

Etude structurale et magnétique de systèmes Fe/Mn

Anouar El Bahoui

▶ **To cite this version:**

Anouar El Bahoui. Etude structurale et magnétique de systèmes Fe/Mn. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen, 2011. Français. NNT : . tel-00688107

HAL Id: tel-00688107
https://theses.hal.science/tel-00688107

Submitted on 16 Apr 2012

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

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

UNIVERSITÉ DE ROUEN

U.F.R. des Sciences et Techniques

Thèse de Doctorat

Discipline : Physique - Spécialité : Sciences des Matériaux

présentée par

Anouar EL BAHOUI

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Etude structurale et magnétique de systèmes Fe/Mn

Soutenue le 17 octobre 2011 devant le Jury composé de :

Philippe Mangin	Professeur à l'école des Mines de Nancy	Président
Véronique Pierron-Bohnes	Directrice de recherche au CNRS	Rapporteure
Marie-José Casanove	Directrice de recherche au CNRS	Rapporteure
Frédéric Danoix	Chargé de recherche au CNRS	Examinateur
Denis Ledue	Professeur à l'Université de Rouen	Directeur de thèse
Catherine Bordel	Maître de conférences à l'Université de Rouen	Co-encadrante

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire GPM (Groupe de physique des Matériaux UMR 6634), à l'Université de Rouen.

Je remercie Monsieur Didier BLAVETTE, directeur du GPM, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner mon travail, Véronique Pierron-Bohnes et Marie_José Casanove qui ont accepté d'examiner ce manuscrit, ainsi que Frédéric Danoix qui a accepté d'examiner ce rapport et finalement le professeur Philippe Mangin qui a accepté de présider ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, Denis Ledue et Catherine Bordel, qui ont suivi mon travail sans relâche. Merci pour vos remarques pertinentes, vos conseils avisés et vos encouragements durant cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Frédéric Ott pour m'avoir initié à la réflectométrie de neutrons polarisés au laboratoire Léon Brillouin.

Ce travail n'aurait pu se dérouler dans d'aussi bonnes conditions sans l'aide précieuse de Emmanuel Cadel et Cécile Genovois. Merci pour votre aide dans le domaine de la microscopie électronique, vos précieux conseils et votre aide inestimable. Je ne saurais oublier Fabien Cuvilly pour la préparation des lames de MET et ses conseils pour la préparation des points.

Je remercie aussi Jean Juraszek et Samuel Jouen pour leur aide aux mesures Mössbauer.

Merci à Jean-Marie le breton, Williams Lefebvre, Rodrigue Lardé et Luc Lechevallier pour les discussions scientifiques enrichissantes que nous avons eues.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à mes travaux de recherche.

Je tiens à remercier également tous les collègues pour l'ambiance amicale et la bonne humeur au quotidien.

Finalement, les derniers mots de mon remerciement reviennent à ma famille qui m'a soutenu le long de mes études, qui a su me donner la volonté et l'énergie pour aller jusqu'au bout. Merci pour tous, je sais que je peux toujours compter sur vous.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures ***1***

Liste des tableaux ***1***

Introduction générale ***3***

Chapitre I : Généralités ***5***

1. Introduction ***7***

2. Couplage d'échange anisotrope ***7***

3. Système étudié : les multicouches Fe/Mn ***10***

3.1 Les multicouches *10*

3.2 Le Fer *12*

3.3 Le Manganèse *13*

3.4 Alliage Fe-Mn *15*

4. Modèles théoriques ***16***

4.1 Modèle de Meiklejohn (1956) *16*

4.2 Modèle de Mauri (1987) *18*

4.3 Modèle de Malozemoff (1988) *21*

4.4 Modèle de Takano et Berkowitz (1999) *23*

4.5 Modèle de Koon (1996) *23*

4.6 Modèle de Dimitrov (1999) *24*

4.7 Les nouvelles théories du couplage d'échange anisotrope *25*

5. Paramètres influençant le couplage d'échange ***27***

5.1 Epaisseur de la couche FM *27*

5.2 Epaisseur de la couche AF *27*

5.3 Etat de l'interface *28*

6. Effet du couplage sur le champ coercitif 29

Chapitre II : Techniques expérimentales 33

1. Introduction 35

2. Techniques d'élaboration 35

2.1 Evaporation thermique 35

2.1.1 Systèmes de pompage et mesure de pression 36

2.1.2 Sources d'évaporation 36

2.1.3 Etalonnage des flux d'évaporation 37

2.1.4 Porte-substrats 38

2.2 Préparation des dépôts 38

2.2.1 Préparation de l'évaporateur 38

2.2.2 Préparation des substrats 38

2.2.3 Préparation d'échantillons sous forme de pointes 39

2.2.4 Préparation des lames pour les analyses en MET 41

3. Techniques de caractérisation 43

3.1 Réflectométrie des rayons X 43

3.2 Microscopie électronique en transmission (MET) 44

3.3 Sonde atomique tomographique 46

3.3.1 Principe de la sonde atomique 47

3.3.2 Spectre de masse 49

3.3.3 Reconstruction tridimensionnelle et résolution spatiale 51

3.4 Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe 52

3.4.1 Principe 52

3.4.2 Interactions hyperfines 53

3.4.3 Dispositif expérimental 54

3.4.4 Ajustement des spectres 55

4. Réflectométrie de neutrons polarisés 55

4.1 Interaction magnétique neutrons/matière 55

4.2 Protocole expérimental 58

5. Magnétométrie à SQUID 58

Chapitre III : Caractérisations structurales ***61***

1. Introduction ***63***

2. Choix du système d'étude ***64***

2.1 Première série : $Fe_{xnm}/Mn_{10nm}/Fe_{xnm}$ (x=5, 10, 15, 20 nm) *64*

2.2 Deuxième série : $Fe_{5nm}/Mn_{xnm}/Fe_{5nm}$ (x=5, 10, 15, 20 nm) *65*

2.3 Troisième série : $Fe_{5nm}/Mn_{20nm}/Fe_{5nm}$ (T_d=373, 473, 573K) *66*

2.4 Température de blocage *68*

3. Multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ ***69***

3.1 Réflectométrie de rayons X *69*

3.2 Microscopie en transmission à haute résolution *71*

3.2.1 Multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ élaborées à 373 K 71

3.2.2 Multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ élaborées à 473 K 74

3.2.3 Multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ élaborées à 573 K 77

3.2.4 Discussion 80

3.3 Sonde atomique tomographique (SAT) *81*

3.3.1 Spectre de masse 82

3.3.2 Reconstruction en 3D 82

3.3.3 Profil de concentration 86

3.3.4 Interprétation des résultats 92

3.3.4.1 Effet de loupe 93

3.3.4.2 Simulation d'évaporation d'une tricouche Fe/Mn/Fe 95

3.3.5 Discussion générale 97

3.4 Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe *99*

3.4.1 Procédure expérimentale 99

3.4.2 Résultats 100

3.4.3 Discussion 103

4. Tricouches Fe/Mn/Fe ***106***

4.1 Réflectométrie de rayons X *106*

4.2 Microscopie électronique en transmission *108*

5. Conclusion ***112***

Chapitre IV : Caractérisations magnétiques 115

1. Introduction 117

2. Cycles d'hystérésis 118

2.1 Cycles d'hystérésis des multicouches 118

2.1.1 Cycles de l'aimantation globale à 300 K 118

2.1.2 Cycles de l'aimantation de la fraction magnétique à 300 K 120

2.1.3 Cycles de l'aimantation de la fraction magnétique à 5 K 123

2.1.4 Evolution de H_{EB} et H_c 125

2.2 Cycles d'hystérésis des tricouches Fe/Mn/Fe déposées à 373, 473 et 573 K 126

3. Réflectométrie de neutrons polarisés 131

3.1 Méthode d'ajustement des spectres 131

3.2 Tricouche déposée à 373 K 133

3.3 Tricouche déposée à 473 K 136

3.4 Tricouche déposée à 573 K 138

3.5 Conclusion 141

4. Corrélations entre propriétés structurales et magnétiques 141

4.1 Asymétrie des interfaces Fe/Mn et Mn/Fe 141

4.2 Evolution de l'aimantation 142

4.3 Evolution du champ de couplage H_{EB} et du champ coercitif H_C 143

5. Conclusion 145

Conclusion générale 149

Références 153

Liste des figures

Chapitre I

Figure I – 1 : Schéma représentatif d'un cycle d'hystérésis avec couplage d'échange positif à travers l'interface FM/AF. H_E représente le champ d'échange et H_C le champ coercitif. 8
Figure I – 2 : Schéma représentatif de l'évolution des moments magnétiques des couches FM et AF au cours d'un cycle d'hystérésis, après un refroidissement sous champ externe positif au-dessous de la température de Néel de la couche AF [Nog 99]..... 9
Figure I - 3 : Schéma d'une multicouche idéale. e_A et e_B représentent respectivement les épaisseurs des couches d'éléments A et B. La périodicité λ est définie par $\lambda=e_A+e_B$ [Tam 05]. 10
Figure I - 4 : Les multicouches expérimentales présentent à la fois de la rugosité aux interfaces et du mélange chimique entre les deux constituants [Tam 05]..... 11
Figure I - 5 : Diagramme de phase du Mn [You 91]..... 13
Figure I - 6 : Représentation schématique de la maille élémentaire de la phase α-Mn contenant 58 atomes (a = 8.865 Å). Les différentes couleurs indiquent la position des atomes de Mn qui ont le même moment magnétique. 14
Figure I - 7 : Représentation schématique de la maille unitaire de la phase β-Mn contenant 20 atomes..... 14
Figure I - 8 : Diagramme de phase binaire du système Fe-Mn [Mas 87]. 15
Figure I - 9 : Représentation schématique des différents paramètres introduits dans le modèle de Meiklejohn [Nog 99]. 18
Figure I - 10 : Représentation schématique de la paroi dans une couche épaisse AF lors du contact avec une couche FM. Le premier plan de la couche AF est retourné avec la couche FM (cas de couplage fort à l'interface) [Mau 87]. 19
Figure I - 11 : Schéma représentatif d'une paroi de domaine dans la couche AF [Rad 07]. .. 21
Figure I - 12 : Schéma des domaines dans la couche AF, (a) petits domaines et (b) large domaine [Mal 88]. 22
Figure I - 13 : Représentation schématique de la configuration des moments magnétiques à une interface FM/AF à l'énergie minimale (angle 90°) [Koo 96]..... 24

Figure I - 14 : Variation du champ de couplage anisotrope HEB et du champ coercitif HC en fonction de l'épaisseur de la couche FeMn (AF) en contact avec une couche $Fe_{80}Ni_{20}$ (FM) d'épaisseur 7nm [Nog 99]. 28
Figure I - 15 : Dépendance de HEB et HC en fonction de la température de mesure dans une bicouche FeF_2/Fe après refroidissement sous champ externe au-dessous de T_N [Nog 99]..... 30

Chapitre II

Figure II - 1 : Schéma de l'évaporateur utilisé pour cette étude au Groupe de Physique des Matériaux (Rouen)[Tam 05]. 37
Figure II - 2 : Réseau de plots cylindriques obtenu par le procédé de lithographie Bosch. Le rayon de chaque plot est de 4µm, la hauteur de 80µm[Cad]..... 39
Figure II - 3 : Image MEB d'un plot de silicium collé au bout d'une pointe métallique avec de la colle conductrice. 40
Figure II - 4 : Principe d'usinage d'une pointe à l'aide d'un FIB. Le faisceau d'ions gallium balaie uniquement la zone rouge [Tam 05]. 41
Figure II - 5 : Image MEB d'une pointe préparée au FIB, où la zone d'intérêt est au bout de la pointe en contraste clair. 41
Figure II - 6 : Images MEB durant la préparation d'une lame MET. (a) Tranchées dans le volume d'un échantillon plan, (b) pointe du micro-manipulateur soudée à la lame, (c) extraction de la lame, (d) souduree de la lame sur la grille MET, (e) lame de MET après affinement au FIB, le bout de la lame étant transparent et (f) image de la multicouche. 42
Figure II - 7 : Courbe de réflectométrie de rayons X d'une multicouche $[Fe/Au]_{20}$ [Jur]..... 44
Figure II - 8 : Schéma de principe de la sonde atomique tomographique. 47
Figure II - 9 : Spectre de masse obtenu sur un échantillon $[Fe/Mn]_{10}$ déposé à 473 K. Un zoom sur les pics correspondant aux ions Mn^{2+} et aux quatre isotopes des ions Fe^{2+}permet d'observer que la résolution en masse de l'appareil permet de séparer les différents pics..... 50
Figure II - 10 : Représentation schématique des processus d'émission et d'absorption nucléaires entre niveaux d'énergie des noyaux émetteur et absorbeur. 52
Figure II - 11 : Schéma représentatif de la géométrie de réflexion. $\overrightarrow{k_i}$ et $\overrightarrow{k_r}$ sont respectivement les vecteurs d'onde incident et réfléchi. Le vecteur de diffusion est perpendiculaire à la surface de la couche. 56

Chapitre III

Figure III - 1 : Evolution du champ de couplage H_{EB} en fonction de l'épaisseur de la couche FM. 65
Figure III - 2 : Evolution du champ de couplage H_{EB}, en fonction de l'épaisseur de la couche AF. 66
Figure III - 3 : (a) Evolution du champ de couplage H_{EB} et (b) du champ coercitif dans les tricouches $Fe_5/Mn_{20}/Fe_5$ en fonction de la température de dépôt. 67
Figure III - 4 : Evolution du champ de couplage H_{EB} en fonction de la température de mesure pour l'échantillon élaboré à 473 K 69
Figure III - 5 : Courbes de réflectométrie des rayons X aux petits angles des multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ déposées à 373 K, 473 K et 573 K. 70
Figure III - 6 : (a) Image de MET en champ clair de l'échantillon déposé à 373 K montrant l'empilement des couches de Fe et de Mn avec cliché de diffraction correspondant. (b) Image en champ sombre obtenue après une sélection partielle des taches de diffraction de type {332} de α-Mn (cercle rouge sur cliché de diffraction en 2(a)) montrant la taille des grains de Fe et de Mn. 71
Figure III - 7 : Image HAADF avec contraste en Z Le Fe apparaît en contraste clair et le Mn en contraste sombre. 72
Figure III - 8 : (a) Image en haute résolution d'une couche de Mn. (b) Transformée de Fourier d'une zone de la couche (délimitée par le cercle rouge en (a)) qui montre un axe de zone [1,0,0]. 73
Figure III - 9 : Schéma représentatif de la rugosité tridimensionnelle. (a) Vue en coupe transversale d'une bicouche Fe/Mn avec rugosité et (b) vue en perspective de la rugosité dans le volume de la lame. 73
Figure III - 10 : Volume 3D reconstruit à partir d'une analyse en sonde atomique tomographique montrant la forme de la couche de Fe (en rouge) entre deux couches de Mn (en bleu). 73
Figure III - 11 : Cartographie EDS du Fe (en rouge) et du Mn (en vert), montrant des couches pures de Mn et des couches de Fe contenant du Mn. 74

Figure III - 12 : (a) Image en champ clair de l'échantillon déposé à 473 K montrant l'empilement des couches de Fe et de Mn, et cliché de diffraction correspondant. (b) Image en champ sombre obtenue après une sélection partielle des taches de diffraction de type {330} de α-Mn (cercle rouge en (a)), montrant de larges et longs domaines diffractants qui traversent les multicouches. 75
Figure III - 13 : (a) Image en haute résolution d'une zone bien orientée en axe de zone. (b) Cliché de nano-diffraction d'une zone de la couche de Fe (cercle rouge en (a)) correspondant à une structure cubique centrée en axe de zone [0,0,-1], en utilisant un faisceau de 1 nm..... 76
Figure III - 14 : Diffractrogrammes simulés de α-Fe et α-Mn en axe de zone [0,0,-1]..... 76
Figure III - 15 : Spectres du dosage EELS dans la couche de (a) Mn et (b) Fe. 77
Figure III - 16 : (a) Image en champ clair de l'échantillon déposé à 573 K montrant une déformation des couches de Fe et de Mn, et cliché de diffraction correspondant. (b) Image en champ sombre obtenue après une sélection partielle des taches de diffraction de type {330} de α-Mn (cercle rouge en (a)), montrant de gros domaines qui traversent la totalité des multicouches..... 78
Figure III - 17 : (a) Image en haute résolution d'une colonne traversant plusieurs couches et (b) clichés de nano-diffraction dans des couches de Fe (F1, F2 et F3) et dans des couches de Mn (M1, M2 et M3) montrant une désorientation de 1 à 2°. 79
Figure III - 18 : Images HAADF avec contraste en Z montrant la déformation et la discontinuité des couches de Fe. 79
Figure III - 19 : Spectre de masse obtenu sur un échantillon $[Fe/Mn]_{10}$ déposé à 473 K. Un zoom sur les pics correspondant aux ions Mn^{2+} et aux quatre isotopes des ions Fe^{2+}permet d'observer que la résolution en masse de l'appareil permet de séparer les différents pics..... 82
Figure III - 20 : Evolution du potentiel continu appliqué à une pointe de $[Fe/Mn]_{10}$ déposée à 473 K pendant l'analyse en SAT..... 84
Figure III - 21 : Volume 3D reconstruit avec la méthode standard de variation de potentiel d'évaporation..... 85
Figure III - 22 : Volume 3D reconstruit avec l'hypothèse d'une variation linéaire du rayon de courbure en fonction de l'angle de cône de la pointe..... 85
Figure III - 23 : Reconstruction d'un volume 3D d'analyse de l'échantillon déposé à 373 K, montrant l'état des interfaces entre les couches de Fe et de Mn. 86
Figure III - 24 : Volume 3D reconstruit de l'échantillon déposé à 473 K avec les boîtes de mesure utilisées. 87

Figure III - 25 : Spectres de masse obtenus avec une boîte de mesure située (a) dans la couche de Fe, ce qui donne un pic bien défini correspondant aux atomes de Mn, (b) dans la couche de Mn, ce qui montre que le pic de Fe est visible (Fe : rouge, Mn : bleu). 88
Figure III - 26 : Evolution de la concentration de l'élément minoritaire dans les couches Fe et Mn avec la température de dépôt des échantillons. 89
Figure III - 27 : (a) Reconstruction 3D du volume analysé de l'échantillon déposé à 473 K et (b) reconstruction dans la boîte de mesure sélectionnée (cadre rose en (a)). 90
Figure III - 28 : Profils linéaires de concentration aux différentes températures de dépôt (373, 473 et 573 K) à travers une interface Mn/Fe. 91
Figure III - 29 : Profils linéaires de concentration aux différentes températures de dépôt (373, 473 et 573 K) à travers une interface Fe/Mn. 91
Figure III - 30 : Schéma représentatif de l'existence de différents rayons de courbures locaux dans le cas d'une matrice et d'un précipité qui ont deux champs d'évaporation différents. ... 93
Figure III - 31 : Profils de concentration linéaires et variation de densité atomique à travers une interface Mn/Fe. On observe une sous-densité au passage du Mn au Fe. 94
Figure III - 32 : Profils de concentration linéaires et variation de densité atomique à travers une interface Fe/Mn. On observe une surdensité au passage du Fe au Mn. 95
Figure III - 33 : Pointe simulée constituée d'une tricouche Fe/Mn/Fe. 96
Figure III - 34 : Reconstruction du volume 3D après simulation d'évaporation de la pointe simulée Fe/Mn/Fe. 97
Figure III - 35 : Spectres Mössbauer par électrons de conversion (CEMS) et distributions de champs hyperfins correspondantes (composante ferromagnétique) à température ambiante obtenus pour les échantillons déposés à 373 K (a), 473 K (b) et 573 (c). Pour ce dernier spectre, la composante verte correspondrait à une composante ferromagnétique dont l'aire relative est de 10 % par rapport au spectre total. 101
Figure III - 36 : Spectres Mössbauer par électrons de conversion (CEMS) de l'échantillon déposé à 573 K mesuré à 250 K (a) et 100 K (b) 102
Figure III - 37 : Diagrammes de réflexion des rayons X aux petits angles, obtenus expérimentalement (en bleu) et par ajustement (en rouge) pour les tricouches déposées à (a) 373 K, (b) 473 K et (c) 573 K. 106
Figure III - 38 : Image en champ clair de la tricouche déposée à 373 K montrant l'empilement des couches Fe et Mn. 109
Figure III - 39 : Image en champ clair de la tricouche déposée à 473 K montrant l'empilement des couches Fe et Mn. 110

Figure III - 40 : Image en champ clair de la tricouche déposée à 573 K montrant l'empilement des couches Fe et Mn. 111
Figure III - 41 : Image en champ sombre obtenue après une sélection partielle des taches de diffraction de type {330} de α-Mn, montrant de gros grains de Mn qui occupent la totalité de l'épaisseur de la couche. 111

Chapitre IV

Figure IV - 1 : Courbes d'aimantation globale des multicouches à 300 K, en utilisant les épaisseurs totales des couches obtenues à partir des images MET, pour les températures de dépôt (a) 373 K, (b) 473 K et (c) 573 K. 119
Figure IV - 2 : Courbes d'aimantation à 300K de la fraction de Fe ferromagnétique issues des mesures Mössbauer, pour les températures de dépôt (a) 373 K, (b) 473 K et (c) 573 K. 122
Figure IV - 3 : Courbes d'aimantation réalisées après refroidissement de 300 K à 5 K sous champ magnétique externe de $+2{,}78\times10^5$ A/m, en utilisant les épaisseurs corrigées, pour les températures de dépôt (a) 373 K, (b) 473 K et (c) 573 K. 124
Figure IV - 4 : Evolution du champ d'échange anisotrope H_{EB} en fonction de la température de dépôt, pour des mesures à 5 K et 300 K. 125
Figure IV - 5 : Evolution du champ coercitif H_C en fonction de la température de dépôt, pour des mesures à 5 K et 300 K. 126
Figure IV - 6 : Courbes d'aimantation des tricouches Fe/Mn/Fe, réalisées après refroidissement de 300 K à 5 K sous champ magnétique externe de $+2{,}78\times10^5$ A/m pour les températures de dépôt (a) 373 K, (b) 473 K et (c) 573 K. 127
Figure IV - 7 : Evolution du champ de couplage anisotrope H_{EB} et du champ coercitif H_C en fonction de la température de dépôt, pour des mesures à 5 K sur des tricouches Fe/Mn/Fe. 129
Figure IV - 8 : Evolution du champ de couplage d'échange avec la température de dépôt, dans les multicouches (en rouge) et les tricouches (en bleu). 130
Figure IV - 9 : Evolution du champ coercitif avec la température de dépôt, dans les multicouches (en rouge) et les tricouches (en bleu). 130
Figure IV - 10 : Courbes d'aimantation montrant les points de mesure sélectionnés pour l'étude en RNP (haut) ; spectres expérimentaux (points) R^{++} (rouges), R^{--} (bleus) et leurs ajustements (traits) (milieu) ; profils d'aimantation déduits des ajustements précédents

montrant l'aimantation par atome et par couche (bas). Ces résultats ont été obtenus sur la tricouche élaborée à 373K. 134
Figure IV - 11 : Courbes d'aimantation montrant les points de mesure sélectionnés pour l'étude en RNP (en haut à gauche) ; spectres expérimentaux (points) R^{++} (rouges), R^{--} (bleus) et leurs ajustements (traits) (en haut à droite) ; profils d'aimantation déduits des ajustements précédents montrant l'aimantation par atome et par couche (en bas). Ces résultats ont été obtenus sur la tricouche élaborée à 473K. 137
Figure IV - 12 : Courbes d'aimantation montrant les points de mesure sélectionnés pour l'étude en RNP (en haut à gauche) ; spectres expérimentaux (points) R^{++} (rouges), R^{--} (bleus) et leurs ajustements (traits) (en haut à gauche) ; profils d'aimantation déduits des ajustements précédents montrant le module des moments magnétiques atomiques par couche. Ces résultats ont été obtenus sur la tricouche élaborée à 573K. 140

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau III - 1 : Largeur des interfaces Mn/Fe et Fe/Mn en fonction de la température de dépôt 92

Tableau III - 2 : Paramètres hyperfins des contributions utilisées pour ajuster les spectres Mössbauer à température ambiante des échantillons déposés à 373, 473 et 573 K 101

Tableau III - 3 : Paramètres hyperfins des contributions utilisées pour ajuster les deux spectres Mössbauer à250 et 100 K de l'échantillon déposé à 573 K 102

Tableau III - 4 : Configuration locale des atomes de Fe avec les champs hyperfins moyens correspondants à température ambiante. NN indique les premiers voisins et NNN les deuxièmes voisins [Pad 91]. 104

Tableau III - 5 : Récapitulatif des paramètres structuraux obtenus par l'ajustement des spectres de réflectométrie de rayons X 108

Chapitre IV

Tableau IV - 1 : Aimantation calculée à partir des mesures au SQUID et des épaisseurs des couches de Fe obtenues après soustraction de la fraction paramagnétique mesurée par effet Mössbauer. 120

Tableau IV - 2 : Aimantation calculée à partir du champ hyperfin moyen obtenu par spectrométrie Mössbauer..... 121

Tableau IV - 3 : Tableau récapitulatif des valeurs du champ d'échange H_{EB} et du champ coercitif HC en fonction de la température de dépôt dans les multicouches $[Fe/Mn]_{10}$. 123

Tableau IV - 4 : Tableau récapitulatif des valeurs du champ d'échange H_{EB} et du champ coercitif H_C en fonction de la température de dépôt dans les tricouches Fe/Mn/Fe. 128

Tableau IV - 5 : Tableau récapitulatif des paramètres obtenus en (RNP) de la tricouche élaborée à 373 K, utilisés pour les ajustements des mesures. 133

Tableau IV - 6 : Tableau récapitulatif des paramètres obtenus en (RNP) de la tricouche élaborée à 473 K, utilisés pour les ajustements des mesures. 136

Tableau IV - 7 : Tableau récapitulatif des paramètres obtenus en (RNP) de la tricouche élaborée à 573 K, utilisés pour les ajustements des mesures. 139

Introduction générale

Introduction générale

Le couplage d'échange anisotrope est un phénomène physique découvert en 1956 par Meiklejohn et Bean [Mei 56] dans des nanoparticules de cobalt (matériau ferromagnétique – noté FM) recouvertes d'une fine couche d'oxyde de cobalt CoO (matériau antiferromagnétique - noté AF - à basse température). Le phénomène se manifeste macroscopiquement par un décalage en champ du cycle d'hystérésis obtenu après refroidissement sous champ et une augmentation du champ coercitif. Pour un champ de refroidissement positif, le décalage est observé vers les valeurs de champ négatives dans le cas d'un couplage ferromagnétique à l'interface FM-AF, et au contraire vers les valeurs de champ positives dans le cas d'un couplage antiferromagnétique à l'interface FM-AF.

Ces dernières années, le phénomène a suscité un grand intérêt dans le domaine des couches minces du fait de son utilisation dans les capteurs magnétiques de type « vannes de spin » et « jonctions tunnels » qui ont pour principe de fonctionnement la magnétorésistance géante et la magnétorésistance tunnel, respectivement.

Les diverses études menées ont permis d'identifier les différents paramètres influençant l'intensité du couplage : l'épaisseur des couches (FM) et (AF) [Mei 56], la rugosité de l'interface [Mal 88] et la réorientation des moments magnétiques à l'interface [Koo 97]. Pour le moment, aucun des modèles proposés ne permet d'avoir une estimation quantitative fiable de l'intensité du couplage. La fiabilité des modèles proposés dépend fortement de la microstructure des différents systèmes étudiés.

Notre étude est consacrée à la caractérisation microstructurale et magnétique d'un système à base de multicouches et tricouches Fe/Mn. Dans cette étude, nous avons essayé de corréler l'évolution des propriétés structurales à l'échelle atomique avec l'évolution du champ de couplage d'échange H_{EB} et du champ coercitif H_C. La majorité des études précédentes indiquent qu'un rôle majeur est joué par l'état de l'interface FM/AF. Il est souvent très difficile d'avoir des informations quantitatives sur la nature et l'état des interfaces ainsi que sur l'évolution des concentrations des espèces chimiques à l'échelle nanométrique. Ceci est

rendu possible par l'utilisation de la sonde atomique tomographique. En effet, cette technique basée sur l'évaporation par effet de champ, développée dans le Groupe de Physique des Matériaux de l'Université de Rouen, est utilisée pour obtenir des reconstructions à l'échelle nanométrique des matériaux analysés [Bla 93]. Utilisée essentiellement en métallurgie pour l'analyse de matériaux conducteurs, une nouvelle génération de sonde atomique utilisant un laser femto-seconde a rendu possible l'évaporation de matériaux réputés mauvais conducteurs et/ou fragiles. Depuis, l'analyse de matériaux sous forme de multicouches est plus facile [Lar 06], et il est possible d'accéder à des informations locales sur la nature chimique des interfaces.

Dans cette étude, nous ne prétendons pas présenter un travail exhaustif sur le couplage d'échange, mais nous essayons d'apporter des éclaircissements sur ce sujet dans le système Fe/Mn. Le manuscrit se présente en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous introduisons le phénomène de couplage d'échange anisotrope avec les concepts de base nécessaires à son étude. Ensuite vient une présentation des éléments Fe et Mn qui sont la base de notre système. Un récapitulatif des modèles théoriques et numériques est ensuite proposé, pour finir avec les paramètres susceptibles d'influencer le phénomène.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques utilisées pour la préparation et la caractérisation de nos échantillons. En effet, nous avons élaboré différentes séries d'échantillons par évaporation thermique, lesquels ont ensuite été caractérisés structuralement et magnétiquement.

Le troisième chapitre commence par une étude préliminaire afin de choisir les échantillons les plus adaptés à nos mesures. Ensuite, le couplage de deux techniques complémentaires que sont la sonde atomique tomographique et la microscopie électronique a permis le suivi de l'évolution de la microstructure et des profils chimiques à travers les interfaces avec la température de dépôt T_d. Enfin, une étude en spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe a permis d'identifier l'état cristallographique et magnétique des atomes de Fe dans nos couches.

Le dernier chapitre est consacré aux mesures magnétiques par SQUID et réflectométrie de neutrons polarisés (RNP). Pour finir, une corrélation entre l'évolution de la structure et le champ de couplage H_{EB} (ainsi que le champ coercitif H_C) est présentée, à la lumière de différentes études publiées récemment.

Chapitre I : Généralités

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter en premier lieu le phénomène de couplage d'échange ou « exchange bias ». Ensuite, nous introduisons la définition d'une multicouche ainsi que les caractéristiques des éléments composant notre système, qui sont le Fe et le Mn. Après cela, nous présentons les modèles théoriques et numériques publiés dans la littérature, et pour finir nous indiquons les paramètres susceptibles d'influencer le phénomène.

2. Couplage d'échange anisotrope

On considère un matériau ferromagnétique, noté FM, mis en contact avec un matériau antiferromagnétique, noté AF. Après refroidissement sous champ externe au-dessous de la température de Néel, notée T_N, du matériau AF, il peut apparaître un décalage en champ dans le cycle d'hystérésis du matériau FM, toujours de même signe pour un système donné si l'on considère un champ appliqué de signe fixe (Figure I-1). Tout se passe comme si un champ constant se superposait au champ extérieur appliqué; ce champ constant résulte de l'interaction d'échange à travers l'interface FM/AF. Ce phénomène est appelé « exchange bias » en anglais.

Le couplage d'échange est anisotrope car il se produit uniquement le long de la direction d'anisotropie du matériau AF. Il est aussi unidirectionnel, puisque nous avons une brisure de la symétrie du cycle d'hystérésis (décalage en champ à gauche ou à droite). Afin d'expliquer ce décalage du cycle d'hystérésis, nous allons suivre l'évolution de l'orientation des moments magnétiques de la couche FM et de la couche AF (Figure I-2). Nous nous plaçons dans le cadre du modèle de Meiklejohn [Mei 56], c'est-à-dire que nous supposons que les moments magnétiques de la couche AF sont bloqués et que le renversement d'aimantation de la couche FM s'effectue par rotation uniforme.

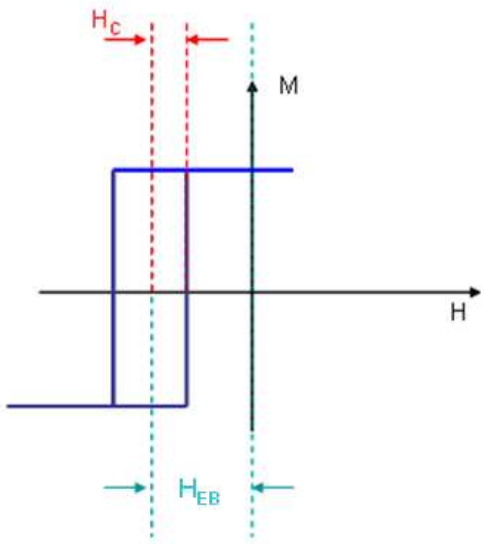


Figure I - 1: Schéma représentatif d'un cycle d'hystérésis avec couplage d'échange positif à travers l'interface FM/AF. H_E représente le champ d'échange et H_C le champ coercitif.

i. $T_N<T<T_C$: T_N est la température de Néel de la couche AF et T_C la température de Curie de la couche FM. A cette température, la couche FM est magnétiquement ordonnée, avec ses moments magnétiques majoritairement alignés parallèlement au champ appliqué *H*, tandis que la couche AF est paramagnétique.

ii. Refroidissement sous le champ H au-dessous de T_N : Quand la température du système passe en-dessous de T_N, les moments magnétiques de la couche AF s'ordonnent antiferromagnétiquement, avec un alignement parallèle entre moments magnétiques des couches FM et AF à l'interface du fait de l'interaction d'échange (supposée ferromagnétique : $J_{int}>0$) entre les deux matériaux (Figure I - 2).

iii. Phase 2 du cycle d'hystérésis : C'est la configuration correspondant au début du cycle d'hystérésis lorsque le champ devient négatif. Nous avons un début de retournement des moments magnétiques de la couche FM, alors que les moments magnétiques de la couche AF restent figés dans leur état de saturation et exercent un couple qui s'oppose au retournement des moments magnétiques de FM. Ceci induit un champ de retournement beaucoup plus élevé pour les moments magnétiques de FM.

iv. Phase 3 du cycle d'hystérésis : Les moments magnétiques de la couche FM sont complètements retournés. La couche est magnétiquement saturée avec une aimantation antiparallèle aux moments magnétiques interfaciaux de la couche AF.

v. Phase 4 du cycle d'hystérésis : En réaugmentant le champ extérieur appliqué, le retournement des moments magnétiques de la couche FM est favorisé grâce au couple exercé par les moments magnétiques de la couche AF et l'on obtient un champ de retournement plus faible que pour la couche FM isolée.

Le refroidissement sous champ externe définit un axe d'anisotropie, qui peut aussi être induit lors de la croissance par l'utilisation d'un champ magnétique externe. Le cycle d'hystérésis est décalé vers les valeurs négatives pour un champ externe positif. Pour quantifier le phénomène, on définit deux paramètres (voir Figure I - 2) :

- le champ d'anisotropie d'échange ou le champ de décalage H_{EB} ; c'est le décalage du cycle par rapport à sa position habituelle (sans couplage d'échange). Ce paramètre est lié au couplage entre les moments magnétiques des couches FM et AF.
- le champ coercitif H_C ; il est défini par la demi-largeur du cycle à aimantation nulle.

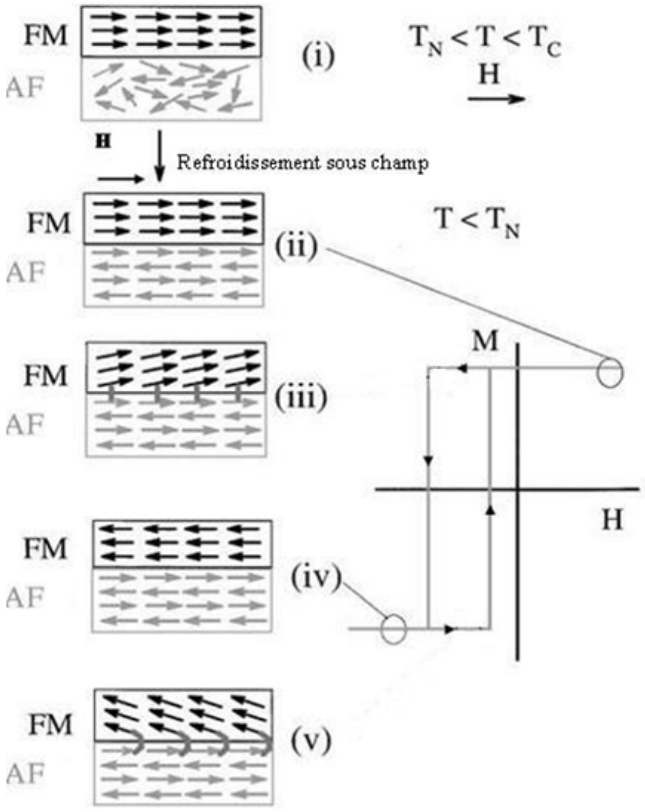


Figure I - 2: Schéma représentatif de l'évolution des moments magnétiques des couches FM et AF au cours d'un cycle d'hystérésis, après un refroidissement sous champ externe positif au-dessous de la température de Néel de la couche AF [Nog 99].

3. Système étudié : les multicouches Fe/Mn

3.1 Les multicouches

Une multicouche est un matériau artificiel qui se compose en général d'une succession périodique de couches de deux matériaux différents (Figure I - 3). La multicouche est définie par les éléments chimiques qui la composent (A et B par exemple), l'épaisseur de chaque couche (e_A et e_B) et le nombre de répétitions. La faible épaisseur des couches individuelles (en général nanométrique) et la multiplication des interfaces entre différents éléments induisent généralement des propriétés physiques très différentes de celles des matériaux massifs.

La multicouche représentée sur la Figure I - 3 est le cas idéal du système sans défaut ni contamination. Cependant, pour les systèmes réalisés expérimentalement, les multicouches présentent des défauts liés aux conditions de dépôt (température, flux,…) qui sont la rugosité aux interfaces, le mélange chimique des éléments, et les contaminations résultant de la présence de gaz résiduels dans le bâti lors du dépôt (Figure I - 4).

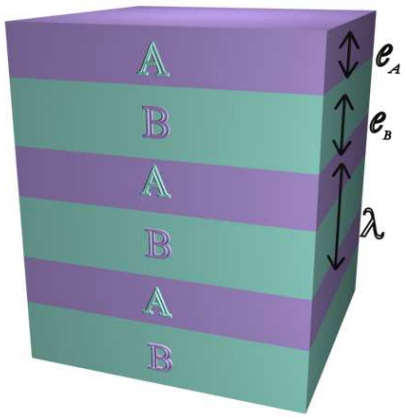


Figure I - 3 : Schéma d'une multicouche idéale. e_A et e_B représentent respectivement les épaisseurs des couches d'éléments A et B. La périodicité λ est définie par $\lambda=e_A+e_B$ [Tam 05].

La méthode de dépôt utilisée dans la préparation définit les défauts majoritaires de l'échantillon. En effet, c'est l'énergie d'impact des atomes sur le substrat qui va favoriser la rugosité ou le mélange chimique.

À la différence des autres techniques de dépôt de couches minces (pulvérisation cathodique et dépôt par laser pulsé par exemple), l'évaporation thermique utilisée pour la préparation de nos échantillons est peu énergétique (énergie d'impact des atomes de l'ordre de 10^{-1} eV) ce qui favorise la rugosité plutôt que le mélange chimique. Par contre, la pulvérisation cathodique (énergie d'impact des atomes de l'ordre de 10 eV) ou la pulvérisation ionique (énergie d'impact des atomes de l'ordre de 10^{2} eV) favorisent le mélange chimique à l'interface. Plus l'énergie d'impact des atomes est grande plus il y a implantation et plus le mélange chimique et la contamination à l'interface sont conséquents.

Généralement, on parle « d'implantation » pour des ions accélérés avec des énergies de l'ordre de centaines d'eV et pour la modélisation des impacts on utilise le ralentissement électronique. Pour des énergies inférieures, le ralentissement électronique n'est plus valable, on utilise plutôt le ralentissement nucléaire basé sur les chocs entre les ions et les atomes de la matière. Ils sont majoritairement responsables du transfert de l'énergie des ions.

Les dommages induits ne sont pas les mêmes, et il s'agit davantage ici d'un apport d'énergie qui se traduit par du mélange chimique et/ou activation de la diffusion au niveau de la surface. L'évaporation thermique produit des atomes peu énergétiques, alors on ne parle plus d'implantation au sens propre du terme. Néanmoins, le ralentissement nucléaire qui est prépondérant dans ce cas de figure peut créer du mélange chimique à la surface et compte tenu des faibles épaisseurs des couches déposées, le mélange chimique peut devenir significatif.

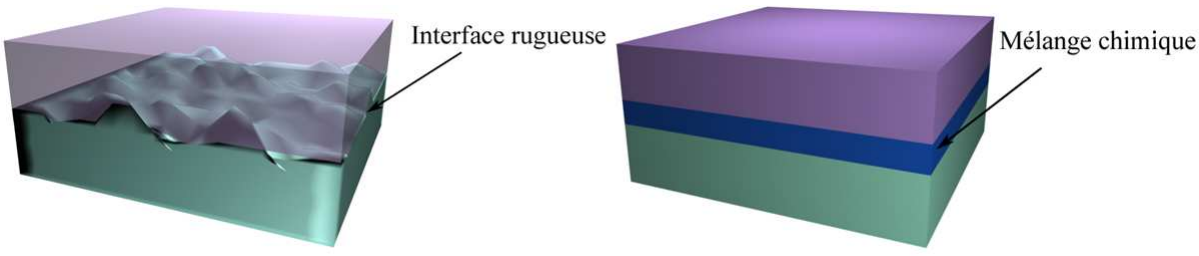


Figure I - 4 : Les multicouches expérimentales présentent à la fois de la rugosité aux interfaces et du mélange chimique entre les deux constituants [Tam 05].

3.2 Le Fer

Le Fer est un métal de transition. Sa configuration électronique est [Ar] 3d6 4s2 et sa couche 3d est donc incomplète. Sa température de fusion est de 1265 K et sa température de vaporisation est de 2588K à la pression atmosphérique. Au-dessous de 1179 K, il cristallise dans une structure cubique centrée (phase α-Fe) avec un paramètre de maille a = 2,8664 Å à 300 K. Son rayon atomique à température ambiante vaut r_{Fe} = 1,27 Å et sa masse volumique ρ_{Fe} = 7873 kg.m^{-3}. Il est ferromagnétique et sa température de Curie est T_c=1043 K.

Le moment magnétique du fer est dû aux électrons partiellement délocalisés de la sous-couche 3d. De ce fait, ils subissent fortement les effets du champ cristallin. Le couplage du champ cristallin est prédominant par rapport au couplage spin-orbite ce qui a pour conséquence de bloquer presque totalement le moment cinétique orbital. En conséquence, la principale contribution au moment magnétique total est le moment cinétique de spin.

Les électrons sont soit de spin « up » soit de spin « down », donc les orbitales sont divisées en deux parties correspondant aux deux directions de spin, qui sont notées respectivement, «+» ou «-» [Kit 68]. La différence Δn entre le nombre d'électrons dans les deux différents canaux de spin permet de déduire le moment magnétique atomique $\vec{m}$: $\vec{m} = -g\mu_B \Delta n \vec{S}$, où g est le facteur de Landé, $\vec{S}$ le moment cinétique de spin et μ_B le magnéton de Bohr.
On trouve alors $m_{Fer} = 2{,}2\mu_B$ correspondant à une aimantation à saturation de 1,746.10^6 A.m^{-1} à 0 K pour le fer cristallin dans sa phase α.

Dans les couches minces et généralement les systèmes où une dimension au moins est nanométrique, on peut avoir des propriétés structurales et magnétiques différentes de celles des échantillons massifs. En effet, la coordinence réduite en surface peut induire un plus faible recouvrement des fonctions d'ondes des électrons de la couche d, ce qui produit un moment magnétique plus grand et peut éventuellement conduire à un ordre ferromagnétique local dans des couches minces de métaux qui ne s'ordonnent pas en volume à ces températures. Par exemple, le fer présente un moment magnétique plus élevé en surface qu'en volume [Fre 87, Ohn 85].

3.3 Le Manganèse

Le manganèse, de configuration électronique [Ar] 3d5 4s2, existe dans quatre phases différentes qui dépendent de la température et de la pression (diagramme de phases Figure I - 5). Ces phases ont toutes une symétrie cubique, mais seule la phase α est stable à pression atmosphérique et température ambiante.

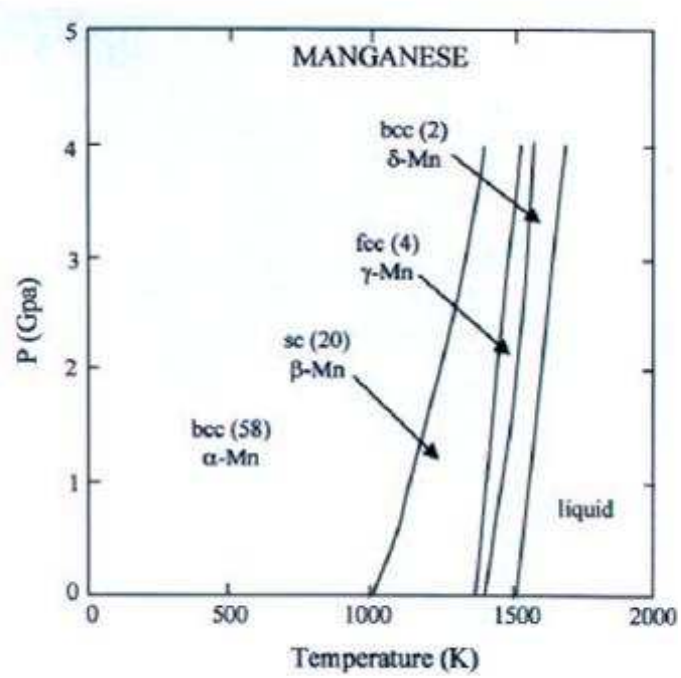


Figure I - 5 : Diagramme de phase du Mn [You 91].

Elle présente une structure cubique centrée contenant 58 atomes par maille élémentaire. Le paramètre de maille est a = 8.865 Å. Cette phase est paramagnétique à température ambiante et antiferromagnétique au-dessous de la température de Néel (T_N = 95 K). La transition magnétique s'accompagne d'une distorsion de la structure cristallographique qui devient une structure tétragonale centrée avec les paramètres de mailles a = 8.877 Å et c = 8.873 Å [Hob a03].

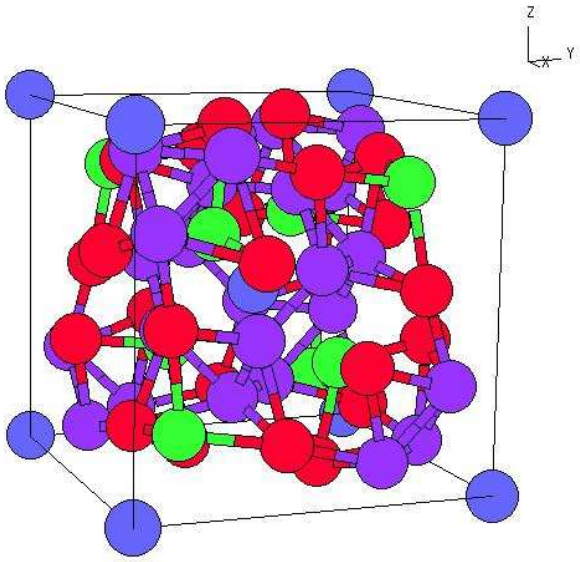


Figure I - 6 : Représentation schématique de la maille élémentaire de la phase α-Mn contenant 58 atomes (a=8.865Å). Les différentes couleurs indiquent la position des atomes de Mn qui ont le même moment magnétique.

Entre 1073 et 1373 K et à pression atmosphérique, la phase stable est *β*-Mn, qui contient 20 atomes par maille élémentaire (Figure I - 7), avec un paramètre de maille a = 6.30 Å. Cette phase est paramagnétique à cause d'une frustration de l'interaction d'échange entre les atomes de manganèse [Hob b03].

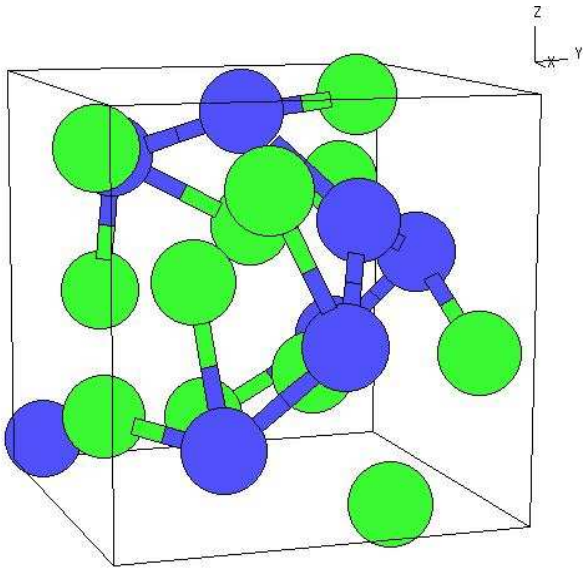


Figure I - 7 : Représentation schématique de la maille unitaire de la phase β-Mn contenant 20 atomes.

