

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

## THÈSE DE DOCTORAT ES SCIENCES

SPÉCIALITÉ :PHYSIQUE

OPTION : SCIENCES DE LA MATIÈRE



Présentée par

AMAROUCHE TEYRI

*Sujet de thèse*

### Contrôle et manipulation du magnétisme de nano-systèmes ferromagnétiques

*Présentée et Soutenue publiquement le : 20/06/2019*

*Devant le jury composé de :*

<b>M<sup>R</sup>. ZIANE</b>	<b>Abdelhamid</b>	<b>PROFESSEUR</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>R</sup>. TAMINE</b>	<b>Mokrane</b>	<b>PROFESSEUR</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M<sup>R</sup>. VICKRIDGE</b>	<b>Ian Cameron</b>	<b>DR CNRS</b>	<b>INSP (Paris)</b>	<b>Co- Rapporteur</b>
<b>M<sup>R</sup>. BAADJI</b>	<b>Nadjib</b>	<b>MCA</b>	<b>U M'SILA</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>R</sup>. GUITTOUM</b>	<b>Abderrahim</b>	<b>M.R (HDR)</b>	<b>CRNA</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>me</sup>. HAMADOU</b>	<b>LAMIA</b>	<b>PROFESSEUR</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Examineur</b>

*À Asmil et Amestan*

*Que dieu vous protège et vous procure santé et longue vie.*

*Je tiens à remercier ma mère pour ses sacrifices et ses encouragements, en lui exprimant ma grande affection et ma profonde reconnaissance, ce travail t'est dédié.*

*Mes remerciements vont aussi à mon père pour m'avoir transmis son amour pour la physique.*

*Je dédie ce travail à mon époux. Je te remercie, surtout pour ton soutien permanent et ta présence à mes côtés.*

*A mon frère et ma sœur, je vous dédie ce travail en témoignage de la profondeur des sentiments fraternels que j'éprouve à votre égard.*

*Ma belle-famille, je vous dédie ce travail en témoignage de mon grand respect et mon estime envers vous.*

*Sans oublier l'ensemble de mes proches que je n'ai pu citer, à qui je dédie ce travail comme témoignage de mon affection*

### Remerciements

*Je remercie vivement Monsieur **TAMINE Mokrane** Professeur de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) d'avoir accepté de diriger ma thèse de Doctorat. Sa disponibilité, sa sollicitude à mon égard et ses conseils constructifs m'ont été d'une grande utilité pour la réalisation de cette thèse de Doctorat.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mon respect envers **Jean Louis CANTIN**, Maître de conférences de l'Université Pierre et Marie Curie et **Jurgen Von BARDELEBEN**, Directeur de Recherche au CNRS, membres de l'équipe Couches Nanométriques Formations, Interfaces, Défauts (CONFID) pour l'accueil enthousiaste et sans réserve qu'ils m'ont réservé, et pour l'initiation à la technique de Spectroscopie de Résonance Ferromagnétique et ce, depuis le stage que j'avais effectué dans leur équipe dans le cadre de mon travail de Magister. Merci à vous deux, d'avoir contribué à l'aboutissement de ce travail sans ménager aucun effort et d'avoir répondu présent à mes nombreuses sollicitations scientifiques.*

*Que Monsieur **Ian Cameron VICKRIDGE**, Directeur de recherche au CNRS affecté à l'Institut des Nanoscience de Paris de l'Université Pierre et Marie, qui m'a fait l'honneur de co-diriger ce travail de thèse, trouve ici le témoignage de ma vive reconnaissance.*

*Je remercie Monsieur **ZIANE Abdelhamid**, Professeur à l'UMMTO de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse de doctorat. Je lui témoigne ma gratitude, ainsi qu'à Madame **MEZEGHRANE Lamia** Professeur à l'UMMTO, Monsieur **BADJI Nadjib** Maître de conférences à l'Université de M'Sila et Monsieur **GUITOUM Abderrahim** Maître de recherche au CRN d'Alger, pour avoir accepté d'être examinateurs. Que tous soient remerciés de l'intérêt qu'ils ont témoigné à l'égard de mon travail.*

*J'adresse des remerciements tout particuliers à **Louis Charles GARNIER**, **Massimiliano MARANGOLO** et **Mahmoud EDDRIEF** de l'équipe Croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces de l'INSP pour avoir fourni les échantillons Fe-N d'une grande qualité et pour leurs apports scientifiques.*

*D'autres personnes sont impliquées dans ce travail de recherche, je citerai, **Emrick BRIAND** pour son aide dans les mesures avec le Système d'Analyse par Faisceaux d'Ions Rapide, **Li YANLING** et **Sophie CERVERA** de l'INSP, qui m'ont initié respectivement aux mesures du magnétomètre SQUID et Magnétomètre à Echantillon Vibrant et **Ye YUAN** de Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, qui m'a élaboré les échantillons GaMnAsP irradié à*

## REMERCIEMENTS

---

---

*l'hélium, le Dr **Frans Munnik** et Dr. **René Heller** de Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf pour les mesures ERDA et RBS, **Paola Atkinson** pour la préparation du substrat GaAs par Epitaxie par Jets Moléculaire, **Dominique Ledu** pour l'implantation ionique, **Sarah Hidki** pour les mesures de diffraction des rayons X des couches minces Fe-N. Je vous remercie pour votre aide et collaboration.*

*Mes remerciements chaleureux vont vers l'ensemble des membres d'équipes de recherche du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Je ne saurais oublier d'adresser mes vifs remerciements aux autres chercheurs de l'INSP pour leur assistance scientifique et qui ont rendu mon travail agréable au quotidien.*

- *Que toutes, personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce présent travail soient assurées de ma profonde considération.*

# Table des matières

<b>Table des figures</b> .....	<b>i</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Elaboration des couches minces Fe-N</b> .....	<b>4</b>
I. 1 LE SYSTEME FE-N : PROPRIETES .....	5
I. 1. 1. L'alliage Fe-N à l'état massif .....	5
I. 1. 1. 1. La ferrite ou fer $\alpha$ .....	5
I. 1. 1. 2. L'austénite ou fer $\gamma$ .....	6
I. 1. 1. 3. La martensite .....	6
I. 1. 1. 3. 1. Effet de l'azote sur la morphologie de la martensite .....	7
I. 1. 1. 3. 2. Effet de l'azote sur les paramètres de maille de la martensite .....	7
I. 1. 1. 4. Les nitrures .....	7
I. 1. 1. 4. 1. Le nitrure $\gamma'$ - Fe <sub>4</sub> N .....	7
I. 1. 1. 4. 2. Le nitrure $\epsilon$ .....	8
I. 1. 1. 4. 3. Le nitrure $\zeta$ .....	8
I. 1. 2. Le système Fe-N en couche mince .....	9
I. 1. 2. 1. L'élaboration en Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM) .....	9
I. 1. 2. 2. Description du bâti .....	9
Préparation des échantillons pour la croissance .....	10
I. 1. 2. 2. 1. Croissance de $\alpha$ -Fe par EJM .....	10
I. 1. 2. 3. Implantation ionique d'azote dans une cible en $\alpha$ -Fe .....	11
I. 1. 2. 3. 1. Présentation du procédé d'implantation d'ion N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	11
I. 1. 2. 3. 2. Interactions entre les ions implantés et le matériau .....	12
I. 1. 2. 3. 3. Condition d'implantation .....	13
<b>Chapitre II : Etude des propriétés structurales du système Fe-N</b> .....	<b>16</b>
II. 1. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYON X .....	16
II. 1. 1. Découvert et production des rayons X (RX) .....	16
II. 1. 2. Principe des mesures de diffraction des RX : Loi de Bragg .....	18
II. 1. 3. Analyse qualitative des phases cristallines .....	19
II. 1. 4. Aspect expérimental : Appareillage .....	19
II. 1. 5. Résultats DRX : Echantillon en croissance .....	20
II. 1. 6. Résultats DRX : l'échantillon implanté en azote .....	21
II. 2. ACCELERATEUR DE PARTICULES : SYSTEME D'ANALYSE PAR FAISCEAU D'IONS RAPIDES (SAFIR) .....	23
II. 2. 1. Accélérateur de particule Van de Graaf .....	23
II. 2. 1. 1. Principe de l'accélérateur Van De Graaf .....	24
II. 2. 2. Analyse par Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) .....	25
II. 2. 2. 1. Principe de la RBS .....	25
II. 2. 2. 1. 1. Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur .....	26
II. 2. 3. Analyse de détection de recul élastique (ERDA) .....	29
II. 2. 3. 1. Principe de l'Analyse de détection de recul élastique (ERDA) .....	29
II. 2. 3. 2. Appareillage et exploitation des données .....	30
II. 2. 3. 3. Distribution d'azote .....	32
II. 2. 3. 3. 1. Profil simulé .....	32
II. 2. 3. 3. 2. Profils expérimentaux .....	33
<b>Chapitre III: Semi-Conducteur Magnétique Dilué, GaMnAsP irradié à l'hélium</b> .....	<b>36</b>

III. 1. SEMI-CONDUCTEUR MAGNETIQUE DILUE .....	37
III. 1. 1. Structure cristallographique .....	37
III. 1. 2. Condition de croissance de GaMnAsP.....	37
III. 1. 3. Configuration électronique de l'ion Mn.....	38
III. 1. 4. Origine du ferromagnétisme .....	39
III. 1. 5. Anisotropie magnétique dans le GaMnAs .....	40
III. 2. L'IRRADIATION IONIQUE .....	41
III. 2. 1. Principe de l'irradiation ionique .....	41
III. 2. 2. Résultats et échantillons obtenus .....	41
III. 3. SPINTRONIQUE .....	42
III. 3. 1. Magnétorésistance géante MRG : Application de la spintronique .....	43
 <b>Chapitre IV : Etude des propriétés magnétiques des systèmes Fe-N et GaMnAsP-He .... 44</b>	
IV. 1. LES MATERIAUX FERROMAGNETIQUES .....	44
IV. 1. 1. Interaction d'échange .....	45
IV. 1. 2. Champ cristallin .....	45
IV. 1. 3. Couplage spin-orbite .....	46
IV. 2. LES ANISOTROPIES MAGNETIQUES .....	46
IV. 2. 1. Anisotropie magnéto-cristalline.....	46
IV. 2. 2. Anisotropie de forme .....	47
IV. 3. LE MAGNETOMETRE A ECHANTILLON VIBRANT (VIBRATING SAMPLE MAGNETOMETER VSM).....	47
IV. 3. 1. Compréhension d'un cycle hystérésis.....	48
IV. 3. 2. Mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de Fe-N.....	50
IV. 3. 2. 1. Paramètres magnétiques obtenus .....	52
IV. 3. 3. Mesures de l'aimantation du GaMnAsP-He .....	53
IV. 3. 3. 1. Aimantation en fonction de la température : .....	54
IV. 3. 3. 2. Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué : .....	55
IV. 4. LA RESONANCE FERROMAGNETIQUE (RFM) .....	57
IV. 4. 1. Aspect théorique.....	57
IV. 4. 1. 1. Principe de la RFM.....	57
IV. 4. 1. 2. Traduction quantique de la RFM, l'effet Zeeman .....	57
IV. 4. 1. 3. Champ démagnétisant.....	58
IV. 4. 1. 4. Les équations utilisées .....	59
IV. 4. 1. 4. 1. Equation du mouvement de l'aimantation .....	59
IV. 4. 1. 4. 2. Densité d'énergie libre.....	59
IV. 4. 1. 5. Les constantes d'anisotropie magnétiques .....	60
IV. 4. 1. 6. Fréquence de résonance ferromagnétique .....	61
IV. 4. 1. 7. Dispositif expérimental.....	62
IV. 4. 2. Résultats obtenus sur Fe-N .....	65
IV. 4. 2. 1. Spectres de résonance ferromagnétique .....	65
IV. 4. 2. 2. Variation angulaire .....	69
IV. 4. 2. 2. 1. Variation angulaire dans le plan.....	69
IV. 4. 2. 2. 2. Variation angulaire dans le plan.....	71
IV. 4. 2. 3. Aimantation à saturation simulées .....	71
IV. 4. 2. 4. Anisotropie magnétique.....	72
IV. 4. 2. 4. 1. Anisotropies magnétiques cubiques .....	72
IV. 4. 2. 4. 2. Anisotropie magnétique uni-axiale dans le plan .....	73
IV. 4. 2. 4. 3. Anisotropie magnétique uni-axiale perpendiculaire.....	74
IV. 4. 3. Résultats obtenus sur GaMnAsP-He.....	75
IV. 4. 3. 1. Variation angulaire .....	77
IV. 4. 3. 1. 1. Variation angulaire de l'échantillon référence .....	77

## TABLE DES MATIERES

---

---

IV. 4. 3. 1. 2. Variation angulaire de l'échantillon irradié 1E13 .....	79
IV. 4. 3. 1. 3. Variation angulaire de l'échantillon irradié 2E13 .....	81
IV. 4. 3. 2. Champ de résonance en fonction de la température .....	82
IV. 4. 3. 3. Anisotropie magnétique.....	84
IV. 4. 3. 3. Surfaces d'énergie libre.....	85
<b>Conclusion.....</b>	<b>88</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>90</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>95</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>96</b>

**Table des figures**

Figure 1: Diagramme de phase du système Fe-N [30].-----5

Figure 2 : Localisation des sites interstitiels dans une structure bcc. -----6

Figure 3: Maille du nitrure  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N-----8

Figure 4: Ensemble de bâtis de croissance par EJM.-----9

Figure 5: Schéma d'un implantateur utilisé dans l'industrie de la microélectronique [34]. ----- 12

Figure 6: Interaction ions/matière lors d'une implantation ionique. ----- 13

Figure 7: Hétérostructure Au/ $\alpha$ -Fe/ ZnSe/ GaAs (001).----- 14

Figure 8: Image prise au microscope optique. a) Fe référence, b) Fe-N, f= 5.3.10<sup>16</sup> N<sub>2</sub><sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> ----- 15

Figure 9 : Tube à rayons X. ----- 17

Figure 10: Principe de la loi de Bragg. ----- 18

Figure 11: Diffractomètre de marque Rigaku Smartlab. ----- 20

Figure 12: Résultat de la diffraction des rayons X pour différents échantillons. ----- 22

Figure 13: a) Salle d'expérience de l'INSP. ----- 24

Figure 14: Représentation schématique de la diffusion élastique.----- 26

Figure 15 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur X d'une cible mono-isotopique. ----- 27

Figure 16: Schéma représentant l'analyse ERDA et RBS.----- 29

Figure 17; Spectre RBS expérimental de fer pur réalisé avec des particules  $\alpha$ .----- 31

Figure 18: Spectre RBS expérimental de Fe-N f = 5.3x10<sup>16</sup> N<sub>2</sub><sup>+</sup> / cm<sup>2</sup> (40 keV) réalisé avec des particules  $\alpha$ .----- 31

Figure 19: Distribution de l'azote obtenue par SRIM. ----- 33

Figure 20: Profils de concentration Fe-N avec une fluence de 5.3 10<sup>16</sup> N<sub>2</sub><sup>+</sup> / cm<sup>2</sup> à 40 KeV. ----- 34

Figure 21: Profils de concentration Fe-N avec une fluence de 2.2 10<sup>16</sup> N<sub>2</sub><sup>+</sup> / cm<sup>2</sup> à 26 KeV.----- 34

Figure 22 : La distribution de l'azote dans les films bct  $\alpha'$  - Fe-N obtenus à partir des mesures ERDA et RBS, les barres d'erreur typiques sont montrées sur la figure. ----- 35

Figure 23: Structure blende zinc. ----- 37

Figure 24 : Présentation des interactions ferromagnétique et antiferromagnétique présentent dans les DMS. ----- 39

Figure 25 : Champ moyen du champ d'anisotropie en fonction de la déformation bi-axiale, pour une couche de Ga<sub>0,95</sub>Mn<sub>0,05</sub>As d'après Dietl et al [58]. ----- 40

Figure 26: profils (DPA) (cercles) et distribution des ions hélium (carrés), profils pour les échantillons 1E13 (noir), 2E13 (rouge) et 3E13 (bleu). ----- 42

Figure 27: Aimantation repérée avec des cosinus directeurs. ----- 47

Figure 28: Représentation schématique du principe de fonctionnement du VSM.----- 48

Figure 29: Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferromagnétique.----- 50

Figure 30: Cycles d'hystérésis obtenus par VSM par Louis Charles Garnier de l'INSP ----- 52

Figure 31: Paramètres magnétiques des films Fe-N en fonction des fluences, a) champ à saturation, b) champ coercitif, c) rémanence ( $M_R / M_S$ ) et d) champ d'anisotropie. ----- 53

Figure 32: Courbes d'aimantation en fonction de la température ; courbe bleu : H // [001], courbe rouge : H // [100]. ----- 54

Figure 33: Représentation de la température de Curie en fonction de la fluence. ----- 55

Figure 34: Cycles d'hystérésis des échantillons : a) Référence, b) 1E13 et c) 2E13. ----- 56

## TABLE DES FIGURES

Figure 35: a) Rotation de l'aimantation excitée par microondes autour du champ effectif, b) Mouvement de précession de l'aimantation autour du champ effectif. -----	58
Figure 36: Système de coordonnées utilisé en FMR. -----	60
Figure 37: Spectres typiques d'absorption et de la première dérivée de l'absorption. -----	64
Figure 38: Dispositif expérimental RFM. -----	65
Figure 39: Spectres RFM du Fe-N en fonction de la concentration de N implanté et du recuit thermique pour $H_{app} // [1\ 1\ 0]$ , avec $f = 33,96$ GHz. -----	66
Figure 40 : Spectres FMR dans le plan, en bande Q avec $f = 33,96$ GHz pour différentes directions du $H_{app}$ . -----	67
Figure 41: Spectres RFM, hors du plan en bande X avec $f = 9,07$ GHz.-----	68
Figure 42: Variation du champ de résonance dans le plan en fonction de la concentration de N implanté et de l'énergie. -----	70
Figure 43: Variation du champ de résonance hors du plan, en fonction de la concentration de N implanté et de l'énergie d'implantation. -----	71
Figure 44: Constante d'anisotropie magnétique cubique $K_4$ en fonction de la fluence. -----	73
Figure 45: Constante d'anisotropie magnétique uni-axiale parallèle $K_U^{IP}$ en fonction de la fluence. -----	74
Figure 46: Constante d'anisotropie magnétique uni-axiale perpendiculaire, $K_U^{OP}$ en fonction de la fluence. -----	75
Figure 47: Spectres RFM du GaMnAsP-He avec une fluence de $1\ 10^{13}$ at / $cm^2$ , en fonction de la température avec $H_{app} // [1\ 0\ 0]$ . -----	76
Figure 48: Spectres RFM du GaMnAsP-He avec une fluence de $2\ 10^{13}$ at / $cm^2$ , en fonction de la température avec $H_{app} // [0\ 0\ 1]$ ainsi que les spectres simulés. -----	77
Figure 49 : Variation angulaire dans le plan, du champ de résonance de GaMnAsP référence avec une température allant de 5 K à 100 K. -----	78
Figure 50: Variation angulaire hors du plan, du champ de résonance de GaMnAsP référence avec une température allant de 5 K à 80 K.-----	79
Figure 51: Variation angulaire hors du plan du champ de résonance de GaMnAsP-He, avec une fluence de $1.10^{13}$ at / $cm^2$ à 4 K.-----	80
Figure 52: Variation angulaire dans le plan, du champ de résonance de GaMnAsP-He avec une fluence de $1.10^{13}$ at / $cm^2$ à 4 K.-----	81
Figure 53: Variation angulaire hors du plan, du champ de résonance de GaMnAsP-He avec une fluence de $2.10^{13}$ at / $cm^2$ , pour différentes températures.-----	82
Figure 54: Champ de résonance en fonction de la température pour 4 directions cristallographiques de GaMnAsP référence.-----	83
Figure 55: Représentation du champ de résonance en fonction de la température pour 4 directions cristallographiques de GaMnAsP-He, $f = 2.10^{13}$ at / $cm^2$ -----	84
Figure 56: Constantes d'anisotropie magnétiques en fonction de la température de GaMnAsP référence.-----	85
Figure 57: Constantes d'anisotropie magnétiques en fonction de la température des échantillons irradiés à l'hélium avec une fluence de $1.10^{13}$ at / $cm^2$ . -----	85
Figure 58: Constantes d'anisotropie magnétiques en fonction de la température des échantillons irradiés à l'hélium avec une fluence de $2.10^{13}$ at / $cm^2$ . -----	86
Figure 59: Surfaces d'énergie libre.-----	87

## Introduction générale

Durant ma thèse de Doctorat je me suis consacrée à l'étude des matériaux ferromagnétiques à anisotropie magnétique uni-axiale car ils présentent un grand intérêt technologique pour les applications du magnétisme et de la spintronique [1- 4]. