂ est alors naturellement apparu; il permet d'imaginer une compétition entre les termes d'énergie magnétoélastique et magnétocristalline et une modification des directions spontanées d'aimantation.

Les travaux effectués par d'autres équipes sur des systèmes de TRFe₂ concernent majoritairement le composé TbFe₂, dont la direction de facile aimantation est de type $\langle 111 \rangle$. Les propriétés magnétiques des couches minces ont été déterminées par mesures d'aimantation.

Wang *et al.* ont montré que les films de TbFe₂(111) soumis à un cisaillement négatif présentent une aimantation dans le plan alors que les systèmes pour lesquels le cisaillement est positif conduisent à une aimantation perpendiculaire [18, 19]. A 300K, les cycles d'hystérésis présentent un saut d'aimantation à faible valeur de champ magnétique, ce qui a amené les auteurs à penser que les couches sont constituées de phases présentant des champs coercitifs différents, la phase magnétiquement douce étant créée pendant la croissance, à l'interface avec la couche tampon.

Hutch *et al.* ont également étudié des couches de TbFe₂(111) à température ambiante: la direction de facile aimantation est dans le plan selon les 6 directions $\langle 111 \rangle$ équivalentes, pour des couches d'épaisseurs variant de 400 à 1500 Å. Les cycles d'aimantation collectés présentent des sauts d'aimantation à faible champ magnétique d'autant plus importants que l'épaisseur nominale de la couche est faible. Les auteurs interprètent ces sauts comme des distorsions magnétostrictives individuelles des domaines magnétiques pour les couches qui présentent des îlots larges et isolés [23].

Les mêmes auteurs ont réalisé des couches TbFe₂(110), sans en préciser le comportement magnétique [24].

Des films TbFe₂(110) ont également été étudiés par Wang *et al.* [69]. Ils présentent une direction de facile aimantation de type $\langle 110 \rangle$, dans le plan des couches.

Les mesures magnétiques de S. Jaren sur des couches TbFe₂(111) indiquent une direction facile dans le plan des couches avec une forte anisotropie. Cette dernière diminue avec l'épaisseur de la couche, ce qui tend à prouver que les contributions de surface favoriseraient plutôt la direction perpendiculaire [22].

V. Odero a montré que les déformations épitaxiales, dans des couches TRFe₂(110), sont responsables de modifications d'anisotropie magnétique [111]. Ainsi, alors que la direction de facile aimantation est de type $\langle 001 \rangle$ pour le DyFe₂ massif de 4.2K à 300K, une réorientation de spin a été mise en évidence dans les films minces (110): la direction de facile aimantation tourne entre 100K et 300K pour atteindre une direction proche de $[1\bar{1}0]$ dans le plan des couches. Le composé ErFe₂ à l'état massif est caractérisé par une direction facile de type $\langle 111 \rangle$ de 4.2K à 300K. Le composé épitaxié (110) présente également une réorientation de spin en température et à 300K, la direction de facile aimantation est proche de $[110]$, c'est-à-dire perpendiculaire au plan des couches. Un modèle prenant en compte les différents termes énergétiques des couches a été développé et il apparaît que les signes des constantes d'anisotropie magnétocristalline et magnétoélastiques, combinés à ceux des déformations induites par épitaxie, permettent de retrouver de façon qualitative le comportement magnétique des couches TRFe₂(110).

Nous avons entrepris d'étendre cette étude du lien existant entre déformations et direction de facile aimantation dans les composés TRFe₂(110) (chapitre 5). Pour cela, nous avons analysé l'évolution en température de la direction de facile aimantation. Afin de déterminer des tendances générales et de prévoir le comportement des composés TRFe₂ épitaxiés, nous nous sommes ensuite particulièrement attachées à évaluer l'influence des déformations en terme de modification des différents termes énergétiques pour chaque système.

Chapitre 5

Réorientation de moments magnétiques: influence des déformations

Ce chapitre est consacré à l'étude des directions de facile aimantation d'un ensemble de films minces épitaxiés $\text{TRFe}_2(110)$ (TR= Y, Dy, Er, $\text{Dy}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}$, Sm), de 300 Å à 1500 Å d'épaisseur pour lesquels les résultats sont comparés à ceux obtenus pour les composés massifs. Une étude approfondie de couches $\text{ErFe}_2(110)$ est effectuée en fonction de l'épaisseur nominale.

Les investigations ont été menées à l'aide de différentes techniques expérimentales, sous champ magnétique nul:

- La spectrométrie Mössbauer: cette technique est extrêmement puissante pour l'étude du magnétisme local des systèmes à base de fer et particulièrement adaptée à l'étude des composés TRFe_2 . Elle permet, entre autres, une détermination claire de la direction de facile aimantation (voir annexe A). Les dispositifs expérimentaux de spectrométrie Mössbauer sont exposés annexe D-7.
- La diffraction de neutrons: l'évolution thermique des intensités diffractées permet de retrouver les orientations des moments magnétiques. Le principe des simulations d'intensité est exposé dans l'annexe C.
- L'étude du composé $\text{SmFe}_2(110)$ étant la première réalisée sur ce système, nous avons aussi effectué des mesures d'aimantation macroscopiques. Des résultats concernant le comportement de l'aimantation sous champ magnétique sont donc inclus dans ce chapitre pour ce seul composé. Le dispositif technique figure annexe D-6.

Dans une première étape, nous nous intéressons au composé YFe_2 qui ne présente pas de réorientation de spin avec la température, que ce soit à l'état massif ou en film épitaxié, de par le caractère non magnétique de l'yttrium. Le deuxième paragraphe (5.2) est réservé à l'étude de composés épitaxiés dont la direction de facile aimantation évolue avec la température alors que les composés massifs correspondants ne présentent pas de réorientation de spin (DyFe_2 et ErFe_2). Dans le paragraphe suivant (5.3), nous étudions des composés épitaxiés qui présentent une réorientation de spin limitée par rapport à celle qui existe dans les composés massifs (Terfenol-D et SmFe_2). Enfin, nous montrons que tous ces résultats peuvent être interprétés en terme de modification, par les déformations de réseau cristallin, de l'équilibre énergétique dans les systèmes TRFe_2 (paragraphe 5.4).

5.1 Absence de réorientation de spin: $\text{YFe}_2(110)$

La figure 5.1 présente les spectres collectés à 4.2K et à 300K pour un film de 300 Å d' $\text{YFe}_2(110)$. Les résultats des ajustements apparaissent en traits continus: le trait gras est le spectre simulé et les sous-spectres qui le composent apparaissent en traits fins.

L'allure des spectres n'évolue pas de façon significative avec la température: seuls le champ hyperfin et le déplacement isomérique sont modifiés thermiquement.

La hauteur relative des pics 2 et 5 est proche de 4, ce qui signifie que les moments magnétiques sont essentiellement dans le plan de la couche.

A 4.2K comme à 300K, le spectre expérimental est reproduit par la superposition de trois sextuplets. La direction de facile aimantation dans le film est donc, à toutes températures, parallèle à une direction cristallographique de type $\langle uuw \rangle$ et reste comprise entre les directions $\langle 331 \rangle$ et $\langle 221 \rangle$. Lorsque la température augmente, les formes et décalages relatifs des sous-sextuplets n'évoluent pas.

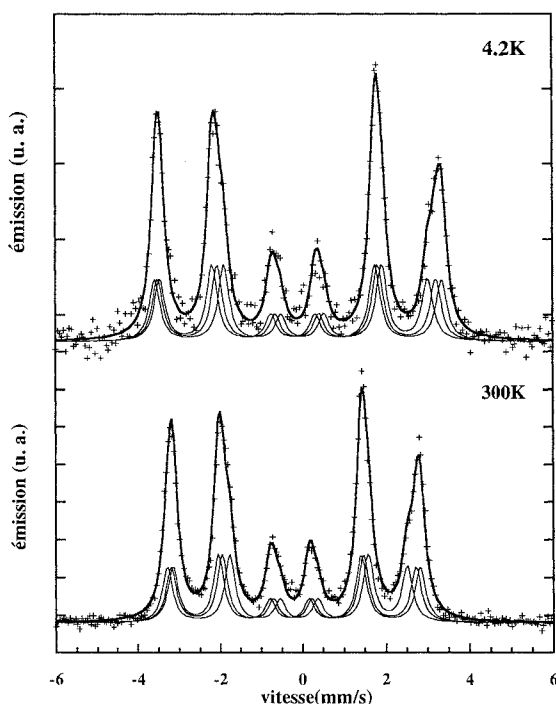


FIG. 5.1 – Spectres Mössbauer collectés à 4.2K et à 300K pour un film d' $\text{YFe}_2(110)$ de 300 Å. Le trait gras continu est le résultat de l'ajustement et les traits fins continus représentent les sextuplets qui composent le spectre total.

Le tableau 5.1 donne les paramètres hyperfins obtenus par ajustement du spectre expérimental du film d' $\text{YFe}_2(110)$ et les compare aux paramètres hyperfins du composé massif à 300K [112]. Dans le composé YFe_2 massif, la direction de facile aimantation est de type $\langle 111 \rangle$, quelle que soit la température. La direction de facile aimantation dans le film $\text{YFe}_2(110)$ est déterminée par $\Phi = 135^\circ$ et $\Psi = 71^\circ$ (les coordonnées sphériques, pour une direction d'aimantation quelconque sont schématisées figure 4.4). Cette direction forme un angle de 16° avec la direction $[1\bar{1}1]$ située dans le plan de la couche comme en témoigne la valeur de X peu éloignée de 4. Les paramètres hyperfins de la couche sont très proches de ceux du composé massif. Les valeurs expérimentales du terme dipolaire $-2A_d$ (dans la couche et dans le composé) sont en accord avec celle calculée [113].

YFe ₂ (110)							
T	H ₀	-2A _d	X	e ² qQ	direction	Φ	Ψ
(K)	(kOe)	(kOe)		(mm/s)	\vec{M}	(°)	(°)
4.2	208.8	-5	3.7	-0.69	entre <221> et <331>	135	73
100	205	-5	3.85	-0.69	entre <221> et <331>	135	72
200	208.8	-5	3.8	-0.67	entre <221> et <331>	135	72
300	183.5	-4.5	3.65	-0.665	entre <221> et <331>	135	71

YFe ₂ massif							
T	H ₀	-2A _d	X	e ² qQ	direction	Φ	Ψ
(K)	(kOe)	(kOe)		(mm/s)	\vec{M}	(°)	(°)
300	188.8	-3	/	-0.63	<111>	/	54.7

TAB. 5.1 – Evolution thermique des paramètres hyperfins d'une couche YFe₂(110). Comparaison avec le composé massif [112].

Les incertitudes expérimentales ou/et les écarts possibles à la stœchiométrie pourraient expliquer les différences observées entre les paramètres hyperfins des composés massifs et épitaxiés. Cependant, l'influence des déformations épitaxiales doit également être considérée, en particulier à cause du net décalage de l'angle Ψ.

Le décalage angulaire entre la direction de facile aimantation du composé massif et celle du film épitaxié (16°) est probablement lié à la distorsion du réseau créée par épitaxie. Comme nous l'avons vu au chapitre 4, dans YFe₂, la faible anisotropie magnétique est due à celle des atomes de fer uniquement, puisque l'yttrium n'est pas magnétique. La distorsion de structure, gouvernée par les déformations, augmente probablement l'anisotropie de l'interaction d'échange entre les atomes de fer [114] et conduit à une direction de facile aimantation, dans le composé épitaxié YFe₂(110), décalée par rapport à une direction de type <111>.

5.2 Réorientation de spin induite par les déformations

5.2.1 DyFe₂(110)

Spectrométrie Mössbauer

L'étude thermique des spectres Mössbauer d'un film de 300 Å de DyFe₂(110), effectuée par V. Oderno [16], a mis en évidence une évolution des spectres Mössbauer, caractéristique d'un changement de la direction de facile aimantation inexistant dans DyFe₂ massif.

Les ajustements des spectres expérimentaux se sont révélés souvent complexes et des désaccords subsistaient entre les simulations et les points expérimentaux, particulièrement à température ambiante. Nous nous sommes proposées de reprendre les affinements à l'aide du programme que nous avons développé (voir annexe A) en supposant que les moments magnétiques ne sont pas parallèles *stricto sensu* à une direction cristallographique <uvw> mais forment un cône de révolution autour de cette direction (figure 5.3).

Pour les températures inférieures à 122K, les moments magnétiques sont clairement parallèles à <001> (figure 5.2 - 4.2K) et l'angle d'ouverture est nul. Pour les températures supérieures, un cône dont l'ouverture angulaire varie de 7 à 9° permet de reproduire au mieux les spectres expérimentaux. Ainsi, à température ambiante, on peut considérer que la direction de facile aimantation est de type <135> avec une désorientation des moments magnétiques de 9° (figure 5.2 - 300K).

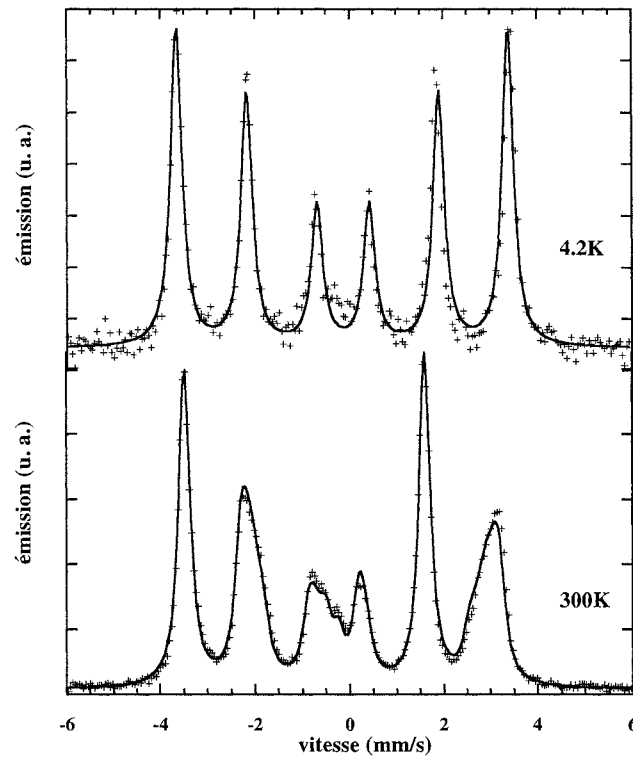


FIG. 5.2 – Spectres Mössbauer collectés à 4.2K et 300K sur un film de $\text{DyFe}_2(110)$ de 300 \AA .
 a) A 4.2K, le trait continu est le résultat de l'ajustement pour une direction $\langle 001 \rangle$
 b) A 300K, le trait continu est le résultat de l'ajustement lorsque les moments magnétiques forment un cône d'ouverture 9° autour de la direction $\langle 135 \rangle$.

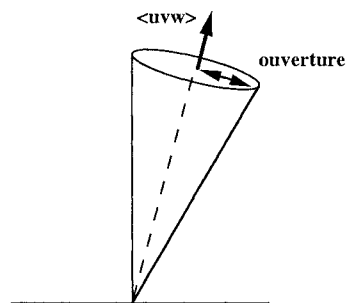


FIG. 5.3 – Schéma du cône formé par les moments magnétiques

Nous pouvons conclure que la prise en compte d'une désorientation des moments magnétiques autour d'une direction cristallographique permet de mieux reproduire les spectres Mössbauer, particulièrement lorsque la direction de facile aimantation est complexe.

Les paramètres hyperfins déduits des affinements Mössbauer pour un film de $\text{DyFe}_2(110)$ et les grandeurs du composé massif à 4.2K figurent dans le tableau 5.2.

DyFe ₂ (110)							
T	H ₀	-2A _d	X	e ² qQ	direction	Φ	Ψ
(K)	(kOe)	(kOe)		(mm/s)	\vec{M}	(°)	(°)
4.2	218.7	-17	2.3	-0.9	<010>	90	90
100	217	-17	2.3	-0.9	<010>	90	90
122	215.5	-17	2.45	-0.9	<118>	97	85
150	213.7	-16.5	2.5	-0.85	<117>	98	82
250	205	-16	3.05	-0.85	<125>	112	80
300	200	-16	3.15	-0.9	<135>	120	80

DyFe ₂ massif							
4.2K	220.1	-17.36	/	-1.3	<010>	90	90

TAB. 5.2 – Evolution thermique des paramètres hyperfins d'une couche de DyFe₂(110). Comparaison avec le composé massif [101, 113].

A 4.2K, ces paramètres sont analogues dans le film et dans le composé massif. Le champ hyperfin diminue lorsque la température augmente, comportement associé à l'évolution de l'aimantation. Les paramètres de champ dipolaire et d'effet quadrupolaire évoluent peu avec la température. Le paramètre de champ dipolaire est en bon accord avec la valeur théorique. La constante de couplage quadrupolaire est du même ordre de grandeur que celle rencontrée habituellement dans les composés TRFe₂.

Nous avons tracé par ailleurs les cartographies des lignes isovaleurs du paramètre χ^2 de l'ajustement en fonction des coordonnées sphériques Φ et Ψ sur la figure 5.4 (voir annexe A).

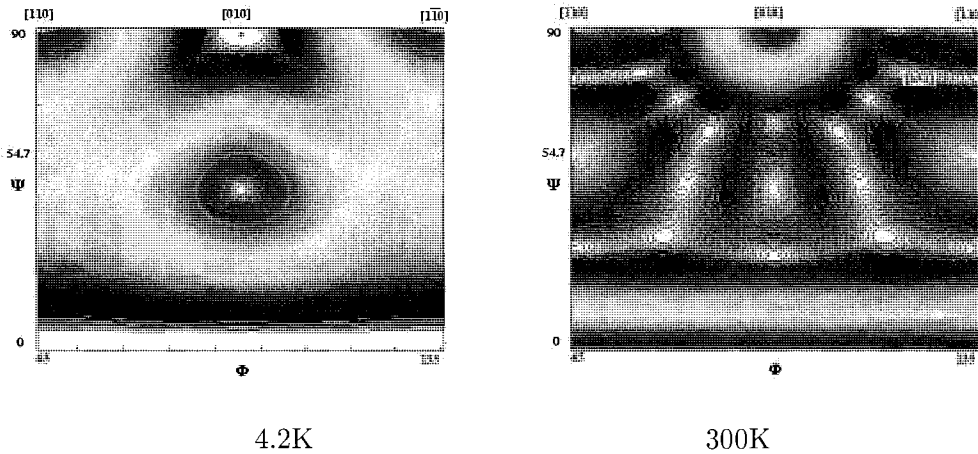


FIG. 5.4 – Cartographies des minima de χ^2 en fonction des coordonnées sphériques de la direction d'aimantation pour une couche de DyFe₂(110) à 4.2K et 300K

La valeur de χ^2 est d'autant plus petite que l'affinement des spectres Mössbauer est bon. Lorsque χ^2 est faible, les lignes isocontours apparaissent en bleu; lorsqu'il est grand, les lignes isovaleurs sont représentées en rouge. Les zones non colorées correspondent à des extrema. Ces cartographies permettent de visualiser l'ensemble des directions équivalentes qui reproduisent au mieux le spectre expérimental. Les minima forment des cuvettes peu profondes (ce constat est d'ailleurs vrai pour l'ensemble des systèmes étudiés) ce qui justifie l'hypothèse selon laquelle les moments magnétiques forment un cône autour de la direction cristallographique optimale. Le déplacement des minima per-

met de visualiser l'évolution de la direction de facile aimantation avec la température. A 4.2K, les meilleurs affinements sont obtenus pour des directions de type $\langle 001 \rangle$; deux de ces directions sont situées dans la zone présentée: $[001]$ ($\Psi = 0^\circ$) et $[010]$ ($\Psi = \Phi = 90^\circ$). A température ambiante, la direction facile est différente; elle est complexe (de type $\langle 135 \rangle$) et 6 directions équivalentes sont visibles sur la cartographie.

La valeur de X permet *a priori* de sélectionner parmi l'ensemble des directions équivalentes celle dont l'orientation relative par rapport à la normale aux couches correspond à la direction des moments magnétiques. Une direction unique de facile aimantation n'est, en règle générale, pas suffisante pour permettre de retrouver la valeur de X . Il est nécessaire de répartir les moments magnétiques selon quelques unes des directions équivalentes $\langle uvw \rangle$ pour obtenir la configuration la plus probable. Les valeurs de X évoluent de 2.3 et 3.15 lorsque la température passe de 4.2K à 300K.

A 4.2K, 66% des moments magnétiques du film sont parallèles à la direction $[010]$ situé à 45° du plan de la couche qui correspond à $\Psi = 90^\circ$ et $\Phi = 90^\circ$. Le reste des moments magnétiques est situé le long de la direction $[001]$ dans le plan de la couche.

A température ambiante, il est raisonnable d'exclure les directions proches de la normale qui conduiraient à une valeur de X proche de 0. La fraction des moments magnétiques (66%) qui était parallèle à la direction $[010]$ est parallèle à $[\bar{3}51]$ et l'aimantation se rapproche du plan de la couche. Les moments magnétiques situés le long de la direction $[001]$ à basse température ont tourné et sont parallèles à $[135]$.

Les coordonnées sphériques de la direction de facile aimantation qui figurent dans le tableau 5.2 correspondent à la configuration de deux-tiers des moments.

La figure 5.5 résume l'évolution thermique des coordonnées sphériques Φ et Ψ de la direction des moments magnétiques, en comparaison au massif.

Dans la couche $\text{DyFe}_2(110)$, nous avons choisi de ne représenter que les moments magnétiques qui étaient selon $[010]$ à basse température. Dans le composé massif, nous avons choisi de ne représenter que la direction $[010]$ ($\Psi = 90^\circ$ et $\Phi = 90^\circ$) qui est située dans le même intervalle angulaire que l'aimantation dans le film.

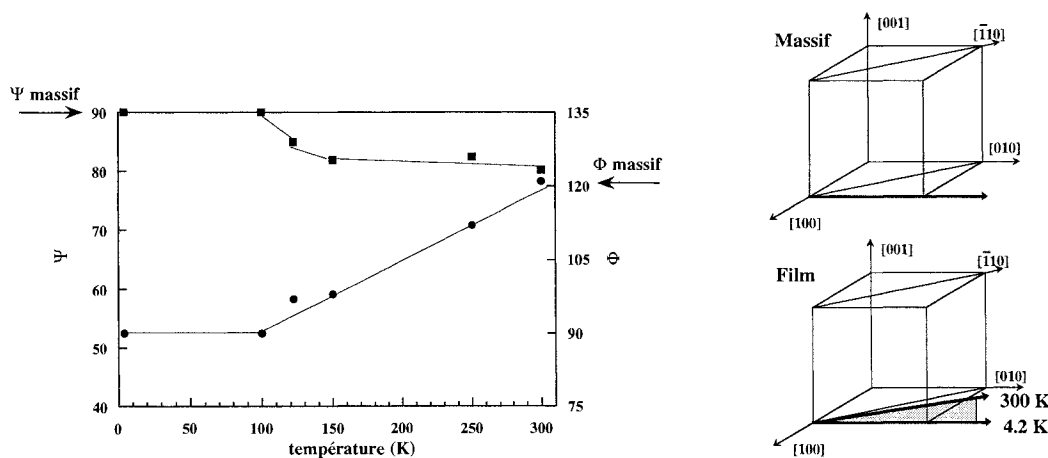


FIG. 5.5 – Evolution thermique des coordonnées sphériques Ψ (carrés noirs) et Φ (ronds noirs) de la direction de facile aimantation dans un film de $\text{DyFe}_2(110)$; comparaison avec le composé massif. Evolution schématique des moments magnétiques avec la température.

De 4.2K à 100K, Φ et Ψ ne varient pas et ont les mêmes valeurs que dans le massif. A partir de 100K, Φ augmente de façon linéaire pour atteindre 120° à température ambiante. Simultanément, sur une gamme de température allant de 100K à 150K, Ψ diminue d'une dizaine de degrés. Au-delà de 150K, il n'évolue plus. A 300K, la direction $[\bar{3}51]$ est décalée par rapport à la direction $[1\bar{1}0]$ de 15° en Φ et de 10° en Ψ (la direction $[1\bar{1}0]$ correspond en effet à $\Phi = 135^\circ$ et $\Psi = 90^\circ$). Les directions occupées pour les températures intermédiaires sont peu décalées par rapport à des directions de type $\langle uv0 \rangle$ (pour lesquelles Ψ vaut 90°).

La réorientation de spin dans le film $\text{DyFe}_2(110)$ est aussi schématisée par la figure 5.5; la rotation des moments magnétiques s'effectue dans le plan grisé.

Diffraction de neutrons

Nous avons confirmé la réorientation de spin dans les films de $\text{DyFe}_2(110)$ par la technique de la diffraction de neutrons.

La figure 5.6 présente l'évolution thermique normalisée des intensités expérimentales mesurées pour les réflexions (220) et $(\bar{2}\bar{2}0)$.

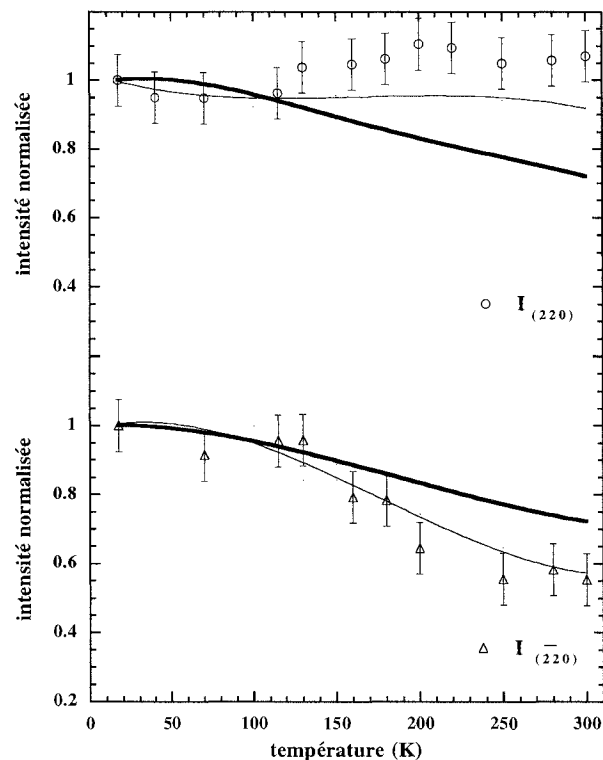


FIG. 5.6 – Evolution des intensités expérimentales de neutrons diffractées par un film de $\text{DyFe}_2(110)$: selon la réflexion (220) (ronds) et selon la réflexion $(\bar{2}\bar{2}0)$ (triangles).

Le trait fin correspond aux simulations pour la couche mince avec les hypothèses présentées dans le texte.

Le trait gras correspond aux simulations pour le composé massif.

Les traits gras correspondent aux intensités diffractées théoriques dans le composé massif. Dans le composé massif, la diffraction magnétique a une contribution géométrique *a priori* constante pour chaque réflexion. Les intensités normalisées diminuent avec la température, en raison de la diminution du moment magnétique. Cette diminution relative des intensités est **identique dans les deux directions** considérées ici (voir le calcul explicite dans l'annexe C). Elle est caractéristique des réflexions de type $\langle 220 \rangle$ pour lesquelles seuls les atomes de terre rare ont une contribution non nulle au facteur de structure.

Il apparaît clairement que les intensités diffractées par le film $\text{DyFe}_2(110)$, selon (220) et $(\bar{2}\bar{2}0)$, sont différentes de celles du composé massif: l'intensité de la réflexion (220) évolue peu et présente seulement un léger maximum vers 200K. L'intensité normalisée de la réflexion $(\bar{2}\bar{2}0)$, diminue de 1 à 0.55 de 4.2K à 300K.

Ces évolutions thermiques différentes peuvent s'expliquer par une réorientation des moments magnétiques dans le film $\text{DyFe}_2(110)$. En effet, pour la réflexion (220) , l'effet sur l'intensité de la réorientation des moments magnétiques contrebalance l'effet de la diminution du moment magnétique avec la température.

Nous avons tenté de simuler ces résultats expérimentaux de diffraction de neutrons à partir de l'évolution thermique des moments magnétiques déduite de la spectrométrie Mössbauer.

Pour la réflexion (220) , le vecteur de diffusion est perpendiculaire à la couche. Seule la composante des moments magnétiques contenue dans le plan du film contribue à l'intensité magnétique. Ainsi, cette contribution doit être supérieure lorsque les moments magnétiques sont selon les directions de type $\langle 135 \rangle$ (à 300K) à celle mesurée lorsqu'ils sont selon $\langle 001 \rangle$ (à 4.2K). A 300K, la configuration de spin déduite des résultats de spectrométrie Mössbauer conduit à 66% des moments magnétiques selon $[\bar{3}51]$ (à 77° de la normale) et 33% des moments parallèles à $[135]$ (à 60° de la normale). Le facteur géométrique associé à cette configuration des moments magnétiques vaut: $f_{geo} = 0.66 \times \sin(77) + 0.33 \times \sin(62) = 0.937$.

L'intensité de la réflexion (220) peut ensuite être calculée en multipliant chaque longueur de diffusion magnétique par ce facteur de limitation géométrique et en utilisant les facteurs de structure donnés en annexe. Ce calcul conduit à une valeur relative de l'intensité (220) qui vaut 0.92 à température ambiante alors que l'intensité expérimentale relative à 300K vaut 1.06.

Les valeurs calculées en considérant la réorientation des moments magnétiques permettent donc de reproduire qualitativement les résultats expérimentaux (à savoir une absence de diminution marquée de l'intensité comme dans le massif) mais sous-estiment les valeurs expérimentales.

Pour comprendre ce désaccord, nous avons effectué les simulations en supposant que tous les moments sont contenus dans le plan (110) de la couche; la réflexion (220) aurait alors une contribution magnétique maximale. Cette hypothèse n'améliore que très peu l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées: $I_{(220)}$ passe de 0.92 à 0.96 et reste inférieure à la valeur expérimentale de 1.06. Elle n'a par conséquent pas été retenue.

Un raisonnement similaire permet de comprendre l'évolution de l'intensité de la réflexion $(\bar{2}\bar{2}0)$. En effet, la contribution des moments magnétiques est d'autant plus faible que ces derniers, en tournant vers les directions $\langle 135 \rangle$, s'alignent avec le vecteur de diffusion. Pour cette raie, les intensités expérimentales et simulées sont en bon accord.

En résumé, l'augmentation de l'intensité expérimentale de la réflexion (220) ainsi que la diminution plus forte que dans le massif selon $(\bar{2}\bar{2}0)$ confirment la réorientation des moments magnétiques. Les simulations obtenues en supposant que cette réorientation s'effectue vers les directions $\langle 135 \rangle$ permettent de reproduire les tendances des courbes expérimentales.

5.2.2 ErFe₂(110)

Spectrométrie Mössbauer

Suite aux travaux de V. Odero qui avait étudié un film d'ErFe₂ à 4.2K et à 300K, nous avons effectué une étude complète en température d'une couche de 300 Å d'ErFe₂(110) par spectrométrie Mössbauer. La figure 5.7 présente les spectres collectés et les ajustements correspondants sur une gamme de température allant de 4.2K à 300K.

Sans entrer dans le détail des affinements, différents constats peuvent être faits:

- i) Tout d'abord, dès 4.2K, les spectres sont légèrement différents de ceux du composé massif pour lequel la direction facile est de type $\langle 111 \rangle$.
- ii) En second lieu, les spectres évoluent avec la température, ce qui signifie que la direction de facile aimantation évolue thermiquement, contrairement à ce qui est observé dans le composé massif.
- iii) Troisièmement, la hauteur relative des pics 2 et 5 est faible, ce qui nous amène à conclure que les moments magnétiques sont plutôt perpendiculaires au plan de la couche.

Les spectres ont été simulés avec un ensemble de trois sous-spectres, ce qui correspond à une direction de facile aimantation le long de directions de type $\langle uuw \rangle$. En dessous de 100K, les directions de facile aimantation sont exactement parallèles aux directions cristallographiques (figure 5.7). Nous avons autorisé les moments magnétiques à s'écarter des directions de facile aimantation avec des cônes d'ouverture comprise entre 5 et 9° entre 100K et 300K.

Il subsiste cependant des désaccords entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux (particulièrement pour le spectre collecté à 300K). Ni une direction de facile aimantation complexe, ni une désorientation des moments magnétiques plus importante ne permettent d'améliorer l'ajustement. La seule amélioration sensible de l'affinement a été obtenue en supposant les moments magnétiques répartis selon deux directions cristallographiques non équivalentes. Cette hypothèse ne trouve aucune justification physique évidente. De plus, malgré l'augmentation du nombre de paramètres ajustables, l'accord entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux n'étant pas parfait, nous avons choisi d'exclure cette hypothèse.

Les paramètres hyperfins résultant des ajustements des spectres Mössbauer collectés pour un film d'ErFe₂(110) et les grandeurs correspondantes du composé massif sont reportés dans le tableau 5.3. Les paramètres hyperfins du film mince et du composé massif se sont pas très différents. Les valeurs du champ hyperfin dans la couche d'ErFe₂ semblent un peu faibles mais présentent une évolution thermique en accord avec celle attendue pour les composés TRFe₂.

La figure 5.8 présente les cartographies des extrema de χ^2 déduits des affinements des spectres Mössbauer à 4.2K et à 300K. Elles permettent de visualiser l'ensemble des directions équivalentes conduisant à un minimum.

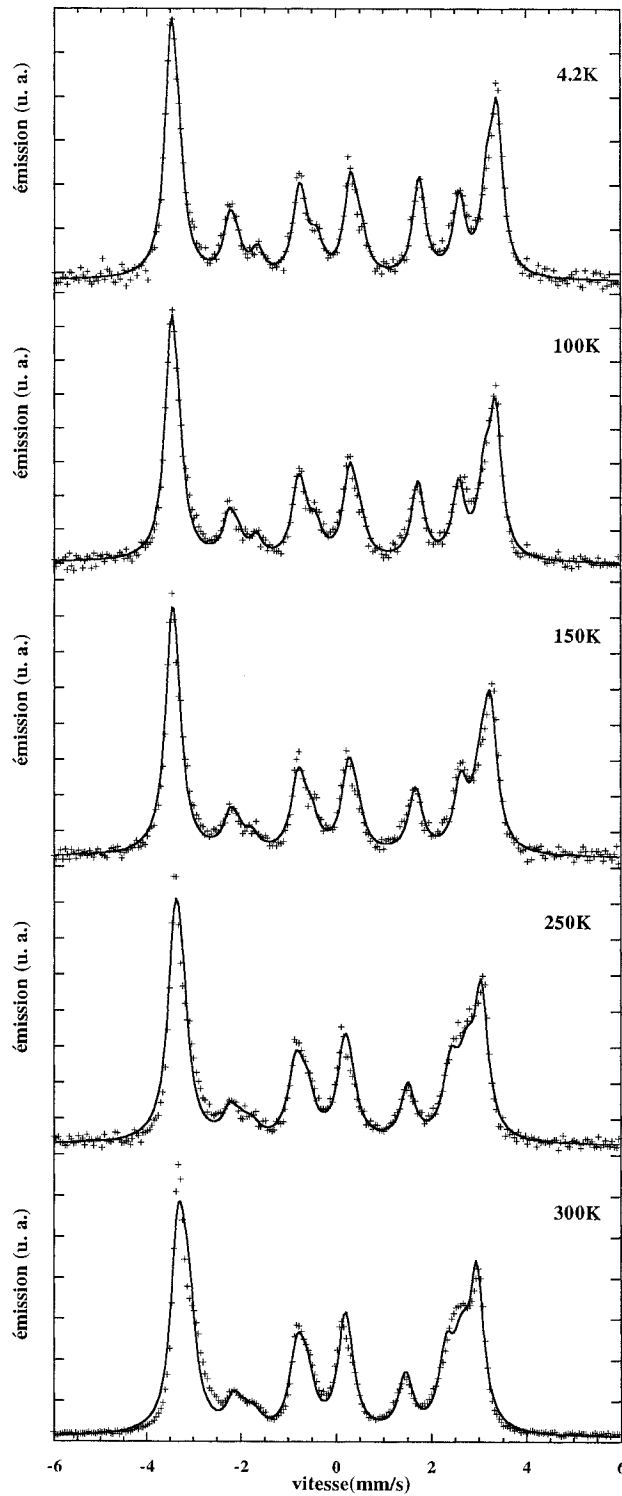


FIG. 5.7 – Spectres Mössbauer collectés de 4.2K à 300K pour un film d' $\text{ErFe}_2(110)$ de 300 Å. Le trait continu est le résultat de l'ajustement pour une direction $\langle u\bar{u}w \rangle$ autour de laquelle les moments magnétiques forment un cône compris entre 0 et 9° suivant la température.

ErFe ₂ (110)							
T	H ₀	-2A _d	X	e ² qQ	direction	Φ	Ψ
(K)	(kOe)	(kOe)		(mm/s)	\vec{M}	(°)	(°)
4.2	204.5	-22.2	0.97	-0.9	entre <111> et <221>	45	67
50	204.5	-23	0.95	-0.9	entre <111> et <221>	45	67
100	203	-22	0.82	-0.9	<221>	45	69
150	200.75	-20	0.71	-0.85	entre <221> et <331>	45	72
250	191	-20	0.57	-0.75	<331>	45	76.5
300	185	-20	0.56	-0.65	<331>	45	76.5

ErFe ₂ massif							
T	H ₀	-2A _d	X	e ² qQ	direction	Φ	Ψ
4.2K	210	-23.2	/	/	<111>	45	54.7

TAB. 5.3 – Evolution thermique des paramètres hyperfins d'une couche d'ErFe₂(110). Comparaison avec le composé massif [113]

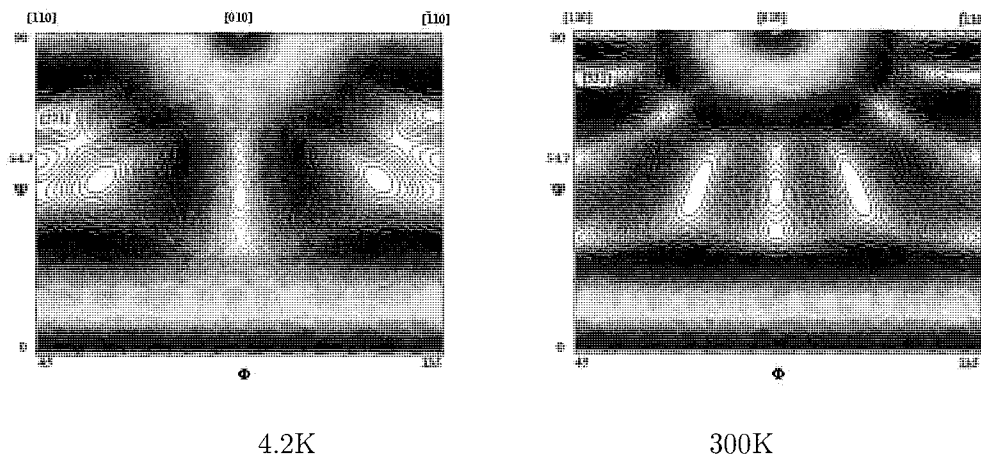


FIG. 5.8 – Cartographies des minima de χ^2 en fonction des coordonnées sphériques de la direction d'aimantation pour une couche d'ErFe₂(110) à 4.2K et 300K

A 4.2K, les minima sont obtenus pour des directions comprises entre les directions de type <221> et <111> (ces dernières sont les directions faciles pour le composé ErFe₂ massif). Ces minima se déplacent lorsque la température augmente en glissant dans les plans de type {110} pour atteindre les directions <331>.

La hauteur relative X des pics 2 et 5 évolue de 0.97 à 0.56 lorsque la température passe de 4.2K à 300K. De la même façon que pour DyFe₂(110), la valeur de X permet de répartir les moments magnétiques selon les directions cristallographiques équivalentes. Les directions contenues dans le plan de la couche sont exclues puisqu'elles correspondent à des valeurs de X trop élevées. Un tiers des moments magnétiques sont parallèles aux directions situées dans le plan (1 $\bar{1}$ 0), perpendiculaire à la couche (ce qui correspond à $\Phi = 45^\circ$); ils passent ainsi de la direction [221] à la direction [331] lorsque la température passe de 4.2K à 300K. Les deux tiers des moments restants passent de la direction [122] à la direction [133].

La figure 5.9 résume l'évolution thermique des coordonnées sphériques de la direction de facile aimantation dans le film épitaxié.

Nous avons choisi de ne présenter que les moments magnétiques contenus dans le plan $(1\bar{1}0)$, ce qui impose $\Phi = 45^\circ$. La direction de facile aimantation du composé massif est indiquée par des flèches et nous avons choisi de ne représenter que la direction $[111]$ qui correspond à $\Phi = 45^\circ$ et $\Psi = 54.7^\circ$.

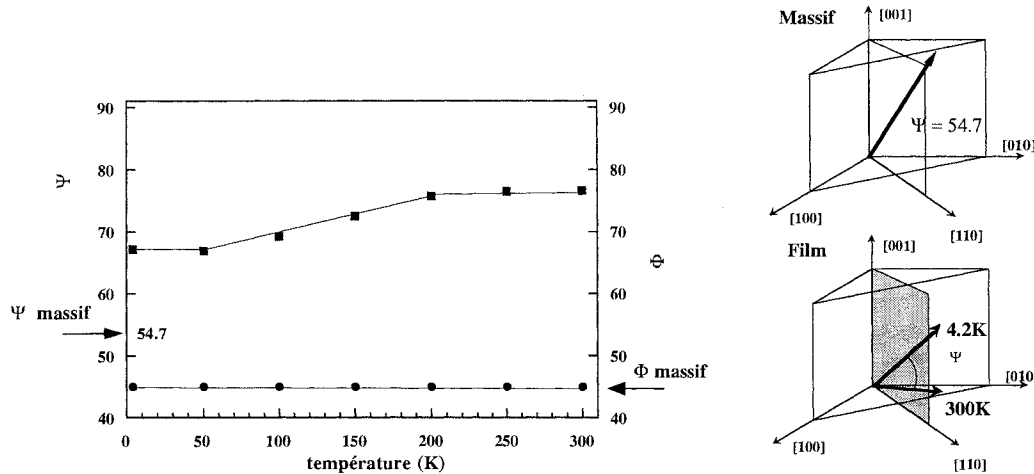


FIG. 5.9 – Evolution thermique des coordonnées sphériques Ψ (carrés noirs) et Φ (ronds noirs) de la direction de facile aimantation dans un film d' $\text{ErFe}_2(110)$; comparaison avec le composé massif (flèches). Représentation schématique de la réorientation de spin

Dans la couche épitaxiée, de 4.2K à 50K, Ψ ne varie pas. A partir de 50K, l'augmentation de Ψ est continue jusqu'à 200K. Au-delà de 200K, la situation n'évolue plus. A température ambiante, la direction de facile aimantation est $[331]$ avec $\Phi = 45^\circ$ et $\Psi = 76.5^\circ$.

Diffraction de neutrons

La figure 5.10 présente l'évolution thermique des intensités expérimentales des réflexions (220) et $(\bar{2}\bar{2}0)$, mesurées par diffraction de neutrons, pour un film de 1500 Å d' $\text{ErFe}_2(110)$.

Les intensités attendues pour le composé massif sont représentées en trait gras. En raison de la forte variation des moments magnétiques des atomes de terre rare, l'intensité diffractée décroît avec la température quelle que soit la réflexion. Ainsi, pour le composé massif, l'évolution des intensités relatives calculées pour les réflexions (220) et $(\bar{2}\bar{2}0)$ est identique et le rapport entre l'intensité à 4.2K et à 300K vaut 0.35.

Dans le film $\text{ErFe}_2(110)$, contrairement à ce qui se passe dans le composé massif, les intensités des réflexions (220) et $(\bar{2}\bar{2}0)$ présentent des évolutions relatives différentes.

L'évolution thermique expérimentale de l'intensité de la réflexion $[\bar{2}\bar{2}0]$ est similaire à celle observée dans le composé massif alors que pour la réflexion (220) , le rapport d'intensités entre 4.2K et 300K est de 0.5 au lieu de 0.35.

Calculons les facteurs géométriques associés à chacune des réflexions, à partir de la configuration magnétique déterminée par spectrométrie Mössbauer. A température ambiante, cette configuration est définie par 66% des moments selon $[133]$ et 33% des moments selon $[331]$.

- Pour la réflexion (220) , les moments magnétiques parallèles aux directions $[133]$ (respectivement $[331]$) font un angle de 49.5° avec le vecteur de diffusion (respectivement 13.5°). D'où le facteur géométrique associé $0.66 \sin(49.5) + 0.33 \sin(13.5)$ qui conduit à $I_{(220)} = 0.4$.

- Pour la réflexion $(\bar{2}20)$, les moments magnétiques parallèles à $[133]$ (respectivement $[331]$) font un angle de 69.5° avec le vecteur de diffusion (respectivement 90°). D'où le facteur géométrique associé à la réflexion $(\bar{2}20)$: $0.66 \sin(69.5) + 0.33 \sin(90)$ et l'intensité calculée $I_{(\bar{2}20)} = 0.30$.

Ainsi, les réflexions (220) et $(\bar{2}20)$ ont des intensités différentes et leurs évolutions thermiques respectives expliquent les différences observées expérimentalement.

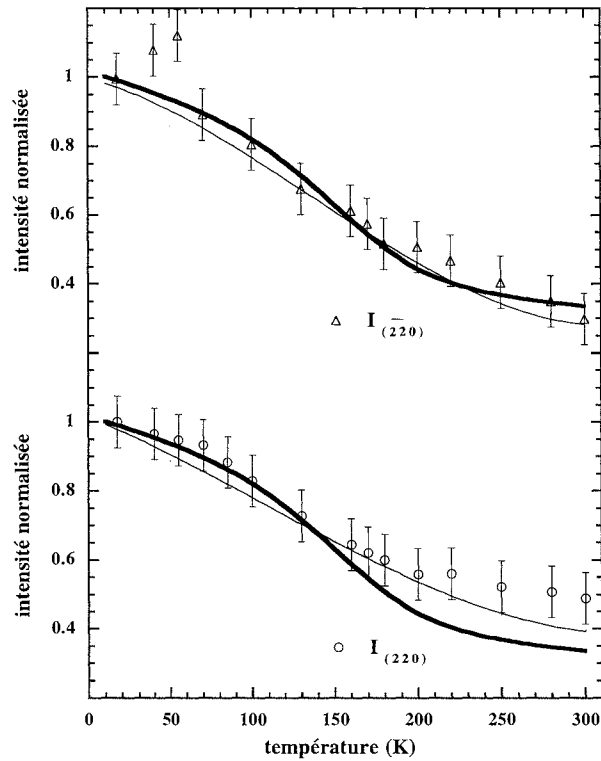


FIG. 5.10 – Evolution des intensités de neutrons expérimentales diffractées pour un film d' $\text{ErFe}_2(110)$ pour 2 réflexions: ronds (220) , triangles $(\bar{2}20)$; le trait fin continu représente les intensités calculées pour le film et le trait gras celles calculées pour le composé massif

L'accord entre l'évolution des intensités relatives est bon selon les deux réflexions étudiées (malgré une légère sous-estimation de l'intensité selon (220) à température ambiante). Le calcul confirme l'évolution différente des intensités expérimentales selon les réflexions (220) et $(\bar{2}20)$, identiques dans le massif.

Microscopie à force magnétique

Le caractère fortement perpendiculaire de l'aimantation dans la couche d' ErFe_2 et sa faible rugosité de surface (voir chapitre 2, figure 2.17, droite) se sont révélés deux éléments favorables à une analyse de microscopie à force magnétique (annexe D-4). La figure 5.11 (droite) présente une image de contraste magnétique, de taille $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$.

L'échantillon n'a subi aucun traitement magnétique préalable et présente des domaines magnétiques très larges. Les dimensions latérales de ces derniers varient de quelques milliers d'angströms à un micron.

Les composés TRFe_2 sont caractérisés par des constantes d'anisotropie magnétocristalline K de l'ordre de 10^8 erg/cm³. Les largeurs des parois de domaine dans ces systèmes, proportionnelles à $\sqrt{A/K}$ où A est le paramètre d'échange, sont donc de l'ordre de la dizaine d'angströms. Ces paramètres justifient l'existence de domaines magnétiques larges avec des parois étroites entre domaines.

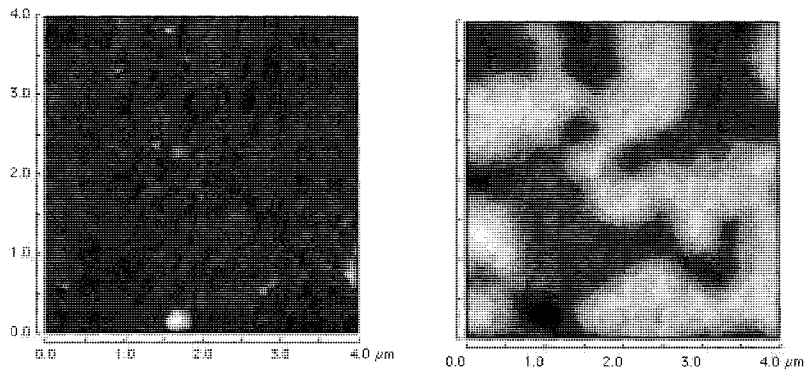


FIG. 5.11 – Droite: image de microscopie à force magnétique $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ sur une couche d' $\text{ErFe}_2(110)$ de 300 \AA . Gauche: topographie sur la même zone.

Ces résultats de microscopie à force magnétique sont les premiers que nous ayons obtenus mais nous envisageons d'effectuer des observations MFM sur l'ensemble des couches élaborées.

Influence de l'épaisseur nominale de la couche

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'épaisseur nominale de la couche a une forte influence sur la morphologie des nanosystèmes de $\text{TRFe}_2(110)$. En revanche, elle n'influe quasiment pas sur les déformations (chapitre 3). Nous nous sommes proposées d'étudier l'influence de la morphologie des couches sur les directions de facile aimantation en champ nul. Ainsi, nous avons élaboré des couches d' ErFe_2 de 150, 300 et 700 Å d'épaisseur nominale pour lesquelles la morphologie évolue d'îlots non jointifs à une couche continue faiblement rugueuse (voir les images correspondantes pour les épaisseurs 150 Å et 300 Å figure 2.17).

La figure 5.12 rassemble les spectres Mössbauer mesurés à 300K pour ces trois échantillons différents.

Les mesures de spectrométrie Mössbauer montrent que l'épaisseur et la morphologie des couches ont peu d'influence sur la forme des spectres et, corrélativement, peu d'influence sur la direction de facile aimantation.

La seule différence notable apparaît au centre des spectres où une contribution supplémentaire est d'autant plus visible que l'épaisseur de TRFe_2 est faible. Il s'agit d'un doublet central dû à la couche d'alliage $\text{NbFe}\varphi$ utilisée pour initier la croissance (voir annexe A). Il n'a pas d'influence sur les régions caractéristiques des spectres de TRFe_2 mais sa présence perturbe légèrement l'ajustement. Nous avons à nouveau autorisé les moments à former un cône autour de la direction $\langle 331 \rangle$ qui permet de reproduire les trois spectres expérimentaux. Celui-ci a une ouverture de 9° pour les trois épaisseurs. La qualité des affinements est analogue pour les deux épaisseurs les plus faibles; une légère amélioration de l'ajustement est visible pour la couche de 700 Å .

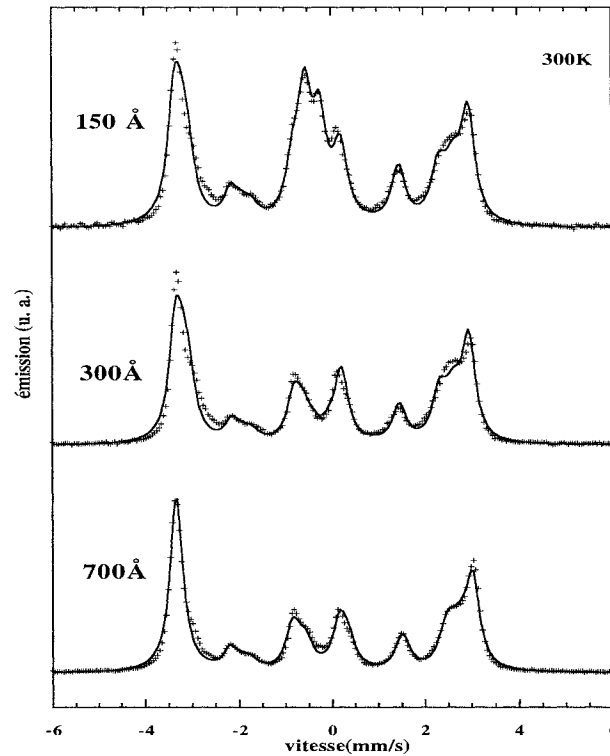


FIG. 5.12 – Spectres Mössbauer collectés à 300K sur des couches de 150, 300 et 700 Å d’ $\text{ErFe}_2(110)$ et affinements

5.2.3 Résumé des résultats expérimentaux

Nous avons dans cette partie étudié les composés $\text{DyFe}_2(110)$ et $\text{ErFe}_2(110)$. A l’état massif, ces composés ont un caractère commun puisque leur direction de facile aimantation n’évolue pas avec la température. Ils diffèrent essentiellement par le signe des constantes magnétocristallines et magnétoélastiques qui les caractérisent.

Nous avons mis en évidence ou confirmé l’existence d’une **réorientation de spin avec la température** dans les films minces $\text{DyFe}_2(110)$ et $\text{ErFe}_2(110)$.

Pour la couche $\text{DyFe}_2(110)$, cette réorientation conduit les moments magnétiques le long des directions $\langle 135 \rangle$ à température ambiante. L’aimantation est majoritairement proche du plan de la couche. Pour la couche $\text{ErFe}_2(110)$, à la même température, les moments magnétiques s’alignent avec les directions $\langle 133 \rangle$. Les moments magnétiques sont proches de la normale à la couche.

Une étude de spectrométrie Mössbauer montre que la direction de facile aimantation est identique dans trois couches d’épaisseurs différentes, indépendamment de leur morphologie.

Le tableau 5.4 résume les directions de facile aimantation dans les composés DyFe_2 et ErFe_2 .

Les résultats obtenus par diffraction de neutrons sont cohérents avec les résultats de spectrométrie Mössbauer.

Pour ajuster au mieux les spectres Mössbauer, il est nécessaire de considérer que les moments magnétiques forment un cône autour d’une direction plutôt que de les contraindre à rester strictement parallèles à cette direction de facile aimantation.

composé		4.2K	300K
	massif	$\langle 001 \rangle$	$\langle 001 \rangle$
DyFe ₂	DyFe ₂ (110)	66% selon [010]	66% selon $[\bar{3}51]$
		33% selon [001]	33% selon [135]
	massif	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
ErFe ₂	ErFe ₂ (110)	33% selon [221]	33% selon [331]
		66% selon [122]	66% selon [133]

TAB. 5.4 – Directions d'aimantation facile des composés épitaxiés DyFe₂(110) et ErFe₂(110). Comparaison avec les composés massifs

Le signe des déformations de réseau et des constantes magnétoélastiques des composés permet d'interpréter le caractère parallèle ou perpendiculaire de l'aimantation; ces considérations sont présentées paragraphe 5.4.

5.3 Réorientation de spin limitée par les déformations

Dans ce troisième paragraphe, nous allons aborder l'étude de composés dont les propriétés magnétiques sont *a priori* plus complexes puisque ces deux composés, SmFe₂ et Terfenol-D, présentent une réorientation de spin avec la température à l'état massif.

5.3.1 Terfenol-D(110)

Spectrométrie Mössbauer

Dans le composé Terfenol-D massif, la direction de facile aimantation évolue de $\langle 001 \rangle$ à basse température jusqu'à $\langle 111 \rangle$ à 300K.

Dans la couche épitaxiée, la direction de facile aimantation n'est jamais une direction majeure du cube [16]. Nous avons repris les ajustements en tolérant une désorientation des moments magnétiques autour de la direction optimale. A nouveau, cette hypothèse a permis d'améliorer la qualité des ajustements, à 4.2K comme à température ambiante. La figure 5.13 présente les spectres expérimentaux et les résultats des affinements pour ces deux températures: l'angle d'ouverture du cône est de 7° à 4.2K et de 9° à 300K.

Les résultats des ajustements des spectres Mössbauer en température sont récapitulés dans le tableau 5.5 et sont comparables aux paramètres hyperfins disponibles du composé massif. Les valeurs déterminées pour la couche mince et celles du composé massif sont proches. Conformément à l'évolution attendue, le champ hyperfin et le terme de champ dipolaire (en valeur absolue) décroissent lorsque la température augmente.

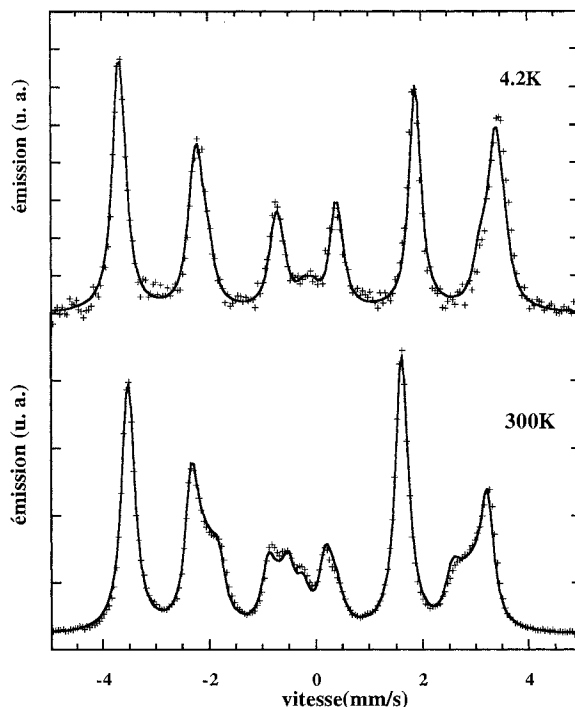


FIG. 5.13 – Spectres Mössbauer collectés à 4.2K et à 300K sur un film de 300 Å de Terfenol-D(110). Le trait continu est le résultat de l'ajustement lorsque les moments magnétiques forment un cône de \mathcal{P} (respectivement \mathcal{P}) autour d'une direction $\langle 114 \rangle$ à 4.2K ($\langle 331 \rangle$ à 300K).

Terfenol-D(110)							
T (K)	H_0 (kOe)	$-2A_d$ (kOe)	X	e^2qQ (mm/s)	direction \vec{M}	Φ (°)	Ψ (°)
4.2	218.4	-19	2.4	-0.65	$\langle 114 \rangle$	103	77
65	217.8	-19	2.4	-0.7	$\langle 114 \rangle$	103	77
150	213.4	-18.5	2.75	-0.8	$\langle 124 \rangle$	103	64
220	208.7	-18.8	3.15	-0.85	$\langle 331 \rangle$	103	46.5
300	201.9	-18	3.3	-0.9	$\langle 331 \rangle$	103	46.5

Terfenol-D massif							
T	H_0	$-2A_d$	X	e^2qQ	direction	Φ	Ψ
4.2K	218	-18	/	/	$\langle 001 \rangle$	90	90
300K	/	/	/	/	$\langle 111 \rangle$	135	54.7

TAB. 5.5 – Evolution thermique des paramètres hyperfins d'une couche de Terfenol-D(110). Comparaison avec le composé massif [104, 113]

Plusieurs directions cristallographiques équivalentes permettent de reproduire les spectres Mössbauer comme le montre la figure 5.14.

A basse température, les minima sont proches des directions $\langle 001 \rangle$; citons par exemple la direction $[141]$ qui correspond à $\Phi = 103^\circ$ et $\Psi = 77^\circ$. Lorsque la température augmente, les minima se déplacent tout en conservant une composante angulaire constante. Si, à basse température, les

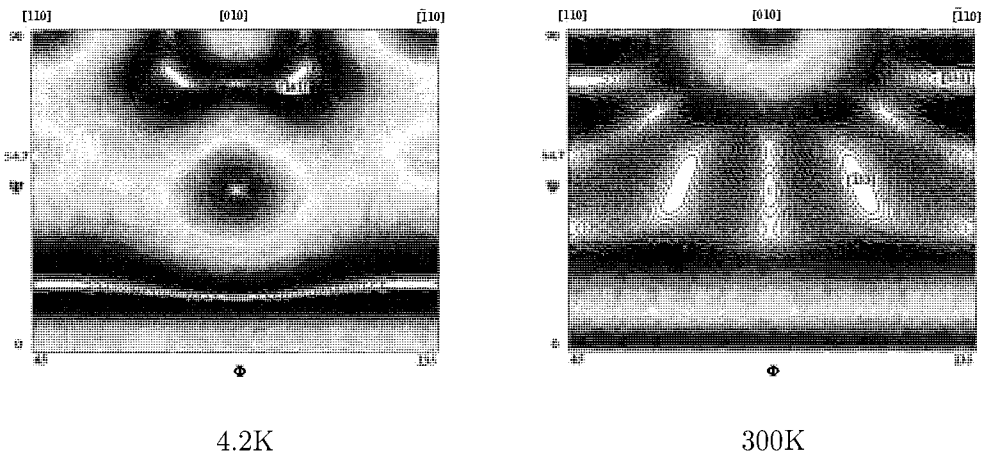


FIG. 5.14 – Cartographies des minima de χ^2 en fonction des coordonnées sphériques de la direction d'aimantation pour une couche de Terfenol-D(110) à 4.2K et 300K. Elles permettent de visualiser l'ensemble des directions équivalentes conduisant à un minimum.

moments magnétiques sont situés selon la direction $[\bar{1}41]$ citée précédemment, deux rotations sont envisageables. L'une les conduit selon $[\bar{1}33]$ qui correspond à $\Phi = 103^\circ$ et $\Psi = 46.5^\circ$. L'autre possibilité amène les moments le long de $[\bar{3}31]$, direction pour laquelle $\Phi = 135^\circ$ et $\Psi = 77^\circ$. Dans le premier cas, l'angle Φ est conservé; dans le second, c'est l'angle Ψ qui n'évolue pas entre 4.2K et 300K.

La hauteur relative X des pics 2 et 5, qui varie de 2.4 à 3.3 lorsque la température augmente de 4.2K à 300K, implique que les moments magnétiques sont proches du plan des couches.

A basse température, la valeur de X calculée à partir de l'angle entre $[\bar{1}41]$ et la normale vaut 2.4, ce qui est exactement la valeur déterminée expérimentalement. Le décalage angulaire entre cette direction $[\bar{1}41]$ et la direction $[010]$ est de 13° , selon les deux coordonnées. Tous les moments magnétiques sont alors parallèles à cette direction.

Lorsque la température augmente et atteint 150K, la direction de facile aimantation est de type $\langle 124 \rangle$. La valeur de X nous permet de conclure que les moments se répartissent en proportions égales selon deux des directions équivalentes: 50% des moments selon $[\bar{1}42]$ et 50% des moments selon $[\bar{2}41]$.

Les moments magnétiques, équirépartis selon ces deux directions, poursuivent leur rotation quand la température augmente. Les moments parallèles à $[\bar{1}42]$ à 150K s'alignent avec la direction $[\bar{1}33]$ alors que les moments parallèles à la direction $[\bar{2}41]$ atteignent la direction $[\bar{3}31]$ à température ambiante.

En résumé, les coordonnées sphériques de la direction d'aimantation évoluent avec la température comme indiqué sur la figure 5.15.

Nous avons également représenté la réorientation de spin du composé massif qui passent de la direction $[010]$ à la direction $[1\bar{1}1]$. Ils effectuent une rotation de 45° en Φ et une rotation de Ψ de 35.3° .

Dans le cas du composé épitaxié, nous n'avons représenté que les moments magnétiques pour lesquels Φ n'évolue pas. Cette situation correspond successivement aux directions $[\bar{1}41]$, $[\bar{1}42]$ puis $[\bar{1}33]$ pour lesquelles Φ vaut 103° .

L'angle Ψ évolue entre 70K et 210K; les moments s'orientent vers une direction plus proche du plan de la couche, en effectuant une rotation de 30° pour s'aligner avec la direction $[\bar{1}33]$.

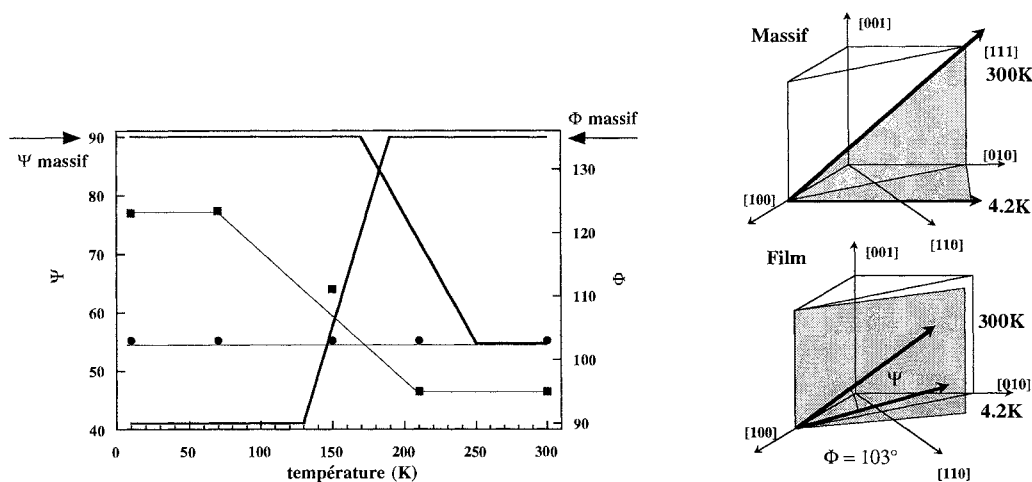


FIG. 5.15 – Evolution thermique des coordonnées sphériques Φ (ronds noirs) et Ψ (carrés noirs) de la direction de facile aimantation dans un film de Terfenol-D(110); le trait continu gras correspond au composé massif. Evolution schématique des moments magnétiques dans la structure cubique [104]

Dans le film Terfenol-D(110), la rotation en Ψ des moments magnétiques avec la température balaie 30° alors que dans le composé massif, les moments magnétiques parcourent 35.3° . De plus, dans le film, la réorientation a lieu dans un plan déterminé pour lequel Φ n'évolue pas.

Diffraction de neutrons

Nous avons mesuré expérimentalement puis modélisé les évolutions thermiques relatives des intensités de neutrons diffractées, pour les réflexions (220) et (004) du composé Terfenol-D(110). La figure 5.16 présente les résultats correspondants à un film Terfenol-D(110) de 1200 Å.

Les intensités calculées, pour le Terfenol-D massif sont représentées par un trait gras. Elles présentent des évolutions très différentes de celles que nous avons présentées pour les composés ErFe_2 et DyFe_2 massifs. En effet, le Terfenol-D massif présente une réorientation de spin avec la température et les intensités de neutrons calculées ont des évolutions caractéristiques de cette réorientation. A basse température les moments sont parallèles aux directions de type $\langle 001 \rangle$. Ainsi, ils contribuent peu à l'intensité des réflexions de même type, telle la réflexion (004). Lorsque la température augmente, les moments magnétiques tournent pour s'aligner avec les directions $\langle 111 \rangle$. La projection des moments dans le plan de diffusion augmente considérablement alors que les moments magnétiques diminuent. A partir de 100K, il existe alors une compétition entre ces deux effets. Au-delà de 230K, la diminution des moments magnétiques devient prépondérante devant l'augmentation de la projection et l'intensité relative de la raie (004) diminue de nouveau.

Pour un film de Terfenol-D(110), l'évolution de l'intensité relative de la réflexion (004) est très différente de celle du composé massif puisque l'intensité diminue d'un facteur 2 entre 4.2K et 300K. De plus, elle ne présente pas de maximum comme dans le composé massif. Cette évolution confirme que la réorientation de spin qui a lieu dans le film épitaxié se produit avec une amplitude moindre que celle qui existe dans le composé massif.

Les résultats qui concernent la réflexion (220) peuvent être interprétés de façon similaire.

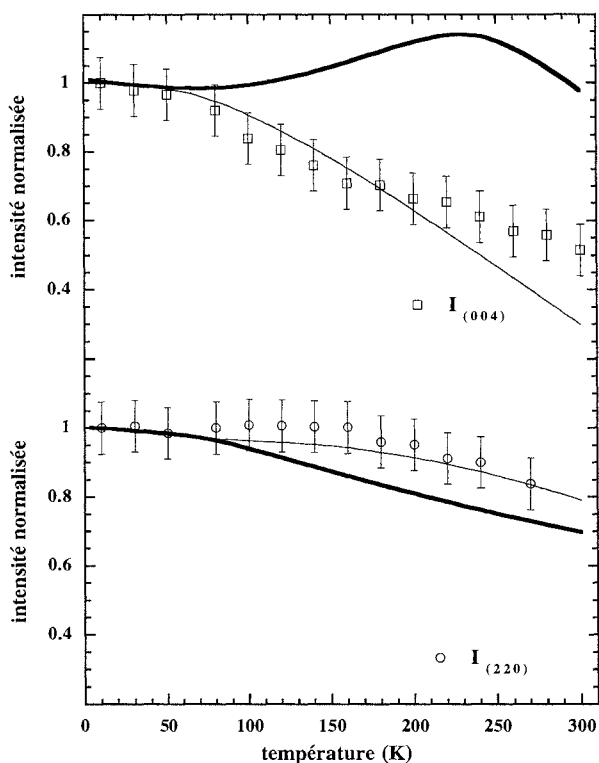


FIG. 5.16 – Evolution thermique des intensités expérimentales de neutrons diffractées pour les réflexions (220) (ronds vides) et (004) (carrés vides) d'un film de Terfenol-D(110); les traits continus fins correspondent aux simulations pour le film et les traits continus gras correspondent à celles du composé massif.

A partir des résultats de spectrométrie Mössbauer, nous avons simulé l'évolution des intensités relatives dans la couche de Terfenol-D(110) et les calculs reproduisent bien les tendances expérimentales (traits fins sur la figure 5.16).

5.3.2 $\text{SmFe}_2(110)$

Spectrométrie Mössbauer

Nous avons étudié par spectrométrie Mössbauer un film de 1000 Å de $\text{SmFe}_2(110)$ pour des températures comprises entre 4.2K et 300K. La figure 5.17 montre les spectres collectés ainsi que les résultats des ajustements. Dans le composé massif, la direction de facile aimantation est de type $\langle 110 \rangle$ à basse température et $\langle 111 \rangle$ à température ambiante.

Plusieurs points doivent être signalés:

- i) les spectres évoluent avec la température ce qui traduit le changement de direction de facile aimantation, comme dans le composé massif.
- ii) le spectre à 4.2K (respectivement 300K) n'est pas caractéristique d'une direction de type $\langle 110 \rangle$ (respectivement $\langle 111 \rangle$). La situation est donc différente de celle du massif.
- iii) les hauteurs relatives des pics 2 et 5 sont faibles et la direction de facile aimantation est donc majoritairement perpendiculaire au plan de la couche.

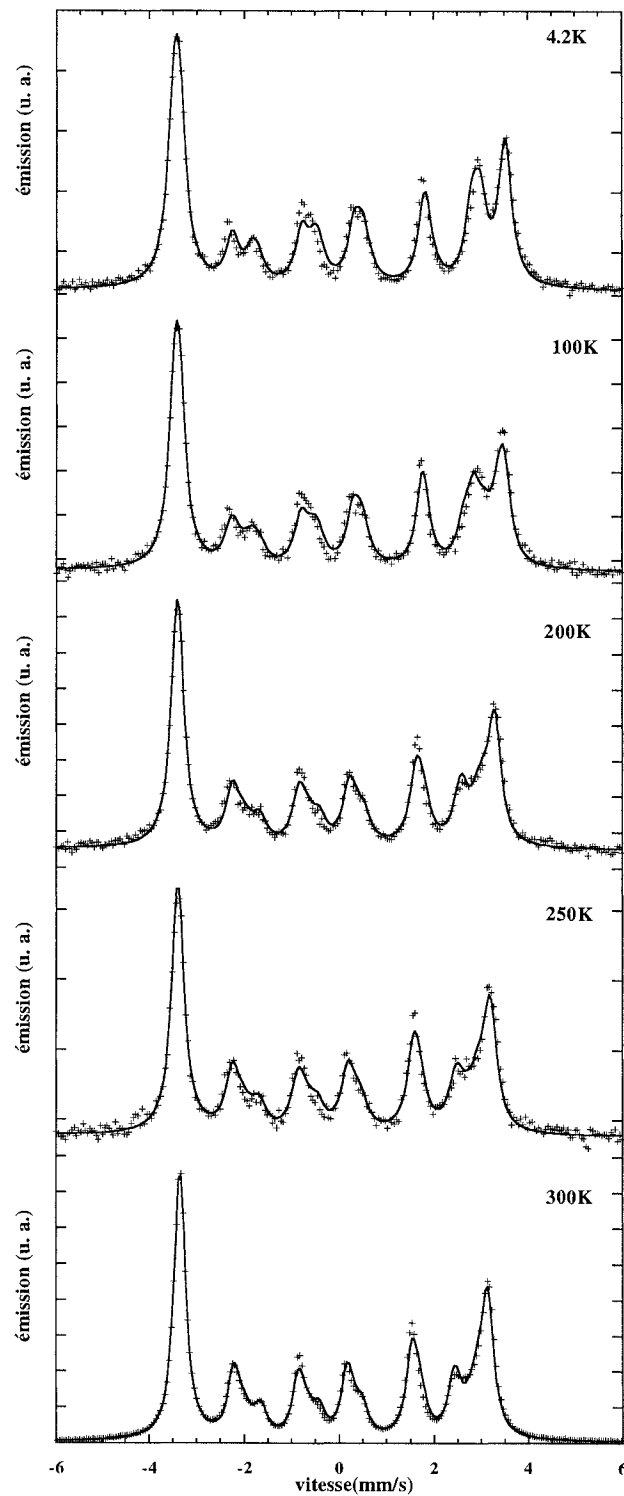


FIG. 5.17 – Spectres Mössbauer collectés de 4.2K à 300K pour un film de $\text{SmFe}_2(110)$ de 1000 \AA . Le trait continu est le résultat de l'ajustement pour une direction $\langle uuv \rangle$ autour de laquelle les moments magnétiques forment un cône de 0 à 10.5° .

Les ajustements ont été effectués avec 3 sextuplets, ce qui signifie que la direction de facile aimantation est de type $\langle uuv \rangle$. A basse température, ce type d'ajustement s'est révélé suffisant.

Au-delà de 100K, pour obtenir les ajustements de la figure 5.17, nous avons autorisé les moments magnétiques à s'écarter des directions cristallographiques. Ce relâchement nous a permis d'améliorer la qualité des affinements. Le cône présente une ouverture qui augmente avec la température: elle passe de 6° à 100K à 10.5° à 300K.

Les paramètres hyperfins tirés des affinements des spectres (tableau 5.6) sont de nouveau en accord avec ceux du composé massif.

SmFe ₂ (110)							
T	H ₀	-2A _d	X	e ² qQ	direction	Φ	Ψ
(K)	(kOe)	(kOe)		(mm/s)	\vec{M}	(°)	(°)
4.2	206	-22.5	1	-1	<771>	45	84
50	205.5	-22.5	1	-1	<661>	45	83
100	204	-22	1.05	-1	<551>	45	81.5
150	201.5	-21.5	1.15	-1.1	<441>	45	78.5
200	199.5	-20	1.25	-1.1	<331>	45	74.5
250	196	-18	1.35	-1.2	<331>	45	73.5
300	194	-18	1.35	-1.2	<221>	45	71.5

SmFe ₂		massif					
4.2K	205	-22	/	/	<110>	45	90
300K	190	-18	/	/	<111>	45	54.7

TAB. 5.6 – Evolution thermique des paramètres hyperfins d'une couche de SmFe₂(110). Comparaison avec le composé massif [113, 103, 105, 106]

Le champ hyperfin varie de 206 à 194 kOe de 4.2K à 300K; ces valeurs sont proches de celles déterminées dans le composé massif.

La valeur du champ dipolaire dans le composé massif, $-2A_d = -22$ kOe à 4.2K [105], est supérieure d'un facteur six à celle attendue d'après le calcul de Meyer (qui permet de retrouver le terme dipolaire pour tous les autres composés TRFe₂) [113]. Pour le film épitaxié, nous obtenons des valeurs de champ dipolaire du même ordre de grandeur que dans le composé massif (voir paragraphe 4.1.3). Le désaccord avec le résultat du calcul de Meyer n'est qu'à demi surprenant: dans le modèle à un ion, il a été montré que les constantes de champ cristallin permettant de reproduire la réorientation de spin dans SmFe₂ doivent également être dans un rapport supérieur d'un facteur 8 à celles déterminées pour les autres composés TRFe₂ [105]. L'évolution thermique du paramètre de champ dipolaire est également analogue à celle du composé massif.

L'orientation et la modification des directions de facile aimantation peuvent être visualisées sur les cartographies présentées figure 5.18.

Pour le film SmFe₂(110), les minima sont modifiés par rapport à ceux obtenus par simulation pour le composé massif et présentés figure 4.5. A basse température, ils sont obtenus pour des directions <771> proches de <110>. A température ambiante, le décalage par rapport à la situation du composé massif est plus important qu'à basse température et les directions faciles sont de type <221>.

La valeur de X évolue de 1 à 1.35 et permet de répartir les moments selon ces directions équivalentes. Dans le film, la configuration la plus probable est la suivante:

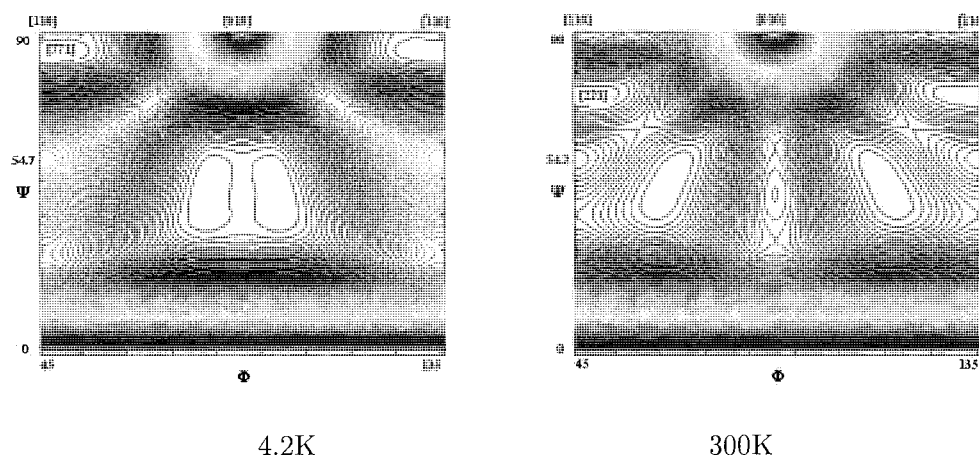


FIG. 5.18 – Cartographies des minima de χ^2 en fonction des coordonnées sphériques de la direction d'aimantation pour une couche de $\text{SmFe}_2(110)$ à 4.2K et 300K

- Un tiers des moments magnétiques sont maintenus dans le plan normal à la couche. A basse température, les moments sont parallèles à la direction [771]. Celle-ci n'est décalée que de 6° par rapport à la direction [110]. Ils effectuent dans ce plan une rotation continue et se décalent vers la direction [111] lorsque la température augmente ($\Psi = 54.7^\circ$). Cette rotation les amène selon la direction [221] à 300K.
- Les deux tiers des moments restants sont parallèles à la direction [177] à 4.2K. La réorientation en température les amène selon [122] à l'ambiante. Cette rotation a lieu dans le plan bissecteur entre le plan $(1\bar{1}0)$ et le plan de la couche (110).

La figure 5.19 résume l'évolution thermique des coordonnées sphériques de la direction de facile aimantation, pour le film $\text{SmFe}_2(110)$ et le composé massif. Pour SmFe_2 massif comme pour la couche mince, nous n'avons représenté que les moments magnétiques situés dans le plan $(1\bar{1}0)$.

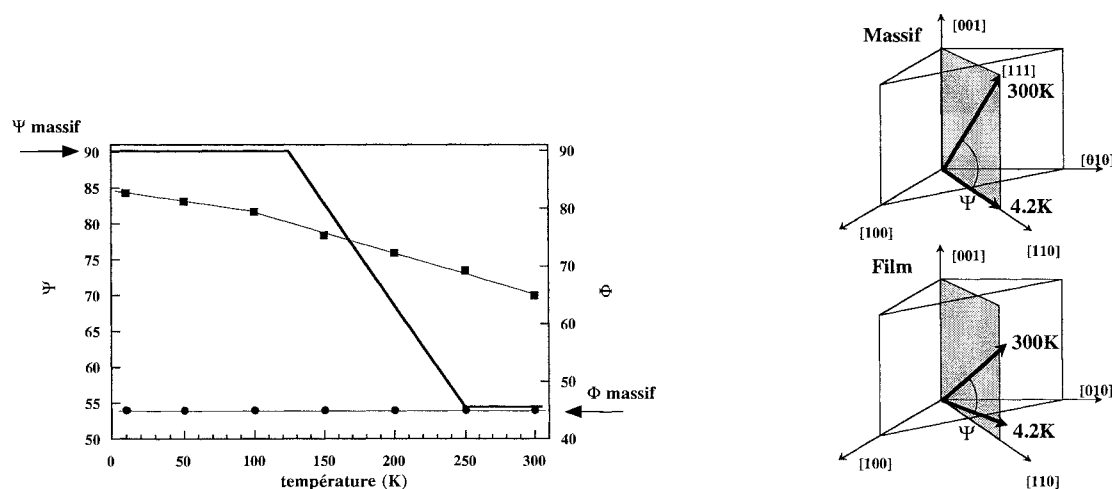


FIG. 5.19 – Evolution thermique des coordonnées sphériques Φ (ronds noirs) et Ψ (carrés noirs) de la direction de facile aimantation dans un film de $\text{SmFe}_2(110)$; le trait continu gras correspond au composé massif. Evolution schématique des moments magnétiques dans la structure cubique.

La réorientation de spin dans la couche $\text{SmFe}_2(110)$ est réduite puisque dans le massif, en passant de la direction $[110]$ à la direction $[111]$ entre 4.2K et 300K, les moments effectuent une rotation en Ψ de 35° , alors que dans la couche mince, la rotation en Ψ des moments n'atteint que 15° . Toutefois, dans le film $\text{SmFe}_2(110)$, la rotation est continue de 4.2K à 300K alors que dans le massif elle s'effectue de 130K à 250K. La situation est différente de celle observée dans les trois composés étudiés précédemment où la rotation s'effectue sur une plage de température plus réduite. De plus, le décalage entre la direction de facile aimantation dans le film par rapport au composé massif est beaucoup plus important à température ambiante (où il vaut 15°) qu'à basse température (où il vaut 6°).

En résumé, cette étude permet de mettre en évidence de la rotation de spin réduite dans le film $\text{SmFe}_2(110)$ en comparaison à celle qui existe dans le composé massif $[115]$.

Diffraction de neutrons

Nous avons tenté d'effectuer des mesures de diffraction de neutrons sur une couche de $\text{SmFe}_2(110)$. Ces expériences se sont révélées difficiles car le samarium porte un très faible moment magnétique et est très absorbant pour les neutrons. Nous n'avons pu mesurer que les réflexions (222) . Ces mesures sont de mauvaise qualité mais elles sont en accord avec les prévisions que nous avons faites: l'intensité relative de cette réflexion ne semble pas évoluer avec la température.

Mesures d'aimantation

Nous avons effectué des mesures macroscopiques d'aimantation en température par magnéto-mètre à SQUID.

Les cycles d'hystérésis collectés à 12K et à 300K pour une couche de 1000 Å de $\text{SmFe}_2(110)$ sont présentés figure 5.20. Les mesures macroscopiques pour des températures inférieurs à 12K sont perturbées par la transition vers l'état supraconducteur de la couche tampon de niobium. Dans un premier temps, le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon et ensuite aligné le long de trois directions cristallographiques principales du plan de la couche: $[001]$, $[1\bar{1}1]$ et $[1\bar{1}0]$.

A 12K, le cycle collecté avec le champ magnétique perpendiculaire au plan de la couche (le long de $[110]$) est caractéristique d'une direction facile. Il est de forme plutôt carrée avec un champ coercitif d'environ 20 kOe. Les cycles collectés dans le plan de la couche selon les trois directions principales ont des formes plus allongées. Il est difficile de qualifier l'une des directions dans le plan comme étant privilégiée par rapport à une autre. Ces résultats de mesures d'aimantation confirment les résultats de spectrométrie Mössbauer, à savoir que la direction de facile aimantation est très proche des directions de type $\langle 110 \rangle$ avec une majorité des moments magnétiques perpendiculaires au plan.

Les cycles collectés évoluent avec la température et à 300K, la différence entre la configuration perpendiculaire et parallèle n'est plus aussi nette. Pourtant, les directions cristallographiques contenues dans le plan de la couche restent toujours moins faciles que la direction $[110]$. En effet, l'aimantation à fort champ pour le cycle collecté le long de la normale à la couche reste supérieure aux valeurs obtenues lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement au film.

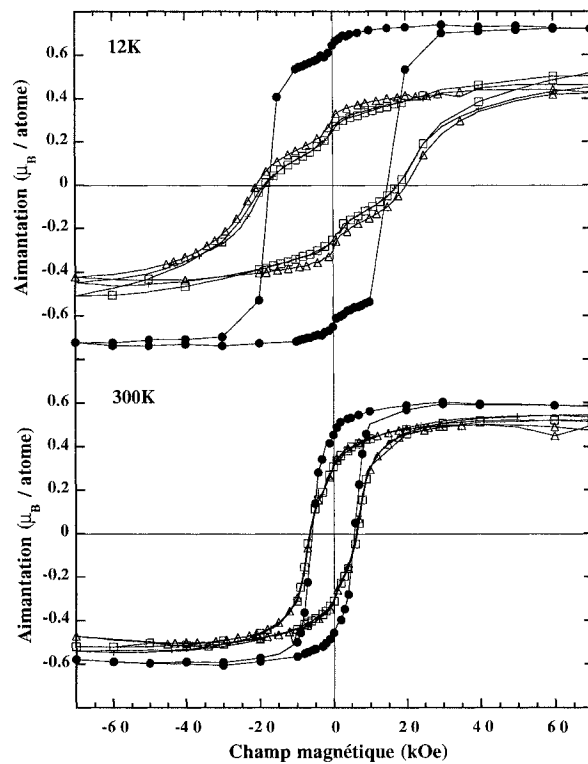


FIG. 5.20 – Cycles d’hystérésis collectés à 12K et à 300K sur un film de $\text{SmFe}_2(110)$. Les ronds noirs sont utilisés lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan de la couche. Les symboles triangles vides, croix et carrés vides correspondent respectivement aux directions $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}1]$ et $[001]$.

Un faible saut de l’aimantation apparaît pour des champs magnétiques très faibles. Nous pensons qu’aucune des deux explications avancées par Wang *et al.* et Hutch *et al.* ne permet de justifier ces sauts (paragraphe 4.2).

En effet, ces sauts sont dus à la formation d’une couche d’oxyde à la surface des couches. Une étude de ces sauts d’aimantation à faible champ est présentée en annexe D-7. Nous avons constaté que l’importance relative de ces sauts évolue dans le temps et est d’autant plus grande que la morphologie des systèmes est discontinue et l’épaisseur nominale faible. Il s’est avéré nécessaire de protéger les structures tridimensionnelles avec une épaisse couche de protection. La couche de $\text{SmFe}_2(110)$ étudiée ici conserve une rugosité de 100 Å et a été recouverte d’une couche de protection d’yttrium de 150 Å. La présence de ce saut de faible amplitude à faible champ laisse supposer que nous aurions dû recouvrir la couche encore davantage.

Des mesures de microscopie à force magnétique sont en cours sur ces systèmes mais la rugosité de la surface rend ces mesures difficiles, en raison la technique dont nous disposons (voir Annexe D).

5.3.3 Résumé des résultats expérimentaux

Pour les composés qui présentent à l’état massif une réorientation de spin, nous avons mis en évidence une **réorientation de spin dans les couches épitaxiées qui est réduite** en comparaison à celle qui se produit dans le massif.

Les résultats concernant les composés à réorientation de spin étudiés (Terfenol-D et SmFe_2) sont résumés dans le tableau 5.7.

composé		4.2K	300K
	massif	$\langle 001 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
Terfenol-D	Terfenol-D(110)	$[\bar{1}41]$	50% selon $[\bar{1}33]$ 50% selon $[\bar{3}31]$
	massif	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
SmFe ₂	SmFe ₂ (110)	33% selon [771] 66% selon [177]	33% selon [221] 66% selon [122]

TAB. 5.7 – Directions d'aimantation facile des composés épitaxiés Terfenol-D(110) et SmFe_2 (110). Comparaison avec les composés massifs

Pour la couche Terfenol-D(110), à 300K, l'aimantation est proche du plan de la couche. Pour la couche SmFe_2 (110), l'aimantation est plutôt perpendiculaire au plan de l'échantillon. Ces deux systèmes sont caractérisés par des constantes magnétoélastiques de signes différents. Les valeurs de ces constantes permettent d'interpréter les résultats expérimentaux (paragraphe 5.4).

5.4 Interprétation des résultats et discussion

Dans cette quatrième partie, nous interprétons les modifications de la direction de facile aimantation mesurées expérimentalement dans les films minces à partir d'un modèle phénoménologique.

5.4.1 Bilan énergétique

Energie magnétoélastique et déformations

Tous les systèmes que nous avons étudiés sont soumis à des déformations, comme nous l'avons vu au chapitre 3. Dans les systèmes TRFe_2 , l'énergie magnétoélastique s'écrit:

$$E_{m.e.} = b_0(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + b_1(\alpha_x^2 \varepsilon_{xx} + \alpha_y^2 \varepsilon_{yy} + \alpha_z^2 \varepsilon_{zz}) + b_2(\alpha_x \alpha_y \varepsilon_{xy} + \alpha_x \alpha_z \varepsilon_{xz} + \alpha_y \alpha_z \varepsilon_{yz})$$

avec b_i les coefficients magnétoélastiques, ε_{ij} les composantes du tenseur des déformations dans un système d'axes cartésiens et $\alpha_{x,y,z}$ les cosinus directeurs de la direction d'aimantation.

Les résultats du chapitre 3 montrent que le seul terme du tenseur des déformations à prendre en compte dans les couches TRFe_2 (110) est le terme de cisaillement ε_{xy} . Il est négatif et vaut -0.6% à 300K pour l'ensemble des couches épitaxiées, quelles que soient la terre rare et l'épaisseur du système considéré. L'énergie magnétoélastique se simplifie alors et s'écrit donc:

$$E_{m.e.} = b_2 \alpha_x \alpha_y \varepsilon_{xy}$$

Ce terme favorise l'existence d'une direction d'aimantation de type $\langle 110 \rangle$ et ce sont les signes respectifs du cisaillement et de la constante magnétoélastique b_2 qui déterminent la direction de facile aimantation, comme cela est indiqué dans le tableau 5.8.

La direction $[110]$ est la direction de croissance des couches, donc normale à celles-ci, alors que la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ est contenue dans le plan des films.

		ε_{xy}	
		>0	<0
b_2 (erg / cm ³) >0	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[110]$	
b_2 (erg / cm ³) <0	$[110]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	

TAB. 5.8 – Direction de facile aimantation en fonction du signe des constantes magnétoélastiques b_2 et du signe du cisaillement des composés TRFe₂

Energie magnétocristalline

Nous avons présenté au chapitre précédent l'énergie magnétocristalline, dans une approche phénoménologique. Son expression est:

$$E_{a.m.} = K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2) + K_2(\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2) + K_3(\alpha_x^4\alpha_y^4 + \alpha_x^4\alpha_z^4 + \alpha_y^4\alpha_z^4)$$

où $K_{1,2,3}$ sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline. A température ambiante, les termes de degré les plus faibles sont prédominants.

Ainsi, lorsque le terme en K_1 est le seul terme pris en compte, il conduit à une direction de facile aimantation de type $\langle 100 \rangle$ lorsque K_1 est positif et à une direction $\langle 111 \rangle$ lorsque K_1 est négatif. Lorsque tous les termes doivent *a priori* être considérés, il est nécessaire de se reporter au diagramme établi par Atzmony *et al.* et présenté figure 4.4, qui permet de prédire la direction de facile aimantation en fonction des valeurs relatives et des signes des différentes constantes d'anisotropie magnétocristalline.

Anisotropie de forme

Dans un matériau massif, les énergies d'anisotropie magnétocristalline et magnétoélastique sont les seuls termes d'anisotropie d'origine microscopique. Dans les couches minces ou les systèmes de dimensionnalité réduite, ces énergies doivent être corrigées d'un terme supplémentaire.

Il s'agit de l'énergie dipolaire associée au champ démagnétisant, également appelée anisotropie de forme. Elle s'écrit:

$$E_D = -\frac{1}{2}\vec{M}\cdot\vec{H}_D$$

où \vec{M} est l'aimantation et \vec{H}_D le champ démagnétisant créé par l'aimantation elle-même.

Ce champ s'interprète facilement en terme de masses magnétiques. En effet, dans un matériau aimanté de manière homogène, l'aimantation crée des masses magnétiques σ_M sur les surfaces, de telle sorte que $\sigma_M = \vec{M}\cdot\vec{N}$ avec \vec{N} la normale à la surface.

Dans le cas particulier où le matériau est plan, les masses créent un champ démagnétisant perpendiculaire au plan du film qui vaut $4\pi\sigma_M$.

Lorsque la direction de croissance est la direction $[110]$, en utilisant les cosinus directeurs de la direction d'aimantation \vec{M} , l'énergie de champ démagnétisant s'écrit:

$$E_D = \pi M^2(\alpha_x + \alpha_y)^2$$

Ce terme est minimum lorsque la somme des cosinus directeurs $\alpha_x + \alpha_y$ tend vers zéro. Si ce terme est effectivement nul, la direction d'aimantation \vec{M} est contenue dans le plan (110) de la couche. En revanche, la situation dans laquelle \vec{M} est perpendiculaire au plan des couches est particulièrement défavorable puisque dans ce cas, l'énergie dipolaire associée au champ démagnétisant est maximale.

En résumé, dans le cas d'un film mince, ce terme d'anisotropie de forme a tendance à amener les moments magnétiques dans le plan de la couche. Nous allons considérer pour les simulations que les échantillons étudiés sont des films minces. En effet, nous avons vu au paragraphe 5.2.2 que l'épaisseur et la morphologie des couches n'a pas d'influence sur la direction de facile aimantation.

Energie totale

L'énergie totale des couches minces TRFe₂(110) est la somme des différents termes que nous venons de présenter.

Nous avons fait un certain nombre d'hypothèses simplificatrices mais nous admettons que ces termes sont les seuls qui ont une véritable incidence sur la direction de facile aimantation.

L'énergie totale s'écrit donc:

$$E_{totale} = K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2) + K_2(\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2) + K_3(\alpha_x^4\alpha_y^4 + \alpha_x^4\alpha_z^4 + \alpha_y^4\alpha_z^4) \\ + b_2 \alpha_x\alpha_y \varepsilon_{xy} + \pi M^2(\alpha_x + \alpha_y)^2$$

Nous avons tracé de façon numérique, à l'aide du logiciel MAPLE, l'énergie totale E_{totale} en fonction des coordonnées sphériques de la direction d'aimantation (de façon similaire pour déterminer un jeu de constantes pour SmFe₂ massif, nous avons tracé l'énergie magnétocristalline au chapitre 4).

Nous avons ainsi déterminé les couples de coordonnées sphériques (Φ , Ψ) donnant lieu à un minimum d'énergie, pour un ensemble de valeurs du cisaillement ε_{xy} et à différentes températures, de 4.2K à 300K.

Les différentes constantes intervenant dans la simulation numérique ont été données dans le chapitre précédent: les constantes d'anisotropie magnétocristalline sont dans le tableau 4.5 et les constantes magnétoélastiques figurent dans le tableau 4.6. L'aimantation des composés qui intervient dans l'expression de l'énergie totale doit être exprimée en erg / cm³. Les valeurs de l'aimantation figurent dans le tableau 4.1 en magnéton de Bohr et sont converties à partir de la densité des composés.

Ces simulations nous ont permis de construire des diagrammes de réorientation de spin, pour les 4 composés TRFe₂ étudiés expérimentalement dans ce chapitre.

5.4.2 Diagrammes théoriques de réorientation de spin: température et déformations

DyFe₂ et ErFe₂

La figure 5.21 regroupe l'ensemble des directions de facile aimantation qui minimise l'énergie totale pour le film DyFe₂(110).

Quelle que soit la température, lorsque le cisaillement est nul ou faible, qu'il soit positif ou négatif, la direction de facile aimantation est de type $\langle 001 \rangle$, comme dans le composé massif.

Lorsque le cisaillement augmente en valeur absolue et particulièrement pour des températures supérieures à 100K, le terme magnétoélastique devient du même ordre de grandeur que l'anisotropie

magnétocristalline. Les directions de facile aimantation sont alors différentes de celles qui existent dans le composé massif et sont de type $\langle uv0 \rangle$. Elles correspondent donc à $\Psi = 90^\circ$ et sont situées dans les plans de type $\{001\}$. Le plan (001) est représenté figure 5.21. Nous avons choisi de regarder de façon détaillée l'évolution de la direction de facile aimantation dans ce plan, en fonction de l'angle θ entre \vec{M} et $[010]$.

Ainsi, si la direction de facile aimantation est colinéaire à la direction $[010]$, elle est située le long de la bissectrice entre le plan de la couche (représenté par la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ ici) et le plan normal à la couche (représenté par la direction $[110]$). Lorsque la direction de facile aimantation est de type $\langle uv0 \rangle$, son orientation relative par rapport à ces deux plans dépend du signe du cisaillement.

Pour une valeur négative du cisaillement, la direction de facile aimantation $[\bar{u}v0]$ effectue une rotation qui la rapproche d'autant plus du plan (110) (l'angle θ augmente) que la valeur absolue du cisaillement est grande. La situation est pratiquement symétrique lorsque le cisaillement a un signe positif. La direction de facile aimantation tend alors à s'approcher du plan normal aux couches.

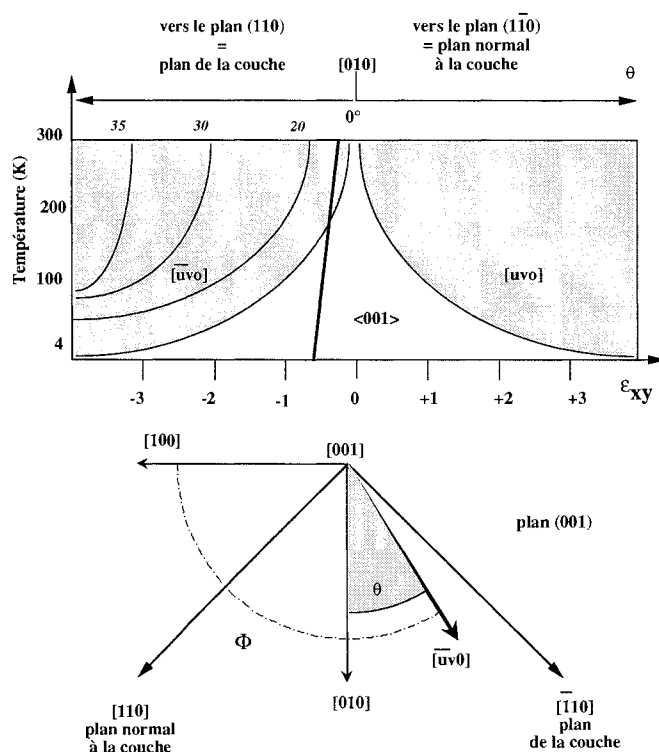


FIG. 5.21 – Directions de facile aimantation dans les composés $DyFe_2$ en fonction de la température et du cisaillement. Le trait gras correspond au cisaillement déterminé expérimentalement dans les films de $DyFe_2(110)$.

Le type des directions cristallographiques est représenté schématiquement dans le plan correspondant à $\Psi = 90^\circ$. Les angles des vecteurs sont indiqués.

Nous avons représenté le cisaillement expérimental déterminé au chapitre 3 dans nos couches $DyFe_2(110)$ par un trait gras sur la figure 5.21.

En suivant cette ligne de cisaillement et d'après les résultats de spectrométrie Mössbauer, nous nous attendons à obtenir une direction de facile aimantation $\langle 001 \rangle$ de 4.2K à 100K puis des directions $\langle 118 \rangle$, $\langle 117 \rangle$ et finalement $\langle 135 \rangle$ lorsque la température augmente. A basse température, aucune

modification de la direction de facile aimantation n'est donc attendue dans la couche épitaxiée et c'est exactement ce que nous avons observé expérimentalement. Lorsque la température augmente, la simulation prévoit que la direction de facile aimantation tourne d'un angle d'environ 15° vers la direction $[1\bar{1}0]$, en restant dans le plan (001) . Cette prédiction est assez proche du résultat observé expérimentalement. En effet, nous avons observé une rotation de la direction de facile aimantation de 30° en direction de $[1\bar{1}0]$, accompagnée d'une rotation de 10° en Ψ , ce qui signifie que \vec{M} a quitté le plan (001) .

Il subsiste de toute évidence des désaccords du point de vue quantitatif mais cette approche permet de reproduire le comportement thermique de la direction de facile aimantation dans les films de $\text{DyFe}_2(110)$.

Nous avons, de façon similaire, effectué des simulations des nappes d'énergie pour le composé $\text{ErFe}_2(110)$.

La figure 5.22 représente le diagramme de réorientation de spin, pour des cisaillements variant de -2 à $+2\%$.

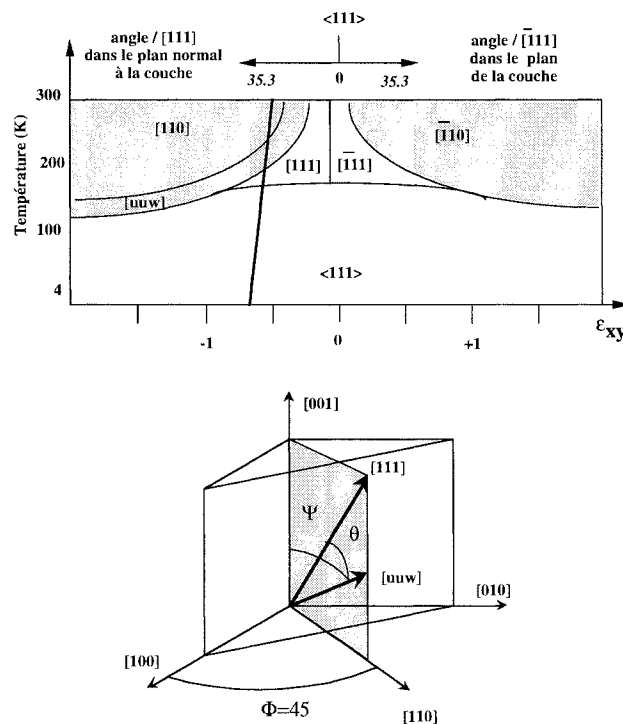


FIG. 5.22 – Directions de facile aimantation dans les composés ErFe_2 , en fonction de la température et du cisaillement. Le trait gras correspond au cisaillement déterminé expérimentalement dans les films d' $\text{ErFe}_2(110)$.

Le type des directions cristallographiques est représenté schématiquement dans le plan correspondant à $\Phi = 45^\circ$. Les angles des vecteurs sont indiqués.

A basse température et pour des déformations atteignant des valeurs de $\pm 3\%$ qui ne figurent pas sur le graphique, nous n'avons constaté aucune modification de la direction de facile aimantation

par rapport au composé massif. La direction de facile aimantation est toujours de type $\langle 111 \rangle$. Quand la température augmente, des modifications de la direction de facile aimantation apparaissent même pour les faibles cisaillements. Le terme magnétoélastique devient du même ordre de grandeur que l'anisotropie magnétocristalline. Pour des faibles valeurs de cisaillement en valeur absolue, les directions sont toujours de type $\langle 111 \rangle$. Les directions $[\bar{1}11]$ contenues dans le plan des couches sont favorisées lorsque ε_{xy} est positif. Pour les valeurs négatives de ε_{xy} , les directions contenues dans le plan normal $[111]$ sont plus favorables.

Un cisaillement plus important et négatif conduit ensuite l'aimantation selon des directions de type $\langle uuw \rangle$, contenues dans le plan $(1\bar{1}0)$ normal aux couches. Nous avons ainsi choisi de situer ces directions $[uuw]$ en fonction de l'angle θ qu'elles font avec la direction $[111]$. S'il atteint 35.3° , la direction de facile aimantation est parallèle à $[110]$ et donc parfaitement perpendiculaire aux couches. Lorsque le cisaillement augmente en valeur absolue, cet angle augmente très rapidement et par simple rotation dans le plan $(1\bar{1}0)$, la direction de l'aimantation passe d'une direction complexe $[uuw]$ à $[110]$. A température ambiante et pour un cisaillement de -0.6% la direction de facile aimantation prédite par les simulations est $[110]$, ce qui du point de vue de l'anisotropie de forme est complètement défavorable.

Lorsque le cisaillement est positif, il amène la direction de facile aimantation dans le plan des couches. Le terme magnétoélastique est prédominant et est renforcé par une contribution supplémentaire favorable liée à l'anisotropie de forme; la direction de facile aimantation devient $[\bar{1}10]$.

La variation thermique du cisaillement déterminé expérimentalement au chapitre 3 est représentée par un trait gras sur la figure 5.22. En suivant ce cisaillement expérimental, les simulations prévoient donc que la direction facile soit de type $\langle 111 \rangle$ à basse température et évolue vers la direction $[110]$ à température ambiante. Autour de 200K, les moments magnétiques devraient s'aligner avec des directions intermédiaires $[uuw]$.

Expérimentalement, dans les couches $\text{ErFe}_2(110)$, les moments magnétiques sont situés dans le plan normal au plan de l'échantillon. A basse température, la direction de facile aimantation dans le film est située entre les directions $[111]$ et $[221]$. Elle forme un angle θ de 12° avec $[111]$ alors que le modèle prévoit que cet angle soit nul pour un cisaillement de -0.7% tel que celui obtenu dans la couche à basse température.

A température ambiante, l'aimantation est parallèle à la direction $[331]$ qui forme un angle de 23° avec la normale. La simulation prévoit une direction facile parallèle à $[110]$.

Nous pouvons à nouveau constater que malgré les désaccords quantitatifs qui subsistent quant à la détermination exacte de la direction de facile aimantation, la simulation permet de reproduire les tendances expérimentales obtenues sur des couches $\text{ErFe}_2(110)$, à savoir, la direction de facile aimantation est contenue dans le plan perpendiculaire à la couche. Ce résultat est surprenant *a priori* puisqu'il va à l'encontre de l'anisotropie de forme et aucune justification simple ne semblait pouvoir aboutir à ce résultat. Il s'explique par l'augmentation du terme magnétoélastique liée aux signes négatifs de la constante b_2 et du cisaillement.

Terfenol-D et SmFe_2

Les simulations numériques nous ont permis de visualiser les minima d'énergie du composé **Terfenol-D(110)**, pour diverses températures et des valeurs de cisaillement comprises entre -3% et $+3\%$. La situation s'est révélée assez complexe. En effet, les constantes d'anisotropie magnétocristalline du Terfenol-D évoluent de façon importante avec la température. Ainsi, la constante K_1 est positive à basse température et négative à température ambiante (voir tableau 4.5). Dans les deux cas elle est faible en comparaison des valeurs de K_1 dans les autres composés. Par contre,

la constante magnétoélastique a le même ordre de grandeur que dans les composés binaires. Ces simples considérations laissent présager que l'énergie totale sera très sensible à l'introduction d'un cisaillement, si faible soit-il puisque le terme magnétoélastique peut rapidement devenir prédominant.

La figure 5.23 présente le diagramme de réorientation de spin pour le composé Terfenol-D; les différents plans et directions cités sont situés dans le cube habituel.

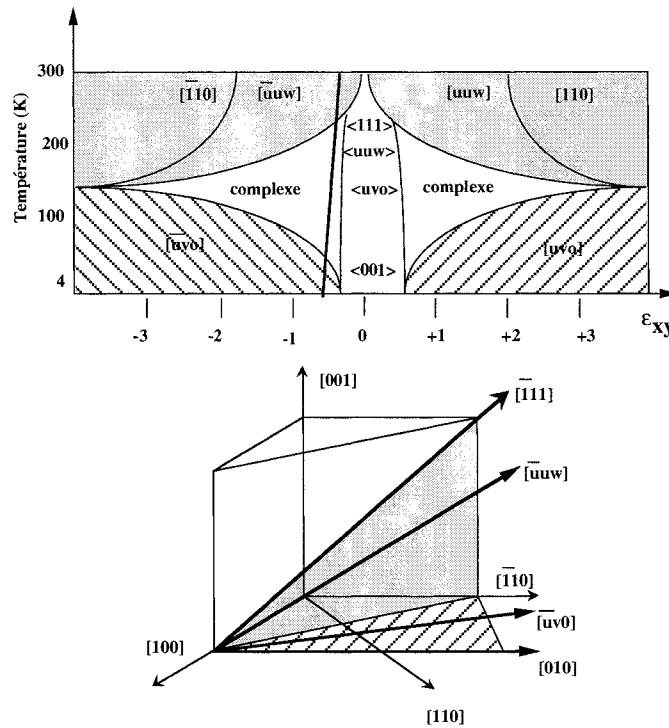


FIG. 5.23 – Directions de facile aimantation dans les composés Terfenol-D, en fonction de la température et du cisaillement. Le trait gras correspond au cisaillement déterminé expérimentalement dans les films de Terfenol-D(110).

Le type des directions cristallographiques est représenté schématiquement dans le cube habituel. Les angles des vecteurs et les différents plans sont indiqués.

Lorsque le cisaillement est nul, la succession des directions de facile aimantation de type $\langle 100 \rangle$, $\langle uv0 \rangle$, $\langle uuw \rangle$ puis $\langle 111 \rangle$ lorsque la température passe de 4.2K à 300K correspond à la situation du Terfenol-D massif, déterminée expérimentalement par Atzmony *et al.*.

A basse température, pour des valeurs de cisaillement faibles, la direction de facile aimantation est modifiée: les directions $\langle uv0 \rangle$ sont favorables. Elles sont situées dans le plan (001) et comprises entre $[010]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ lorsque le cisaillement est négatif; ce qui signifie que l'aimantation se rapproche alors du plan de la couche. Lorsque le cisaillement est positif, la géométrie est symétrique par rapport à $[010]$; les moments magnétiques parallèles aux directions $[uv0]$ se rapprochent de la direction $[110]$, normale au plan de la couche, quand la température augmente.

Lorsque la température augmente, les directions $[\bar{1}\bar{1}0]$ et $[110]$ deviennent faciles pour des fortes valeurs de cisaillement (3%), respectivement négatives et positives. Pour des valeurs de cisaillement de l'ordre du pourcent, la direction de facile aimantation est complexe pour les températures intermé-

diaires.

A température ambiante, pour des valeurs de cisaillement négatives et croissantes (en valeur absolue), la direction de facile aimantation tourne dans le plan (110) et passe par les directions $[\bar{u}uw]$ pour devenir colinéaire à $[\bar{1}10]$. A nouveau, la situation est symétrique lorsque le cisaillement a un signe opposé.

Le trait gras représente le cisaillement déterminé expérimentalement au chapitre 3 dans les films Terfenol-D(110).

En suivant l'évolution de ce cisaillement, la direction facile prévue par les simulations est successivement une direction $[\bar{u}v0]$, puis une direction complexe et enfin une direction $[\bar{u}uw]$ à température ambiante.

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que lorsque la température passe de 4.2K à 300K, la direction de facile aimantation effectue une rotation de 30° dans le composé épitaxié.

A basse température, les résultats expérimentaux montrent que la direction de facile aimantation est parallèle à $[\bar{1}41]$; les simulations prédisent que la direction de facile aimantation est parallèle à $[\bar{1}40]$, soit un décalage de 23° dans le plan vertical par rapport au résultat prévu.

Dans la couche mince, la moitié des moments magnétiques poursuivent leur rotation dans ce plan en direction de $[\bar{3}13]$; ils sont toujours décalés de 23° par rapport au plan de la couche. L'autre moitié des moments sont parallèles à $[\bar{3}31]$. Le passage par des directions de type $[\bar{u}uw]$ est en accord avec les résultats annoncés par les calculs.

Ce diagramme de réorientation de spin permet ici aussi de justifier qualitativement les résultats obtenus sur les films de Terfenol-D(110).

Les simulations effectuées pour **SmFe₂(110)** ont permis de construire le diagramme de réorientation de spin présenté figure 5.24.

Lorsque le cisaillement est nul, les directions de facile aimantation sont successivement $\langle 110 \rangle$ puis $\langle uuw \rangle$ vers $\langle 111 \rangle$, en accord avec ce qui a été déterminé expérimentalement dans le composé SmFe₂ massif par Atzmony *et al.* et Van Diepen *et al.* (chapitre 4 [103, 105, 106]).

A basse température, un faible cisaillement amène les moments magnétiques selon la direction [110] normale au plan: le terme magnétoélastique favorise dès 4.2K la direction [110] parmi les directions de type $\langle 110 \rangle$.

Pour des températures supérieures, le terme magnétoélastique augmente comparativement au terme d'énergie magnétocristalline.

Pour des cisaillement négatifs, les directions $[uuw]$ sont favorisées et sont d'autant plus proches de la normale que le cisaillement est important. Lorsque le cisaillement est positif, les directions faciles sont les directions $[\bar{u}uw]$ et tendent vers $[1\bar{1}0]$ quand ε_{xy} augmente.

De manière similaire à ce que nous avons constaté pour ErFe₂, le terme magnétoélastique va à l'encontre du terme lié à l'anisotropie de forme pour des valeurs de cisaillement négatif. Lorsque le cisaillement est positif, les deux termes tendent à amener l'aimantation dans le plan de la couche et les zones que l'on pourrait qualifier de "zones de transition" de type $\langle uuw \rangle$ sont réduites: un cisaillement positif de 0.35% suffit pour amener les moments magnétiques selon $[\bar{1}10]$ dans le plan.

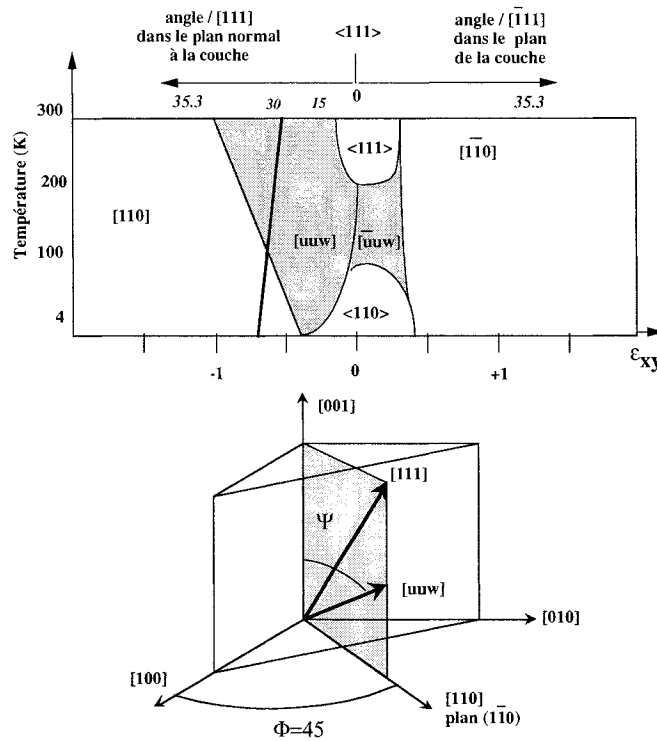


FIG. 5.24 – Directions de facile aimantation dans les composés SmFe_2 , en fonction de la température et du cisaillement. Le trait gras correspond au cisaillement déterminé expérimentalement à 300K puis extrapolé dans les films de $\text{SmFe}_2(110)$. Le type des directions cristallographiques est représenté schématiquement dans le plan correspondant à $\Phi=45^\circ$. Les angles des vecteurs sont indiqués.

Nous avons extrapolé l'évolution thermique du cisaillement dans la couche $\text{SmFe}_2(110)$ à partir de la valeur mesurée à 300K. Ce cisaillement est représenté par un trait gras sur la figure. A basse température, la direction facile prévue par le calcul est $[110]$. A température ambiante, les simulations prévoient que les moments magnétiques sont parallèles à des directions $[uuw]$.

Nous avons montré que dans une couche de $\text{SmFe}_2(110)$, l'aimantation est parallèle à une direction $[771]$ très proche de $[110]$ à basse température et qu'elle tourne en passant par des directions $[uuw]$ dans le plan normal à la couche, sans atteindre $[111]$ à 300K.

A basse température, le modèle prévoit que l'introduction du terme magnétoélastique renforce la tendance de l'aimantation à s'aligner selon $[110]$. L'ajustement montre que l'aimantation s'est légèrement éloignée (6°) de cette direction. Ce désaccord peut s'expliquer si on considère que le composé SmFe_2 présente une forte magnétostriction positive et une réorientation de spin attribuée à une distorsion par rapport à une symétrie cubique. Ainsi, l'évolution des paramètres cristallins doit présenter des caractères spécifiques et l'extrapolation du cisaillement que nous avons représentée est probablement abusive. Nous pouvons remarquer qu'un cisaillement inférieur de 0.4 % à celui reporté sur la figure 5.24 permettrait de reproduire le résultat expérimental.

A température ambiante, le décalage prévu par le calcul est d'environ 25° alors que le décalage observé expérimentalement est de 20° .

En résumé, l'évolution de la direction de facile aimantation dans $\text{SmFe}_2(110)$ est qualitativement bien reproduite par le calcul.

5.5 Conclusion

La technique de spectrométrie Mössbauer s'est avérée être une technique extrêmement puissante pour déterminer les directions de facile aimantation dans les couches de $\text{TRFe}_2(110)$.

Nous avons étudié cinq systèmes: $\text{YFe}_2(110)$, $\text{DyFe}_2(110)$ et $\text{ErFe}_2(110)$ puis Terfenol-D(110) et $\text{SmFe}_2(110)$. Les résultats expérimentaux peuvent se résumer ainsi:

- Dans la couche $\text{YFe}_2(110)$, il n'y a pas de réorientation de spin avec la température.
- Les couches $\text{DyFe}_2(110)$ et $\text{ErFe}_2(110)$ présentent des réorientations de spin avec la température alors que dans les composés massifs, ces directions n'évoluent pas avec la température.
- Les couches Terfenol-D(110) et $\text{SmFe}_2(110)$ présentent une réorientation des moments magnétiques avec la température. Cette réorientation a une amplitude limitée en comparaison de celle qui existe dans les composés massifs.

L'évolution thermique des intensités de neutrons diffractées confirment le type des directions de facile aimantation et la répartition préférentielle des moments magnétiques selon certaines des directions équivalentes.

Ces résultats s'interprètent simplement en considérant que l'anisotropie est comme dans les composés TRFe_2 massifs, principalement due aux ions de terre rare et que les déformations ajoutent un terme d'énergie magnétoélastique à l'énergie totale.

En accord avec ce qui a été montré par V. Oderno, les **modifications de direction de facile aimantation induites par les déformations** dans les couches $\text{DyFe}_2(110)$ et $\text{ErFe}_2(110)$ sont bien reproduites par une minimisation de l'énergie totale associée à chaque système. Cette simulation permet de mettre en évidence le rôle prédominant de l'énergie magnétoélastique à température ambiante: l'énergie d'anisotropie magnétocristalline diminue fortement lorsque la température augmente, et ce, en raison de la variation thermique des constantes d'anisotropie; le terme magnétoélastique devient alors prépondérant et tire la direction d'aimantation vers une direction de type $\langle 110 \rangle$. Les composés ErFe_2 et DyFe_2 sont caractérisés par des constantes magnétoélastiques de signes différents: b_2 est négatif pour DyFe_2 et positif pour ErFe_2 . Le signe de b_2 , pour un cisaillement négatif tel que celui qui est déterminé expérimentalement dans nos composés épitaxiés, favorise la direction $[1\bar{1}0]$ dans le plan des couches lorsqu'il est négatif (DyFe_2) et la direction $[110]$ normale aux couches lorsqu'il est positif (ErFe_2).

Les **rotations de spin limitées**, dans les couches Terfenol-D(110) et $\text{SmFe}_2(110)$, sont également reproduites par les calculs de l'énergie totale associée à chaque système.

Dans ces systèmes massifs, les diagrammes de réorientation de spin sont déjà complexes et l'énergie magnétocristalline évolue très nettement avec la température. Dans SmFe_2 et Terfenol-D, l'introduction du terme en K_3 est nécessaire afin de rendre compte des résultats expérimentaux et présente des variations thermiques importantes. De plus, dans Terfenol-D, l'énergie d'anisotropie d'ordre 1 est particulièrement faible et il est juste de supposer que l'énergie magnétoélastique va avoir un rôle important sur l'équilibre énergétique du système.

Nous avons constaté que, pour les deux composés, lorsque le terme magnétoélastique devient prépondérant, il conduit la direction d'aimantation vers une direction de type $\langle 110 \rangle$.

Terfenol-D et SmFe_2 sont caractérisés par des constantes magnétoélastiques de signes différents: b_2 est négatif pour Terfenol-D et positif pour SmFe_2 .

La direction $[1\bar{1}0]$ dans le plan des couches est favorisée à 300K pour une couche de Terfenol-D soumise à un fort cisaillement négatif. Le cisaillement de -0.6% auquel nos films sont soumis amène

les moments magnétiques le long de $[\bar{3}31]$, en accord avec les simulations.

La direction $[110]$ normale aux couches n'est pas atteinte pour $\varepsilon_{xy} = -0.6\%$ dans les films de $\text{SmFe}_2(110)$ mais, en accord avec les calculs, la direction de facile aimantation $[221]$ est contenue dans le plan normal aux films.

Les **diagrammes théoriques de spin** nous permettent de prévoir l'évolution thermique des directions de facile aimantation dans les composés TRFe_2 en fonction du cisaillement. Nous envisageons de changer le substrat et de modifier les déformations induites dans les couches pour obtenir des valeurs de cisaillements *ad hoc* dans les films TRFe_2 . A titre d'exemple, un cisaillement positif très faible doit amener l'aimantation dans le plan des couches pour le composé SmFe_2 .

Chapitre 6

Renversement d'aimantation dans les nanostructures de DyFe₂(110)

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons montré qu'en jouant sur les conditions d'élaboration nous sommes capables d'obtenir des nanostructures de DyFe₂(110) de morphologies très variables, en passant d'un ensemble d'îlots isolés à un film continu.

De plus, nous avons montré que, **indépendamment de leur morphologie**, l'ensemble des échantillons présente une même déformation qui induit des modifications de directions de facile aimantation par rapport à celles des composés massifs non déformés.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au comportement sous champ magnétique des nanosystèmes de DyFe₂(110) de morphologies différentes. Quelques éléments d'interprétation du renversement de l'aimantation dans des particules de taille micrométrique sont présentés au paragraphe 6.1. Nous présentons ensuite les résultats de mesures d'aimantation sur des nanostructures de DyFe₂(110) obtenues par magnétométrie SQUID et mesures magnéto-optiques (6.2). Nous montrons en particulier l'influence de la morphologie sur les cycles d'hystérésis. Quelques éléments d'interprétation de la corrélation entre le comportement magnétique et la morphologie des nanosystèmes sont présentés au paragraphe 6.3. Les techniques expérimentales sont détaillées dans les annexes D-7 et D-6 .

6.1 Renversement d'aimantation dans des structures micrométriques

6.1.1 Renversement de l'aimantation d'une particule monodomaine

Dans un grand nombre de systèmes réels, l'aimantation ne présente pas une configuration monodomaine et des états non uniformes apparaissent [116, 117, 118]. Pour les rotations non uniformes, processus pendant lesquels les spin ne restent pas parallèles entre eux, différents modèles ont été développés [119, 120] et sont traités grâce à des simulations numériques élaborées.

Le modèle de Stoner-Wohlfarth constitue le modèle le plus simple décrivant le comportement de l'aimantation d'une particule monodomaine sous un champ magnétique \vec{H} [121]. Il a été développé dans les années 50 et décrit la rotation uniforme de l'aimantation. Il repose sur le calcul des énergies d'anisotropie et Zeeman. Dans ce modèle, le matériau est supposé idéal et tous les moments magnétiques sont parallèles entre eux. Si le système possède une anisotropie uniaxiale où l'axe d'aimantation facile est Oz , l'énergie par unité de volume s'écrit:

$$E_V(\varphi, \theta) = K_1^{eff} \sin^2 \theta - M_S H \cos(\theta - \varphi) \quad (6.1)$$

K_1^{eff} , la constante d'anisotropie effective, prend en compte l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie de forme, de surface, magnétoélastique, ... M_S est l'aimantation à saturation.

Les angles θ et φ définissent l'orientation du champ magnétique appliqué \vec{H} et de l'aimantation \vec{M} par rapport à l'axe facile Oz du système (figure 6.1).

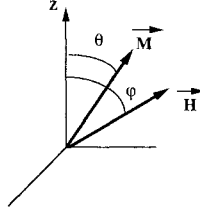


FIG. 6.1 – Orientations relatives de l'aimantation \vec{M} et du champ magnétique \vec{H} par rapport à l'axe facile Oz

Pour chaque orientation du champ magnétique (φ fixé), il faut déterminer les minima de l'énergie totale par unité de volume par rapport à θ [117] et chercher les minima qui correspondent aux situations d'équilibre. Examinons deux cas particuliers.

a) Le champ magnétique est parallèle à la direction de facile aimantation, soit $\varphi = 0$

$$E_V(0, \theta) = K_1^{eff} \sin^2 \theta - M_S H \cos \theta$$

Les minima stables sont obtenus lorsque, d'une part, la dérivée de $E_V(0, \theta)$ par rapport à θ est nulle, et, d'autre part, la dérivée seconde est positive. Ils sont donc obtenus pour des aimantations parallèles ou antiparallèles à la direction facile. Les cycles d'hystérésis présentent une forme très carrée. Le champ coercitif H_c est égal au champ à saturation H_S . Le retournement de l'aimantation dans la particule se produit pour: $H_c = H_S = \frac{K_1^{eff}}{M_S}$ (figure 6.2a).

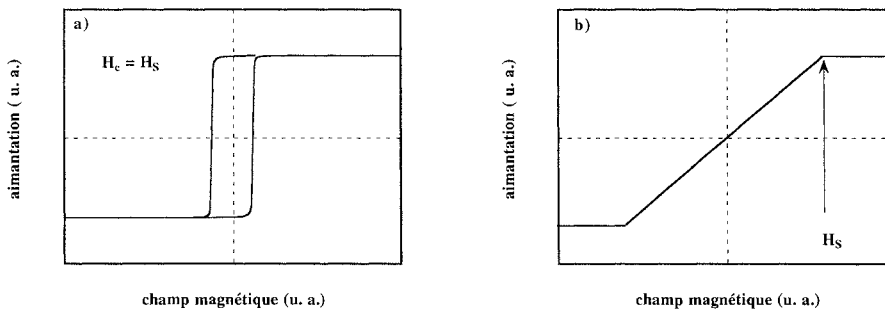


FIG. 6.2 – Cycle d'hystérésis dans le cadre du modèle de Stoner-Wolffarth lorsque le champ magnétique est appliqué le long de la direction de facile aimantation (a) et perpendiculairement à cette direction (b).

b) Le champ magnétique est perpendiculaire à la direction de facile aimantation, soit $\varphi = 90^\circ$; l'énergie devient:

$$E_V(90, \theta) = K_1^{eff} \sin^2 \theta - M_S H \sin \theta$$

L'allure du cycle d'hystérésis est très différente puisque l'aimantation varie linéairement entre $-H_S$ et $+H_S$ avant d'atteindre la saturation (figure 6.2b) et $H_S = \frac{K_1^{eff}}{M_S}$.

Au-delà de ces deux cas particuliers, considérons de façon plus générale l'évolution de l'énergie en fonction du champ magnétique appliqué. L'expression 6.1 présente, lorsque le champ magnétique appliqué est nul, deux minima symétriques et associés à une configuration stable: $\theta = 0$ ou π . La barrière d'énergie ΔE entre ces deux minima est définie comme la différence entre l'énergie pour $\theta = 0$ et $\theta = \pi/2$ et vaut K_1^{eff} par unité de volume.

L'application d'un champ magnétique \vec{H} selon une direction donnée par φ brise cette symétrie et la barrière d'énergie ΔE , pour un angle θ entre la direction de facile aimantation et la direction d'aimantation s'écrit:

$$\Delta E = E(\varphi, \theta) - E(\varphi, 0) = K_1^{eff} \sin^2 \theta - M_S H [\cos \varphi (\cos \theta - 1) + \sin \theta \sin \varphi]$$

La nouvelle position du maximum n'est plus $\pi/2$ et, plus le champ appliqué est grand, plus la différence entre le maximum local et le minimum local est petite; le retournement se produit lorsque cette différence devient nulle (voir figure 6.3). Il est obtenu pour les valeurs H_0 du champ magnétique et θ_0 de la direction d'aimantation qui annulent la dérivée première de $E(\theta, \varphi)$ dans 6.1.

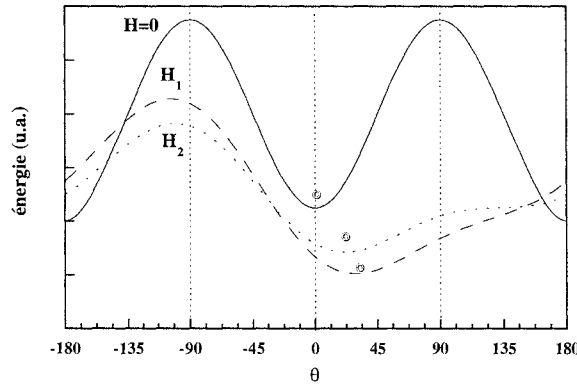


FIG. 6.3 – Energie totale d'un système magnétique, pour différents champs appliqués H_1 et H_2 , avec $\varphi = 60^\circ$ et $H_1 < H_2$

Dans le cas particulier où le champ magnétique est appliqué selon la direction de facile aimantation ($\varphi=0$), l'expression de la barrière d'énergie se simplifie et s'écrit sous la forme:

$$\Delta E = E_V(0, \theta_0) - E_V(0, 0) = K_1^{eff} \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^2 \quad (6.2)$$

6.1.2 Ensemble de petites particules identiques

Nous avons jusqu'à présent considéré le mode de **rotation cohérente** de l'aimantation dans une seule particule. Nous considérons la situation d'un ensemble de petites particules **identiques et sans interaction**. Cette approche est valable lorsque l'énergie d'anisotropie est beaucoup plus forte que l'énergie d'interaction dipolaire. L'aimantation du système est la somme de l'aimantation associée à chaque particule.

Selon les bases du modèle précurseur de Néel [122], pour toutes températures supérieures à 0K, après un temps t d'application du champ magnétique, l'aimantation de l'ensemble des particules suit une loi de décroissance exponentielle donnée par:

$$M(t) = (M_S - M_{eq}) \exp\left(\frac{-t}{\tau(\Delta E)}\right) + M_{eq}$$

Dans cette expression, τ est le temps de relaxation et suit une loi générale d'activation thermique:

$$\tau(\Delta E) = \tau_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$$

M_S est l'aimantation à saturation et M_{eq} est l'aimantation à l'équilibre obtenue en principe après un temps qui peut être très long. En raison de la décroissance exponentielle, une faible variation de la barrière d'énergie ΔE produit une variation importante du temps de relaxation.

Si les particules sont sans interaction, le retournement d'une particule j constitue un événement indépendant de l'état des autres particules; il se produit pour une valeur de champ coercitif qui n'est fonction que des caractéristiques de la particule j .

Si les particules sont toutes de même taille et orientées avec leur axe de facile aimantation parallèle au champ magnétique, à 0K, la barrière d'énergie a une seule valeur; le temps de relaxation et le champ coercitif sont uniques.

En revanche, à 300K, l'activation thermique produit une distribution du temps de relaxation qui se traduit par une petite distribution des champs magnétiques auxquels se retournent les aimantations des particules.

6.1.3 Ensemble de petites particules de tailles différentes

Le cycle d'hystérésis mesuré sur une seule particule avec le champ appliqué dans la direction facile est caractérisé par une valeur unique du champ coercitif. Si une deuxième particule, de champ coercitif différent, est prise en compte, le cycle d'hystérésis total est alors constitué de la superposition des deux cycles. En augmentant le nombre de particules, le cycle final sera la superposition des cycles pour les particules individuelles [123]. Aussi peut-on définir un champ coercitif moyen comme la moyenne des champs coercitifs individuels pondérés par la proportion des particules qui ont cette valeur de champ coercitif.

Une faible variation de la barrière d'énergie ΔE produit une variation importante du champ coercitif [124]. S'il existe une fonction de distribution $f(\Delta E, H)$ de barrières d'énergie, il existe une fonction de distribution des champs coercitifs. La distribution de la barrière d'énergie considérée ici est associée à la distribution de volume des particules. Une distribution de la constante d'anisotropie, en module ou en direction, conduit à un raisonnement analogue.

A basse température, le champ coercitif H_{c_j} ne dépend pas du volume V_j de la particule j . En revanche, lorsque la température augmente, l'activation thermique doit être comparée à la hauteur de la barrière d'énergie ($\Delta E \times V_j$). En conséquence, les particules de faibles dimensions peuvent se retourner pour des champs appliqués plus faibles que ceux nécessaires au retournement des structures plus grosses. Dans l'hypothèse d'un retournement cohérent, le champ coercitif augmente avec le volume de la particule. La fonction de distribution $f(\Delta E, H)$ étant directement liée à la fonction de distribution de volume $\rho(V)$, une distribution $\rho(V)$ étroite (ou large) rend la distribution de champ coercitif étroite (ou large).

La dérivée de la fonction $M(H)$, par rapport au champ magnétique, fournit une valeur approchée de la largeur de la distribution des champs de retournement.

6.1.4 Grandeurs caractéristiques dans les composés TRFe₂

Dans les couches minces TRFe₂(110), en raison de la très grande anisotropie magnétocristalline liée aux terres rares, les grandeurs caractéristiques associées aux parois magnétiques sont assez dif-

férentes de celles qui existent dans les métaux de transition [125].

Parois magnétiques

L'énergie d'une paroi par unité de surface, γ et la largeur de la paroi δ , sont données par les relations:

$$\gamma = 4 \sqrt{A.K}$$

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}}$$

où K est la constante d'anisotropie magnétocristalline et A est la constante effective d'échange par unité de longueur.

En retenant l'expression des constantes données par Duc *et al.*, pour DyFe₂, à champ nul et à basse température, la largeur de paroi $\delta = 7 \text{ \AA}$ est inférieure d'un facteur 10 à celle observée dans le fer alors que l'énergie de paroi $\gamma \approx 1 \text{ erg / cm}^2$ est largement supérieure à celle déterminée dans les métaux de transition [125, 126].

Les domaines magnétiques dans les couches de TRFe₂(110) peuvent s'étendre sur quelques milliers d'angströms comme nous l'avons observé expérimentalement par microscopie à force magnétique (figure 5.11).

Interactions dipolaires

Lorsque les particules ont une forme géométrique connue, il est possible de calculer le champ magnétique créé par chaque particule. Nous pouvons faire une estimation du champ magnétique créé par des plots de DyFe₂ et représentés par un ellipsoïde sans commettre une grosse erreur. Les dépôts de DyFe₂(110) les plus minces que nous allons considérer présentent des particules disjointes distantes de quelques milliers à quelques centaines d'angströms. A partir des travaux de W. Wernsdorfer [123], nous avons effectué le calcul pour une particule de 2000 \AA selon son grand axe, 500 \AA selon le petit axe et 150 \AA de hauteur. Le champ magnétique créé par la particule en un point situé à 1200 \AA de son centre vaut 100 mT; lorsque la distance considérée est de 3000 \AA , il vaut 3 mT et ne vaut plus que 0.6 mT à une distance de 5000 \AA .

En conclusion, les interactions dipolaires entre particules sont négligeables devant les champs coercitifs dans les composés TRFe₂(110) présentant une morphologie discontinue.

Configuration magnétique

Nous avons comparé les énergies associées à une configuration monodomaine puis à une configuration constituée de N domaines parallèles dans une nanostructure de DyFe₂(110). La première configuration a une énergie de champ démagnétisant supérieure à la seconde qui est défavorable en terme d'échange. Ces deux configurations sont équivalentes lorsque

$$\frac{V}{S} = N \frac{A}{n_d}$$

V et S sont le volume et la surface de la particule.

n_d est lié à l'énergie de champ démagnétisant E_d par $E_d = n_d/2 M_S^2 V$.

Pour un ellipsoïde de dimensions 2000 et 500 \AA dans le plan et de 150 \AA de hauteur, n_d vaut 0.047 [123]. Avec un rapport volume / surface de 15, nous obtenons $N = 10$.

Pour les particules de TRFe₂(110) que nous avons élaborées et dont les dimensions sont de cet ordre de grandeur, la configuration monodomaine n'est donc pas favorable.

6.2 Cycles d'hystérésis de nanosystèmes $DyFe_2(110)$

Nous avons effectué une série de mesures d'aimantation sur les couches $DyFe_2(110)$, dans la gamme de température 12K-300K, en appliquant des champs magnétiques de -7 à +7 Teslas.

Des mesures ont été effectuées en appliquant le champ magnétique perpendiculairement et parallèlement aux couches. Lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement, le cycle d'hystérésis obtenu est caractéristique d'un axe d'anisotropie difficile. Aussi, nous ne présenterons que les résultats obtenus par application du champ magnétique dans le plan des couches.

Nous avons adopté les conventions suivantes pour tous les cycles présentés:

- les symboles carrés sont réservés aux cycles obtenus avec le champ magnétique parallèle à la direction $[001]$.

-les symboles utilisés sont des ronds lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction $[1\bar{1}0]$.

Ces symboles sont pleins pour des couches d'épaisseur nominale 1000 Å et vides pour des couches de 150 Å.

6.2.1 Influence de l'épaisseur nominale

Cycles collectés à 12K

Les cycles collectés à basse température sur des couches $DyFe_2(110)$ d'épaisseurs nominales 1000 Å et 150 Å élaborées à $T_S = 550^\circ C$ sont présentés figure 6.4. Ils ont été obtenus après refroidissement depuis 300K sous 7 Teslas pour saturer au mieux l'échantillon.

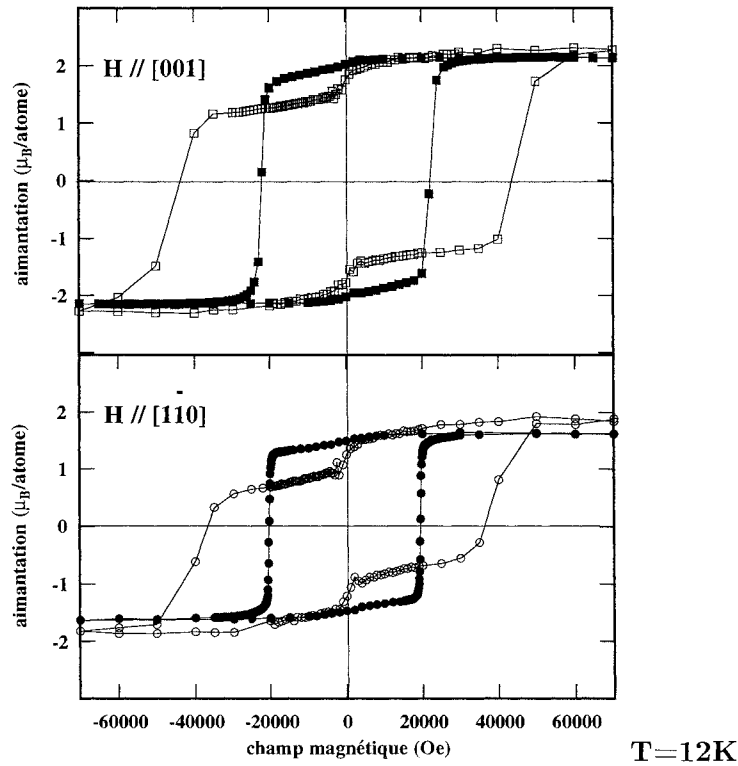


FIG. 6.4 – Cycles d'hystérésis collectés à 12K sur 1000 Å (symboles pleins) et 150 Å (symboles vides) de $DyFe_2(110)$, élaborés à $T_S = 550^\circ C$, avec \vec{H} parallèle à $[001]$ (symboles carrés) et $[1\bar{1}0]$ (symboles ronds)

- Lorsque le champ magnétique est appliqué selon [001], les cycles sont carrés et caractéristiques d'une direction facile, ce qui confirme les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer. L'aimantation à saturation est de l'ordre de grandeur de l'aimantation à saturation dans DyFe₂ massif, soit 2.25 μ_B par atome (tableau 4.1). Pour la couche de 1000 Å, l'aimantation à saturation est légèrement plus faible que la valeur attendue. Cette différence est probablement liée aux erreurs sur la détermination de l'épaisseur de la couche, continue. En effet, si l'épaisseur vaut 950 Å, la valeur à saturation attendue est atteinte.

- Lorsque le champ magnétique est appliqué selon [1 $\bar{1}$ 0], les cycles sont toujours carrés mais la valeur maximale de l'aimantation est, pour les deux épaisseurs, légèrement inférieure à celle obtenue lorsque le champ magnétique est appliqué selon la direction [001].

- Les champs coercitifs sont très différents pour les deux épaisseurs présentées et sont d'autant plus importants que l'épaisseur de la couche est faible; il atteint 4.5T pour la couche de 150 Å.

Notons pour l'échantillon le plus mince un accident significatif à $H = 0$. Cet accident légèrement visible pour l'échantillon plus épais est dû à une composante d'oxyde. En raison des interprétations diverses qui ont été données par d'autres équipes, nous discutons ce point en annexe (D-7)

Cycles collectés à 300K

Les cycles collectés à température ambiante sur les mêmes échantillons sont présentés figure 6.5.

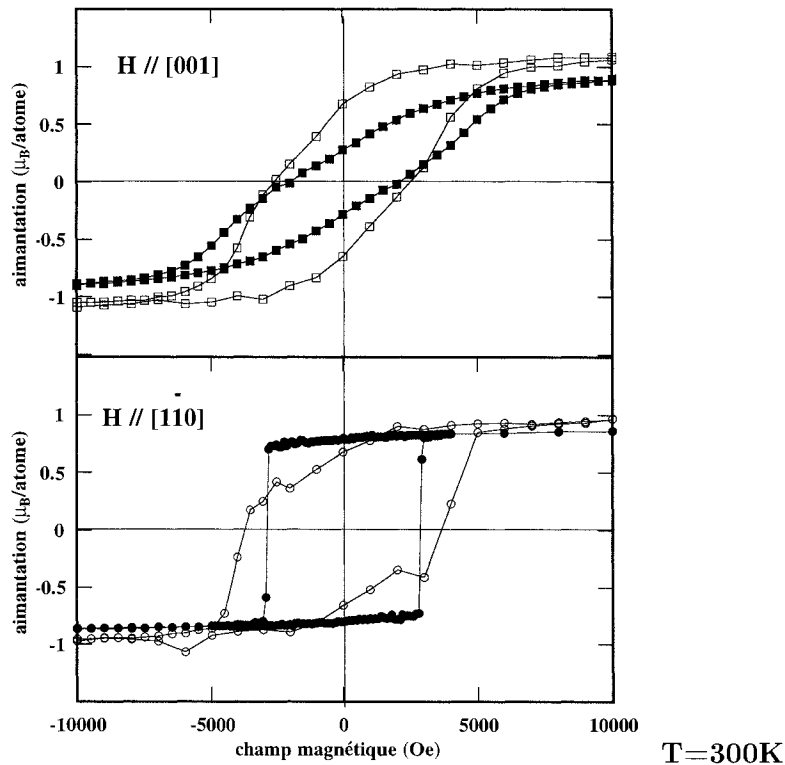


FIG. 6.5 – Cycles d'hystérésis collectés à 300K sur 1000 Å (symboles pleins) et 150 Å (symboles vides) de DyFe₂(110), élaborés à $T_S = 550^\circ C$, avec \vec{H} parallèle à [001] (symboles carrés) et [1 $\bar{1}$ 0] (symboles ronds)

- Pour la couche de 1000 Å de DyFe₂(110), contrairement à ce qui est observé dans le composé DyFe₂ massif à cette température, la direction de facile aimantation est à 300K la direction [1 $\bar{1}$ 0].

En effet, le cycle mesuré à cette température selon $[1\bar{1}0]$ a une forme carrée alors que le cycle collecté avec \vec{H} parallèle à $[001]$ présente une forme de fuseau allongé. Ces résultats sont en accord avec les résultats de spectrométrie Mössbauer.

- Pour la couche de DyFe₂(110) de 150 Å d'épaisseur nominale, la forme du cycle mesuré lorsque le champ magnétique est appliqué selon $[1\bar{1}0]$ se rapproche de celle du cycle collecté avec \vec{H} parallèle à $[001]$. La définition d'un axe de facile aimantation est beaucoup moins nette que pour la couche de 1000 Å.

- Conformément à ce qui a été observé à basse température, les champs coercitifs sont systématiquement plus élevés pour la couche de plus faible épaisseur, que ce soit dans l'une ou l'autre des deux directions de champ magnétique.

Champs coercitifs

La figure 6.6 présente l'évolution des champs coercitifs avec l'épaisseur nominale pour un ensemble de 5 films de DyFe₂(110) à 3 températures, avec le champ magnétique selon les deux directions précédentes. Rappelons que la diminution de l'épaisseur du dépôt est associée à une évolution de la morphologie: elle passe d'un film continu de faible rugosité à un système de structures isolées, dont les dimensions diminuent avec l'épaisseur.

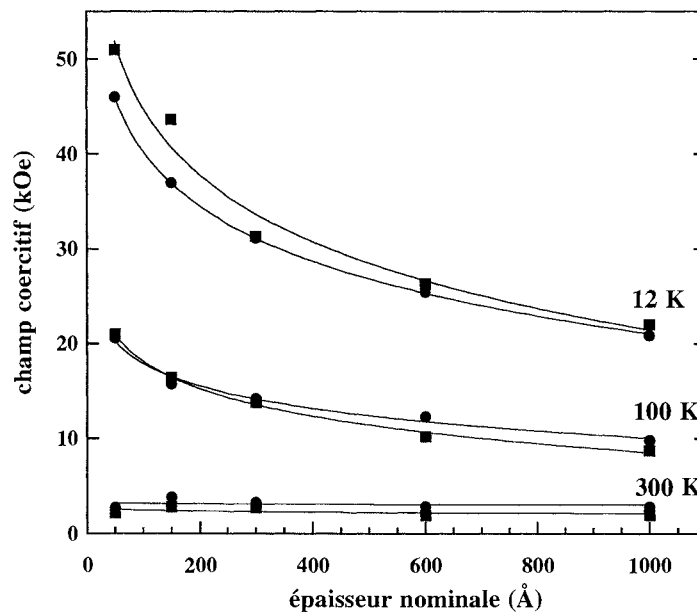


FIG. 6.6 – Champs coercitifs en fonction de l'épaisseur nominale des couches de DyFe₂(110), élaborées à $T_S = 550^\circ\text{C}$, avec \vec{H} parallèle à $[001]$ (symboles carrés) et $[1\bar{1}0]$ (symboles ronds) pour 3 températures

Pour une épaisseur donnée, les champs coercitifs augmentent lorsque la température diminue en accord avec l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline à basse température [127]. Une vérification du rôle de la dynamique des systèmes est en cours.

Il apparaît que, à toute température et pour les deux directions de champ magnétique, les champs coercitifs augmentent fortement lorsque l'épaisseur nominale de la couche diminue et donc quand le dépôt est constitué de particules isolées dont les dimensions latérales diminuent. Seule la couche de 50 Å présente un comportement différent à 300K.

Le champ coercitif devrait diminuer avec le volume des particules si celles-ci étaient indépendantes et si leurs aimantations se retournaient de façon cohérente (voir paragraphe 6.1.3). Le comportement observé n'est donc pas en accord avec le retournement uniforme de l'aimantation mais traduit un retournement d'autant plus difficile que l'épaisseur nominale est faible. Des phénomènes de piégage de parois sont peut-être à prendre en compte.

Forme des cycles: mesures magnéto-optiques

Nous avons également effectué par mesures magnéto-optique en configuration longitudinale une étude de la forme des cycles d'hystérésis, à température ambiante, en fonction de l'orientation du champ magnétique. Le montage expérimental présenté dans l'annexe D-6 permet une liberté plus grande quant à l'orientation de l'échantillon. Nous avons étudié un ensemble de nanosystèmes de $DyFe_2(110)$ dont les épaisseurs nominales sont comprises entre 50 Å et 1000 Å.

A titre d'exemple, la figure 6.7 présente les cycles collectés sur une couche de 50 Å de $DyFe_2(110)$ auxquels nous avons associé l'image de microscopie à force atomique correspondante.

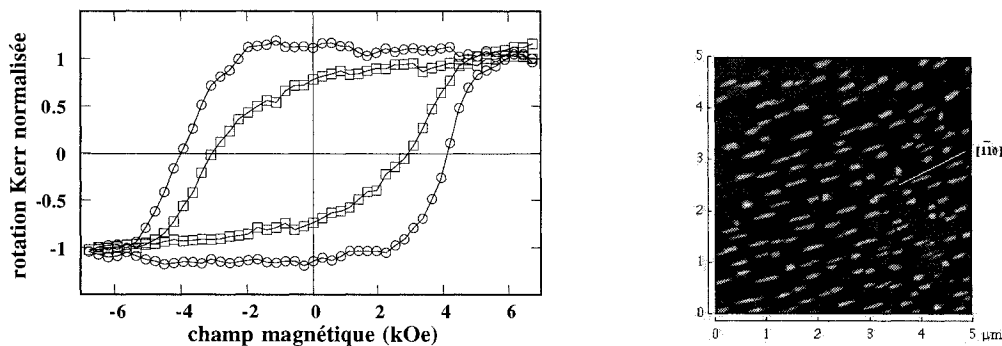


FIG. 6.7 – Cycles Kerr collectés pour une couche de 50 Å de $DyFe_2(110)$, élaborée à $T_S = 550^\circ C$, avec \vec{H} parallèle à $[001]$ (symboles carrés) et $[110]$ (symboles ronds), à température ambiante. Image AFM correspondante $5\mu m \times 5\mu m$.

Nous avons caractérisé la forme de chaque cycle d'hystérésis par le rapport "rotation Kerr maximale / rotation Kerr à champ nul", noté K_m/K_0 par la suite. Lorsque ce rapport est proche de 1, les cycles d'hystérésis ont une forme carrée ce qui signifie que le champ magnétique est appliqué selon une direction facile. La diminution de ce rapport traduit un allongement du cycle d'hystérésis en forme de fuseau.

La figure 6.8 représente l'évolution du rapport K_m/K_0 des couches de 1000, 300, 150 et 50 Å, en fonction de l'angle séparant dans le plan de l'échantillon la direction du champ magnétique et la direction $[001]$. Lorsque le champ magnétique est appliqué selon la direction $[1\bar{1}0]$, cet angle vaut 90° .

La forme des cycles de l'échantillon de 1000 Å dépend fortement de la direction d'application du champ magnétique. En effet, le rapport K_m/K_0 est égal à 1 lorsque le champ magnétique est parallèle à $[1\bar{1}0]$ alors qu'il vaut 0.25 lorsque \vec{H} est parallèle à $[001]$. Ceci est conforme aux observations précédentes. Notons de plus que ce rapport ne chute pas dès que la direction de \vec{H} s'écarte de $[1\bar{1}0]$ mais est constant sur environ 35° de part et d'autre de $[1\bar{1}0]$.

Pour les couches de 300 et 150 Å, le rapport évolue peu avec la direction du champ magnétique. Il est compris entre 1 et 0.75 ce qui signifie que les cycles d'hystérésis ont une forme plutôt carrée qui dépend peu de la direction du champ magnétique.

Pour le nanosystème de 50 Å la forme des cycles semble davantage sensible à la direction du champ

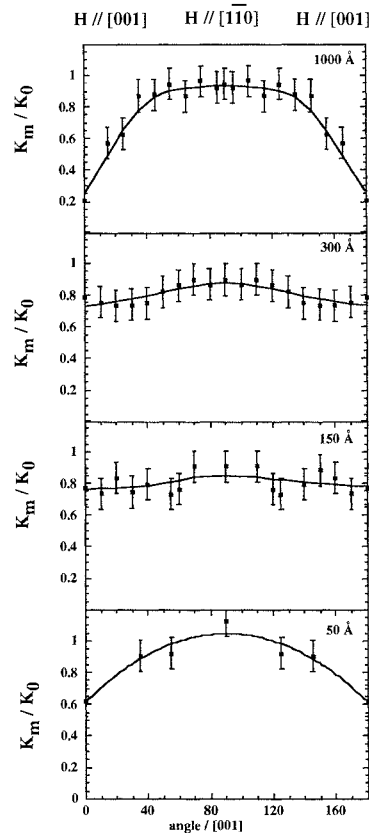


FIG. 6.8 – Evolution de la forme des cycles d’hystérésis (rapport K_m/K_0) collectés à 300K par effet Kerr, en configuration longitudinale, sur des couches de 1000, 300, 150 et 50 Å de DyFe₂(110), élaborées à $T_S = 550^\circ\text{C}$, en fonction de l’angle entre \vec{H} et la direction [001]

magnétique: le rapport de forme des cycles évolue de 1 à 0.65. La direction du champ magnétique retrouve une influence plus marquée sur la forme des cycles.

6.2.2 Influence de la température du substrat

Afin d’étudier l’influence de la morphologie seule pour une même épaisseur nominale, nous avons analysé les cycles d’échantillons d’épaisseurs données (1000 Å ou 150 Å) mais élaborés à deux températures différentes.

La figure 6.9 présente les cycles d’hystérésis collectés à température ambiante, avec le champ magnétique appliqué selon les directions [001] et [110]. Les images de microscopie à force atomique obtenues sur ces nanosystèmes et décrites au chapitre 2 apparaissent en insert.

Les deux films de 1000 Å d’épaisseur nominale présentent des cycles d’hystérésis nettement différents. Les cycles collectés sur le film de 1000 Å élaboré à 550°C ont été décrits dans le paragraphe précédent. Lorsque \vec{H} est appliqué selon [110], le cycle est carré alors qu’il a une forme de fuseau lorsque le champ magnétique est appliqué selon [001]. En revanche, la forme des cycles dépend beaucoup moins de la direction du champ magnétique lorsque la température d’élaboration est de 660°C. La direction [001] semble en particulier beaucoup moins difficile puisque l’on ne retrouve pas de forme en fuseau.

Puisque ces deux couches sont dans les mêmes états de déformations et ont la même épaisseur nominale, tout porte à croire que leur différence de comportement magnétique est liée à leur morphologie et en particulier à la présence d'îlots dans la couche élaborée à 660°C. La forme du cycle collecté selon [001] pour cette couche présentant des îlots non jointifs allongés selon [110] reste toutefois surprenante. En effet, l'anisotropie de forme, parallèle à la direction [110] facile du point de vue magnétocristallin, tendrait *a priori* à renforcer le caractère difficile de cette direction [001].

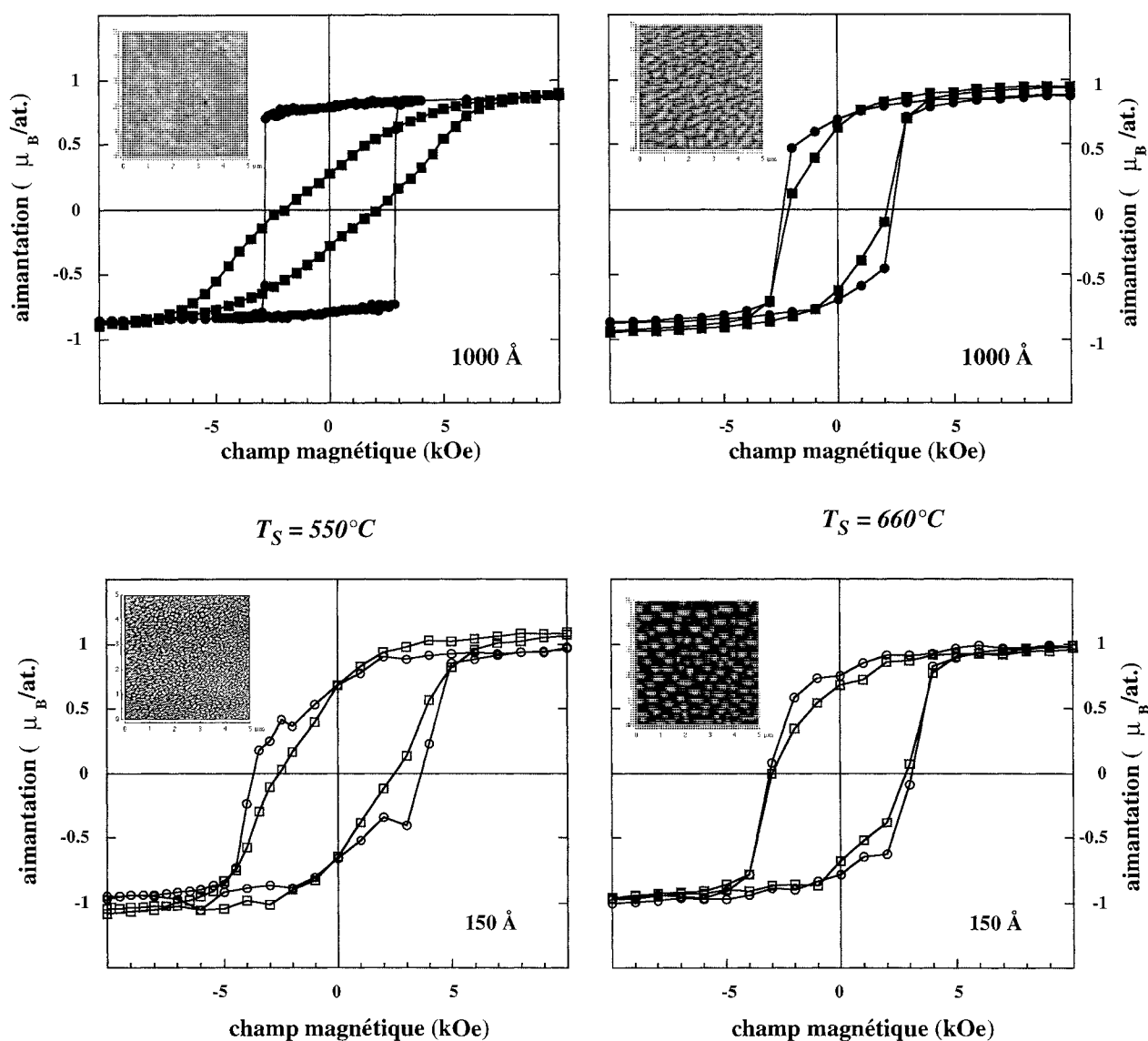


FIG. 6.9 – Cycles d'hystérésis collectés à 300K sur des couches 1000 Å (symboles pleins) et 150 Å (symboles vides) de DyFe₂(110), élaborées à $T_S = 550^\circ\text{C}$ et 660°C , avec \vec{H} parallèle à [001] (symboles carrés) et [110] (symboles ronds). Sont présentées en insert les images AFM correspondant à chaque nanosystème

Les couches de 150 Å présentent des cycles dont la forme est, dans les deux cas, peu influencée par la direction du champ magnétique.

De plus, le champ coercitif a une valeur légèrement plus élevée pour la couche élaborée à $T_S = 550^\circ\text{C}$ que pour celle élaborée à 660°C .

La différence majeure entre ces deux systèmes est à nouveau liée à leur morphologie: la couche

élaborée à $T_S = 550^\circ\text{C}$ présente des structures discontinues sans orientation privilégiée marquée alors que la couche élaborée à $T_S = 660^\circ\text{C}$ est constituée de particules isolées, alignées préférentiellement selon la direction $[1\bar{1}0]$ et plus grosses. Cela influence manifestement l'anisotropie magnétique.

La figure 6.10 rassemble les champs coercitifs à 300K en fonction de la température du substrat pour les échantillons décrits ci-dessus.

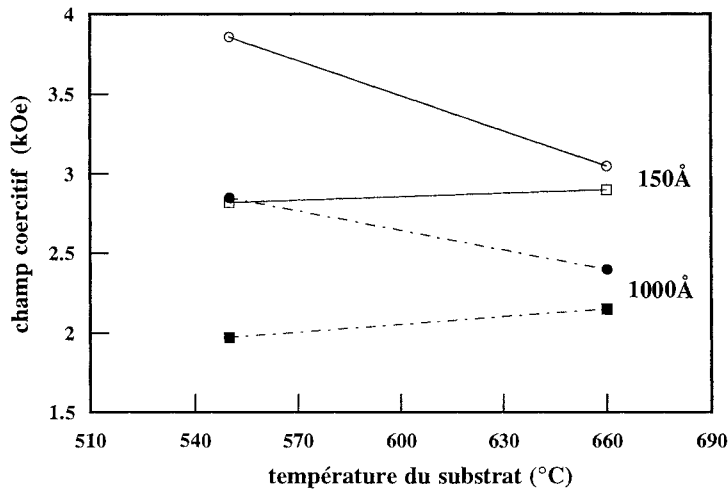


FIG. 6.10 – Champs coercitifs en fonction de la température du substrat pour deux épaisseurs nominales de $DyFe_2(110)$, avec \vec{H} parallèle à $[001]$ (symboles carrés) et $[1\bar{1}0]$ (symboles ronds), à température ambiante

Selon $[1\bar{1}0]$, le champ coercitif des couches élaborées à haute température est inférieur à celui des couches de mêmes épaisseurs nominales élaborées à 550°C . De plus, pour les deux épaisseurs considérées, l'écart entre les champs coercitifs selon les deux directions de champ magnétique est moins important lorsque les couches sont élaborées à plus haute température. Ceci traduit le comportement quasi isotrope de l'aimantation dans les systèmes élaborés à 660°C , qui ne diffèrent des précédents que par leur morphologie.

6.3 Corrélation entre distribution de champs de retournement et distribution de tailles

Plus quantitativement, nous avons tenté de corréler les distributions de taille de chacun des échantillons à la forme de leurs cycles d'hystérésis. La figure 6.11 présente les dérivées des cycles d'hystérésis mesurés à 300K avec \vec{H} appliqué selon la direction facile $[1\bar{1}0]$. Les distributions de tailles associées pour les 4 dépôts de $DyFe_2(110)$ sont juxtaposées.

Pour la couche de 1000 \AA la dérivée de l'aimantation donne un pic très étroit qui traduit le fait que le cycle d'hystérésis mesuré avec \vec{H} appliqué selon $[1\bar{1}0]$ est très carré.

Lorsque la couche est constituée de particules distantes de quelques milliers d'angströms (50 \AA , $T_S = 550^\circ\text{C}$), la dérivée du cycle d'hystérésis, en principe proportionnelle à la distribution de champs, a une forme plus élargie qui peut être rapprochée de celle la distribution de tailles des particules. Un constat analogue peut être fait en ce qui concerne les distributions de champs et de tailles pour le

dépôt de 150 Å élaboré à la même température. Ceci traduit généralement un processus de retournement cohérent.

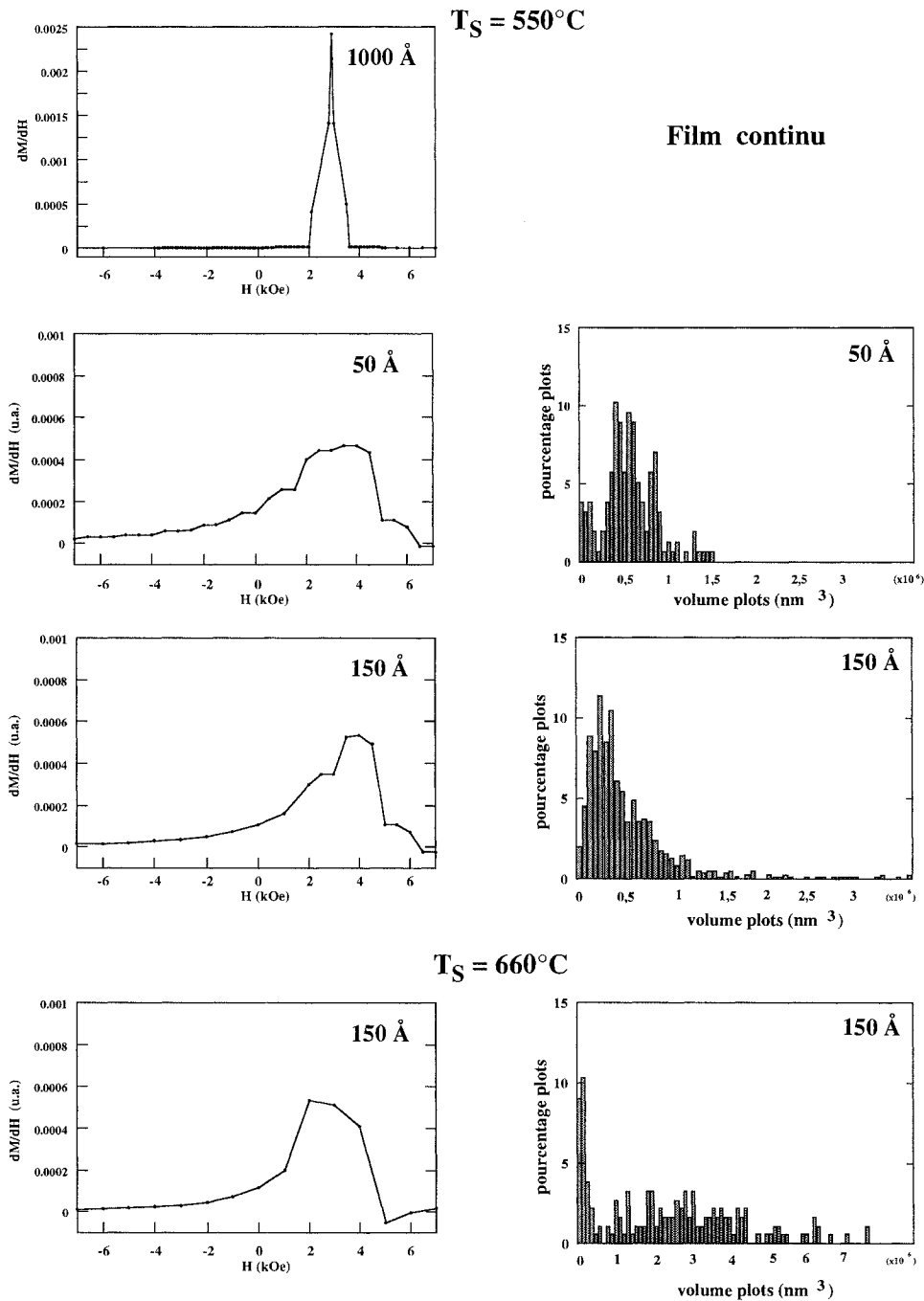


FIG. 6.11 – Dérivées des cycles d'hystérésis mesurés à 300K avec \vec{H} appliqué selon la direction $[1\bar{1}0]$ pour 4 dépôts de $\text{DyFe}_2(110)$. Distributions de tailles associées.

La couche de 150 Å de $\text{DyFe}_2(110)$ élaborée à 660°C présente une distribution de taille bimodale. Elle est constituée d'un nombre important de particules de petite taille qui ne marquent pas d'empreintes nettes à la dérivée du cycle d'hystérésis. Pour des volumes de particules plus importantes, la distribution de taille est plus étalée, ce qui ne se retrouve pas non plus sur la distribution des champs.

De façon générale, nos résultats sont cohérents avec les idées simples de processus de retournement de l'aimantation: le renversement de l'aimantation est dominé par la propagation des parois de domaines, à partir d'un nombre limité de centres de nucléation [129].

Dans le cas de petites particules, nous avons constaté des analogies entre les distributions de champ et de volume, ce qui correspondrait au retournement cohérent de l'aimantation, particule par particule. Ceci n'est généralement vrai pour des particules, sans interaction, dont la taille est plus petite que l'épaisseur des domaines (qui définit donc une taille critique) [119, 128]. Dans notre cas, notons qu'il est surprenant que ni l'évolution des champs coercitifs et ni la forme des cycles d'hystérésis n'appuient cette interprétation. De plus, nous avons vu au paragraphe 6.1.4 que les structures de $DyFe_2(110)$ ont *a priori* une taille supérieure à la taille critique.

Pour des tailles de particules supérieures à cette taille critique, le retournement n'est plus cohérent et se déclenche en général à partir du bord de la particule.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude du renversement de l'aimantation dans des couches de $DyFe_2(110)$.

Nous avons montré que la forme des cycles d'hystérésis était corrélée à la morphologie des couches et qu'en particulier, celles-ci ne présentent un axe d'aimantation facile net que lorsqu'elles sont continues. Lorsque des plots sont présents, l'aimantation macroscopique présente un comportement plus isotrope.

Nous avons constaté que les distributions de volume des particules présentent des analogies avec les dérivées des cycles, comme cela est prédit par un modèle de particules isolées. Néanmoins, les valeurs des champs coercitifs, leurs évolutions et l'ordre de grandeur des caractéristiques magnétiques des $TRFe_2$ nous ont amené à penser que le retournement de l'aimantation ne se produit pas de façon cohérente, même dans les systèmes de plus petites dimensions et que des processus plus complexes doivent être imaginés.

Des mesures de microscopie à force magnétique sur ces nanostructures de $DyFe_2$ sont en préparation. Elles permettront de visualiser les configurations magnétiques aux différents stades des cycles d'hystérésis.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était l'étude des liens entre les propriétés structurales et magnétiques des composés magnétostrictifs TRFe_2 épitaxiés.

Ces composés, de structure cubique, bénéficient à la fois de la forte anisotropie magnétocristalline des terres rares et du fort échange avec le fer et présentent la magnétostriction la plus importante jamais mesurée à température ambiante. Ils sont d'excellents candidats pour une telle étude.

Les couches de $\text{TRFe}_2(110)$ ont été élaborées par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat de saphir. Ce substrat est recouvert d'une couche tampon de 500 Å de niobium (110) sur laquelle est déposée à chaud une fine couche de fer qui conduit à la formation d'un alliage de surface $\text{NbFe}\varphi$. L'ensemble $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0) / \text{Nb}(110) / 15\text{Å Fe}$, de bonne qualité cristallographique et dont la surface est lisse à l'échelle de quelques plans atomiques, présente toutes les qualités requises d'une couche tampon. Le réseau de surface obtenu présente un désaccord paramétrique de l'ordre de 10% avec les composés TRFe_2 qui permet néanmoins leur épitaxie avec $[110]$ comme direction de croissance. Nous avons élaboré des structures monocristallines et monodomains de $\text{TRFe}_2(110)$ pour un grand nombre de terres rares, sur une large gamme d'épaisseurs et pour trois températures de substrat.

Le mode de croissance des composés $\text{TRFe}_2(110)$ est de type Stranski-Krastanov. Le dépôt est bidimensionnel et contraint jusqu'à trois monocouches. Au-delà de 8 monocouches, le composé est complètement relaxé et présente le paramètre du composé massif à la température d'élaboration. La croissance conduit à la formation d'îlots tridimensionnels de taille nanométrique.

Nous avons mis en évidence l'influence de la température du substrat et de l'épaisseur nominale du dépôt sur la densité et la morphologie des îlots de $\text{DyFe}_2(110)$.

La croissance s'effectue en deux étapes avec une augmentation de la densité de germes puis leur coalescence. Au-delà d'une épaisseur critique, les couches sont continues.

A haute température du dépôt, les îlots coalescent plus rapidement et simultanément, les dimensions des structures augmentent. Néanmoins, les couches restent constituées d'îlots non jointifs même pour des épaisseurs nominales élevées.

L'évolution de la densité surfacique d'îlots avec la température s'interprète par un processus de diffusion.

L'étude de différents composés TRFe_2 a permis d'analyser l'influence du désaccord paramétrique avec la couche tampon. Nous avons montré que les couches de TRFe_2 sont d'autant moins continues que le désaccord paramétrique est élevé. L'apparition de structures tridimensionnelles coïncide avec la relaxation des contraintes dans la couche déposée.

L'état de déformation et la qualité cristallographique des dépôts $\text{TRFe}_2(110)$ ont été ensuite déterminés.

Lorsque les couches sont déposées directement sur $\text{NbFe}\varphi$, les films sont soumis à un cisaillement ε_{xy} négatif de -0.55 %, quelles que soient l'épaisseur nominale et la nature du composé. Ce cisaillement trouve son origine dans la différence de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le film. Il apparaît lorsque l'échantillon passe de la température de croissance à la température ambiante.

De plus, l'évolution thermique des paramètres cristallographiques confirme l'accrochage de la couche sur le substrat.

Nous avons aussi élaboré des bicouches $\text{TRFe}_2 / \text{YFe}_2$, pour lesquelles le désaccord paramétrique entre le composé et le film d' YFe_2 est de l'ordre du pourcent. Les déformations déterminées expérimentalement sont, dans ce cas, modélisées à partir d'un modèle élastique où la couche épitaxiée et le film d' YFe_2 présente un paramètre commun dans le plan. Le substrat utilisé permet ainsi d'induire des déformations maîtrisées.

Dans les composés épitaxiés $\text{TRFe}_2(110)$, les déformations conduisent à des réorientations de moments magnétiques.

La direction de facile aimantation dans le composé YFe_2 en film mince s'écarte de celle du composé massif $\langle 111 \rangle$, probablement en raison de la variation de l'anisotropie d'échange induite par les déformations. Cependant, comme dans le composé massif, elle est indépendante de la température.

Une réorientation thermique des directions de facile aimantation est par contre observée dans les composés $\text{DyFe}_2(110)$ et $\text{ErFe}_2(110)$.

A basse température, les directions de facile aimantation sont proches de celles observées dans les matériaux massifs mais, à température ambiante, les moments magnétiques des films minces s'orientent vers des directions de type $\langle 110 \rangle$. Les moments magnétiques sont plutôt dans le plan des couches pour DyFe_2 et perpendiculaires à la couche pour ErFe_2 .

Les composés Terfenol-D et SmFe_2 , qui présentent une réorientation de spin en température à l'état massif, voient l'amplitude de la rotation des moments magnétiques réduite dans les films épitaxiés.

Ainsi, dans le composé Terfenol-D(110), les moments restent proches du plan de la couche et tournent de 30° alors qu'ils effectuent une rotation de 54.7° dans le massif. Dans le composé $\text{SmFe}_2(110)$, la rotation des moments magnétiques est très réduite par rapport à celle observée dans le massif (15° au lieu de 35.3°) et ceux-ci restent proches de la normale aux couches.

L'ensemble de ces directions de facile aimantation et la réorientation thermique des moments s'expliquent si l'on considère l'énergie magnétique totale des couches $\text{TRFe}_2(110)$. Celle-ci comprend l'anisotropie magnétocristalline, le terme magnétoélastique et l'anisotropie de forme. Les calculs effectués pour des températures comprises entre 4.2K et 300K et des cisaillements variant de -4% à +4% montrent que dans les matériaux massifs (non déformés), l'énergie magnétocristalline est prépondérante; le signe et la valeur des constantes d'anisotropie gouvernent les directions de facile aimantation. Dans les couches TRFe_2 déformées et soumises à un cisaillement ε_{xy} négatif, l'énergie magnétoélastique joue un rôle prépondérant. C'est ce terme qui conduit à des modifications des directions de facile aimantation. L'évolution avec la température du rapport entre les constantes d'anisotropie et les constantes magnétoélastiques rend compte des réorientations thermiques des moments magnétiques. Les simulations permettent de reproduire les directions d'aimantation déterminées expérimentalement pour l'ensemble des composés épitaxiés étudiés. Le signe de la constante magnétoélastique et du cisaillement permettent de justifier le caractère perpendiculaire ou parallèle de l'aimantation dans les films: pour un cisaillement négatif, les moments magnétiques sont perpendiculaires au plan lorsque la constante magnétoélastique est positive.

Enfin, nous avons étudié le renversement de l'aimantation dans des couches de $\text{DyFe}_2(110)$ et avons mis en évidence le lien entre la morphologie des dépôts et les cycles d'hystérésis.

Dans un film continu de $\text{DyFe}_2(110)$ à 300K, nous avons confirmé le caractère facile de la direction $[1\bar{1}0]$.

Lorsque la morphologie des couches passe d'un film continu à des structures isolées de dimensions latérales réduites:

- i) le champ coercitif augmente
- ii) la forme des cycles d'hystérésis dépend de moins en moins de la direction du champ magnétique appliqué.

La distribution de champ de retournement des structures de petites dimensions et très éloignées les unes des autres présente des analogies avec la distribution de taille des particules. Nous n'avons pourtant pas pu accrédi-ter un retournement cohérent de l'aimantation des particules.

L'étude que nous avons réalisée ouvre maintenant de nombreuses perspectives.

A court terme, nous souhaitons déterminer l'évolution thermique, sous champ magnétique, des paramètres cristallins des couches épitaxiées. Cette étude nous permettra de corrél-er précisément les variations de paramètres (et donc de structure) aux propriétés magnétiques des films.

Nous souhaitons également évaluer les constantes magnétoélastiques qui couplent déformations et direction de facile aimantation. Les premières mesures ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Professeur Arnaudàs à Zaragosse. Elles montrent que ces constantes sont du même ordre de grandeur dans les composés épitaxiés que dans les matériaux massifs.

La détermination des constantes élastiques dans les couches $\text{TRFe}_2(110)$ s'avère être également très importante pour une interprétation fine des liens entre structure et magnétisme dans les composés magnétostrictifs. Nous envisageons de les déterminer par diffusion Brillouin.

Nous avons observé qu'après la croissance de 10\AA , les dépôts de $\text{TRFe}_2(110)$ sont complètement relaxés. Des observations de microscopie électronique en transmission, en particulier en mode haute résolution sur des échantillons préparés en section transverse, permettront d'établir un lien entre la morphologie de la surface et la structure mais également d'identifier les dislocations d'interface ou d'autres défauts introduits lors de la croissance épitaxiale, selon les conditions de dépôt (température, épaisseur déposée). Il sera intéressant en particulier d'obtenir des informations sur la coalescence des îlots et sur d'éventuels défauts résiduels dans les couches continues de plus grandes épaisseurs. Les premiers résultats obtenus en collaboration avec A. Michel de Poitiers montrent qu'il existe des fautes d'empilement (équivalentes à des dislocations coin dans les plans $\langle 111 \rangle$) qui jouent un rôle majeur dans la relaxation des contraintes.

Dans un second temps, nous envisageons d'élaborer des composés sur d'autres substrats. Nous avons effectivement montré que le signe et la valeur des déformations sont parfaitement contrôlés par le choix du substrat ou de la couche tampon. Ainsi, en changeant de substrat, nous pouvons induire des déformations différentes et, finalement, choisir la direction facile dans les couches TRFe_2 élaborées.

Le mode de croissance tridimensionnel des composés $\text{TRFe}_2(110)$ conduit à une organisation spontanée des îlots. Pour améliorer l'organisation et la régularité des structures tridimensionnelles, nous envisageons d'effectuer les dépôts sur de nouveaux substrats, présentant des surfaces pré-organisées telles des surfaces prégravées ou vicinales.

Une étude sur des superréseaux alternant un matériau dur (DyFe_2 ou SmFe_2) et un matériau doux (YFe_2) est en cours. Nous avons élaboré de superréseaux ($\text{DyFe}_2/\text{YFe}_2$ et $\text{SmFe}_2/\text{YFe}_2$) de grande qualité cristallographique. De par le couplage d'échange qui existe à l'interface entre les deux matériaux, l'aimantation dans le matériau doux (YFe_2) est ramenée le long de la direction de facile aimantation du matériau dur. Ainsi, il existe une plage de champ magnétique significative pour

laquelle le comportement magnétique des superréseaux est parfaitement réversible. Les parois de domaines qui se développent aux interfaces dans YFe_2 se comportent comme des ressorts de rappel et ces matériaux composites sont alors appelés "spring ferromagnet". Les propriétés magnétiques de ces superréseaux sont en cours d'investigations par mesure d'aimantation et diffraction de neutrons polarisés. Nous envisageons également d'effectuer des mesures de dichroïsme magnétique sur ces systèmes afin de sonder de façon sélective le retournement de l'aimantation dans DyFe_2 et YFe_2 .

Par ailleurs, nous envisageons d'élaborer prochainement un composé qui présente une problématique sensiblement différente de celle des composés étudiés dans cette thèse: $\text{CeFe}_2(110)$. La température d'ordre de ce composé est inférieure à la température ambiante, contrairement à celle des composés que nous avons épitaxiés jusqu'à présent. Nous pourrions ainsi étudier la mise en ordre ferromagnétique et ses conséquences en terme de structure. Le composé CeFe_2 est intéressant car son comportement d'anisotropie magnétique est dû majoritairement aux interactions Fer / Fer; en effet, l'unique électron $4f$ est partiellement transféré dans la bande de conduction $3d$.

Finalement, profitant de notre maîtrise de l'élaboration, l'une des ouvertures possibles de ce travail de thèse est d'orienter nos recherches vers de nouveaux composés intermétalliques. Citons à titre d'exemples les composés $\text{Y}_{2+x}\text{Co}_{17-2x}$ dont l'anisotropie est particulièrement sensible à la variation de composition ou les composés Y_2Fe_{17} et $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ dont les propriétés magnétiques sont modifiées de façon drastique par l'introduction d'impuretés telles des atomes de carbone ou d'azote.

Annexes

Annexe A

Spectrométrie Mössbauer

L'effet Mössbauer, mis en évidence en 1956 par R.L. Mössbauer, repose sur l'absorption ou l'émission résonnante sans recul de photons γ entre états de spin nucléaires fondamental et excité. Cet effet existe pour des noyaux liés à un réseau solide. Dans la pratique, la spectrométrie Mössbauer est utilisée avec un faible nombre d'isotopes et le ^{57}Fe est le plus étudié. La spectrométrie Mössbauer sur ^{57}Fe est devenue une technique d'investigation nucléaire légère de la matière condensée.

Nous considérons dans une première partie (A.1) les trois situations suivantes:

- le noyau seul
- le noyau imbriqué dans un réseau rigide
- le noyau entouré de son cortège électronique dans un corps solide.

Dans un second paragraphe (A.2), nous examinons le cas des composés TRFe_2 et les propriétés remarquables des spectres de ces composés.

Enfin, le troisième paragraphe (A.3) précise notre méthode de traitement des spectres Mössbauer.

A.1 Principe général

A.1.1 Cas d'un noyau isolé

Considérons tout d'abord le cas d'un noyau isolé de ^{57}Fe au repos.

Soit $E_0 = E_e - E_f$ l'énergie de transition entre l'état de spin nucléaire excité et fondamental. En accord avec la conservation de la quantité de mouvement, le photon γ émis va provoquer un recul du noyau émetteur. La conservation de l'énergie implique que l'énergie $E_\gamma = h\nu$ de ce photon est décalée d'une quantité due au recul E_r , qui dépend de la masse M du noyau et de la vitesse c du photon:

$$E_\gamma = E_0 - E_r = \frac{E_0^2}{2Mc^2}.$$

De la même façon, l'absorption d'un photon par un noyau n'est possible que si le photon a une énergie E_γ égale à $E_0 + E_r$.

Si le noyau est animé d'une vitesse v (tels que les noyaux d'un gaz à la température T), les énergies d'absorption et d'émission sont élargies d'un terme lié à l'effet Doppler. Le terme de recul vaut environ 0,5 meV pour un noyau de 100 uma alors que le terme Doppler vaut 1 meV. Le recouvrement entre les deux processus est très faible et, dans un gaz, aucun processus d'absorption et d'émission résonnantes n'est possible directement.

A.1.2 Cas d'un noyau imbriqué dans un réseau rigide

En théorie, si le recul est absorbé par un solide dont la rigidité est infinie, les termes de décalages énergétiques (recul et Doppler) tendent vers zéro. Il y a alors restitution d'une résonance aigüe sans élargissement des raies d'absorption et d'émission: le photon est émis ou absorbé avec une énergie

correspondant exactement à l'énergie de la transition $E_\gamma = E_0$.

Le principe d'incertitude d'Heisenberg détermine la largeur à mi-hauteur Γ , appelée largeur naturelle, de la distribution en énergie centrée sur E_γ :

$\Gamma \cdot \tau = \hbar$ avec τ la durée de vie de l'état excité.

La sélectivité de l'effet Mössbauer est très grande puisque le rapport Γ/E_γ vaut environ 10^{-12} . Cette grande sélectivité fait qu'un déplacement relatif de niveau nucléaire de l'ordre de 10^{-9} va faire disparaître la résonance. Ceci se produit précisément par le biais des interactions hyperfines électriques et magnétiques entre le noyau et son environnement électronique. L'absorption par un échantillon d'un photon γ émis par une source n'est possible que si les niveaux d'énergie de l'un et de l'autre sont strictement égaux. La résonance entre l'émetteur et le récepteur est rétablie par déplacement de la raie d'émission par effet Doppler [130, 131]. La vitesse Doppler requise pour balayer le spectre nucléaire du fer est de 10 mm/s (dans les gaz, l'ordre de grandeur des vitesses est de 10^5 cm/s).

Dans la matière, les atomes sont soumis à des champs magnétiques et électriques créés par leur environnement. Ces champs ont une action perturbative sur les niveaux nucléaires. Ces perturbations conduisent à une levée de dégénérescence et/ou une translation des niveaux d'énergie et sont appelées interactions nucléaires hyperfines [112].

Les niveaux nucléaires des noyaux sont déterminés à partir du modèle en couche qui considère les nucléons dans un puits de potentiel de profondeur finie, arrondi sur les bords. Les niveaux d'énergie sont peuplés avec les nucléons (protons et neutrons) en respectant le principe de Pauli.

Le noyau de ^{57}Fe est constitué de 26 protons et 31 neutrons. Le moment de spin nucléaire est noté I , ses composantes le long de la direction de quantification m_I . ^{57}Fe est caractérisé par un spin $I = \frac{1}{2}$ dans l'état fondamental (alors que ^{56}Fe qui possède un neutron de moins a un spin nucléaire nul) et par un spin $I = \frac{3}{2}$ dans l'état excité.

Le moment dipolaire nucléaire $\vec{\mu}$ trouve son origine dans le mouvement orbital mais aussi dans la rotation propre des nucléons non appariés. Il est proportionnel au moment de spin, au facteur de Landé g_I et au magnéton de Bohr μ_N nucléaires:

$$\vec{\mu} = g_I \mu_N \vec{I}$$

avec $\mu_N = \frac{e \hbar}{2 M_N}$ où M_N est la masse du nucléon.

Dans le cas du ^{57}Fe , le niveau fondamental de spin $I = 1/2$ a un moment négatif qui vaut $-0,18 \mu_N = g^f$ alors que celui du niveau excité $I = 3/2$ est positif et vaut $+0,103 \mu_N = g^e$. Les facteurs g^f et g^e introduits sont appelés facteurs de séparation spectroscopiques.

Par la suite, l'indice f (respectivement l'indice e) sera utilisé pour symboliser des grandeurs associées au niveau fondamental (respectivement au niveau excité).

La distribution de charges du noyau peut être considérée comme soumise au champ électrique créé par les électrons propres de l'atome et par les charges nucléaires et électroniques des atomes voisins.

Dans la pratique, les seules interactions prises en compte sont:

- l'interaction monopolaire électrique
- l'interaction quadripolaire électrique
- l'interaction dipolaire magnétique.

Interaction de type électrique

La distribution de charges du noyau est soumise au champ électrique créé par la distribution de charges extérieures: les électrons propres de l'atome et les charges nucléaires et électroniques des

atomes voisins. Soient $\rho_N(\vec{r})$ la densité de charge nucléaire et $V(\vec{r})$ le potentiel extérieur créé en \vec{r} par l'environnement. L'énergie totale d'interaction s'écrit:

$$E_e = \int_{\text{Noyau}} \rho_N(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau$$

Comme le noyau est petit, un développement limité de $V(\vec{r})$ au voisinage de $\vec{r} = \vec{0}$ permet d'écrire:

$$E_e = E_0 + \Delta E_Q$$

$E_0 = Ze V(0)$ correspond à l'interaction ponctuelle entre le noyau de charge Z et le potentiel extérieur en 0. Il ne dépend absolument pas de l'état du noyau et déplace les niveaux de façon globale d'une quantité E_0 .

Le terme d'ordre 1 est nul car le noyau ne possède pas de moment dipolaire électrique.

Le terme d'ordre 2, noté ΔE_Q , n'a *a priori* aucune raison de s'annuler. Il dépend de la forme et de la taille du noyau et est appelé terme d'interaction quadrupolaire. Il peut être séparé en deux termes, correspondant aux effets de taille et de forme respectivement.

Effet de taille:

Soient ρ_e la densité de charge au noyau des électrons environnants de fonction d'onde $\psi(0)$ et ϵ_0 la permittivité du vide.

Le premier terme de ΔE_Q , isotrope, noté E_i , peut être exprimé à l'aide du Laplacien du potentiel en 0 et du rayon quadratique moyen du noyau $\langle R_N^2 \rangle$ (d'où effet de taille):

$$E_i = \frac{1}{6} \Delta V(0) \int_{\text{Noyau}} \rho_N(\vec{r}) r^2 d\tau = \frac{1}{6 \epsilon_0} Z e^2 |\Psi(0)|^2 \langle R_N^2 \rangle$$

avec:

$$\Delta V(0) = -\frac{\rho_e}{\epsilon_0} = \frac{e |\Psi(0)|^2}{\epsilon_0}$$

et

$$\langle R_N^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int_{\text{Noyau}} r^2 \rho_N(\vec{r}) d\tau$$

Ce terme donne naissance au déplacement isomérique δ .

Dans une expérience de spectrométrie Mössbauer, source (indice s) et absorbeur (indice a) ont généralement des densités électroniques au noyau différentes:

$$\delta = E_a - E_s = \Delta E_a - \Delta E_s = \frac{Z e^2}{6 \epsilon_0} (|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2) (\langle R_{Ne}^2 \rangle - \langle R_{Nf}^2 \rangle)$$

$\langle R_{Ne}^2 \rangle$ (respectivement $\langle R_{Nf}^2 \rangle$) est le rayon quadratique moyen dans l'état excité (respectivement fondamental).

δ s'exprime généralement à l'aide du rayon nucléaire effectif moyen R , correspondant à une sphère uniformément chargée de même charge totale Ze .

Il est défini par $\langle R_N^2 \rangle = \frac{3}{5} R^2$

Ainsi,

$$\langle R_{Ne}^2 \rangle - \langle R_{Nf}^2 \rangle = \frac{6}{5} \Delta R \cdot R$$

et

$$\delta = \frac{Z e^2}{5 \epsilon_0} (|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2) \frac{\Delta R}{R} R^2$$

Le déplacement isomérique trouve son origine dans l'existence d'une densité électronique finie et non nulle au noyau. Il illustre la capacité des électrons s à pénétrer dans le noyau. La densité totale d'électrons s est la somme de la densité des électrons s des couches internes et de la contribution des électrons s des couches de valence partiellement remplies. Ce paramètre apporte des informations sur la couche de valence: par effet de covalence par exemple, les électrons de type d qui ont une probabilité de présence nulle au noyau influencent indirectement la valeur de δ par recouvrement avec les orbitales s .

Le schéma A.1 présente l'effet de l'interaction électrique sur les niveaux d'énergie d'un noyau de l'isotope 57 du fer. L'effet de taille est caractérisé par une translation des niveaux nucléaires.

Effet de forme:

Le terme quadripolaire s'exprime à l'aide du tenseur gradient de champ électrique V_{ij} et du tenseur de rang 2 Q_{ij} qui caractérise la déviation de la distribution des charges par rapport à une distribution sphérique.

$$\Delta E_q = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij}$$

où

$$Q_{ij} = \int_{Noyau} \rho_N(r) (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) d\tau$$

Les coordonnées spatiales sont notées x_i avec $i=(1,3)$. δ_{ij} est le symbole de Kronecker qui vaut 1 si $i = j$ et 0 dans tout autre cas.

Q_{ij} met en évidence l'effet du couplage entre le gradient de champ électrique et le moment quadripolaire nucléaire. Dans son système d'axes principal XYZ , le tenseur gradient de champ électrique est diagonal. Il est représenté par les deux paramètres indépendants:

$$V_{ZZ} = e q_{ZZ}$$

et le paramètre d'asymétrie

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (0 < \eta < 1)$$

La seule variable vectorielle qui définit l'orientation du noyau est son spin \vec{I} . Cette direction est considérée comme axe de révolution et arbitrairement notée z ; cet axe est aussi un axe de révolution pour la distribution des charges. Par définition et avec cette convention, le moment quadripolaire électrique Q_{zz} du noyau est:

$$eQ = Q_{zz} = \int_{Noyau} \rho_N(r) (3z^2 - r^2) d\tau$$

Q dépend de l'état du noyau et: $Q(I_{\text{fondamental}}) \neq Q(I_{\text{excité}})$.

D'après le théorème de Wigner Eckart, Q_{ij} s'exprime en fonction des opérateurs de spin:

$$Q_{ij} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[\frac{3}{2} (\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i) - \hat{I}^2 \delta_{ij} \right]$$

Dans le système d'axes XYZ , le moment quadripolaire électrique du noyau Q_{zz} , le paramètre d'asymétrie η et les opérateurs de spin nucléaires, combinés aux opérateurs échelle auxquels ils sont

associés, permettent d'exprimer l'hamiltonien d'interaction quadripolaire \hat{H}_q :

$$\hat{H}_q = \frac{eQ V_{ZZ}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)]$$

Lorsque I est supérieur à 1/2, les valeurs propres de cet hamiltonien sont données par:

$$E_q = \frac{eQ V_{ZZ}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)](1 + \frac{\eta}{3})^{\frac{1}{2}}$$

L'interaction quadripolaire conduit à une levée partielle de dégénérescence avec mélange des états $|I, I_Z\rangle$ avec les états $|I, I_Z \pm 2\rangle$ alors que le niveau fondamental est $(2I+1)$ fois dégénéré.

Pour un noyau ^{57}Fe , l'action du gradient de champ électrique conduit à deux niveaux d'énergie séparés d'une quantité ΔE_q , appelée séparation quadripolaire:

$$\Delta E_q = \frac{eQ V_{ZZ}}{2} (1 + \frac{\eta}{3})^{\frac{1}{2}}$$

La contribution majeure au gradient de champ électrique est une contribution de réseau et elle est due aux charges des ions qui entourent le noyau Mössbauer dans une symétrie non cubique. Une contribution dite de valence électronique due à la distribution électronique anisotrope dans la couche de valence de l'atome participe également à l'interaction quadripolaire. Finalement, les électrons de conduction peuvent avoir une contribution dans le cas des métaux.

Le schéma A.1 présente l'effet de l'interaction quadripolaire sur les niveaux d'énergie d'un noyau de l'isotope 57 du fer. Les raies d'absorption ou d'émission sont d'égales intensités.

Interaction hyperfine magnétique: effet Zeeman nucléaire

Le moment dipolaire magnétique du noyau $\vec{\mu}$ interagit avec le champ magnétique \vec{H} créé au noyau par l'environnement. L'hamiltonien d'interaction s'écrit:

$$\hat{H}_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{M}$$

La direction du champ magnétique \vec{H} détermine l'axe de quantification, choisi comme étant l'axe Oz . Les valeurs propres de l'hamiltonien sont:

$$E_m = -g_I \mu_N H I_z = -g_I \mu_N H m_I$$

La levée de dégénérescence est totale: l'effet Zeeman nucléaire conduit à $(2I+1)$ états $|I, I_z\rangle$ également espacés et non dégénérés.

Dans le cas du ^{57}Fe , les décalages des niveaux d'énergie sont représentés schématiquement sur la figure A.2. D'après les règles de sélection, toutes les transitions ne sont pas autorisées. Les transitions possibles, obtenues pour $\Delta m_I = +1, 0, -1$ sont au nombre de six d'où le sextuplet caractéristique de la spectrométrie Mössbauer sur le fer.

Le champ magnétique agissant sur le noyau ou induction magnétique hyperfine a deux origines principales. Il est créé d'une part par le mouvement orbital des électrons autour du noyau et d'autre part par le moment de spin de ces électrons. Il est la somme de différentes contributions:

$$\vec{H}_{hyperfin} = \vec{H}_{orbital} + \vec{H}_{dipolaire} + \vec{H}_{contact} + \vec{H}_{exterieur}$$

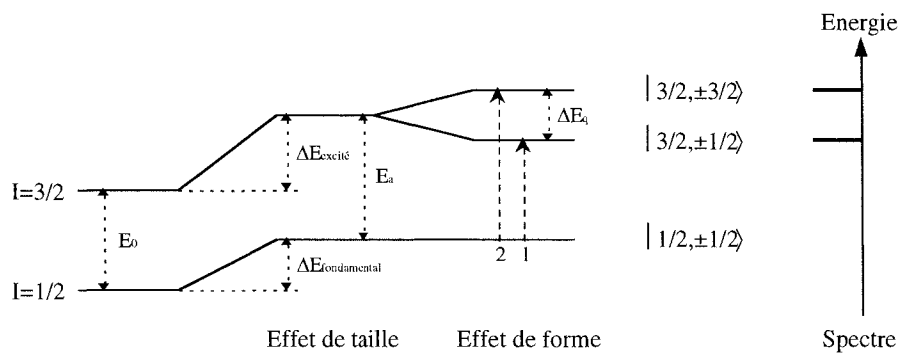


FIG. A.1 – Interactions nucléaires hyperfines électriques pour un noyau de ^{57}Fe :
 - effet de taille: déplacement isomérique
 - effet de forme: séparation quadripolaire

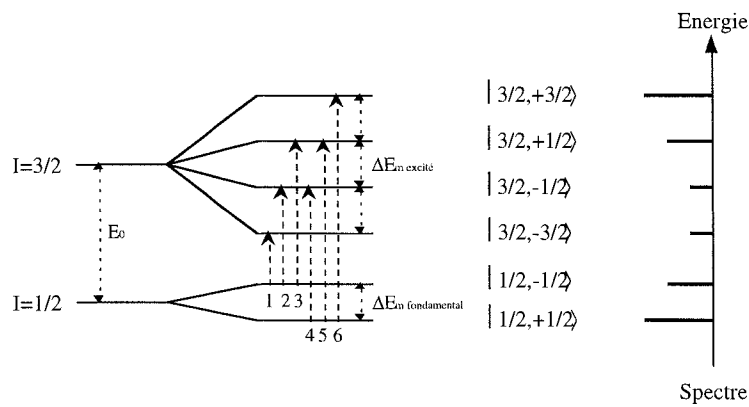


FIG. A.2 – Interactions nucléaires hyperfines magnétiques pour un noyau de ^{57}Fe : décalages en énergie et transitions possibles

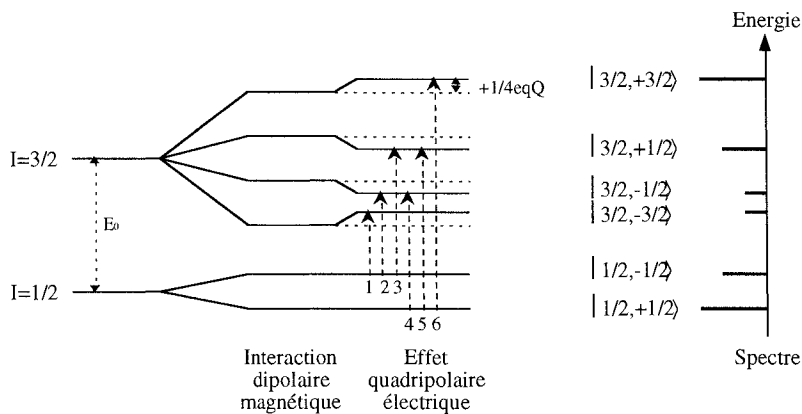


FIG. A.3 – Interactions nucléaires hyperfines électriques et magnétiques pour un noyau de ^{57}Fe : décalages en énergie et transitions possibles

Le terme orbital $\vec{H}_{orbital}$ ne concerne que les électrons des couches de valence partiellement remplies et donne naissance à une contribution positive (parallèle à la direction d'aimantation); il est calculé à partir de la loi de Biot et Savart. Il peut atteindre quelques dizaines de Teslas dans le cas des terres rares et est négligeable dans le cas des métaux de transition dont le moment cinétique orbital est bloqué.

Les moments de spin électroniques extérieurs au noyau créent un champ magnétique dipolaire $\vec{H}_{dipolaire}$. Celui-ci est créé par les électrons de l'atome sondé mais aussi par ceux des atomes voisins; il atteint quelques Teslas en général.

L'interaction directe entre le moment nucléaire d'une part et l'aimantation des électrons qui recouvrent le noyau d'autre part (*i.e.* les électrons de type s) est appelée interaction de contact de Fermi et donne lieu au terme noté $\vec{H}_{contact}$. Ce terme est caractéristique de la différence de polarisation de cœur, due à la différence de densités de spin \uparrow et \downarrow des électrons s au noyau.

Dans le cas des métaux, il existe une contribution des électrons de type d qui portent les moments magnétiques, via l'interaction d'échange. Le terme de polarisation des électrons s traduit donc de façon indirecte l'aimantation des électrons des couches d .

Une relation empirique de proportionnalité existe entre l'aimantation par atome (exprimée en magnétons de Bohr) et le champ hyperfin (en kOe): $H_{hyperfin} \simeq 150 \mu_B$

Si la structure électronique est connue, tous ces termes peuvent en principe être calculés exactement.

Actions électrique et magnétique simultanées

L'effet de taille électrique est indépendant du système d'axes alors que l'effet de forme (effet quadripolaire) introduit des modifications qui peuvent être complexes et dépendent de la symétrie du gradient de champ électrique. Dans le cas général, s'il n'y a pas d'orientation particulière entre le champ magnétique \vec{H} et le gradient de champ électrique, le traitement est assez complexe.

Toutefois, la plupart du temps, il est possible de traiter l'effet quadripolaire en perturbation par rapport à l'action du champ magnétique hyperfin. Les transitions autorisées donnent alors un sextuplet asymétrique. En effet, l'angle entre le champ magnétique et l'axe principal du gradient de champ électrique étant noté θ , les niveaux d'énergie deviennent:

$$E_{m_I} = -g_I \mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 q_{ZZ} Q}{4} \frac{3 \cos^2(\theta) - 1}{2}$$

Le terme géométrique $\frac{3 \cos^2(\theta)-1}{2}$ est noté $f(\theta)$.

La figure A.3 présente les niveaux d'énergie d'un noyau de ^{57}Fe après effets combinés des actions hyperfines électrique et magnétique ainsi que les différentes transitions possibles [100].

A.1.3 Probabilités de transition

La résolution de l'équation de Schrödinger qui régit le système (photon + noyau) en interaction permet de déterminer les probabilités de transition. Ainsi, la probabilité pour le système d'effectuer une transition de l'état 1 d'énergie E_1 vers l'état final j d'énergie E_j s'écrit :

$$|C_j(\infty)|^2 = \frac{|H_{j1}|^2}{(E_j - E_1)^2 + \frac{\hbar^2 \Gamma^2}{4}}$$

avec H_{j1} l'élément de matrice de l'hamiltonien d'interaction.

Notons que la fonction est paire de la variation d'énergie et les transitions qui augmentent l'énergie s'effectuent avec la même probabilité que celles qui la diminuent. La variation de la probabilité de

transition suit un profil de Lorentz. Les transitions s'effectuent avec une variation d'énergie qui vaut $\hbar\Gamma/2$ d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg.

Il est donc possible d'évaluer les intensités relatives des transitions nucléaires permises pour un noyau de ^{57}Fe qui passe d'un état excité à l'état fondamental après émission d'un photon.

Les transitions sont caractéristiques de:

- état initial: $I = 3/2 - I_z$

- état final: $I = 1/2 - I_z$ et un photon d'équivalent spin 0 ou 1.

La transition peut s'effectuer de plusieurs façons: un même état initial peut conduire à des états finals différents et l'état final est une combinaison linéaire de tous les états possibles. Il faut donc en réalité évaluer le poids respectif de chacun de ces états. Cette détermination est possible en introduisant une étape fictive intermédiaire au cours de laquelle les spin initiaux se décomposent en spin élémentaires $1/2$. Les amplitudes relatives des transitions sont données par les coefficients de Clebsch Gordan et sont comptées dans la direction le long de laquelle elles s'effectuent pleinement: les intensités dépendent de la direction d'observation par rapport à l'axe de quantification. Le tableau A.1 donne les intensités relatives des différentes transitions et le moment de spin équivalent du photon mis en jeu. Les intensités relatives des six transitions sont respectivement: 3, 2, 1, 1, 2, 3. S'il faut comparer les intensités relatives des transitions dans une direction donnée (souvent imposée par la géométrie du dispositif expérimental), celles-ci dépendent de la direction d'observation par rapport à l'axe de quantification (*i.e.* par rapport à la direction d'aimantation).

Transitions initial - final	Moment du photon	Intensités relatives
$ \frac{3}{2}; \frac{3}{2}\rangle - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\rangle$	-1	3 (pic 1)
$ \frac{3}{2}; \frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\rangle$	0	2 (pic 2)
$ \frac{3}{2}; \frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{2}; \frac{-1}{2}\rangle$	-1	1 (pic 3)
$ \frac{3}{2}; \frac{-1}{2}\rangle - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\rangle$	+1	1 (pic 4)
$ \frac{3}{2}; \frac{-1}{2}\rangle - \frac{1}{2}; \frac{-1}{2}\rangle$	0	2 (pic 5)
$ \frac{3}{2}; \frac{-3}{2}\rangle - \frac{1}{2}; \frac{-1}{2}\rangle$	+1	3 (pic 6)

TAB. A.1 - Identification des différentes transitions, moment de spin équivalent du photon mis en jeu et intensités relatives: coefficients de Clebsch Gordan

Soit α l'angle entre le rayonnement γ émis ou absorbé (qui dans notre cas est perpendiculaire au plan des couches et détermine l'axe noté Oz) et l'axe de quantification. Seules les intensités relatives des pics 2 et 5 sont modifiées par rapport aux coefficients de Clebsch Gordan. Les intensités relatives des six pics d'absorption deviennent 3, X , 1, 1, X , 3 avec:

$$X = 4 \cdot \frac{1 - \langle \cos^2(\alpha) \rangle}{1 + \langle \cos^2(\alpha) \rangle}$$

- Si les moments magnétiques sont dans le plan de l'échantillon: $\alpha = 0$ et $X = 4$
- Si les moments magnétiques sont perpendiculaires au plan de l'échantillon: $\alpha = 90$ et $X = 0$
- Si les moments magnétiques sont distribués, à une valeur donnée de X correspond une valeur moyenne $\langle \cos^2(\alpha) \rangle$.

Pour un échantillon polycristallin avec une orientation complètement aléatoire des moments magnétiques, $\langle \cos^2(\alpha) \rangle = 1/3$ ce qui correspond à $X = 2$ car

$$\langle \cos^2(\alpha) \rangle = \frac{4 - X}{4 + X}$$

A.2 Application aux TRFe₂

Dans les composés TRFe₂, les atomes de fer forment des tétraèdres (voir chapitre 2, figure 1.1). Les quatre atomes de fer constituant les tétraèdres sont cristallographiquement et chimiquement équivalents mais magnétiquement non équivalents. En conséquence, le spectre Mössbauer d'un composé TRFe₂ massif est composé de quatre sextuplets. Le fait que les quatre sites de fer soient cristallographiquement et chimiquement équivalents se traduit par un déplacement isomérique identique pour les 4 sextuplets. Les quatre atomes d'un tétraèdre de fer sont soumis à des gradients de champ électrique d'amplitudes égales, mais, dirigés selon les 4 directions de type $\langle 111 \rangle$. Cette anisotropie locale conduit à deux effets:

i) Pour une direction donnée de l'aimantation, les moments des atomes de fer sont parallèles entre eux. Chaque atome i de fer ($i = 1, 4$) présente un effet quadripolaire apparent $\Delta E_{q,i}$ fonction de l'angle θ_i entre \vec{M} et les directions $\langle 111 \rangle$:

$$\Delta E_{q,i} = \frac{e^2 q_{ZZ} Q}{4} f(\theta_i)$$

$f(\theta_i)$ est un facteur géométrique qui s'exprime en fonction des coordonnées sphériques de la directions d'aimantation.

ii) Le champ magnétique dipolaire diffère d'un site de fer à l'autre: sa projection le long de la direction du champ hyperfin dépend de l'angle θ_i et introduit un champ hyperfin apparent noté δH_{θ_i} .

Le champ dipolaire sur le site de fer i est dû aux moments $\vec{\mu}_j$ de l'environnement.

Dans le cas de deux sous-réseaux de moments $\vec{\mu}_{Fe}$ et $\vec{\mu}_{TR}$ ordonnés et couplés parallèlement (signe "-") ou antiparallèlement (signe "+"), le champ dipolaire s'écrit [101]:

$$\vec{H}_{dipolaire} = \frac{1}{a_0^3} (\mu_{Fe} \vec{S}_{Fe} \pm \mu_{TR} \vec{S}_{TR})$$

où \vec{S}_{Fe} représente une sommation vectorielle sur le site i et a_0^3 le volume de la maille cubique.

Le champ dipolaire apparent s'écrit:

$$\delta H_{\theta_i} = -2A_d f(\theta_i)$$

Le terme $-2A_d$, spécifique à la structure phase de Laves, et également appelé paramètre de champ dipolaire, a été introduit par C. Meyer *et al.* [113, 132]. Il dépend uniquement des aimantations respectives des atomes de fer et de terre rare et est exprimé simplement par:

$$A_d = \frac{\sqrt{2}}{a_0^3} (40.8\mu_{Fe} \pm 19.5\mu_{TR})$$

En résumé, dans le cas général, les composés de TRFe₂ sont caractérisés par des spectres Mössbauer composés de **4 sextuplets** d'abondances équivalentes et différenciés par des facteurs géométriques $f(\theta_i)$ différents.

L'expression des différents niveaux hyperfins s'écrit finalement sous la forme:

$$E_{m_I}(\theta_i) = \delta - g_I \mu_N [H_0 - 2A_d f(\theta_i)] m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 q_{ZZ} Q}{4} f(\theta_i) \quad (i = 1, 4)$$

Dans cette expression, H_0 est le champ hyperfin isotrope.

Les énergies E_k des six transitions autorisées pour chacun des sextuplets peuvent se mettre sous la forme suivante:

$$E_k(\theta_i) = \delta - g(k) [H_0 - 2A_d f(\theta_i)] - \frac{e^2 q_{ZZ} Q}{4} f(\theta_i) h(k) \text{ pour } k = (1, 6)$$

Les préfacteurs sont donnés par:

$$g(k) = g^f [m_I^f - \frac{g^e}{g^f} m_I^e]$$

et

$$h(k) = [\frac{3m_I^{e^2} - I^e(I^e + 1)}{I^e(2I^e - 1)}]$$

I^e et m_I^e (respectivement m_I^f) sont le spin du noyau et ses composantes selon l'axe Oz dans l'état excité (fondamental).

Soient (u, v, w) les composantes de l'aimantation \vec{M} et notons \vec{D}_i les quatre directions $\langle 111 \rangle$ équivalentes.

$$\cos(\theta_i) = \frac{\vec{M} \cdot \vec{D}_i}{MD_i} = \frac{\pm u \pm v \pm w}{\sqrt{3}}$$

$f(\theta_i)$ s'exprime en fonction des angles polaires Φ et Ψ de la direction d'aimantation \vec{M} . Par simple projection:

$$u = \sin\Psi \cos\phi$$

$$v = \sin\Psi \sin\phi$$

$$w = \cos\Psi$$

Les quatre facteurs géométriques (pour chaque direction $\langle 111 \rangle$) et une direction d'aimantation \vec{M} déterminée par ses coordonnées sphériques sont présentés dans le tableau A.2.

Lorsque la direction d'aimantation est parallèle à une direction principale du cube et présente des propriétés de symétrie particulières, les spectres Mössbauer des TRFe₂ se simplifient. Le tableau A.3 répertorie les valeurs des différents facteurs géométriques et le nombre de sextuplets (avec leurs abondances relatives) dont est composé le spectre Mössbauer total lorsque l'aimantation est parallèle à certaines directions principales du système cubique.

Direction $\langle 111 \rangle$	Facteur géométrique
$D_1 = [111]$	$f(\theta_1) = \frac{1}{2} \sin(2\Psi)(\cos\Phi + \sin\Phi) + \frac{1}{2} \sin^2\Psi \sin(2\Phi)$
$D_2 = [11\bar{1}]$	$f(\theta_2) = -\frac{1}{2} \sin(2\Psi)(\cos\Phi + \sin\Phi) + \frac{1}{2} \sin^2\Psi \sin(2\Phi)$
$D_3 = [\bar{1}11]$	$f(\theta_3) = \frac{1}{2} \sin(2\Psi)(-\cos\Phi + \sin\Phi) - \frac{1}{2} \sin^2\Psi \sin(2\Phi)$
$D_4 = [\bar{1}\bar{1}1]$	$f(\theta_4) = -\frac{1}{2} \sin(2\Psi)(-\cos\Phi + \sin\Phi) - \frac{1}{2} \sin^2\Psi \sin(2\Phi)$

TAB. A.2 – Facteurs géométriques (pour chaque direction $\langle 111 \rangle$) calculés pour une direction d'aimantation \vec{M} en fonction des coordonnées sphériques Φ et Ψ

Les directions d'aimantation présentées dans le tableau A.3 correspondent toutes à des situations rencontrées dans les TRFe₂ à l'état massif. Les directions d'aimantation complexes de type $\langle uuw \rangle$ sont situées dans les plans de type $\langle 110 \rangle$ (plans diagonaux du cube) et ont été mises en évidence dans le SmFe₂ massif et dans les composés ternaires TR_{1-x}TR_{2-x}Fe₂. Au chapitre 4, le tableau

\vec{M}	$f(\theta_1)$	$f(\theta_2)$	$f(\theta_3)$	$f(\theta_4)$	Nombre de sextuplets et abondances relatives
$\langle 001 \rangle$	0	0	0	0	1
$\langle 110 \rangle$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	2 1 / 1
$\langle 111 \rangle$	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	2 1 / 3
$\langle uuw \rangle$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \sin(2\Psi)$ $+\frac{1}{2} \sin^2\Psi$	$-\frac{\sqrt{2}}{2} \sin(2\Psi)$ $+\frac{1}{2} \sin^2\Psi$	$-\frac{1}{2} \sin^2\Psi$	$-\frac{1}{2} \sin^2\Psi$	3 1 / 1 / 2

TAB. A.3 – Caractéristiques des spectres Mössbauer pour \vec{M} parallèle à des directions principales du cube: facteurs géométriques, nombre de sextuplets et abondances relatives

4.2 donne les directions de facile aimantation mises en évidence par spectrométrie Mössbauer pour quelques composés TRFe₂ étudiés [101, 102, 103, 104, 106] et la figure A.4 présente les spectres Mössbauer typiques pour les trois directions principales du cube [104].

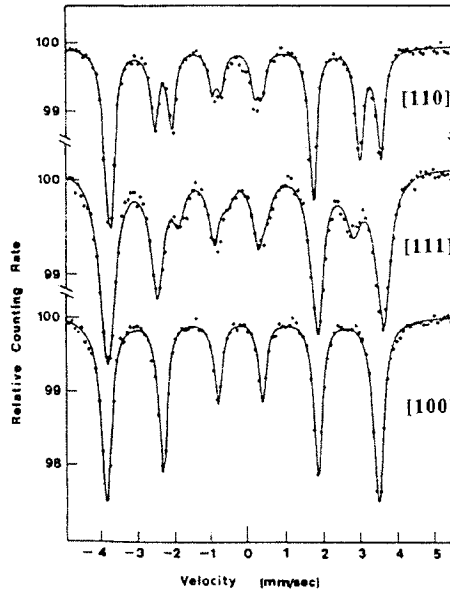


FIG. A.4 – Spectres Mössbauer typiques des directions de facile aimantation [104]:

- $\langle 100 \rangle$ (spectre à 300K de $\text{Ho}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_2$)
- $\langle 111 \rangle$ (spectre à 4.2K de $\text{Ho}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{Fe}_2$)
- $\langle 110 \rangle$ (spectre à 4.2K de $\text{Ho}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{Fe}_2$)

Les spectres obtenus pour des directions majeures du cube sont très caractéristiques et permettent d'identifier (sans aucun traitement) la direction de facile aimantation. Ainsi, les pics 2 et 6 des spectres correspondant aux directions de type $\langle 110 \rangle$ présentent deux contributions d'égales intensités. Les pics 2 et 6 des spectres de type $\langle 111 \rangle$ sont composés de sextuplets dans un rapport 1 / 3. Finalement, lorsque la direction facile est de type $\langle 100 \rangle$, le spectre n'est plus composé que d'un sextuplet.

A.3 Traitement des spectres Mössbauer des TRFe₂

Méthode d'ajustement

Le spectre expérimental est la somme L de N lorentziennes et s'écrit:

$$B[1 + \frac{2 A}{\pi 100} L]$$

avec:

$$L = \sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^6 \frac{a_{k,i} X_{k,i}}{\Gamma_{k,i} + \frac{4}{\Gamma_{k,i}} (x_{k,i} - E_k(\theta_i))^2}$$

Dans cette expression:

- B est le bruit de fond
- A est l'aire du spectre en % du rectangle $2v_{max}$ B. v_{max} est la vitesse maximale de la source, nécessaire pour balayer tout le spectre.
- $a_{k,i}$ est la fraction d'aire totale correspondant à la $k^{ième}$ lorentzienne du $i^{ième}$ sextuplet.
- $X_{k,i}$ représente la hauteur relative de chaque lorentzienne et $\sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^6 a_{k,i} X_{k,i} = 1$.
- Les énergies des transitions sont données par les expressions des $E_k(\theta_i)$ définies précédemment:

$$E_k(\theta_i) = \delta - g(k) [H_0 - 2A_d f(\theta_i)] - \frac{e^2 q_{ZZ} Q}{4} f(\theta_i) h(k)$$

- Une calibration préalable réalisée avec un étalon en ⁵⁷Fe permet la détermination de la vitesse de la source (mm/s) et la conversion en unités de champ magnétique (Oe) des grandeurs souhaitées.

Notons quelques points importants.

I) Dans le cas le plus général, c'est-à-dire lorsque la direction de facile aimantation n'est pas parallèle à l'une des directions cristallographiques principales du cube, le spectre des TRFe₂ a 4 composantes (i) à 6 lorentziennes (k).

II) Pour un i donné, les propriétés de symétrie des transitions conduisent à:

$$\Gamma_{1i} = \Gamma_{6i}; \Gamma_{2i} = \Gamma_{5i}; \Gamma_{3i} = \Gamma_{4i}$$

Comme les 4 composantes sont identiques, les largeurs des lorentziennes relatives aux différents sextuplets pour une transition donnée sont égales:

$$\Gamma_{1i} = \Gamma_{6i} = \Gamma_1; \Gamma_{2i} = \Gamma_{5i} = \Gamma_2; \Gamma_{3i} = \Gamma_{4i} = \Gamma_3$$

Nous avons ensuite imposé l'hypothèse simplificatrice suivante: $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma_3 = \Gamma$

En fait, un échantillon idéal caractérisé avec un montage expérimental idéal doit présenter des lorentziennes avec une unique largeur à mi-hauteur. Néanmoins, l'élargissement expérimental conduit à une évolution des largeurs. Pour un échantillon mince de fer, les résultats des ajustements sont: $\Gamma_1 = 0.27$ mm/s et $\Gamma_3 = 0.22$ mm/s. Pour ajuster les spectres, il est possible de fixer une valeur intermédiaire de Γ et de tolérer un écart (par rapport aux coefficients de Clebsch Gordan) de la hauteur relative des pics internes X_i . Dans notre cas, cette hypothèse se justifie *a posteriori* car l'aire totale du spectre est identique avec les deux types d'affinements.

Pour un échantillon mince de fer, l'affinement conduit à des hauteurs relatives des pics internes $X_{3,4}$

pouvant atteindre 1.5.

III) Les énergies des transitions sont données par les expressions des $E_k(\theta_i)$.

Nous avons choisi de les exprimer systématiquement en fonction des coordonnées sphériques Φ et Ψ de l'aimantation. Pour cela, il suffit d'intégrer dans cette expression les expressions des facteurs géométriques donnés dans le tableau A.2.

IV) Pour un composé TRFe₂ donné, les paramètres physiques que sont le champ hyperfin isotrope (H_0), le terme dipolaire ($-2A_d$), l'effet quadruplaire ($\frac{e^2q_zzQ}{4}$) et le déplacement isomérique (δ) sont identiques pour les 4 sextuplets.

V) Pour respecter à la fois les probabilités de transition et l'évolution des largeurs des lorentziennes mais sans préjuger de l'orientation de la direction d'aimantation par rapport au plan des couches, chaque sextuplet est ajusté de sorte que les hauteurs relatives des différents pics vérifient les rapports (3, X , X_i , X_i , X , 3). Comme chaque sextuplet est symétrique, l'ajustement n'est nécessaire que sur les trois premières lorentziennes.

L'ajustement va donc consister à déterminer les paramètres suivants:

- le jeu complet des paramètres physiques relatifs au composé: H_0 , $-2A_d$, $\frac{e^2qQ}{4}$ et δ
- la direction de facile aimantation qui est associée à un type de direction cristallographique par la connaissance de ses coordonnées sphériques Φ et Ψ .
- la hauteur relative des pics 2 et 5 (X) qui fournit une information sur l'orientation moyenne de la direction d'aimantation par rapport à la normale aux couches.

La méthode utilisée pour ajuster les spectres est celle des moindres carrés non linéaire [133]. χ^2 est le paramètre d'affinement caractérisant l'écart entre les points expérimentaux et théoriques.

Cartographies de χ^2

Pour un jeu de paramètres physiques donné, nous avons réalisé des cartographies de χ^2 en fonction de Φ et Ψ . Elles consistent en un balayage de toutes les directions d'aimantation en faisant varier Φ de 45 à 135° par pas de 1° et Ψ de 0 à 90°. Nous balayons ainsi:

- 1- les directions dans le plan normal aux couches de [001] à [110] pour $\Phi=45^\circ$ et Ψ variant de 0 à 90°
- 2- les directions dans le plan des couches de [001] à [1 $\bar{1}$ 0] pour $\Phi=135^\circ$ et Ψ variant de 0 à 90°
- 3- les directions situées entre ces deux plans limites pour des valeurs intermédiaires.

Notons que les situations 1 et 3 donnent logiquement des valeurs de χ^2 égales puisque la symétrie des plans est la même mais doivent donner des hauteurs relatives de pics 2 et 5 extrêmes. Ainsi:

si $\vec{M} \parallel [110]$: $X = 0$

si $\vec{M} \parallel [1\bar{1}0]$: $X = 4$

Ces cartographies sont représentées dans le manuscrit sous forme de lignes d'"iso χ^2 " et permettent une bonne visualisation des extrema. Il est donc possible de déterminer le type de direction cristallographique le long de laquelle est située l'aimantation \vec{M} . Ces cartographies ne permettent néanmoins pas de lever l'indétermination existant quant à la répartition des moments magnétiques le long des directions équivalentes. C'est la valeur de X qui joue un rôle prédominant et permettra de trouver la répartition la plus adaptée.

Adaptation du programme d'ajustement

Les cartographies nous ont permis de constater que les minima présentent un fond aplati. Une distribution de directions cristallographiques autour du minimum correspond à une énergie très proche du minimum d'énergie. Nous avons donc effectué l'ajustement des spectres en supposant une faible désorientation de la direction d'aimantation par rapport à celle correspondant au minimum d'énergie. Pour un jeu de paramètres physiques, le spectre total simulé est la somme de $(N+1)$ sous-spectres: dans une proportion libre p , il est composé du spectre obtenu avec un couple de coordonnées polaires (Φ_0, Ψ_0) correspondant à un extremum et de N composantes. Chacune contribue avec une proportion $(1-p)/N$, et leurs coordonnées sphériques vérifient: $(\Phi_0 \pm \omega(/2), \Psi_0 \pm \omega(/2))$. ω caractérise la désorientation de la direction de facile aimantation autour de la direction principale (Φ_0, Ψ_0) . Cette modification ne s'est pas révélée suffisante dans la majorité des cas et nous avons donc autorisé la direction d'aimantation à former un cône autour de la direction principale (Φ_0, Ψ_0) , dont l'ouverture est variable.

Une adaptation du programme d'ajustement permet également d'imposer 8 sextuplets (au lieu de quatre) soit deux groupes fondamentaux. Ces 8 sextuplets présentent un jeu de paramètres physiques unique mais les angles polaires (Φ_1, Ψ_1) et (Φ_2, Ψ_2) sont indépendants. Un facteur de proportionnalité ajustable détermine le poids de chacune des configurations fondamentales. Cette amélioration permet typiquement de considérer le spectre total comme le spectre obtenu pour un système présentant deux types cristallographiques de directions de facile aimantation.

Contribution de la couche NbFe φ

Dans les cas particuliers des spectres collectés sur des couches TRFe₂(110), il apparaît au centre des spectres une structure dédoublée qui est attribuée à la fine couche NbFe φ utilisée pour l'initiation de l'épitaxie de composés TRFe₂. En effet, une couche témoin a été réalisée et il a été vérifié que cette couche présente un spectre Mössbauer constitué d'un doublet, caractéristique d'un état paramagnétique. Ce doublet apparaît, de façon plus ou moins intense, sur tous les spectres de 4.2K à 300K [16].

Annexe B

Utilisations qualitative et quantitative du RHEED

Cette annexe est consacrée à l'utilisation de la diffraction d'électrons rapides en incidence rasante. Cette technique a été développée dans les enceintes d'épitaxie par jets moléculaires destinées à l'élaboration des structures artificielles de semi-conducteurs afin d'en contrôler *in situ* le mode de croissance.

Dans un premier temps, je rappelle les principes du RHEED et les informations qualitatives extractibles des clichés de diffraction [3]. La seconde partie est consacrée à l'utilisation quantitative du RHEED. Nous examinons plus précisément comment évolue la morphologie des surfaces observées et nous proposons une indexation des facettes cristallographiques.

B.1 Principes du RHEED

Un faisceau d'électrons monocinétiques est envoyé en incidence rasante sur un échantillon et les images collectées après interaction avec la surface constituent les clichés de diffraction RHEED. Les détails du dispositif expérimental dont nous disposons sont présentés annexe D.1.5.

Théorie succincte de la diffraction

Soit un cristal périodique dont les positions des nœuds du réseau sont données par:

$$\vec{r}_i = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}$$

où m_1, m_2, m_3 sont des entiers et $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont les vecteurs de base du réseau.

Les positions des atomes sont repérées par rapport aux nœuds du réseau et dans le cas général données par:

$$\vec{\rho}_n = u_n\vec{a} + v_n\vec{b} + w_n\vec{c}$$

où u_n, v_n, w_n sont des entiers relatifs strictement inférieurs à 1.

Choisissons d'appeler $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ le vecteur de diffusion et f_n le facteur de diffusion. L'amplitude diffusée par le cristal s'écrit:

$$A(\vec{q}) = \sum_{i,n} f_n(\vec{q}) \exp(i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i + \vec{\rho}_n))$$

La somme s'effectue sur tous les atomes n et sur les sites i du réseau auxquels ils sont liés.

Une autre expression de l'amplitude diffusée, communément utilisée par les cristallographes, permet

de séparer la contribution de la maille élémentaire et de définir ainsi le facteur de structure $F(\vec{q})$. L'intensité totale diffusée, norme au carré de l'intensité diffusée s'écrit alors:

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) = |F(\vec{q})|^2 \cdot \zeta(\vec{q})$$

avec

$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n(\vec{q}) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{\rho}_n)$$

et $\zeta(\vec{q})$ la fonction d'interférence, dont l'expression est donnée par:

$$\zeta(\vec{q}) = \frac{\sin^2(\frac{N_1 \vec{q} \cdot \vec{a}}{2})}{\sin^2(\frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2})} \cdot \frac{\sin^2(\frac{N_2 \vec{q} \cdot \vec{b}}{2})}{\sin^2(\frac{\vec{q} \cdot \vec{b}}{2})} \cdot \frac{\sin^2(\frac{N_3 \vec{q} \cdot \vec{c}}{2})}{\sin^2(\frac{\vec{q} \cdot \vec{c}}{2})}$$

$N_1 a$, $N_2 b$ et $N_3 c$ sont les dimensions du cristal. La fonction d'interférence est une fonction périodique des vecteurs du réseau réciproque. Elle est maximale lorsque le vecteur de diffusion est un vecteur de ce réseau et cette condition d'existence constitue les conditions de Laue:

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = 2\pi h$$

$$\vec{q} \cdot \vec{b} = 2\pi k$$

$$\vec{q} \cdot \vec{c} = 2\pi l$$

Si le cristal étudié est tridimensionnel, les conditions de diffraction conduisent à un réseau réciproque constitué de points.

Dans le cas de la diffraction par une surface, $N_3 = 1$ et le troisième terme de la fonction d'interférence est égal à 1. Les conditions de Laue se réduisent à celles existant selon \vec{a} et \vec{b} , avec la fonction d'interférence constante selon \vec{c} . Le réseau réciproque est constitué de bâtonnets perpendiculaires à la surface. Si le réseau présente des imperfections, celles-ci provoquent un élargissements des bâtonnets.

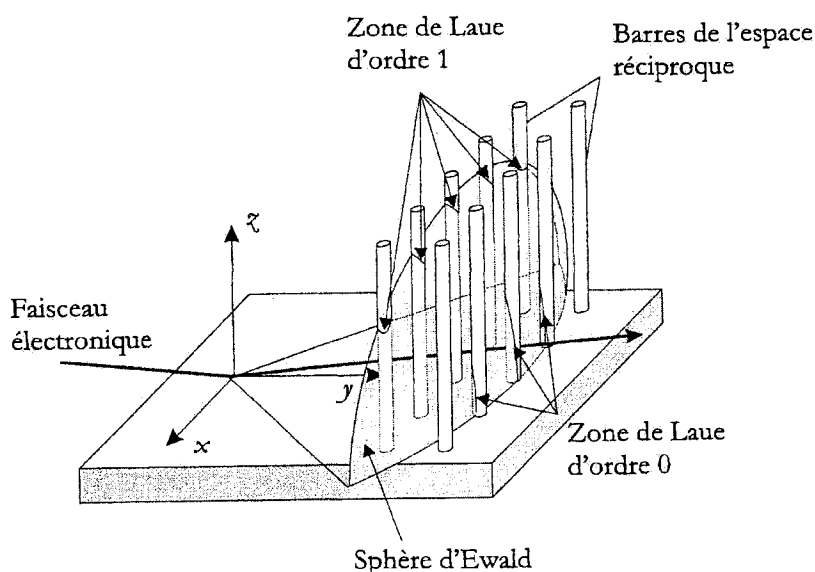


FIG. B.1 – Schéma de principe d'obtention des diagrammes de diffraction RHEED [118].

La figure de diffraction est obtenue par construction géométrique: elle est l'intersection du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald, centrée à l'origine du réseau réciproque et de rayon $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Pour un faisceau idéalement monochromatique et une surface parfaite, la figure de diffraction est un ensemble de points. Dans la réalité, le diagramme de diffraction RHEED associé à une surface est constitué de raies comme le montre la figure B.1.

Ces raies ont deux origines.

- i) Lors d'expériences de diffraction RHEED, l'énergie des électrons incidents est comprise entre 10 et 30 KeV ce qui correspond à des longueurs d'onde de quelques 10^{-2}\AA , inférieures aux distances interatomiques. Le rayon de la sphère d'Ewald est très grand au regard des distances dans le réseau réciproque et les bâtonnets du réseau réciproque sont quasiment tangents à la sphère d'Ewald.
- ii) Le faisceau d'électrons incidents n'est jamais parfaitement monocinétique. La dispersion en énergie associée à la divergence du faisceau conduit à la largeur finie de la sphère d'Ewald.

Informations obtenues par RHEED

Les informations obtenues par toute technique de diffraction sont limitées par la taille finie du système observé et par la longueur de cohérence de la sonde. La taille finie du système observé se traduit par un élargissement des raies de diffraction. Dans le cas du RHEED, la longueur de cohérence du faisceau électronique, donnée par la relation d'incertitude d'Heisenberg, $\Delta k \Delta r \approx 2\pi$, est de l'ordre de 200\AA pour une énergie de 30 keV et une variation relative de tension de 10^{-4} . La diffraction d'électrons rapides en incidence rasante n'est donc sensible à l'ordre ou au désordre cristallin, à la morphologie des systèmes qu'à une échelle de quelques centaines d'angströms.

Lors d'études de croissance *in situ*, de nombreux processus peuvent être mis en évidence par RHEED, au cours des différentes étapes du dépôt. Nous citons ici quelques exemples.

- Si dans tous les azimuts, les figures de diffraction se brouillent et présentent un fond diffus important, l'interface formée est amorphe; ceci peut se produire dans des situations d'interdiffusion.
- Lorsque la croissance est tridimensionnelle avec formation d'îlots, les diagrammes de diffraction sont alors constitués de points ou de taches plus ou moins allongées, résultant d'un mélange de diffraction tri et bidimensionnelle: le faisceau peut être réfléchi par la surface ou transmis à travers les cristallites.
- Les relations d'épitaxie entre le dépôt et le substrat peuvent être déterminées.
- Le cas idéal est celui pour lequel la croissance est bidimensionnelle, ordonnée avec accord des réseaux pour l'orientation et le paramètre de maille. Ce mode de croissance impose des contraintes dans le dépôt qui tend rapidement à relaxer pour reprendre son paramètre massif: il est possible d'étudier l'évolution relative des distances interatomiques à partir des changements de distances entre raies de diffraction.

Lorsque la croissance est bidimensionnelle, des oscillations de l'intensité RHEED permettent de calibrer les flux de dépôt.

Si le dépôt croît dans une structure incommensurable avec le substrat, les azimuts peuvent être très différents de ceux du substrat et les distances entre raies de diffraction n'ont aucun rapport.

- La présence de contaminant à la surface peut également être mise en évidence par RHEED: si les molécules adsorbées présentent un ordre à grande distance en accord avec le substrat, les figures de diffraction présentent des surstructures. Des raies viennent s'intercaler entre les raies de diffraction du dépôt et ont généralement une intensité inférieure.
- Des surstructures peuvent également apparaître lorsque l'épitaxie se produit avec une maille multiple ou lorsque la surface du dépôt est reconstruite. Notons qu'il est souvent impossible de distinguer les deux situations précédentes à partir de la seule technique du RHEED.

B.2 Morphologie des surfaces et indexation des facettes

La rugosification d'une surface, observée par RHEED, conduit à réintroduire une dépendance en $\vec{q} \cdot \vec{c}$ dans la fonction d'interférence ce qui se traduit par une contribution des vecteurs de diffusion perpendiculaires à la surface. Les diagrammes de diffraction sont alors constitués de points. Il est très difficile de déterminer des caractéristiques physiques quantitatives relatives à la qualité de la surface lorsque de la diffraction tridimensionnelle se produit. En effet, les points de diffraction obtenus sur les diagrammes RHEED sont en général larges: même si le cristal donnant lieu à cette diffraction avait une cohérence infinie, le faisceau électronique rasant ne sonde que les îlots superficiels et ressent des cristallites de taille finie.

Lorsque le mode de croissance d'un matériau sur un substrat est tridimensionnel, les îlots ont très souvent des orientations et une morphologie qui donnent lieu à de nouveaux processus de diffraction. C'est effectivement le cas lorsque les îlots sont constitués de facettes [72]. Du point de vue cristallographique, celles-ci sont définies comme des plans, de taille finie, dont l'orientation diffère de l'orientation moyenne de la couche (imposée par la direction de croissance).

Si l'intersection de ces plans inclinés avec la surface de la couche est parallèle au faisceau d'électrons incidents, ce dernier peut diffracter sur cette surface plane. Les diagrammes RHEED sont alors mixtes: ils sont constitués de deux diagrammes de diffraction inclinés l'un par rapport à l'autre d'un angle α comme le montre le schéma B.2. La surface horizontale donne naissance aux lignes de diffraction verticales. La surface inclinée donne naissance aux lignes de diffraction inclinées et l'angle α entre les lignes de diffraction inclinées et les lignes de diffraction verticales est donc l'angle formé par les facettes avec la normale aux couches (la direction de croissance est ici la direction [110] car nous avons élaboré des couches TRFe₂(110)).

Les premiers stades de la croissance des composés TRFe₂(110) donnent lieu à la formation d'îlots tridimensionnels. Nous avons obtenu des diagrammes RHEED présentant des lignes de diffraction inclinées selon les azimuts $[\bar{1}\bar{1}0]$ et $[001]$; nous proposons ici une indexation des plans inclinés donnant naissance à ces diagrammes.

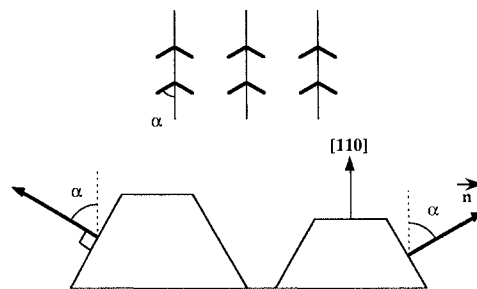


FIG. B.2 – Schéma de principe de formation de diagrammes RHEED inclinés par diffraction sur des facettes. La surface de l'échantillon est ici un plan (110).

Cas de l'azimut $[\bar{1}\bar{1}0]$

Soit \vec{n} la normale aux facettes cristallographiques. Ce vecteur \vec{n} a pour composantes (n_x, n_y, n_z) . L'angle α entre le vecteur normal aux couches de composantes $(1,1,0)$ dans notre cas, s'écrit à partir du produit scalaire $\vec{n} \cdot (1,1,0)$:

$$n_x + n_y = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \cdot \sqrt{2} \times \cos \alpha$$

Les facettes cristallographiques ne donnent lieu à de la diffraction que si leur intersection avec la surface contient l'azimut. Si ces plans doivent contenir la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$, leur normale est par voie de conséquence orthogonale à cette direction, ce qui s'écrit alors:

$$[\bar{1}\bar{1}0] \cdot \vec{n} = 0$$

La résolution du système formé par ces deux équations conduit à la relation entre les composantes de la normale aux facettes cristallographiques et l'angle qu'elles font avec la direction de croissance:

$$\frac{n_x^2}{n_z^2} = \frac{\cos^2(\alpha)}{2(1 - \cos^2(\alpha))} = a^2$$

Pour $\alpha = 25.5^\circ$ (qui est la valeur déterminée expérimentalement sur les diagrammes RHEED selon l'azimut $[\bar{1}\bar{1}0]$), le rapport a^2 vaut 2.25 et conduit à $n_x = n_y = 1.5 n_z$. Les premières valeurs entières qui vérifient cette relation sont (3,3,2).

Les plans des facettes selon l'azimut $[\bar{1}\bar{1}0]$ sont donc des plans cristallographiques de type (332). Il est possible de vérifier que l'intersection de ces plans et de la surface (110) est la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ de l'azimut.

Cas de l'azimut [001]

L'angle formé par les facettes avec le plan (110) vaut 45° et il apparaît que les plans de type (010), dont l'intersection avec la surface (110) est bien la direction [001] du faisceau d'électrons, forment un angle de 45° avec la normale. Les facettes visualisées selon l'azimut [001] sont donc des plans de type (010).

Un calcul analogue peut être effectué avec un azimut quelconque.

Annexe C

Intensités de neutrons diffractées

C.1 Facteurs de structure

Les TRFe₂ cristallisent dans une structure de type MgCu₂ de symétrie cubique (voir chapitre 2, figure 1.1). Les atomes de terres rares forment un réseau cristallographique cubique diamant et les atomes de fer forment des tétraèdres centrés sur la moitié des sites octaédriques non occupés par les terres rares.

Choisissons d'appeler \vec{q} le vecteur de diffusion.

Pour les atomes de terres rares, le facteur de forme noté $S_{TR}(\vec{q})$ a pour expression générique:

$$S_{TR}(\vec{q}) = 1 + \exp(2i\pi \frac{h+k}{2}) + \exp(2i\pi \frac{h+l}{2}) + \exp(2i\pi \frac{k+l}{2}) + \exp(2i\pi \frac{h+3(k+l)}{4}) \\ + \exp(2i\pi \frac{k+3(h+l)}{4}) + \exp(2i\pi \frac{l+3(h+k)}{4}) + \exp(2i\pi \frac{h+k+l}{4})$$

Les indices (h, k, l) sont les composantes du vecteur de diffraction dans la base du réseau réciproque. La symétrie du réseau impose des extinctions systématiques *i.e.* des vecteurs de diffraction pour lesquels le facteur de forme est nul. Dans le cas d'un réseau cubique diamant, les extinctions se produisent lorsque les indices sont de parité différente.

Le facteur de forme associé aux atomes de fer s'écrit:

$$S_{Fe}(\vec{q}) = \exp(i\pi \frac{7h+5k+7l}{4}) + \exp(i\pi \frac{5h+7k+7l}{4}) + \exp(i\pi \frac{3h+k+7l}{4}) + \exp(i\pi \frac{h+3k+7l}{4}) \\ + \exp(i\pi \frac{7h+7k+5l}{4}) + \exp(i\pi \frac{h+k+5l}{4}) + \exp(i\pi \frac{3h+3k+5l}{4}) + \exp(i\pi \frac{5h+5k+5l}{4}) \\ + \exp(i\pi \frac{5h+3k+3l}{4}) + \exp(i\pi \frac{7h+k+3l}{4}) + \exp(i\pi \frac{3h+5k+3l}{4}) + \exp(i\pi \frac{h+7k+3l}{4}) \\ + \exp(i\pi \frac{7h+3k+l}{4}) + \exp(i\pi \frac{h+5k+l}{4}) + \exp(i\pi \frac{3h+7k+1l}{4}) + \exp(i\pi \frac{5h+k+1l}{4})$$

Si chaque atome de terre rare a une amplitude de diffusion $f_{TR}(\vec{q})$, le facteur de structure associé aux atomes seuls de terres rares vaut:

$$F_{TR}(\vec{q}) = f_{TR}(\vec{q}) \cdot S_{TR}(\vec{q})$$

De la même façon, le facteur de structure associé aux atomes de fer s'écrit:

$$F_{Fe}(\vec{q}) = f_{Fe}(\vec{q}) \cdot S_{Fe}(\vec{q})$$

avec $f_{Fe}(\vec{q})$ l'amplitude de diffusion du fer.

L'amplitude totale diffusée par les composés TRFe₂ est donc:

$$F(\vec{q}) = f_{TR}(\vec{q}) \cdot S_{TR}(\vec{q}) + f_{Fe}(\vec{q}) \cdot S_{Fe}(\vec{q})$$

Dans le cas où le facteur de diffusion atomique est réel (ce qui signifie que l'absorption n'est pas prise en compte), l'intensité totale diffractée prend la forme générale suivante:

$$I(\vec{q}) = f_{Fe}^2(\vec{q}) |S_{Fe}(\vec{q})|^2 + f_{TR}^2(\vec{q}) |S_{TR}(\vec{q})|^2 + 2 f_{Fe}(\vec{q}) f_{TR}(\vec{q}) S_{TR}(\vec{q}) S_{Fe}(\vec{q})$$

Cette expression de l'intensité s'applique à tout processus de diffraction, quelle que soit la nature des particules en interaction avec la structure phase de Laves. Il suffit de remplacer le facteur de diffusion par sa valeur effective dans chaque situation. Les facteurs de forme théoriques et les résultats associés à quelques vecteurs de diffraction de petits indices figurent dans le tableau C.1.

h	k	l	$S_{TR}^2(\vec{q})$	$S_{Fe}^2(\vec{q})$	$2S_{TR}(\vec{q}) S_{Fe}(\vec{q})$
1	0	0	0	0	0
1	1	0	0	0	0
1	1	1	32	65	-90
2	0	0	0	0	0
2	2	0	64	0	0
3	1	1	32	37	68
2	2	2	0	169	0
4	0	0	64	225	-240

TAB. C.1 – Facteurs de forme des composés TRFe₂ massifs

Notons que pour un vecteur de diffraction $\vec{q}(2, 2, 0)$, seuls les atomes de terres rares contribuent à l'intensité totale alors que dans le cas d'un vecteur de diffraction $\vec{q}(2, 2, 2)$ l'intensité est exclusivement due aux atomes de fer. Les extinctions des sous-réseaux de fer et de terre rares permettent donc d'étudier séparément les contributions de deux types d'atomes. Ainsi, des études de diffraction de neutrons sur le composé ErFe₂ massif, pour lequel il n'apparaît aucune réorientation de spin, ont permis de déterminer l'évolution thermique du moment magnétique porté par chacun des atomes de nature différente [90, 134].

C.2 Diffusion nucléaire et magnétique

Le principe de la diffraction de neutrons est identique à celui de la diffraction des rayons X mais les neutrons subissent une double diffusion: magnétique et nucléaire.

La diffusion nucléaire est le résultat de l'interaction entre le neutron et le noyau atomique. La diffusion magnétique est due à l'interaction entre le spin du neutron et le moment magnétique électronique porté par l'atome. Les deux contributions s'ajoutent simplement en intensité lorsque les neutrons incidents sont non polarisés.

Les neutrons, qui sont sensibles au potentiel de type delta du noyau, sont diffusés avec une amplitude de diffusion nucléaire b indépendante de l'angle de diffusion et de la température. Le facteur de structure nucléaire total est la somme des amplitudes diffusées par chaque atome, de position \vec{r}_i , corrigées des déphasages dus au chemin effectué par chaque onde et s'écrit donc :

$$F_N(\vec{q}) = \sum_i b_i \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)$$

L'intensité diffractée par un système vaut $|F_N(\vec{q})|^2$; elle est finalement le produit de l'intensité diffractée par le motif élémentaire et d'une fonction d'interférence caractéristique de la périodicité de l'échantillon. Nous avons étudié divers composés pour lesquels les longueurs de diffusion nucléaires sont données dans le tableau C.2

	Er	Dy	Tb	Fe
b (10^{-12} cm)	0.79	1.69	0.76	0.95

TAB. C.2 – Longueurs de diffusion nucléaires pour les atomes entrant dans la composition des composés TRFe₂ étudiés

Dans l'expression du facteur de structure magnétique, l'amplitude de diffusion magnétique p vient remplacer le facteur de diffusion atomique des rayons X ou de diffusion nucléaire. L'amplitude de diffusion magnétique est :

$$p_i^\perp(\vec{q}) = \frac{e^2 \gamma}{2mc^2} m^\perp \tilde{f}_i(\vec{q}) = 0.27 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \cdot \tilde{f}_i(\vec{q}) \mu$$

où e , m et c sont respectivement la charge de l'électron, la masse de l'électron et la vitesse de la lumière et $\gamma = 1.9$ magnétons nucléaires. $\tilde{f}_i(\vec{q})$ est un facteur de forme magnétique dû à l'extension spatiale de la densité d'électrons non appariés et est équivalent au facteur de diffusion atomique pour les rayons X. m^\perp est la projection du moment magnétique sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion et μ est le moment magnétique exprimé en μ_B par atome.

Seule la projection du moment magnétique dans le plan de diffraction contribue à l'intensité magnétique ou, en d'autres termes, la composante du moment magnétique parallèle au vecteur de diffraction ne conduit à aucune intensité magnétique.

Finalement, le facteur de diffusion magnétique s'écrit :

$$F_M(\pm \vec{q}) = \sum_i \pm p_i^\perp \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)$$

L'intensité magnétique vaut $|F_M(\pm \vec{q})|^2$ et lorsque les neutrons sont non polarisés, elle est la moyenne des intensités obtenues pour les deux configurations de spin des neutrons.

C.3 Evolution thermique des intensités de neutrons diffractées

La plupart des composés de TRFe₂ sont ordonnés magnétiquement autour de 650K et le couplage fer/terre rare est antiparallèle, pour tous les composés à base de terres rares lourdes. L'intensité totale diffractée est la moyenne des deux configurations suivantes: la première des configurations considère

les atomes de fer avec un spin \uparrow et ceux de terre rare avec un spin \downarrow alors que dans la deuxième configuration, les atomes de fer portent un spin \downarrow et les atomes de terres rares un spin \uparrow .

$$I_{totale}(\vec{q}) = \frac{I_1(\vec{q}) + I_2(\vec{q})}{2} \quad (1)$$

avec

$$I_1(\vec{q}) = (b_{Fe} + p_{Fe}^e)^2 |S_{Fe}(\vec{q})|^2 + (b_{Tr} - p_{Tr}^e)^2 |S_{TR}(\vec{q})|^2 + (b_{Fe} + p_{Fe}^e)(b_{Tr} - p_{Tr}^e) \cdot 2S_{TR}(\vec{q}) S_{Fe}(\vec{q})$$

La deuxième configuration a une contribution I_2 de même forme en opérant un simple changement de signe entre les composantes de l'amplitude de diffusion magnétique du fer et de la terre rare.

Comme l'intensité diffractée par un cristal est une grandeur extensive, nous avons choisi de normaliser les intensités à 1 à 4.2K et nous présentons dans ce mémoire les évolutions relatives des intensités des films minces épitaxiés TRFe₂(110) mais aussi des composés à l'état massif entre 4.2K et la température ambiante.

Deux points doivent être précisés:

1) Les facteurs de forme magnétiques ne sont pas pris en considération puisque, pour chaque vecteur de diffusion étudié, nous ne sommes intéressées qu'aux évolutions relatives d'intensité avec la température.

2) Dans tout ce qui précède, nous avons considéré les atomes du cristal comme rigides et immobiles. Nous avons négligé l'agitation thermique et les justifications de cette hypothèse figurent dans ce paragraphe. Pour rendre compte de l'agitation thermique, un facteur de structure, appelé facteur de Debye-Waller T_{DW} , doit être affecté à chaque atome:

$$T_{DW} = \langle \exp(2i\pi\vec{q}\cdot\vec{u}) \rangle$$

où \vec{u} représente le déplacement de l'atome par rapport à sa position d'équilibre \vec{r}_0 .

Et le facteur de structure total devient:

$$F(\vec{q}) = \sum_i f_i(\vec{q}) T_{DW,i}(\vec{q}) \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}_{0i})$$

En première approximation, les vibrations peuvent être considérées harmoniques et isotropes. Pour un oscillateur harmonique classique à trois dimensions, le théorème de l'équipartition de l'énergie donne alors:

$$\frac{1}{2}C \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

avec C la constante de rappel associée à l'atome et k_B la constante de Boltzmann.

Le facteur de Debye-Waller se résume alors à:

$$T_{WD}(\vec{q}) = \exp\left(-8\pi^2 \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \langle u^2 \rangle\right) = \exp\left(-\frac{B \sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$$

avec $\langle u^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen de l'atome. B est le facteur d'agitation thermique:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$$

Il est d'autant plus élevé que la température augmente et que le vecteur de diffusion est important. Par exemple, la diminution relative d'intensité entre 50K et 300K vaut 1.5 pour la raie (0 0 4) de l'aluminium et 4 pour la raie (0 0 10) [135]. La largeur des raies d'interférences ne doit pas varier

mais leur intensité doit diminuer quand l'angle de diffusion augmente, et ceci d'autant plus que la température est plus élevée.

Les facteurs de Debye Waller dans les composés TRFe₂ dépendent peu de la nature de la terre rare. Ils ont été déterminés pour TbFe₂: $B_{Tb} = 0.15 \text{ \AA}^2$ et $B_{Fe} = 0.25 \text{ \AA}^2$. Leur contribution à la variation thermique d'intensité est faible (la diminution relative d'intensité est de 1.035 entre 4.2K et 300K pour la réflexion (220)). Ce fait se justifie par la masse élevée des atomes mis en jeu [136]. En conclusion, dans les composés de TRFe₂, la contribution de l'agitation thermique a été négligée.

C.4 Calcul des intensités diffractées pour les composés massifs ErFe₂, DyFe₂ et Terfenol-D

Nous présentons ici les résultats des calculs sur les trois composés étudiés dans le cadre de ce travail.

Le tableau C.3 donne les facteurs de diffusion magnétiques, les facteurs géométriques, les intensités totales pour les réflexions (220) et (004), directement obtenues à partir du facteur de structure puis renormalisées pour les trois composés ErFe₂, DyFe₂ et Terfenol-D. La réflexion ($\bar{2}20$) conduit aux mêmes résultats que la réflexion (220).

ErFe ₂								
Température (K)	p (10^{-12} cm)		f_{geo}		I_{totale}		$I_{normalisee}$	
	Er	Fe	(220)	(004)	(220)	(004)	(220)	(004)
4.2	2.43	0.432	0.789	0.81	273.4	500.88	1	1
100	2.16	0.432	0.789	0.81	224.9	433.26	0.82	0.86
200	1.55	0.432	0.789	0.81	120.2	296.62	0.44	0.59
300	1.15	0.432	0.789	0.81	91.8	223.67	0.33	0.44
DyFe ₂								
Température (K)	p (10^{-12} cm)		f_{geo}		I_{totale}		$I_{normalisee}$	
	Dy	Fe	(220)	(004)	(220)	(004)	(220)	(004)
4.2	2.72	0.432	0.805	0.66	484.2	346.3	1	1
100	2.62	0.432	0.805	0.66	465	333.4	0.96	0.96
200	2.32	0.432	0.805	0.66	405.4	277.6	0.84	0.80
300	2.01	0.432	0.805	0.66	348.7	225.1	0.72	0.65
Terfenol-D								
Température (K)	p (10^{-12} cm)		f_{geo}		I_{totale}		$I_{normalisee}$	
	Dy _{0.7} Tb _{0.3}	Fe	(220)	(004)	(220)	(004)	(220)	(004)
4.2	2.63	0.432	0.805	0.66	409.6	336.9	1	1
65	2.55	0.432	0.805	0.66	400	328.3	0.96	0.96
250	2.15	0.432	0.789	0.81	307.4	376.6	0.74	1.12
300	2.01	0.432	0.789	0.81	285.5	326.4	0.68	1.02

TAB. C.3 – Facteurs de diffusion magnétiques, facteurs géométriques, intensités totales puis renormalisées pour les réflexions (220) et (004), en fonction de la température pour les trois composés ErFe₂, DyFe₂ et Terfenol-D massifs

Le composé ErFe₂ a une direction de facile aimantation de type $\langle 111 \rangle$ de 4.2K à 300K. Les moments magnétiques sont équirépartis selon les 4 directions $\langle 111 \rangle$ équivalentes dans la maille. Lorsque les réflexions étudiées sont les réflexions (220) ou ($\bar{2}20$), le vecteur de diffusion fait un angle

de 35.3° avec 50% des moments magnétiques alors qu'il est perpendiculaire aux 50% restants. La contribution des moments magnétiques à l'intensité magnétique diffractée est donc $p \times f_{geo}$. f_{geo} est un facteur géométrique et vaut $\frac{1}{4} (2 \sin(90) + 2 \sin(35.3)) = 0.789$. De la même façon, pour des réflexions de type (004), tous les moments magnétiques font un angle de 54.7° avec \vec{q} et le facteur géométrique vaut alors 0.81. L'intensité diffractée (1) est calculée en donnant à p cette valeur effective. Les longueurs de diffusion nucléaires sont données dans le tableau C.2. L'évolution des facteurs de diffusion magnétiques est déterminée à partir de l'évolution thermique du moment magnétique de chaque atome [89].

Dans DyFe_2 , les moments magnétiques sont équirépartis selon les trois directions de type $\langle 001 \rangle$ sur tout la gamme de température.

Pour Terfenol-D massif, ils se répartissent selon ces mêmes directions à basse température mais ils subissent une réorientation lorsque la température augmente et sont parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$ à température ambiante.

Plusieurs remarques peuvent être formulées:

- Le moment magnétique du fer ne variant que très peu avec la température, le facteur de diffusion de ce dernier est constant.
- L' ErFe_2 présente les variations relatives d'intensité les plus importantes des trois composés, en accord avec la diminution nette du facteur de diffusion magnétique associé à la diminution du moment magnétique de l'erbium.
- Pour le composé Terfenol-D, à 4.2K et 100K, les facteurs géométriques sont similaires à ceux introduits pour DyFe_2 puisque tous deux ont une configuration de spin analogue dans cette gamme de température. A température ambiante, la situation des moments magnétiques du Terfenol-D devient identique à celle des moments de l' ErFe_2 .
- L' ErFe_2 massif a été étudié par diffraction de neutrons et les auteurs obtiennent des variations relatives d'intensité superposables à celles que nous avons calculées [90, 134].

Annexe D

Techniques et dispositifs expérimentaux

D.1 Epitaxie par jets moléculaires

Les nanosystèmes examinés dans notre étude ont été réalisés au Laboratoire de Physique des Matériaux à Nancy dans une enceinte d'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy), de marque Méca 2000, installée dans une salle propre. Le bâti comprend deux enceintes (figure D.1):

- le sas d'introduction
- l'enceinte d'évaporation

L'utilisateur peut isoler ou non ces deux éléments; cela permet d'introduire ou de sortir un échantillon sans détruire le vide régnant dans l'enceinte d'évaporation.

D.1.1 Techniques d'ultravide: pompes et jauges

Réaliser des échantillons à base de terres rares de grande qualité cristalline nécessite des conditions de propreté draconiennes. Les terres rares sont en effet très réactives vis à vis de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote.

Le vide dans l'enceinte principale est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes couplée en série avec une pompe turbomoléculaire. La vitesse de rotation de cette dernière est de 36000 tours/minute pour un débit de 2200 l/seconde. L'enceinte est étuvée à 200°C pour dégazer les parois. Le vide atteint est alors de quelques 10^{-10} Torr. Comme les éléments légers sont difficiles à pomper, une pompe à sublimation de titane vient parfaire le système de pompage: le titane sublimé réagit chimiquement avec l'oxygène et l'azote qui, piégés dans de grosses molécules, sont fixés sur les parois. Le vide limite atteint quelques 10^{-11} Torr.

Le système de pompage du sas est indépendant. Il est également constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe turbomoléculaire à plus faible débit (500 l/s).

Deux types de jauges de pression sont utilisés:

- la jauge Pirani pour 10^{-3} Torr $< P < 760$ Torr
- la jauge à ionisation pour des pressions inférieures; notons que la jauge à ionisation est perturbée par le fonctionnement des canons à électrons et que des mesures de pression ne sont donc pas possibles lors de la réalisation d'échantillons contenant des éléments évaporés à l'aide des canons à électrons.

Un spectromètre de masse permet la détermination des pressions des gaz résiduels dans l'enceinte: la présence de contaminants ou l'existence de fuites peuvent être détectées. L'analyse se fait par ionisation des molécules de gaz. Les ions sont séparés suivant leur masse et la quantité d'ions de chaque masse est mesurée avec un quadropole. Les masses, caractéristiques de chaque élément, permettent d'identifier les molécules de gaz en fonction des ions créés. L'intensité du signal est utilisée

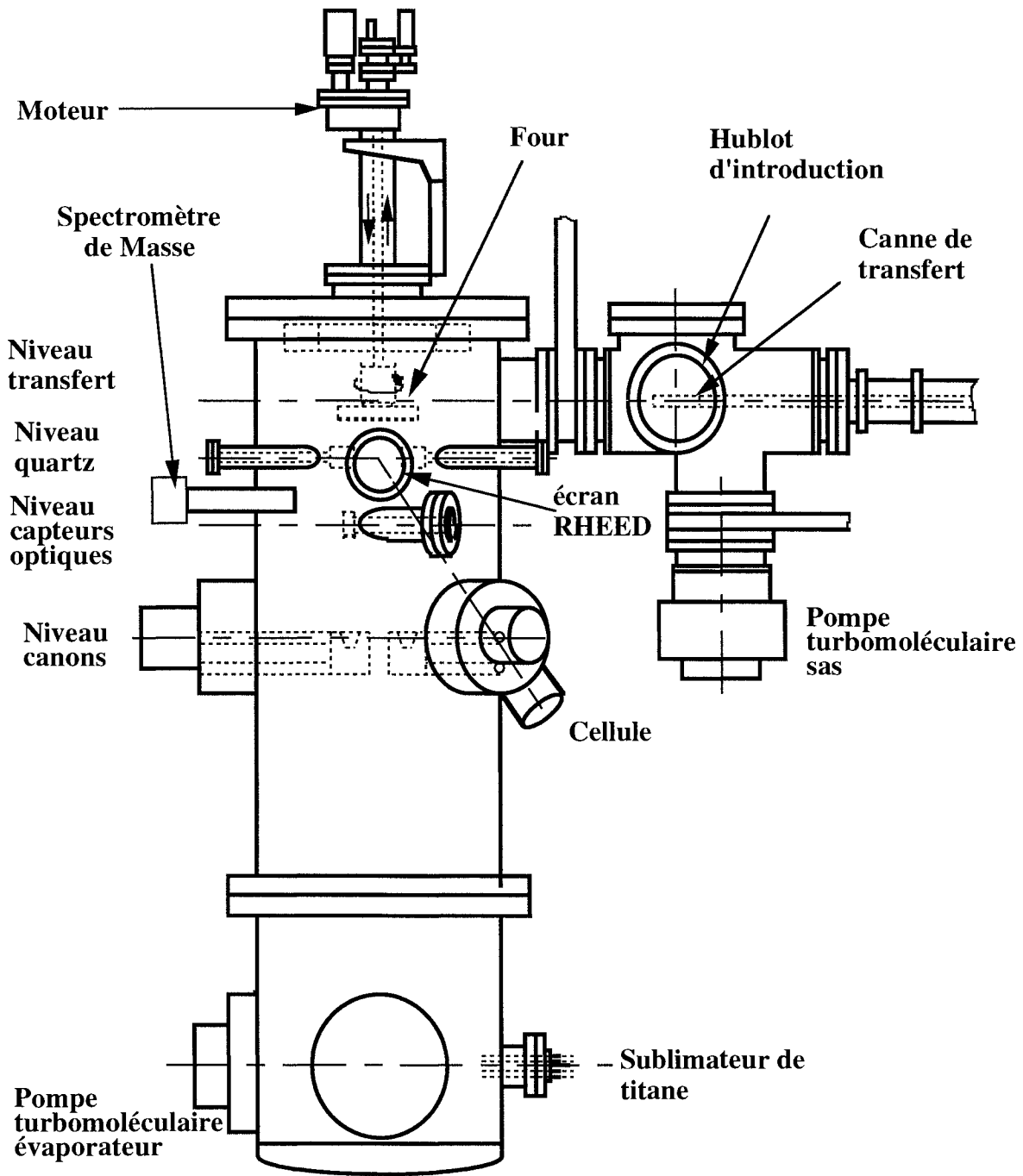


FIG. D.1 – Schéma du bâti d'épitaxie par jets moléculaires

pour déterminer les pressions partielles. Ainsi, par exemple, le pompage des gaz tels l'hydrogène ou l'oxygène par le sublimateur de titane a été contrôlé. A chaque mise en route du sublimateur, nous constatons une augmentation rapide de la pression d'hydrogène, proportionnelle à l'intensité du filament, suivie d'une récupération rapide de la pression initiale.

D.1.2 Procédure de préparation des échantillons

Préalablement à chaque évaporation, une préparation du sas d'introduction, de l'enceinte d'évaporation, du porte substrat et du substrat lui même sont nécessaires.

Le porte substrat est une assiette en molybdène sur laquelle l'échantillon est plaqué grâce à des épingles en tungstène. Ce système de fixation assure un bon contact thermique entre le substrat et l'assiette. La température de celle-ci peut être choisie par l'utilisateur, dans une gamme variant de la température de -100°C à 900°C , grâce à un réservoir d'azote liquide et à un four à rayonnement. Ce dernier est constitué par un filament en tantale. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé au dos du four. La température réelle au niveau de l'échantillon est déterminée par un étalonnage préalable: un thermocouple est alors maintenu à la place de l'échantillon.

Le porte substrat est sorti de l'enceinte et réintroduit avant chaque évaporation. Pour éliminer à la fois le dépôt qui recouvre l'assiette (qui reçoit la même quantité de matière que l'échantillon en cours d'évaporation) et les contaminants extérieurs, l'assiette est frottée avec du papier abrasif, nettoyée au trichloroéthylène, à l'acétone et à l'alcool. Elle est ensuite plongée dans une solution dégraissante dans la cuve à ultrasons. Le traitement subi par le substrat de saphir est décrit au chapitre 1 (partie 1).

L'enceinte d'épithaxie est remise à pression atmosphérique aussi rarement que possible. Le sas d'introduction indépendant permet en mode de fonctionnement courant d'introduire un nouveau substrat sans casser le vide qui règne dans la chambre d'épithaxie. Une des conditions nécessaires à la mise en communication du sas et de la chambre est l'étuvage du sas, qui doit durer une douzaine d'heures.

Lorsque l'échantillon est transféré dans l'enceinte d'évaporation, un dégazage de l'ensemble porte substrat et substrat est opéré, à 820°C pendant une heure environ. Le spectromètre de masse a mis en évidence la nette augmentation des pressions partielles d'hydrogène, de méthane et de monoxyde de carbone au moment de l'augmentation de la température du four. La récupération des pressions partielles est néanmoins assez rapide: par exemple, 20 minutes suffisent pour récupérer les pressions partielles initiales pour une élévation de température de 350 à 550°C . La pression partielle de l'eau augmente plus progressivement au cours de la montée en température et laisse penser que les molécules d'eau ne proviennent pas directement de l'ensemble four-porte substrat-substrat mais sont en fait une recombinaison des molécules d'hydrogène et d'oxygène dégazés, cette recombinaison étant facilitée par l'augmentation de température de l'ensemble du bâti d'évaporation. Le cryopompage est très efficace, notamment pour la vapeur d'eau. Il permet de prévenir des hausses de la pression partielle de l'eau qui accompagne l'augmentation de température des parois (chauffées lors des montées en température du four ou en vue directe des sources d'évaporation). Le bâti d'épithaxie dispose d'une double paroi située au sommet de l'enceinte qui est remplie d'azote liquide avant chaque évaporation. Lorsque la pression totale de l'enceinte atteint à nouveau sa valeur limite, l'ensemble est prêt pour une évaporation.

D.1.3 Sources d'évaporation

Nous disposons de deux types de sources d'évaporation.

1) Les cellules d'effusion classiques sont des creusets chauffés par effet Joule, au moyen d'un filament enroulé autour du creuset, adaptées pour des éléments dont la température d'évaporation est assez faible (Sm, Dy, Er). Les creusets des cellules d'effusion sont en nitrure de bore pyrolytique ou en alumine. La température limite d'utilisation du nitrure de bore est de 1400°C, température au-delà de laquelle le composé se dissocie. Les creusets en alumine sont utilisés pour les matériaux avec lesquels les évaporations sont effectuées en sublimation, de façon à prévenir l'oxydoréduction entre l'alumine et le métal de transition, si celui-ci est fondu. La température limite d'utilisation des creusets en alumine est donnée par la température de fusion des métaux utilisés et se situe aux alentours de 1500°C pour les métaux de transition.

Ces cellules présentent l'avantage de disposer d'un système de régulation thermique performant ce qui assure une évaporation à flux constant.

Pour évaporer des éléments dont la température d'évaporation est supérieure à 1400°C et dont le coût est élevé (tel le lutétium), nous disposons d'une cellule d'évaporation haute température AD-DON avec un creuset en tantale et un filament autoporté, dont la température d'utilisation limite est 2000°C.

Nous disposons également d'une cellule spéciale avec un creuset en alumine de dimension réduite utilisée pour l'évaporation du ^{57}Fe (la quantité de matière disponible est de 1g).

2) Les canons à électrons sont utilisés pour les éléments qui pourraient réagir avec le creuset ou ceux dont la température d'évaporation est supérieure à 1300°C, et qui sont disponibles en quantité raisonnable (de l'ordre du cm^3) à coût modéré. Il s'agit par exemple du terbium, du niobium ou de l'yttrium. Le faisceau d'électrons est dirigé par un champ magnétique; le filament est décalé par rapport au flux évaporé et chaque canon dispose d'un système de refroidissement. Un système de balayage permet le déplacement du point d'impact du faisceau d'électrons dans le creuset, dans deux directions horizontales perpendiculaires entre elles. Il élargit la zone d'évaporation et prévient la formation de cratères. Ce balayage assure une meilleure stabilité des flux que dans les systèmes focalisés.

Matériaux	Température de fusion (°C)	Température d'évaporation (°C)
Nb	2468	2400
Y	1522	1400
Fe	1535	1300
Sm	1077	600
Gd	1313	1325
Tb	1356	1300
Dy	1412	950
Er	1529	1050
Lu	1666	1550

TAB. D.1 – *Matériaux évaporés dans le cadre de cette thèse, température de fusion et température d'évaporation (pour une pression de vapeur saturante de $5 \cdot 10^{-4}$ Torr)*

Le tableau D.1 récapitule l'ensemble des matériaux évaporés avec leur température de fusion et les températures d'évaporation pour une pression de vapeur de $5 \cdot 10^{-4}$ Torr. Cette pression de vapeur correspond à des flux d'évaporation de l'ordre de 10 \AA par minute. Ce sont les valeurs habituelles de vitesses d'évaporation pour les terres rares et le fer. Les vitesses de dépôt du niobium et de l'yttrium

de couverture sont plus élevées: de l'ordre de 20 Å par minute.

Chaque système d'évaporation est muni d'un cache électropneumatique. Ces caches permettent de déposer alternativement les différents éléments sans pour autant arrêter l'évaporation, ce qui pourrait perturber la stabilité du flux d'évaporation.

Dans notre chambre d'évaporation, nous pouvons utiliser simultanément 3 canons à électrons et 2 cellules d'effusion, ce qui permet d'élaborer des structures sophistiquées.

D.1.4 Mesure des quantités déposées

La détermination des quantités déposées, notamment dans le cas de l'épitaxie de composés TRFe₂, à stœchiométrie définie, est d'une importance cruciale.

Nous utilisons deux techniques couplées permettant la mesure et le contrôle des flux d'évaporation. La première utilise des balances à quartz et repose sur leur caractère piezoélectrique. La seconde utilise des capteurs optiques et repose sur la luminescence des atomes évaporés.

La fréquence d'oscillation des oscillateurs à quartz est reliée de façon linéaire à leur masse [137] et donc à la masse de matériau déposé (quel que soit le matériau). Il convient de savoir que le quartz perd en précision avec sa durée d'utilisation: il est en effet d'autant moins précis que l'épaisseur déposée sur sa surface augmente. De plus le coefficient de collage substrat / élément est différent du coefficient de collage quartz+dépôt / élément: le quartz est à température ambiante alors que le substrat est en règle générale chauffé.

Les épaisseurs déposées sont contrôlées avec une précision de l'ordre de l'angström.

Le second type de mesures est effectué à partir de capteurs optiques [138]: le flux évaporé est bombardé par des électrons. Ceux-ci excitent des atomes initialement dans leur état fondamental; lors de la désexcitation, les atomes émettent des photons de longueur d'onde caractéristique de l'élément évaporé. Le flux de photons traverse un filtre interférentiel correspondant à l'émission radiative de l'élément. Les photons sont détectés à l'aide d'un photomultiplicateur. Le nombre de photons est proportionnel au flux d'atomes évaporés. Il faut étalonner le capteur optique à l'aide du quartz mais sa précision quant aux épaisseurs relatives déposées est meilleure, de l'ordre du dixième d'angström. De plus, sa durée de vie est illimitée.

Nous disposons d'un oscillateur à quartz insérable qui peut être positionné à la place de l'échantillon et permet des étalonnages précis. Cependant, il doit être retiré au cours de la fabrication de l'échantillon.

En ce qui concerne les éléments évaporés à partir des cellules d'effusion, il n'existe aucun moyen de contrôler leur flux d'évaporation en cours de dépôt: l'épaisseur déposée est déduite de la durée du dépôt, technique de mesure licite grâce à la très grande stabilité du flux d'évaporation.

Un capteur optique est placé au-dessus de chaque canon. Pour les éléments évaporés à partir des canons à électrons, nous pouvons en cours de dépôt contrôler, à chaque instant, à l'aide du capteur optique, le flux évaporé et le maintenir constant. La puissance de l'alimentation du canon est ajustée afin de ne pas s'écarter de la valeur nominale de flux par un système d'asservissement.

Nous disposons également d'un oscillateur à quartz au-dessus de chaque canon à électrons, qui peut permettre un suivi en cours d'évaporation. Si la vitesse de dépôt est contrôlée grâce au capteur situé au dessus des canons à électrons, il faut introduire un facteur correctif géométrique sensiblement égal à 0.8.

Notons également que l'expérimentateur est secondé par des programmes conçus au laboratoire et pilotant de façon automatique les différents caches et sources d'évaporation en fonction de consignes

choisies. De plus, l'enregistrement des mesures de flux, des températures... permet un contrôle ultérieur facilité en cas de problème.

D.1.5 Dispositif expérimental RHEED

La caractérisation cristallographique est effectuée par RHEED, technique compatible avec les techniques d'ultravide et mise à profit *in situ* (schéma D.1).

Un faisceau d'électrons monocinétique est envoyé sous incidence rasante (angle d'incidence de l'ordre de 1°). Typiquement, l'ordre de grandeur de l'énergie des électrons incidents est 10 à 40 keV soit une longueur d'onde de 0.12 à 0.06 Å, ce qui est bien inférieur aux distances interatomiques.

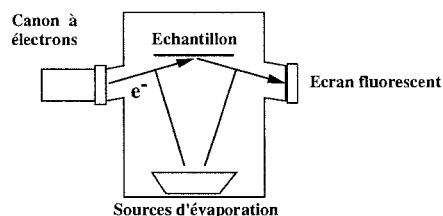


FIG. D.2 – Schéma de montage du dispositif RHEED dans le bâti d'épitaxie par jets moléculaires

De plus, comme le montre la figure D.2, les distances entre les sources d'évaporation, le canon RHEED, l'échantillon et l'écran étant grandes, des mesures RHEED sont possibles en cours de dépôt sans risque de perturbation des sources d'évaporation ou de détérioration de l'échantillon. Notons également que la longueur de cohérence du faisceau RHEED est faible (mauvaise focalisation du faisceau et dispersion en énergie) alors que la surface examinée de l'échantillon est grande du fait de la faible incidence: il n'y a donc pas cohérence sur toute la longueur de l'échantillon. De plus, avec cette valeur de l'énergie, le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de 100 Å ce qui, combiné à la faible valeur de l'angle d'incidence, garantit que le RHEED est bien une technique d'analyse des surfaces.

Les clichés de diffraction RHEED sont collectés sur un écran fluorescent. Ce dernier est filmé en permanence par une caméra CCD, reliée à un ordinateur. Celui-ci permet l'enregistrement d'images mais aussi de profils ou d'intensités; un logiciel de traitement des diagrammes de diffraction, RHEED-vision, permet de mesurer des distances caractéristiques avec une incertitude inférieure à 5%.

Les diagrammes de diffraction sont en général collectés pour différents azimuts: le manipulateur est libre en rotation autour de la normale aux couches. Il est gradué, ce qui permet le repérage angulaire des directions cristallographiques avec une précision de l'ordre du degré. Une présentation approfondie du principe du RHEED est exposée dans l'Annexe B.

D.2 Microanalyse X

La composition des composés épitaxiés TRFe₂ est vérifiée par microsonde, technique basée sur la microanalyse X.

Cette technique est particulièrement conviviale puisqu'elle ne nécessite aucune préparation particulière des échantillons et permet également de déterminer les épaisseurs des couches. Les analyses microsonde ont été effectuées au service commun de l'Université H. Poincaré. Nous avons également effectué des analyses de composition au service commun de microscopie électronique à transmission (MET).

Dans les deux cas, le principe est le suivant:

Un faisceau d'électrons incidents est envoyé sur l'échantillon. L'électron incident transfère une partie

de son énergie sans changement important de direction: c'est la diffusion inélastique.

Deux gammes de transfert d'énergie doivent être distinguées: les transferts à faible énergie qui permettent de visualiser les excitations des plasmons, des électrons de la bande de conduction, des phonons et les transferts de forte énergie qui permettent l'ionisation des niveaux profonds. Si les niveaux profonds sont ionisés, il y a désexcitation par génération soit de photons X, soit d'électrons Auger. La base de la microanalyse X est l'exploitation des signaux X émis lors des diffusions inélastiques avec transfert important d'énergie: ce phénomène est également appelé fluorescence et n'a un rendement important que pour les éléments de numéro atomique assez grand; pour les éléments plus légers, c'est l'émission d'électrons Auger qui domine. Suivant le niveau de l'électron éjecté et celui de l'électron remplaçant, différentes raies sont émises et se superposent au spectre du rayonnement continu (les électrons incidents sont freinés par les noyaux atomiques et émettent un rayonnement continu appelé Bremsstrahlung).

La microsonde permet la mesure de la composition d'un alliage dans un très petit volume, de l'ordre de quelques microns: le faisceau d'électrons incident est focalisé en un point dont le diamètre n'excède pas un micron. Le spectre d'émission de rayons X est analysé avec un spectromètre à dispersion de longueur d'onde. L'analyse quantitative consiste à mesurer le rapport d'intensité échantillon/standard massif pour chaque élément. Les photons X sont générés dans les couches et dans le substrat. A partir de ces données, un modèle de calcul itératif de la distribution de l'émission X en fonction de l'épaisseur massique permet de remonter à la composition et aux épaisseurs des couches [139].

Le principe du MET est identique mais la résolution spatiale en MET peut atteindre des valeurs voisines de 1 nm et l'analyse quantitative est directement effectuée par comparaison avec des standards. Dans le cas des couches minces, la méthode est très intéressante pour la possibilité qu'elle offre d'effectuer des analyses sur des volumes très réduits.

D.3 Spectroscopie Auger

En 1922, Meitner observa qu'un atome ayant émis une particule β sous l'action d'un rayonnement γ , pouvait relaxer par émission d'un électron. En 1923, Rosseland découvrit théoriquement la possibilité d'un tel mécanisme. C'est finalement en 1925 que Pierre Auger qui travaillait sur l'émission secondaire et tertiaire, comprit et expliqua les observations antérieures.

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, un atome ionisé (trou de cœur) peut se désexciter par émission d'un photon (fluorescence) ou par émission d'un électron (effet Auger). Lors d'une transition Auger, le trou de cœur d'un niveau W est comblé par un électron d'une couche X plus externe. L'énergie ainsi dégagée, $E_W - E_X$, va servir à arracher un électron d'un troisième niveau Y. Ce dernier, appelé électron Auger, sera émis avec une énergie E_A indépendante de l'énergie qui a servi à produire le trou de cœur. La figure D.3 présente schématiquement le processus Auger. Pour

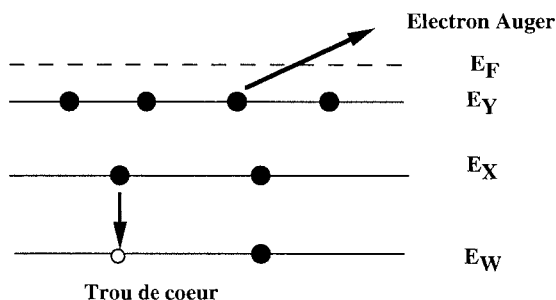


FIG. D.3 – Représentation schématique du processus Auger

un atome de numéro atomique Z , l'énergie de l'électron Auger vaut en première approximation:

$$E_A = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z)$$

Dans le cas d'un solide, il convient de retrancher à cette expression le travail de sortie du solide. Dans la pratique, c'est la différence Φ_e entre le travail de sortie de l'analyseur et le travail de sortie du solide qui intervient. De plus, la relation donnant E_A doit être modifiée: les énergies à considérer sont celles d'un atome ionisé. Tout se passe comme si l'électron Auger provenait de la couche Y d'un atome de charge $Z+1$ ce qui conduit à la relation:

$$E_A = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z + 1) - \Phi_e$$

Les transitions Auger sont notées avec les trois niveaux WXY intervenant dans le processus.

La spectroscopie Auger peut être utilisée pour obtenir deux types d'informations essentielles: la composition chimique d'une surface et le mode de croissance.

La composition chimique est obtenue par l'analyse quantitative d'un spectre et des structures qu'il contient. Les énergies de transition de chaque élément sont répertoriées, ce qui permet l'indexation de tous les pics.

En suivant l'évolution de l'intensité Auger du substrat I_s et/ou de l'adsorbat en fonction de l'épaisseur x du dépôt, il est possible d'étudier le mode de croissance. La forme générale pour I_s est donnée par:

$$I_s = I_{0s} \times \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$$

avec λ le libre parcours moyen et I_{0s} l'intensité du substrat seul. Cependant, la variation de l'intensité dépend du mode de croissance et seuls les modes de croissance les plus simples sont associés à des variations de ce type. Lorsqu'ils sont plus complexes, ils sont également associés à une variation caractéristique de I_s mais sont plus difficiles à mettre en évidence expérimentalement. Ils sont notamment difficiles à différencier dans les cas d'interdiffusion entre le dépôt et le substrat.

D.4 Microscopie à Force Atomique et Magnétique

Les techniques de microscopie en champ proche sont récentes. Elles regroupent l'ensemble des mesures pour lesquelles une nanopointe sonde une surface à très faible distance et détecte les champs de forces, dont la nature est très diverse. Les déplacements sont obtenus grâce à la sollicitation de céramiques piezoélectriques. Sans être exhaustive, il est possible de citer en respectant leurs apparitions chronologiques la microscopie à effet tunnel, la microscopie à force atomique et la microscopie en champ proche optique. Nous avons effectué des mesures de microscopie à force atomique et magnétique au service commun de l'Université H. Poincaré, disposant d'un appareil du constructeur Park.

Les interactions

La microscopie à force atomique repose sur la détection des forces créées par des interactions essentiellement de type électrostatique. Les forces mises en jeu peuvent être distinguées en fonction de l'échelle de distances dans laquelle elles sont dominantes.

L'interaction électrostatique entre les moments dipolaires électriques de deux atomes neutres, les interactions dipôle induit / dipôle ou les fluctuations de densité de charge constituent l'interaction de Van der Waals. Les forces engendrées sont des forces à grande distance, de type attractives et l'énergie d'interaction, négative, varie en $1/r^6$ (r est la distance entre les deux atomes en interaction). Les forces à courte distance trouvent leur origine dans le principe de Pauli et résultent des répulsions

électrons / électrons et noyaux / noyaux. Elles sont répulsives et extrêmement intenses. L'énergie d'interaction est proportionnelle à $1/r^{12}$. La figure D.4 regroupe les différentes interactions existant entre la sonde et un échantillon en fonction de la distance dont ils sont séparés.

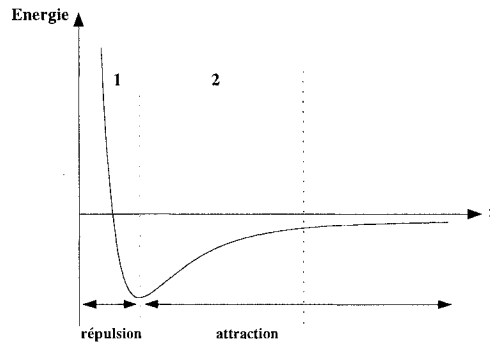


FIG. D.4 – Schéma des interactions entre la pointe et un échantillon en microscopie à force atomique, en fonction de la distance pointe / échantillon

La zone de travail est en principe comprise entre 1 et quelques dizaines de nanomètres. Elle inclue les zones de répulsion (1) et d'attraction. Pour des distances intermédiaires qui correspondent à la zone (2), l'énergie d'interaction est une fonction exponentiellement croissante de la distance.

D'autres contributions peuvent s'ajouter à ces forces et sont souvent à l'origine de techniques spécifiques, au prix d'adaptations limitées des dispositifs expérimentaux. L'exemple le plus célèbre est celui des forces magnétiques sur lesquelles nous reviendrons.

Des contributions perturbatives viennent malheureusement souvent s'ajouter aux forces décrites ci-dessus. Ainsi, des forces de capillarité sont créées par la pointe qui par microcontacts génère de la condensation et la formation de ménisques d'eau. Ces forces peuvent devenir importantes lorsque les expériences sont effectuées à l'air libre.

Dispositif expérimental

Dans le microscope, l'échantillon est monté sur un tube piezoélectrique dont les mouvements sont possibles dans les trois directions de l'espace. Les déplacements verticaux sont néanmoins les plus aisés car obtenus par contraction ou expansion pures alors que les déplacements latéraux sont obtenus par courbure et cisaillement. Les mouvements verticaux permettent d'obtenir une résolution verticale inférieure à un dixième d'angström alors que les déplacements latéraux sont limités et doivent être calibrés régulièrement. Il suffit donc de choisir le piezoélectrique, appelé scanner, adapté à la dimension des balayages qui doivent être effectués. Lorsque des images sont effectuées avec des dimensions latérales importantes par rapport aux limites de déplacement du piezoélectrique, la déformation du scanner est souvent visible.

La pointe, généralement en silicium, est caractérisée par sa petite taille (elle présente un rayon de courbure de l'ordre de 5 à 50 nm) et par sa forme (cônique, pyramidale, ...). Sa longueur est en général de 4 microns. Les pointes pyramidales sont à proscrire pour les observations de surface présentant des trous profonds mais sont recommandées lorsque la surface du matériau est peu rugueuse. Les images de microscopie en champ proche sont la convolution de la topographie et de la forme de la pointe, ce qui dans le cas d'une pointe idéale n'a que peu d'incidence. Si la pointe est tronquée ou de dimension importante, cette convolution peut avoir un effet de lissage des images ou déformer les objets observés.

La pointe est montée sur un levier, fixé sur un support qui reste immobile. La constante de force du

levier est de 0.2 N/m pour une fréquence propre de résonance de 25 kHz pour les systèmes utilisés en mode contact. En mode non contact, nous utilisons des leviers dont la fréquence de résonance est de quelques centaines de kHz pour une raideur de 18 N/m. Les interactions entre la pointe et l'échantillon vont provoquer une déflexion de l'ensemble pointe / levier en mode contact. Celle-ci est mesurée par le déplacement d'un faisceau laser réfléchi au dos du levier, dont les dimensions sont respectivement une centaine de microns et quelques dizaines de microns en longueur et en largeur.

Le schéma D.5 présente un dispositif de microscopie à force atomique avec les éléments qui le constituent [140].

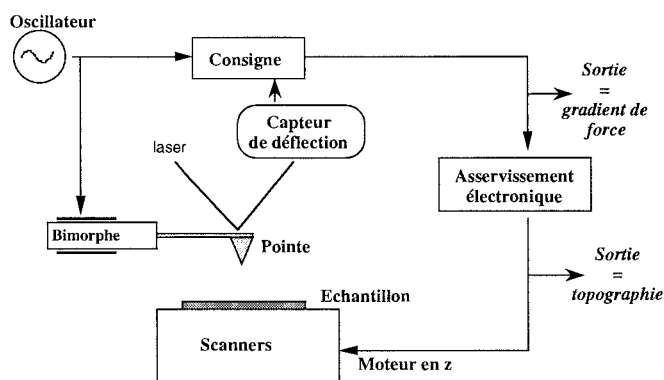


FIG. D.5 – Schéma d'un dispositif de microscopie à force atomique

Modes de travail

Il existe deux types de mode de travail en microscopie à force atomique.

Le premier, mode contact, consiste à amener la pointe au contact de l'échantillon et à sonder préférentiellement les forces répulsives. Les interactions sont de courte portée et la résolution latérale est excellente: il est possible d'obtenir la résolution atomique.

En mode non contact, la pointe est à une distance plus importante de l'échantillon, dans la zone des forces à longue portée et la résolution latérale est en général moins bonne. Néanmoins, le mode non contact peut être privilégié pour étudier des systèmes très lisses mais reste plus difficile pour des systèmes qui présentent une morphologie très accidentée. En mode non contact, également appelé mode oscillant, différents modes de collection des images sont utilisés. Le levier est excité par une tension sinusoïdale, $a \cos(\omega_1 t)$, et le système présente une amplitude d'oscillation maximale pour sa fréquence propre ω_D . La mise en interaction du système levier + pointe avec l'échantillon va provoquer une modification de la constante de force effective du levier. La fréquence de travail ω_1 est choisie proche de la fréquence propre ω_D du levier pour avoir en réponse un signal appréciable. La réponse du système s'exprime simplement en fonction du gradient de force $\Delta F'$ et de la masse m du système levier + pointe:

$$\omega = \sqrt{\omega_D^2 - \frac{\Delta F'}{m}}$$

Comme les interactions sont de type Van der Waals et attractives, le gradient des forces est positif et provoque un décalage de fréquence négatif: $\omega < \omega_D$. La réponse du système s'écrit finalement sous la forme $A \cos(\omega t + \phi)$.

En pratique, deux choix s'offrent à l'opérateur.

- i) L'expérimentateur impose une consigne d'excitation, $A_1 \cos(\omega_1 t)$, avec une amplitude de vibration fixée. Les interactions avec la surface, variables, perturbent l'équilibre du système pointe + levier. Pour maintenir cette consigne, le piezoélectrique est asservi et son mouvement permet de compenser les variations de champ de forces liées à la surface. Dans ce cas, l'image topographique correspond à l'extension ou à la contraction de la céramique piezoélectrique.
- ii) L'opérateur peut également choisir d'imposer la fréquence et la cote de travail pour détecter la réponse en phase ou/et en amplitude du levier.

Microscopie à Force Magnétique

Ce mode de détection est utilisé pour les mesures de microscopies à force magnétique. La pointe, cônique, est recouverte d'une fine couche de matériau magnétique (ce qui augmente sensiblement son rayon de courbure) et aimantée par passage dans un champ magnétique intense. Les caractéristiques physiques des leviers pour la microscopie à force magnétique (constante de raideur, dimensions et fréquence de résonance) sont comprises entre celles des leviers utilisés en mode contact et en mode non contact. Si l'échantillon est magnétique, à une distance de quelques dizaines de nanomètres de la surface, les champs de fuite sont mesurés, comme cela est représenté schématiquement sur la figure D.6 [140].

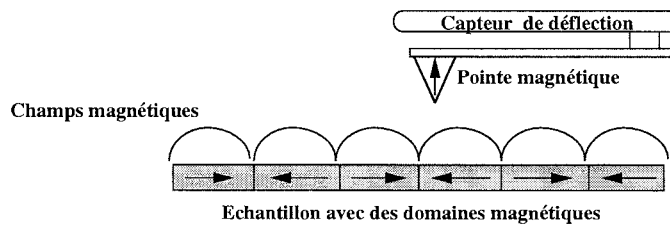


FIG. D.6 – Schéma de principe d'un dispositif de microscopie à force magnétique

Pour décorréler les informations d'origine topographique des informations d'origine magnétique, la technique de balayage utilisée est appelée "lift mode". Un premier balayage de la zone est effectué et permet d'en déterminer la topographie. Ensuite, pour une amplitude de vibration fixée et à une distance z donnée de la surface, la fréquence de vibration du levier est décalée et les informations sur la phase sont caractéristiques du gradient de forces magnétiques. Nous ne disposons malheureusement pas de ce système de mesure. Il est donc souvent difficile de décorréler la contribution magnétique de la contribution topographique des signaux que nous obtenons, si ce n'est dans le cas favorable des surfaces avec une faible rugosité. Dans ce cas, en se plaçant à plus grande distance de la surface, l'expérimentateur est certain de s'affranchir du signal de topographie.

Précautions et artefacts

Les techniques de microscopies en champ proche sont simples et rapides d'utilisation. Lorsque le dispositif expérimental est à l'air, aucune préparation spécifique de l'échantillon n'est nécessaire et les acquisitions d'images peuvent débuter très rapidement et ne durer que quelques minutes. Il apparaît pourtant que l'interprétation et le traitement des images sont quelquefois sujets à controverse. Nous avons exprimé précédemment les forces de Van der Waals. Ces forces, qui vérifient une loi de puissance de la distance entre la sonde et l'échantillon, agissent sur la totalité de la surface de la pointe en regard de l'échantillon. La taille de l'extrémité de la pointe est cruciale en microscopie à force atomique. La convolution de la forme de la pointe et la surface de l'échantillon peut être

visualisée assez facilement lorsque la pointe présente une forme très dissymétrique: la surface semble alors comme marquée par un sceau. Une simple rotation de l'échantillon peut suffire à attribuer à la pointe une anisotropie surprenante.

Si la pointe est faiblement émoussée, la détection, même par un œil averti, de ce qu'on appelle communément l'effet de pointe est difficile et peut conduire à de mauvaises interprétations. Si la pointe a une géométrie telle que tous les points de la surface ne peuvent être imagés, l'image obtenue est la convolution de la forme de la pointe avec la surface, ce qui entraîne une perte d'informations. Le travail à l'air peut également favoriser les perturbations telles les forces de capillarité, qui influent sur la stabilité du point de fonctionnement en mode non contact. Les cas extrêmes peuvent révéler une dégradation de l'échantillon ou de la pointe en mode contact.

Les microscopies en champ proche sont des techniques extrêmement puissantes dont il ne faut néanmoins pas surévaluer les possibilités. Cependant, comme nous le montrons au chapitre 2, en combinaison avec d'autres techniques telles que le RHEED ou les microscopies électroniques, elles autorisent la détermination de la morphologie. Elles permettent même de visualiser l'arrangement atomique dans les situations les plus favorables.

Nous avons de façon systématique procédé à des vérifications des observations de microscopie à champ proche par **microscopie à balayage**.

Traitement des images AFM

Nous avons collecté un grand nombre d'images AFM ce qui nous permis d'obtenir très rapidement des informations qualitatives relatives à la morphologie des couches. Pour obtenir des informations quantitatives à partir de ces observations, nous avons à disposition, d'une part le logiciel de traitement fourni par le constructeur Park et d'autre part le logiciel de traitement d'images SXM.

- Les corrections de pente des images ont été effectuées à l'aide du logiciel Park.
- Le traitement des images corrigées a été effectué avec le logiciel SXM.

Nous avons ainsi obtenu des informations brutes telles que les profils de hauteur mais aussi des informations statistiques telles que les taux de couverture des couches ou les distributions de taille des particules. En effet, ce logiciel permet à l'utilisateur de fixer une ligne de fond de cote z_0 arbitraire. Cette ligne fixée, il est alors possible d'évaluer la surface occupée par les pixels dont la cote est supérieure à z_0 . En choisissant judicieusement la ligne de fond, l'utilisateur a accès au taux de couverture et à la hauteur moyenne des structures, déterminée à partir de la cote de l'ensemble des points contribuant au taux de couverture. Cette détermination pose peu de problèmes lorsque les couches sont faiblement couvertes: le positionnement de la ligne de fond est obtenu à partir des profils de hauteur. Pour les systèmes les plus couverts, la ligne de fond des profils ne correspondant en général pas à la ligne de base des couches, l'expérimentateur ne doit plus procéder de façon systématique mais utiliser les connaissances qu'il a du système par ailleurs.

Il est également possible, la ligne de fond étant choisie, de dénombrer les structures, quelles que soient leurs formes, dont la surface est comprise dans un intervalle donné en pixels. Ainsi, les images étant constituées de 256×256 pixels, il semble au départ judicieux d'analyser des images de petites tailles (par exemple $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) afin d'obtenir des informations relatives à la surface des plots aussi précises que possible: un pixel représente alors 66 nm^2 . Nous avons opté pourtant pour le traitement d'images de taille $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ pour lesquelles un pixel correspond à 381 nm^2 . En effet, si le traitement de petites zones permet d'obtenir des informations meilleures en terme de résolution, ces informations sont en terme de statistique beaucoup moins bonnes. Les systèmes que nous avons étudiés sont constitués, au maximum, de quelques dizaines de structures par micron² et la perte de résolution associée au traitement de ces images $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ est d'autant moins grave que les structures ont des surfaces qui, pour les plus petites, sont de quelques 10^4 nm^2 . Ces images $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ nous ont également permis de limiter les erreurs statistiques liées aux particules coupées aux bords des images.

D.5 Diffraction: rayons X et neutrons

D.5.1 Diffraction de rayons X

Les expériences de diffraction de rayons X aux grands angles et sous incidence rasante ont été réalisées respectivement au Laboratoire de Physique des Matériaux à Nancy et en collaboration avec Gaëtan Patrat au Laboratoire de Cristallographie à Grenoble.

Diffraction de rayons X aux grands angles

Les expériences de rayons X aux grands angles ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre haute résolution Philips HRD. La source est une anticathode de cobalt. Le diffractomètre possède un monochromateur à 4 cristaux de germanium ce qui permet de sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$ du cobalt ($\lambda=1.78892 \text{ \AA}$) et d'obtenir une divergence de faisceau très faible (12.5 secondes d'arc). Un système de fentes avant et après l'échantillon permet la collimation du faisceau. Le détecteur est un compteur proportionnel. La résolution est de 0.00045 \AA^{-1} . La figure D.7 représente le schéma du diffractomètre haute résolution Philips HRD.

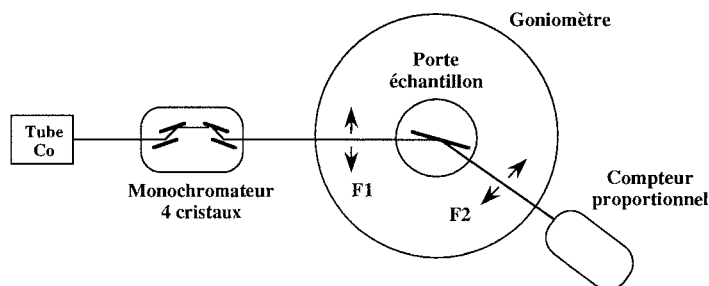


FIG. D.7 – Schéma du diffractomètre haute résolution Philips HRD

En position spéculaire, il est facile d'obtenir la distance entre les plans parallèles à la surface de l'échantillon : l'angle entre le faisceau incident et la surface est alors le même que celui du faisceau réfléchi.

Diffraction de rayons X en incidence rasante

Le diffractomètre 4 cercles utilisé possède une anode tournante en cuivre de type Rigaku, équipée d'un foyer linéaire de $0.05 \times 0.5 \text{ mm}^2$. La puissance du rayonnement peut atteindre 11 kW. Un monochromateur graphite permet de sélectionner les raies K_{α} du cuivre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), le doublet $K_{\alpha 1.2}$ n'étant pas séparé. Le faisceau est collimaté par un système de fentes et la divergence (verticale et horizontale) n'excède pas 0.12° . La détection est réalisée par un compteur à scintillation NaI. Cet équipement possède un flux de rayons X incidents élevé et offre donc un gain de temps considérable et permet de caractériser des couches de faibles épaisseurs nominales (50 \AA).

Le principe des mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante sur des couches minces est le suivant [141]: pour un angle d'incidence plus faible que l'angle de réflexion totale, une onde évanescente se propage parallèlement à la surface de l'échantillon. Il est possible d'utiliser cette onde pour faire de la diffraction sur les plans perpendiculaires à la surface. Les angles d'attaque et d'émergence sont faibles et la diffraction est sensible à de faibles épaisseurs de couches (quelques centaines d'ångströms). La figure D.8 représente la géométrie des mesures de diffraction en incidence rasante.

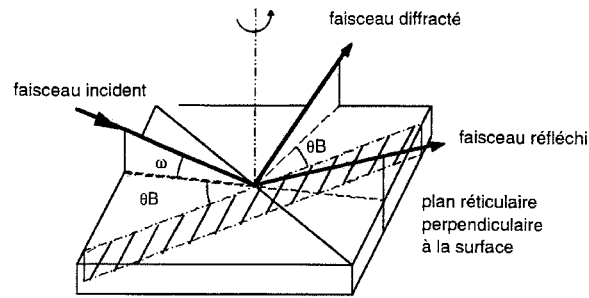


FIG. D.8 – Géométrie des mesures de diffraction en incidence rasante

Le dispositif possède les mouvements d'un goniomètre 4 cercles [141].

- Une rotation de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au plan d'incidence permet de choisir ω l'angle d'incidence.
- La rotation Ω autour d'un axe parallèle à la normale de l'échantillon, repérée par rapport au plan d'incidence. Si Ω coïncide avec une position de diffraction, il est noté θB si le détecteur est en position de Bragg.
- La rotation du détecteur est autorisée dans un plan parallèle mais aussi dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence. Pour être en position de Bragg, le détecteur doit être en Ω à la position $2\theta B$ et son déplacement dans le plan perpendiculaire permet de récupérer le faisceau diffracté à l'angle d'émergence ω .

Différentes mesures sont effectuées: des balayages en $\theta/2\theta$ permettant de déterminer le paramètre de maille perpendiculaire aux plans ($u\bar{u}w$) diffractants et des balayages en Ω avec $2\theta B$ fixe permettant de quantifier la désorientation de ces plans.

La résolution de ce dispositif expérimental est moins bonne: 0.003 \AA^{-1} . Néanmoins, les monocristaux étudiés présentent des mosaïcités de l'ordre du degré et des longueurs de cohérence de quelques centaines d'angströms de sorte que la détermination des paramètres cristallins reste précise.

D.5.2 Diffraction de neutrons

La diffraction de neutrons a permis d'une part de déterminer les paramètres cristallographiques et leur variation thermique (voir chapitre 3) à partir de la position des pics et d'autre part d'étudier les réorientations de spin dans les nanosystèmes épitaxiés à partir des variations d'intensités diffractées (voir chapitre 5).

Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées sur les spectromètres trois axes G43 et 4F1 au Laboratoire Léon Brillouin du Centre d'Etudes Nucléaires à Saclay; la figure D.9 présente un schéma de ces spectromètres. La longueur d'onde des neutrons incidents est comprise entre 4 et 5 \AA . Les collimations utilisées sont de $30'$, $60'$ et $30'$. La résolution expérimentale est de 0.007 \AA^{-1} sur G43 et de 0.002 \AA^{-1} sur 4F1. Monochromateur et analyseur sont en graphite pyrolitique ou en béryllium. Les échantillons peuvent être refroidis jusqu'à 5K dans un cryogénérateur.

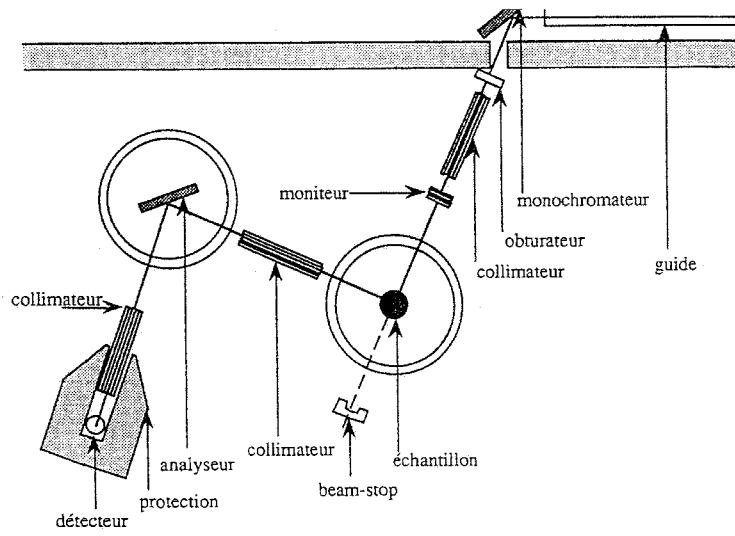


FIG. D.9 – Spectromètre 3 axes au laboratoire Léon Brillouin de Saclay.

D.6 Mesures magnéto-optiques: effet Kerr

Un matériau magnétique présente des propriétés optiques qui dépendent de son aimantation. Ainsi, un faisceau polarisé rectilignement est réfléchi par un échantillon magnétique avec une polarisation elliptique. La direction de polarisation de l'onde incidente et la direction du grand axe de l'ellipse font un angle θ_K appelé angle de Kerr. L'onde réfléchie a une ellipticité notée ϵ_K et appelée ellipticité Kerr. L'angle de Kerr est proportionnel à l'aimantation.

Les mesures magnéto-optiques en réflexion sont rassemblées sous le nom d'effet Kerr et peuvent être distinguées par trois géométries différentes, représentées schématiquement sur la figure D.10. En configuration longitudinale, l'aimantation est parallèle à la surface de l'échantillon et appartient au plan d'incidence. Dans la configuration transversale, l'aimantation est dans le plan des couches mais perpendiculaire au plan d'incidence. En configuration polaire, l'aimantation, dans le plan d'incidence, est perpendiculaire aux couches. Dans le cas le plus général, la situation expérimentale correspond à une incidence oblique et en configuration longitudinale, nous travaillons avec un angle d'incidence de 18° . Les rotation et ellipticité Kerr sont également schématisées.

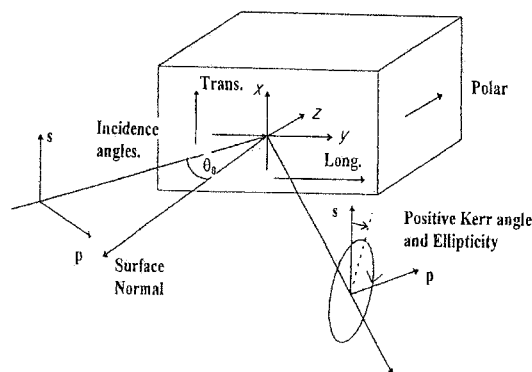


FIG. D.10 – Géométrie magnéto-optique polaire, longitudinale et transversale, et représentation des rotation et ellipticité Kerr [142]

En accord avec les lois de Faraday, la rotation Kerr est une quantité extensive, proportionnelle à l'épaisseur de matériau traversé et à la projection de l'aimantation selon la direction de propagation de la lumière. Par mesure magnéto-optique sur un banc à l'air libre (dont nous disposons au laboratoire), les films minces sont analysés dans la limite de la profondeur de pénétration du laser (qui varie de 150 à 500 Å pour un film métallique analysé dans le visible). Les comparaisons des résultats obtenus par mesures magnéto-optiques de diverses épaisseurs et protégées avec des couches d'épaisseurs variables ne doivent donc s'effectuer que de manière relative.

Notre système optique est constitué d'une source de lumière (un laser He-Ne de longueur d'onde 6328 Å), d'un polariseur, de l'échantillon, d'un modulateur photoélastique, d'un analyseur et d'un photomultiplicateur (figure D.11). Le modulateur est orienté de telle façon que ses axes soient parallèles à ceux du polariseur. L'analyseur a ses axes orientés à 45° par rapport à ceux du modulateur. En raison des faibles valeurs de la rotation Kerr (inférieures au degré), la technique de la détection synchrone, qui consiste à moduler l'intensité du faisceau de référence, est utilisée pour rendre le signal de référence cohérent avec le signal de modulation du faisceau optique [143]: le modulateur élasto-optique introduit la modulation.

La biréfringence élasto-optique est une biréfringence artificielle qui apparaît dans un matériau isotrope à l'état naturel, une fois soumis à une contrainte mécanique. Le matériau devient anisotrope uniaxe, avec un axe optique dirigé dans la direction d'application de la contrainte. Si la contrainte est variable et alternative, la biréfringence sera modulée. La variation de biréfringence peut être entretenue par mise en résonance mécanique du barreau. En pratique, les oscillations propres du barreau élasto-optique sont entretenues avec des céramiques piezoélectriques travaillant en cisaillement. Ainsi, selon la valeur de l'amplitude de la modulation, qui est ajustable par l'expérimentateur, le modulateur élasto-optique transforme une lumière polarisée linéairement en une lumière dont la polarisation est périodiquement modulée.

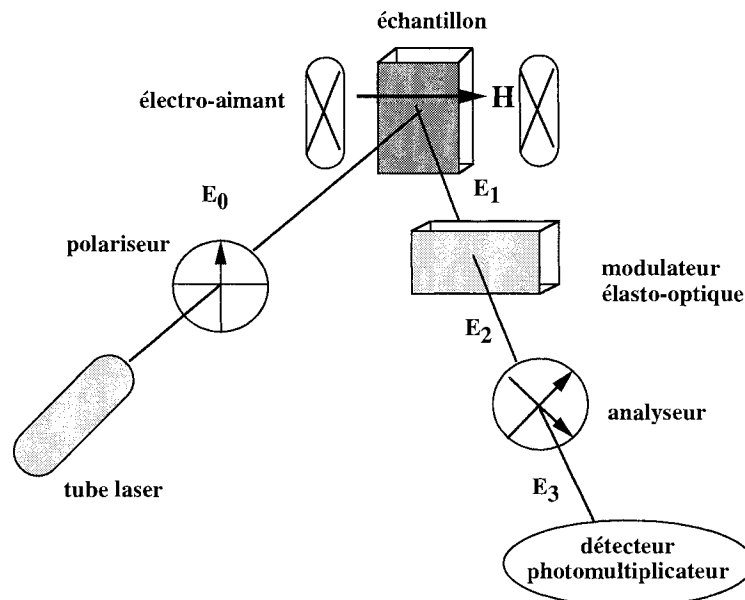


FIG. D.11 – Géométrie du dispositif expérimental de mesures magnéto-optiques (configuration longitudinale)

Le bilan des polarisations permet d'appréhender le fonctionnement de notre montage expérimental (figure D.11). Au départ, le champ électromagnétique E_0 issu du polariseur est polarisé

linéairement selon la direction que nous choisissons pour x:

$$E_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Ce champ rencontre ensuite l'échantillon, ce qui conduit à une rotation complexe θ_C de son plan de polarisation, avec $\theta_C = \theta_K + i\epsilon_K$. Le champ électromagnétique s'écrit alors:

$$E_1 = \begin{pmatrix} \cos \theta_c \\ - \sin \theta_c \end{pmatrix}$$

Ce champ traverse ensuite le modulateur élasto-optique. Soit ϕ le déphasage introduit, fonction périodique du temps. Le champ électromagnétique devient:

$$E_2 = \begin{pmatrix} \cos \theta_c \\ - \exp(-i\phi) \sin \theta_c \end{pmatrix}$$

Au niveau de l'analyseur, dont les axes sont orientés à 45° du polariseur, le champ s'écrit:

$$E_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta_c - \exp(-i\phi) \sin \theta_c \\ \cos \theta_c - \exp(-i\phi) \sin \theta_c \end{pmatrix}$$

Le photomultiplicateur reçoit donc une intensité I telle que:

$$I \approx \frac{1}{2} (1 - 2\theta_K \cos \phi - 2\epsilon_K \sin \phi)$$

Le déphasage ϕ introduit par le modulateur étant une fonction sinusoïdale du temps, il est possible d'effectuer un développement en fonctions de Bessel J_N des termes $\cos(\phi)$ et $\sin(\phi)$.

Il suffit ensuite de séparer les trois composantes de fréquence 0, f , $2f$ qui s'écrivent:

$$I_0 = \frac{1}{2} - \theta_K J_0(\phi_m)$$

$$I_f = -2\epsilon_K J_1(\phi_m)$$

$$I_{2f} = -2\theta_K J_2(\phi_m)$$

Le signal continu sert de référence si la valeur de l'amplitude de modulation est ajustée de telle sorte que $J_0(\phi_m)$ soit nul. Ainsi, les rapports I_{2f}/I_0 et I_f/I_0 sont directement proportionnels à la rotation et à l'ellipticité Kerr.

Ce montage présente deux intérêts importants:

- la suppression des bruits de fonds par la détection synchrone aux fréquences f et $2f$ avec la commande du modulateur comme référence
- sa grande sensibilité grâce à la correspondance linéaire entre le signal détecté et la rotation ou l'ellipticité Kerr.

Un électro-aimant placé au niveau de l'échantillon autorise l'application d'un champ magnétique pouvant atteindre 7 kOe. L'échantillon est plaqué au bout d'une canne de plexiglas montée sur un système de vis micrométriques qui permet d'optimiser les réglages optiques. La canne de plexiglas est libre de tourner autour de son axe et l'orientation de l'échantillon est repérée avec une précision d'un demi degré.

Nous avons utilisé deux types de géométrie: longitudinale et polaire.

D.7 Magnétomètre à SQUID

Dispositif expérimental

Les mesures d'aimantation ont été effectuées à l'aide du magnétomètre à SQUID Quantum Design MPMS du service commun de magnétisme de l'université H. Poincaré de Nancy.

Il s'agit d'un magnétomètre équipé d'une bobine supraconductrice pouvant développer un champ magnétique vertical de 7 Teslas. Les mesures peuvent être effectuées en température variable entre 1.5K et 400 K. Nos échantillons ne sont étudiés que pour des températures supérieures à 12K, température au-dessous de laquelle le niobium devient supraconducteur.

Nous avons effectué des mesures de première aimantation et des cycles en fonction du champ à température fixée: $M(H)$. Le champ magnétique est appliqué dans le plan de l'échantillon, parallèlement à différentes directions cristallographiques principales ou perpendiculairement au plan des couches.

Le substrat utilisé, le saphir, et le porte échantillon (les échantillons sont collés sur un morceau de carton rigide et préorientés cristallographiquement par diffraction de rayons X) sont diamagnétiques et leurs contributions sont soustraites.

Lorsque le champ magnétique est appliqué dans le plan des couches, il n'est pas nécessaire d'effectuer des corrections de champ démagnétisant. Lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan des couches minces, le champ démagnétisant vaut $-4\pi M_{vol}$ (M_{vol} est l'aimantation par unité de volume). Pour nos échantillons, ces corrections sont faibles et n'ont pas été prises en compte.

Les résultats bruts des mesures d'aimantation M sont obtenus en *emu* et ont été convertis en valeur absolue d'aimantation en $\mu_B/atome$. Avec N_A le nombre d'Avogadro, M_{mol} la masse molaire (en g/mol), ρ la masse volumique (en g/cm³), l'aimantation moyenne par atome $\langle \mu \rangle$ est donnée en $\mu_B/atome$ grâce à la relation:

$$\langle \mu \rangle = \frac{M M_{mol}}{3 Se \rho N_A \mu_B}$$

Le volume Se de composé magnétique présent dans l'échantillon doit être déterminé avec précision. L'épaisseur e (en Å) est déterminée à la fois grâce aux mesures de précalibration au quartz insérable dans le bâti et à la microanalyse X.

La surface S (en mm²) de l'échantillon est déterminée en photographiant l'échantillon au microscope optique et en procédant à une méthode de pesée comparative. L'erreur relative qui subsiste sur l'aimantation est relativement importante car la détermination de la surface et de l'épaisseur est assez délicate [16]: l'incertitude relative sur la surface et l'épaisseur peuvent atteindre respectivement 2% et 10%.

Sauts d'aimantation à faible champ

Nous avons mis en évidence un saut d'aimantation à faible champ magnétique. Contrairement à ce qui a été affirmé par diverses équipes de recherches (voir paragraphe 4.2), nous avons attribué ces sauts à une couche d'oxydation qui se forme à la surface des couches. La figure D.12 présente le cycle d'hystérésis collecté, à 12K et avec le champ magnétique selon $[1\bar{1}0]$, juste après la fabrication d'une couche de 150 Å de DyFe₂ (J=1) et le cycle collecté sur le même échantillon, un an plus tard (J=360). L'expérience est très révélatrice. . . .

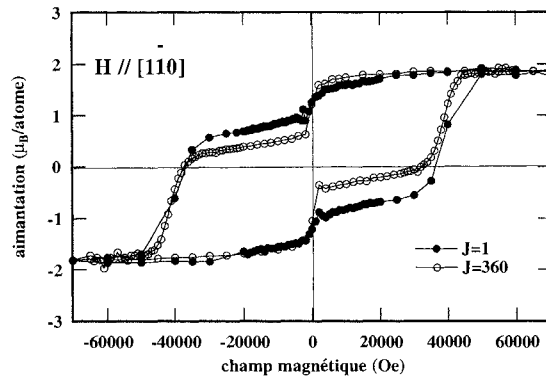


FIG. D.12 – Evolution dans le temps des cycles d'hystérésis d'une couche de $DyFe_2(110)$ à 12K, pour \vec{H} selon $[1\bar{1}0]$

D.8 Spectrométrie Mössbauer.

Les mesures de spectrométrie Mössbauer ont été effectuées dans la géométrie dite en réflexion, bien adaptée à l'étude des couches minces. Dans cette géométrie, la source et le détecteur sont placés du même côté de l'échantillon. L'échantillon à étudier, élaboré en ^{57}Fe pour obtenir des taux de comptage raisonnables, est irradié par des photons γ dont l'énergie est modulée par effet Doppler. Le principe de mesure consiste ensuite à détecter le rayonnement réémis par l'échantillon après absorption résonnante.

Le noyau de ^{57}Fe se désexcite suivant différents processus concurrents à la réémission de photons γ . Ils sont répertoriés dans le tableau D.2, avec les énergies, le rendement et la profondeur de détection qui les caractérisent.

Nature	Dénomination	E(keV)	Rendement	Profondeur de détection
	γ	14.4	0.1	
Rayons X	KX	6.4	0.27	$20\mu m$
	LX	0.7	0.002	
Electrons de conversion	K	7.3	0.8	100-2000Å
	L	13.6	0.08	300Å
	M	14.3	0.001	300Å
Electrons	KLL	5.5	0.63	70Å
Auger	LMM	0.53	0.6	10Å

TAB. D.2 – Processus de désexcitation après capture d'un photon γ et leurs caractéristiques (le rendement est donné pour un photon incident)

La spectrométrie que nous utilisons est de type I.C.E.M.S. (Integral Conversion Electrons Mössbauer Spectroscopy).

Les électrons de conversion émis ont une énergie qui vaut principalement 7.3 keV. Néanmoins, ces derniers vont subir des interactions avec la matière qu'ils traversent et lorsqu'ils sont émis à la surface, leurs énergies sont comprises entre quelques eV et 7.3 keV. La profondeur de détection des électrons vaut approximativement de 1000 à 2000 Å. De plus, les rayons X de conversion (de plus forte énergie) vont produire des électrons de conversion à la surface des couches. Ces derniers sont

détectés et apparaissent sur le spectre Mössbauer (sous forme de bruit de fond).

Pour les mesures effectuées à température ambiante, les électrons de conversion émis par l'échantillon sont détectés au moyen d'un compteur proportionnel à gaz (He mélangé à 4% de méthane); le gaz circule pour éviter les effets de saturation et le compteur doit être proche de l'échantillon (à une distance inférieure à un centimètre).

La réalisation de mesures à basse température avec un compteur à gaz (dont le rendement diminue fortement avec la température) n'est pas possible. La géométrie du système et la proximité nécessaire du détecteur et de l'échantillon excluent la possibilité de monter l'ensemble dans un cryostat. Un montage original a été réalisé au laboratoire [144] pour les mesures à basse température (figure D.13).

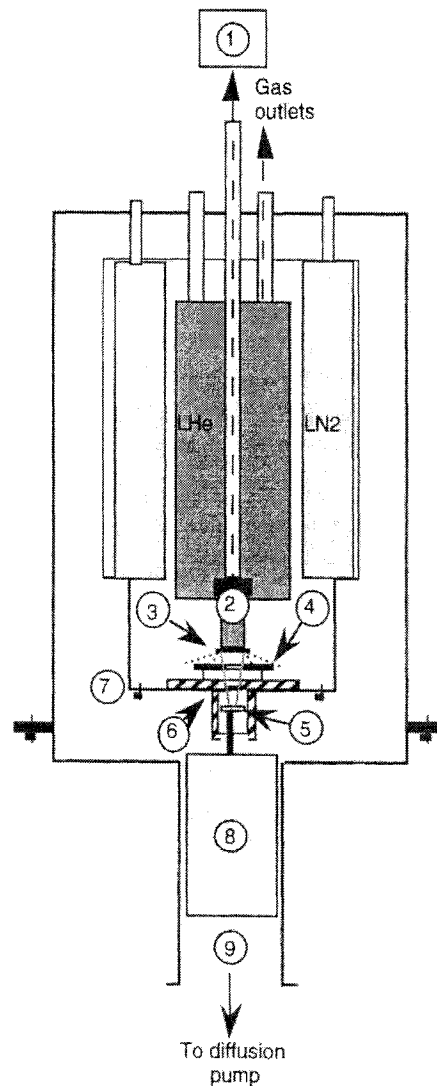


FIG. D.13 – *Dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer à basse température*

La partie cryogénique est classique et comprend un Dewar contenant l'hélium liquide (1) et un four régulé en température (2). L'échantillon (3), collé à la laque d'argent pour assurer un bon contact thermique avec le porte-échantillon et le thermocouple de mesure, peut être refroidi et nous avons travaillé de la température de l'hélium liquide jusqu'à température ambiante.

Les électrons de conversion sont détectés au moyen d'une galette micro-canaux (4) de 40 mm de diamètre. Celle-ci assure la fonction de multiplicateur d'électrons: les petits tubes de verre qui traversent la galette sont recouverts d'une substance qui émet des électrons secondaires après impact d'un électron. Les charges créées à l'anode sont collectées sous haute tension (1800 V) en bout de ligne: le facteur d'amplification peut atteindre 10^6 . La galette micro-canaux est percée d'un trou (5) de 6 mm par lequel passe le faisceau de rayons γ incidents. Celui-ci est majoritairement perpendiculaire à l'échantillon. Des protections (6) sont nécessaires pour empêcher l'irradiation directe du compteur et pour obtenir une bonne collimation du faisceau γ . Le meilleur rapport signal sur bruit est obtenu pour une distance source / échantillon de 40 mm. Le détecteur (7) est fixé sur une bride amovible et refroidi à l'azote liquide. Le compteur est stable thermiquement (77K) et les mesures qui durent parfois plusieurs jours sont réalisées avec un gain stable. Un transducteur (8) est installé dans le cryostat. Il permet le mouvement de la source (5) et le décalage par effet Doppler des énergies des photons γ .

Un vide de 10^{-5} Torr (également nécessaire pour la galette micro-canaux) est obtenu dans l'ensemble du cryostat avant refroidissement. Le système est pompé à travers le transducteur par une pompe à diffusion (9). En froid, la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr.

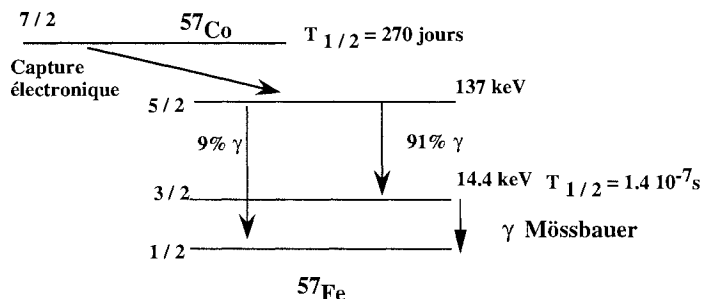


FIG. D.14 – Peuplement de l'état nucléaire excité du fer à partir du ^{57}Co instable

En ce qui concerne les sources, elles doivent vérifier deux critères essentiels:

- l'émission des photons γ doit se faire sans recul
- la durée de vie de la source doit être suffisamment longue.

En raison de ces deux critères, un nombre fini d'éléments sont utilisés en spectrométrie Mössbauer et l'isotope 57 du fer est de loin le plus courant. Dans ce cas, la source est facilement obtenue à partir de ^{57}Co obtenu par bombardement (et capture) de nickel par des protons. Le peuplement de l'état nucléaire excité du fer à partir du ^{57}Co instable est schématisé figure D.14. La source est de très bonne qualité (largeur naturelle d'émission de 0,1 mm/s) et a une durée de vie de 297 jours.

Bibliographie

- [1] F. Laves, "Theory of Alloy Phases" Cleveland: American Society for Metals (1956)
- [2] W.B. Pearson, *Acta Cryst. B* **37**, 1174 (1981)
- [3] S. Andrieu, Habilitation à diriger des recherches, Université Nancy 1, LPM, (1999)
- [4] J. Kwo, M. Hong et S. Nakahara, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 319 (1986)
- [5] L.A. Bruce et H. Jaeger, *Phil. Mag. A* **36**, 1331 (1977); *Phil. Mag. A* **37**, 337 (1978)
- [6] J.J. Rhyne, R.W. Erwin, J. Borschers, S. Sinha, M.B. Salamon et C.P. Flynn, *J. Appl. Phys.* **61**, 4043 (1987)
C.F. Majkrzak, J.W. Cable, J. Kwo, M. Hong, D.B. McWhan, Y. Yafet, J.V. Waszczak et C. Vettier, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2700 (1986)
- [7] R.A. Cowley, *J. Magn. Magn. Mater.* **177**, 1156 (1998)
- [8] K. Dumesnil, C. Dufour, Ph. Mangin, G. Marchal et M. Hennion, *Phys. Rev. B* **54**, 6407 (1996)
- [9] Th. Mühge, I. Zoller, K. Westerhold, H. Zabel, N.N. Garif'Yanov, V.Yu. Goryunov, I.A. Garifullin et L.R. Tagirov, *J. Appl. Phys.* **81**, 4755 (1997)
- [10] G. Gutekunst, J. Mayer et M. Rühle, *Phil. Mag. A* **75**, 1329 (1997a)
G. Gutekunst, J. Mayer, V. Vitek et M. Rühle, *Phil. Mag. A* **75**, 1357 (1997b)
- [11] D.M. Tricker et W.M. Stobbs, *Phil. Mag. A* **71**, 1037 (1995)
- [12] P.M. Reimer, H. Zabel, C.P. Flynn et J.A. Dura, *Phys. Rev. B* **45**, 11426 (1992)
- [13] G. Song, A. Remhof, K. Theis-Bröhl et H. Zabel, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5062 (1997)
- [14] A. Gibaud, D.F. Mac Morrow et R.A. Cowley, *Physica B* **198**, 63 (1994)
- [15] V. Oderno, C. Dufour, K. Dumesnil, A. Mougin, Ph. Mangin et G. Marchal, *Phil. Mag. Lett.* **78**, 419 (1998)
- [16] V. Oderno, Thèse de doctorat, INPL Ecole des Mines de Nancy (1996)
- [17] V. Oderno, C. Dufour, K. Dumesnil, Ph. Mangin et G. Marchal, *J. Cryst. Growth* **165**, 175 (1996)
- [18] C.T. Wang, R.M. Osgood, R.L. White et B.M. Clemens, MRS Spring meeting proceedings (1995)
- [19] C.T. Wang, B.M. Clemens et R.L. White, *IEEE Trans Magn.* **32**, 4752 (1996)

- [20] E.E. Fullerton, C.H. Sowers, J.P. Pearson, S.D. Bader, X.Z. Wu et D. Lederman, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2438 (1996)
- [21] N. Cherief, D. Givord, O. McGrath, Y. Otani et F. Robaut, *J. Magn. Magn. Mater.* **126**, 225 (1993)
- [22] S. Jaren, C. Meyer et D. Givord, colloque Louis Néel (1996); S. Jaren, Thèse de doctorat, Université Grenoble (1997).
- [23] M. Hutch et C.P. Flynn, *Phys. Rev. B* **58**, 11526 (1998)
- [24] M. Hutch et C.P. Flynn, *J. Appl. Phys.* **83**, 7261 (1998)
- [25] K. Dumesnil, Thèse de doctorat, INPL Ecole des Mines de Nancy (1995)
- [26] S.M. Durbin, J.E. Cunningham et C.P. Flynn, *J. Phys. F* **12**, L75 (1982)
- [27] W.G. Burgers, *Physica* **1**, 561 (1934)
- [28] A.R. Wildes, R.C.C. Ward, M.R. Wells, E.J. Grier, J. Mayer, K. Dumesnil, B. Wölfing, K. Theis-Bröhl, C. Sutter et H. Zabel, soumis à *Thin Solid Films*
- [29] B. Wölfing, K. Theis-Bröhl, C. Sutter et H. Zabel, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 2669 (1999)
- [30] C. Sürgers et H. Löhneysen, *Appl. Phys. A* **54**, 350 (1992)
- [31] B. Kierren, T. Gourieux, F. Bertran et G. Krill, *Appl. Surf. Sci.* **68**, 341 (1993)
- [32] X.A. Zhao, E. Kolawa et M.A. Nicolet, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 3139 (1986)
- [33] M.P. Seah et W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979)
- [34] J.W. Matthews et J. Watson, "Epitaxial Growth" part B, Research Center Academic Press
- [35] F. Frank et J. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A* **198**, 205 (1949)
- [36] M. Bienfait, *Surf. Sci.* **89**, 13,27 (1979)
- [37] M. Volmer et A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926)
- [38] H.M. Kramer, *J. Cryst. Growth* **33**, 65 (1976)
- [39] J.A. Venables, *Phys. Rev. B* **36**, 4153 (1987)
- [40] B. Gallas, I. Berbezier, J. Chevrier et J. Derrien, *Phys. Rev. B* **54**, 4919 (1996)
- [41] F. Thibaudau, *Surf. Sci. Lett.* **416**, L1118 (1998)
- [42] S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, P.O. Hansson et E. Bauser, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 574 (1995)
- [43] D. Eaglesham et M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990)
- [44] R. Nötzel, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1365 (1996)
- [45] S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk et H.J. Maier, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3617 (1994)
- [46] S. Luryi et E. Suhir, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 140 (1986)
- [47] R. Hull et A. Fischer-Colbrie, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 851 (1987)

- [48] A. Ponchet, D. Lacombe, L. Durand, D. Alquier et J.M. Cardonna, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2984 (1998)
- [49] J. W. Matthews, S. Mader et T.B. Light, *J. Appl. Phys.* **41**, 3800 (1970)
- [50] J.H. Van der Merwe, *J. Appl. Phys.* **34**, 123 (1962)
- [51] N. Grandjean et J. Massies, *J. Cryst. Growth* **134**, 51 (1993)
- [52] N. Grandjean, J. Massies et F. Raymond, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1427 (1994)
- [53] B.G. Orr, D. Kessler, C.W. Snyder et L. Sander, *Europhys. Lett.* **19**, 33 (1992)
- [54] B. Gallas, Thèse de doctorat, Université de Paris 7 (1997)
- [55] M. Goryll, L. Vescan, K. Schmidt, S. Mesters, H. Lüth et K. Szot, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 410 (1997)
- [56] F.M. Ross, J. Tersoff et R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett* **80**, 984 (1998)
- [57] J. Drucker et S. Chaparro, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 614 (1997)
- [58] B. Gallas, I. Berbezier, A. Ronda et J. Derrien, *Thin Solid Films* **294**, 22 (1997)
- [59] I. Kegel, T.H. Metzger, P. Fratzl, J. Peisl, A. Lorke, J.M. Garcia et P.M. Petroff, *Europhys. Lett.* **45**, 222 (1999)
- [60] J.M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André et O. Vatel, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 196 (1994)
- [61] Y. Hasegawa, H. Kiyama, Q. K. Xue et T. Sakurai, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2265 (1998)
- [62] G.J. Wahleu et P.I. Cohen, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 144 (1990)
- [63] N. Lebouche-Girarl, Thèse de doctorat, Université de Paris 7 (1995)
- [64] R. Leon, C. Lobo, T.P. Chin, J.M. Woodall, S. Fafard, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber et M.A. Stevens-Kalceff, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1356 (1998)
- [65] B.R. Bennett, R. Magno et B.V. Shanabrook, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 505 (1996)
- [66] G. Prévot, C. Cohen, J. Moulin et D. Schmaus, *Surf. Sci.* **421**, 364 (1999)
- [67] S. Robert, C. Cohen, A. L'Hoir, J. Moulin, D. Schmaus et M.G. Barthes-Labrousse, *Surf. Sci.* **365**, 285 (1996)
- [68] C. Cohen, Y. Girard, P. Leroux-Hugon, A. L'Hoir, J. Moulin et D. Schmaus, *Europhys. Lett.* **24**, 766 (1993)
- [69] C.T. Wang, G. Khanna, B.M. Clemens et R.L. White, MRS Spring Meeting (1997)
- [70] S. Jaren, DEA Science et structure des matériaux, Université Grenoble (1994)
- [71] F. Robaut, Thèse de doctorat, Université Grenoble (1995)
- [72] H. Lee, R. Lowe-Webb, W. Yang et P.C. Sercel, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 812 (1998)
- [73] G. Rosenfeld, K. Morgenstern, I. Beckmann, W. Wulfhekel, E. Laegsgaard, F. Besenbacher et G. Comsa, *Surf. Sci.* **402-404**, 401 (1998)

- [74] "Cohesion in metals: transition metal alloys" F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema et A.K. Niessen, North Holland publishing (1988)
- [75] G. Schneider et L. Eyring "Handbook on the physics and chemistry of rare earths", North Holland publishing (1978)
- [76] J. Tersoff et R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2782 (1993)
- [77] S. Padovani, F. Scheurer et J.P. Bucher, *Europhys. Lett.* **45**, 327 (1999)
- [78] L. Gavioli, K. R. Kimberlin, M.C. Tringides, J.F. Wendelken et Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 129 (1999)
- [79] A. Encinas, Colloque L. Néel (1997)
- [80] P. Beauvillain, GDR POMMES (1998)
- [81] L. Ressler, J.P. Peyrade et C. Vien, *J. Appl. Phys.* **81**, 2596 (1997)
- [82] C. Cohen, A. L'Hoir, J. Moulin, D. Schmauss, M. Sotto, J.L. Domange et J.C. Boulliard, *Surf. Sci.* **339**, 41 (1995)
- [83] S. Tan, A. Ghazalli et J.C.S. Levy, *Surf. Sci.* **369**, 360 (1996)
- [84] J.A. Bain, L.J. Chyung, S. Brennan et M.B. Clemens, *Phys. Rev. B* **44**, 1184 (1991)
- [85] M.B. Clemens et J.A. Blain, *MRS Bulletin* **46**, 46 (1992)
- [86] G. Cornella, S.H. Lee, W.D. Nix et J.C. Bravman, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2949 (1997)
- [87] L. Bimbaut, K.F. Badawi, Ph. Goudeau, J. Mimault et O. Proux, *J. de Phys. IV* **6**, 43 (1996)
- [88] A. Mougin, C. Dufour, K. Dumesnil, N. Maloufi, Ph. Mangin et G. Patrat, *Phys. Rev. B* **59**, 5950 (1999)
- [89] A.E. Clark, "Magnetostrictive RFe₂ intermetallic compounds", Chap. 15, in *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, vol. 2 (Jr. K. Gschneider and L. Eyring eds), North Holland Publishing Compagny (1979)
- [90] G. Will et M.O. Bargouth, *Phys. kondens. Materie.* **13**, 137 (1971)
- [91] F. Tsui et C.P. Flynn, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1462 (1993)
- [92] R.J. Elliott, *Magnetic properties of Rare Earth metals*, Plenum Publishing, London (1972)
- [93] B. Coqblin "The electronic structure of the rare earth metals and alloys: the magnetic heavy rare earths", Academic Press, London (1977)
- [94] E.P. Wohlfarth, chapter I in "Ferromagnetic materials", vol 1, North-Holland publishing compagny (1980)
- [95] C. Janot, M. Gerl, J. Grilhé et J. Caisso, *Ecole d'été de Royan*, Masson (1973)
- [96] E.C. Stoner, *Proc. Roy. Soc.* **A165**, 372 (1938)
- [97] I.A. Campbell, *J. Phys. F (Met. Phys.)* **2**, L47 (1972)
- [98] K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.* **A65**, 209 (1953)

- [99] M.J. Weber et R.W. Bierig, *Phys. Rev. A* **134**, 1492 (1964)
- [100] G.K. Wertheim, V. Jaccarino et J.H. Wernick, *Phys. Rev. A* **135**, 151 (1964)
- [101] G.J. Bowden, D.ST.P. Bunbury, A.P. Guimaraes et R.E. Snyder, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)* **1**, 1376 (1968)
- [102] P. Raj et S.K. Kulshreshtha, *J. Physique* **41**, 1487 (1980)
- [103] U. Atzmony et M.P. Dariel, *Phys. Rev. B* **13**, 4006 (1976)
- [104] U. Atzmony, M.P. Dariel, E.R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik et S. Offer, *Phys. Rev. B* **7**, 4220 (1973)
- [105] U. Atzmony, M.P. Dariel, E.R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik et S. Offer, *Proceedings of the Tenth Rare Earth Conference, Carafee, Arizona*, 605 (1973)
- [106] A.M. Van Diepen, H.W. de Wijn et K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. B* **8**, 1125 (1973)
- [107] A.E. Clark, J. Cullen, O. McMasters et E. Callen, *AIP. Conf. Proc.* **29**, 192 (1976)
- [108] J. Cullen et A.E. Clark, *Phys. Rev. B* **15**, 4510 (1977)
- [109] E. de T. de Lacheisserie, "Theory and applications of magnetoelasticity", CRC Press (1993)
- [110] U. Atzmony et M.P. Dariel, *Phys. Rev. B* **10**, 2060 (1974)
- [111] V. Oderno, C. Dufour, K. Dumesnil, Ph. Bauer, Ph. Mangin, G. Marchal, L. Hennet et G. Patrat, *Europhys. Lett.* **36**, 713 (1996)
V. Oderno, C. Dufour, K. Dumesnil, Ph. Bauer, Ph. Mangin et G. Marchal, *Phys. Rev. B* **54**, R17375 (1996).
- [112] J.Ph. Bauer, Thèse de doctorat, Université Nancy 1 (1984)
- [113] C. Meyer, B. Srour, Y. Gros, F. Hartmann-Boutron et J.J. Capponi, *J. Physique* **38**, 1449 (1977)
- [114] G.J. Bowden, *J. Phys. F (Met. Phys.)* **3**, 2206 (1973)
- [115] C. Dufour, A. Mougin, C. Senet, K. Dumesnil et Ph. Mangin, *Proceedings EMMA, J. Magn. Magn. Mater.* **196-197**, 861 (1999)
- [116] C. Miramond, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (1997)
C. Miramond, C. Fermon, F. Rousseaux, D. Deccanini et F. Carcenac, *J. Magn. Magn. Mater.* **165**, 500 (1997)
- [117] M. Hehn, Thèse de doctorat, Université L. Pasteur Strasbourg (1997)
- [118] O. Fruchart, Thèse de doctorat, Université Grenoble (1998)
- [119] B.M. Kevorkian, Thèse de doctorat, Université Grenoble (1992)
- [120] R. Ferré, K. Ounadjela, J.M. George, L. Piraux et S. Dubois, *Phys. Rev. B* **56**, 14 066 (1997)
- [121] E.C. Stoner et E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. R. Soc. A* **240**, 599 (1948), réimprimé par I.E.E.E. *Transaction on Magnetism*, vol **27**, 4 (1991)
- [122] L. Néel, *C. R. Acad. Sc.* **224**, 1550 (1947)
L. Néel, *J. Phys. Rad.* **11**, 49 (1949)

- [123] W. Wernsdorfer, Thèse de doctorat, Université Grenoble (1996)
- [124] L. C. S. Lima, Thèse de doctorat, Université Grenoble (1994)
- [125] D. Sander, R. Skomski, C. Schmidhals, A. Enders et J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2566 (1996)
- [126] N.H. Duc, T.D. Hien et D. Givord, *J. Magn. Magn. Mater.* **124**, 305 (1993)
- [127] K. Dumesnil, A. Mougin, C. Dufour et Ph. Mangin, *Proceedings MML, J. Magn. Magn. Mater.* **198-199**, 516 (1999)
- [128] S. Lemerle, Thèse de doctorat, Université Paris XI (1998)
- [129] A. Aharoni, *International Series of Monographs on Physics*, Ed. J. Birman, S.F. Edwards, R.H. Friend *et al.*, Oxford University Press (1996)
- [130] C. Janot, "L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie" ed. Masson and Cie (1972)
- [131] N.N. Greenwood et T.C. Gibb, "Mössbauer spectroscopy", édité par Chapman and Hall ldt., London (1971)
- [132] C. Meyer, B. Srour, Y. Gros, F. Hartmann-Boutron et J.J. Capponi, *J. Physique* **38**, 1449 (1977)
- [133] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky et W.T. Vetterling, "Numerical Recipes", 524, Cambridge University Press (1989)
- [134] M.O. Bargouth et G. Will, *Journal de Physique*, Colloque C1, suppl. au numéro 2-3, Tome **32**, 675 (1971)
- [135] R.M. Nicklow et R.A. Young, *Phys. Rev.* **152**, 591 (1966)
- [136] H. Fuess, D. Givord et J. Schweizer, *J. Appl. Phys.* **50**, 2000 (1979)
- [137] E. Benes, M. Schmid et G. Thorn., *Thin Solid Films*, **174**, 307 (1989)
- [138] C. Lu, M.J. Lighner et C.A. Gogol, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 103 (1977)
- [139] J.L. Pouchou, F. Pichoir et D. Boivin, *Microbeam analysis*, San Francisco Press (1990)
- [140] P. Grütter, H.J. Mamin et D. Rugar, "Magnetic Force Microscopy" 151
- [141] W.C. Marra, P. Eisenberg et A.Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **50**, 6927 (1979)
- [142] C.Y. You et S.C. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1315 (1996)
- [143] H. Fischer, *Cours du soir, LPM*, Université H. Poincaré (1996).
- [144] J.P. Bauer et G. Marchal, *Proc. SIF*, édité par I. Ortalli, **50** (Editrice Compositori, Bologna), 895 (1996)

Table des figures

1.1	<i>Structure des phases de Laves</i>	10
1.2	<i>Diagramme de phase Fe / Sm [Binary Alloy Phase Diagrams-1990]</i>	11
1.3	<i>AFM sur un saphir (11$\bar{2}$0)</i>	13
1.4	<i>RHEED sur un saphir (11$\bar{2}$0)</i>	13
1.5	<i>RHEED sur une surface de niobium hexagonale</i>	14
1.6	<i>Diagramme de phase structurale du niobium épitaxié</i>	15
1.7	<i>Superposition du réseau de surface du saphir (11$\bar{2}$0) et de la structure hexagonale de surface du niobium</i>	16
1.8	<i>RHEED sur 500 Å (110) Nb / (11$\bar{2}$0) Al₂O₃</i>	17
1.9	<i>Coïncidence des réseaux de surface du saphir (11$\bar{2}$0) et du niobium (110).</i>	18
1.10	<i>AFM sur 1000 Å (110) Nb / (11$\bar{2}$0) Al₂O₃</i>	19
1.11	<i>Oscillations de l'intensité RHEED selon [001] durant la croissance de Fe sur Nb(110) à température ambiante</i>	20
1.12	<i>RHEED Fe /500 Å (110) Nb / (11$\bar{2}$0) Al₂O₃ à 20 °C</i>	21
1.13	<i>Evolution des distances dans le plan selon les azimuts [1$\bar{1}$0] et [001]. Dépôt de Fe sur Nb (110) à 20 °C</i>	22
1.14	<i>Cinétique Auger: croissance de Fe sur (110) Nb à 20 °C. Simulation en l'absence d'interdiffusion.</i>	23
1.15	<i>Cinétique Auger: croissance de Fe sur (110) Nb à 20 °C, dans l'hypothèse d'une interdiffusion</i>	25
1.16	<i>Cinétique Auger de recuit Fe / 500 Å (110) Nb / (11$\bar{2}$0) Al₂O₃</i>	26
1.17	<i>RHEED pour le système Fe /500 Å (110) Nb / (11$\bar{2}$0) Al₂O₃ à différentes températures</i> 27	27
1.18	<i>AFM NbFeφ</i>	28
1.19	<i>Diagrammes de diffraction RHEED sur 1200 Å (110) de Dy_{0.7}Tb_{0.3}Fe₂</i>	29
1.20	<i>Schéma des deux types d'échantillons réalisés</i>	30
1.21	<i>Représentation schématique des relations d'épitaxie entre les couches TRFe₂(110) et la couche tampon.</i>	31
2.1	<i>Image tridimensionnelle de nanostructures de DyFe₂(110)</i>	35
2.2	<i>Schéma des processus associés au mode de croissance SK</i>	37
2.3	<i>Premiers stades de la croissance par RHEED pour une épaisseur de dépôt inférieure à 15 Å d'ErFe₂(110) à T_S = 550 °C</i>	42
2.4	<i>Images AFM et distributions de tailles: systèmes de 50 Å de DyFe₂ pour des températures de substrat croissantes</i>	44
2.5	<i>Taux de couverture, hauteur moyenne et nombre de plots / μm² en fonction de la température de substrat: systèmes de 50 Å de DyFe₂</i>	45
2.6	<i>Diagrammes de diffraction RHEED des systèmes DyFe₂(110) d'épaisseurs nominales 50 et 1000 Å avec T_S = 550 °C selon trois azimuts</i>	47
2.7	<i>Agrandissement d'un cliché de diffraction RHEED selon les azimuts [1$\bar{1}$0] et [001] sur une couche TRFe₂(110) déposée à 550 °C: chevrons</i>	48
2.8	<i>Représentation schématique de la forme des plots DyFe₂(110)</i>	49

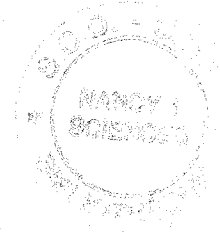
2.9	<i>Diagrammes de diffraction RHEED des systèmes $DyFe_2(110)$ d'épaisseurs nominales 50 et 1000 Å avec $T_S = 660^\circ C$ selon trois azimuts</i>	50
2.10	<i>Structure en "toits d'usine" des couches de $DyFe_2(110)$ élaborées à $660^\circ C$</i>	51
2.11	<i>Images AFM et profils de hauteur: systèmes de $DyFe_2(110)$ d'épaisseurs croissantes, avec $T_S = 550^\circ C$</i>	52
2.12	<i>Agrandissement des profils de hauteur obtenus pour 50 Å $DyFe_2(110)$ avec $T_S = 550^\circ C$</i>	53
2.13	<i>Images AFM et profils de hauteur: systèmes de $DyFe_2(110)$ d'épaisseurs croissantes, avec $T_S = 660^\circ C$</i>	54
2.14	<i>Agrandissement des profils de hauteur obtenus 1000 Å $DyFe_2(110)$ avec $T_S = 660^\circ C$</i>	55
2.15	<i>Evolution des dimensions des systèmes (110) de $DyFe_2$ en fonction de l'épaisseur nominale pour trois températures d'élaboration</i>	56
2.16	<i>Diagrammes de diffraction RHEED des systèmes (110) de $TRFe_2$ d'épaisseur nominale 150 Å avec $T_S = 550^\circ C$ selon les deux azimuts principaux</i>	58
2.17	<i>Images AFM pour des systèmes de $TRFe_2$, avec $T_S = 550^\circ C$, $TR = Lu, Er, Dy$</i>	60
2.18	<i>Evolution de la morphologie des systèmes de $TRFe_2(110)$ en fonction du désaccord paramétrique: 150 Å et 300 Å</i>	61
2.19	<i>Simulations de l'évolution de la densité d'îlots en fonction de la température de substrat pour des couches de $DyFe_2(110)$</i>	63
3.1	<i>Spectre de diffraction X sur une couche de 1000 Å de $DyFe_2(110)$.</i>	69
3.2	<i>Longueurs de cohérence et mosaïcité des films</i>	69
3.3	<i>Spectres de diffraction de rayons X aux grands angles sur des films minces</i>	72
3.4	<i>Spectres de diffraction de neutrons aux grands angles</i>	72
3.5	<i>Paramètres des films de $TRFe_2(110)$ en fonction du paramètre massif</i>	73
3.6	<i>Représentation schématique des déformations obtenues par épitaxie de $TRFe_2(110)$</i>	73
3.7	<i>Spectres de diffraction X sur des systèmes bicouches</i>	75
3.8	<i>Paramètres des systèmes bicouches</i>	76
3.9	<i>Paramètres perpendiculaire et parallèle de nanosystèmes de $DyFe_2$ déposés sur $NbFe\varphi$ en fonction de l'épaisseur nominale avec $T_s = 550^\circ C$</i>	77
3.10	<i>Modélisation des déformations et comparaison aux valeurs expérimentales</i>	80
3.11	<i>Evolution thermique des paramètres de films d'$ErFe_2(110)$ de $DyFe_2(110)$ et de $Terfenol-D(110)$. Comparaison avec le massif</i>	83
4.1	<i>Représentation de la structure de bandes dans un métal de transition ferromagnétique fort</i>	89
4.2	<i>Couplages des moments magnétiques entre Terre Rare et Métal de Transition</i>	91
4.3	<i>Diagramme de réorientation de spin dans les composés massifs $Dy_x Tb_{1-x} Fe_2$</i>	93
4.4	<i>Constantes d'anisotropie magnétocristalline et direction de facile aimantation dans les composés $TRFe_2$</i>	96
4.5	<i>Projections des nappes d'énergie simulées à 4.2K et à 300K pour le $SmFe_2$ massif, en fonction des coordonnées sphériques Φ et Ψ de l'aimantation.</i>	98
4.6	<i>Modes de déformation magnétostrictive pour une symétrie cubique</i>	99
5.1	<i>Spectres Mössbauer collectés à 4.2K et à 300K pour un film d'$YFe_2(110)$</i>	104
5.2	<i>Spectres Mössbauer collectés à 4.2K et 300K sur un film de $DyFe_2(110)$</i>	106
5.3	<i>Schéma du cône formé par les moments magnétiques</i>	106
5.4	<i>Cartographies des minima de χ^2 en fonction des coordonnées sphériques de la direction d'aimantation pour une couche de $DyFe_2(110)$ à 4.2K et 300K</i>	107
5.5	<i>Evolution de la direction de facile aimantation dans un film de $DyFe_2(110)$; comparaison avec le composé massif</i>	108

5.6	<i>Evolution des intensités (expérimentales et simulées) de neutrons diffractées par un film de $DyFe_2(110)$; comparaison avec le composé massif</i>	109
5.7	<i>Spectres Mössbauer collectés de 4.2K à 300K sur un film d'$ErFe_2(110)$ et affinements</i>	112
5.8	<i>Cartographies des minima en fonction des coordonnées sphériques de la direction d'aimantation pour une couche d'$ErFe_2(110)$ à 4.2K et 300K</i>	113
5.9	<i>Evolution de la direction de facile aimantation dans un film d'$ErFe_2(110)$; comparaison avec le composé massif</i>	114
5.10	<i>Evolution des intensités (expérimentales et simulées) de neutrons diffractées par un film d'$ErFe_2(110)$; comparaison avec le composé massif</i>	115
5.11	<i>Image de microscopie à force magnétique sur une couche d'$ErFe_2(110)$</i>	116
5.12	<i>Spectres Mössbauer collectés à 300K sur des couches de 150, 300 et 700 Å d'$ErFe_2(110)$</i>	117
5.13	<i>Spectres Mössbauer collectés à 4.2K et à 300K sur un film de 300 Å de Terfenol-D(110)</i>	119
5.14	<i>Cartographies des minima en fonction des coordonnées sphériques de la direction d'aimantation pour une couche de Terfenol-D(110) à 4.2K et 300K</i>	120
5.15	<i>Evolution de la direction de facile aimantation dans un film de Terfenol-D(110); comparaison avec le composé massif</i>	121
5.16	<i>Evolution des intensités (expérimentales et simulées) de neutrons diffractées par un film de Terfenol-D(110); comparaison avec le composé massif</i>	122
5.17	<i>Spectres Mössbauer collectés de 4.2K à 300K pour un film de $SmFe_2(110)$ et ajustements</i>	123
5.18	<i>Cartographies des minima en fonction des coordonnées sphériques de la direction d'aimantation pour une couche de $SmFe_2(110)$ à 4.2K et 300K</i>	125
5.19	<i>Evolution de la direction de facile aimantation dans un film de $SmFe_2(110)$; comparaison avec le composé massif</i>	125
5.20	<i>Cycles d'hystérésis collectés à 12 K et à 300K sur un film de $SmFe_2(110)$</i>	127
5.21	<i>Directions de facile aimantation dans les composés $DyFe_2$, en fonction de la température et du cisaillement</i>	131
5.22	<i>Directions de facile aimantation dans les composés $ErFe_2$, en fonction de la température et du cisaillement</i>	132
5.23	<i>Directions de facile aimantation dans les composés Terfenol-D, en fonction de la température et du cisaillement</i>	134
5.24	<i>Directions de facile aimantation dans les composés $SmFe_2$, en fonction de la température et du cisaillement</i>	136
6.1	<i>Orientations relatives de l'aimantation \vec{M} et du champ magnétique \vec{H} par rapport à l'axe facile Oz</i>	140
6.2	<i>Cycle d'hystérésis dans le cadre du modèle de Stoner-Wolhfarth lorsque le champ magnétique est appliqué le long de la direction de facile aimantation (a) et perpendiculairement à cette direction (b)</i>	140
6.3	<i>Energie totale d'un système magnétique, pour différents champs appliqués H_1 et H_2, avec $\varphi = 60^\circ$ et $H_1 < H_2$</i>	141
6.4	<i>Cycles d'hystérésis collectés à 12K sur des couches de 1000 Å et 150 Å de $DyFe_2(110)$</i>	144
6.5	<i>Cycles d'hystérésis collectés à 300K sur 1000 Å et 150 Å de $DyFe_2(110)$</i>	145
6.6	<i>Champs coercitifs en fonction de l'épaisseur nominale des couches de $DyFe_2(110)$, élaborées à $T_S = 550^\circ C$, avec \vec{H} parallèle à $[001]$ (symboles carrés) et $[1\bar{1}0]$ (symboles ronds) pour 3 températures</i>	146
6.7	<i>Cycles Kerr collectés pour une couche de 50 Å de $DyFe_2(110)$, élaborée à $T_S = 550^\circ C$, avec \vec{H} parallèle à $[001]$ (symboles carrés) et $[1\bar{1}0]$ (symboles ronds), à température ambiante. Image AFM correspondante $5\mu m \times 5\mu m$</i>	147
6.8	<i>Evolution de la forme des cycles d'hystérésis des couches de 1000, 300, 150 et 50 Å de $DyFe_2(110)$, élaborées à $T_S = 550^\circ C$</i>	148

6.9	<i>Cycles d'hystérésis collectés à 300K sur des couches 1000 Å et 150 Å de DyFe₂(110), élaborées à T_S = 550 °C et 660 °C</i>	149
6.10	<i>Champs coercitifs en fonction de la température du substrat pour deux épaisseurs nominales</i>	150
6.11	<i>Dérivées des cycles d'hystérésis et distributions de tailles associées pour 4 dépôts de DyFe₂(110)</i>	151
A.1	<i>Interactions nucléaires hyperfines électriques pour un noyau de ⁵⁷Fe</i>	164
A.2	<i>Interactions nucléaires hyperfines magnétiques pour un noyau de ⁵⁷Fe</i>	164
A.3	<i>Interactions nucléaires hyperfines électriques et magnétiques pour un noyau de ⁵⁷Fe</i>	164
A.4	<i>Spectres Mössbauer typiques des directions de facile aimantation</i>	169
B.1	<i>Schéma de principe d'obtention des diagrammes de diffraction RHEED</i>	174
B.2	<i>Schéma de principe de formation de diagrammes RHEED inclinés par diffraction sur des facettes. La surface de l'échantillon est ici un plan (110).</i>	176
D.1	<i>Schéma du bâti d'épitaxie par jets moléculaires</i>	185
D.2	<i>Schéma de montage du dispositif RHEED</i>	189
D.3	<i>Représentation schématique du processus Auger</i>	190
D.4	<i>Schéma des interactions entre la pointe et un échantillon en microscopie à force atomique.</i>	192
D.5	<i>Schéma d'un dispositif de microscopie à force atomique</i>	193
D.6	<i>Schéma de principe d'un dispositif de microscopie à force magnétique</i>	194
D.7	<i>Schéma du diffractomètre haute résolution Philips HRD.</i>	196
D.8	<i>Géométrie des mesures de diffraction en incidence rasante</i>	197
D.9	<i>Spectromètre 3 axes au laboratoire Léon Brillouin de Saclay</i>	198
D.10	<i>Géométries de mesures magnéto-optiques</i>	198
D.11	<i>Géométrie du dispositif expérimental de mesures magnéto-optiques</i>	199
D.12	<i>Evolution dans le temps des cycles d'hystérésis d'une couche de DyFe₂(110) à 12K, pour \vec{H} selon $[1\bar{1}0]$</i>	202
D.13	<i>Dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer à basse température</i>	203
D.14	<i>Peuplement de l'état nucléaire excité du fer à partir du ⁵⁷Co instable</i>	204

Liste des tableaux

1.1	<i>Paramètres massifs des composés TRFe₂</i>	10
1.2	<i>Désaccords paramétriques</i>	32
3.1	<i>Evolution thermique des coefficients de dilatation (en % . °C⁻¹) du saphir et des composés TRFe₂ [19]</i>	78
3.2	<i>Coefficients élastiques (en 10⁻¹¹ dynes/cm²) des composés TRFe₂ à 300K [89]</i>	79
4.1	<i>Caractéristiques magnétiques de composés TRFe₂ massifs.</i>	90
4.2	<i>Directions d'aimantation facile des composés TRFe₂ massifs</i>	91
4.3	<i>Directions d'aimantation facile des composés TRFe₂ massifs en fonction des constantes d'anisotropie magnétocristalline</i>	95
4.4	<i>Directions cristallographiques et coordonnées sphériques</i>	96
4.5	<i>Constantes d'anisotropie K_{1,2,3} des composés TRFe₂ massifs</i>	97
4.6	<i>Constantes magnétoélastiques b₂ des composés TRFe₂ massifs</i>	101
5.1	<i>Evolution thermique des paramètres hyperfins d'une couche YFe₂(110). Comparaison avec le composé massif [112].</i>	105
5.2	<i>Evolution thermique des paramètres hyperfins d'une couche de DyFe₂(110). Comparaison avec le composé massif [101, 113].</i>	107
5.3	<i>Evolution thermique des paramètres hyperfins d'une couche d'ErFe₂(110). Comparaison avec le composé massif [113]</i>	113
5.4	<i>Directions d'aimantation facile des composés DyFe₂(110) et ErFe₂(110)</i>	118
5.5	<i>Evolution thermique des paramètres hyperfins d'une couche de Terfenol-D(110). Comparaison avec le composé massif [104, 113]</i>	119
5.6	<i>Evolution thermique des paramètres hyperfins d'une couche de SmFe₂(110). Comparaison avec le composé massif [113, 103, 105, 106]</i>	124
5.7	<i>Directions d'aimantation facile des composés Terfenol-D(110) et SmFe₂(110)</i>	128
5.8	<i>Direction de facile aimantation en fonction du signe des constantes magnétoélastiques b₂ et signes du cisaillement des composés TRFe₂</i>	129
A.1	<i>Coefficients de Clebsch Gordan</i>	166
A.2	<i>Facteurs géométriques</i>	168
A.3	<i>Caractéristiques des spectres Mössbauer pour \vec{M} parallèle à des directions principales du cube</i>	169
C.1	<i>Facteurs de forme des composés TRFe₂ massifs</i>	179
C.2	<i>Longueurs de diffusion nucléaires dans les composés TRFe₂ massifs</i>	180
C.3	<i>Calculs de intensités de neutrons des composés TRFe₂ massifs</i>	182
D.1	<i>Matériaux, température de fusion et température d'évaporation</i>	187
D.2	<i>Processus de désexcitation</i>	202



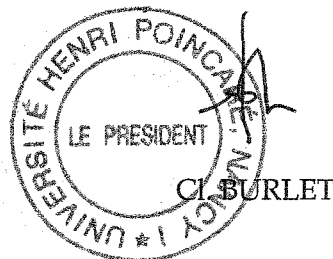
Madame MOUGIN Alexandra

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I
en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 12/07/99

Le Président de l'Université



Des monocristaux de composés magnétostrictifs présentant des déformations et/ou des dimensions réduites sont des matériaux de choix pour l'étude des corrélations entre structure et magnétisme.

Dans ce but, nous avons élaboré des couches monocristallines TRFe₂(110) par épitaxie par jets moléculaires. La croissance des TRFe₂(110) est de type Stranski-Krastanov, sur Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0) / Nb(110) / Fe 15Å.

RHEED et AFM montrent que la morphologie des nanosystèmes dépend des paramètres d'élaboration (température du substrat, épaisseur nominale et désaccord paramétrique) et évolue d'un film continu de faible rugosité à des structures isolées anisotropes. La croissance, gouvernée par la diffusion, s'effectue en 2 étapes avec augmentation de la densité de germes puis coalescence.

Les couches déposées directement sur la couche tampon sont soumises à un cisaillement ϵ_{xy} négatif, d'origine thermique. En revanche, les déformations dans les bicouches TRFe₂ / YFe₂ obéissent à un modèle élastique.

Dans les couches TRFe₂(110), spectrométrie Mössbauer et diffraction de neutrons montrent que les directions de facile aimantation sont modifiées par rapport aux matériaux massifs. Une réorientation de spin apparaît dans DyFe₂(110) et ErFe₂(110), alors que la direction facile ne dépend pas de la température dans les composés massifs correspondants. Pour les composés Terfenol-D et SmFe₂ qui présentent une rotation de spin en température à l'état massif, l'amplitude de la rotation est réduite dans les films épitaxiés. Ces observations expérimentales sont modélisées en introduisant une modification de l'énergie magnétoélastique introduite par ϵ_{xy} . Les signes de la constante magnétoélastique et du cisaillement gouvernent le caractère perpendiculaire ou parallèle de l'aimantation.

Dans un film continu de DyFe₂(110), le renversement de l'aimantation est anisotrope et la direction [1 $\bar{1}$ 0] a un caractère facile marqué. Dans le cas de particules isolées, l'aimantation macroscopique présente un comportement plus isotrope.

Mots clés:

Composés magnétostrictifs - Epitaxie par jets moléculaires - Croissance - Morphologie - Déformations - Anisotropie magnétique - Renversement d'aimantation