Entre 1368 et 1406 K, on obtient une structure cubique à faces centrées de paramètre de maille a = 3.863 Å correspondant à la phase γ-Mn. Cette phase a cependant été stabilisée à température ambiante en couches minces par épitaxie par jets moléculaires (EJM) [Ker 89]. La structure du γ-Mn est métastable, de type cubique à faces centrées, avec une température de Néel de 511 K. Au-dessus de 1517 K, nous avons la phase δ-Mn qui a une structure cubique centrée et un paramètre de maille a=3.093Å.

Des simulations réalisées par FLAPW (**F**ull potential **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**ave) ont montré que la phase antiferromagnétique cubique centrée est instable, alors que la phase tétragonale centrée peut exister [Qiu 99, Qiu 06].

3.4 Alliage Fe-Mn

L'alliage Fe-Mn a été largement étudié dans son état massif, comme le montre son diagramme de phase (Figure I - 8), le Mn a une limite de solubilité de 3 % dans le Fe. Au-delà de cette valeur, nous observons une transformation de phase du Mn dont la structure devient γ-Mn. Cependant, dans le cas de multicouches qui sont des systèmes métastables, ce diagramme de phase n'est plus valable. Des études menées sur des multicouches ont montré en effet la possibilité de stabilisé la structure cubique centrée jusqu'à une limite de 24 % de Mn en ajoutant des éléments supplémentaires comme le C [Liu 09]. Par ailleurs, les études précédentes ont montré qu'il n'existe pas de phase cubique à face centrée pour des dépôts en couches minces à température ambiante [Shi 99]. Dans le cas de notre étude, nous n'attendons pas de changement de structure, ce qui sera vérifié lors de la caractérisation structurale du système.

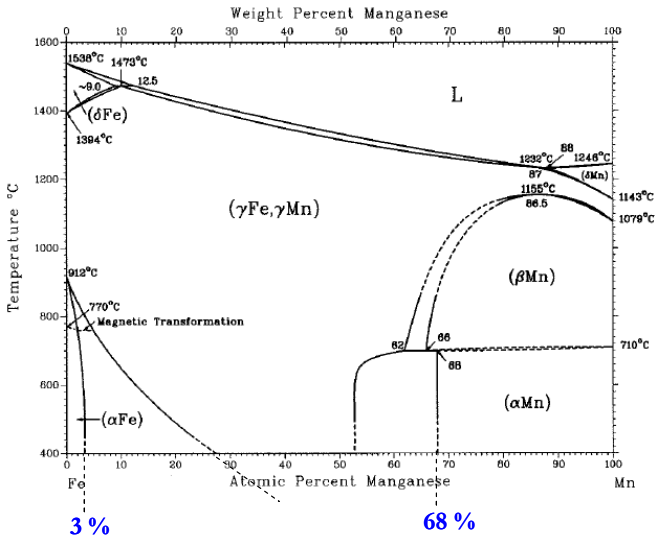


Figure I - 8 : Diagramme de phase binaire du système Fe-Mn [Mas 87].

4. Modèles théoriques

4.1 Modèle de Meiklejohn (1956)

Suite à la découverte, en 1956, du phénomène de couplage d'échange anisotrope dans des nanoparticules de Co (FM) recouvertes d'une couche fine d'oxyde de cobalt CoO (AF) [Mei 56], Meiklejohn et Bean ont proposé un premier modèle théorique qui donne une estimation du champ d'échange H_{EB}. Ce modèle est cependant un peu trop simpliste et ne permet pas une description quantitative du phénomène.

La première approximation est de considérer une couche FM avec une anisotropie nulle (couche infiniment douce) et une couche antiferromagnétique AF extrêmement rigide (les moments magnétiques de AF restent fixes au cours du cycle d'hystérésis), les moments magnétiques des couches FM et AF étant coplanaires. Dans ces conditions le cycle n'a pas d'hystérésis et le champ de couplage anisotrope est lié à la constante de couplage d'échange à l'interface par la relation :

$$H_{EB} = \frac{J_{\text{int}}}{M_{FM} t_{FM}}$$

où M_{FM} est l'aimantation de la couche FM, t_{FM} est son épaisseur et J_{int} est l'interaction d'échange à l'interface entre les moments magnétiques de FM et AF.

Ce modèle n'est valable que si les moments magnétiques de la couche AF restent fixes pendant le cycle d'aimantation, sinon le cycle est symétrique et centré.

En considérant une anisotropie uniaxiale (Figure I - 9) de la couche AF (mais en négligeant toujours celle de la couche FM). On obtient alors une énergie par unité de surface donnée par :

$$E_{surf} = -H M_{FM} t_{FM} \cos(\theta - \beta) + K_{AF} t_{AF} \sin^2 \alpha - J_{\text{int}} \cos(\beta - \alpha)$$

où K_{AF} est l'anisotropie de la couche AF, t_{AF} son épaisseur, et les angles α, β et θ, représentés sur la Figure I - 9, sont définis comme suit :

α : angle entre la direction de l'aimantation M_{AF} d'un des sous-réseaux de la couche AF et l'axe d'anisotropie du système,

β : angle entre la direction de l'aimantation de la couche FM et l'axe d'anisotropie du système,

θ : angle entre le champ magnétique et l'axe d'anisotropie du système.

Le premier terme est l'effet du champ magnétique appliqué (effet Zeeman). Le deuxième est l'anisotropie de la couche AF. Le troisième est le couplage à l'interface entre les moments magnétiques FM et AF, considéré de type ferromagnétique.

En minimisant l'énergie par rapport aux angles α et β, on obtient les conditions définissant les positions d'équilibre des spins :

$$\frac{\partial E_{surf}}{\partial \alpha} = 0 \Rightarrow \sin 2\alpha = \frac{J_{\text{int}}}{K_{AF}\, t_{AF}} \sin(\beta - \alpha)$$

$$\frac{\partial E_{surf}}{\partial \beta} = 0 \Rightarrow \sin(\beta - \alpha) = \frac{H\, M_{FM}\, t_{FM}}{J_{\text{int}}} \sin(\theta - \beta)$$

Une fois les positions d'équilibre obtenues pour chaque direction, on peut trouver la condition d'existence de l'anisotropie d'échange unidirectionnelle.

Une résolution numérique des deux équations indique deux régimes de retournement suivant la valeur du rapport $\frac{J_{\text{int}}}{K_{AF} t_{AF}}$. Lorsque le rapport est inférieur à 1, les moments magnétiques de la couche AF restent figés et le système minimise son énergie en gardant α très petit indépendamment de β, et l'on observe de l'anisotropie d'échange. A l'inverse, si le rapport est supérieur à 1, le système minimise son énergie en gardant $(\beta - \alpha)$ très petite et les moments magnétiques de la couche AF sont entraînés par le retournement des moments de la couche FM et il n'y a plus de décalage du cycle.

Le modèle de Meiklejohn reste cependant très loin de la réalité avec des valeurs du champ d'échange H_{EB} 100 fois supérieures aux résultats expérimentaux. Plusieurs modèles, décrivant des systèmes moins parfaits avec des défauts à l'interface, ont donc été proposés afin de reproduire plus quantitativement le champ d'échange expérimental.

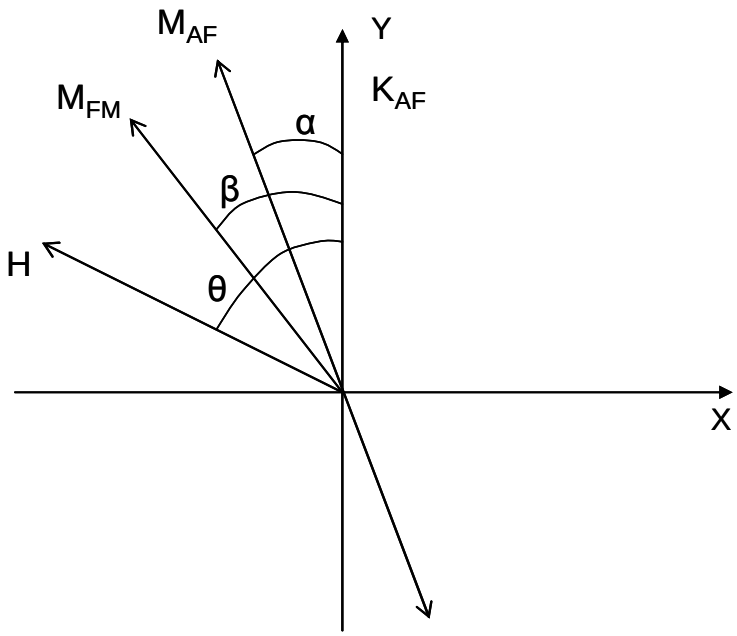


Figure I - 9 : Représentation schématique des différents paramètres introduits dans le modèle de Meiklejohn [Nog 99].

4.2 Modèle de Mauri (1987)

Dans le but de rapprocher les résultats théoriques des résultats expérimentaux, Mauri a proposé en 1987 un modèle [Mau 87] proche de celui de Meiklejohn. Il suppose une interface idéale sans rugosité et magnétiquement non-compensée. La couche AF interfaciale qui est en contact direct avec la couche FM a donc un moment non nul. La couche AF dans sa totalité est supposée suffisamment épaisse de façon à permettre des réarrangements de la structure magnétique ainsi que l'apparition, lors du retournement de l'aimantation de la couche FM, d'une paroi de domaine parallèle à l'interface dans le volume de la couche AF (Figure I - 10).

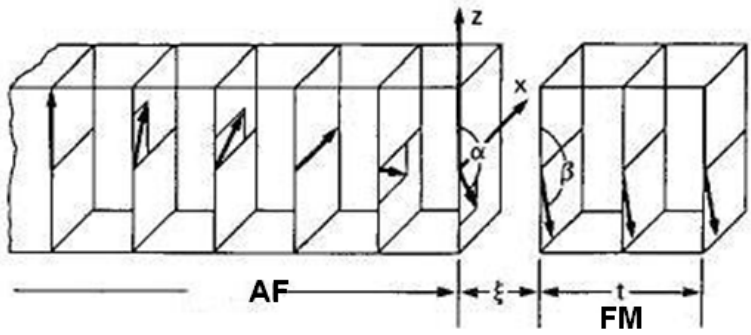


Figure I - 10 : Représentation schématique de la paroi dans une couche épaisse AF lors du contact avec une couche FM. Le premier plan de la couche AF est retourné avec la couche FM (cas de couplage fort à l'interface) [Mau 87].

En considérant la création de paroi de domaine, l'énergie d'interaction est répartie le long de la paroi dans le volume de la couche AF et n'est plus confinée à l'interface. La paroi s'étend dans le volume sans risque d'être limitée par une deuxième une interface puisque la couche AF est supposée être suffisamment épaisse. C'est la compétition entre l'anisotropie K_{AF} et l'interaction d'échange J_{AF} entre deux moments magnétiques voisins de la couche AF qui va définir la largeur de la paroi.

Dans ce modèle, le calcul de la largeur de paroi est le même que pour une paroi de Bloch qui se forme entre deux domaines magnétiques d'aimantation opposée et qui permet un retournement progressif des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique. L'énergie en champ nul s'écrit sous la forme suivante :

$$E = \underbrace{-(N-1)J_{AF}\cos(\theta_i - \theta_{i+1})}_{\text{terme d'échange}} \underbrace{- K_{AF}\sum_{i=1}^{N}\cos^2\theta_i}_{\text{terme d'anisotropie}},$$

avec N le nombre de moments magnétiques dans la paroi, et θ_i l'angle entre un moment magnétique et l'axe de référence.

La longueur L de la paroi ainsi que l'énergie surfacique ΔE qu'elle contient s'écrivent :

$$L = \pi \sqrt{\frac{A_{AF}}{K_{AF}}}$$

$$\Delta E = \pi \sqrt{A_{AF} K_{AF}}$$

Où A_{AF} K_{AF} sont respectivement les constantes d'échange et d'anisotropie de la couche AF.

Ces formules permettent d'identifier deux cas-limites :

Fort couplage à l'interface :

Le premier plan de moments magnétiques est entièrement retourné avec le retournement de l'aimantation des moments magnétiques de la couche FM (Figure I - 10) et le décalage du cycle est limité par l'énergie de la paroi créée :

$$H_{EB} = 2 \frac{\sqrt{A_{AF} K_{AF}}}{M_{FM} t_{FM}}$$

Faible couplage à l'interface :

Le faible couplage entre les moments magnétiques de AF et FM ne permet pas de créer la paroi, ce qui conduit à la même expression que celle donnée par le modèle de Meiklejohn :

$$H_{EB} = \frac{J_{\text{int}}}{M_{FM} t_{FM}}$$

Entre ces deux cas-limite, la situation est plus compliquée à décrire, car l'énergie de couplage J_{int} à l'interface peut former une paroi avec un angle inférieure à π. Dans le cas de fort couplage, le décalage se trouve fortement réduit à cause de l'énergie nécessaire à la création de la paroi de domaine. Une application numérique avec des valeurs réalistes de J_{AF} et K_{AF} donne un facteur de réduction d'environ 100, ce qui permet de retrouver les valeurs de H_{EB} obtenues expérimentalement.

4.3 Modèle de Malozemoff (1988)

Dans le but de réduire l'écart significatif entre les résultats expérimentaux et ceux qui sont obtenus par le modèle de Meiklejohn, Malozemoff a proposé en 1988 un modèle modifié qui introduit des imperfections (la rugosité) à l'interface [Mal 88]. En effet, si l'on considère des marches atomiques à l'interface, une partie des moments magnétiques de la couche AF présente des interactions magnétiques frustrées à cause des moments magnétiques de la couche FM adjacente, ce qui induit la création d'une paroi de domaine perpendiculaire à l'interface.

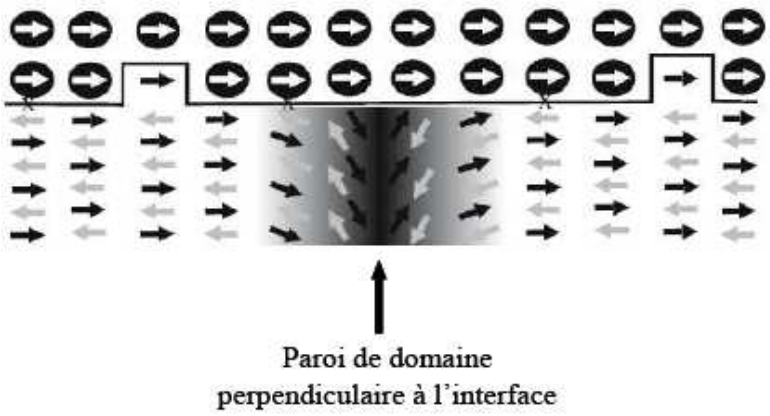


***Figure I - 11 : Schéma représentatif d'une paroi de domaine dans la couche AF* [Rad 07].**

À la différence du modèle de Meiklejohn, ce modèle décrit une interface parfaitement compensée (aimantation globale nulle, de la couche AF à l'interface, en absence de rugosité, (Figure I - 11). En introduisant de la rugosité, chaque marche atomique modifie l'énergie d'échange à l'interface et induit la création d'une paroi de domaine dont la largeur dépend de l'anisotropie K_{AF} de la couche AF, du couplage d'échange J_{AF} dans la couche AF et du couplage d'échange à l'interface J_{int}. Compte tenu de la nature aléatoire de la rugosité (un grand nombre de marches atomiques), l'énergie de couplage locale à l'interface peut être considérée comme aléatoire à l'échelle atomique, et s'écrit : $\sigma_l = \pm \frac{zJ_{\text{int}}}{a^2}$ où z représente le nombre de coordination ou coordinence.

Dans un domaine de taille latérale *L*, l'énergie moyenne à l'interface est :

$$\sigma = \frac{zJ_{\text{int}}}{aL}$$

Donc lorsqu'on met en contact une couche AF avec une couche FM monodomaine, la couche AF va se briser en plusieurs domaines hémisphériques pour minimiser son énergie (Figure I - 12). La taille des domaines résulte de la compétition entre l'énergie de l'interface et l'énergie de la paroi.

Dans ce cas le décalage est donné par :

$$H_{EB} = \frac{2z\sqrt{A_{AF}K_{AF}}}{\pi^2 M_{FM} t_{FM}}.$$

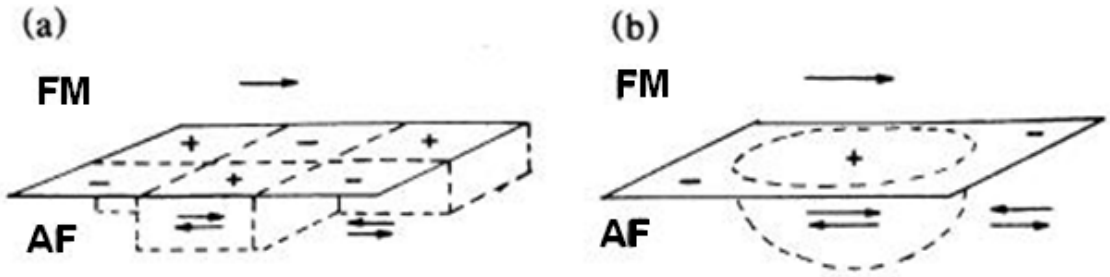


Figure I - 12 : Schéma des domaines dans la couche AF, (a) petits domaines et (b) large domaine [Mal 88].

Cette équation est proche de celle obtenue par le modèle de Mauri dans le cas de forts couplages à l'interface et permet d'avoir des valeurs de décalage en champ de l'ordre de grandeur des résultats expérimentaux.

Mais, contrairement au modèle de Mauri qui propose la formation de la paroi et son annihilation au cours du cycle d'hystérésis, ce modèle prévoit plutôt que la configuration magnétique de la couche AF est inchangée, avec la formation de domaines hémisphériques à l'interface qui restent statiques au cours du cycle.

4.4 Modèle de Takano et Berkowitz (1999)

Dans ce modèle, on suppose une interface compensée avec une aimantation moyenne nulle du plan AF à l'interface [Tak 98, Ber 99]. Une telle interface, dans les modèles de Meiklejohn et Mauri, ne produit pas de décalage, puisque le couple moyen exercé sur les moments magnétiques de la couche FM est nul. Pour rapprocher cette interface de la réalité, elle est supposée rugueuse, et à chaque marche atomique l'orientation des moments magnétiques change de 180°.

La rugosité de l'interface induit des effets de taille finie : sur certains grains AF, on voit l'apparition d'un moment magnétique local non nul, et l'interface dans ce cas est partiellement non compensée. Les moments locaux vont se coupler aux moments magnétiques de la couche FM à l'interface et induire un décalage du cycle, plus faible que celui prédit par le modèle de Meiklejohn. Les auteurs considèrent une rugosité qui conduit à 1 % de spins non compensés à l'interface. Les valeurs du champ de décalage H_{EB} obtenues dans ce cas sont de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales.

4.5 Modèle de Koon (1996)

Dans leur papier [Ber 99], Takano et Berkowitz font référence à des travaux de Koon non publiés qui prédisent une transition d'un couplage perpendiculaire (Figure I - 12) à un couplage colinéaire planaire lorsque l'interface est suffisamment rugueuse.

Les travaux de Koon [Koo 96] sont consacrés à l'étude de l'anisotropie d'échange pour une interface totalement compensée. Les calculs micro-magnétiques de Koon prédisent un décalage de cycle, dû à l'apparition à l'interface de moments magnétiques AF non-compensés qui vont se coupler aux moments magnétiques de la couche FM et produire ainsi un champ de couplage. Il s'agit en fait d'un couplage perpendiculaire purement interfacial entre les couches AF et FM ; en effet, les moments magnétiques retrouvent leur structure colinéaire dès qu'on s'éloigne de l'interface. Ce type de couplage a déjà été décrit dans les travaux de Néel [Née 78] et a été confirmé dans plusieurs travaux sur différents systèmes comme NiFe/CoO [Tak 98] et NiFe/FeMn [Jun 95].

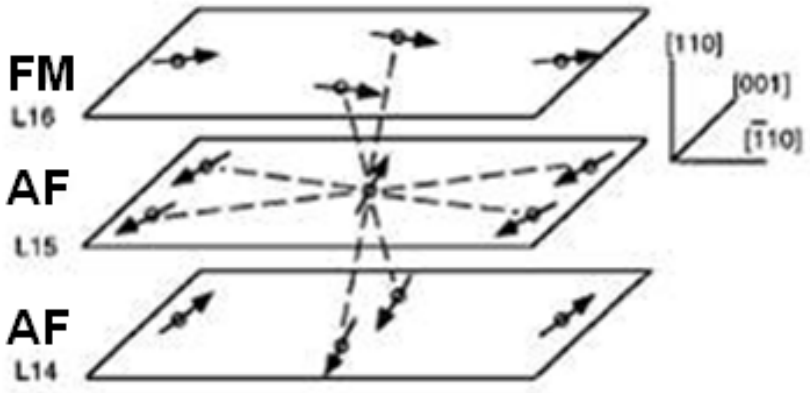


Figure I - 13 : Représentation schématique de la configuration des moments magnétiques à une interface FM/AF à l'énergie minimale (angle 90°) [Koo 96]

Ce modèle fait également quelques hypothèses sur l'influence de la rugosité interfaciale. Il suppose que la rugosité ne peut que réduire la frustration interfaciale et diminuer le champ d'anisotropie d'échange, contrairement au modèle de Takano et Berkowitz qui attribue le décalage à la rugosité, et à celui de Malozemoff qui fait appel à la rugosité pour frustrer la couche AF et la briser en plusieurs domaines. Les conclusions de Koon restent sujettes à discussion puisque les travaux de Schultess et Bulter [Sch 98], pour un système similaire à couplage perpendiculaire et interface compensée, prévoient plutôt un renforcement de l'anisotropie uniaxiale, c'est-à-dire un champ coercitif plus fort, et le couplage d'échange anisotrope n'apparaît que dans le cas de défauts interfaciaux qui induisent des moments magnétiques non compensés, brisant ainsi la symétrie du système.

4.6 Modèle de Dimitrov (1999)

La plupart des modèles proposés permettent de prévoir les valeurs du champ d'échange anisotrope, mais aucun de ces modèles ne permet de prévoir l'évolution de l'anisotropie uniaxiale et donc le champ coercitif. Expérimentalement, le décalage en champ du cycle d'hystérésis est toujours accompagné d'une augmentation de l'anisotropie uniaxiale. Les travaux de Dimitrov [Dim 98, Dim 99] reprennent le modèle de Malozemoff avec l'interface aléatoirement rugueuse et la couche AF multidomaine au contact de la couche FM. Il s'est

focalisé sur l'effet du champ de couplage aléatoire sur le champ coercitif, et il a proposé une expression analytique du champ coercitif :

$$H_C = \frac{J_{\text{int}}}{\pi M_{FM} a}\sqrt{\frac{z' J_{\text{int}}}{z J_{FM}}\cdot\left(\frac{a}{t_{FM}}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

avec a le paramètre de maille, M_{FM} l'aimantation à saturation de la couche ferromagnétique, J_{int} l'énergie de couplage à l'interface, z' le nombre de coordination du matériau ferromagnétique à l'interface,
z le nombre de coordination du matériau ferromagnétique dans la couche ferromagnétique,
t_{FM} l'épaisseur de la couche ferromagnétique, et
J_{FM} l'énergie de couplage entre les moments magnétiques de la couche ferromagnétique.

L'énergie de couplage à l'interface J_{int} varie énormément avec la rugosité de l'interface, ce qui explique la variation du champ coercitif avec les conditions et la méthode de dépôt. La mesure directe de cette énergie est, généralement, inaccessible.
Dimitrov, dans ses travaux, a fait une estimation des énergies J_{int} et J_{FM} pour comparer les résultats de son modèle avec les résultats expérimentaux obtenus pour un système NiFe/CoO [Dim 99]. Un bon accord est obtenu, avec une variation du champ coercitif suivant la loi $H_C = \frac{A}{t_{FM}^n}$, où A est une constante et n un exposant de l'ordre de $n = 1.51 \pm 0.05$.

4.7 Les nouvelles théories du couplage d'échange anisotrope

Plusieurs modèles théoriques et numériques complexes ont été proposés pour quantifier le couplage d'échange et pour comprendre les mécanismes qui le contrôlent. Ce sont cependant des modèles non universels adaptés à certains systèmes plus qu'à d'autres. Stiles et McMichel [Sti 99] ont proposé un modèle décrivant le couplage dans des bicouches polycristallines FM/AF. Le couplage est assuré dans ce modèle par un échange direct entre les moments des couches FM et AF à l'interface, en plus d'un couplage par réorientation des moments de spin appelé « spin-flop coupling », avec la supposition de quelques grains dont les moments de spin sont bloqués. Pour des raisons de stabilité thermique, ce modèle n'est valable que pour des systèmes avec une couche FM dont T_C est très supérieure à la T_N de la couche AF.

Stamps *et al.* ont proposé l'existence de deux mécanisme à l'origine du couplage d'échange [Sta 00]. L'un est la formation de domaines réversibles, et l'autre est la formation de domaines irréversibles. Nowak *et al.* ont proposé un modèle basé sur des simulations Monte Carlo [Now 02] où il y a formation de domaines magnétiques dans une couche AF diluée avec des impuretés non-magnétiques. Durant le refroidissement, les impuretés en contact avec la couche FM réduisent l'énergie nécessaire à la formation de domaines métastables bloqués. L'intensité du couplage dépend seulement de la concentration des impuretés et non de la taille et la microstructure des domaines. Saha et Victora ont proposé un modèle micromagnétique à grande échelle ($2{,}5\times10^5$ atomes) [Sah 06] pour un système polycristallin où un grain FM n'interagit qu'avec son grain voisin AF. Choo *et al.* [Cho 07] ont proposé un modèle pour un système polycristallin à fort couplage d'échange où la barrière d'énergie nécessaire au renversement d'un grain AF est le produit de son volume par son anisotropie, comme dans le modèle de Fulcomer et Charp [Ful 72].
Malgré la diversité et la complexité des approches utilisées pour élaborer ces modèles, il n'y a pour le moment aucune théorie qui permette de prédire la valeur du couplage d'échange dans un système réel. Il n'y a pas de modèle qui permette de relier analytiquement le couplage d'échange à la taille des grains ou aux épaisseurs des couches.

Des travaux récents ont permis d'identifier expérimentalement deux types de moments de spins avec des rôles différents dans le couplage. Les travaux de Shmid sur des systèmes à anisotropie perpendiculaire [Sch 08] ont permis de visualiser des spins non-compensés avec différents couplage avec FM. Les uns sont couplés antiparallèlement avec le FM et localisés à l'interface et sont responsables du couplage d'échange. Les autres sont couplés parallèlement au FM et ne sont pas forcément localisés à l'interface.

Par ailleurs, Dekadjevi *et al.* [Dek 11] ont également identifié deux groupes de moments de spin dans des systèmes avec un couplage dans le plan : des spins dits « bloqués », responsables du couplage d'échange, qui ne se retournent pas avec le renversement de l'aimantation, et des spins dits « non-bloqués », qui se retournent avec l'aimantation et qui induisent le champ coercitif. Ceci explique l'évolution généralement inversée de ces deux champs. L'augmentation de l'un au profit de l'autre se produit par un changement du nombre de spins « bloqués » et « non-bloqués ».

5. Paramètres influençant le couplage d'échange

5.1 Epaisseur de la couche FM

Le rôle de l'épaisseur de la couche ferromagnétique a été étudié en détail dans la littérature [Nog 99]. Dans tous les systèmes étudiés expérimentalement, le champ d'échange H_{EB} est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche FM :

$$H_{EB} \propto \frac{1}{t_{FM}}.$$

Le couplage d'échange étant un effet d'interface, plus l'épaisseur de la couche FM augmente plus cet effet devient faible, jusqu'à devenir négligeable, et dans ce cas on n'a plus de décalage du cycle d'hystérésis. Cependant il faut noter aussi que dans le cas d'une couche FM très mince, cette relation n'est plus valable. En effet, dans ce cas la couche ferromagnétique n'est plus continue et se brise en plusieurs grains [Par 90]. L'épaisseur-seuil dépend fortement du système étudié, de sa microstructure et de la méthode de préparation de la couche.

5.2 Epaisseur de la couche AF

La dépendance du champ de couplage H_{EB} en fonction de l'épaisseur de la couche AF est plus compliquée. D'après les études précédentes [Nog 99], on peut définir trois plages distinctes (voir Figure I - 14) :

- Pour une couche très mince, on n'a pas de couplage d'échange, probablement parce que la condition énoncée par Meiklejohn dans son modèle ($K_{AF} t_{AF} \geq J_{\text{int}}$) n'est pas vérifiée.
- En augmentant l'épaisseur de la couche AF, l'intensité du champ de couplage augmente significativement.
- A partir d'une certaine épaisseur (qui dépend de la nature du système étudié), l'intensité du champ de couplage ne dépend plus de l'augmentation de l'épaisseur de la couche AF.

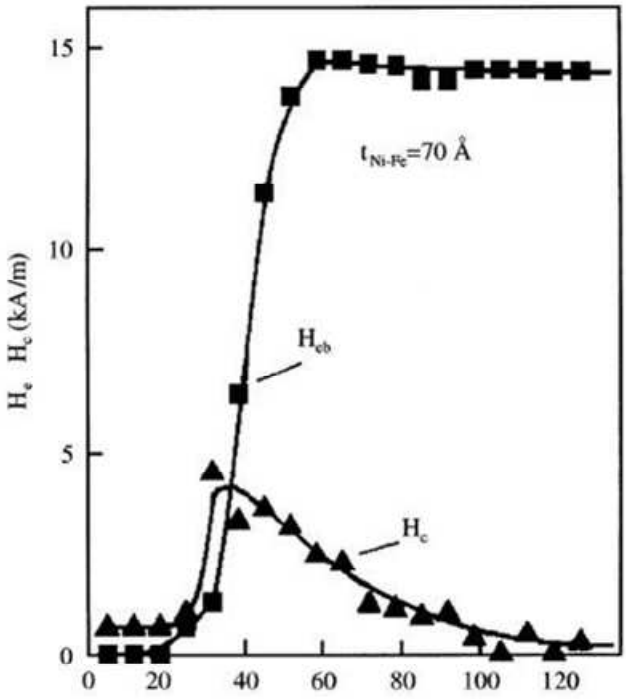


Figure I - 14 : Variation du champ de couplage anisotrope H_{EB} et du champ coercitif H_C en fonction de l'épaisseur de la couche FeMn (AF) en contact avec une couche $Fe_{80}Ni_{20}$ (FM) d'épaisseur 7nm [Nog 99].

5.3 Etat de l'interface

D'après les modèles théoriques mentionnés auparavant, la configuration des moments magnétiques des couches ferromagnétique et antiferromagnétique à l'interface influence énormément l'intensité du champ d'échange H_{EB}, or plusieurs paramètres peuvent être influents : rugosité, cristallinité, taille des grains, …. Plusieurs études ont essayé d'identifier l'effet de chaque paramètre sur le couplage.

- **Rugosité :** la plupart des systèmes étudiés [Nog 96, Shen 96] montrent une diminution du couplage d'échange avec l'augmentation de la rugosité, même s'il y a des systèmes qui semblent moins sensibles à cette variation [Han 97]. Pour des systèmes particuliers [Mor 95, Nog b99], l'inverse a été observé, c'est-à-dire H_{EB} qui augmente avec la rugosité, et cela pour des interfaces compensées et non compensées, ce qui indique que la microstructure joue un rôle plus important dans ce phénomène.

Ces résultats peuvent être intuitifs dans le cas d'une interface non compensée (dans le modèle de Meiklejohn par exemple). La rugosité conduit en effet à des moments magnétiques ayant différentes orientations dues à la frustration, ce qui diminue le couplage à l'interface. Cependant ce raisonnement ne s'applique pas dans le cas d'une interface compensée. On est supposé (avec ce raisonnement) ne pas avoir de changement d'intensité de couplage, ou avoir une augmentation, ce qui n'est pas le cas.
Des modèles plus compliqués [Mau 87, Née 78, Koo 96] prévoient une variation de la constante de coulage d'échange J_{int} en fonction de la rugosité, ce qui influence l'intensité de H_{EB}.

- **Cristallinité et taille des grains :** en général, l'intensité de H_{EB} augmente [Tsu 97, Nak 97] avec l'augmentation de la texture de la couche AF, par contre le rôle de la taille des grains reste ambigu et dépend du système étudié. La variation de la taille des grains modifie en même temps plusieurs paramètres et influence significativement le couplage à l'interface [Uya a97, Tsu 97].

6. *Effet du couplage sur le champ coercitif*

Le phénomène de couplage d'échange anisotrope s'accompagne souvent d'une augmentation du champ coercitif (demi-largeur du cycle, Figure I - 1) de la couche FM. Malgré les études effectuées, cette augmentation reste peu connue et négligée dans les modèles théoriques proposés. Le seul modèle qui propose une approche quantitative du problème est celui de Dimitrov. Mais expérimentalement, il reste très difficile d'étudier le problème car il dépend, en même temps, de l'anisotropie de la couche AF et de la microstructure de la couche FM.

Ce qui est connu du phénomène, c'est une augmentation du champ coercitif à la température de blocage notée T_B (Figure I - 15). C'est la température à laquelle il n'y a plus de couplage d'échange dans un système FM/AF. Elle peut être égale ou très inférieure à la température de Néel du matériau AF sous forme massive. Cette différence peut s'expliquer par la variation de la température de Néel du matériau en fonction de l'épaisseur et de la taille des grains de la couche AF : plus la couche AF est épaisse ou plus les grains sont fins, plus la température de blocage est inférieure à la température de Néel [Nog 99].

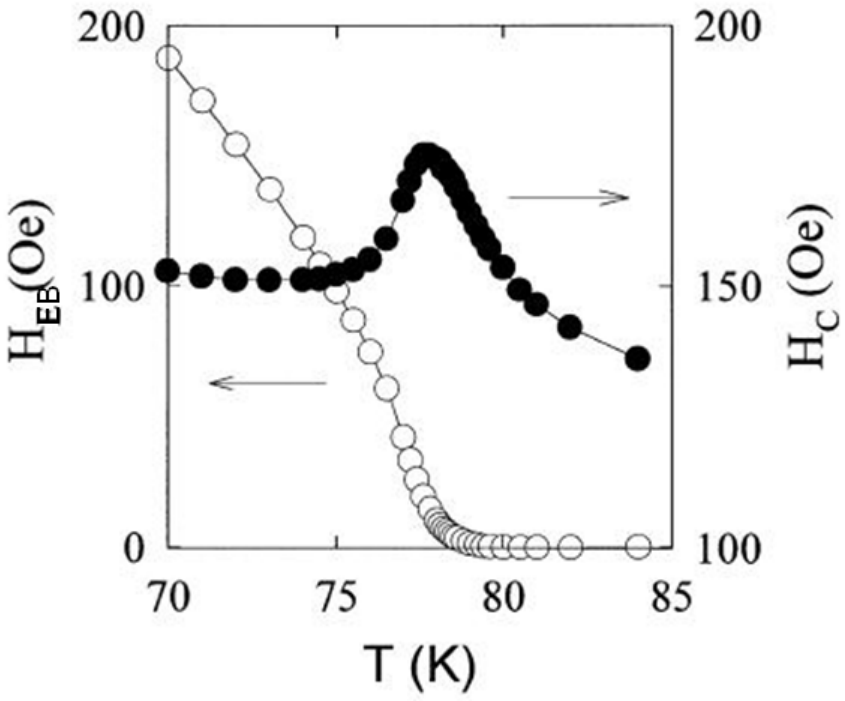


Figure I - 15 : Dépendance de H_{EB} et H_C en fonction de la température de mesure dans une bicouche FeF_2/Fe après refroidissement sous champ externe au-dessous de T_N [Nog 99].

Au-dessus de la température de blocage, la couche AF est désordonnée et dans ce cas il n'y a pas de couplage. Le champ coercitif est alors celui de la couche FM seule.

A la température de blocage T_B, nous avons un début d'ordre magnétique dans la couche AF mais l'anisotropie de la couche AF reste suffisamment faible pour que pendant leur retournement, les moments magnétiques de la couche FM entraînent avec eux une partie des moments magnétiques de la couche AF, d'où l'augmentation du champ coercitif.
Au-dessous de T_B, la couche AF est fortement anisotrope et le retournement des moments magnétiques FM n'entraîne plus les moments magnétiques AF avec eux, d'où une diminution du champ coercitif.

En général, le pic du champ coercitif est expliqué par la diminution de l'anisotropie de la couche AF. On retrouve le même comportement dans le cas de la diminution de l'épaisseur de la couche AF [Pac 66, Hag 67], qui produit une diminution de l'anisotropie effective $K_{AF} t_{AF}$, ce qui permet aux moments magnétiques FM d'entraîner plus de moments magnétiques AF.

Le champ coercitif augmente alors jusqu'au moment où la couche AF devient suffisamment fine pour être non magnétique, et dans ce cas le champ coercitif diminue pour retrouver sa valeur d'origine.

Chapitre II : Techniques expérimentales

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques utilisées pour cette étude. Il se présente en deux parties, la première dédiée aux méthodes d'élaboration des multicouches et la suivante aux techniques de caractérisations structurales et magnétiques.

2. Techniques d'élaboration

Différents types d'échantillons ont été élaborés au cours de cette étude, chacun étant adapté à une technique de caractérisation spécifique. Cependant tous les échantillons ont été élaborés dans les mêmes conditions afin de comparer les résultats des différentes techniques. Les dépôts ont été effectués par évaporation thermique.

2.1 Evaporation thermique

L'évaporateur thermique utilisé pour l'élaboration des échantillons se compose d'une enceinte d'évaporation reliée par une vanne mécanique à un sas d'introduction (Figure II - 1). La chambre et le sas ont chacun leur propre système de pompage, ce qui permet d'introduire et de retirer les échantillons sans casser le vide de la chambre d'évaporation. Une fois les substrats placés dans le sas, celui-ci est pompé jusqu'à atteindre un vide similaire à celui de la chambre d'évaporation. Une canne mécanique assure le transfert des porte-substrats. L'ouverture de la chambre ne s'effectue que pour le rechargement des sources avec les matériaux à évaporer ou la maintenance des cellules d'évaporation, ce qui permet de maintenir un vide poussé à l'intérieur de la chambre. La remise à pression atmosphérique de la chambre se fait par injection d'azote à l'intérieur de la chambre ce qui permet de préserver ses parois de toute contamination (O_2, H_2O).

L'évaporateur thermique se compose de trois systèmes principaux qui sont le système de pompage et de contrôle de vide, le porte-substrats tournant et chauffant, et les sources d'évaporation.

2.1.1 Systèmes de pompage et mesure de pression

La qualité des dépôts en couches minces dépend fortement de la qualité du vide de l'enceinte avant et pendant l'élaboration. Un vide poussé est nécessaire pour éviter la contamination des matériaux évaporés. Dans notre cas, le manganèse a une forte réactivité à l'oxygène et nécessite un très bon vide.

Le vide de la chambre d'élaboration est assuré par une pompe turbomoléculaire montée en série avec une pompe à palettes (Xdry). Après chaque ouverture de la chambre, un étuvage à 420 K pendant une semaine est nécessaire pour obtenir un vide de l'ordre de 10^{-8} mbar.
La mesure du vide est assurée par une jauge à filament avec une limite de mesure à 8×10^{-8} mbar.
Le sas d'introduction étant d'un faible volume, il est équipé d'une petite pompe turbomoléculaire en série avec une pompe rotative à palettes qui permet d'avoir un vide de 10^{-6} mbar après une heure de pompage, et il est équipé d'une jauge Pirani pour la mesure de pression.

2.1.2 Sources d'évaporation

La chambre de dépôt est équipée de trois cellules d'effusion. Des granules purs des matériaux à déposer sont placés dans des creusets réfractaires en alumine (Al_2O_3) et chauffés par rayonnement. Les matériaux déposés ne réagissent pas avec l'alumine et s'évaporent dans leur état pur. Le fer et le chrome (couche protectrice) ont une température d'évaporation de l'ordre de 1570 K, et le manganèse a une température plus faible de l'ordre de 1073 K. Les alimentations en courant utilisées sont régulées en température et permettent une stabilisation au degré près.

Les creusets sont équipés d'un cache à commande électropneumatique, permettant de déposer alternativement les différents matériaux sans interruption, afin d'éviter la contamination des couches et améliorer la qualité des échantillons.

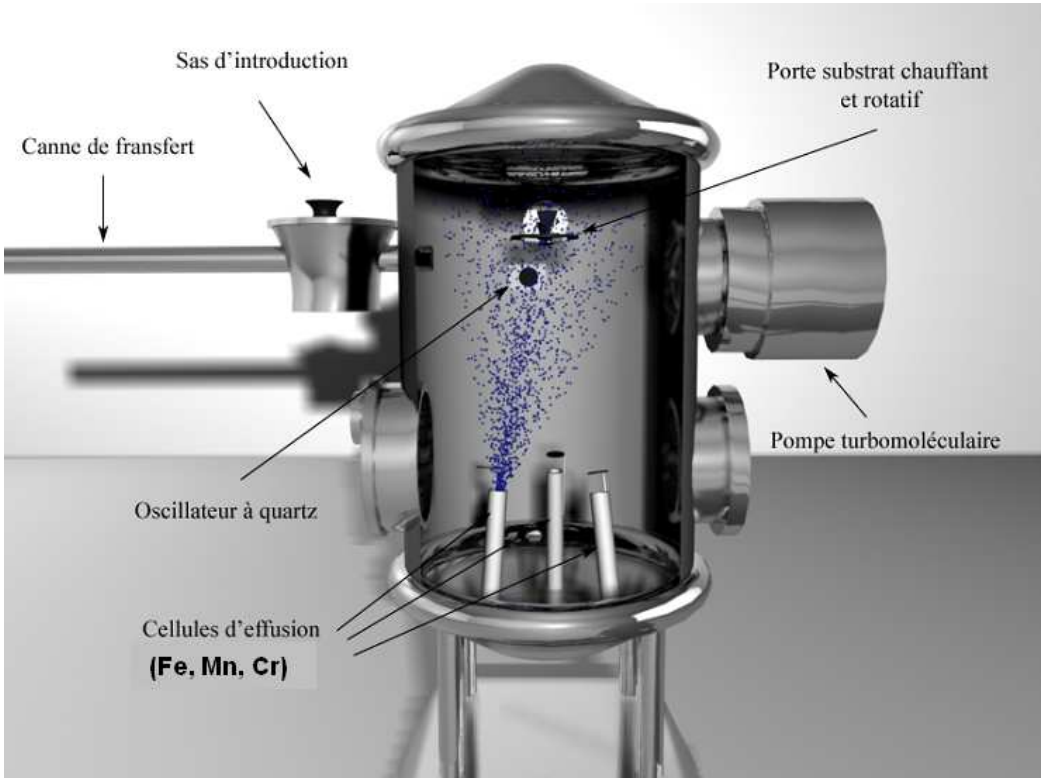


Figure II - 1 : Schéma de l'évaporateur utilisé pour cette étude au Groupe de Physique des Matériaux (Rouen)[Tam 05].

2.1.3 Etalonnage des flux d'évaporation

Le bâti d'évaporation est équipé d'un oscillateur à quartz qui permet de mesurer les flux de dépôt grâce à son caractère piézoélectrique [Dum 95, Ben 89]. Le quartz vibre quand il est soumis à un champ électrique, et sa fréquence de vibration dépend linéairement de la masse de matériau déposé sur le cristal. La précision obtenue par une micro-balance à quartz est de l'ordre de l'angström, cependant sa durée de vie est limitée et il perd en précision quand on dépose des couches assez épaisses. La mesure au quartz de l'épaisseur déposée repose sur le calcul de la masse déposée sur la pastille de quartz, puis du volume de la couche en utilisant la densité volumique du matériau déposé, et l'épaisseur est enfin déduite connaissant l'aire du dépôt.

La présence d'une seule micro-balance dans le bâti d'évaporation ne permet pas de l'utiliser pour la mesure des épaisseurs des différentes couches déposées en cours d'élaboration, mais permet d'étalonner les flux des différentes sources utilisées. L'épaisseur déposée est ensuite

contrôlée en fonction de la durée du dépôt. La régulation en température au degré près permet d'avoir un flux stable pendant la durée de l'élaboration des échantillons.

2.1.4 Porte-substrats

Le porte-substrats est conçu pour accueillir quatre substrats plans d'une taille de l'ordre d'un centimètre carré, ce qui permet de déposer simultanément le même échantillon sur des substrats plans adaptés aux techniques de caractérisations conventionnelles, et sur des réseaux de plots de silicium mieux adaptés aux analyses en sonde atomique tomographique. Le porte-substrats est rotatif ce qui permet d'avoir, sur les quatre substrats, des dépôts homogènes en épaisseur et composition. Sa température est réglable au degré près jusqu'à 1073 K.

2.2 Préparation des dépôts

2.2.1 Préparation de l'évaporateur

Après remplissage des cellules d'évaporation, l'enceinte d'évaporation est étuvée pendant une semaine à 420 K, ce qui permet d'avoir un vide poussé de l'ordre de 10^{-8} mbar. L'étuvage permet d'éliminer les molécules d'eau adsorbées sur les parois internes de l'enceinte. Une fois que le vide est satisfaisant, on procède à un dégazage des cellules d'évaporation ce qui permet d'éliminer les résidus de gaz logés dans les creusets en alumine et de nettoyer les granules des matériaux à déposer.
Il est à noter que le dégazage est réalisé à chaque élaboration d'échantillons pour garantir de meilleures conditions de dépôt.

2.2.2 Préparation des substrats

Deux types de substrats ont été utilisés : des substrats-standard en silicium monocristallin d'orientation (100), et des substrats de silicium lithographié sous forme de réseau de plots cylindriques d'un rayon de 4 µm (Figure II - 2). La surface des plots est largement suffisante pour avoir des multicouches similaires à celles préparées sur substrats plans. Les dépôts sont

effectués en même temps sur les deux types de substrats afin de pouvoir corréler les résultats issus des différentes caractérisations.

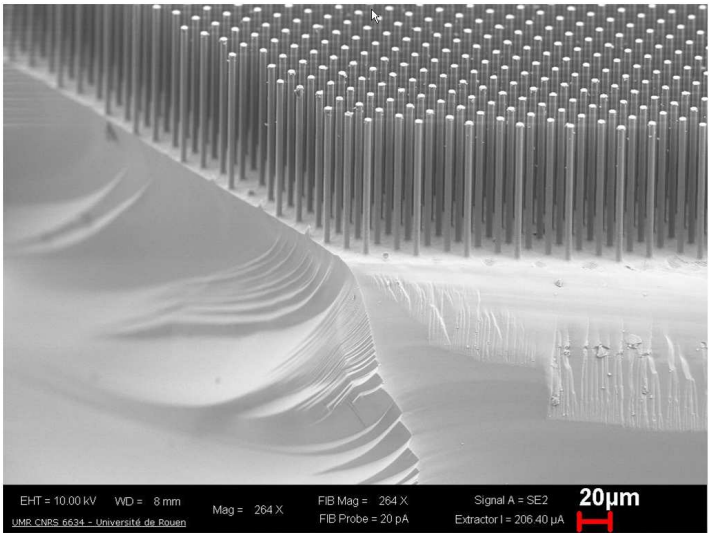


Figure II - 2 : Réseau de plots cylindriques obtenu par le procédé de lithographie Bosch. Le rayon de chaque plot est de 4µm, la hauteur de 80µm [Cad].

Les deux types de substrats sont nettoyés au début avec une solution à base d'acide fluorhydrique pour éliminer la couche d'oxyde natif, puis rincés à l'eau ultra- pure (distillée et désionisée). Les substrats sont ensuite nettoyés au détergent, à l'acétone et à l'isopropanol, le tout dans un bain ultrasonique, et enfin rincés à l'eau ultra-pure et séchés à l'air sec. Après introduction dans l'enceinte de dépôt, un dégazage à 573 K est effectué pendant deux heures, ce qui permet de désorber les contaminations à la surface.

2.2.3 Préparation d'échantillons sous forme de pointes

Pour les analyses en sonde atomique tomographique, il faut préparer les échantillons sous forme de pointes, avec un rayon de courbure de l'ordre de 50 à 60 nm. Pour cela, la procédure-standard utilisée consiste à casser les plots manuellement à l'aide d'une pince (après le dépôt) et à les récupérer sur une lame de microscope, puis à les coller sur des pointes en acier avec une colle conductrice (Figure II - 3) afin d'assurer la conduction électrique entre la pointe et le plot. Ensuite, on réduit le rayon de courbure des plots par érosion au FIB (Focused Ion Beam).

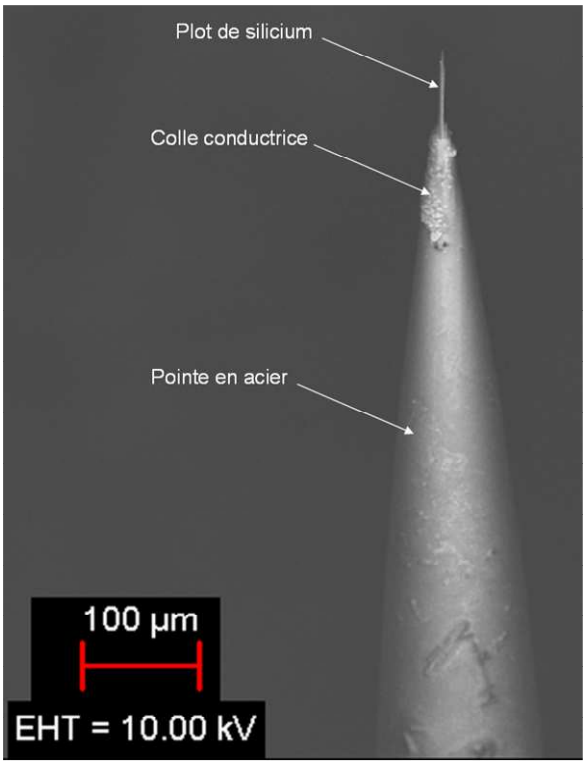


Figure II - 3 : Image MEB d'un plot de silicium collé au bout d'une pointe métallique avec de la colle conductrice.

Le FIB, à la différence du Microscope Electronique à Balayage (MEB), utilise un faisceau focalisé d'ions et non d'électrons. A bas courant, les ions frappent la surface de l'échantillon et produisent des ions, des atomes neutres ainsi que des électrons. Les ions et les électrons secondaires peuvent être collectés pour former l'image de l'échantillon à la manière d'un microscope électronique. Peu de matière est enlevée et la résolution des images formées reste acceptable. Avec des courants plus élevés, le faisceau d'ions usine l'échantillon avec une finesse de gravure au-dessous du µm, mais la résolution d'image se détériore. Pour notre étude, nous avons utilisé un FIB utilisant des ions gallium Ga^+, intégré dans un MEB permettant ainsi d'avoir un double faisceau ou « Dual Beam ». Cette combinaison permet de couper, de visualiser et de mesurer en même temps, ce qui est obligatoire pour avoir des échantillons de bonne qualité et de forme bien définie.

Le plot, une fois dans le FIB, est orienté parallèlement au faisceau, ce qui donne une vue de dessus du plot sous forme d'un disque. L'usinage est effectué à l'aide de masques numériques sous forme de rondelles que l'on superpose à l'image du plot (disque). Les ions gallium parcourent le masque, et en réduisant le diamètre intérieur de la rondelle à chaque passage

(Figure II - 4) nous arrivons à obtenir un cône dont le rayon de courbure est de l'ordre de 50 nm (Figure II - 5).

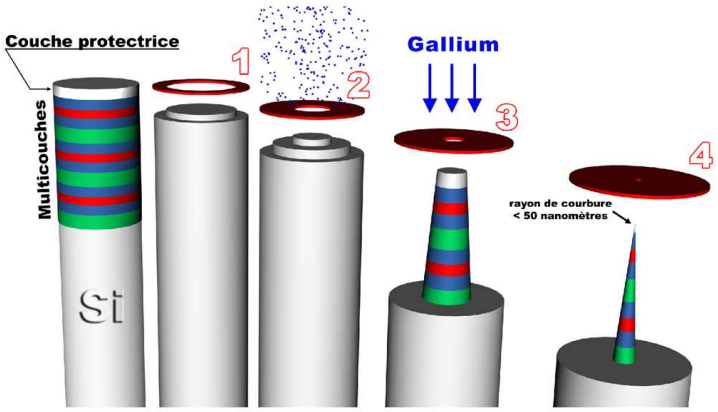


Figure II - 4 : Principe d'usinage d'une pointe à l'aide d'un FIB. Le faisceau d'ions gallium balaie uniquement la zone rouge [Tam 05].

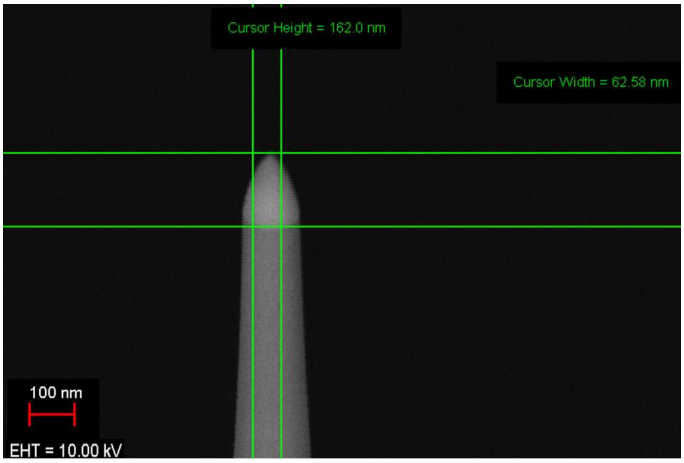


Figure II - 5 : Image MEB d'une pointe préparée au FIB, où la zone d'intérêt est au bout de la pointe en contraste clair.

2.2.4 Préparation des lames pour les analyses en MET

Les analyses en MET nécessitent des échantillons minces de l'ordre de 50 nm d'épaisseur, pour que le faisceau d'électrons traverse toute l'épaisseur de l'échantillon. Pour cela, nous

avons utilisé une méthode d'extraction appelée « lift-out » qui consiste à découper une lame de la couche d'intérêt dans les échantillons plans et à l'amincir jusqu'à l'épaisseur voulue.

Au début, on commence par choisir la zone d'intérêt à découper dans l'échantillon plan. Avant la découpe, on protège la zone d'intérêt par une couche assez épaisse (1 à 2 µm) de protection en platine afin de la préserver des dommages causés par les ions accélérés utilisés pour l'usinage. On creuse deux tranchées parallèles des deux côtés de la lame à prélever (Figure II - 6). On soude la lame sur le micromanipulateur avant de l'extraire du substrat, qu'on vient souder ensuite sur une grille pour les échantillons MET, et on découpe la soudure de la pointe du micromanipulateur. Ensuite, on procède à un amincissement de la lame en réduisant la taille de la zone exploitable au fur et à mesure des courants d'accélération. L'intérêt d'une modulation des épaisseurs de la lame est d'éviter la relaxation des contraintes qui peut induire une distorsion de la lame. A la fin, on se retrouve avec une lame d'épaisseur variable, dont le bout fait quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. L'étape finale est un nettoyage avec un faisceau à faible énergie. Compte tenu de la faible pénétration des ions faiblement accélérés, nous arrivons à éliminer les zones endommagées par les ions gallium et à préserver la structure en couches des échantillons.

On obtient enfin une lame de taille nanométrique soudée avec un contact métallique à une grille adaptée aux analyses en MET.

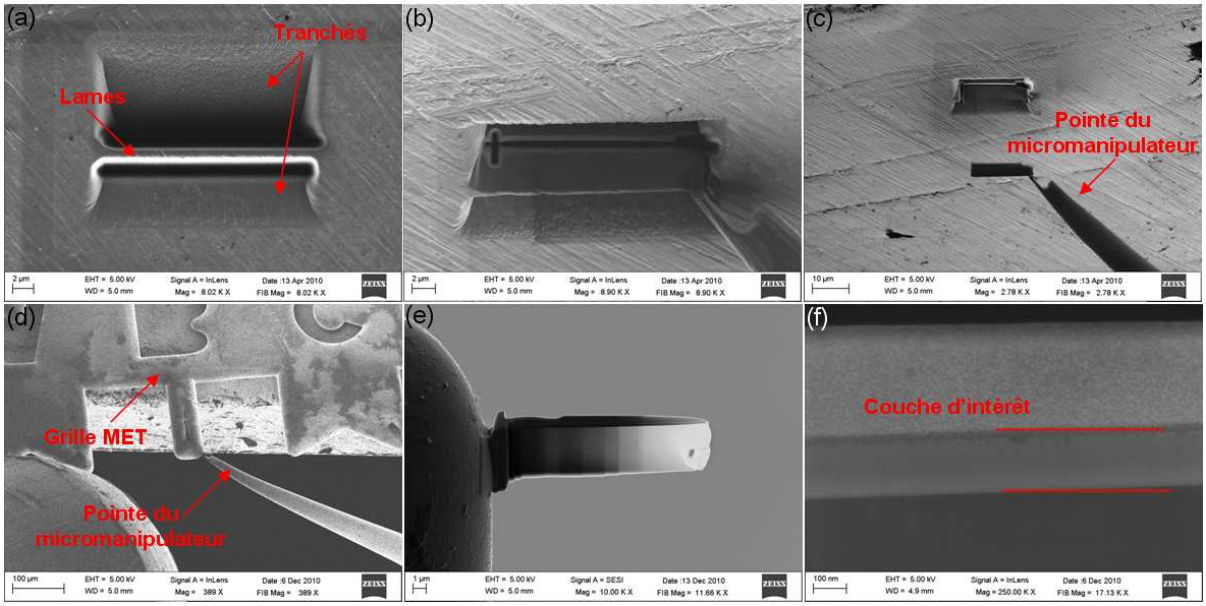


Figure II - 6 : Images MEB durant la préparation d'une lame MET. (a) Tranchées dans le volume d'un échantillon plan, (b) pointe du micro-manipulateur soudée à la lame, (c) extraction de la lame, (d) souduree de la lame sur la grille MET, (e) lame de MET après affinement au FIB, le bout de la lame étant transparent et (f) image de la multicouche.

3. Techniques de caractérisation

3.1 Réflectométrie des rayons X

La réflectométrie des rayons X aux petits angles permet de mesurer l'épaisseur totale de la couche déposée et la période des multicouches. On peut aussi avoir des informations sur la rugosité à l'interface entre les différentes couches. Les mesures obtenues par cette technique permettent d'avoir une valeur moyenne de l'épaisseur d'une bicouche et l'épaisseur totale de la multicouche.

Dans la gamme de longueurs d'onde (λ) des rayons X, l'indice de réfraction s'exprime sous la forme suivante : $n = 1 - \delta - i\beta$, où δ et β sont respectivement les coefficients de dispersion et d'absorption [Pie 90], qui sont définis par

$$\beta = N f_2 r_e \frac{\lambda^2}{2\pi} \qquad \delta = N f_1 r_e \frac{\lambda^2}{2\pi}$$

avec N la densité atomique du matériau, f_1 la partie réelle du facteur de diffusion atomique et f_2 sa partie imaginaire, et r_e le rayon classique de l'électron.

Ce rayon est donné par : $$r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m c^2},$$

où e représente la charge élémentaire portée par l'électron, m sa masse, c la vitesse de la lumière dans le vide et ε_0 la permittivité du vide.

Dans les multicouches, la succession d'éléments différents avec des densités électroniques différentes induit une variation de l'indice optique suivant l'axe normal qui est l'axe de croissance des couches. En incidence rasante (petits angles), nous avons des interférences constructives et destructives des rayons X réfléchis par les interfaces et par la surface libre du matériau. Il en résulte une modulation périodique de l'intensité réfléchie sous forme de franges, appelées « pics de Bragg ». La distance entre deux pics de Bragg dépend de la période de la multicouche.

Les interférences entre les rayons réfléchis par le substrat et la surface libre génèrent des oscillations plus serrées appelées « franges de Kiessig ». Elles apparaissent entre deux pics de Bragg, au nombre de (*n-2*), avec *n* le nombre de périodes qui composent la multicouche. L'espacement des oscillations reflète l'épaisseur totale de l'empilement.

La Figure II - 7 montre un diagramme de réflectométrie d'une multicouche Fe/Au, sur lequel on observe les franges de Kiessig qui apparaissent entre les pics de Bragg. L'atténuation de l'intensité dépend de la rugosité des interfaces. Il existe un angle critique θ_c à partir duquel on observe les interférences. Pour les angles inférieurs à θ_c, le faisceau X est totalement réfléchi. La mesure de l'angle critique permet d'obtenir la densité électronique moyenne du matériau.

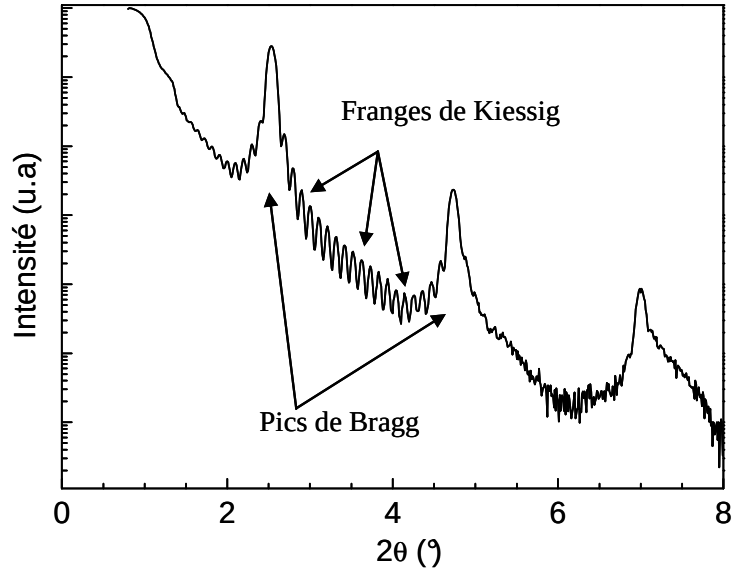


Figure II - 7 : Courbe de réflectométrie de rayons X d'une multicouche [Fe/Au]$_{20}$ [Jur].

3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique qui utilise un faisceau électronique mono-énergétique accéléré, créé à l'aide d'un canon à électrons. Le faisceau interagit avec la matière de l'échantillon à analyser et les électrons sont collectés avec différents détecteurs ce qui permet d'accéder à différentes informations.

On distingue deux types d'interactions en MET :

- Les interactions élastiques, qui se produisent sans perte d'énergie des électrons. Elles sont utilisées dans les observations en mode classique ou conventionnel et permettent avoir des images en champ clair ou sombre, et des clichées de diffraction. Ceci permet de visualiser la structure cristallographique de l'échantillon.

- Les interactions inélastiques, qui se produisent avec un transfert d'une fraction de l'énergie des électrons à l'échantillon. L'énergie absorbée par l'échantillon induit des rayonnements X, et la détection des spectres X permet d'avoir une identification de la nature chimique des atomes et une mesure locale de la composition. Ceci est utilisé aussi pour obtenir des images filtrées en énergie, ou spectres de perte d'énergie.

Dans notre étude, nous avons utilisé les deux modes, conventionnel et analytique, pour caractériser nos échantillons. Les analyses ont été réalisées avec l'aide de C. Génevois (Groupe de Physique de Matériaux).

La caractérisation conventionnelle a été effectuée à l'aide d'un JEOL 2000FX, ce qui nous a permis d'avoir des informations sur les épaisseurs des couches, la rugosité des interfaces, la cristallinité et la taille des grains. La caractérisation analytique et les images en haute résolution ont été effectuées à l'aide d'un ARM 200F.

Différents modes d'analyse ont été utilisés pour avoir des informations sur la structure et la composition chimique des échantillons :

- Nanodiffraction

Nous avons utilisé un faisceau d'électrons de 1 nm de diamètre pour vérifier la structure cristalline des couches de Fe et de Mn. La petite taille du faisceau permet d'avoir des diagrammes de diffraction relatifs à une petite région de l'échantillon. On obtient ainsi la structure cristallographique localisée.

- EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) ou spectroscopie de perte d'énergie des électrons

C'est une mesure qui porte sur la différence d'énergie entre le faisceau initial et les électrons secondaires diffusés, et qui permet de doser les différentes espèces chimiques analysées.

- EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

L'analyse dispersive en énergie est une technique qui utilise les photons émis par l'échantillon après interaction avec le faisceau d'électrons. Les énergies d'émission dépendent de la nature chimique des atomes, ce qui permet d'avoir une cartographie chimique des échantillons analysés.

- HAADF (High Angle Annular Dark Field).

Ce mode utilise un détecteur en fond noir annulaire à grand angle qui permet de collecter les électrons diffusés à grand angle. Il est sensible au nombre d'atomes par unité de surface, ainsi qu'au numéro atomique Z. Il permet d'avoir une identification chimique sensible au paramètre Z des espèces chimiques.

3.3 Sonde atomique tomographique

Les analyses en sonde atomique tomographique ont été réalisées avec l'aide de E. Cadel (Groupe de Physique de Matériaux).

La sonde atomique a été inventée par E. W. Müller en 1968 [Mul 68]. C'est une technique de caractérisation structurale destructive puisqu'elle est basée sur l'ionisation et l'évaporation des atomes de la surface d'un échantillon sous l'effet d'un champ électrique [Tso 90]. La sonde atomique classique inventée par Müller a été améliorée au Groupe de Physique des Matériaux de Rouen (GPM) [Bos 89, Bla 93]. La technique est une combinaison d'un microscope à effet de champ et d'un spectromètre de masse à temps de vol. Elle permet d'obtenir une caractérisation de la variation de la composition chimique à l'échelle atomique et une visualisation tridimensionnelle du volume analysé.

3.3.1 Principe de la sonde atomique

La Figure II - 8 illustre le principe de fonctionnement de la sonde atomique tomographique [Mil 69, Cer 88, Tso 90]. L'échantillon est taillé sous forme de pointe de taille nanométrique. Il est porté à basse température (au-dessous de 80 K) à l'aide d'une pompe cryogénique pour limiter l'agitation thermique des atomes et éliminer la diffusion à la surface de la pointe. Un potentiel électrique continu V_0 de l'ordre de quelques kV est appliqué à l'échantillon, et pour produire l'évaporation des atomes nous appliquons un potentiel impulsionnel V_P. Une fois que le champ électrique E, créé par le potentiel appliqué $V = V_0 + V_P$, est supérieur au champ d'évaporation du matériau situé à l'extrémité de l'échantillon, les atomes de surface situés au bord des terrasses sont arrachés et ionisés. Ensuite, ils sont accélérés radialement vers le détecteur bidimensionnel. Le champ électrique est confiné en surface de la pointe pour les matériaux conducteurs, donc seuls les atomes de surface ont une probabilité d'évaporation non nulle.

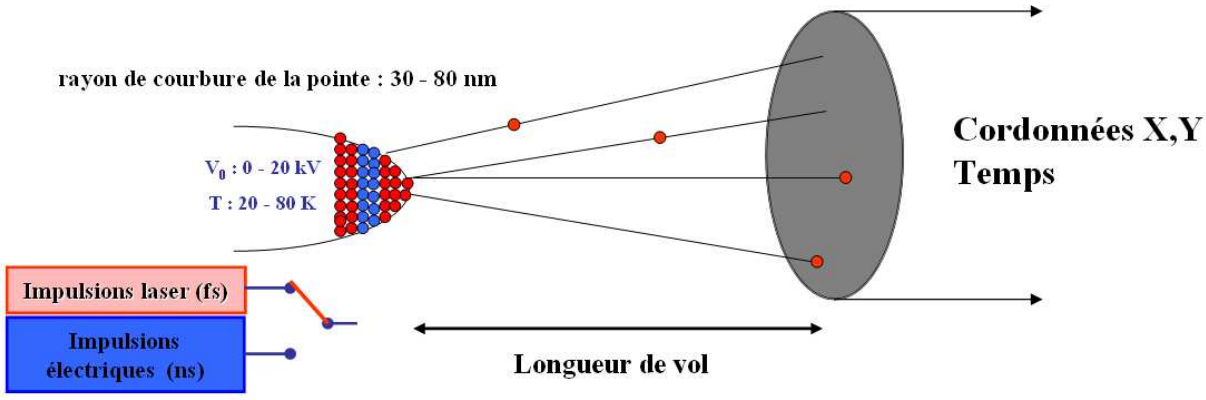


Figure II - 8 : Schéma de principe de la sonde atomique tomographique.

L'énergie des atomes ionisés dépend du potentiel d'évaporation V et du nombre de charge n (la charge de l'ion résultant de l'ionisation de l'atome). Elle est donnée par la relation suivante :

$E = neV$, où e est la charge de l'électron.

Cette énergie se transforme en énergie cinétique car le principe de conservation de l'énergie mécanique nous donne la relation suivante :

$\frac{1}{2} M v^2 = neV$, où M est la masse de l'ion et v sa vitesse.

La nature chimique des ions évaporés est déterminée avec le rapport *M/n* qui est donné par la relation déduite de l'équation précédente :

$$\frac{M}{n} = 2neV\left(\frac{t^2}{L^2}\right),$$

où t est le temps de vol de l'ion et L la distance de vol (distance entre la surface de la pointe et le détecteur).

Le rapport *M/n* s'exprime en unité de masse atomique (u.m.a). Lors de l'application de l'impulsion, un compteur temporel est déclenché. La détection d'un ion sur le détecteur arrête le compteur et donne par la suite une mesure du temps de vol *t*.

Le multi-détecteur utilisé pour la sonde est constitué d'une série de galettes de microcanaux [Bla 93]. L'impact d'ion collecté sur le détecteur induit une gerbe d'électrons, produite par un multiplicateur d'électrons (galettes de microcanaux). La position et le moment d'impact de la gerbe est identifié par un détecteur ADLD (acronyme de « Advanced Delay Line Detector »). Son grand pouvoir séparateur spatio-temporel [Dec 95] permet d'avoir une information précise sur la position de l'ion détecté et permet de remonter par projection inverse à sa position sur la pointe, ce qui permet de reconstruire un volume 3D avec une bonne résolution spatiale. La projection des ions sur le détecteur est quasi-stéréographique [Bos 89, Bla 93].

Le potentiel continu V_0 appliqué à la pointe est inférieur au potentiel nécessaire à l'évaporation par effet de champ. Les impulsions V_P superposées au potentiel continu apportent l'énergie nécessaire pour atteindre le champ d'évaporation du matériau et permettent de déterminer l'instant du départ des ions de la surface de la pointe.

Deux types d'impulsions sont utilisés en sonde atomique, des impulsions électriques et des impulsions laser. En effet, des travaux effectués au Groupe de Physique des Matériaux [Gau 06, Vel 06 et Vur 06] ont montré la possibilité d'avoir une évaporation des matériaux sous l'effet d'impulsions laser femto-seconde éclairant l'apex de la pointe. Le faisceau laser

génère un champ électrique intense à la surface de la pointe par un phénomène d'optique non linéaire appelé « redressement optique ». Le champ électrique généré est suffisamment intense pour évaporer la pointe. Il faut noter aussi que sous l'effet les impulsions laser, on peut chauffer la pointe et induire une évaporation thermiquement assistée, qui se traduit par une diminution de la résolution en masse.

La faible période des impulsions laser femto-seconde (~10^{-4} ns), réduit le temps d'exposition de la pointe aux contraintes mécaniques induites par le champ électrique, et réduit ainsi les risques de rupture de l'échantillon. En effet, avec les impulsions électriques classiques (~ quelques ns), la pointe est soumise à une contrainte mécanique cyclique qui peut induire sa rupture. Les impulsions laser permettent l'analyse d'échantillons fragiles comme les multicouches.

Une fois l'analyse terminée, les résultats obtenus se présentent sous forme d'un spectre de masse associé à un volume tridimensionnel positionnant les ions détectés à leur emplacement initial dans l'échantillon analysé.

3.3.2 Spectre de masse

Le spectre de masse montre le nombre d'ions détectés durant une analyse en fonction du rapport *M/n* (masse de l'ion divisée par son nombre de charge). La Figure II - 9 montre un spectre de masse de l'échantillon $[Fe/Mn]_{10}$ élaboré à 473 K. On identifie les quatre isotopes du Fe (^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe et ^{58}Fe) avec les bonnes proportions isotopiques qui sont respectivement (5,9%, 91,7%, 2,1% et 0,3%). Ces pics sont détectés respectivement à 27, 28, 28,5 et 29 u.m.a. Nous avons aussi un pic de Mn à 27,5 u.m.a. qui correspond à des ions chargés deux fois (n=2).

Lors d'une analyse en sonde atomique tomographique, plusieurs espèces « parasites » sont ionisées et détectées. Ces espèces se manifestent par des pics à 1 et 2 u.m.a. (ions H^+ et H_2^+) ainsi qu'à 16, 17 et 18 u.m.a. pour les espèces moléculaires à base d'hydrogène et d'oxygène (O^+, OH^+ et H_2O^+) présentes dans l'enceinte d'analyse. La présence de ces pics dépend essentiellement de la qualité du vide dans l'enceinte d'analyse, mais aussi du champ continu

appliqué sur la pointe. Ils n'affectent pas dans notre cas les mesures de concentration puisque les positions de ces pics ne recouvrent aucun de nos pics. En revanche, on peut avoir parfois la formation d'hydrures et d'oxydes, notamment pour le Mn. Nos mesures ne présentent pas une contamination significative car la présence d'oxydes et d'hydrures reste limitée.

Les spectres de masse obtenus montrent la présence de bruit de fond continu, qui peut avoir deux origines possibles : d'un côté, le système de détection génère des signaux électriques aléatoires qui ne correspondent pas à la détection d'ions réels, et d'un autre côté les ions détectés après rebond sur les parois internes de la chambre d'analyse ont un temps de vol plus grand. Dans notre cas, il n'est pas nécessaire de corriger nos mesures ; les pics détectés sont suffisamment intenses pour pouvoir négliger l'effet du bruit de fond sur les calculs de concentration.

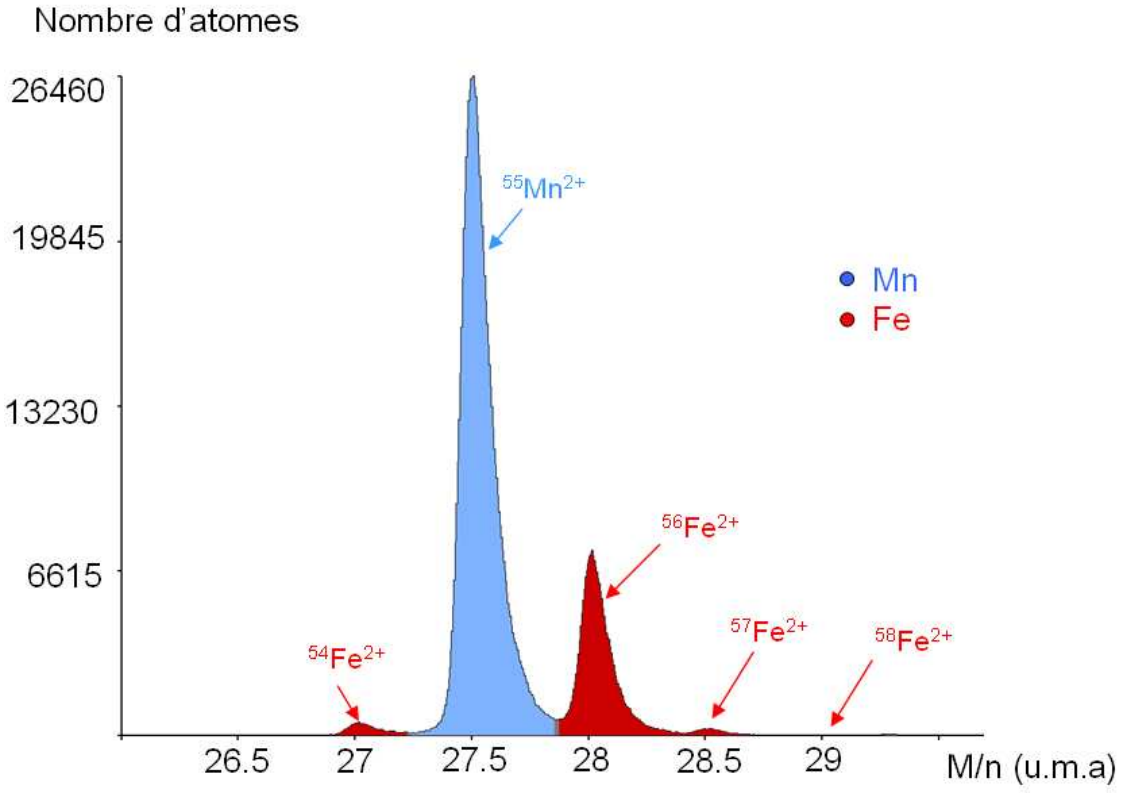


Figure II - 9 : Spectre de masse obtenu sur un échantillon $[Fe/Mn]_{10}$ déposé à 473 K. Un zoom sur les pics correspondant aux ions Mn^{2+} et aux quatre isotopes des ions Fe^{2+} permet d'observer que la résolution en masse de l'appareil permet de séparer les différents pics.

3.3.3 Reconstruction tridimensionnelle et résolution spatiale

Les ions détectés sont identifiés par leur temps de vol et leurs coordonnés (*X, Y, Z)* dans le volume analysé. Les positions *X* et *Y* sont données par la relation de grandissement (*G*) qui permet d'avoir la section du volume analysé :

$$G = \frac{L}{(m+1)R}.$$

L est la distance entre la pointe et le détecteur, *m* le facteur de projection (correspond au facteur à appliquer au rayon de l'apex de la pointe pour obtenir la position du point de projection *P* par rapport au centre *O* ; m≈0,6), et *R* le rayon de courbure de la pointe. Le grandissement *G* est de l'ordre de 10^6.
La troisième coordonnée *Z* (profondeur) est calculée à partir de l'accroissement *dZ* lié à la détection d'un ion, et donné par la formule :

$$dZ = \frac{V_{at}}{sQ}$$

V_{at} est le volume atomique, *s* la surface de la section d'analyse et *Q* le rendement de détection. On en déduit alors $Z = NdZ$ avec *N* le nombre d'ions précédemment détectés.
Une correction de *dZ* est nécessaire en fonction de la position de l'impact sur le détecteur à cause de la courbure de la pointe [Bas 95].

La sonde atomique tomographique a deux points forts, sa résolution spatiale et sa résolution en masse. Sa résolution en profondeur est inférieure à 0,1 nm ce qui permet de visualiser les plans atomiques dont la normale est parallèle à l'axe de l'analyse. Sa résolution latérale est de 0,5 nm ; il n'est donc pas possible de visualiser des plans atomiques dont la normale est parallèle à ces axes. En effet, lors de l'évaporation d'un ion de la surface de la pointe, les atomes voisins influent sur sa trajectoire, modifiant sa position d'origine de quelques dixièmes de nanomètre.

La procédure standard de reconstruction est bien détaillée dans les thèses [Bas 97], [Gue 05], [Vur 01].

3.4 Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

Les mesures de spectroscopie Mössbauer à 300 K et 100 K ont été réalisées avec l'aide de J. Juraszek et S. Jouen (Groupe de Physique de Matériaux).

3.4.1 Principe

La spectrométrie Mössbauer, ou résonance gamma nucléaire, est une technique découverte en 1958 par Rudolph Mössbauer, basée sur l'absorption résonante de photons γ entre un noyau émetteur (la source) et un noyau absorbeur (l'échantillon) (Figure II - 10), sans recul ni élargissement thermique. Seuls certains noyaux satisfont ces conditions, dont le ^{57}Fe. Elle est donc bien adaptée pour l'étude d'échantillons à base de Fe, comme nos multicouches Mn/Fe. Elle renseigne sur l'environnement local des noyaux sondés. En effet, les niveaux d'énergie des atomes dans la matière sont perturbés par les champs électriques et magnétiques existant dans la matière, qui produisent les interactions hyperfines.

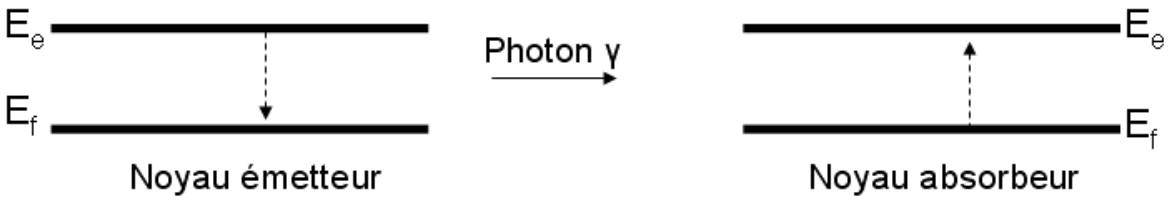


Figure II - 10 : Représentation schématique des processus d'émission et d'absorption nucléaires entre niveaux d'énergie des noyaux émetteur et absorbeur.

Pour un noyau émetteur qui se désexcite d'un état E_e (niveau excité) à l'état E_f (niveau fondamental), la désexcitation s'accompagne de l'émission d'un rayon γ avec une énergie $E_0=E_e-E_f$ qui peut être absorbée par un noyau récepteur. Dans le cas de noyaux émetteur et récepteur libres, l'énergie de recul modifie l'énergie du photon émis et rend son absorption impossible. Même si l'agitation thermique des atomes induit un élargissement des raies d'émission et d'absorption par effet Doppler, il reste insuffisant dans le domaine des hautes énergies pour induire une absorption résonante [Jan 72].

Les travaux de R. Mössbauer ont montré l'existence d'une fraction *f* pour laquelle l'absorption et l'émission induisent un recul de l'ensemble du réseau cristallin, et puisque la masse du réseau est grande, l'énergie de recul est négligeable.
La fraction *f* est appelée le facteur de Lamb-Mössbauer, et s'écrit :

$$f = \exp(-k^2\langle x^2\rangle)$$

avec *k* le module du vecteur d'onde du photon et $<x^2>$ le déplacement quadratique moyen du noyau par rapport à sa position d'équilibre.

3.4.2 Interactions hyperfines

La spectroscopie Mössbauer mesure les transitions nucléaires entre état excité et état fondamental d'un atome absorbeur. Les atomes dans un réseau sont soumis à un champ électromagnétique qui perturbe les niveaux d'énergie nucléaires.

Interaction monopolaire électrique : déplacement isomérique
Le déplacement isomérique (δ) résulte de l'interaction entre la densité des charges électriques (électrons) et la distribution de charge nucléaire (noyau). Sur le spectre expérimental, δ correspond à l'écart du centre du spectre par rapport à l'origine des énergies. Sa valeur permet d'avoir des informations sur la nature des liaisons chimiques, la valence et la coordinence.

L'interaction quadripolaire électrique
Cette interaction résulte de la dissymétrie des charges électriques qui entourent le noyau. Elle reflète la symétrie de l'environnement et la structure locale qui entoure l'atome absorbeur. Sur le spectre, elle se traduit par un éclatement de la raie d'absorption en deux raies, l'écart entre ces deux raies étant la « séparation quadripolaire » notée *SQ*.

L'interaction dipolaire magnétique
Cette interaction résulte du couplage entre le moment magnétique du noyau et l'induction magnétique créée par les électrons tournant autour du noyau. Elle est caractérisée par le champ magnétique hyperfin.

Intensité relative des raies

Les intensités relatives des transitions nucléaires sont données par les coefficients de Clebsch-Gordan [Jan 72]. Pour un spectre magnétique sous forme de sextuplet (6 raies), les intensités des raies sont dans le rapport *3:X:1:1:X:3*, avec *X* l'intensité des raies intermédiaires. L'angle ψ entre l'induction magnétique et la direction d'incidence du rayonnement γ est donné par :

$$\cos^2\psi = \frac{4-X}{4+X}.$$

Puisque dans nos mesures les échantillons sont placés perpendiculairement au rayonnement incident, ψ est l'angle entre la direction des moments magnétiques et la normale au plan des échantillons. La valeur obtenue n'est qu'une moyenne des orientations des moments magnétiques.

3.4.3 Dispositif expérimental

La spectrométrie Mössbauer existe avec deux géométries différentes : en transmission, où tout le volume de l'échantillon est analysé, et par électrons de conversion (CEMS), qui est la technique que nous avons utilisée. Elle repose sur la détection d'électrons de conversion émis par les noyaux excités. A cause du faible libre parcours moyen des électrons dans la matière, cette géométrie ne permet de sonder que la surface des échantillons, mais elle est la mieux adaptée pour l'analyse des échantillons en couches minces généralement déposés sur des substrats absorbants.

La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe utilise une source radioactive de ^{57}Co. La désintégration des atomes de ^{57}Co induit des atomes excités de ^{57}Fe qui émettent des rayons γ en se désexcitant. Pour balayer l'ensemble des niveaux d'énergie impliqués dans les transitions nucléaires, on varie l'énergie des photons par effet Doppler. Un déplacement longitudinal avec accélération constante est appliqué à la source.

3.4.4 Ajustement des spectres

L'ajustement des spectres obtenus est réalisé par des spectres théoriques à profils lorentziens, à l'aide du logiciel MOSFIT [Teillet]. La qualité des ajustements est testée par la minimisation du paramètre statistique χ^2.

Dans le cas d'un composé de Fe à concentration modulée, les sites de Fe sont distribués dans un composé magnétique, et il est alors nécessaire d'ajuster avec une distribution de paramètres hyperfins qui produit en général un sextuplet à raies larges.

4. Réflectométrie de neutrons polarisés

La réflectométrie des neutrons polarisés et la réflectométrie des rayons X ont le même principe de fonctionnement. La seule différence provient du moment de spin des neutrons. Une fois polarisés, leurs interactions avec la matière permettent d'avoir des informations sur la configuration magnétique, en plus des informations sur la structure. Pour notre système, les neutrons permettent d'obtenir la composante planaire de l'aimantation pour chaque couche.

4.1 Interaction magnétique neutrons/matière

En géométrie de réflexion, un faisceau incident avec un angle d'incidence θ_i est réfléchi sous un angle θ_r (Figure II - 11). Dans ce cas, le vecteur de diffusion $\vec{Q}$ est défini par :

$$\vec{Q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i = \frac{4\pi}{\lambda_n} \sin\theta_i . \vec{z} ,$$

avec λ_n la longueur d'onde des neutrons, $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_r$ les vecteurs d'onde incident et réfléchi, et θ_i l'angle d'incidence entre le faisceau des neutrons et la surface de la couche. Dans ce cas, l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion, et le vecteur de diffusion est perpendiculaire à la surface.

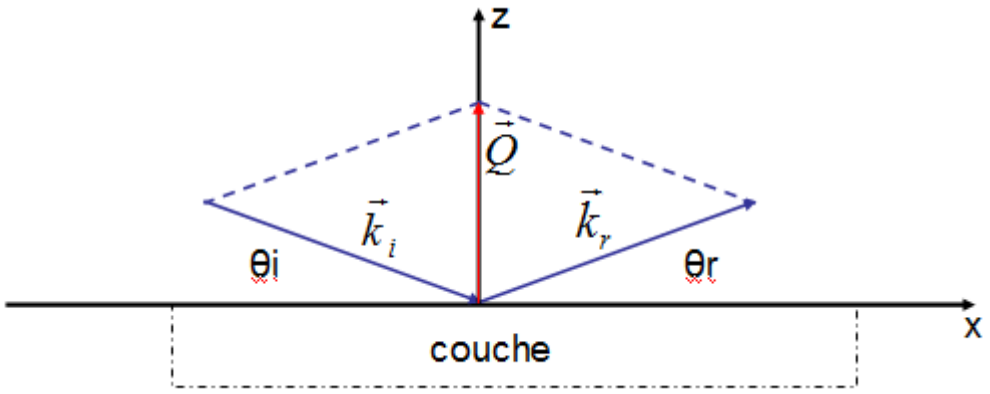


Figure II - 11 : Schéma représentatif de la géométrie de réflexion. $\vec{k_i}$ ***et*** $\vec{k_r}$ ***sont respectivement les vecteurs d'onde incident et réfléchi. Le vecteur de diffusion est perpendiculaire à la surface de la couche.***

En réflectométrie, l'angle d'incidence est en général très petit, ce qui induit un vecteur de diffusion de quelques nm^{-1}. Cette longueur est très grande pour résoudre la structure atomique de l'échantillon, donc celui-ci peut être considéré dans ce cas comme continu.

Le potentiel d'interaction des neutrons, en ne prenant pas en compte les interactions magnétiques, est donné par :

$$V_n = \frac{h^2}{2\pi m_n} b_n \rho ,$$

avec ρ la densité atomique de la couche, b_n la longueur de diffusion nucléaire et m_n la masse des neutrons.

Expérimentalement, pour des échantillons non magnétiques, les courbes sont très proches des courbes de réflectométrie de rayons X.

Dans le cas d'un échantillon magnétique, le moment magnétique des neutrons a une interaction de type Zeeman avec l'induction magnétique de l'échantillon. Le potentiel s'écrit :

$$V_M = -\vec{\mu}_n . \vec{B} ,$$

avec $\vec{\mu}_n$ le moment magnétique du neutron et $\vec{B}$ l'induction magnétique de la couche.

L'induction magnétique d'un matériau continu s'écrit :

$$\vec{B} = \mu_0 \left(\vec{H}_{ext} + \vec{H}_d + \vec{M} \right),$$

où $\vec{H}_{ext}$ est le champ magnétique externe appliqué, $\vec{M}$ l'aimantation et $\vec{H}_d$ le champ démagnétisant. Dans le cas d'une couche mince :

$$\vec{H}_d + \vec{M} = -[N]\vec{M} + \vec{M} = -\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ 0 \end{pmatrix} = \vec{M}_{//},$$

avec $\vec{M}_{//}$ la projection de l'aimantation dans le plan de la couche mince. La technique n'est donc sensible qu'à la composante planaire de l'aimantation.

Dans ce cas, le potentiel total d'interaction des neutrons avec la couche est :

$$V_{total} = V_n + V_M = \frac{h^2}{2\pi m_n} b_n \rho - \mu_0 \overrightarrow{\mu_n} \overrightarrow{M}_{//} - \mu_0 \overrightarrow{\mu_n} \overrightarrow{H}_{ext}.$$

Pour comparer les interactions nucléaire et magnétique, on peut écrire l'expression précédente ainsi :

$$V_{total} = \frac{h^2}{2\pi m_n} \rho \left(b_n \pm b_M \right) \text{ , avec } b_M = \frac{2\pi m_n}{h^2} \frac{\mu_n \mu_0 M_{//}}{\rho}$$

ρ étant la densité atomique, b_n et b_M les longueurs de diffusion nucléaire et magnétique respectivement.

4.2 Protocole expérimental

Nos mesures de réflectométrie de neutrons polarisés (RNP) ont été réalisées au laboratoire Léon Brillouin sur la ligne PRISM, en collaboration avec Frédéric Ott.

La source de neutrons est le réacteur Orphée. Un monochromateur à base de multicouches permet d'obtenir un faisceau de neutrons de longueur d'onde λ=0,43 nm. La polarisation du faisceau est effectuée par un polariseur à base de super-miroirs de multicouches FeCo/Si. Les multicouches permettent d'avoir un plateau de réflectivité totale pour un état de spin et sont transparentes pour l'autre état de spin, ce qui permet d'obtenir soit des spins dits « up », parallèles au champ externe appliqué, soit des spins dits « down », antiparallèles au champ. Après réflexion sur l'échantillon, un deuxième polariseur permet au détecteur de collecter les neutrons en fonction de leur polarisation. Ceci permet d'avoir quatre types de courbes de réflectométrie de neutrons, appelées $R^{++}, R^{--}, R^{+-}, R^{-+}$.

Par exemple, R^{++} correspond aux neutrons incidents "up" ayant gardé la polarisation "up" après la réflexion, et R^{+-} correspond aux neutrons incidents "up" et mesurés "down".

Dans nos mesures, nous nous sommes intéressés à la mesure des composantes R^{++} et R^{--}, qui sont suffisantes pour décrire l'aimantation par couche. En effet, dans notre système, nous n'attendons pas de moments hors du plan des couches donc les composantes de spin-flip (R^{+-} et R^{-+}) n'ont pas été mesurées.

Les interactions à la fois nucléaire et magnétique des neutrons avec la couche permettent d'obtenir des informations sur la structure (épaisseur totale de la multicouche, épaisseur d'une couche, rugosité, …) mais aussi sur le profil magnétique.

Une fois les courbes expérimentales obtenues, elles sont ajustées avec le logiciel SimulReflec [Ott 06].

5. Magnétométrie à SQUID

Le SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) est un appareil qui permet de mesurer le moment magnétique d'un échantillon en réponse à un champ externe appliqué. Il repose sur l'utilisation de jonctions Josephson. En 1962, Josephson a montré que nous avons un couplage entre deux supraconducteurs séparés par une couche fine d'isolant. Les électrons

passent entre les deux supraconducteurs à travers la couche séparatrice par effet tunnel, et dans ce cas les fonctions d'onde des électrons des supraconducteurs sont reliées. Il en résulte un courant $I = I_c \sin\theta$, avec θ le déphasage entre les fonctions d'onde des électrons et I_c une valeur critique à partir de laquelle la jonction devient résistive.

Le courant *I* est sensible à la présence de champ magnétique, ainsi quand *I* dépasse la valeur critique I_c la jonction devient résistive et la tension mesurée entre ses bornes est reliée au flux magnétique.

Pour nos mesures, nous avons utilisé un SQUID Quantum Design qui a une sensibilité de l'ordre de 10^{-8}emu. Une bobine supraconductrice permet d'appliquer une induction magnétique variant de –5 à +5 T. Le dispositif est plongé dans un cryostat refroidi à l'hélium liquide, avec un système de régulation thermique permettant de varier la température de mesure de 5 à 500 K.

Chapitre III : Caractérisations structurales

1. Introduction

Dans ce chapitre seront présentés en premier lieu les résultats préliminaires, ensuite les résultats des caractérisations structurales des échantillons préparés, ce qui permettra d'expliquer l'évolution des propriétés structurales en fonction de la température de dépôt.

Dans l'étude préliminaire, trois séries d'échantillons ont été élaborées en faisant varier à chaque fois un paramètre de dépôt afin d'optimiser au mieux le système d'étude : une première série en variant l'épaisseur de la couche FM (t_{FM}), la deuxième en variant l'épaisseur de la couche AF (t_{AF}) et la troisième en variant la température de dépôt T_D.

Ensuite trois séries d'échantillons ont été préparées, chacune étant mieux adaptée à une technique de caractérisation :

- des tricouches Fe/Mn/Fe déposées sur substrat plan de silicium
- des multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ déposées sur substrat plan de silicium
- des multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ déposées sur des plots lithographiés de silicium

Les tricouches $Fe_{5nm}/Mn_{20nm}/Fe_{5nm}$ déposées sur substrats plans de silicium monocristallin Si(100) à 373 K, 473 K et 573 K ont été analysées en réflectométrie de rayons X et en MET conventionnel.

Les multicouches constituées de 10 bicouches $[Fe_{5nm}/Mn_{20nm}]$ déposées sur substrats plans de silicium monocristallin Si(100) ont été étudiées en MET et en spectrométrie Mössbauer. Quant aux multicouches déposées sur des plots de silicium cylindriques de 4 µm de diamètre et 300 µm de hauteur, elles ont été analysées en sonde atomique tomographique (SAT). Pour les analyses en SAT, les échantillons sont taillés sous forme de pointe d'un rayon de courbure très petit (de l'ordre de 80 nm).

Pour être certain d'avoir les mêmes conditions de dépôt sur plots et sur substrats plans, le dépôt est effectué en même temps sur les deux substrats. Ceci permet de comparer les résultats obtenus avec les différentes méthodes de caractérisation.

2. Choix du système d'étude

L'objectif de cette partie est de présenter les arguments qui nous ont fait converger vers le choix des systèmes étudiés, sachant que le but de notre étude est de mettre en évidence les mécanismes contrôlant le couplage d'échange anisotrope. Sur la base d'études antérieures qui indiquent que plusieurs paramètres (épaisseur de la couche ferromagnétique, épaisseur de la couche antiferromagnétique, température de dépôt) influencent significativement l'intensité du couplage (voir revue de Noguès [Nog 99]), nous avons commencé par une étude préliminaire qui nous a permis d'optimiser les épaisseurs des couches afin d'avoir un maximum d'intensité de couplage d'échange anisotrope.
Les études précédentes portant sur des systèmes avec couplage d'échange anisotrope indiquent une différence de comportement entre les bicouches FM/AF et AF/FM. Ceci suggère des interfaces différentes suivant l'ordre du dépôt. Afin d'étudier cela, il est judicieux de choisir un système en tricouche FM/AF/FM.

Nous avons choisi d'étudier un système avec des couches composées des éléments purs pour faciliter les analyses en sonde atomique et leurs interprétations. Notre système d'étude est composé de couches pures de Fe (FM) et de Mn (AF). Le Mn étant antiferromagnétique avec une température de Néel de ~ 95 K, les mesures du champ d'échange seront effectuées à basse température (5 K).

Nous avons commencé par élaborer une première série d'échantillons en variant l'épaisseur de la couche FM. Ensuite, une fois l'épaisseur de la couche FM définie, on fait varier l'épaisseur de la couche AF dans la deuxième série. Enfin dans la dernière série, on varie la température du substrat.

2.1 Première série : $Fe_{xnm}/Mn_{10nm}/Fe_{xnm}$ (x=5, 10, 15, 20 nm)

Dans cette série d'échantillons, nous avons fait varier uniquement l'épaisseur de la couche de Fe (FM) en fixant les autres paramètres (épaisseur de la couche de Mn, et température du substrat lors du dépôt). L'objectif est d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de Fe sur l'intensité du champ de couplage anisotrope dans ce système Fe/Mn/Fe. Des mesures magnétiques macroscopiques effectuées au SQUID ont permis d'obtenir les cycles

d'hystérésis à 5 K mesurés après un refroidissement sous champ externe de $+2{,}8\times10^5$ A/m (~0,35 T), dont on déduit l'évolution du champ de couplage (H_{EB}) en fonction de l'épaisseur de la couche de Fe (Figure III - 1).

Nous observons sur la Figure 1 une tendance nette à la diminution de l'intensité du couplage (H_{EB}) quand l'épaisseur de la couche ferromagnétique augmente. On retrouve donc qualitativement l'évolution proposée par le modèle de Meiklejohn [Mei 56]. Cette évolution traduit le fait que le couplage d'échange FM/AF est un phénomène d'origine interfaciale, qui devient donc négligeable lorsque l'épaisseur de la couche FM est grande.

Compte tenu de l'influence de l'épaisseur de la couche de Fe sur le champ de couplage, nous avons choisi de sélectionner l'épaisseur de 5 nm pour la couche de Fe.

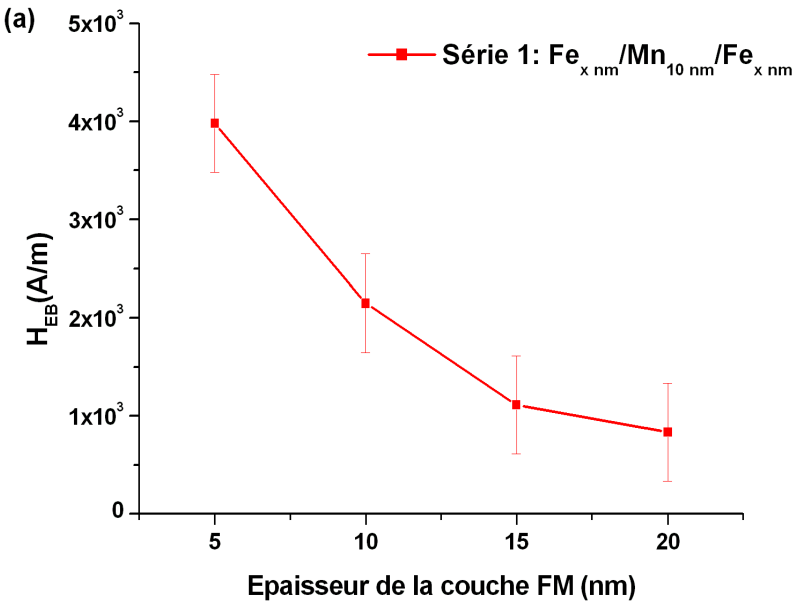


Figure III - 1 : Evolution du champ de couplage H_{EB} en fonction de l'épaisseur de la couche FM.

2.2 Deuxième série : $Fe_{5nm}/Mn_{xnm}/Fe_{5nm}$ (x=5, 10, 15, 20 nm)

Lors de cette 2ème étape, nous avons choisi de fixer l'épaisseur de la couche Fe à 5nm, qui est l'épaisseur optimale pour le couplage d'échange d'après les résultats précédents. Nous avons

alors fait varier l'épaisseur de la couche de Mn (AF). Les cycles d'hystérésis mesurés nous ont permis d'avoir l'évolution du champ H_{EB} (Figure III - 2).

On observe une augmentation rapide de l'intensité du couplage à partir d'une épaisseur-seuil de 5 nm de la couche AF, puis une saturation autour de $1{,}11\times10^4$ A/m à partir de 15 nm. Cette inefficacité du « piégeage » de la couche FM par la couche AF pour les faibles épaisseurs rend compte du déficit d'anisotropie de la couche AF pour les épaisseurs inférieures à la dizaine de nanomètres [Nog 99]. L'épaisseur optimale de Mn est fixée à 20 nm.

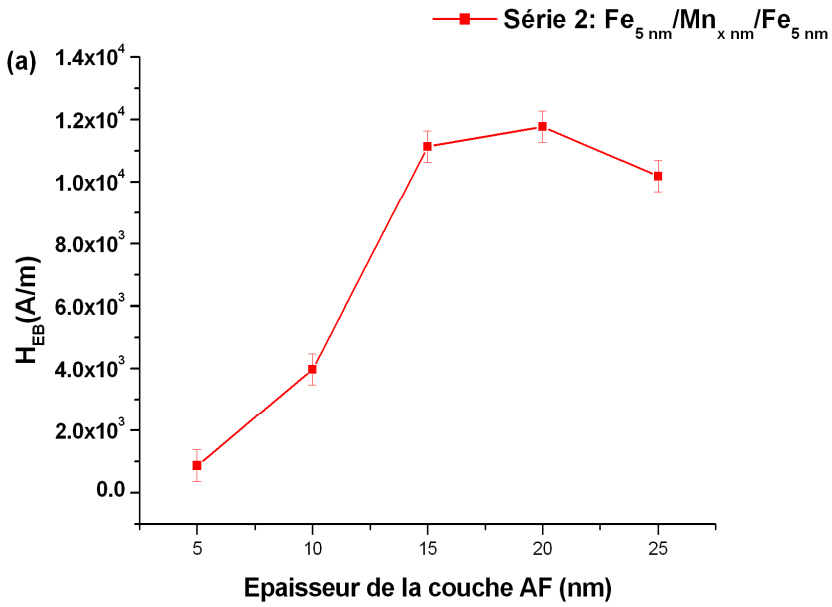


Figure III - 2 : Evolution du champ de couplage H_{EB}, en fonction de l'épaisseur de la couche AF.

2.3 Troisième série : $Fe_{5nm}/Mn_{20nm}/Fe_{5nm}$ (T_d=373, 473, 573K)

Après avoir fixé les épaisseurs des couches FM (5 nm) et AF (20 nm), nous avons préparé une série d'échantillons en faisant varier la température de dépôt (T_d) , ce qui a pour effet de modifier l'état de l'interface via l'interdiffusion entre les deux couches et la rugosité liée à la modification de la taille de grains. Les mesures magnétiques montrent des cycles d'hystérésis différents, ce qui doit résulter d'une modification significative de la qualité des interfaces. On peut penser que plus la température de dépôt augmente, plus la rugosité et le mélange chimique à l'interface augmentent, ce qui crée une concentration croissante de défauts dans la région interfaciale. Ces défauts, qui constituent des centres de piégeage lors du retournement

des moments magnétiques de Fe, sont donc à l'origine de la diminution du champ de couplage et du renforcement de la coercitivité du système avec la température de dépôt (Figure III - 3).

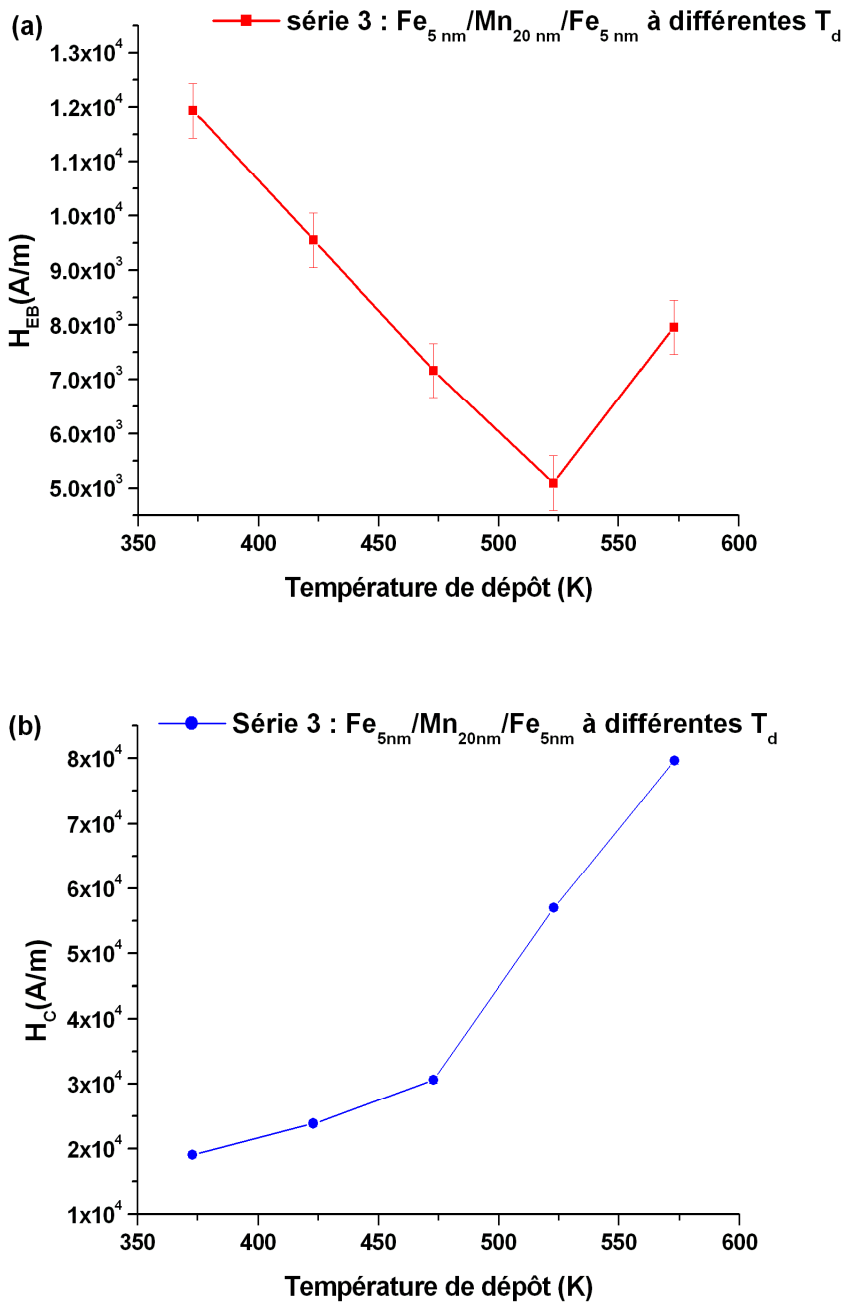


Figure III - 3 : (a) Evolution du champ de couplage H_{EB} et (b) du champ coercitif dans les tricouches $Fe_5/Mn_{20}/Fe_5$ en fonction de la température de dépôt.

Dans la suite, on va présenter en détail l'étude des propriétés structurales et magnétiques des échantillons élaborés à 373, 473 et 573 K, pour essayer d'identifier l'origine de l'évolution du champ de couplage et du champ coercitif.

Pour les mesures en sonde atomique tomographique (SAT), les échantillons sont sous forme de pointes nanométriques (voir chapitre II paragraphe 2.3.3). La préparation de ces pointes se fait par usinage ionique (FIB) à partir d'échantillons suffisamment épais afin d'éviter les endommagements par implantation ionique. Pour les mesures de spectrométrie Mössbauer (CEMS) également, les tricouches ne contiennent pas suffisamment de matière pour avoir un signal exploitable. Ceci nous a amenés à préparer des multicouches $[Fe_{5nm}/Mn_{20nm}]_{10}$ qui sont mieux adaptées à ces techniques de caractérisation. Les multicouches sont élaborées dans les mêmes conditions que les tricouches.

2.4 Température de blocage

Des mesures de cycles d'hystérésis en fonction de la température de mesure ont été effectuées pour la tricouche élaborée à 473 K pour essayer de déterminer sa température de blocage, qui la température à laquelle AF est ordonné magnétiquement et suffisamment anisotrope pour résister au retournement des moments magnétiques de la couche FM.

La Figure III - 4 montre l'évolution du champ de couplage de couplage en fonction de la température de mesure.

Le champ de couplage diminue au passage de 5K à 10 K pour s'annuler complètement à 20K, ce qui indique une température de blocage T_B entre 10 K et 20 K. Cette température est loin de la température de Néel du Mn (95 K). En effet, des études sur les systèmes avec couplage d'échange [Nog 99] montrent qu'on peut avoir une température de blocage inférieure à la température de Néel de AF. Cette diminution de T_B dépend de la taille des grains et de l'épaisseur de AF. Des études sur des systèmes avec des grands grains et des monocristaux de AF indiquent plutôt des $T_B \approx T_N$ [Tak 97, Ser 87, Van 96]. Une autre explication avancée par Noguès [Nog9 9] est la diminution de l'anisotropie de l'AF avec la diminution de sa taille, ce qui induit une diminution de T_B.

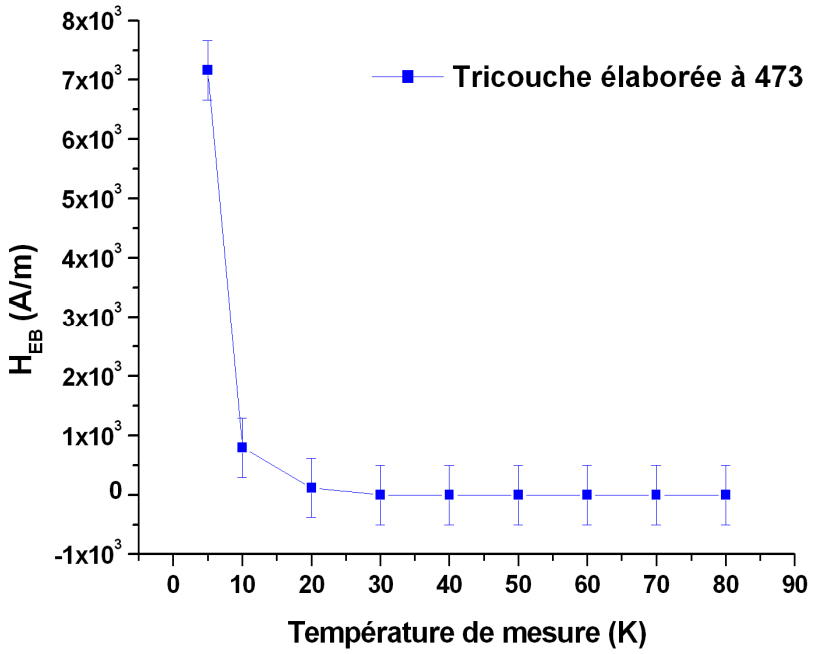


Figure III - 4 : Evolution du champ de couplage H_{EB} en fonction de la température de mesure pour l'échantillon élaboré à 473 K

3. *Multicouches $[Fe/Mn]_{10}$*

3.1 Réflectométrie de rayons X

Dans cette étude, les multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ ont d'abord été mesurées en réflectométrie de rayons X aux petits angles. Cette technique permet de mesurer les épaisseurs des couches déposées. La Figure III - 5 présente les spectres obtenus pour différentes températures d'élaboration.

On note dans un premier temps la faible intensité des pics de structure (pics de Bragg), qui diminue avec la température de dépôt jusqu'à extinction pour le dépôt à 573 K où le spectre devient complètement lisse.

Deuxièmement, on note l'absence des « franges de Kiessig » entre les pics de Bragg, ce qui ne permet pas d'estimer l'épaisseur totale des multicouches.

Ceci s'explique sans doute par le fait que l'augmentation de la température d'élaboration peut induire une augmentation du mélange chimique entre le Fe et le Mn jusqu'à perdre la structure en couches dans le cas extrême, mais dans ce cas on est supposé avoir des

oscillations à courte période correspondant à la totalité de la couche Fe-Mn obtenue, ce qui n'est pas le cas de nos mesures. Les mesures obtenues indiquent qualitativement une structure en couches pour les températures de dépôt de 373 K et 473 K mais pas dans le cas du dépôt à 573 K.

Nous avons essayé de simuler ces spectres avec des modèles théoriques de multicouches en utilisant le logiciel SimulReflec [Ott 06] pour retrouver les épaisseurs individuelles des couches, mais nous n'avons pas pu trouver de jeux de données permettant d'ajuster correctement les spectres.

La rugosité aux interfaces peut induire une dispersion des rayons X et conduire à l'extinction des pics avec l'augmentation de la température d'élaboration, ce qui peut expliquer l'impossibilité de trouver un modèle théorique qui reproduise nos mesures expérimentales.

Dans tous les cas, les mesures ne sont pas exploitables quantitativement et ne permettent pas une estimation de l'épaisseur des couches déposées. Il va donc nous falloir d'autres techniques pour estimer les épaisseurs des couches et expliquer les spectres obtenus.

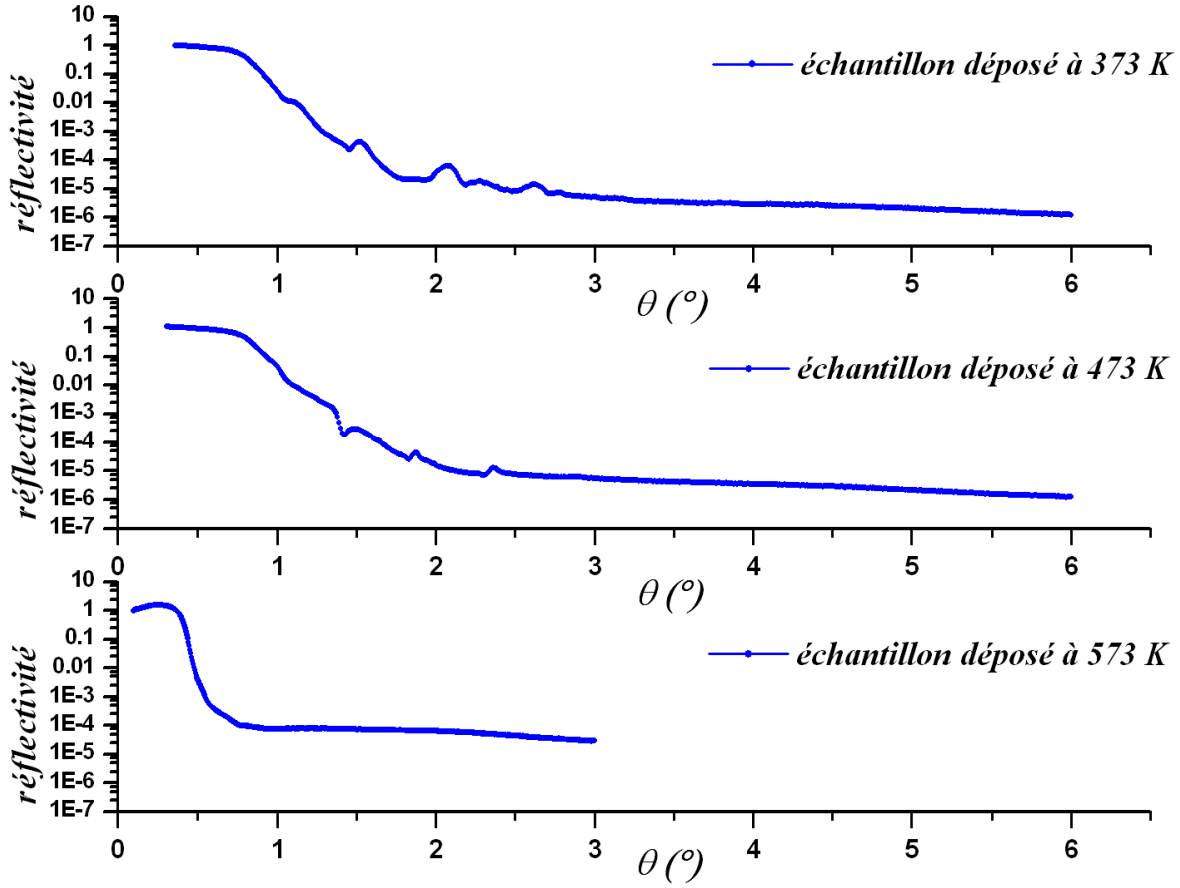


Figure III - 5 : Courbes de réflectométrie des rayons X aux petits angles des multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ déposées à 373 K, 473 K et 573 K.

3.2 Microscopie en transmission à haute résolution

Cette étude au MET a été réalisée au GPM avec l'aide de C. Genevois.

Les échantillons analysés en Microscopie Electronique en Transmission à Haute Resolution (METHR) sont préparés par FIB (Focus Ion Beam) par une méthode d'extraction appelée « lift-out » (voir chapitre II) à partir des dépôts effectués sur substrats plans de silicium. Ce sont donc les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les autres méthodes d'analyse.
Nous avons étudié l'évolution des propriétés structurales en fonction de la température de dépôt. Cette partie sera donc présentée en trois sous-parties correspondant aux différentes températures de dépôt, à savoir 373 K, 473 K et 573 K.

3.2.1 Multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ élaborées à 373 K

Les observations en MET conventionnel en champ clair (Figure III - 6-(a)) de l'échantillon déposé à 373 K montrent un empilement des couches Fe/Mn d'une épaisseur totale de 220 à 230 nm. Les couches ne sont pas planes, mais présentent de la rugosité sous forme d'oscillations de faible période au niveau des interfaces et d'une amplitude de l'ordre de 7 nm.

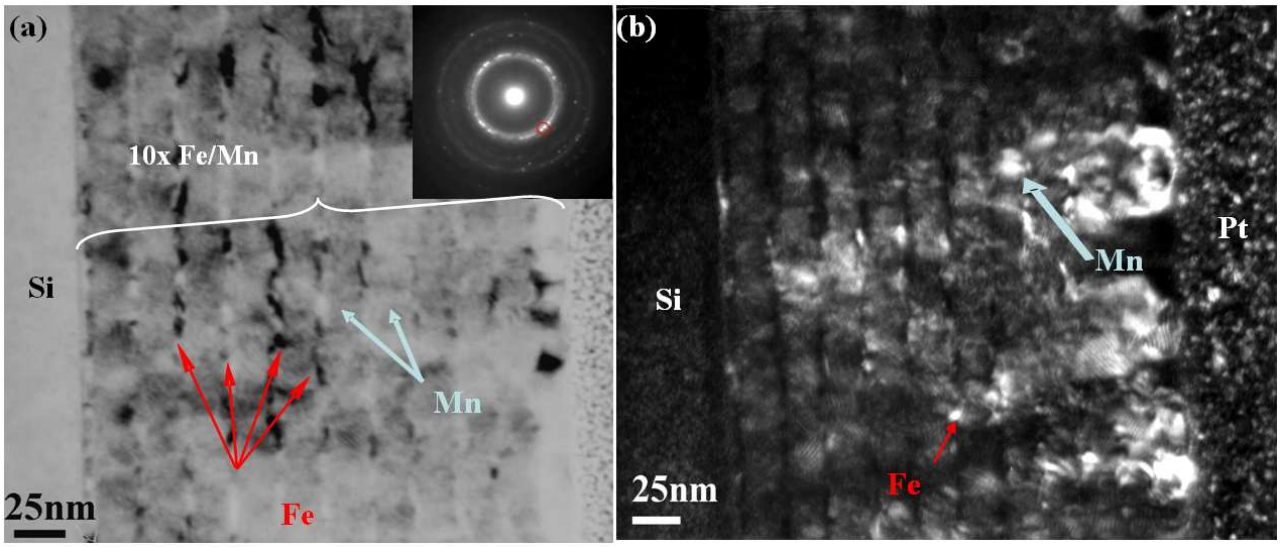


Figure III - 6 : (a) Image de MET en champ clair de l'échantillon déposé à 373 K montrant l'empilement des couches de Fe et de Mn avec cliché de diffraction correspondant. (b) Image en champ sombre obtenue après une sélection partielle des taches de diffraction de type {332} de α-Mn (cercle rouge sur cliché de diffraction en 2(a)) montrant la taille des grains de Fe et de Mn.

Les couches de Fe sont polycristallines et se composent de petits grains, dont la taille, bien visible en champ sombre (Figure III - 6-(b)), est de l'ordre de 5 nm.
La Figure III - 7 en HAADF (High Angle Annular Dark Field), sensible au numéro atomique Z des matériaux, confirme la continuité des couches de Fe et de Mn.

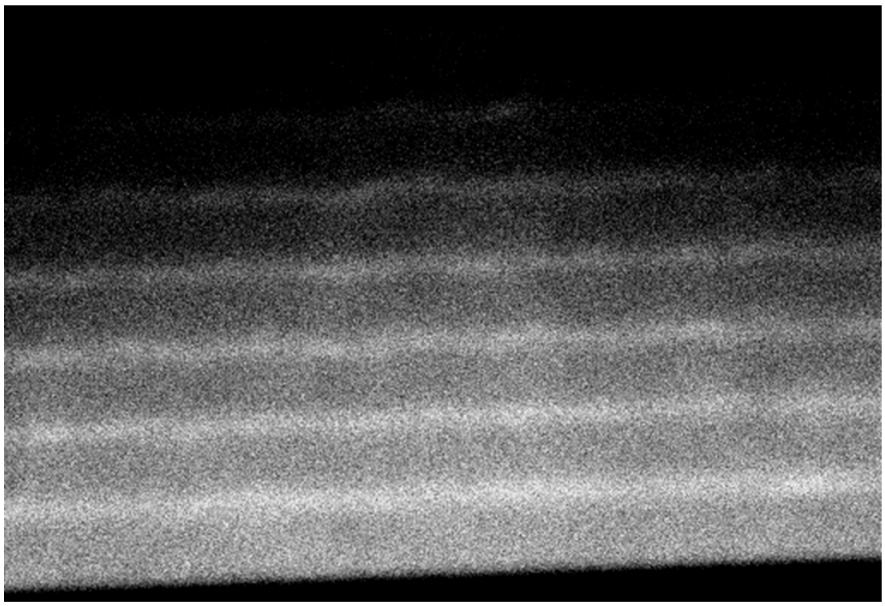


Figure III - 7 : Image HAADF avec contraste en Z Le Fe apparaît en contraste clair et le Mn en contraste sombre.

Pour les couches de manganèse, la Figure III - 6-(b) permet de distinguer des grains isolés (zones sombres et brillantes) qui ont une taille de l'ordre de l'épaisseur de la couche de manganèse (≈ 20 nm) avec une structure cubique centrée correspondant au α-Mn, mais avec différentes orientations cristallographiques (Figure III - 6-(a)).
L'image en haute résolution montre un empilement des plans atomiques dans les grains de Mn (Figure III - 8-(a)) qui semblent se prolonger dans la couche de Fe. Cependant, il n'est pas clair qu'il s'agisse vraiment d'épitaxie, ce pourrait être seulement un effet de la rugosité tridimensionnelle (Figure III - 9) qui, une fois projetée en deux dimensions, fait apparaitre des plans de Mn dans la couche de Fe. Nous montrerons plus tard qu'un volume tridimensionnel (3D) reconstruit à partir d'une analyse en sonde atomique tomographique (Figure III - 10) indique que cette rugosité est tridimensionnelle.

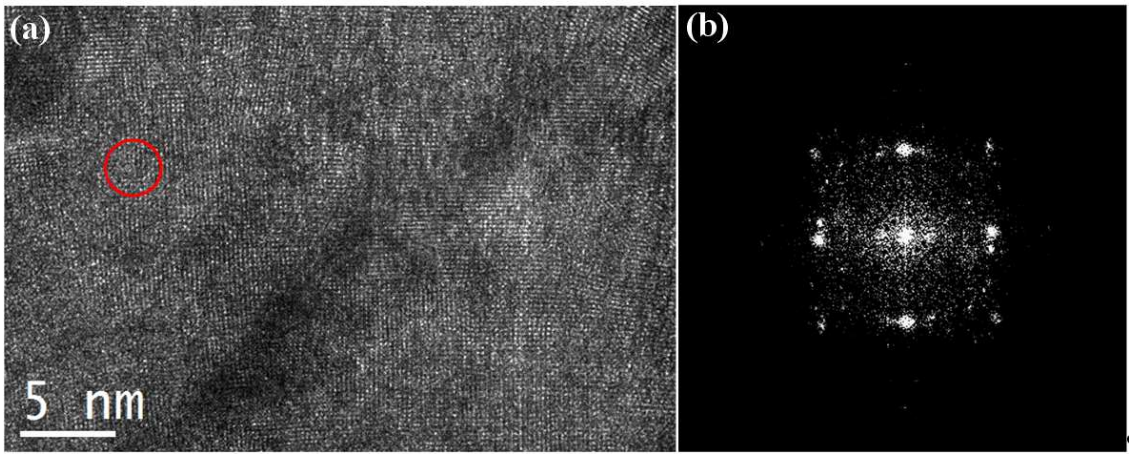


Figure III - 8 : (a) Image en haute résolution d'une couche de Mn. (b) Transformée de Fourier d'une zone de la couche (délimitée par le cercle rouge en (a)) qui montre un axe de zone [1,0,0].

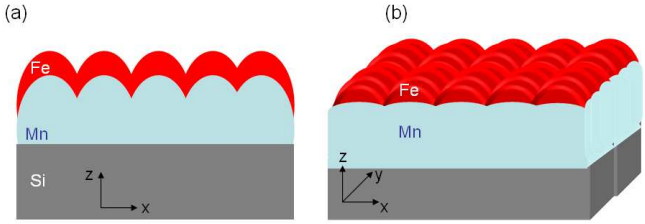


Figure III - 9 : Schéma représentatif de la rugosité tridimensionnelle. (a) Vue en coupe transversale d'une bicouche Fe/Mn avec rugosité et (b) vue en perspective de la rugosité dans le volume de la lame.

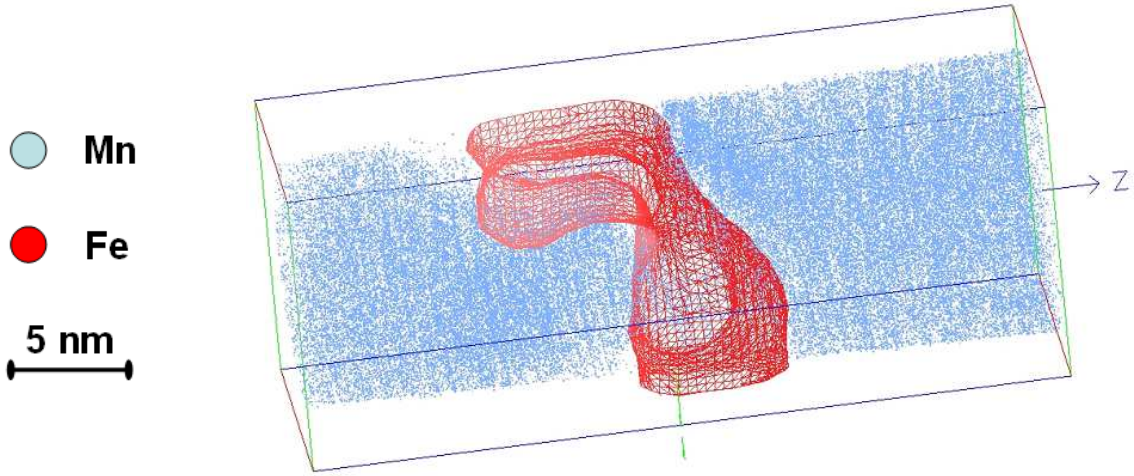


Figure III - 10 : Volume 3D reconstruit à partir d'une analyse en sonde atomique tomographique montrant la forme de la couche de Fe (en rouge) entre deux couches de Mn (en bleu).

La transformée de Fourier d'une image MET dans une couche de Mn (Figure III - 8-(a)) confirme sa cristallinité, comme le montrent les taches obtenues sur la Figure III - 8-(b), par contre il est difficile de trouver un grain de Fe bien orienté en axe de zone pour confirmer la nature cristalline de la couche de Fe.

Une analyse EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) a été faite pour estimer le mélange chimique entre le Fe et le Mn au niveau des interfaces. Elle montre des couches de Mn pures. Il n'y a donc pas de diffusion du Fe au cœur de la couche de Mn, en revanche on trouve du Mn dans le Fe (Figure III - 11). Ceci peut être dû aussi bien à la diffusion qu'à un artefact lié à la nature tridimensionnelle de la rugosité. Nous reviendrons sur ce point par la suite avec les analyses en sonde atomique tomographique.

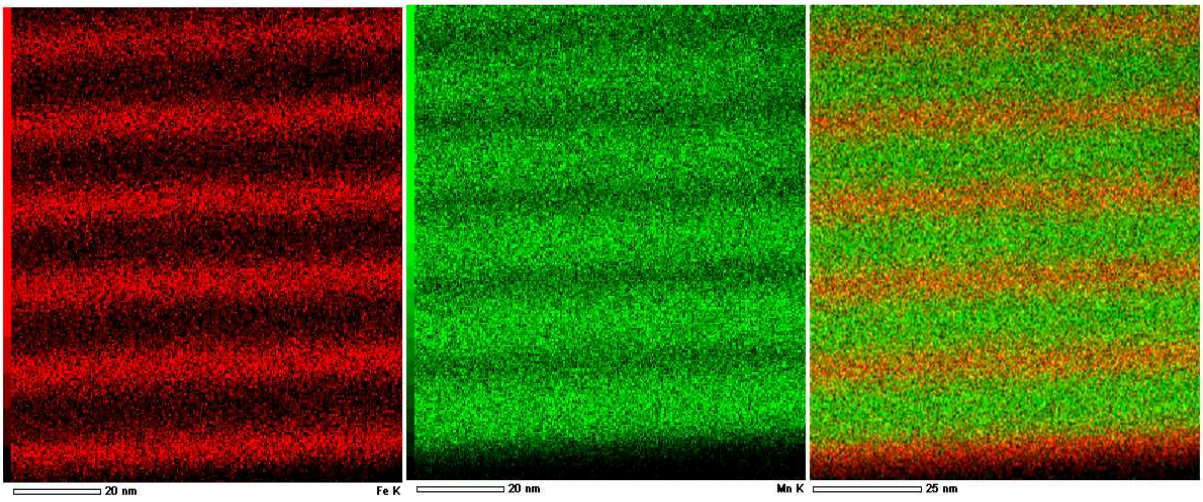


Figure III - 11 : Cartographie EDS du Fe (en rouge) et du Mn (en vert), montrant des couches pures de Mn et des couches de Fe contenant du Mn.

3.2.2 Multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ élaborées à 473 K

L'image en champ clair de l'échantillon déposé à 473 K, (Figure III - 12-(a)), montre, comme pour l'échantillon précédent, une structure en couches d'une épaisseur totale de 240 à 245 nm, ce qui indique un épaississement des couches, de la rugosité à l'interface et des couches de Fe composées de petits grains.

Dans la couche de Mn, les grains forment des «structures colonnaires», comme cela a déjà été observé précédemment dans d'autres systèmes [Czi 99]. On constate en effet la formation de gros domaines qui traversent les couches de Fe et de Mn (Figure III - 12-(b)).

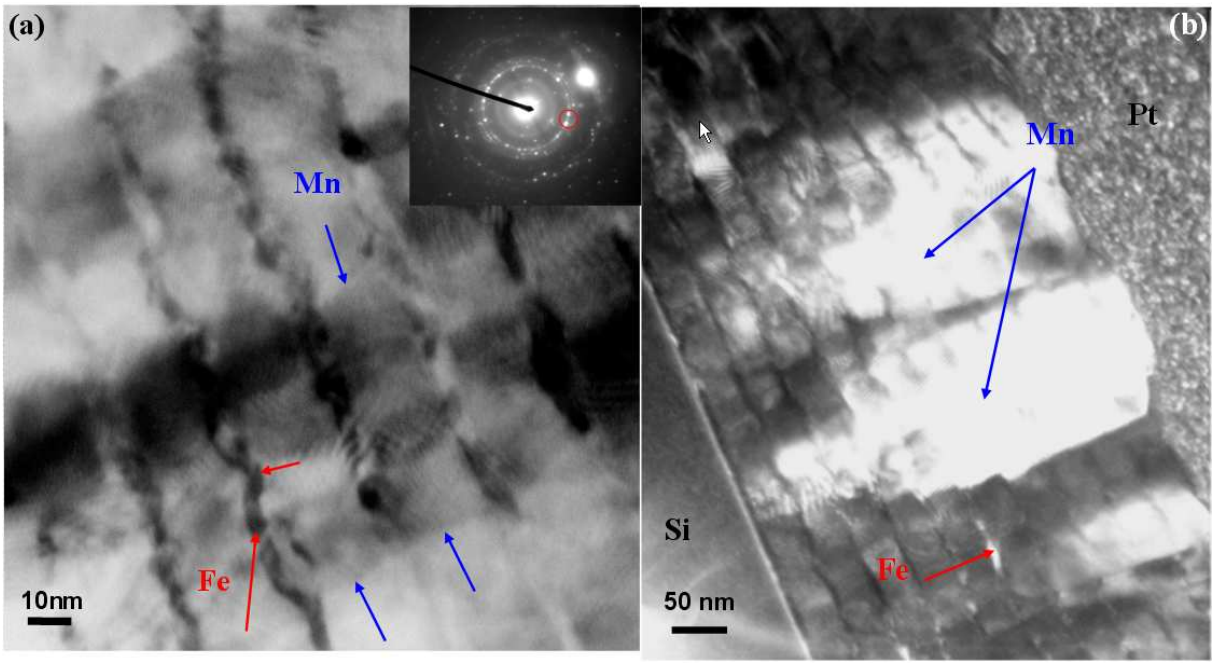


Figure III - 12 : (a) Image en champ clair de l'échantillon déposé à 473 K montrant l'empilement des couches de Fe et de Mn, et cliché de diffraction correspondant. (b) Image en champ sombre obtenue après une sélection partielle des taches de diffraction de type {330} de α-Mn (cercle rouge en (a)), montrant de larges et longs domaines diffractants qui traversent les multicouches.

Les images en haute résolution montrent que les gros domaines sont cristallins et présentent différentes orientations cristallographiques (Figure III - 13-(a)).

Un cliché de diffraction d'une couche de Fe bien orientée en axe de zone a été réalisé avec une sonde de 1 nm. Il montre clairement une structure cubique centrée avec un axe de zone [0,0,-1] (Figure III - 13-(b)).

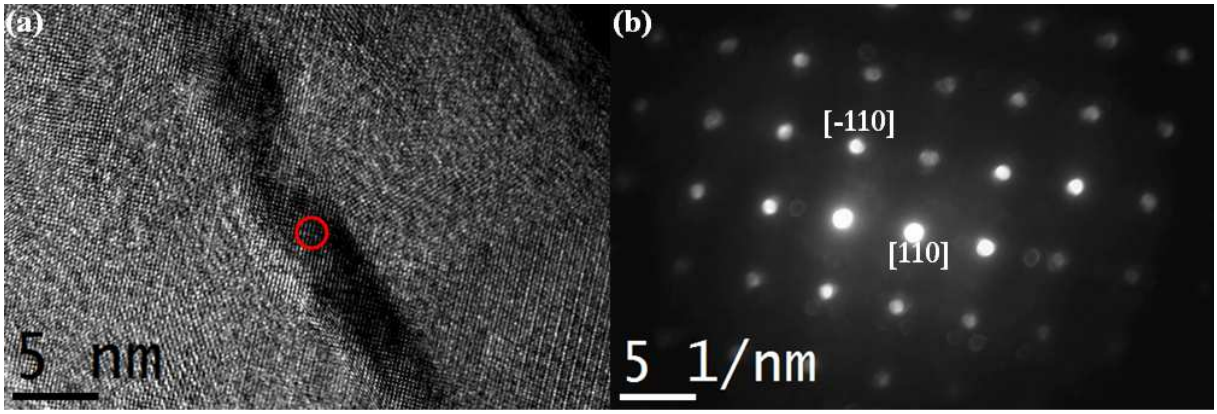


Figure III - 13 : (a) Image en haute résolution d'une zone bien orientée en axe de zone. (b) Cliché de nano-diffraction d'une zone de la couche de Fe (cercle rouge en (a)) correspondant à une structure cubique centrée en axe de zone [0,0,-1], en utilisant un faisceau de 1 nm.

Le α-Fe et le α-Mn ayant tous les deux une structure cubique centrée (cc), il est important de vérifier que le diffractogramme obtenu correspond bien à celui du α-Fe. Pour cela, deux diffractogrammes correspondant au Fe et au Mn ont été simulés avec CaRIne [CaRIne] (Figure III - 14).

On constate que le diffractogramme obtenu en nano-diffraction correspond au α-Fe. Avec le α-Mn, on a l'extinction des taches de diffraction <0,-6,0>, ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Ceci confirme donc que les couches de Fe cristallisent dans la phase α, de structure cubique centrée.

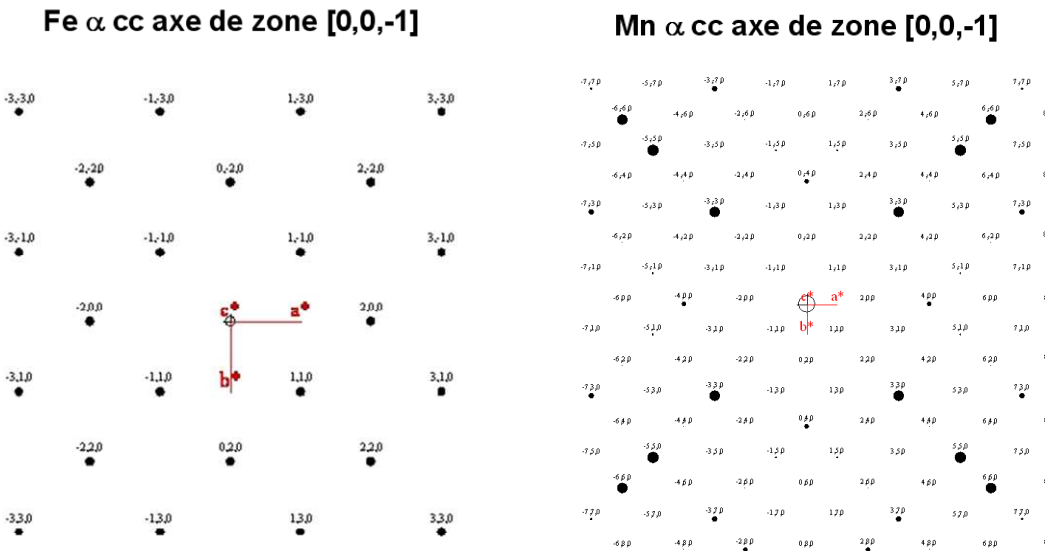


Figure III - 14 : Diffractrogrammes simulés de α-Fe et α-Mn en axe de zone [0,0,-1].

Pour caractériser le mélange chimique des couches, nous avons effectué un dosage par spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), avec une sonde localisée de 0,2 nm, dans les couches de Fe et de Mn. Les spectres obtenus montrent deux pics à 640 eV et 652 eV dans la couche de Mn, ce qui indique une couche pure (Figure III - 15-(a)). Dans la couche de Fe, nous avons quatre pics correspondant à du Fe (708 eV et 721 eV) et du Mn (640 eV, 652 eV) (Figure III - 15-(b)), avec des concentrations de 30 % at. Mn et 70% at. Fe. Ces concentrations dépendent fortement de la rugosité et restent à confirmer par les analyses en SAT.

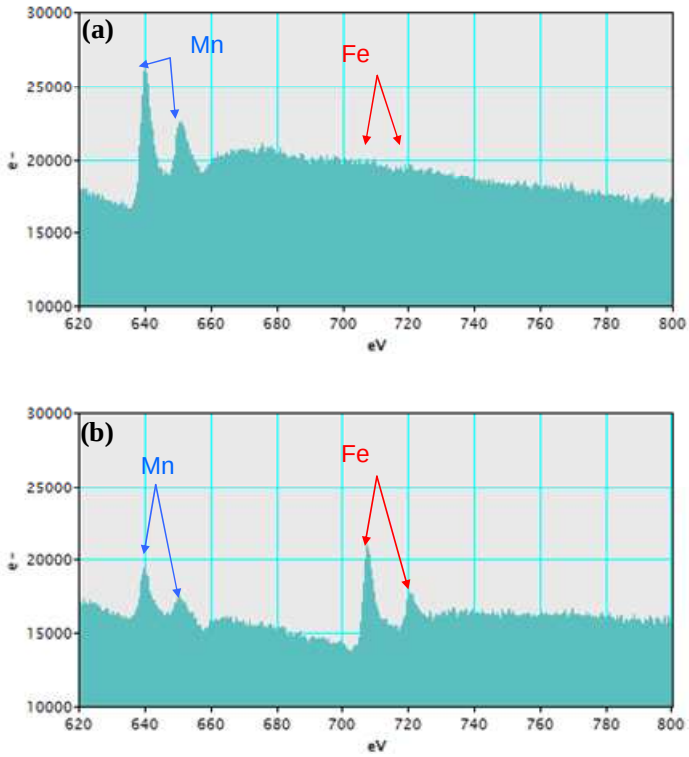


Figure III - 15 : Spectres du dosage EELS dans la couche de (a) Mn et (b) Fe.

3.2.3 Multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ élaborées à 573 K

L'image de l'échantillon élaboré à 573 K montre une différence plus marquée avec les deux échantillons déposés à 373 K et 473 K (Figure III - 16-(a)). On observe une déformation des multicouches donnant une expansion de l'épaisseur totale qui est de l'ordre de 260 nm. L'image en champ sombre (Figure III - 16-(b)) montre la disparition de grains de Mn «isolés» et l'existence d'une «structure colonnaire» [Czi 99], qui traverse quasiment toutes les

couches. Il est à noter que la structure en couche est conservée à l'intérieur de ces colonnes. Les interfaces présentent de larges ondulations dont la période correspond à la taille latérale des colonnes. La période de la rugosité augmente par rapport aux échantillons déposés à 373 K et 473 K.

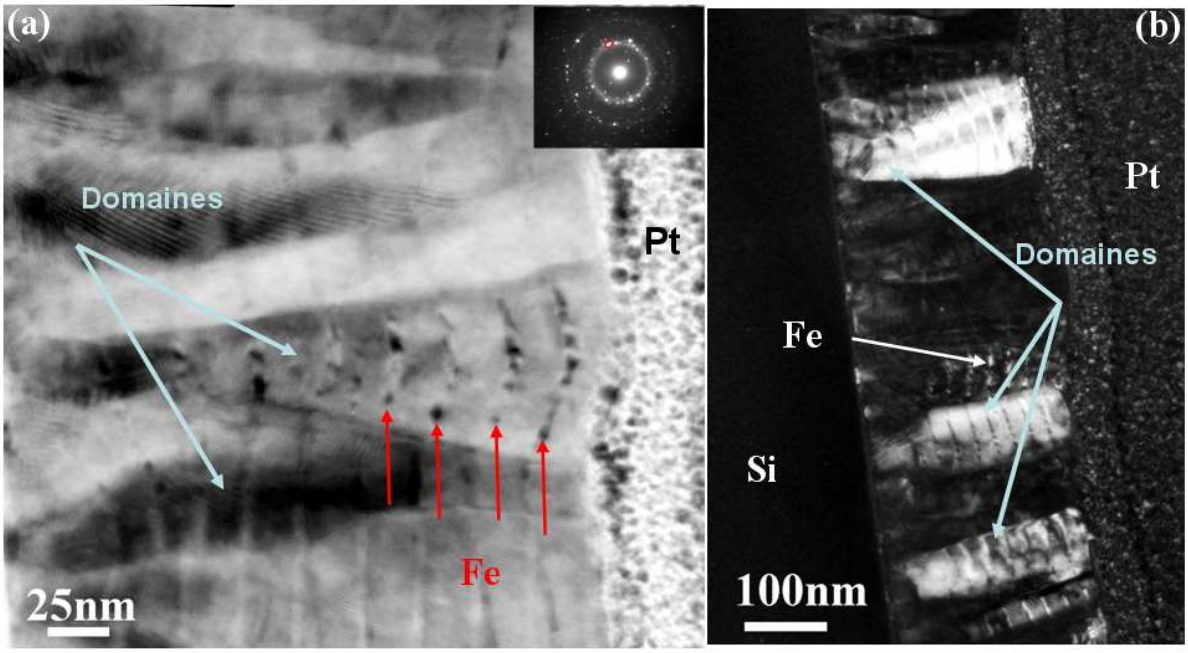


Figure III - 16 : (a) Image en champ clair de l'échantillon déposé à 573 K montrant une déformation des couches de Fe et de Mn, et cliché de diffraction correspondant. (b) Image en champ sombre obtenue après une sélection partielle des taches de diffraction de type {330} de α-Mn (cercle rouge en (a)), montrant de gros domaines qui traversent la totalité des multicouches.

L'image en haute résolution d'une colonne montre qu'elle est formée de plusieurs grains cristallins faiblement désorientés (Figure III - 17-(a)).

Nous n'avons pas réussi à trouver un domaine orienté en axe de zone pour obtenir des clichés de nano-diffraction parfaits, mais les clichés réalisés le long d'une colonne et dans différentes couches de Fe et Mn montrent l'existence de plans atomiques similaires qui semblent avoir quasiment la même orientation (Figure III - 17-(b)).

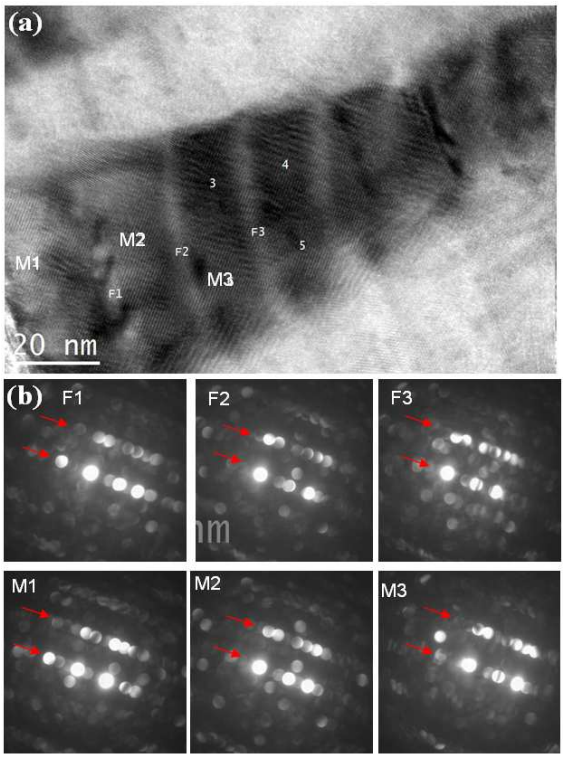


Figure III - 17 : (a) Image en haute résolution d'une colonne traversant plusieurs couches et (b) clichés de nano-diffraction dans des couches de Fe (F1, F2 et F3) et dans des couches de Mn (M1, M2 et M3) montrant une désorientation de 1 à 2°.

L'image HAADF (contraste en Z) montre une déformation de la structure en couche (Figure III - 18), due à la formation des colonnes, et la discontinuité des couches inférieures de Fe. Une croissance tridimensionnelle explique la déformation des couches au début du dépôt.

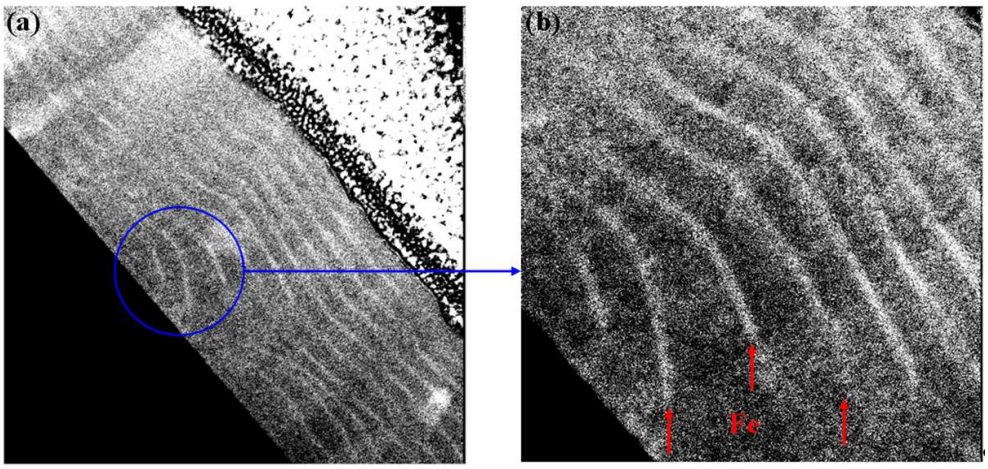


Figure III - 18 : Images HAADF avec contraste en Z montrant la déformation et la discontinuité des couches de Fe.

3.2.4 Discussion

L'analyse des trois échantillons en METHR nous a permis de vérifier la cristallinité des couches de Fe et de Mn. Quelle que soit T_d, la couche de Fe se compose de grains cristallins de structure α-Fe dont la taille est de l'ordre de l'épaisseur de la couche (≈ 3 à 5 nm), orientés aléatoirement. La couche de Mn est composée de grains cristallins de structure α-Mn, dont la taille augmente avec T_d jusqu'à avoir des grains qui font quasiment la taille de la couche de Mn (~ 20 nm) pour l'échantillon déposé à 573 K.

La rugosité aux interfaces est présente dans les trois échantillons. Sa période augmente avec T_d jusqu'à avoir des larges ondulations pour l'échantillon déposé à 573 K.
Les analyses spectroscopiques indiquent des couches de Mn quasi pures, ce qui peut s'expliquer par une faible diffusion du Fe dans le Mn. Par contre, la diffusion du Mn dans les couches de Fe est bien identifiée avec les différentes techniques utilisées : EDS (Figure III - 11), EELS (Figure III - 15) et HAADF (Figure III - 18).

Finalement, nous avons identifié l'apparition d'une structure colonnaire à partir de T_d=473 K. Les grains de Fe et de Mn commencent à former de grands domaines dans lesquels ils s'orientent dans la même direction. La formation des colonnes peut s'expliquer par une croissance 3D des couches. La différence des paramètres de maille et des tensions de surface du Fe et du Mn induisent des contraintes au niveau des interfaces, qui conduisent à une relaxation des contraintes élastiques et se traduisent par une augmentation de l'épaisseur totale de la multicouche qui passe de 220 nm (T_d =373 K) à 260 nm (T_d =573 K).

La texture des grains devient plus marquée avec l'augmentation de la température, et à l'intérieur d'une même colonne, l'orientation est telle que les plans de diffraction sont similaires mais présentent cependant une distorsion, ce qui explique le changement de contraste bien visible sur les images de METHR (Figure III - 17).

Bien que les images de METHR aient permis d'identifier la cristallinité, la rugosité et la structure des couches de Fe et de Mn, on n'a pu obtenir qu'une estimation qualitative de la diffusion entre les différentes couches, à cause de la rugosité aux interfaces. Il est donc essentiel d'effectuer des analyses en sonde atomique tomographique, pour avoir des mesures locales des concentrations et des profils linéaires de concentration à travers les interfaces.

3.3 Sonde atomique tomographique (SAT)

Cette étude en SAT a été réalisée au GPM avec l'aide de E. Cadel.

La SAT permet d'obtenir des reconstructions tridimensionnelles, à l'échelle atomique, d'échantillons analysés par spectrométrie de masse à temps de vol lors de l'évaporation par effet de champ. Les volumes reconstruits sont typiquement de $15\times15\times100$ nm^3 [Bas 95]. L'exploitation des volumes reconstruits permet d'obtenir des profils linéaires de concentration en profondeur, reflétant l'évolution de la composition chimique des échantillons.

Les échantillons à analyser en sonde atomique tomographique se présentent sous forme de pointes nanométriques dont le rayon de courbure est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La méthode de préparation des pointes dépend de la nature du système étudié. Dans notre cas, et pour un système en multicouches, les pointes sont préparées par FIB (Focus Ion Beam) ce qui permet de passer d'un plot de 4 µm de diamètre à une pointe nanométrique. Cette méthode d'élaboration est détaillée au chapitre II.

Après préparation des échantillons sous forme de pointes nanométriques, les analyses débutent par une image ionique, pendant laquelle la pointe est évaporée sous atmosphère de néon (Ne), ce qui nous permet de l'orienter pour avoir une analyse homogène et de nettoyer sa surface en retirant la couche d'oxyde formée pendant le transfert et le stockage sous vide primaire.
Les échantillons analysés se composent d'un empilement de dix bicouches de Fe/Mn recouvert d'une couche protectrice de Cr de 5 nm. Pendant la préparation des pointes au FIB, on rajoute une couche de protection de l'ordre de quelques centaines de nanomètres de chrome pour préserver la couche d'intérêt des dommages cristallographiques qui surviendraient par implantation d'ions gallium (Ga) produits par le faisceau ionique. Il est très difficile d'arrêter l'usinage exactement à l'interface entre la couche d'intérêt et la couche protectrice, donc il arrive souvent qu'on élimine une partie de la couche d'intérêt. Les premières couches sont généralement endommagées par les ions Ga utilisés à l'usinage et contaminées pendant le transfert du FIB à la sonde atomique tomographique.

Les analyses sont réalisées à basse température (au-dessous de 80 K), afin d'éviter une diffusion atomique excessive à la surface de la pointe. Nous avons utilisé une sonde atomique

assistée par un laser femtoseconde, et les mesures ont été effectuées avec une longueur d'onde λ= 515 nm (vert) et une puissance de 0,34 mW.

3.3.1 Spectre de masse

Dans les conditions d'analyse adéquates, nous arrivons à avoir une bonne résolution du spectre de masse, qui présente le nombre d'atomes évaporés en fonction du rapport M/n (masse/charge des ions), donné en unité de masse atomique.

La précision de l'instrument permet de distinguer les différents pics correspondant au ^{55}Mn et les quatre isotopes ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe et ^{58}Fe avec les rapports isotopiques corrects (Figure III - 19). L'écart entre les pics est de 0,5 u.m.a.

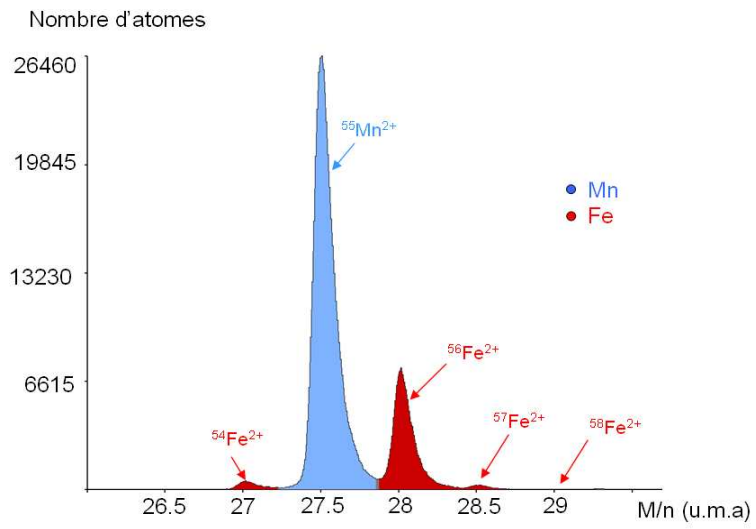


Figure III - 19 : Spectre de masse obtenu sur un échantillon $[Fe/Mn]_{10}$ déposé à 473 K. Un zoom sur les pics correspondant aux ions Mn^{2+} et aux quatre isotopes des ions Fe^{2+} permet d'observer que la résolution en masse de l'appareil permet de séparer les différents pics.

3.3.2 Reconstruction en 3D

Pour avoir une reconstruction 3D des volumes analysés, la procédure standard utilisée (bien détaillée dans les thèses [Bas 97], [Gue 05], [Vur 01]) tient compte de la variation du potentiel continu appliqué à la pointe pendant l'analyse [Bas 95].

Les analyses en sonde atomique nous donnent le temps de vol de chaque atome détecté (sa nature chimique) et la position de l'impact sur le détecteur bidimensionnel. Ensuite la profondeur *Z* est déduite à partir de l'ordre d'arrivée des atomes sur le détecteur.

Il est nécessaire de connaître le grandissement de la sonde atomique, qui est un microscope à projection, pour remonter à la position réelle de l'atome dans la pointe à partir de la position de l'impact sur le détecteur bidimensionnel et construire correctement le volume 3D.
Le grandissement de la sonde atomique dépend du rayon de courbure *R* de la pointe et de la distance *L* entre la pointe et le détecteur. Il est donné par la relation :

$$G \approx \frac{L}{(1+m)R}$$

où *m* est le facteur de compression des trajectoires atomiques.

Il est donc obligatoire de connaître le rayon de courbure *R* de la pointe ainsi que son évolution au cours de l'analyse. La valeur de *R* est donnée par la formule suivante :

$$R = \frac{V}{E\beta}$$

avec *V* le potentiel continu appliqué sur la pointe pendant l'analyse, *E* le champ d'évaporation et β un terme géométrique sans dimension.

Dans le cas d'un matériau monophasé, $E\beta$ est une constante et dans ce cas l'augmentation du potentiel est liée uniquement à l'augmentation du rayon de courbure de la pointe. Mais dans le cas des matériaux multiphasés et des multicouches, le potentiel varie aussi en fonction des différents champs d'évaporation des matériaux analysés. Dans ce cas, l'évolution du potentiel continu comporte deux composantes : une augmentation globale due à l'augmentation du rayon de courbure, et des oscillations dues à la variation du champ d'évaporation d'un matériau à l'autre.

La Figure III - 20 présente l'évolution du potentiel continu appliqué à l'échantillon déposé à 473 K, en fonction du nombre cumulé d'atomes détectés au cours de l'analyse. Les minima des oscillations correspondent au champ d'évaporation des couches de Mn (~ 30 V/nm) et les maxima aux couches de Fe qui ont un champ plus élevé (~ 35 V/nm) [Mil 96].

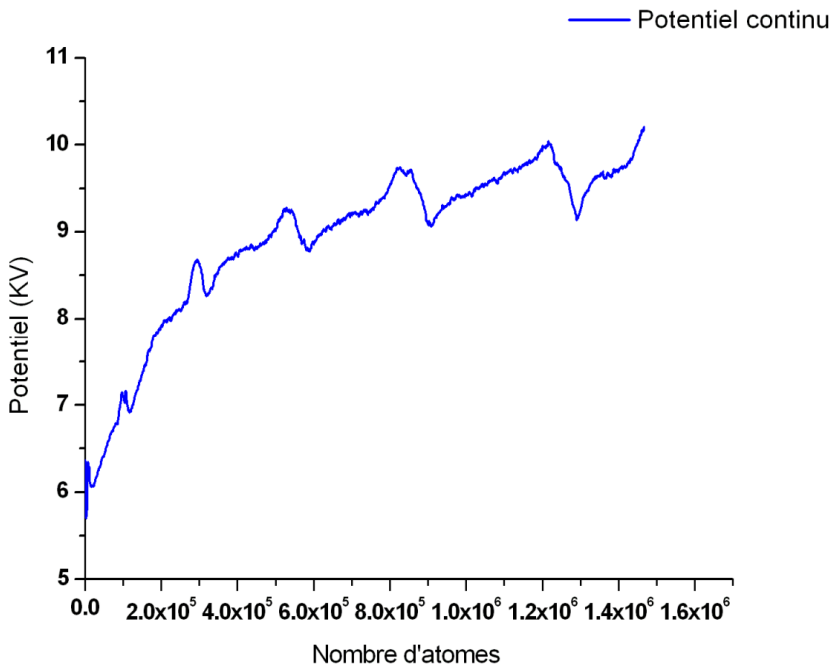


Figure III - 20 : Evolution du potentiel continu appliqué à une pointe de $[Fe/Mn]_{10}$ déposée à 473 K pendant l'analyse en SAT.

La reconstruction standard, avec le potentiel réel qui présente des oscillations, induit dans ce cas une variation artificielle du rayon de courbure d'une couche à l'autre, ce qui se traduit par des «bourrelets» latéraux dans le volume reconstruit et une déformation des couches. Les épaisseurs ainsi obtenues sont incorrectes.

La Figure III - 21 montre un volume 3D des couches $[Fe/Mn]_{10}$ déposées à 473 K, reconstruit avec le potentiel continu réel d'évaporation en appliquant la méthode standard de reconstruction. On observe les «bourrelets» sur les côtés du volume reconstruit.

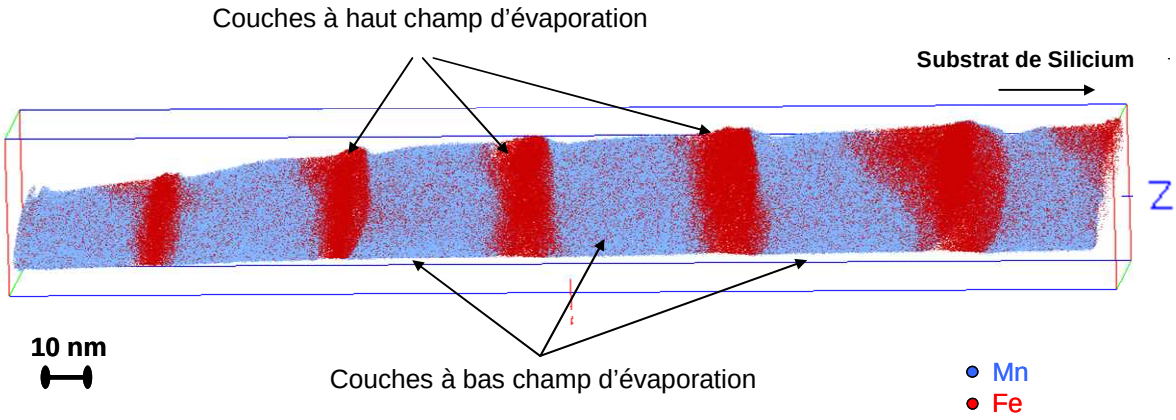


Figure III - 21 : Volume 3D reconstruit avec la méthode standard de variation de potentiel d'évaporation.

Pour s'affranchir du facteur chimique (nature des couches) dans le calcul du rayon de courbure, nous avons opté pour une reconstruction en projection géométrique [Bla 82], qui consiste à fixer le rayon de courbure de départ et l'angle de cône de la pointe, ces deux paramètres étant mesurés directement sur les images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) des pointes à la fin de la préparation en FIB. L'hypothèse d'une variation constante du rayon de courbure au cours de l'analyse est nécessaire, ce qui permet d'avoir une reconstruction plus fidèle du volume sondé (Figure III - 22).

La Figure III - 22 montre un volume 3D reconstruit à partir de la même analyse des couches $[Fe/Mn]_{10}$ déposées à 473 K, avec une projection géométrique dans le cadre de l'hypothèse d'une variation linéaire du rayon de courbure avec un angle de cône fixe.

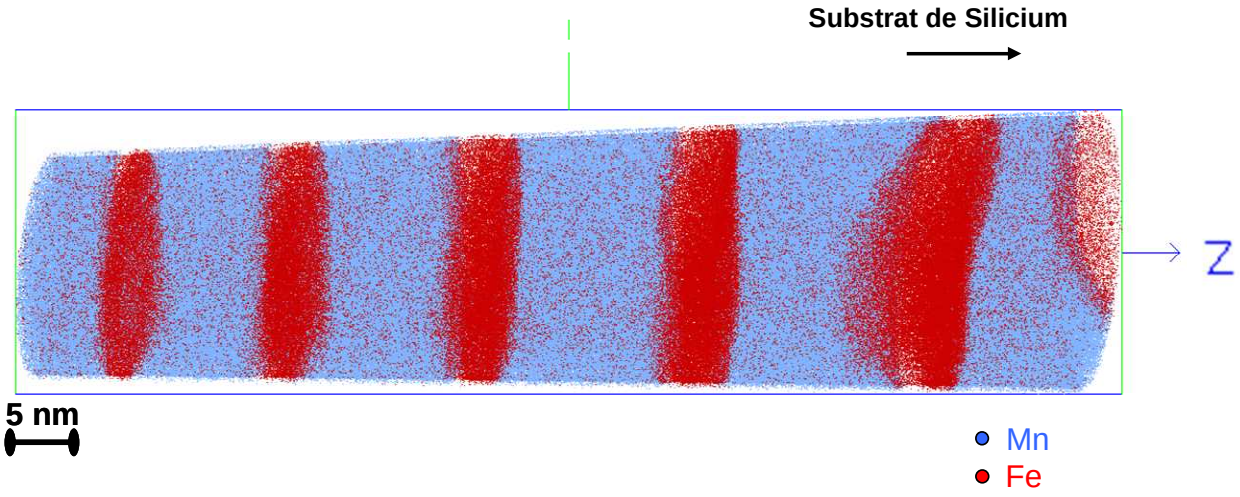


Figure III - 22 : Volume 3D reconstruit avec l'hypothèse d'une variation linéaire du rayon de courbure en fonction de l'angle de cône de la pointe.

3.3.3 Profil de concentration

La reconstruction du volume en 3D permet d'avoir une représentation à l'échelle atomique de l'échantillon analysé, notamment dans notre cas de l'interface avec sa forme tridimensionnelle. L'identification de la nature chimique des atomes collectés permet d'obtenir des mesures locales de la composition chimique ainsi qu'un profil linéaire de concentration.

La Figure III - 23 montre les interfaces entre les couches de Fe et de Mn. Les couches ne sont pas planes mais présentent en fait une rugosité tridimensionnelle.

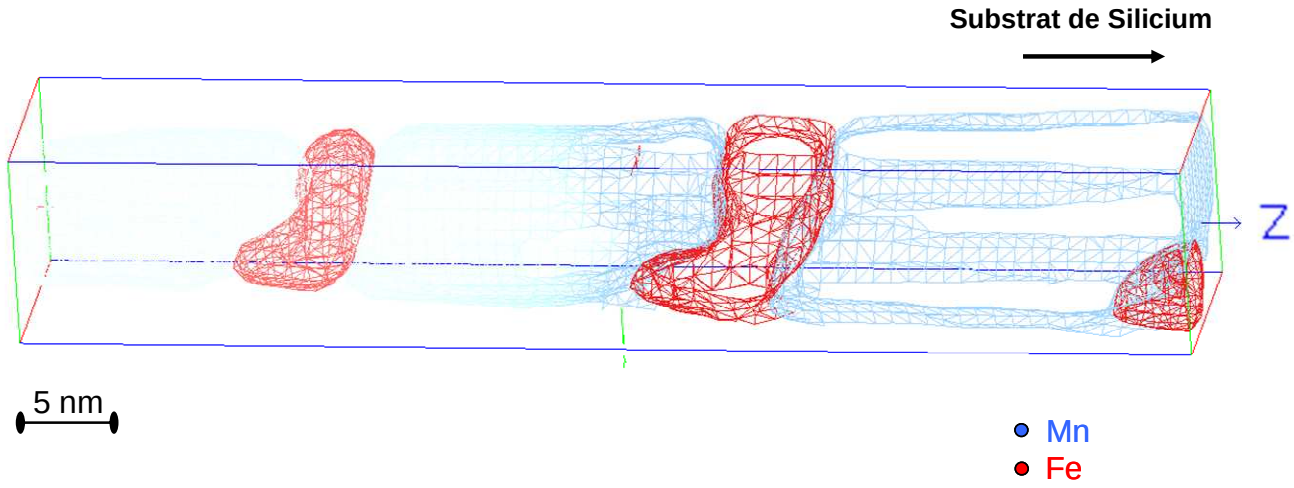


Figure III - 23 : Reconstruction d'un volume 3D d'analyse de l'échantillon déposé à 373 K, montrant l'état des interfaces entre les couches de Fe et de Mn.

La mesure de la concentration se fait dans une boîte de mesure où l'on balaye avec une boîte numérique d'échantillonnage suivant un axe donné. La taille de la boîte d'échantillonnage et le nombre d'atomes qu'elle contient fixent la statistique de la mesure. L'incrémentation de la position de la boîte d'échantillonnage suivant l'axe de balayage permet de mesurer l'évolution de la concentration dans la boîte de mesure. Le choix de la boîte de mesure au milieu des couches et/ou à travers des interfaces permet de définir la zone d'intérêt.
Dans cette étude, nous avons choisi la notation «Fe/Mn» pour les interfaces entre une couche de Fe déposée sur une couche de Mn, et «Mn/Fe» pour les interfaces entre une couche de Mn déposée sur une couche de Fe.

Pour les mesures de profil qui seront présentées dans cette étude, nous avons utilisé une boîte d'échantillonnage de (5×5×0,2) nm^3 et une incrémentation de 0,1 nm.

Nous avons effectué des mesures de concentration dans le cœur de chaque couche afin d'avoir les concentrations moyennes des couches de Fe et de Mn des différents échantillons. Pour cela nous avons choisi des boîtes de mesure de (5×5×1) nm^3 pour mesurer localement la concentration (Figure III - 24).

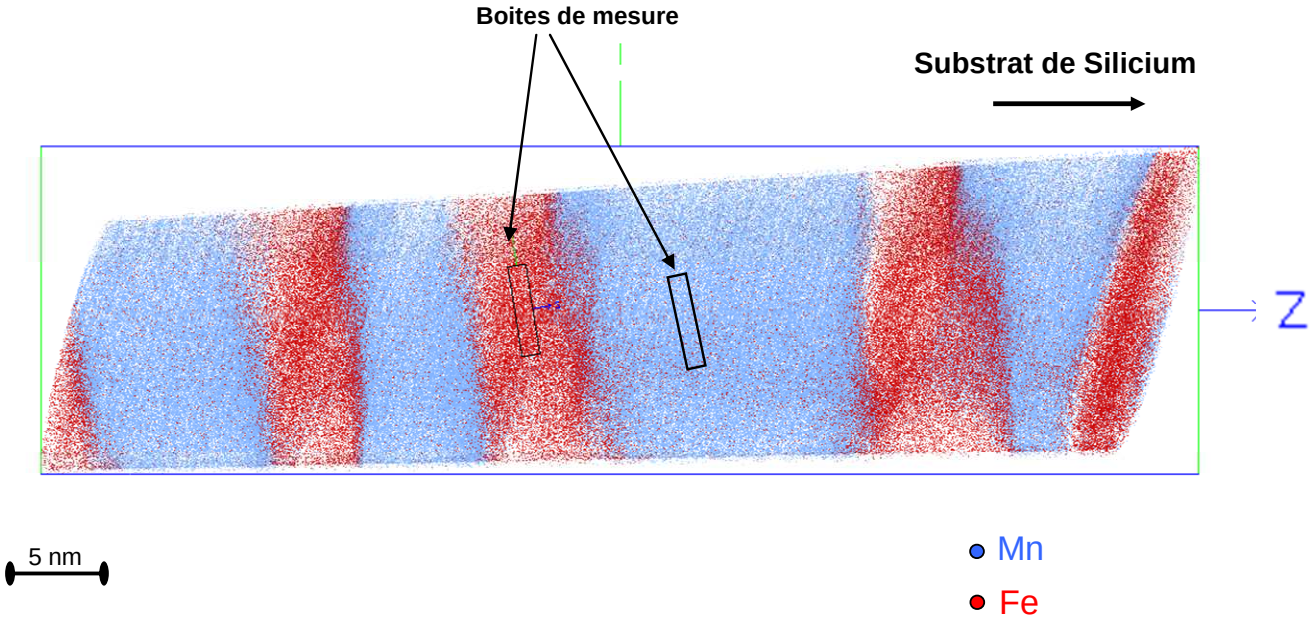


Figure III - 24 : Volume 3D reconstruit de l'échantillon déposé à 473 K avec les boîtes de mesure utilisées.

Pour chaque mesure de concentration, nous avons vérifié les spectres de masse dans les boîtes de mesure pour s'assurer de la nature réelle des atomes minoritaires détectés dans les différentes couches (les atomes de Fe dans les couches de Mn et les atomes de Mn dans les couches de Fe). En effet, vu le faible nombre d'atomes dans les boîtes de mesure, on peut confondre le bruit de fond avec les pics réels. Les spectres de masse obtenus dans les boîtes montrent clairement des pics réels des éléments minoritaires dans les couches avec les rapports isotopiques corrects (Figure III - 25).

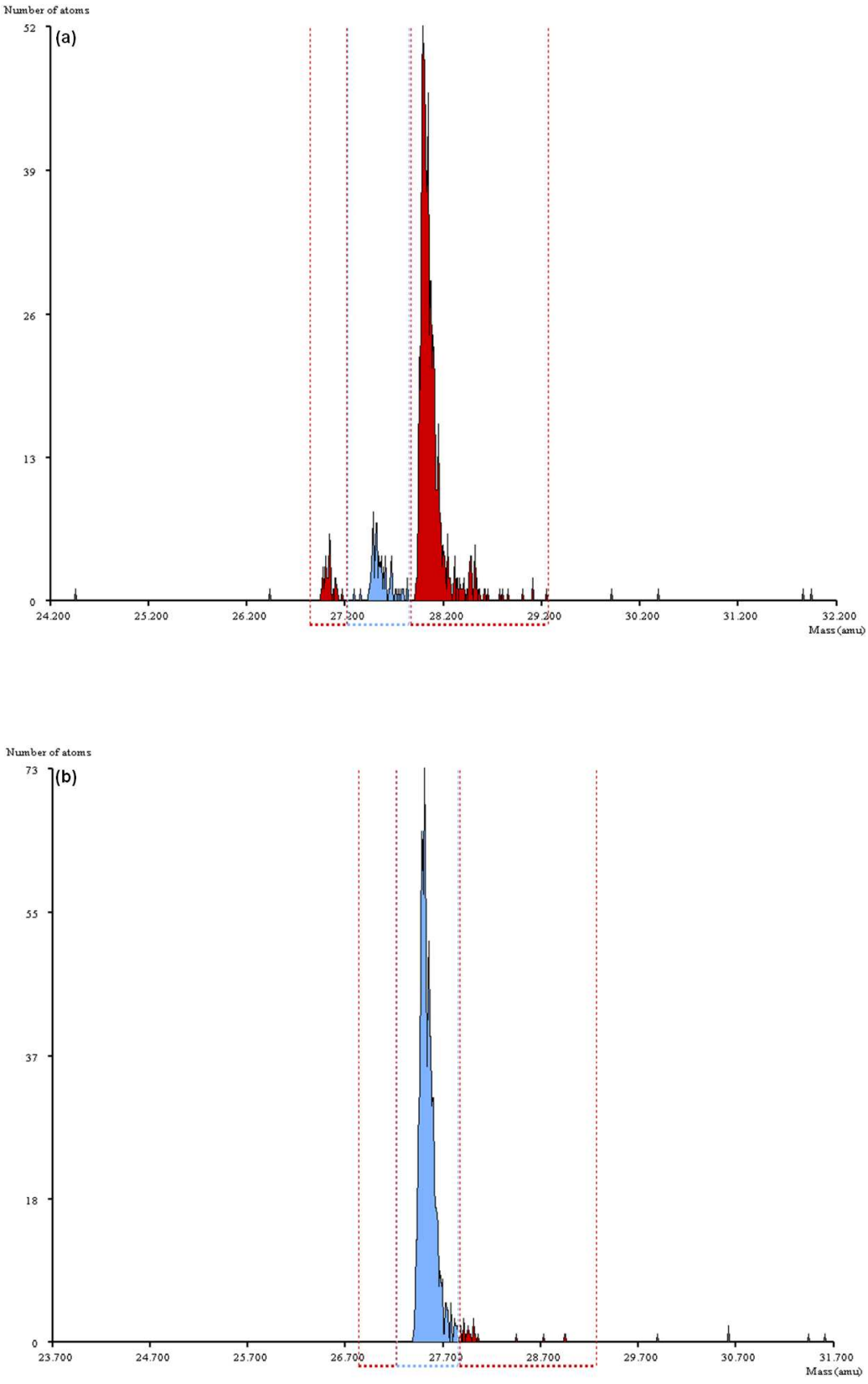


Figure III - 25 : Spectres de masse obtenus avec une boîte de mesure située (a) dans la couche de Fe, ce qui donne un pic bien défini correspondant aux atomes de Mn, (b) dans la couche de Mn, ce qui montre que le pic de Fe est visible (Fe : rouge, Mn : bleu).

La Figure III - 26 représente l'évolution des concentrations en Fe dans les couches de Mn et en Mn dans les couches de Fe en fonction la température de dépôt (T_d).

Les résultats obtenus montrent que les couches de Mn sont quasi-pures, avec ~ 3 % de Fe, et cette concentration reste stable dans le domaine de température étudié.
Pour les couches de Fe, on trouve ~ 6 % de Mn pour l'échantillon déposé à 373 K, et cette concentration augmente à ~ 9 % pour les échantillons déposés à 473 K et 573 K. Le mélange reste cependant limité.

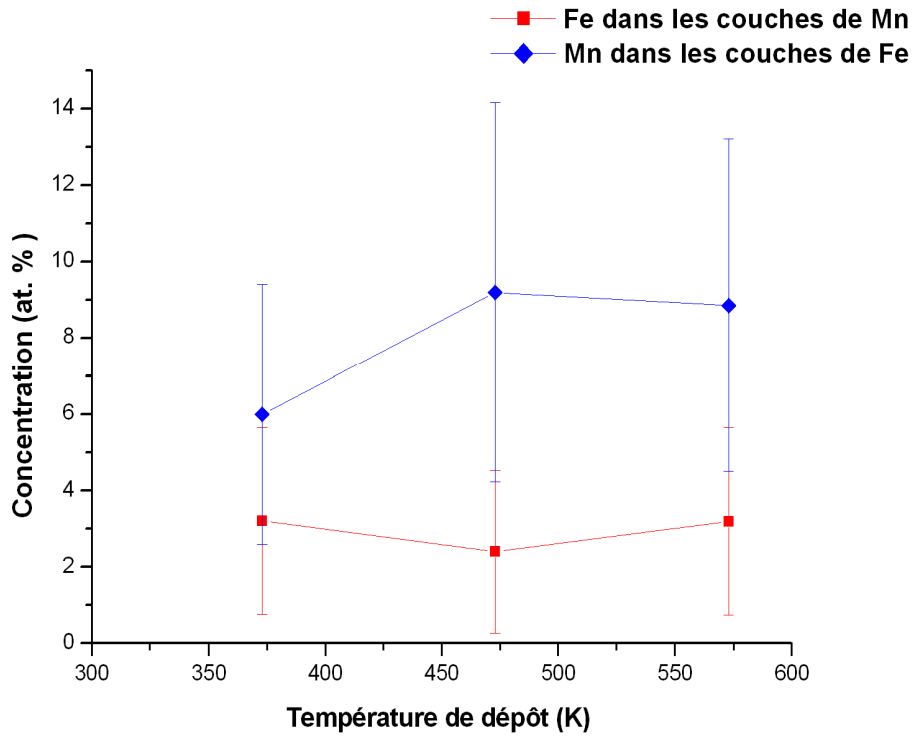


Figure III - 26 : Evolution de la concentration de l'élément minoritaire dans les couches Fe et Mn avec la température de dépôt des échantillons.

Pour étudier un profil de concentration à travers une interface, il est nécessaire de choisir une boîte de mesure perpendiculaire à l'interface pour ne pas induire de mélange artificiel pendant le balayage avec la boîte d'échantillonnage.

Lorsque les interfaces entre les couches sont très rugueuses, la mesure des profils de concentration est délicate. Il faut alors choisir une boîte de mesure par interface et non une seule boîte qui traverse plusieurs interfaces.

La Figure III - 27-(a) montre une boîte de mesure (en rose) de $(4,5\times4,5\times30)\ nm^3$ perpendiculaire à une interface Fe/Mn -qui est la zone d'intérêt- dans un volume reconstruit de l'échantillon déposé à 473 K. La Figure III - 27-(b) montre la reconstruction de la boîte de mesure sélectionnée précédemment.

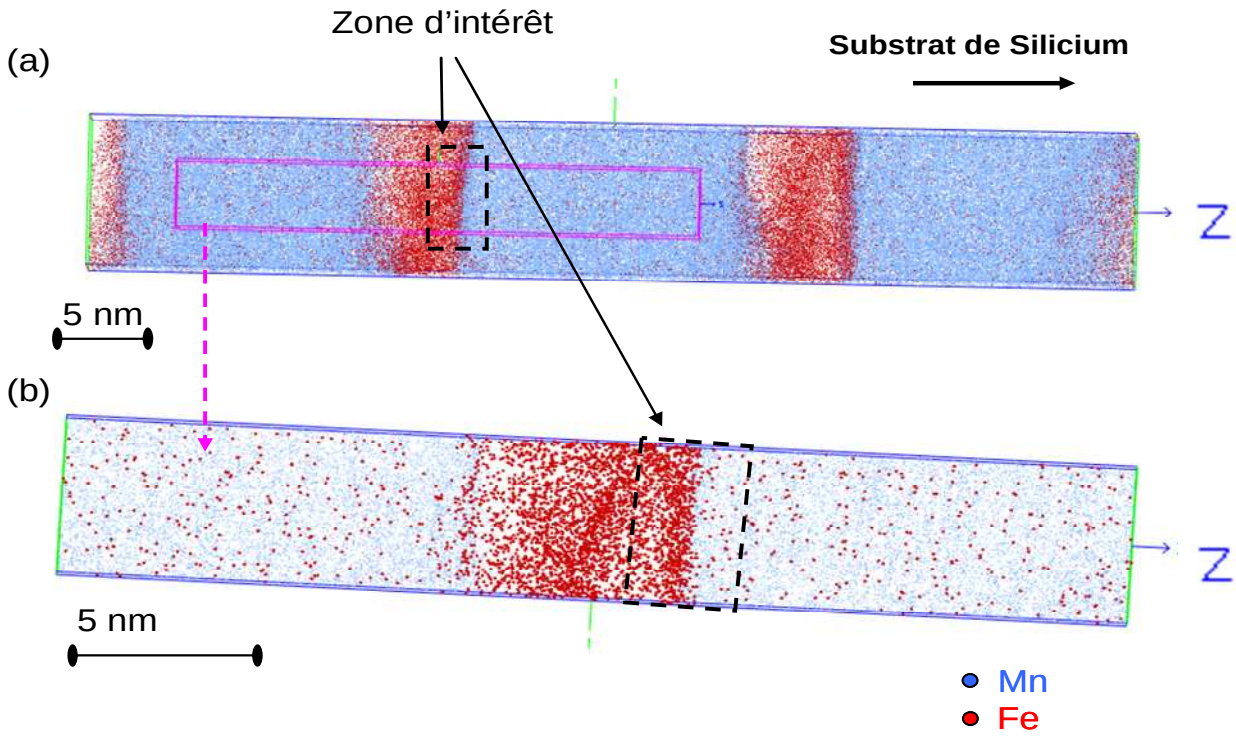


Figure III - 27 : (a) Reconstruction 3D du volume analysé de l'échantillon déposé à 473 K et (b) reconstruction dans la boîte de mesure sélectionnée (cadre rose en (a)).

Les mesures effectuées sur différentes interfaces Fe/Mn et Mn/Fe et pour les différents échantillons ont permis de tracer les profils linéaires de concentration à travers les deux types d'interfaces.

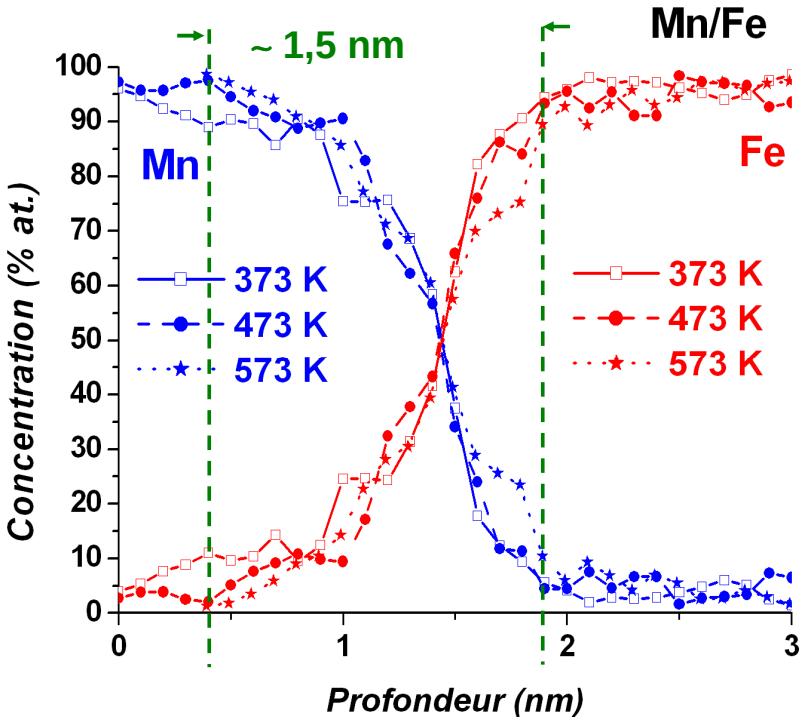


Figure III - 28 : Profils linéaires de concentration aux différentes températures de dépôt (373, 473 et 573 K) à travers une interface Mn/Fe.

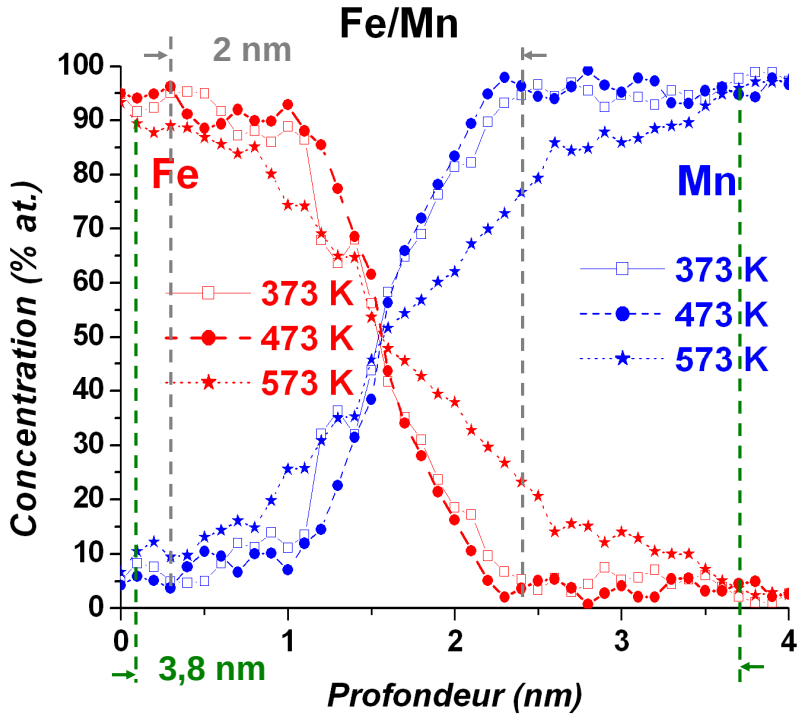


Figure III - 29 : Profils linéaires de concentration aux différentes températures de dépôt (373, 473 et 573 K) à travers une interface Fe/Mn.

Ces profils représentés sur les Figure III - 28 et 29 révèlent clairement l'évolution des interfaces avec la température de dépôt. On constate que :

- les interfaces ne sont pas abruptes mais diffuses quelle que soit T_d,
- les deux types d'interfaces ne sont pas symétriques, l'interface Fe/Mn est plus large surtout pour T_d=573 K (voir Tableau III - 1),
- la largeur de l'interface Fe/Mn augmente avec la température de dépôt.

La largeur des interfaces est mesurée à partir d'une concentration-seuil. Les couches ont été considérées comme pures à partir d'une concentration-limite de 95 %.
Le Tableau III - 1 récapitule les largeurs relevées sur les deux types d'interfaces.

Tableau III - 1 : Largeur des interfaces Mn/Fe et Fe/Mn en fonction de la température de dépôt

Température de dépôt (T_d)	**Mn/Fe**	**Fe/Mn**
373 K	1,5 nm	2,0 nm
473 K	1,5 nm	2,5 nm
573 K	1,5 nm	3,8 nm

3.3.4 Interprétation des résultats

Les résultats obtenus montrent une évolution des profils de concentration aux interfaces. Le mélange chimique observé peut cependant être une conséquence d'éventuels artefacts liés aux phénomènes d'évaporation par effet de champ, aussi bien que de la diffusion aux interfaces. Pour estimer la part de chacun de ces effets, les résultats expérimentaux obtenus ont été comparés avec des simulations numériques d'évaporation.
L'interprétation correcte des résultats obtenus nécessite en effet de prendre en compte les artefacts introduits par la technique d'analyse. Dans le cas des multicouches constituées

d'éléments chimiques présentant différents champs d'évaporation, on peut avoir un phénomène de grandissement local appelé «effet de loupe» [Mil 91].

3.3.4.1 Effet de loupe

Au cours d'une analyse en SAT, le rayon de courbure de l'apex de la pointe évolue en fonction du champ d'évaporation du matériau analysé et sa valeur est donnée par :

$$R = \frac{V}{E\beta}$$

Pour un matériau biphasé, ou lorsque deux matériaux sont à la surface de la pointe, la différence de champ d'évaporation des deux matériaux induit un rayon de courbure différent pour chacun des matériaux. En effet, du fait que la pointe est soumise au même potentiel continu V et que β est une constante, le rayon ne dépend dans ce cas que de la valeur du champ d'évaporation E (Figure III - 30).

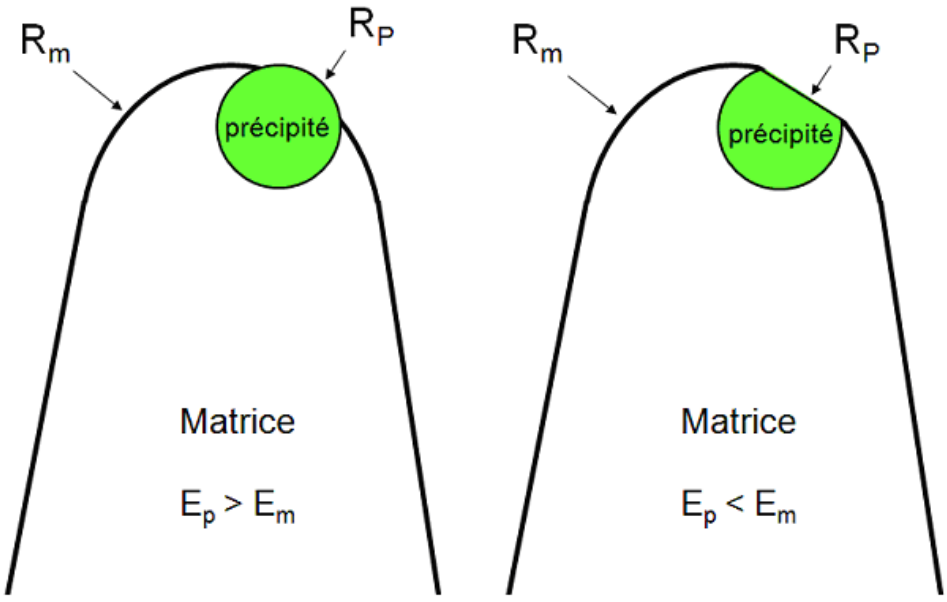


Figure III - 30 : Schéma représentatif de l'existence de différents rayons de courbures locaux dans le cas d'une matrice et d'un précipité qui ont deux champs d'évaporation différents.

Le grandissement de projection de la sonde atomique étant inversement proportionnel au rayon de courbure de l'apex de la pointe, nous avons une différence de grandissement entre les deux matériaux à la surface, ce qui se traduit par une surdensité atomique dans la phase dont le champ d'évaporation est le plus petit, et une sous-densité dans la phase à champ d'évaporation plus élevé. Le problème lié à la coexistence de différents grandissements peut induire un mélange artificiel à l'interface entre les deux phases lors de l'analyse.

Dans notre cas, on obtient ainsi une sous-densité lors du passage d'une couche de Mn (bas champ d'évaporation) à une couche de Fe (haut champ d'évaporation). La sous-densité peut donc induire des interfaces Mn/Fe abruptes entre les couches (Figure III - 31).

Dans le deuxième cas, lors du passage d'une couche de Fe à une couche de Mn, nous avons une surdensité atomique (Figure III - 32) qui peut induire de l'interdiffusion artificielle [Vur 00].

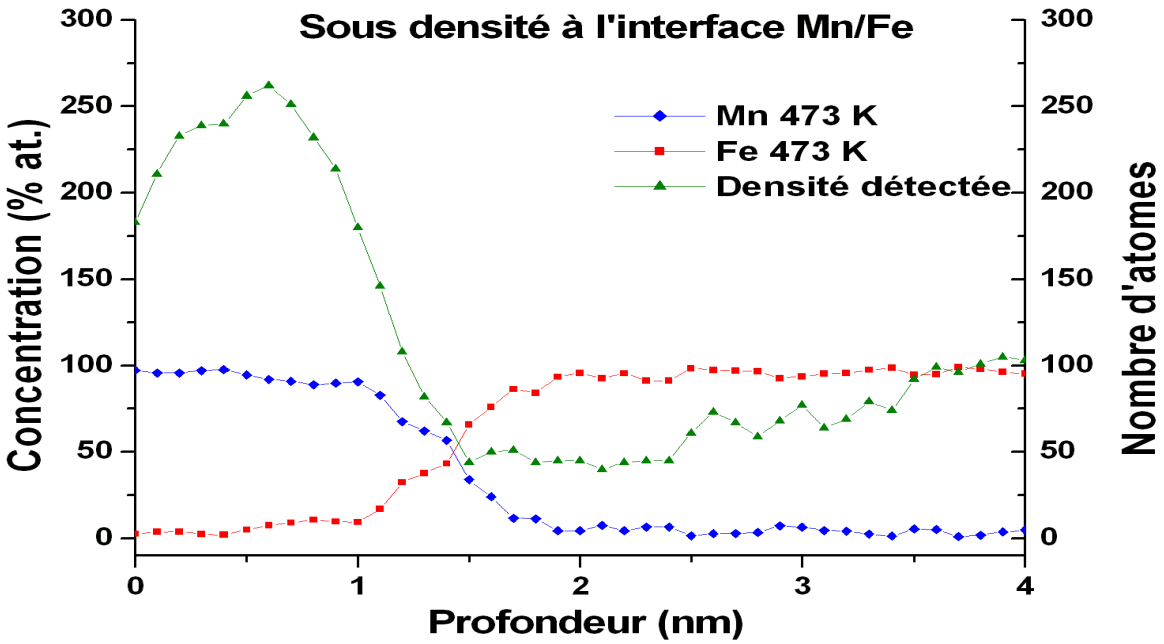


Figure III - 31 : Profils de concentration linéaires et variation de densité atomique à travers une interface Mn/Fe. On observe une sous-densité au passage du Mn au Fe.

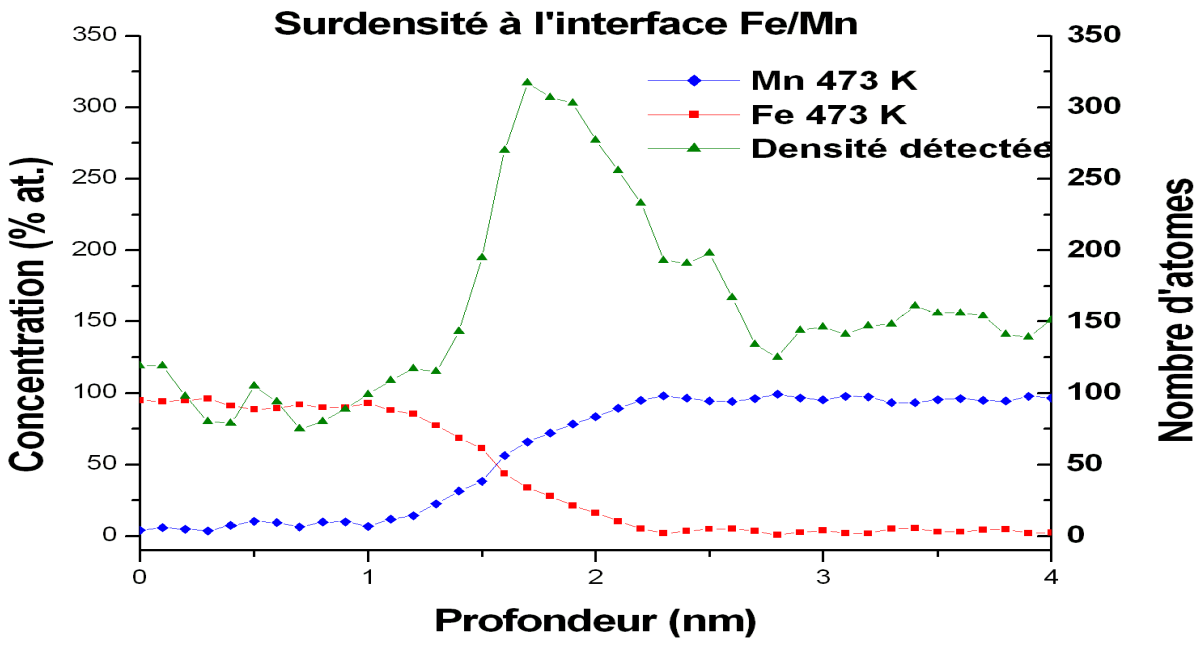


Figure III - 32 : Profils de concentration linéaires et variation de densité atomique à travers une interface Fe/Mn. On observe une surdensité au passage du Fe au Mn.

Les artefacts de reconstruction dus à «l'effet de loupe» sont présents dans notre système d'étude. Les procédures de reconstruction existantes (méthode standard, potentiel fictif et projection géométrique) ne prennent en compte qu'un seul champ d'évaporation ce qui veut dire un seul rayon de courbure comme paramètre de reconstruction. Par conséquent, cet artefact ne peut pas être corrigé. Il est toutefois possible de simuler l'évaporation de la pointe afin d'identifier les effets de ces artefacts sur nos résultats expérimentaux. Des simulations d'évaporation ont été effectuées par M. Grüber au Groupe de Physique des Matériaux.

3.3.4.2 Simulation d'évaporation d'une tricouche Fe/Mn/Fe

Les simulations consistent à évaluer les trajectoires des ions pendant l'évaporation d'une «pointe numérique» puis à reconstruire le volume 3D évaporé. Elles sont basées sur les travaux de F. Vurpillot [Vur 99], [Vur 01].

Afin d'optimiser les temps de calcul, nous avons simulé l'évaporation d'une tricouche Fe (5 nm)/Mn (5nm)/Fe (5nm). Il n'était pas possible de prendre en considération une couche de manganèse avec l'épaisseur nominale de nos échantillons qui est quatre fois plus grande. Une

épaisseur de 5 nm est cependant largement suffisante pour évaluer les artefacts puisque nos résultats expérimentaux indiquent des largeurs maximales d'interface de 3,8 nm (voir Tableau III - 1). Le choix d'une tricouche permet d'avoir une simulation des deux types d'interfaces présentes dans nos couches.

Les simulations ont été réalisées avec des couches planes idéales (sans interdiffusion aux interfaces), pour n'observer que l'effet du grandissement local. La concentration des couches est de 100%, et la pointe est considérée comme un cylindre recouvert d'une hémisphère à son extrémité (Figure III - 33). Les champs d'évaporation utilisés sont les champs d'évaporation théoriques donnés par Miller [Mil 96].

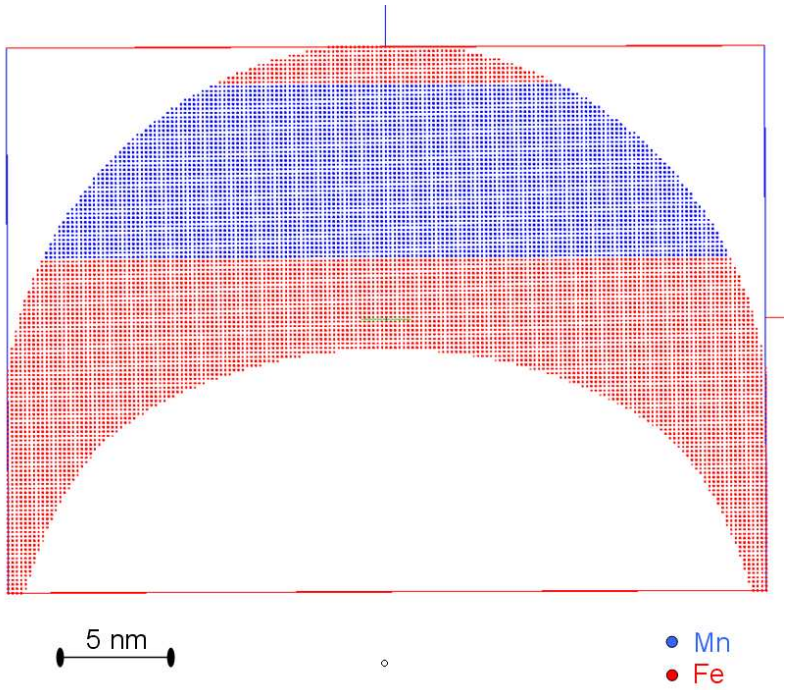


Figure III - 33 : Pointe simulée constituée d'une tricouche Fe/Mn/Fe.

- **Reconstruction du volume simulé**

La Figure III - 34 montre la reconstruction du volume 3D obtenu avec les simulations d'évaporation de la tricouche Fe/Mn/Fe. On remarque que les couches restent pures à 100 %,

et l'on retrouve les zones de sous-densité à l'interface bas champ (Mn)/ haut champ (Fe) et de surdensité à l'interface haut champ (Fe)/ bas champ (Mn).

Dans notre système, «l'effet de loupe» n'induit pas de mélange artificiel à l'interface Fe/Mn. En effet, on voit que la surdensité des atomes de Mn reste confinée dans la couche et ne déborde pas dans la couche de Fe, les interfaces restent donc abruptes.

Les résultats de simulation indiquent donc que le mélange chimique (aux interfaces) obtenu dans nos résultats expérimentaux est bien réel et dû à la diffusion, ce qui explique son évolution avec la température de dépôt.

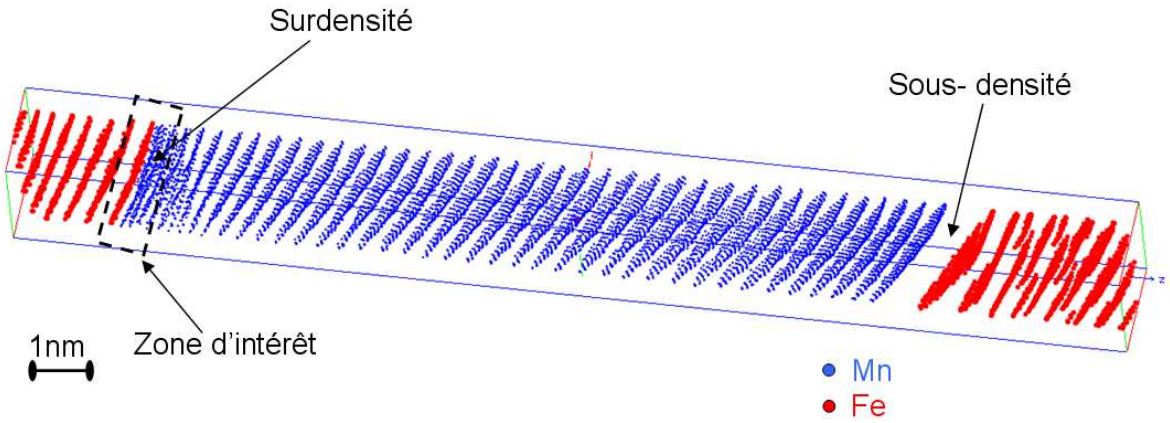


Figure III - 34 : Reconstruction du volume 3D après simulation d'évaporation de la pointe simulée Fe/Mn/Fe.

3.3.5 Discussion générale

Les résultats obtenus en sonde atomique tomographique montrent l'existence de rugosité aux interfaces. Les couches ne sont pas planes comme dans le cas des couches idéales mais rugueuses dans le volume, avec des formes diverses. Ceci explique le désalignement des interfaces alors qu'elles sont supposées être parallèles dans le cas idéal d'une croissance couche par couche avec une faible rugosité.

Les travaux de Passamani *et al.* [Pas 03] sur des tricouches de Fe/Mn/Fe ultraminces déposées par MBE et contrôlées par RHEED indiquent une croissance en mode Stranski-Krastanov (2D puis 3D) dès que les couches de Mn dépassent une épaisseur de 0,5 nm.

Par ailleurs, les profils de concentration aux interfaces montrent que les interfaces Fe/Mn et Mn/Fe sont asymétriques. Les interfaces Fe/Mn sont plus larges que les interfaces Mn/Fe. Les mêmes résultats ont été obtenus dans différents systèmes de multicouches à base de Fe comme Fe/Cr et Fe/V [Uzd 02, Lin 96]. Deux modèles ont été proposés pour expliquer cette asymétrie des interfaces. Le premier est thermodynamique ; en première approximation il propose que, généralement, la capacité d'implantation d'un matériau est liée à sa température de fusion. Le Fe, qui a une température de fusion plus élevée que le Mn, s'implante donc davantage dans le Mn que réciproquement. Ceci explique pourquoi les interfaces Fe/Mn sont plus larges que les interfaces Mn/Fe [Pas 03]. Le deuxième propose plutôt une explication balistique. En effet, les énergies de dépôt ne sont pas les mêmes pour le Fe et le Mn, ce qui peut induire une implantation plus profonde du Fe dans le Mn [Uzd 02]. Ce modèle suggère également que les atomes de Fe flottent dans la couche de Mn pour expliquer le mélange à l'interface Mn/Fe [Yam 02]. On peut également attribuer cette asymétrie des interfaces à la différence des énergies de surfaces γ_s du Fe et du Mn, respectivement de 2,939 $J.m^{-2}$ et 1,440$J.m^{-2}$ [Mez 82] comme a été proposé par Ardhuin [Ard 98].
Toutefois aucun des deux modèles ne dépend de la température du substrat et ne peut expliquer l'évolution de la largeur de l'interface Fe/Mn. Cette variation indique la participation d'un mécanisme supplémentaire thermiquement activé qui est la diffusion, dont la portée est de l'ordre de quelques Å à 1 nm.
Les mesures de concentration effectuées au milieu des couches de Fe et de Mn révèlent qu'elles ne sont pas pures. Nous avons une faible concentration, ~ 3 %, de Fe dans les couches de Mn, concentration stable dans le domaine de température étudié. Il est donc clair que la diffusion ne joue qu'un rôle mineur dans le mélange au cœur des couches, celui-ci étant davantage lié à de l'implantation en cours de dépôt. Dans les couches de Fe, la concentration en Mn est de ~ 6 %, ce qui suggère la formation d'une solution solide Fe-Mn riche en Fe, avec des zones pures en Fe.

Finalement, les profils linéaires de concentration montrent une augmentation de la largeur des interfaces Fe/Mn avec la température de dépôt. La diffusion peut être à l'origine de cette augmentation de la largeur puisqu'elle dépend de la température, cependant il est à noter que

la concentration du Mn dans les couches de Fe reste sensiblement stable avec l'augmentation de T_d, ce qui indique que la diffusion ne joue qu'un rôle mineur au cœur des couches. L'interface Mn/Fe reste quant à elle fixe avec une largeur moyenne de 1,5 nm qui indique que dans ce cas la diffusion ne varie pas dans cette gamme de température.
L'augmentation de la largeur des interfaces induit une diminution de l'épaisseur de la couche de Fe qui est supposée avoir une épaisseur nominale de 5 nm. À 373 K, l'épaisseur moyenne de l'interface est de 1,75 nm ce qui représente 35 % de la couche de Fe. À 473 K, l'interface est de 2,00 nm ce qui représente à peu près 40 % de la couche de Fe, et à 573 K l'épaisseur est de 2,65 nm soit 53 % de la couche de Fe. La fraction de la solution solide Fe-Mn augmente donc avec la température de dépôt au détriment de la fraction «pure» de la couche de Fe.

3.4 Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

Cette étude en Spectroscopie Mössbauer a été réalisée au GPM avec l'aide de J. Juraszek et S. Jouen.

3.4.1 Procédure expérimentale

Dans le cas des couches minces déposées sur un substrat épais et compte-tenu de la faible quantité de noyaux de ^{57}Fe dans les multicouches, il est nécessaire d'utiliser la technique de spectroscopie Mössbauer par électrons de conversion (CEMS). Une source radioactive de ^{57}Co d'activité ~ 50 mCi animée d'un mouvement d'accélération constante a été utilisée pour générer le phénomène de γ-résonnance des noyaux de fer. Le faisceau γ incident est perpendiculaire au plan des échantillons. Un compteur proportionnel à flux gazeux (He + 5% CH_4) fabriqué au laboratoire permet de collecter les électrons de conversion K issus de la désexcitation des noyaux de ^{57}Fe s'échappant de la surface de l'échantillon.
Les valeurs du déplacement isomérique sont exprimées par rapport au fer dans sa phase α à 300 K. Les spectres sont ajustés au moyen du programme MOSFIT [Teillet].

3.4.2 Résultats

- **Mesures à température ambiante**

La Figure III - 35 montre les spectres Mössbauer à température ambiante des multicouches déposées à 373 K (a), 473 K (b) et 573 K (c).

Pour T_d = 373 K, le spectre présente deux composantes : une raie centrale paramagnétique, ainsi qu'un sextuplet ferromagnétique avec des raies légèrement élargies (Figure III - 35-(a)). La composante paramagnétique, dont l'aire relative est de l'ordre de 46 % du spectre total, possède une valeur du déplacement isomérique négative et proche de -0,077 mm s^{-1} (Tableau 2). La composante ferromagnétique a été ajustée par une distribution de champs hyperfins $P(B_{hf})$ s'étalant de 22,5 à 33 T, avec un champ hyperfin moyen $<B_{hf}>$ ~30,24 T.
Les intensités relatives des raies des sextuplets de la distribution $P(B_{hf})$, proches de 3:4:1:1:4:3, permettent de déduire la valeur moyenne de l'angle ψ entre B_{hf} et la direction des rayons γ incidents. On obtient ici $\psi = 90°$, ce qui montre une orientation planaire des moments magnétiques des atomes de ^{57}Fe.

Pour T_d = 473 K, l'aire de la composante paramagnétique augmente légèrement (+13 %) au détriment de la composante ferromagnétique (Figure III - 35-(b)). On observe cependant une augmentation de $<B_{hf}>$ (+ 1,36 T) de la composante ferromagnétique, indiquant une augmentation du moment magnétique moyen par atome de Fe.
Le spectre de l'échantillon déposé à T_d = 573 K présente uniquement un pic paramagnétique (Figure III - 35-(c)). On peut noter que du fait de la statistique de comptage, une composante ferromagnétique d'aire inférieure à 10 % serait noyée dans le bruit de fond, comme illustré par la composante verte sur la Figure III - 35-(c). Une faible composante ferromagnétique n'est donc pas à exclure.

Le Tableau III - 2 récapitule les résultats obtenus pour δ_p, le déplacement isomérique de la composante paramagnétique, $<\delta_m>$, le déplacement isomérique moyen de la distribution hyperfine de la composante ferromagnétique, $<B_{hf,m}>$, le champ hyperfin moyen de la distribution hyperfine, et ψ l'angle entre les moments magnétiques des noyaux de ^{57}Fe et la direction des rayons γ incidents.

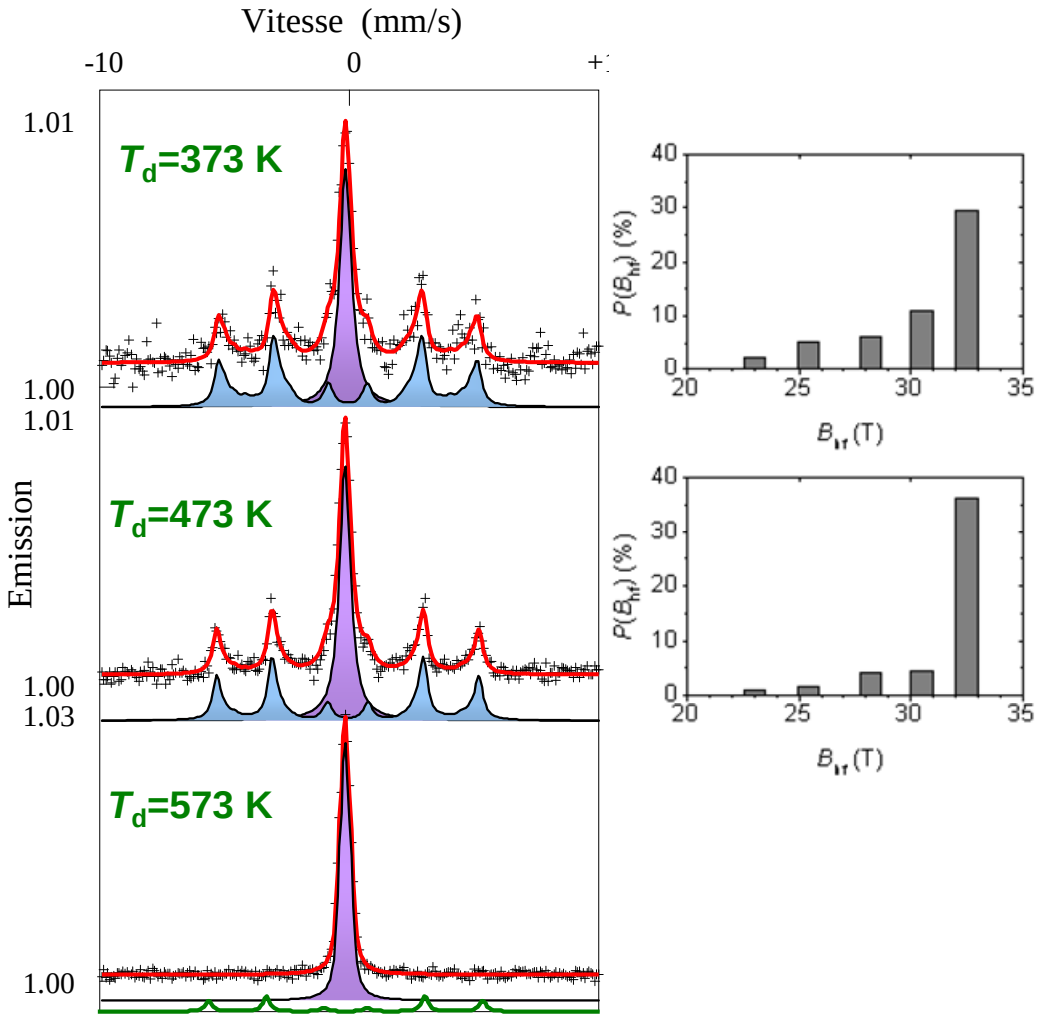


Figure III - 35 : Spectres Mössbauer par électrons de conversion (CEMS) et distributions de champs hyperfins correspondantes (composante ferromagnétique) à température ambiante obtenus pour les échantillons déposés à 373 K (a), 473 K (b) et 573 (c). Pour ce dernier spectre, la composante verte correspondrait à une composante ferromagnétique dont l'aire relative est de 10 % par rapport au spectre total.

Tableau III - 2 : Paramètres hyperfins des contributions utilisées pour ajuster les spectres Mössbauer à température ambiante des échantillons déposés à 373, 473 et 573 K

T_d (K)	δ_p (mm s^{-1})	$\langle\delta_m\rangle$ (mm s^{-1})	$\langle B_{hf,m}\rangle$ (T)	ψ (deg)	Aire composante paramagnétique
373	-0,077±0,005	0,015±0,01	30,24±0,10	89±5	46 %
473	-0,098±0,005	0,012±0,01	31,60±0,10	89±5	53 %
573	-0,088±0,005	-	-	-	100 %

- **Mesures à basse température**

La mesure effectuée à 250 K ne montre pas d'évolution, par rapport à 300 K, des propriétés magnétiques de l'échantillon déposé à 573 K. Il reste paramagnétique, avec une diminution du déplacement isomérique qui est un effet de la température de mesure. A 100 K, nous avons un élargissement du pic paramagnétique indiquant que l'échantillon commence à devenir magnétiquement ordonné (Figure III - 36). L'ajustement réalisé indique un faible champ hyperfin de 1,2 T, ce qui correspond au début d'une transition magnétique.
Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le Tableau III - 3.

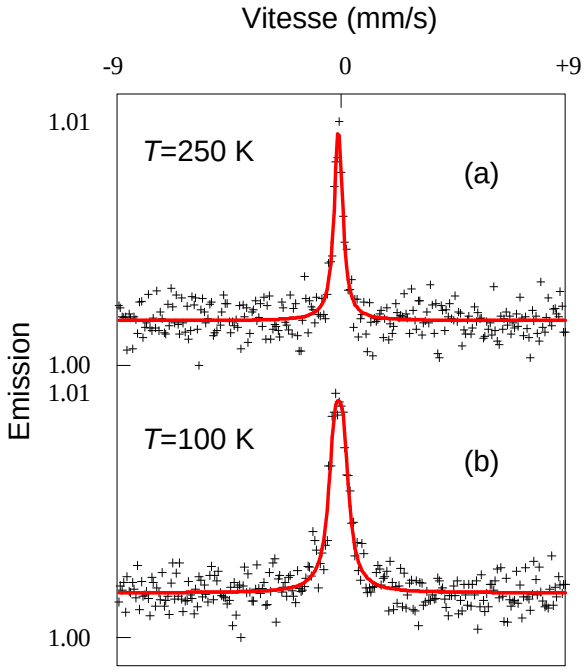


Figure III - 36 : Spectres Mössbauer par électrons de conversion (CEMS) de l'échantillon déposé à 573 K mesuré à 250 K (a) et 100 K (b)

Tableau III - 3 : Paramètres hyperfins des contributions utilisées pour ajuster les deux spectres Mössbauer à250 et 100 K de l'échantillon déposé à 573 K

Température d'analyse (K)	**δ_p (mm s^{-1})**	**B_{hf} (T)**
250	-0,040±0,005	0
100	-0,031±0,005	1,2

3.4.3 Discussion

Les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer montrent clairement que les environnements magnétiques du fer sont différents selon la température de dépôt. Les multicouches élaborées à 373 et 473 K se caractérisent en effet par la coexistence d'une phase paramagnétique et d'une phase ferromagnétique dont le champ hyperfin est distribué.

Lorsque T_d augmente, la proportion d'atomes de fer dans la phase paramagnétique augmente, indiquant une augmentation du mélange chimique à l'interface. Cette phase devient quasi-unique à T_d= 573 K, ce qui indique l'absence de fer pur pour cette température de dépôt.
L'augmentation de $<B_{hf}>$ de la phase ferromagnétique pour T_d = 473 K peut indiquer une meilleure cristallinité des grains de α–Fe, ce qui est en accord avec la valeur de $<\delta> = 0{,}012\ mm.s^{-1}$ qui diminue légèrement et tend vers 0.

Les valeurs du champ hyperfin le plus probable (maximum de $P(B_{hf}) \sim 32{,}5$ T) et du déplacement isomérique moyen ($<\delta> \sim 0{,}015$ mm s^{-1}) sont proches de celles de la phase α–Fe (B_{hf} = 33 T et δ = 0 mm s^{-1} à 300 K). On peut donc attribuer la composante de la distribution $P(B_{hf})$ proche de 33 T à une phase cristalline α–Fe quasi-pure. Les composantes plus faibles de B_{hf} (23 T, 25 T, 28,5 T et 30,5 T) peuvent correspondre à une solution solide α–Fe-Mn qui est ferromagnétique à température ambiante et présente une distribution de champs hyperfins [Pad 91].

La distribution des champs hyperfins indique la présence d'atomes de Fe avec un environnement chimique contenant des premiers voisins Mn. Les travaux de Paduani [Pad 91] sur des échantillons massifs Fe-Mn montrent en effet que la substitution des atomes de Fe autour d'un atome de Fe par des atomes de Mn, en gardant la même structure α, induit une réduction du moment magnétique moyen par atome de Fe.

Le Tableau III - 4 indique la correspondance entre le nombre d'atomes de Mn situés autour d'un atome de Fe et les champs hyperfins moyens obtenus.

Tableau III - 4 : Configuration locale des atomes de Fe avec les champs hyperfins moyens correspondants à température ambiante. NN indique les premiers voisins et NNN les deuxièmes voisins [Pad 91].

Environnement chimique	Champ hyperfin moyen (T)
Fe [8 Fe]NN+6FeNNN	32,8
Fe [7 Fe+1 Mn]NN+6FeNNN	30,5
Fe [6 Fe+2 Mn]NN+6FeNNN	28,2
Fe [5 Fe+3 Mn]NN+6FeNNN	25,4
Fe [4 Fe+4 Mn]NN+6FeNNN	23,0

En couches minces, les travaux de Wu et Freeman [Wu 95] indiquent une réduction des moments magnétiques des atomes de Fe à l'interface à cause de l'influence des atomes voisins de Mn. Les travaux de Passamani [Pas 03] conduisent aussi à la même distribution de champs hyperfins qui est attribuée à des effets de rugosité -due à une croissance en «îlots» plutôt que «couche par couche» (environnement du Fe plus riche en Mn)- et d'interdiffusion (formation de solution solide Fe-Mn).

La structure α–Fe-Mn est stable dans les échantillons massifs jusqu'à une concentration de 5 % at. de Mn dans le Fe. Au-delà de cette concentration, le diagramme de phase de l'alliage Fe-Mn pour les échantillons massifs prévoit une transition de phase structurale vers les phases cubiques à faces centrées (cfc) γ-Fe et γ-Mn, alors que la littérature mentionne une solution solide de structure γ-Fe-Mn qui est antiferromagnétique [Kan 74, Pad 91].

Pour interpréter la présence de la phase paramagnétique, plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- présence de fer amorphe, ferromagnétique à basse température, avec une température de Curie (T_C) qui dépend de la méthode de préparation et des espèces chimiques en alliage ou en multicouches. Dans les multicouches déposées par évaporation thermique, T_C est de l'ordre de 260K [Tap 96]. Les mesures de spectroscopie Mössbauer à basse température montrent une composante paramagnétique à 250K, et

un «début» de transition magnétique à 100 K ce qui nous indique que la température de transition est inférieure à 100 K. Ceci nous permet de conclure qu'il n'y a pas de Fe amorphe dans nos multicouches.

- présence de γ–Fe de structure cfc, antiferromagnétique, avec une température de Néel T_N = 65 ± 5 K et un faible moment magnétique (0,7 μ_B) par atome de Fe [Mac 88]. Le déplacement isomérique δ mesuré à température ambiante dans nos échantillons est très proche de celui mesuré pour des précipités de γ–Fe dans une matrice de Cu [Keu a77, Keu b77], mais les mesures effectuées à basse température, 250 K et 100 K, indiquent des déplacements isomériques respectivement de -0,040 mm s^{-1} et -0,031 mm s^{-1} qui ne correspondent pas à ceux obtenus pour γ–Fe [Mac 88]. De plus la présence d'une phase γ est peu probable puisque les couches pures de Fe et Mn ont une structure α.

- présence d'alliage γ–$Fe_{1-x}Mn_x$ de structure cfc, antiferromagnétique, avec une température de Néel qui dépend de la composition et qui varie de ~ 65 K (température de Néel de γ–Fe) jusqu'à ~ 500 K (température de Néel de γ-Mn). Là encore, la présence d'un composé interfacial de structure γ est peu probable vu que la structure des couches Fe et Mn pures est de type α. Une mesure en spectroscopie Mössbauer à très basse température (au-dessous de 60 K) permettra d'avoir une confirmation. Alternativement, une mesure de nano-diffraction en MET à l'interface (à condition de trouver un grain orienté en axe de zone) permettrait de conclure.

- présence d'une solution solide de α–Fe-Mn avec une faible concentration en Fe. Une telle solution solide est antiferromagnétique à basse température (T_N ~ 95 K), ce qui expliquerait le comportement paramagnétique de l'alliage à température ambiante et l'amorce d'une transition magnétique vers 100 K. Cette hypothèse reste la plus probable.

Des mesures à plus faible température seront nécessaires pour conclure quant à la nature de cette phase, paramagnétique à température ambiante et magnétiquement ordonnée vers 100 K. Une mesure a été faite à 55 K mais elle n'est pas exploitable à cause d'une trop faible statistique de mesure.

4. Tricouches Fe/Mn/Fe

Le but de cette partie est de vérifier la structure cristallographique des échantillons préparés en tricouches. L'étude précédente est faite sur les échantillons élaborés en multicouches. Une étude structurale des tricouches est donc nécessaire pour pouvoir discuter les résultats magnétiques obtenus pour les deux systèmes caractérisés dans notre étude.

4.1 Réflectométrie de rayons X

Le but de cette partie est de vérifier les épaisseurs et la rugosité de chaque couche individuelle des échantillons déposés à différentes températures. Ce travail a été fait préalablement à l'étude en réflectométrie des neutrons polarisés. Les spectres obtenus sont ajustés par le logiciel SimulReflec [Ott 06].

Les spectres expérimentaux et les spectres simulés par SimulReflec des tricouches Fe/Mn/Fe sont présentés sur la Figure III - 37

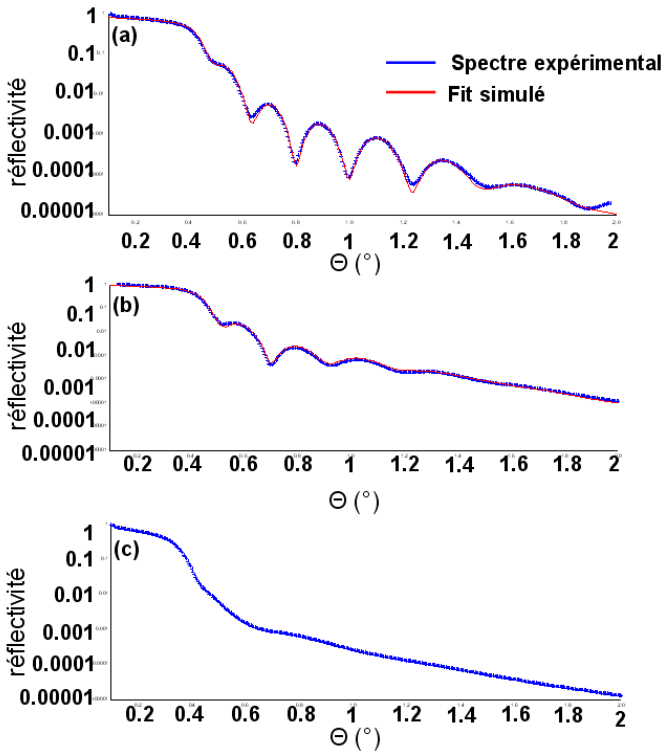


Figure III - 37 : Diagrammes de réflexion des rayons X aux petits angles, obtenus expérimentalement (en bleu) et par ajustement (en rouge) pour les tricouches déposées à (a) 373 K, (b) 473 K et (c) 573 K.

Les spectres montrent qu'après un plateau de réflectivité totale, nous avons une modulation de l'intensité réfléchie (les franges de Kiessig) qui reflète l'épaisseur totale de l'échantillon. L'intensité des pics diminue avec l'augmentation de la température de dépôt jusqu'à extinction (il n'y a plus de pics) pour l'échantillon déposé à 573 K.
Le graphe de la Figure III - 37-(c) montre en effet une extinction des franges de Kiessig, ce qui suggère que la perte de la structure en couches et/ou l'augmentation de la rugosité superficielle conduisent à une plus forte dispersion des rayons X.

Pour la modélisation du spectre expérimental, nous avons utilisé un modèle théorique simple constitué d'un empilement des différentes couches pures de Fe et Mn avec des interfaces d'alliage Fe-Mn, caractérisées par leur épaisseur, leur densité, les parties réelle et imaginaire du facteur de diffusion atomique (respectivement f_1 et f_2), et la rugosité des couches à l'interface. En partant des valeurs nominales des paramètres et en ajustant les épaisseurs et la rugosité des couches, nous avons réalisé plusieurs simulations jusqu'à obtenir des ajustements satisfaisants. Le Tableau III - 5 résume les paramètres des modèles retenus.
Il n'est pas possible d'ajuster la courbe de l'échantillon déposé à 573 K puisqu'elle ne présente pas d'oscillations.

On remarque que les épaisseurs des couches trouvées sont beaucoup plus faibles que les valeurs nominales (Fe 5nm et Mn 20nm).

L'écart est très significatif puisqu'on obtient des tricouches d'épaisseur totale 19 nm (échantillon déposé à 373 K) et 15,8 nm (échantillon déposé à 473 K), au lieu de la valeur nominale 30 nm. Cela peut s'expliquer par un problème de calibrage de la micro-balance à quartz. Les épaisseurs des couches seront donc mesurées directement sur les images MET.

On remarque aussi que nous avons une augmentation de la rugosité avec la température de dépôt. La rugosité moyenne de la tricouche est de 0,40 nm à 373 K et de 1,17 nm à 473 K.

Il faut noter que les densités du Fe et du Mn, qui sont respectivement de 8,50 et 8,18 $g.cm^{-3}$ ne permettent pas d'avoir un bon contraste entre les deux éléments. Les épaisseurs obtenues restent indicatives.

Tableau III - 5 : Récapitulatif des paramètres structuraux obtenus par l'ajustement des spectres de réflectométrie de rayons X des tricouches élaborées à 373 et 473 K

	Nature chimique des couches	**Epaisseur (nm)**	**Densité (g.cm^{-3})**	**Rugosité (nm)**
Echantillon déposé à 373 K	FeI (Si)	2,7	8,50	0,1
	FeMn	1,5	8,38	0,1
	Mn	8,8	8,18	0,6
	FeMn	3,0	8,38	0,6
	FeII (Cr)	2,7	8,5	0,7
Echantillon déposé à 473 K	FeI (Si)	2,0	8,50	0,5
	FeMn	0,5	8,57	0,9
	Mn	10,6	8,18	1,1
	FeMn	1,2	7,83	1,3
	FeII (Cr)	1,5	8,50	1,9

4.2 Microscopie électronique en transmission

Les images des tricouches élaborées à 473 K et 573 K ont été réalisées avec C. Genevoix et les images de la tricouche élaborée à 373 K ont été réalisées avec W. Lefebvre.

Pour s'assurer que les tricouches ont la même structure que les dix bicouches, et que les résultats structuraux obtenus en sonde atomique tomographique et spectroscopie Mössbauer sont valables aussi pour les tricouches, celles-ci ont été analysées en MET.

- **Tricouche élaborée à 373 K**

L'image en champ clair (Figure III-38) de la tricouche élaborée à 373 K montre une structure en couches. Les deux couches sont formées de plusieurs grains de tailles et d'orientations différentes. Le faible contraste entre le Fe et le Mn ne permet pas d'avoir plus d'information sur la structure des couches, mais la tricouche semble présenter moins de rugosité que la multicouche élaborée à la même température (Figure III-38), ce qui est en concordance avec les mesures de réflectométrie de rayons X.

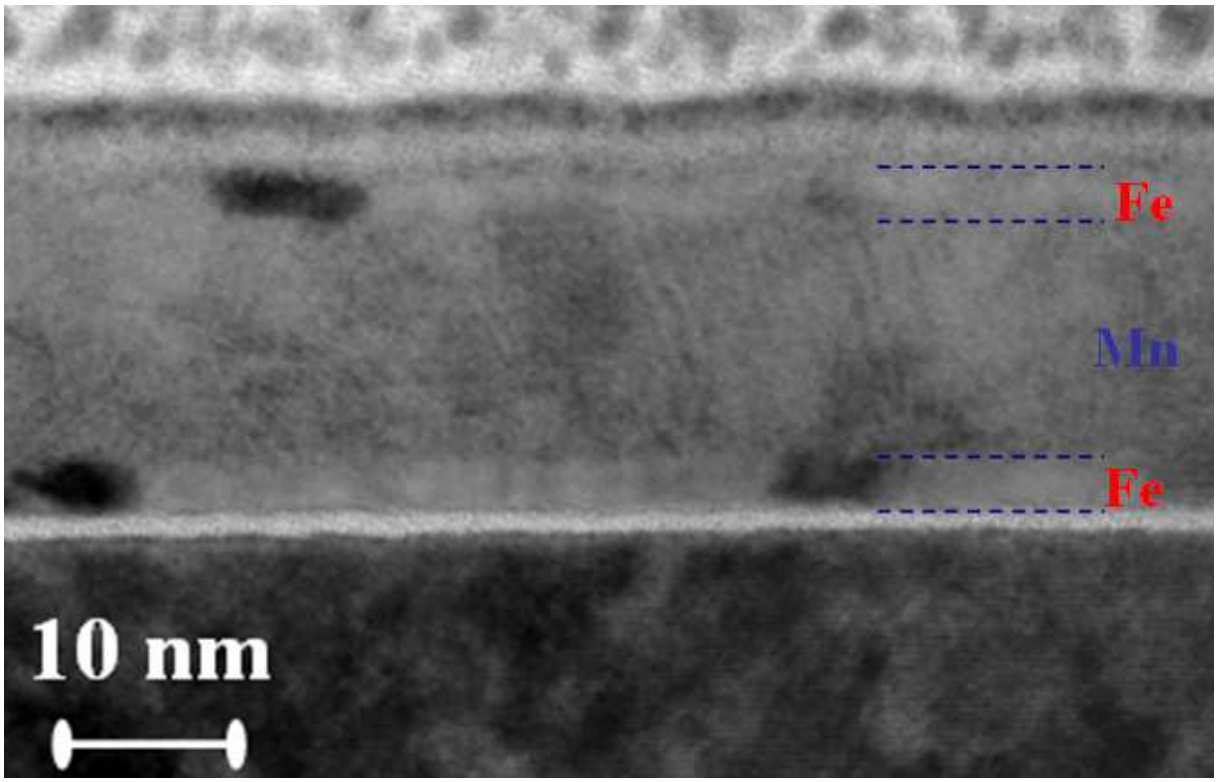


Figure III - 38 : Image en champ clair de la tricouche déposée à 373 K montrant l'empilement des couches Fe et Mn.

- **Tricouche élaborée à 473 K**

Les résultats obtenus pour la tricouche élaborée à 473 K montrent une structure en couches. L'image en champ clair (Figure III - 39) montre que la couche de Fe déposée sur le SiO_2 (oxyde natif) est formée de plusieurs grains de taille et d'orientations différentes. Elle a une épaisseur moyenne de 3,5 nm ce qui est loin de l'épaisseur nominale de 5 nm. La première interface Mn/Fe est faiblement rugueuse par rapport à la deuxième (interface Fe/Mn) qui montre de larges oscillations. La couche de Mn a une épaisseur de 17 nm, et est composée de plusieurs grains de tailles et d'orientations différentes.

La deuxième interface Fe/Mn présente une grande rugosité de l'ordre de 5 nm (pic à pic), sous forme d'oscillations. La deuxième couche de Fe déposée sur le Mn n'est pas bien visible sur les images à cause du contraste clair de la couche de protection en Pt.

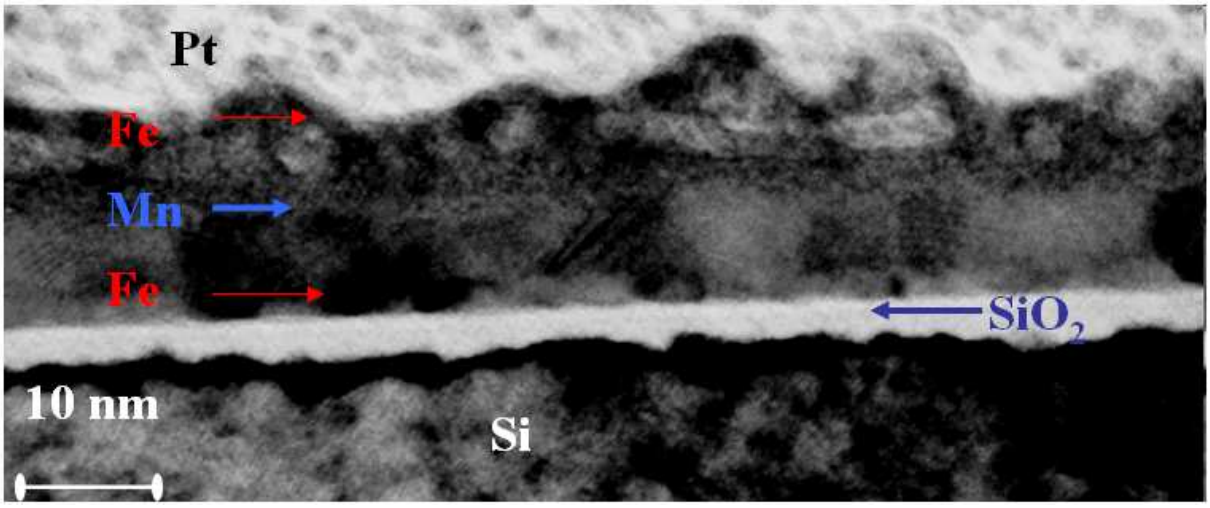


Figure III - 39 : Image en champ clair de la tricouche déposée à 473 K montrant l'empilement des couches Fe et Mn.

- **Tricouche élaborée à 573 K**

L'image en champ clair de la tricouche déposée à 573 K (Figure III - 40), montre une évolution de la structure de la tricouche avec la température de dépôt. La première couche de Fe reste moins rugueuse que la deuxième, qui avec la couche de Mn montrent une rugosité

accrue, de l'ordre de 10 nm (pic à pic), qui peut être expliquée par une croissance 3D de la couche de Mn qui s'accentue avec l'augmentation de la température. La deuxième couche de Fe n'est pas visible à cause du faible contraste entre le Fe et le Mn.

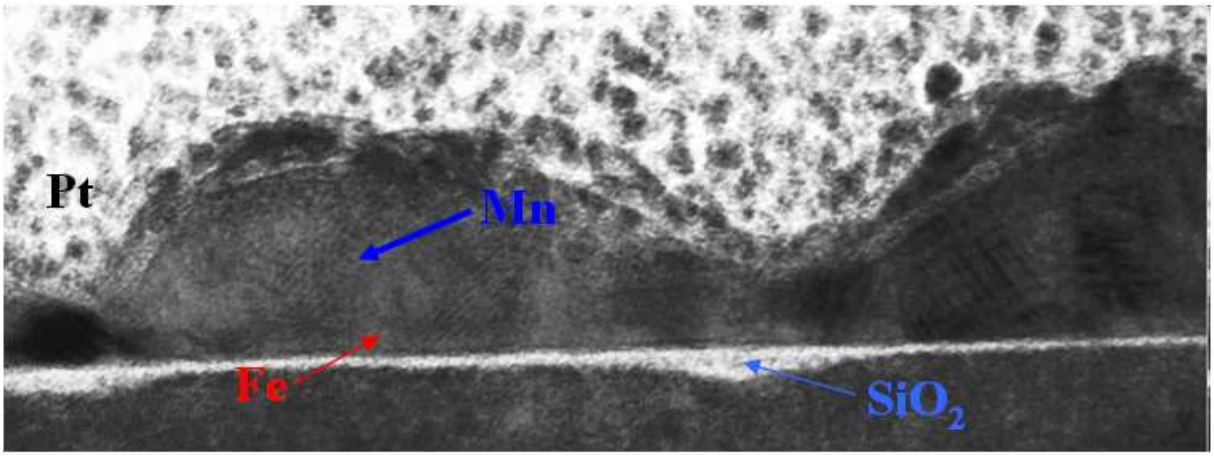


Figure III - 40 : Image en champ clair de la tricouche déposée à 573 K montrant l'empilement des couches Fe et Mn.

L'image en champ sombre (Figure III - 41) montre les grains de la couche de Mn dont la taille est de l'ordre de l'épaisseur de la couche.

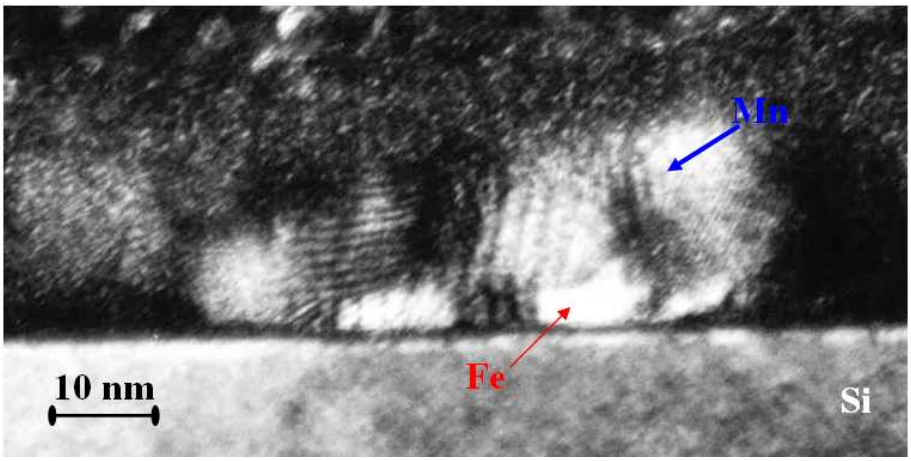


Figure III - 41 : Image en champ sombre obtenue après une sélection partielle des taches de diffraction de type {330} de α-Mn, montrant de gros grains de Mn qui occupent la totalité de l'épaisseur de la couche.

- **Conclusion**

Les résultats obtenus sur les tricouches montrent que la couche de Mn est à l'origine de la rugosité observée dans les multicouches (Figure III - 40), la croissance 3D de la couche induisant le début de la formation d'une structure colonnaire et rugueuse (Figure III - 41).
La première couche de Fe déposée est moins rugueuse, contrairement à la deuxième déposée sur le Mn.
La structure des tricouches évolue de la même façon que celle des multicouches déposées à la même température. On retrouve l'évolution de la taille des grains de Mn et le début de la formation des domaines observés dans les dix bicouches.
Les tricouches semblent avoir la même microstructure que les multicouches. La déformation de la couche de Mn influence seulement la morphologie des couches mais ne modifie pas le mélange chimique au niveau des interfaces. Les profils de concentration obtenus en sonde atomique tomographique à travers les interfaces Fe/Mn et Mn/Fe sont donc considérés comme valables dans le cas des tricouches.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'étude préliminaire du système (Fe/Mn) qui a permis l'optimisation des paramètres d'élaboration. Nous avons identifié les épaisseurs de la couche de Fe (5 nm) et de la couche de Mn (20 nm) qui permettent de maximiser le couplage d'échange.
Ensuite nous avons réalisé une étude structurale détaillée des multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ avec différentes techniques de caractérisation. L'étude a permis d'identifier la nature cristallographique des couches, et leur évolution en fonction de la température d'élaboration.

L'étude des multicouches par microscopie électronique en transmission (conventionnelle et haute résolution) a permis tout d'abord de vérifier la structure en couches alternées des échantillons élaborés à différentes températures de substrat (373, 473 et 573 K). Ensuite, les images ont permis d'estimer les épaisseurs des couches individuelles. Elles nous ont permis aussi de mettre en évidence, à l'interface Fe/Mn, une rugosité dont l'intensité et la période augmentent avec la température d'élaboration.

Ces analyses ont révélé enfin la nature cristalline des multicouches, ce qui nous a permis d'identifier les phases structurales. Ainsi, les couches de Mn ont une structure cubique centrée α-Mn et les couches de Fe ont une structure cubique centrée α-Fe. La structure des couches ne change pas avec l'augmentation de la température d'élaboration, mais on observe une augmentation de la taille et de la texture des grains, qui s'organisent sous forme de structures colonnaires à partir de la température de dépôt de 473 K. Cette structure s'établit sur la totalité de la multicouche à 573 K et induit une distorsion de la structure en couches.

La rugosité tridimensionnelle a biaisé nos mesures de spectroscopie chimique et n'a permis d'avoir que des estimations qualitatives de la nature chimique des interfaces.

Les analyses en sonde atomique tomographique ont permis une analyse locale à l'échelle atomique des couches et ont permis d'avoir les profils linéaires de concentration à travers les interfaces. Elles ont révélé l'asymétrie des interfaces Fe/Mn et Mn/Fe. Les profils de concentration obtenus indiquent la formation de mélange Fe-Mn à concentration modulée. La largeur de l'interface Fe/Mn augmente avec la température de dépôt, alors que l'interface Mn/Fe n'évolue pas. Les mesures de concentration dans les couches de Fe et de Mn montrent une faible variation des concentrations avec T_d, ce qui nous indique que la diffusion reste limitée aux interfaces et ne joue qu'un rôle mineur au cœur des couches où l'implantation est dominante. L'énergie cinétique des atomes pendant le dépôt amplifie sans doute l'effet de la diffusion aux interfaces et induit un fort élargissement de l'interface Fe/Mn de 2 nm à 3,8 nm.

Les mesures en spectroscopie Mössbauer ont permis de confirmer la structure cristallographique des couches contenant des atomes de fer à partir de leurs propriétés magnétiques. On a ainsi identifié des couches de α-Fe, mais aussi un alliage interfacial Fe-Mn de composition modulée. Les zones riches en Fe sont ferromagnétiques à température ambiante, avec une distribution de champs hyperfins reflétant la composition modulée, et les zones riches en Mn sont antiferromagnétiques avec une température de Néel ~100 K, sensiblement proche de celle du α-Mn (~95 K).

Pour finir, des images de MET des tricouches Fe/Mn/Fe ont été réalisées afin de comparer leur structure avec celle des multicouches $[Fe/Mn]_{10}$. Elles ont montré une structure semblable à celle des multicouches, cependant quelques différences ne sont pas à exclure.

Chapitre IV : Caractérisations magnétiques

1. Introduction

Le but de cette étude est une meilleure compréhension du phénomène d'échange anisotrope (« **E**xchange **B**ias ») en fonction de l'état de l'interface FM/AF. Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés magnétiques des multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ et des tricouches Fe/Mn/Fe.

La première partie présente les mesures magnétiques effectuées au SQUID sur les échantillons élaborés à différentes températures (T_d = 373, 473 et 573 K). Les cycles d'hystérésis ont été obtenus à 300 K et 5 K.
Les mesures d'aimantation ont été effectuées avec un champ magnétique externe appliqué parallèlement au plan des couches. Les mesures à 5 K ont toutes été réalisées suivant la même procédure qui consiste à refroidir sous un champ externe de $2{,}78\times10^5$ A/m ($\mu_0 H_{ext}$=0,35 T), de la température ambiante jusqu'à 5 K (largement inférieure à la température de Néel de α-Mn qui est de l'ordre de 95 K). Le cycle d'hystérésis est ensuite réalisé en variant le champ externe entre $+2{,}78\times10^5$ A/m (+0,35 T) et $-2{,}78\times10^5$ A/m (-0,35 T).
Les cycles obtenus ont été corrigés du signal diamagnétique du substrat de Si et de la paille utilisée comme porte-échantillon lors des mesures. Ces mesures nous permettent d'avoir les aimantations à saturation, le champ de couplage H_{EB} et le champ coercitif H_C ainsi que leur évolution avec T_d.

La deuxième partie présente les mesures de réflectométrie de neutrons polarisés. Les spectres, ajustements et profil de l'aimantation en profondeur sont présentés à différents champs externes de mesure. De la même manière que pour les mesures d'aimantation, les mesures RNP sont effectuées à 5 K après un refroidissement à partir de la température ambiante, sous champ externe de $2{,}78\times10^5$ A/m ($\mu_0 H_{ext}$=0,35 T).

La dernière partie présente une corrélation entre les propriétés structurales obtenues au chapitre III et les propriétés magnétiques obtenues dans les deux paragraphes précédents, à la lumière des modèles théoriques et des résultats expérimentaux récents publiés dans la littérature.

2. Cycles d'hystérésis

2.1 Cycles d'hystérésis des multicouches

Dans un premier temps, nous allons montrer les cycles des multicouches obtenus au SQUID à 300 K. Ensuite, en tenant compte des résultats de spectrométrie Mössbauer, nous présentons les cycles correspondant à la fraction de Fe ferromagnétique dans les échantillons à 300 K et à 5 K.

2.1.1 Cycles de l'aimantation globale à 300 K

Les cycles obtenus à température ambiante (Figure IV – 1) indiquent que le champ appliqué est dirigé suivant un axe de facile aimantation. Des mesures effectuées sous un champ magnétique externe appliqué dans différentes directions dans le plan montrent qu'il n'y a pas de direction préférentielle dans le plan et qu'il s'agit donc d'une anisotropie de type plan facile, d'origine dipolaire (anisotropie de forme), en accord avec les spectres Mössbauer qui indiquent une aimantation dans le plan des couches.

Le calcul de l'aimantation (moment magnétique par unité de volume) a été fait en considérant les épaisseurs des multicouches obtenues au MET.

Les courbes d'aimantation des échantillons déposés à différentes températures (373, 473 et 573 K) montrent à 300 K deux composantes magnétiques, une composante ferromagnétique due à la couche de Fe pur et un signal paramagnétique qui provient de l'alliage Fe-Mn de composition modulée situé à l'interface, en concordance avec les résultats des mesures Mössbauer. En effet, les analyses par spectrométrie Mössbauer (voir Chapitre III, paragraphe 3.4.2) indiquent que les couches de Fe ne sont pas à 100 % ferromagnétiques.

L'aimantation à saturation des échantillons diminue avec l'augmentation de la température d'élaboration, ce qui indique une diminution de la fraction ferromagnétique. Les champs coercitifs des couches sont très faibles, avec une légère augmentation pour la multicouche élaborée à 573 K.

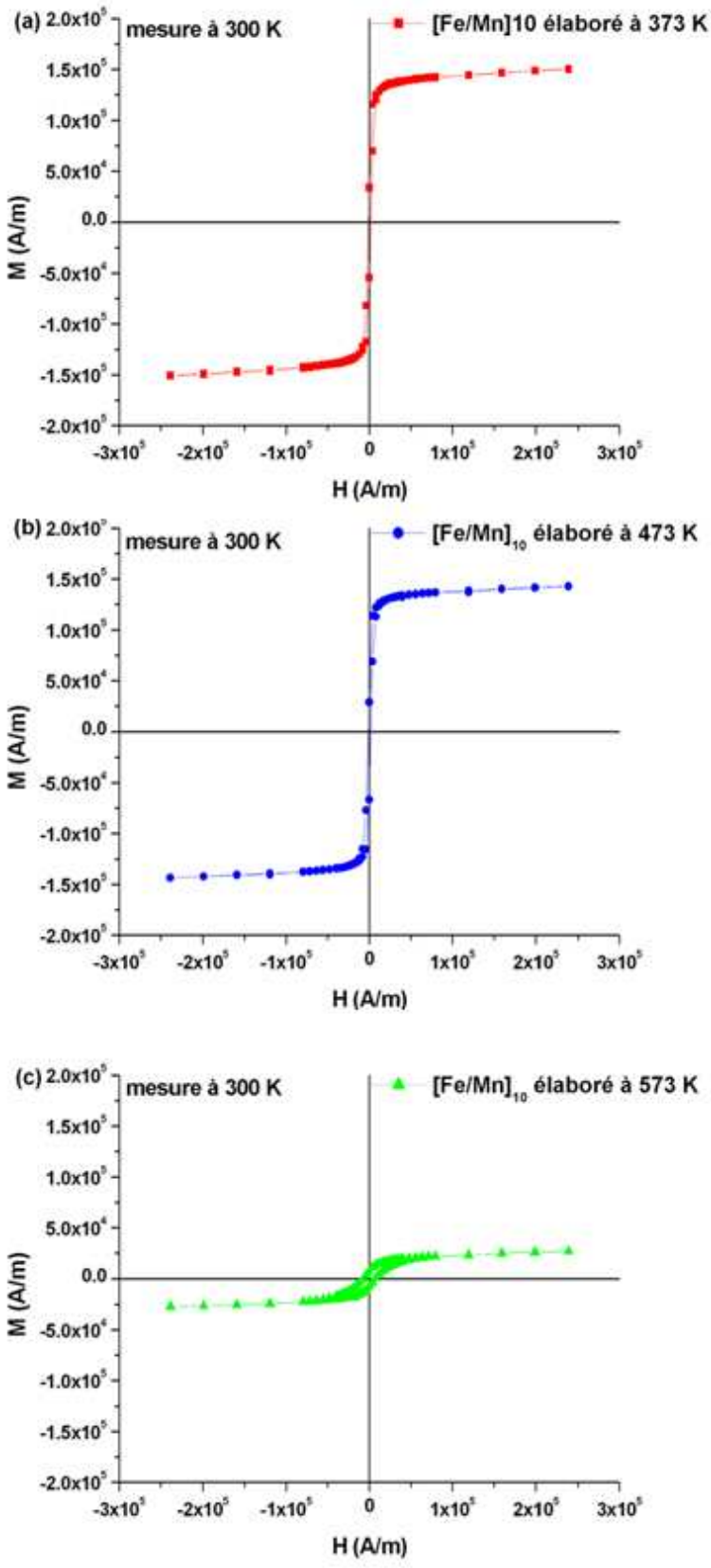


Figure IV - 1 : Courbes d'aimantation globale des multicouches à 300 K, en utilisant les épaisseurs totales des couches obtenues à partir des images MET, pour les températures de dépôt (a) 373 K, (b) 473 K et (c) 573 K.

Les mesures réalisées au SQUID donnent l'aimantation globale des multicouches. En utilisant la fraction ferromagnétique obtenue par spectroscopie Mössbauer, nous allons calculer les épaisseurs des couches de Fe ferromagnétique afin d'obtenir les cycles d'hystérésis de la couche ferromagnétique seule.

2.1.2 Cycles de l'aimantation de la fraction magnétique à 300 K

Les épaisseurs des couches de Fe ont été obtenues à partir des images MET, et la fraction ferromagnétique de Fe est issue des ajustements des spectres Mössbauer. Elle est de 54 % pour l'échantillon déposé à 373 K, 47 % pour celui déposé à 473 K et 10 % (la limite de détection) pour le dernier échantillon. Nous avons donc calculé les épaisseurs des couches de Fe ferromagnétique ainsi que le moment magnétique par atome de fer. Le tableau IV - 1 résume les résultats obtenus.

Tableau IV - 1 : Aimantation calculée à partir des mesures au SQUID et des épaisseurs des couches de Fe obtenues après soustraction de la fraction paramagnétique mesurée par effet Mössbauer.

T_d (K)	**Epaisseur MET (nm)**	**Fraction FM (%)**	**Epaisseur du Fe (nm)**	**Aimantation à saturation du Fe (A/m)**	**Moment magnétique/Fe (μ_B/at)**
373	3,7×10= 37	54 ± 3	20,0	$1,65\times10^6$	2,07± 0,11
473	4,5×10= 45	47 ± 3	21,1	$1,63\times10^6$	2,04± 0,06
573	4,5×10= 45	10 ± 3	4,5	$1,55\times10^6$	1,95± 0,10

Par ailleurs, à partir des champs hyperfins moyens obtenus par spectrométrie Mössbauer pour la fraction de Fe ferromagnétique, nous avons calculé les aimantations correspondantes (Tableau IV - 2) pour les comparer aux résultats précédents.

Tableau IV - 2 : Aimantation calculée à partir du champ hyperfin moyen obtenu par spectrométrie Mössbauer.

T_d (K)	**Champ hyperfin moyen $\langle B_{hf,m} \rangle$ (T)**	**Aimantation à saturation du Fe (A/m)**	**Moment magnétique/Fe (μ_B/at)**
373	30,24	$1,60\times10^6$	2,01
473	31,60	$1,67\times10^6$	2,10
573	-	-	-

En comparant les résultats, on constate que les valeurs du moment magnétique du Fe obtenues à partir du champ hyperfin sont du même ordre de grandeur que celles obtenues à partir des mesures au SQUID. Ces résultats indiquent des moments plus faibles que le moment du Fe pur (2,2 μ_B/ at) car ils incluent une fraction de l'alliage Fe-Mn aux interfaces. Sa concentration étant modulée, il présente une distribution de champ hyperfin correspondant à une distribution de l'aimantation, ce qui réduit la valeur moyenne de l'aimantation des échantillons.

En conclusion, l'aimantation moyenne des multicouches diminue en augmentant la température de dépôt à cause de la diminution de la fraction ferromagnétique, par contre l'aimantation de la phase ferromagnétique seule reste stable (Tableau IV-1).
Par la suite, les résultats qui sont présentés (mesures à 300 et 5 K), représentent les cycles d'aimantation des couches de Fe seules sans la fraction paramagnétique.

La Figure IV - 2 montre les cycles d'hystérésis obtenus à 300 K.

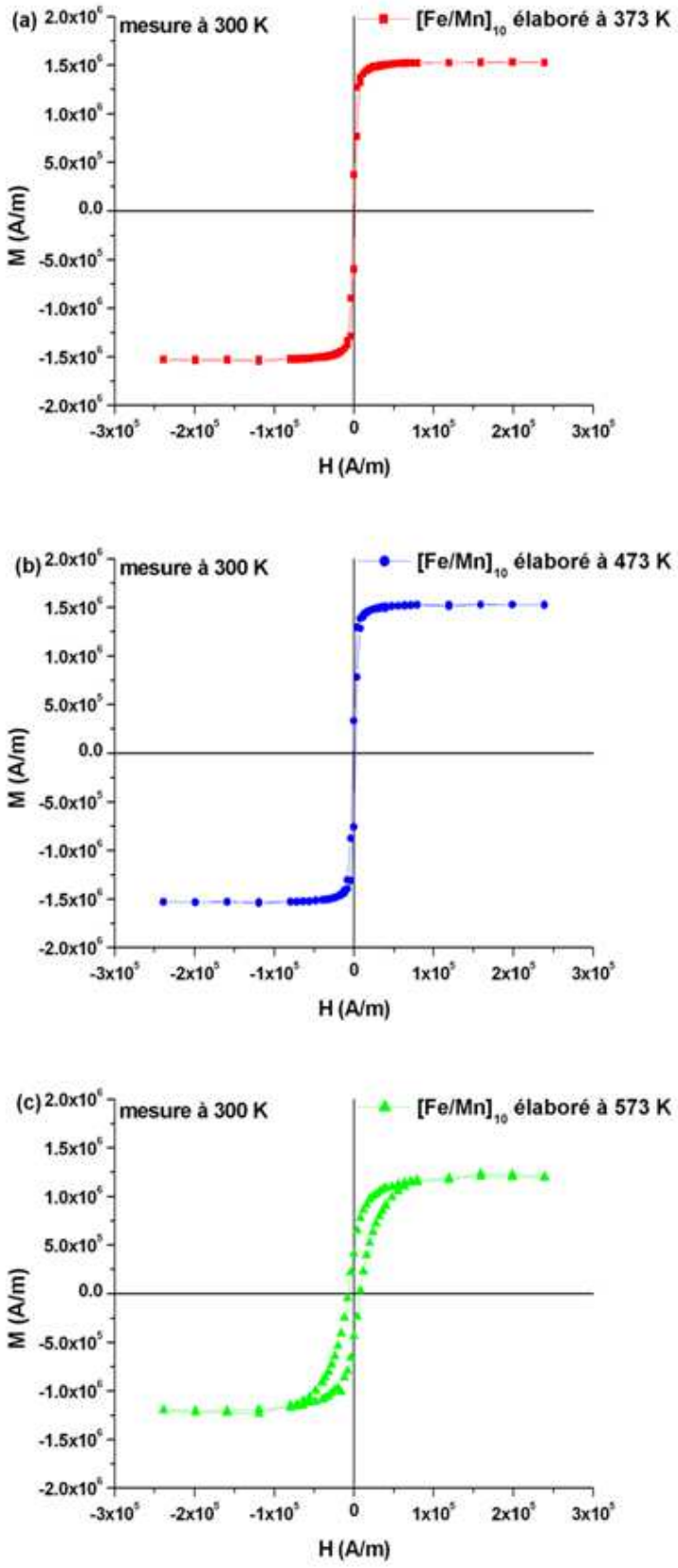


Figure IV - 2 : Courbes d'aimantation à 300K de la fraction de Fe ferromagnétique issues des mesures Mössbauer, pour les températures de dépôt (a) 373 K, (b) 473 K et (c) 573 K.

Les mesures à 300 K ne montrent pas de couplage d'échange, mais elles indiquent une légère augmentation du champ coercitif de la multicouche élaborée à 573 K. Pour cet échantillon, la forme du cycle est différente des deux autres : le retournement de l'aimantation s'effectue progressivement, contrairement au deux premiers qui ont des cycles carrés.
Le dernier échantillon est donc magnétiquement différent des deux autres.

2.1.3 Cycles de l'aimantation de la fraction magnétique à 5 K

La Figure IV - 3 montre les cycles obtenus à 5 K après un refroidissement sous champ externe de $+2{,}78\times10^5$ A/m (0,35 T) de 300 K à 5 K.

Les cycles des multicouches élaborées à 373 K et 473 K montrent un effet de « taille de guêpe », qui accompagne généralement le couplage d'échange, par contre la multicouche élaborée à 573 K ne montre pas cet effet.
Les cycles n'indiquent pas de variation de l'aimantation à saturation par rapport aux mesures effectuées à 300 K. Elle reste sensiblement proche de l'aimantation du Fe.
Les cycles montrent une augmentation des champs coercitifs par rapport aux mesures effectuées à 300 K, ainsi qu'un décalage vers les valeurs négatives du champ appliqué, ce qui traduit l'existence d'un couplage d'échange (ici ferromagnétique) anisotrope, ou « **E**xchange **B**ias ».
Les valeurs du champ d'échange et du champ coercitif sont reportées dans le Tableau IV – 3 , leur évolution sera détaillée dans le paragraphe suivant.

Tableau IV - 3 : Tableau récapitulatif des valeurs du champ d'échange H_{EB} et du champ coercitif H_C en fonction de la température de dépôt dans les multicouches $[Fe/Mn]_{10}$.

Température de dépôt (K)	**Champ d'échange H_{EB} (A/m)**	**Champ coercitif H_C (A/m)**
373	$1{,}68\times10^4$	$1{,}80\times10^4$
473	$5{,}81\times10^3$	$2{,}40\times10^4$
573	$4{,}85\times10^3$	$6{,}6\times10^4$

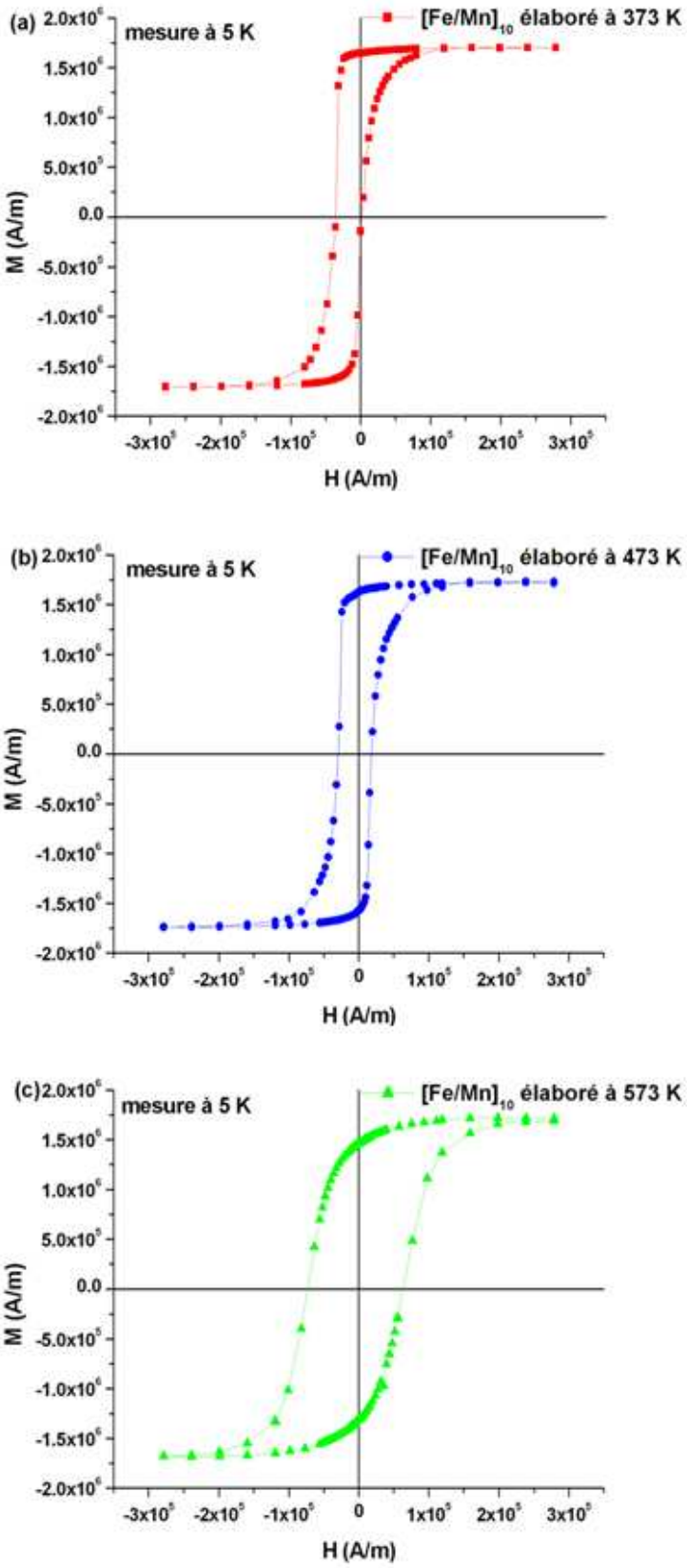


Figure IV - 3 : Courbes d'aimantation réalisées après refroidissement de 300 K à 5 K sous champ magnétique externe de +2,78×10^5 A/m, en utilisant les épaisseurs corrigées, pour les températures de dépôt (a) 373 K, (b) 473 K et (c) 573 K.

2.1.4 Evolution de H_{EB} et H_c

Les cycles obtenus à 300 K ne montrent pas de couplage d'échange puisque l'on est au-dessus de la température de Néel de AF (~100 K), contrairement aux cycles obtenus à 5 K qui présentent un décalage vers la gauche dû au couplage à l'interface FM/AF. La Figure IV - 4 montre l'évolution du champ d'échange H_{EB} en fonction de la température de dépôt.

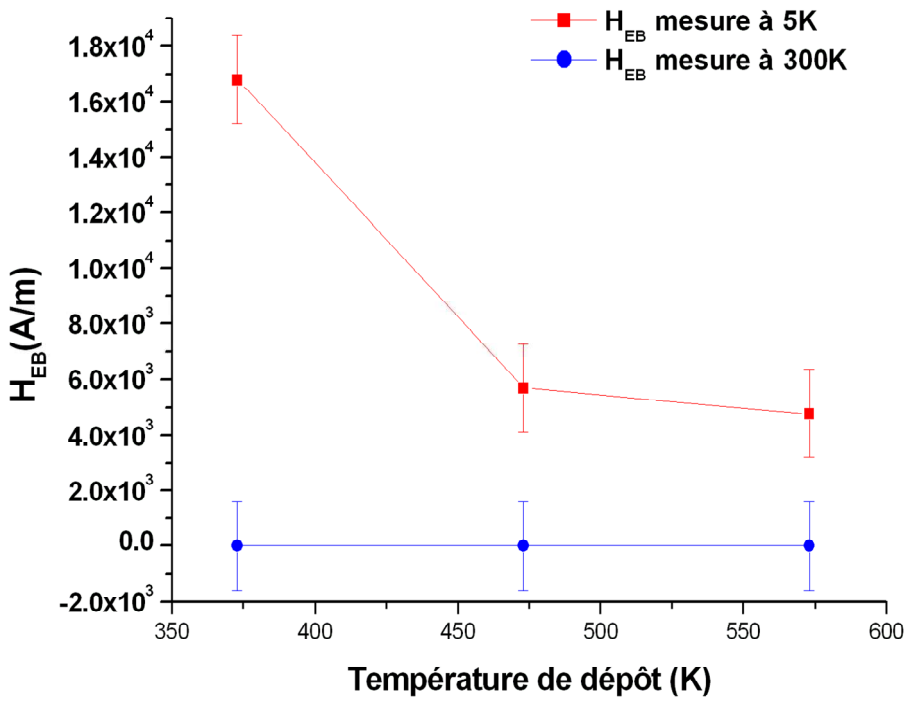


Figure IV - 4 : Evolution du champ d'échange anisotrope H_{EB} en fonction de la température de dépôt, pour des mesures à 5 K et 300 K.

A 5 K, on observe une diminution significative de H_{EB} entre les dépôts à 373 K et 473 K, même si les aimantations des deux échantillons sont similaires, ce qui indique que l'effet « taille de guêpe » ne dépend pas seulement du couplage d'échange. En revanche entre 473 K et 573 K, le champ d'échange H_{EB} est sensiblement constant alors que le retournement est très différent.

La Figure IV - 5 montre une augmentation du champ coercitif H_C en fonction de la température de dépôt (mesure à 5 K), en particulier lors du passage de 473 K à 573 K où sa valeur passe de $2{,}4\times10^4$ A/m à $6{,}6\times10^4$ A/m. On observe toutefois une différence de forme du

cycle de la multicouche élaborée à 573 K par rapport aux deux autres. Il semble que l'effet « taille de guêpe » soit davantage lié au champ coercitif qu'au champ de couplage d'échange.
Les champs coercitifs à 300 K sont très faibles par rapport aux champs mesurés à 5K.
On constate que H_{EB} et H_C évoluent en sens opposé en fonction de la température de dépôt.

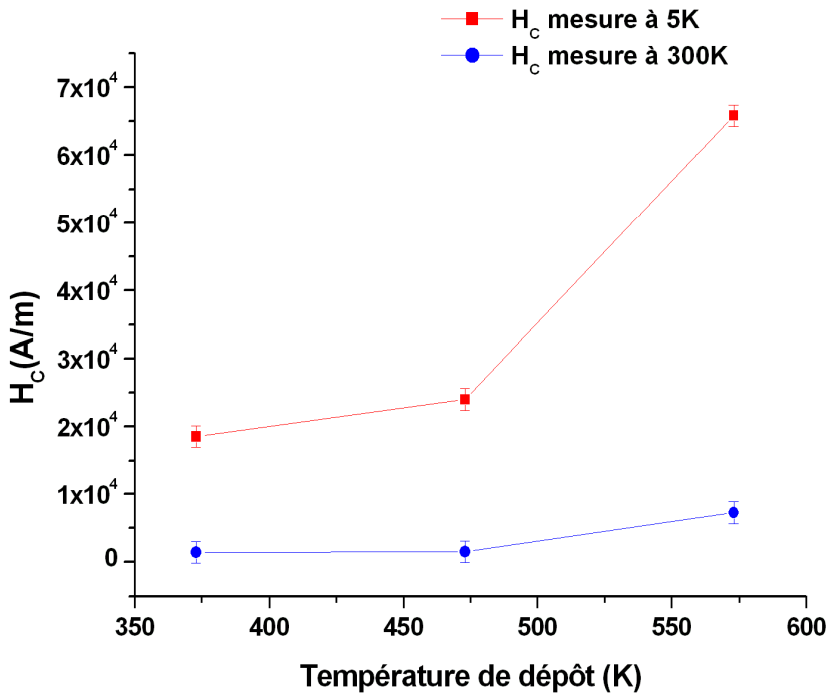


Figure IV - 5 : Evolution du champ coercitif H_C en fonction de la température de dépôt, pour des mesures à 5 K et 300 K.

2.2 Cycles d'hystérésis des tricouches Fe/Mn/Fe déposées à 373, 473 et 573 K

Les cycles d'aimantation à 5 K des tricouches sont présentés sur la Figure IV - 6.

Le calcul de l'aimantation est effectué avec les épaisseurs des couches de Fe obtenues à partir des mesures de réflectométrie des rayons X, ce qui conduit à des moments moyens de ~ 2 μ_B/ Fe. Cette aimantation réduite s'explique par le fait que nos couches de Fe ne sont pas pures mais contiennent à peu près 6 % de Mn. Ceci ne concerne pas le mélange Fe-Mn à composition modulée situé aux interfaces, mais uniquement les couches considérées comme majoritaires en Fe.

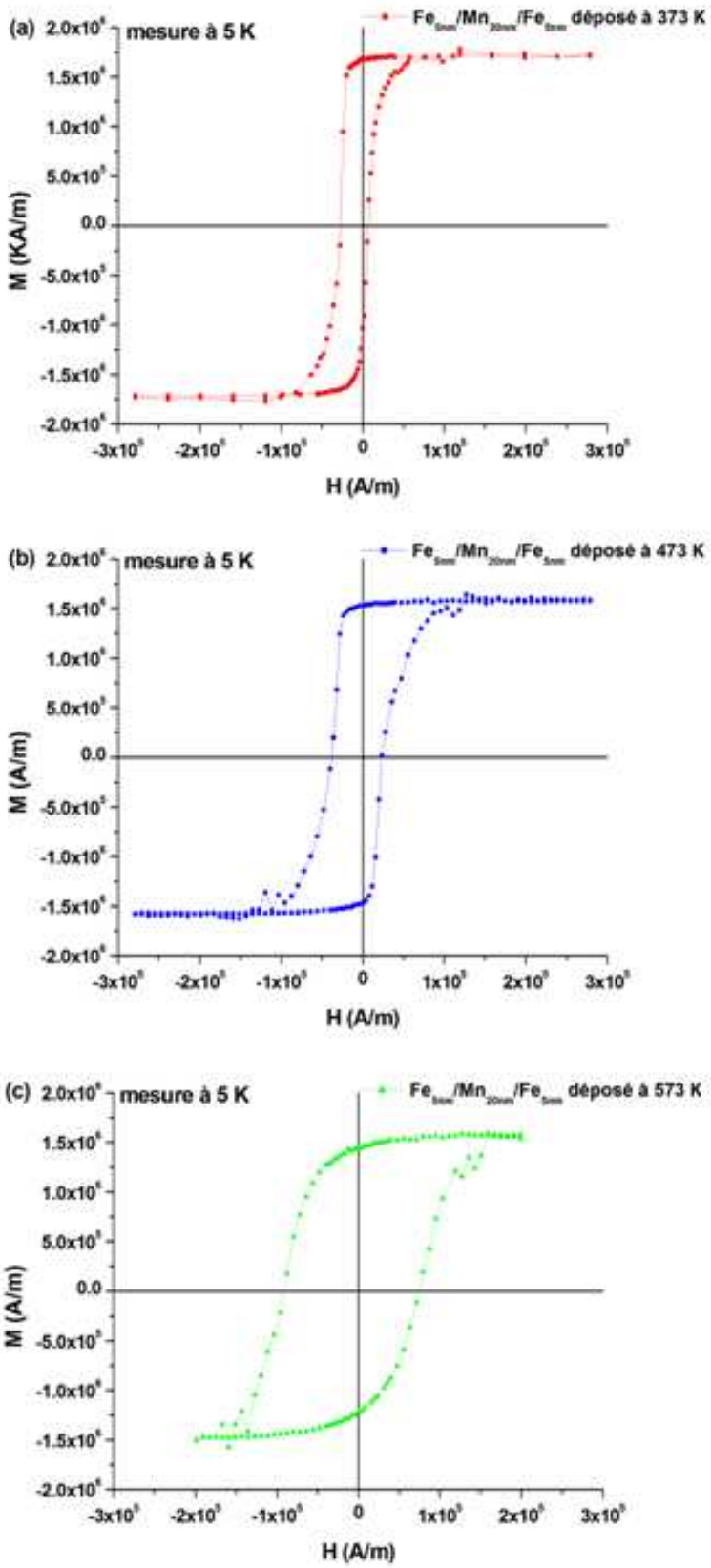


Figure IV - 6 : Courbes d'aimantation des tricouches Fe/Mn/Fe, réalisées après refroidissement de 300 K à 5 K sous champ magnétique externe de +2,78×10^5 A/m pour les températures de dépôt (a) 373 K, (b) 473 K et (c) 573 K.

Pour l'échantillon déposé à 373 K, l'aimantation à saturation est de ~ $1{,}71\times10^6$ A/m, soit à peu près 2,15 μ_B/Fe, ce qui est proche du moment magnétique du Fe pur. Le cycle montre un décalage vers la gauche dû à l'échange ferromagnétique anisotrope à l'interface FM/AF (**E**xchange **B**ias).

Pour l'échantillon déposé à 473 K, nous avons une aimantation à saturation de ~ $1{,}64\times10^6$ A/m, soit 2,06 μ_B/Fe. On note une légère diminution de l'aimantation par rapport à l'échantillon précédent.

La dernière tricouche, déposée à 573 K, semble très différente des deux échantillons précédents. Nous avons une diminution de l'aimantation à saturation qui est de $1{,}57\times10^6$ A/m, soit 1,98 μ_B/Fe. Ceci peut résulter de l'augmentation du mélange chimique aux interfaces qui devient majoritaire en volume et réduit l'aimantation moyenne de la couche.

Les valeurs du champ d'échange et du champ coercitif sont reportées dans le Tableau IV - 4.

Tableau IV - 4 : Tableau récapitulatif des valeurs du champ d'échange H_{EB} et du champ coercitif H_C en fonction de la température de dépôt dans les tricouches Fe/Mn/Fe.

Température de dépôt (K)	**Champ d'échange H_{EB} (A/m)**	**Champ coercitif H_C (A/m)**
373	$1{,}01\times10^4$	$1{,}68\times10^4$
473	$7{,}16\times10^3$	$3{,}05\times10^4$
573	$7{,}95\times10^3$	$7{,}95\times10^4$

Le champ coercitif H_C augmente avec la température de dépôt, et présente une grande variation entre les températures 473 K et 573 K. Le champ de couplage H_{EB} quant à lui diminue significativement entre 373 K et 473 K (Figure IV - 7).

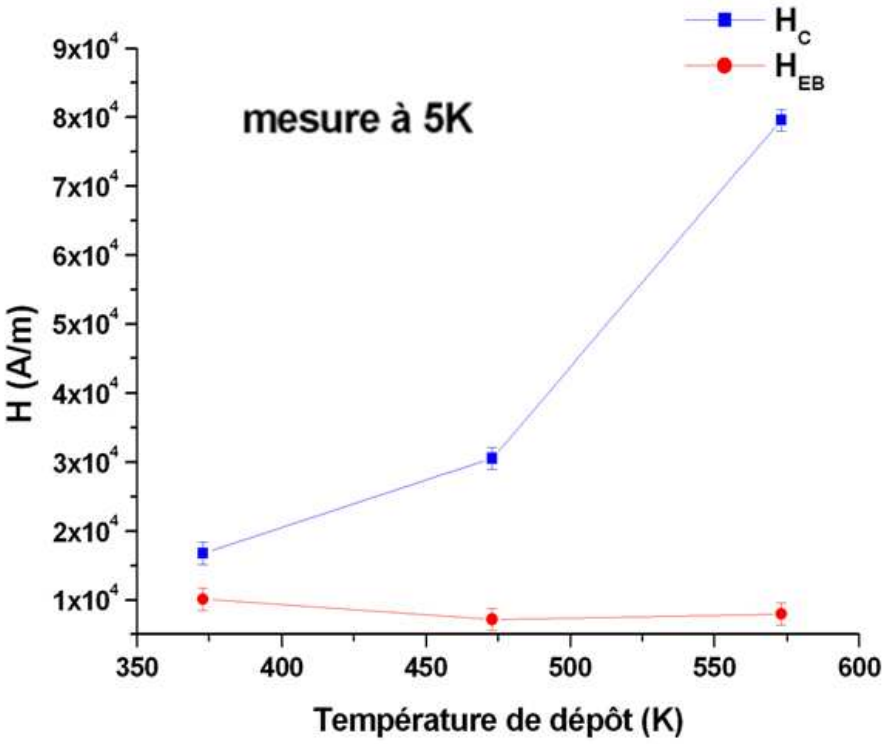


Figure IV - 7 : Evolution du champ de couplage anisotrope H_{EB} et du champ coercitif H_C en fonction de la température de dépôt, pour des mesures à 5 K sur des tricouches Fe/Mn/Fe.

En comparant le champ d'échange à 5 K des multicouches et des tricouches (Figure IV - 8), on note que H_{EB} est presque deux fois plus grand dans la multicouche que dans la tricouche déposée à 373 K. La caractérisation de cette tricouche en MET (Chapitre III paragraphe 4.2) a indiqué que la tricouche avait la même microstructure que la multicouche élaborée à la même température, avec cependant une rugosité plus faible. La couche de Mn dans la tricouche est cependant moins épaisse (~ 9 nm, Figure III - 2) que dans la multicouche (~ 20 nm Figure III - 6). En effet, en étant moins épaisse la couche de Mn dans la tricouche ne permet pas d'atteindre le maximum de champ de couplage.

En augmentant la température de dépôt, on observe une réduction significative du couplage anisotrope et on se retrouve avec le même ordre de grandeur de champ d'échange dans les multicouches et les tricouches déposées à 473 K et 573 K (Figure IV - 8).
On note enfin une augmentation de H_C avec la température de dépôt, en particulier au passage de 473 K à 573 K (Figure IV - 9).

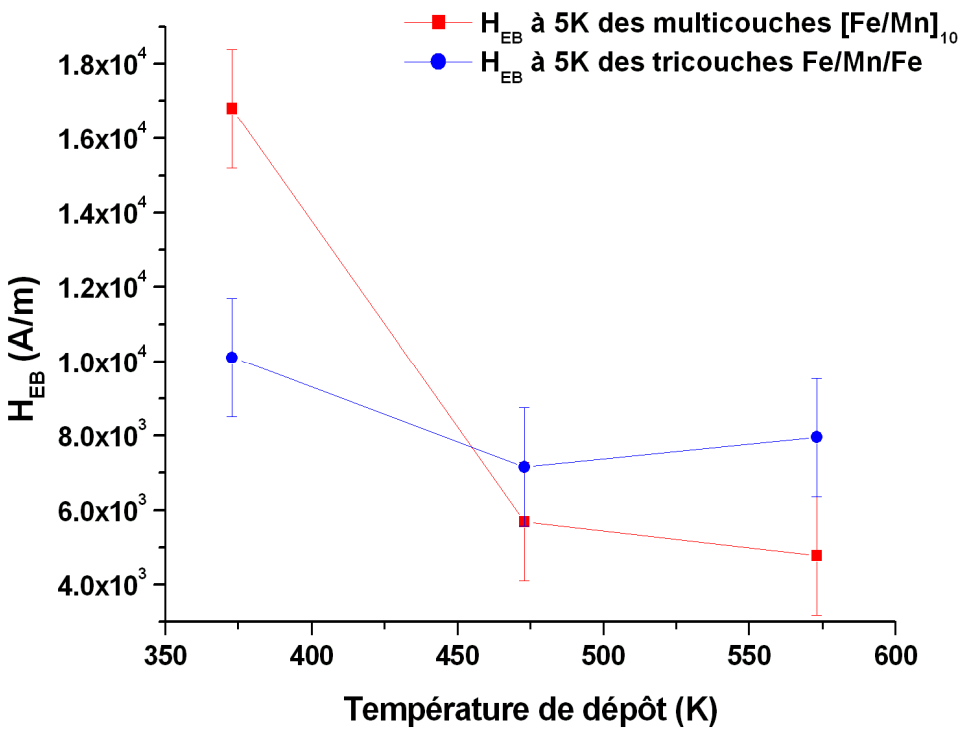


Figure IV - 8 : Evolution du champ de couplage d'échange avec la température de dépôt, dans les multicouches (en rouge) et les tricouches (en bleu).

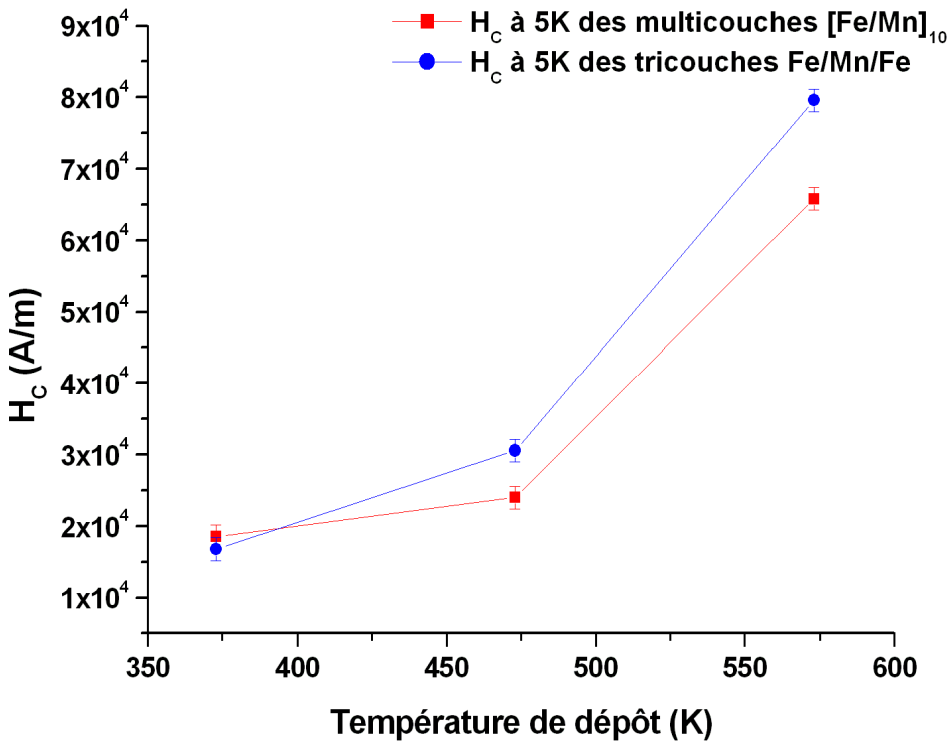


Figure IV - 9 : Evolution du champ coercitif avec la température de dépôt, dans les multicouches (en rouge) et les tricouches (en bleu).

3. *Réflectométrie de neutrons polarisés*

Les mesures de réflectivité de neutrons ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin sur le réflectomètre PRISM [Pri] en collaboration avec F. Ott.

Les systèmes en multicouches présentent des rugosités de surface très importantes qui rendent les études de réflectométrie très difficiles à réaliser. Pour cette raison, nous avons fabriqué des échantillons spécifiques dédiés aux mesures de réflectivité de neutrons.

Les échantillons étudiés dans cette partie sont les tricouches Fe/Mn/Fe élaborées à différentes températures de dépôt (373, 473 et 573 K). Comme on l'a vu dans la partie précédente et le chapitre III, les tricouches semblent avoir les mêmes propriétés structurales que les multicouches étudiées en détail. Les tricouches sont plus adaptées pour l'étude en Réflectométrie de Neutrons Polarisés (RNP) parce qu'elles ne présentent de la rugosité que sur deux interfaces, alors que pour les multicouches la multiplication des interfaces amplifie les effets de la rugosité et induit l'extinction des oscillations, dans les mesures RNP comme pour les mesures de réflectométrie de rayons X.

Les expériences ont été réalisées dans un cryoaimant Oxford de modèle Spectromag permettant à la fois de descendre à basse température et d'appliquer des champs forts.
La procédure expérimentale a consisté à refroidir les échantillons sous un champ planaire de $+2{,}8\times10^5$ A/m (~0,35 T), appliqué dans la direction des neutrons incidents. Les mesures de réflectivité ont été réalisées pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué. Les données expérimentales ont été ajustées avec le logiciel Simulreflec [Sim], comme pour le traitement des données de réflectométrie des rayons X.

3.1 Méthode d'ajustement des spectres

Les données de RNP se présentent sous forme de deux spectres, appelés R^{++} et R^{--}, correspondant respectivement aux neutrons incidents en polarisation « haut » et « bas » et gardant la même polarisation après réflexion sur l'échantillon. La différence entre les deux spectres renseigne sur les composantes de l'aimantation parallèles au champ magnétique

appliqué. Elle dépend de la projection de l'aimantation le long du champ appliqué en fonction de la profondeur.

Il est techniquement possible de mesurer aussi les réflectivités de « spin-flip » R^{+-} et R^{-+} qui correspondent aux neutrons ayant subi un retournement de spin lors de la réflexion sur l'échantillon. Ces réflectivités donnent des informations sur les composantes de l'aimantation perpendiculaires au champ magnétique appliqué. Dans notre système, nous n'attendons pas ce type de configuration, donc ces composantes de « spin-flip » n'ont pas été mesurées.
Dans la présentation des résultats obtenus, les ajustements seront accompagnés de la configuration magnétique des couches.

Les spectres R^{+-} et R^{--} sont ajustés simultanément, avec un calcul de réflectivité spéculaire basé sur le formalisme de Parratt [Par 54]. L'échantillon est supposé plan, latéralement homogène, et le potentiel d'interaction neutron-matière varie seulement en fonction de la profondeur. Le système est décrit par un empilement de plusieurs couches caractérisées par leurs paramètres structuraux qui sont l'épaisseur e, la densité ρ, le facteur de diffusion nucléaire b et la projection du moment magnétique m suivant la direction du champ appliqué.
Les mesures de RNP sont utilisées pour déterminer, en profondeur, l'amplitude de l'aimantation. Elles permettent de déterminer la projection des moments magnétiques de chaque couche dans la direction du champ appliqué. Il est nécessaire de fixer les paramètres structuraux des couches pour n'avoir que la projection du moment magnétique des couches comme paramètre libre d'ajustement.

Nos mesures ont été ajustées par un modèle qui reflète la réalité des tricouches, avec des interfaces constituées de mélange Fe-Mn.

Dans la suite du manuscrit, et afin de différencier les deux couches de Fe, nous adoptons la notation Fe(1) pour la couche de Fe déposée sur le substrat de Si et la notation Fe(2) pour la couche de Fe déposée sur le Mn.

3.2 Tricouche déposée à 373 K

Le Tableau IV – 5 récapitule les paramètres structuraux obtenus en réflectométrie de rayons X et qui sont utilisés pour ajuster les mesures de RNP en laissant libre l'aimantation des couches.

Tableau IV - 5 : Tableau récapitulatif des paramètres obtenus en (RNP) de la tricouche élaborée à 373 K, utilisés pour les ajustements des mesures.

Couche	**Epaisseur (nm)**	**Densité ($g.cm^{-3}$)**	**b (fm)**	**Rugosité (nm)**
Fe(1)	2,7	8,50	9,45	0,5
FeMn	1,8	8,34	-3,73	0,5
Mn	8,8	8,18	-3,73	0,5
FeMn	3,3	8,34	-3,73	0,5
Fe(2)	2,7	8,50	9,45	0,5

La Figure IV - 10 présente le cycle d'hystérésis à 5 K après refroidissement sous champ externe de $2{,}78\times10^5$ A/m (~0,35 T), ainsi que les spectres RNP expérimentaux (points) avec leurs ajustements (traits pleins) et les profils d'aimantation en profondeur de la tricouche Fe/Mn/Fe élaborée à 373 K. Les profils montrent la valeur de l'aimantation de chaque couche et des interfaces Fe-Mn.

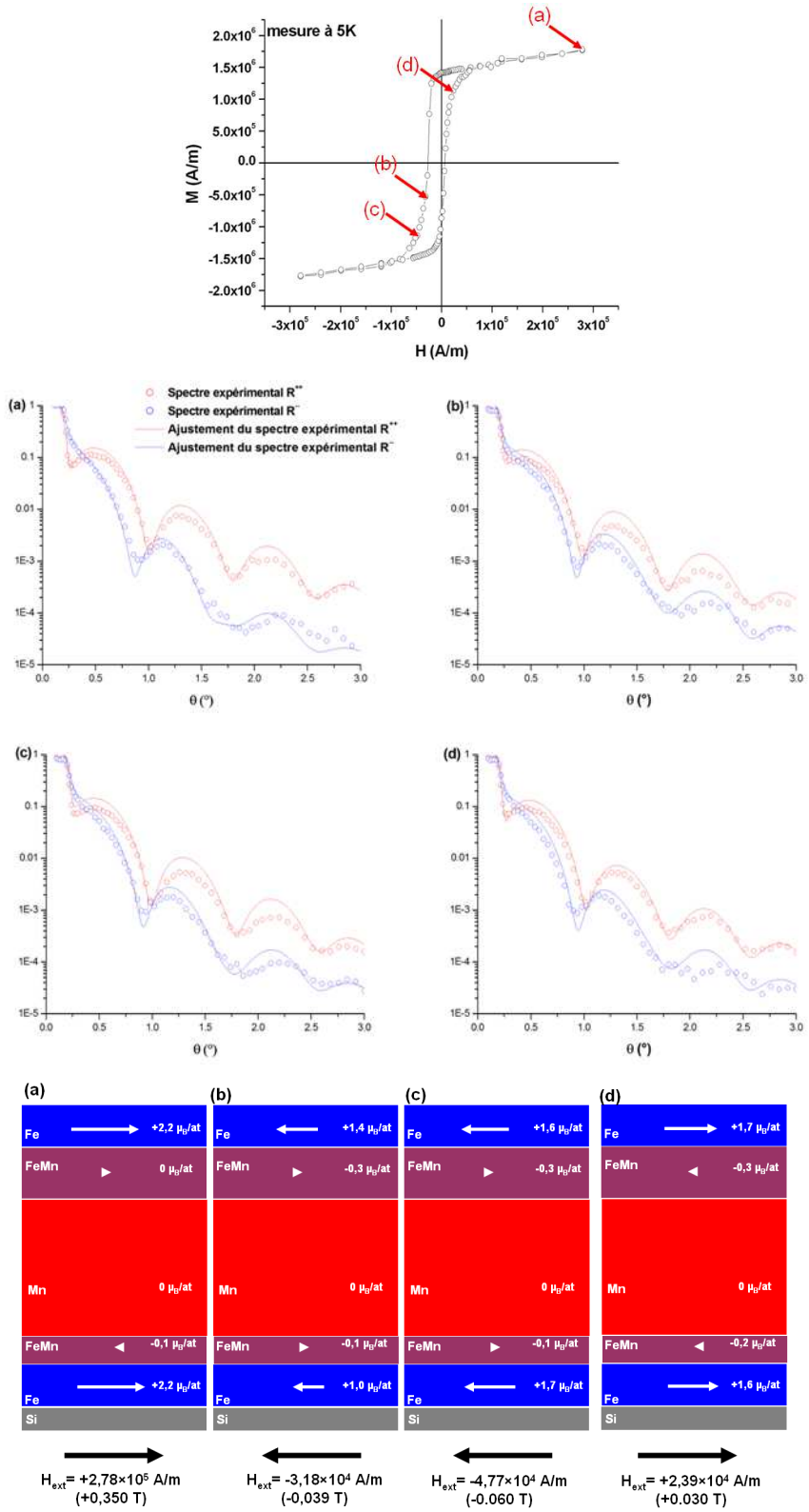


Figure IV - 10 : Courbes d'aimantation montrant les points de mesure sélectionnés pour l'étude en RNP (haut) ; spectres expérimentaux (points) R^{++} (rouges), R^{--} (bleus) et leurs ajustements (traits) (milieu) ; profils d'aimantation déduits des ajustements précédents montrant l'aimantation par atome et par couche (bas). Ces résultats ont été obtenus sur la tricouche élaborée à 373K.

La courbe d'aimantation est obtenue après un refroidissement de 300 K à 5 K sous un champ externe de $+2{,}78\times10^5$ A/m (0,35 T), appliqué parallèlement au plan de la tricouche. La courbe montre un décalage vers la gauche du cycle d'hystérésis, et la valeur du champ d'échange est $H_{EB}= 1{,}01\times10^4$ A/m. La saturation en champ positif montre une composante paramagnétique additionnée à la composante ferromagnétique. En diminuant le champ appliqué, le retournement n'est pas abrupt avec un cycle carré, mais se compose de deux parties : une première partie de retournement rapide suivi d'une saturation plus lente avant d'arriver dans le régime réversible. Un premier retournement rapide, suivi d'un deuxième plus progressif jusqu'à saturation en champ négatif.

Les profils d'aimantation en profondeur obtenus par RNP à différents points de la courbe d'aimantation nous indiquent la configuration des moments magnétiques des couches au cours du cycle. La première mesure réalisée à saturation en champ positif $+2{,}78\times10^5$ A/m montre que les couches de Fe ont un moment atomique de 2,2 μ_B/at ce qui correspond au moment à saturation du Fe pur. Le champ est ensuite diminué jusqu'à $-3{,}18\times10^4$ A/m, ce qui correspond à la fin du retournement abrupt. Nous constatons que les deux couches ne se retournent pas de la même façon : la couche de Fe(1) est magnétiquement la plus dure puisqu'elle présente une aimantation de seulement 1,02 μ_B/at, alors que la couche de Fe(2), qui s'est retournée plus facilement, est plus douce car elle présente une aimantation de 1,36 μ_B/at. Ensuite, pour la mesure à $-4{,}77\times10^4$ A/m, où on est presque en fin de retournement, les deux couches de Fe se comportent de façon similaire. Nous augmentons ensuite le champ appliqué jusqu'à $+2{,}39\times10^4$ A/m, et la mesure confirme que les deux couches de Fe sont équivalentes en champ élevé.

Il est à noter qu'au cours du retournement le long de la courbe d'aimantation, il apparait dans la couche interfaciale Fe-Mn un moment très faible ou nul, de l'ordre de grandeur de la précision des ajustements des courbes de neutrons qui est de l'ordre de $\pm$ 0,1 μ_B.

Les profils d'aimantation ont permis d'identifier une dissymétrie dans le comportement magnétique des couches de Fe : la couche de Fe(2), déposée au-dessus du Mn, est magnétiquement plus douce, alors que la couche de Fe(1), déposée au-dessus du substrat, est plus dure et se retourne donc en champ plus élevé. Cette différence pourrait s'expliquer par une différence de texture des couches car elles ont des environnements très différents.

3.3 Tricouche déposée à 473 K

Le Tableau IV - 6 récapitule les paramètres structuraux utilisés pour cet échantillon pour ajuster les mesures de RNP en laissant libre l'aimantation des couches. On remarque par rapport à l'échantillon précédent une diminution de l'épaisseur des couches de Fe au profit des couches d'alliages Fe-Mn aux interfaces, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en SAT (et les ajustements des mesures RX). Il faut noter que les mesures de SAT sont des mesures locales de profils de concentration, alors que les mesures de réflectométrie (rayons X et neutrons) sont plutôt une moyenne sur la totalité de l'échantillon.

Tableau IV - 6 : Tableau récapitulatif des paramètres obtenus en (RNP) de la tricouche élaborée à 473 K, utilisés pour les ajustements des mesures.

Couche	**Epaisseur (nm)**	**Densité ($g.cm^{-3}$)**	**b (fm)**	**Rugosité (nm)**
Fe(1)	2,1	8,50	7,53	0,71
FeMn	2,2	8,18	-3,73	1,25
Mn	5,4	8,18	-3,73	1,31
FeMn	2,9	8,18	-2,06	2,67
Fe(2)	2,0	8,50	7,51	0,50

La Figure IV - 11 présente le cycle d'hystérésis, les spectres expérimentaux (points) avec leurs ajustements (traits pleins) et les profils d'aimantation en profondeur de la tricouche Fe/Mn/Fe élaborée à 473 K.

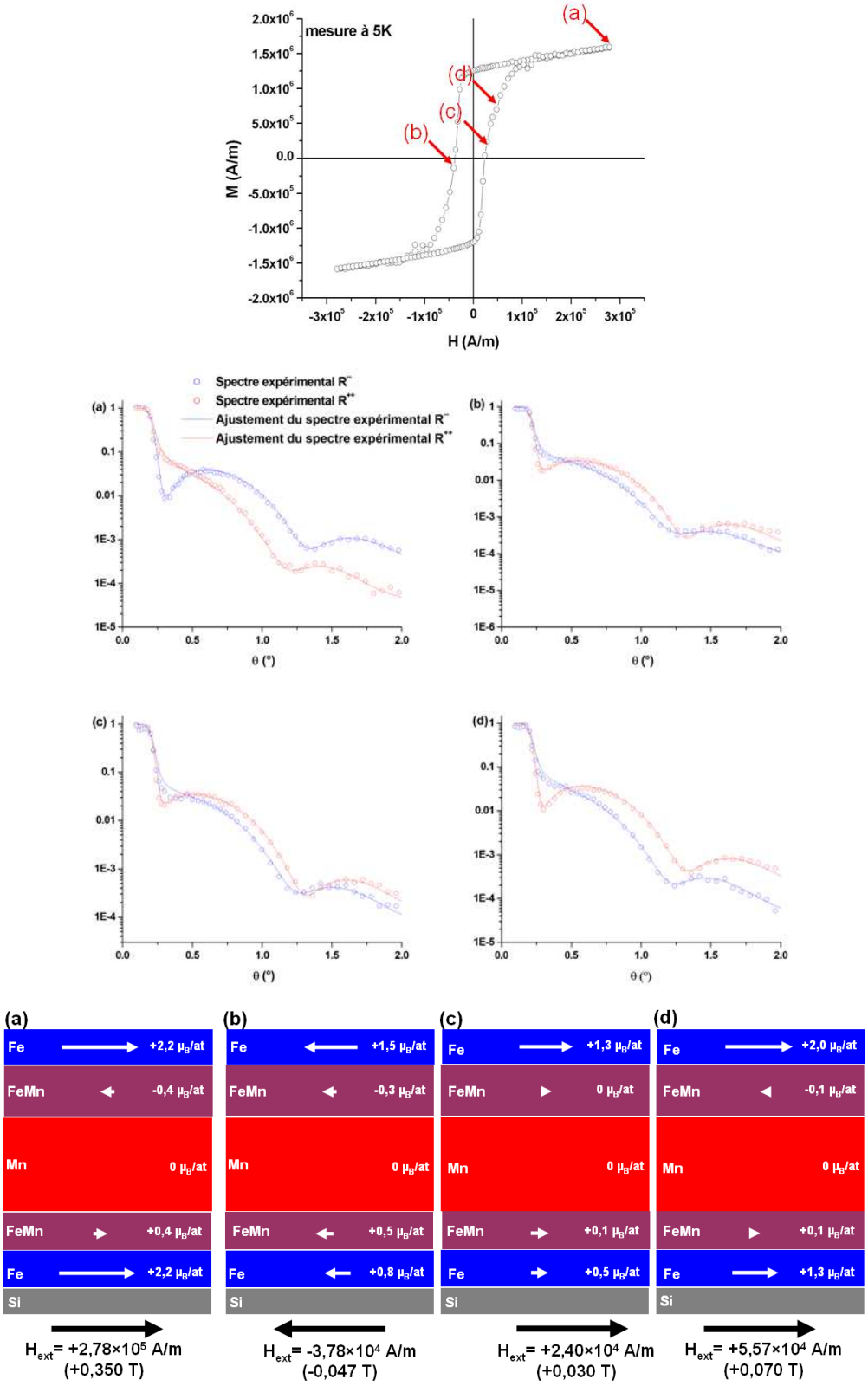


Figure IV - 11 : Courbes d'aimantation montrant les points de mesure sélectionnés pour l'étude en RNP (en haut à gauche) ; spectres expérimentaux (points) R^{++} (rouges), R^{-} (bleus) et leurs ajustements (traits) (en haut à droite) ; profils d'aimantation déduits des ajustements précédents montrant l'aimantation par atome et par couche (en bas). Ces résultats ont été obtenus sur la tricouche élaborée à 473K.

La courbe d'aimantation de cette tricouche a la même allure générale que celle de l'échantillon précédent. On retrouve un décalage en champ négatif, d'une valeur $H_{EB}=7,16\times10^{3}$ A/m, et les deux modes de retournement, abrupt et progressif. On note cependant une augmentation du champ coercitif qui passe de $H_C=1,68\times10^{4}$ A/m pour l'échantillon élaboré à 373 K à $H_C=3,05\times10^{4}$ A/m pour cet échantillon élaboré à 473 K.
Les profils d'aimantation obtenus ont la même forme que ceux de l'échantillon précédent avec simplement une diminution de l'épaisseur des couches de Fe au profit des couches d'alliage Fe-Mn aux interfaces.

À saturation, l'aimantation des couches de Fe est parallèle au champ externe, avec un moment de 2,2 μ_B/at correspondant au Fe pur. On note aussi des moments magnétiques plus grands dans les couches d'alliages Fe-Mn ce qui peut être attribué à l'évolution de la proportion du Fe dans l'alliage. Au cours du retournement, nous avons toujours une couche de Fe(1) dure et une couche de Fe(2) plus douce.

Les courbes de réflectométrie de neutrons indiquent une diminution des oscillations, ce qui résulte de l'augmentation de la rugosité.

3.4 Tricouche déposée à 573 K

Le Tableau IV - 7 récapitule les paramètres structuraux utilisés pour cet échantillon pour ajuster les mesures de RNP en laissant libre l'aimantation des couches. L'évolution de l'épaisseur et de la rugosité est encore plus marquée. Pour la couche de Fe(2) par exemple, nous avons une forte augmentation de la rugosité qui passe de 0,5 nm à 4 nm, alors que l'épaisseur diminue de 2,0 à 0,56 nm au profit de la couche d'alliage aux interfaces, toujours en accord avec les résultats structuraux obtenus avec les techniques précédentes (chapitre IV). La forte augmentation de la rugosité n'est pas un artefact d'ajustement mais est bien réelle et reflète la structure en îlots de la tricouche (chapitre III).

La Figure IV - 12 présente le cycle d'hystérésis, les spectres expérimentaux (points) avec leurs ajustements (traits pleins) et les profils d'aimantation en profondeur de la tricouche Fe/Mn/Fe élaborée à 573 K.

Tableau IV - 7 : Tableau récapitulatif des paramètres obtenus en (RNP) de la tricouche élaborée à 573 K, utilisés pour les ajustements des mesures.

Couche	**Epaisseur (nm)**	**Densité ($g.cm^{-3}$)**	**b (fm)**	**Rugosité (nm)**
Fe(1)	1,24	8,50	8,00	0,71
FeMn	2,64	8,18	-1,96	0,50
Mn	9,63	8,18	-1,80	4,00
FeMn	3,55	8,18	-1,96	4,00
Fe(2)	0,56	8,50	8,00	4,00

La courbe d'aimantation de cette tricouche montre une forte augmentation du champ coercitif et une diminution du champ de couplage d'échange anisotrope : $H_{EB} = 7{,}95\times10^{3}$ A/m et $H_C = 7{,}95\times10^{4}$ A/m. La courbe est différente de celles des deux échantillons précédents qui montrent un effet de « taille de guêpe ». Ceci peut s'expliquer par la diminution de la fraction ferromagnétique (épaisseurs des couches de Fe réduites) et l'élargissement des interfaces Fe-Mn à concentration modulée avec une augmentation de la fraction paramagnétique dans l'alliage. La rugosité peut aussi jouer un rôle significatif dans la réduction du champ de couplage et l'augmentation de la coercitivité.

Les profils d'aimantation obtenus ont la même forme que ceux des échantillons précédents. Sous les champs externes de $-8{,}75\times10^{4}$ A/m et $+7{,}16\times10^{4}$ A/m, la couche Fe(2) est déjà retournée dans le sens du champ appliqué, alors que la couche Fe(1) ne l'est pas encore. On retrouve un retournement en deux temps, le premier retournement (rapide) correspondant à la couche douce, et le second (plus progressif) à la couche dure.
Les courbes de réflectivité montrent une extinction des oscillations ce qui indique une forte augmentation de la rugosité.

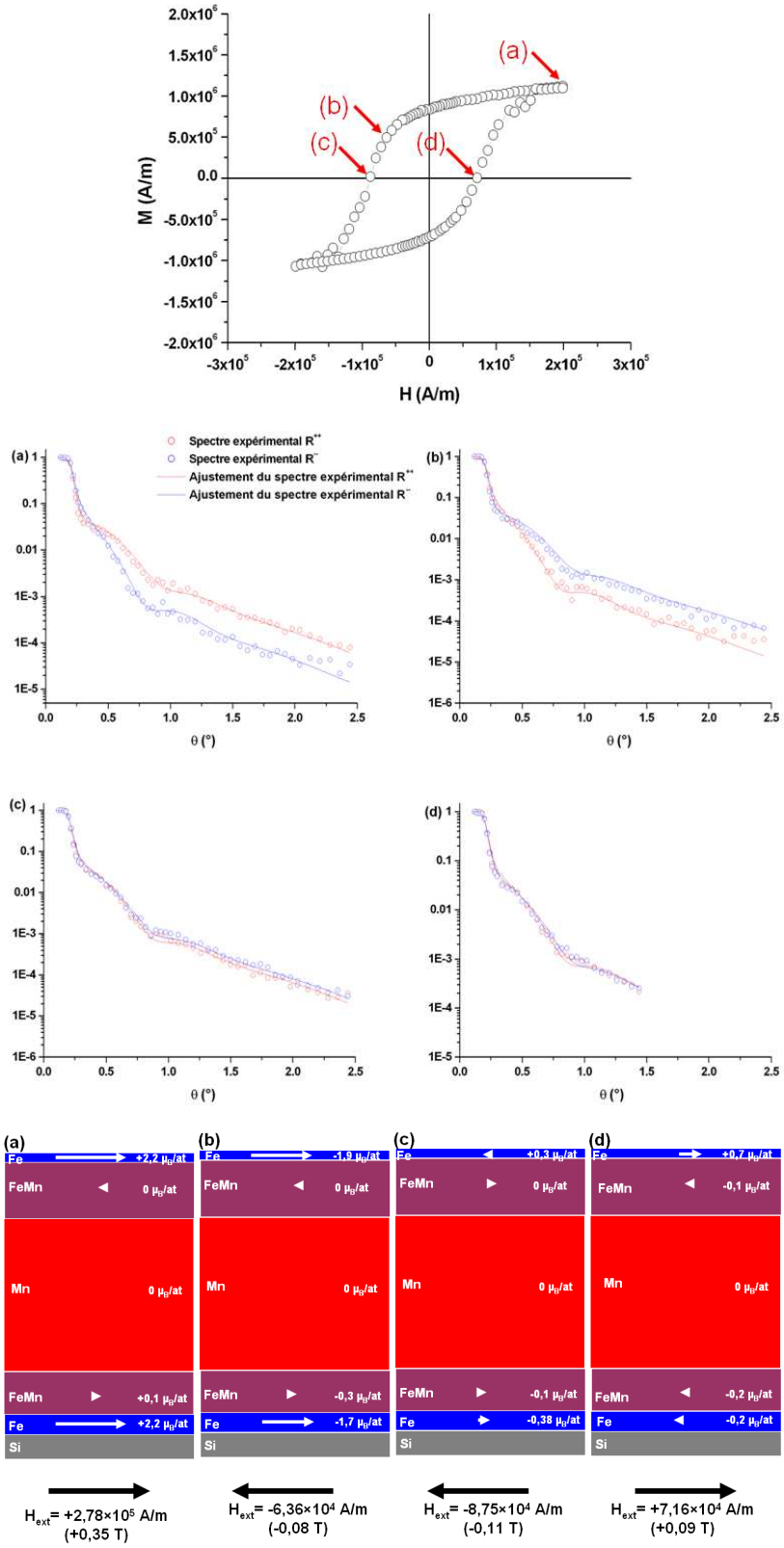


Figure IV - 12 : Courbes d'aimantation montrant les points de mesure sélectionnés pour l'étude en RNP (en haut à gauche) ; spectres expérimentaux (points) R^{++} (rouges), R^{--} (bleus) et leurs ajustements (traits) (en haut à gauche) ; profils d'aimantation déduits des ajustements précédents montrant le module des moments magnétiques atomiques par couche. Ces résultats ont été obtenus sur la tricouche élaborée à 573K.

3.5 Conclusion

Les mesures RNP effectuées sur les tricouches élaborées à différentes températures ont permis d'obtenir les profils d'aimantation en profondeur au cours du retournement.
Cette étude a permis d'identifier une asymétrie entre les deux couches de Fe, la couche Fe(2) étant douce et la couche Fe(1) plus dure. Le comportement des moments de Fe est différent puisqu'ils ont des environnements différents.

Ces deux couches présentent également deux modes de retournement différents visibles sur les cycles d'hystérésis, l'un abrupt associé à la couche douce qui semble homogène, et l'autre plus progressif correspondant à la couche dure, qui paraît donc moins homogène.

La température d'élaboration n'a pas d'influence sur le mode de retournement qui reste le même pour les trois tricouches, mais plutôt sur le champ de couplage et le champ coercitif des tricouches. L'augmentation de la température induit une réduction des épaisseurs des couches de Fe au profit de l'alliage aux interfaces. Les couches d'alliage Fe-Mn aux interfaces présentent un moment très faible ou nul de l'ordre de la barre d'erreurs des ajustements des mesures (RNP).

4. Corrélations entre propriétés structurales et magnétiques

Les résultats obtenus avec les différentes techniques de caractérisation structurale et magnétique nous ont permis de comprendre l'évolution de différentes grandeurs caractéristiques de notre système en fonction de l'évolution de la microstructure. Dans la partie suivante, on va faire le lien entre l'évolution de l'aimantation, le champ de couplage H_{EB}, le champ coercitif H_C et l'asymétrie des interfaces avec l'évolution de la microstructure en fonction de la température d'élaboration des échantillons.

4.1 Asymétrie des interfaces Fe/Mn et Mn/Fe

Les différentes caractérisations effectuées (réflexion de rayons X, RNP et SAT) indiquent une asymétrie des interfaces Fe/Mn et Mn/Fe. La largeur de l'interface Fe/Mn augmente avec T_d

alors que l'interface Mn/Fe reste stable (Chapitre III paragraphe 3.3.3). Les résultats obtenus par les mesures RNP indiquent que l'asymétrie des interfaces semble affecter les couches de Fe. Nous avons identifié deux types de couche de Fe, la couche inférieure Fe(1) qui est dure et la couche supérieure Fe(2) qui est douce. Le mécanisme qui gère cette asymétrie reste incertain car la couche Fe(2), qui est chimiquement la plus inhomogène (interface large), est la plus homogène magnétiquement (retournement brutal). Nous pensons qu'une différence de texture ou de taille de grains pourrait expliquer le phénomène, des grains petits et orientés aléatoirement provoquant un retournement plus progressif du fait de la propagation plus difficile des parois de domaine. Nous n'avons cependant pas suffisamment d'éléments pour conclure de façon définitive sur l'origine de cette asymétrie.

4.2 Evolution de l'aimantation

Le système d'étude se compose de couches alternées de Fe et de Mn. Nous avons montré que pendant l'élaboration, il y a la formation aux interfaces d'un alliage Fe-Mn de concentration modulée (résultats SAT). La nature magnétique de l'alliage dépend de sa concentration. Les zones avec une forte concentration de Fe sont ferromagnétiques avec une distribution de champ hyperfin dont la valeur moyenne est inférieure au champ hyperfin du Fe pur (33 T). La substitution des atomes de Fe par des atomes de Mn induit une réduction de l'aimantation de l'alliage (résultats Mössbauer [Pad 91, Bal 96]).

En ce qui concerne les zones riches en Mn, elles sont antiferromagnétiques avec une température de Néel ~ 100 K (résultats Mössbauer à basse température).
L'augmentation de la température d'élaboration induit une modification de l'aimantation globale des échantillons. On rappelle que l'aimantation globale des échantillons comporte deux contributions : une première contribution ferromagnétique due aux couches de Fe pur et à la partie de l'alliage Fe-Mn riche en Fe, et une deuxième contribution paramagnétique (à température ambiante)/antiferromagnétique (à 5 K) due aux couches de Mn et à la partie de l'alliage Fe-Mn riche en Mn. La comparaison entre l'échantillon élaboré à 373 K et celui élaboré à 473 K montre une légère augmentation de la composante paramagnétique du deuxième ce qui s'explique par la progression de l'épaisseur de l'interface Fe/Mn.

Pour l'échantillon élaboré à 573 K, la proportion paramagnétique/antiferromagnétique devient majoritaire au détriment de la couche de Fe ferromagnétique, ce qui se traduit par une réduction de l'aimantation globale de l'échantillon.

4.3 Evolution du champ de couplage H_{EB} et du champ coercitif H_C

Les mesures d'aimantation montrent l'apparition d'un couplage d'échange pour les mesures effectuées à 5 K, à la différence des mesures à 300 K. Ceci est tout à fait prévisible puisque la température de Néel T_N de la couche AF se situe vers 100 K, proche de T_N du α-Mn (~95 K). L'existence du couplage à 5 K s'accompagne d'une augmentation du champ coercitif H_C par rapport aux mesures à 300 K. En effet, les études des systèmes présentant un couplage d'échange [Nog 09] signalent une augmentation du champ coercitif aux alentours de la température de blocage T_B de AF, qui est de l'ordre de 10 K pour notre système. Cette augmentation s'explique par la faible anisotropie de la couche AF dont les spins se retournent partiellement avec les spins de FM.

Nos mesures montrent une diminution du couplage d'échange H_{EB} et une augmentation du champ coercitif H_C avec l'augmentation de T_d. Cette évolution est le résultat d'une modification de la microstructure des couches. En effet, les caractérisations des propriétés structurales (chapitre III) montrent clairement l'évolution de plusieurs paramètres susceptibles d'influencer H_{EB}. Nous avons montré une augmentation du mélange à l'interface Fe/Mn ce qui a pour effet d'augmenter la fraction d'alliage Fe-Mn antiferromagnétique au détriment de la couche FM de Fe. Selon les modèles existants (Chapitre I-paragraphe IV), la réduction de l'épaisseur de la couche FM induit plutôt une augmentation du couplage sauf pour des couches ultra-minces qui peuvent devenir discontinues, induisant ainsi une réduction du couplage ou même son extinction. Ceci peut expliquer la réduction du couplage d'échange pour les échantillons élaborés à 573 K, dans lesquels nous avons observé une discontinuité des couches de Fe, mais cela n'explique en aucun cas la réduction du couplage dans l'échantillon préparé à 473 K, dont les couches de Fe sont continues. Ceci nous indique l'existence d'autres paramètres qui influencent le couplage.

Les résultats obtenus au MET indiquent la formation de « structures colonnaires ». A 373 K cette structure est inexistante ; elle commence à se former à 473 K avec des colonnes qui font

presque la moitié de l'épaisseur des multicouches, et à 573 K nous avons des colonnes qui font toute l'épaisseur de la multicouche. Les « structures colonnaires » [Czi 99] ont comme origine la rugosité des couches qui augmente avec l'empilement des couches. Elles sont composées de grains texturés dans la même orientation. Les études précédentes indiquent une augmentation de l'anisotropie de la couche AF avec l'amélioration de la texture, ce qui a généralement pour effet une augmentation du couplage d'échange [Nog 99] et une réduction du champ coercitif [Lai 97, Lai 96]. Nos observations allant à l'encontre de ce qui est connu dans la littérature, nous en concluons que dans notre système, la texture n'est pas le paramètre prépondérant qui régit le couplage. Des études antérieures montrent également que l'augmentation de T_d induit une augmentation de la taille des grains de la couche AF. Les travaux récents de O'Grady *et al*. [Gra 10] ont établi que l'augmentation de la taille des grains AF augmente le couplage d'échange, ce qui ne correspond pas non plus à nos observations.
Pour finir, l'augmentation de T_d induit généralement une augmentation de l'amplitude et de la longueur d'onde de la rugosité, qui se présente sous forme de vaguelettes qui suivent la forme des colonnes créées dans les multicouches. Il semble que l'augmentation de la rugosité (en amplitude) soit donc le paramètre prépondérant dans notre système, puisqu'elle régit le couplage d'échange en concordance avec les observations rapportées dans d'autres systèmes [Nog 99, Gra 10]. Il faut cependant rester prudent puisque le contraire a été observé dans d'autres systèmes [Uya b97] et dans d'autres cas, surtout les systèmes avec une couche AF polycristalline, où le couplage est faiblement sensible à la rugosité [Che 96, Nak 97 et Lai 96].

Les travaux récents de Dekadjevi *et al*. [Dek11] ont mis en évidence dans la couche AF l'existence de deux types de spins non-compensés qui ont été prédits théoriquement [Mor 09, Li 00]. Les uns sont des spins non-compensés dits « bloqués », qui ne se retournent pas pendant le renversement de l'aimantation et qui en se couplant avec les spins de la couche FM induisent un décalage du cycle. Les autres sont des spins non compensés dits « non-bloqués », qui se retournent avec le renversement de l'aimantation, induisant ainsi une augmentation du champ coercitif. Nos résultats semblent concorder avec ces dernières observations. En effet, l'augmentation de l'amplitude de la rugosité aux interfaces aurait pour effet la réduction du nombre des spins « bloqués » aux interfaces au profit du nombre des spins « non-bloqués », ce qui a pour effet une diminution du couplage d'échange et une augmentation du champ coercitif.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les propriétés magnétiques des multicouches $[Fe/Mn]_{10}$ et Fe/Mn/Fe par deux techniques : les mesures d'aimantation par SQUID et les mesures de RPN.

Les mesures d'aimantation nous ont permis d'identifier les propriétés magnétiques des échantillons élaborés à différentes températures. Les échantillons étant constitués de matériaux FM et AF, nous avons utilisé les mesures de spectroscopie Mössbauer dans le cas des multicouches et les épaisseurs des couches de Fe obtenues par réflectométrie de rayons X pour les tricouches, afin d'avoir les cycles d'aimantation de la composante FM. Bien que l'aimantation globale des échantillons diminue avec l'augmentation de T_d, l'aimantation de la composante FM reste stable entre 300 K et 5 K.
Ces mesures ont montré une réduction du couplage d'échange accompagnée par l'augmentation du champ coercitif en augmentant T_d.

L'étude en RNP nous a permis d'avoir les profils d'aimantation en profondeur des tricouches. Ainsi, nous avons identifié deux types de couches de Fe : une première couche dure Fe(1) et une deuxième douce Fe(2). Cet effet pourrait être lié à la largeur de la couche d'alliage aux interfaces mais le mécanisme reste pour le moment incompris. La température d'élaboration T_d influence le champ coercitif, mais n'a pas d'influence sur le mode de retournement en lui-même qui reste le même pour les trois échantillons caractérisés.

Dans la dernière partie, nous avons présenté une corrélation entre l'évolution des propriétés magnétiques et la microstructure des échantillons. Après examen de l'évolution des paramètres susceptibles d'influencer le couplage d'échange et le champ coercitif, la comparaison avec des travaux antérieurs nous a permis de conclure que dans notre système la rugosité semble jouer le rôle majeur.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse est l'étude du couplage d'échange unidirectionnel dans des multicouches Fe/Mn. Nous avons étudié l'évolution des propriétés structurales et des propriétés magnétiques des multicouches Fe/Mn élaborées à différentes températures de dépôt, afin de déterminer les paramètres prédominants dans le cas du système Fe/Mn.

Différentes séries d'échantillons ont été élaborées par évaporation thermique en variant un seul paramètre à la fois, ce qui nous a permis d'identifier les épaisseurs des couches FM et AF qui donnent un maximum de couplage d'échange. Ensuite, nous avons élaboré des échantillons en multicouches, en tricouches et sur plots de silicium, chaque type d'échantillons étant bien adapté à une technique de caractérisation.

Une première caractérisation des échantillons a été effectuée par réflectométrie de rayons X ; elle a permis d'estimer les épaisseurs et la rugosité dans les échantillons sous forme de tricouches. Les épaisseurs obtenues sont différentes des épaisseurs nominales à cause de la formation de mélange Fe-Mn aux interfaces. Dans le cas des multicouches $[Fe/Mn]_{10}$, les spectres ont été impossibles à ajuster à cause de l'extinction des oscillations sous l'effet de la rugosité.

La caractérisation de la microstructure a été effectuée dans un premier temps avec la microscopie électronique en transmission conventionnelle et à haute résolution. Nous avons visualisé l'effet de l'augmentation de T_d sur la taille des grains et la rugosité des interfaces. Nous avons observé une augmentation significative de la période et de l'amplitude de la rugosité avec l'augmentation de T_d, de même pour la taille des grains de la couche AF. Nous avons également identifié la formation d'une « structure colonnaire » à partir de 473 K, qui s'étend sur la totalité de l'épaisseur de la multicouche à 573 K. Cette structure indique une amélioration de la texture des grains qui s'orientent dans la même direction à l'intérieur d'une colonne. Les analyses spectroscopiques en MET montrent un mélange entre les couches indiquant ainsi un effet significatif de l'inter-diffusion aux interfaces, mais ces mesures sont biaisées par la rugosité. Afin de s'affranchir des effets de la rugosité sur les mesures des

concentrations chimiques des éléments, nous avons effectué des mesures en sonde atomique tomographique.

La caractérisation à l'échelle atomique des couches par sonde atomique tomographique a permis de visualiser en 3D la rugosité aux interfaces. Les multicouches ont été évaporées, analysées et reconstruites. Néanmoins, les artefacts de mesure et de reconstruction introduits par la SAT doivent être considérés. En effet, la différence des champs d'évaporation du Fe et du Mn induit une différence de densité des phases détectées, ce qui peut se traduire par la formation d'un mélange artificiel aux interfaces. Les simulations d'évaporation réalisées avec un modèle numérique n'ont pas indiqué d'effet de mélange artificiel dans le cas de notre système. Un soin particulier a été porté aux mesures des profils linéaires de concentration à travers les interfaces, ce qui nous a permis d'avoir leur évolution en fonction de T_d. Nous avons identifié une asymétrie des interfaces Fe/Mn et Mn/Fe. La première s'élargit avec l'augmentation de T_d, alors que la deuxième reste stable. Les mesures de concentration au cœur des couches ont montré une faible concentration, de l'ordre de 3 %, de Fe dans le Mn, et une concentration de 9 % de Mn dans le Fe. Ces concentrations restent stables quand T_d augmente, indiquant que le mécanisme responsable de ce mélange n'est pas thermiquement activé. En revanche, l'élargissement de l'interface Fe/Mn semble clairement lié à de la diffusion, phénomène thermiquement activé.

Les analyses Mössbauer à température ambiante et à basse température ont permis d'identifier la structure cristallographique et la nature magnétique des atomes de Fe. Nous avons identifié des couches de fer quasi pures, mais aussi deux zones de mélange Fe-Mn. Les zones riches en Fe ont une structure α-Fe-Mn et sont ferromagnétiques à température ambiante, par contre les zones riches en Mn ont une structure α-Fe-Mn et sont antiferromagnétiques avec une T_N~100 K. L'augmentation de T_d induit une augmentation de la fraction para-/antiferromagnétique au détriment de la fraction ferromagnétique.

Les mesures magnétiques effectuées au SQUID et en réflexion de neutrons polarisés ont permis de caractériser les propriétés magnétiques, et d'avoir l'évolution des champs de couplage H_{EB} et coercitif H_C en fonction de T_d. Les profils d'aimantation en profondeur obtenus à partir des mesures RNP ont montré que le mode de retournement des couches ne dépend pas de T_d par contre le champ de retournement augmente significativement avec T_d. Nous avons identifié à partir de ces profils un comportement différent des couches de Fe dans

les tricouches Fe/Mn/Fe. La couche inférieure Fe(1) est magnétiquement plus dure que la couche supérieure Fe(2), mais cette dernière est également plus homogène magnétiquement que la première, ce qui reste difficile à expliquer pour le moment et nécessite une étude plus poussée.

A partir des différents résultats de caractérisations obtenus, et à la lumière des travaux précédents publiés dans la littérature, nous avons pu faire la corrélation entre l'évolution des propriétés structurales et magnétiques en fonction de T_d. Il semble que dans notre système d'étude la rugosité joue le rôle majeur dans le phénomène de couplage d'échange, qui diminue quand l'amplitude de la rugosité augmente. Néanmoins, un important travail reste encore à accomplir pour une compréhension totale du phénomène. Des dépôts à plus basse température afin de réduire la rugosité seront nécessaires pour confirmer nos conclusions. La comparaison avec un système épitaxié sera également d'un grand intérêt pour conclure quant au rôle de la taille et de la texture des grains.

Références

[Ard 98] H. Ardhuin *et al.,* Influence of a compositional gradient in the structure and magnetic behavior of strained FeMn ultrathin layers. *Phys. Rev. B* **58**, 14135-14138 (1998)

[Bal 96] Y.V. Baldokhin, P.Y. Kolotyrkin, Y.I. Petrov & E.A Shafranovsky, Structural and magnetic transformations in Fe-rich fine Fe---Mn particles, *Physics Letters A* 211, 237-241 (1996).

[Bas 95] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, and D. Blavette, "A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data", *Applied. Surface. Science*, 87, 298 (1995).

[Bas 97] P. Bas. Reconstruction tridimensionnelle des images de tomographie atomique. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 58, 92 (1997).

[Ben 89] E. Benes, M. Schmid. & G. Thorn, Progress in monitoring thin film thickness by use of quartz crystals, *Thin Solid Films*, 174, 307-314 (1989).

[Ber 99] A.E. Berkowitz, K. Takano, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200. 552, (1999).

[Bla 82] D. Blavette, J.M. Sarrau, A. Bostel & J. Gallot, Direction et distance d'analyse à la sonde atomique. *Revue de Physique Appliquée* 17, 6 (1982).

[Bla 93] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J.M. Sarrau, A. Menand, *Review of Scientific Instrument*, 64, 2911 (1993).

[Bla 93] D. Blavette, J. M. Sarrau, B. Deconihout and A. Menand, *Nature* 363, 432 (1993).

[Bos 89] A. Bostel, D. Blavette, A. Menand, J. M. Sarrau, *Journal of Physics*, 50, 501 (1989).

[Cad] E. Cadel, Private communication GPM – Rouen.

[CaRIne] CaRIne Crystallography 3.1.

[Cer 88] A. Cerezo, T.J. Godfey et G.D.W. Smith, *Review of Scientific Instrument*, 59, 862 (1988).

[Che 96] S.F. Cheng, J.P. Teter, P. Lubitz, M.M. Miller, L. Hoines, J.J. Krebs, D.M. Schaefer, G.A. Prinz, *Journal of Applied Physics*, 79 6234 (1996).

[Cho 07] D. Choo, R.W. Chantrell, R. Lamberton, A. Johnston and K. O'Grady, *Journal of Applied Physics*, 101, 521 (2007).

[Czi 99] Czigány, Z. & Radnóczi, G. Columnar growth structure and evolution of wavy interface morphology in amorphous and polycrystalline multilayered thin films. *Thin Solid Films*, 347, 133-145 (1999).

[Dec 95] B. Deconihout, A. Bostel, M. Bouet, J. M. Sarrau, P. Bas, D. Blavette, *Applied Surface Science*, 87-88, 428 (1995).

[Dek 11] D.T. Dekadjevi, T. Jaouen, D. Spenato, S.P. Pogossian & J. Ben Youssef, Experimental evidences and driving mechanisms for anisotropic misalignments in exchange coupled systems. *European Physical Journal B*, 80, 121-125 (2011).

[Dim 98] D. V. Dimitrov, Shufeng Zhang, J.Q. Xiao, G.C. Hadjipanayis, C.D Prados, *Physical Review B*, Vol 58. No 18, 1998

[Dim 99] S. Zhang, D.V.Dimitrov, G.C. Hadjipanayis, J.W.Cai, C.L. Chien, Coercivity induced by random field at ferromagnetic and antiferromagnetic interfaces, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 198-199.468-470, (1999).

[Dum 95] K. Dumesnil, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1995)

[Fre 87] A.J. Freeman, C.L. Fu, M. Weinert, S. Ohnishi, *Hyperfine Interactions*, 33, 53-68 (1987).

[Ful 72] E. Fulcomer and S.H. Charap, *Journal of Applied Physics.* 43, 4190 (1972).

[Gar 10] K. O'Grady, L.E. Fernandez-Outon & G. Vallejo-Fernandez, A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 883-899 (2010).

[Gau 06] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, and B. Deconihout, Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe, *Review of Scientific Instrument*, 77, 043705 (2006).

[Geu 05] F. de Geuser, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2005. 58, 92

[Hag 67] F.B. Hagedorn, Exchange Anisotropy in Oxidized Permalloy Thin Films at Low Temperatures, *Journal of Applied Physics*, 38, 3641 (1967).

[Han 97] D.-H. Han, J.-G. J.H. Zhu & Judy, NiFe/NiO bilayers with high exchange coupling and low coercive fields, *Journal of Applied Physics*, 81, 4996 (1997).

[Hob a03] D; Hobbs, J. Hafner and D. Spisak, *Physical Review B*, 68, 014407 (2003).

[Hob b03] J. Hafner and D; Hobbs, *Physical Review B*, 68, 014408 (2003).

[Jan 72] C. Janot, l'effet Mössbauer et ses applications, *Masson* (1972).

[Jun 95] R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, Ch. Sauer, P. J. Van der Zaag, A. R. Ball, Th. G. S. M. Rijks, J. aan de Stegge, A. Reinders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 148, 300-306 (1995).

[Jur] J. Juraszek, private communication, GPM – Rouen.

[Kan 74] S.G Kang, H. Onodera, H. Yamamoto, H. Watanabe, Mossbauer effect study of b.c.c. Fe-Mn alloys, *Journal of the Physical Society of Japan*, 36, 4, 975-9 (1974).

[Ker 89] J.J. Kerbs B.T. Jonker and G.A. Prinz, *Physical Review B*, 39:1399 (1989).

[Keu a77] W. Keune, R. Halbauer, U. Gonser, J. Lauer & D.L. Williamson, Antiferromagnetism of fcc Fe thin films, *Journal of Applied Physics*, 48, 2976 (1977).

[Keu b77] W. Keune, R. Halbauer, U. Gonser, J. Lauer & D.L. Williamson, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 6, 192-5 (1977).

[Kit 68] C. kittel, Introduction à la physique de l'état solide, (1986)

[Kli 96] F. Klinkhammer *et al.*, Interface roughness in Fe(100)/Cr film structures studied by CEMS, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 161, 49-56 (1996).

[Koo 97] N. C. Koon, *Physical Review Letters*, 78, 4865 (1997).

[Lai 96] C.H. Lai, T.C. Anthony, R. Iwamura, R.L. White, *IEEE Transactions on Magnetics*, 32, 3419 (1996).

[Lai 97] C.H. Lai, T.J. Regan, R.L. White, T.C. Anthony, *Journal of Applied Physics*, 81, 3989 (1997).

[Lar 06] Larson, D.J. Atom probe characterization of nanomagnetic materials. *Thin Solid Films* 505, 16-21 (2006).

[Li 00] Z. Li, S. Zhang, *Physical Review B*, 61, 4897 (2000).

[Mac 88] Macedo, W.A.A.1; Keune, W.1, *Physical Review Letters*, 61, 4, 475-8 (1988).

[Mal 88] A. P. Malozemoff, *Physical Review B*, 35, 3679 (1988).

[Mau 87] D. Mauri, H.C. Siegmann, P.S. Bagus & E. Kay, Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate, *Journal of Applied Physics*, 62, 3047 (1987).

[Mei 56] W.H. Meiklejohn & C.P. Bean, New Magnetic Anisotropy, *Physical Review*, 105, 904 (1957).

[Mez 82] L. Z. Mezey, J. Giber, *JPN. J. Appl. Phys*, 21, 1569 (1982).

[Mil 89] M. K. Miller, G. D. W. Smith, Atom Probe Analysis : principles and applications to materials problems, *MRS, Pittsburg, Pennsylvannia*, (1989).

[Mil 96] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, and G. D. W. Smith. Atom Probe Field Ion Microscopy, *Clarendon, Oxford*, 100 (1996).

[Mor 09] R. Morales, Z.-P. Li, J. Olamit, K. Liu, J.M. Alameda, I.K. Schuller, *Physical Review Letters*, 102, 097201 (2009).

[Mor 95] T.J. Moran, J.M. Gallego, I.K. Schuller, *Journal of Applied Physics*, 78, 1887 (1995).

[Mul 68] E. W. Müller, J. A. Panitz and S. B. Mclane, *Review of Scientific Instrument*, 39, 83 (1968).

[Nak a97] R. Nakatani, H. Hoshiya, K. Hoshino, Y. Sugita, *IEEE Transactions on Magnetics*, 33, 3682 (1997).

[Nak b97] R. Nakatani, H. Hoshiya, K. Hoshino, Y. Sugita, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 173, 321 (1997).

[Naw 02] U. Nowak, K.D. Usadel, J. Keller, P. Miltényi, B. Beschoten, G. Güntherodt, *Condensed Matter and Materials Physics*, 66, 1, 014430, 144301-144309 (2002).

[Née 78] Œuvres scientifiques de Louis Néel, Centre National de la Recherche Scientifique (1978).

[Nog 96] J. Nogués, D. Lederman, T.J. Moran, I.K. Schuller, K.V. Rao, *Applied Physical Letters*, 68, 3186 (1996).

[Nog 99] J. Nogués & I.K. Schuller, Exchange bias, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192, 203-232 (1999).

[Ott 06] F. Ott. "simulation program, Laboratoire Léon Brillouin CEA/CNRS". http://www-llb.cea.fr/prism/programs/simulreflec/simulreflec.html, 68, 76 (2006).

[Pac 66] D. Paccard, C. Schlenker, O. Massanet, R. Montmory, A. Yelon, *Physics of the Solid State* ,16,301 (1966).

[Pad 91] C. Paduani, E. Galvão da Silva, G.A. Perez-Alcazar & M. McElfresh, Mössbauer effect and magnetization studies of α-FeMn alloys, *Journal of Applied Physics*, 70, 7524 (1991).

[Par 54] L. G. Parratt, Surface studies of solide by total reflexion of X-Rays, *Physical Review*, 95 359 (1954).

[Par 90] S.S.P. Parkin, V.S. Speriosu, in: L.M. Falicov, F. Mejia-Lira, J.L. Moràn-Lopez (Eds.), Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems II, *Springer, Berlin,* p.110 (1990).

[Pas 03] E.C. Passamani, B. Croonenborghs, B. Degroote & A. Vantomme, Interface and bulk properties of Fe/Mn sandwich structures, *Physical Review B*, 67, 174424 (2003).

[Pie 90] M. Piecuch and L. nevot "metallic multilayers", *Trans. Tech*. ,59, 93 (1990).

[Pri] http://www-llb.cea.fr/fr-en/pdf/prism-llb.pdf

[Qiu 00] S.L. Qiu, P.M. Marcus and H. Ma, *Journal of Applied Physics*, 87, 5932 (2000).

[Qiu 99] S.L. Qiu and P.M. Marcus, *Physical Review B*, 60, 14533 (1999).

[Rad 07] F. Radu and H. Zabel, Exchange Bias Effect of Ferro-/Antiferromagnetic Heterostructures, Magnetic Heterostructures, 227, 97-184 (2007).

[Sah 06] J. Saha and R.H. Victora, *Physical Review B*, 73, 104433 (2006).

[Sch 08] I. Schmid *et al.*, The role of uncompensated spins in exchange biasing, *Europhysics Letters*, 81, 17001 (2008).

[Sch 98] T. C. Schulthess and W. H. Butler, *Physical Review Letters*, 81, 20 (1998).

[Ser 87] V.A. Seredkin, G.I. Frolov, V.Y. Yakovchik, *Phys. Met. Metall*, 63, 34 (1987).

[She 96] J.X. Shen, M.T. Kief, *Journal of Applied Physics*, 79, 5008 (1996).

[Shi 99] T. Shinjo, W. Keune, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 200, 598-615 (1999).

[Sim] http://www-llb.cea.fr/prism/programs/simulreflec/simulreflec.html

[Sta 00] R.L. Stamps, Mechanisms for exchange bias, *Journal Physics D: Applied Physics*, 33, 247-268 (2000).

[Sti 99] M.D. Stiles & R.D. McMichael, Model for exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers, *Physical Review B*, 59, 3722 (1999).

[Tak 98] K. Takano *et al*, *Journal of Applied Physics*, 83. 6888 (1998).

[Tam 05] A. Tamion, Thèse de Doctorat, GPM – Rouen (2005).

[Tap 96] J. Tappert, W. Keune, R.A. Brand, P..Vulliet, J.-P. Sanchez, *Journal of Applied Physics*, 80, 8, 4503 (1996).

[Teillet] J. Teillet and F. Varret. MOSFIT program. Non publié.

[Tso 90] T.T. Tsong, "Atom-probe fiel ion microscopy", *Cambridge university press*, Cambridge (1990).

[Tsu 97] M. Tsunoda, M. Konoto, M. Takahashi, *IEEE Transactions on Magnetics*, 33, 3688 (1997).

[Uya a97] H. Uyama, Y. Otani, K. Fukamichi, O. Kitakami, Y. Shimada, J. Echigoya, *Applied Physical Letters*, 71 1258 (1997).

[Uya b97] H. Uyama, Y. Otani, K. Fukamichi, O. Kitakami, Y. Shimada, J. Echigoya, *Journal of Magnetic Society*, 21, 911 (1997).

[Uzd02] V.M. Uzdin, Demangeat, Manipulation of the short-wavelength interlayer exchange coupling in FeOCr multilayers via interface alloying, *Physical Review B*, 66, 092408 (2002).

[Van 96] P.J. van der Zaag, A.R. Ball, L.F. Feiner, R.M. Wolf, P.A.A. van der Heijden, *Journal of Applied Physics*, 79, 5103 (1996).

[Vel 06] A. Vella, F. Vurpillot, B. Gault, A. Menand, and B. Deconihout, *Physical Review B*, 73, 165416 (2006).

[Vur 01] F. Vurpillot. Etude de la fonction de transfert pointe-image de la sonde atomique tomographique, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 92, 101 (2001).

[Vur 00] F. Vurpillot, A. Bostel, and D. Blavette, Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe, *Applied Physical Letters*, 76, 3127, 103 (2000).

[Vur 06] F. Vurpillot, B. Gault, A. Vella, M. Bouet & B. Deconihout, Estimation of the cooling times for a metallic tip under laser illumination, *Applied Physical Letters*, 88, 094105 (2006).

[Vur 99] F. Vurpillot, A. Bostel, A. Menand, and D. Blavette, Trajectories of field emitted ions in 3D atom-probe, *European Physical*, 6, 217, 101 (1999).

[Wu 95] R. Wu & A.J. Freeman, Predicted c(2 x 2) buckling reconstruction of monolayer Mn on Fe(001) and its importance to the interfacial magnetic ordering, *Physical Review B*, 51, 17131 (1995).

[Yam 02] T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, T. Mizoguchi, H. van Kempen, STM and STS study of ultrathin Mn layers on Fe(001), *Surface Science*, l, 516, 1-2, 179-90 (2002).

[You 91] D. A. Young, Phase Diagrams of Elements, *University of California Press* (1991).

Abstract

This thesis is focused on the preparation and microstructural / magnetic characterization of exchange-biased Fe/Mn multilayers.

The structural characterization was performed by transmission electron microscopy, which enabled the structures to be identified as α-Fe and α-Mn. It also evidenced the evolution of roughness at the interfaces as a function of the deposition temperature. Atom probe tomography allowed a local analysis of the interfaces. The linear concentration profiles obtained revealed an asymmetry of the Fe/Mn and Mn/Fe interfaces as well as the formation of an Fe-Mn alloy with a modulated concentration at the interfaces. It was found that the width of the Fe/Mn interface increases with increasing deposition temperature. Mössbauer spectroscopy measurements probed the local environment of Fe atoms. The Fe-rich areas are ferromagnetic with a hyperfine field distribution reflecting the modulated composition, and the Mn-rich areas are antiferromagnetic with a Néel temperature very close to that of α-Mn.

The magnetic characterization was carried out primarily by SQUID magnetometry, which allows the net magnetization, exchange field and coercive field to be determined. Besides, the magnetization depth profiles were obtained by polarized neutron reflectometry which identified two types of Fe layers, and showed the influence of the growth temperature on the coercive field.

Keywords : Magnetic multilayers, exchange bias, Fe/Mn, crystallographic structure, atom probe tomography, interface, diffusion.

Résumé

Ce travail de thèse a pour but l'élaboration et la caractérisation microstructurale / magnétique de systèmes multicouches Fe/Mn présentant un couplage d'échange anisotrope.

La caractérisation structurale a été effectuée par microscopie électronique en transmission, ce qui a permis d'identifier les structures α-Fe et α-Mn ainsi que l'évolution de la rugosité aux interfaces avec la température de dépôt. Les analyses en sonde atomique tomographique ont permis d'obtenir une analyse locale des interfaces. Les profils linéaires de concentration obtenus ont révélé une asymétrie des interfaces Fe/Mn et Mn/Fe avec la formation de mélange Fe-Mn à concentration modulée aux interfaces, ainsi qu'une augmentation de la largeur de l'interface Fe/Mn avec la température de dépôt. Les mesures de spectroscopie Mössbauer ont permis d'identifier l'environnement local des atomes de Fe. Les zones riches en Fe sont ferromagnétiques avec une distribution de champ hyperfin reflétant la composition modulée, et les zones riches en Mn sont antiferromagnétiques avec une température de Néel sensiblement proche de celle du α-Mn.

La caractérisation magnétique a été effectuée dans un premier lieu par magnétométrie à SQUID, ce qui a permis de déterminer l'évolution de l'aimantation globale des échantillons, le champ de d'échange et le champ coercitif. Par ailleurs, les profils d'aimantation en profondeur ont été obtenus par réflectométrie de neutrons polarisés, ce qui a permis d'identifier deux types de couches de Fe, ainsi que l'influence de la température d'élaboration sur le champ coercitif.

Mots-clés : Multicouches magnétiques, anisotropie d'échange, Fe/Mn, structure cristalline, sonde atomique tomographique, interface, diffusion.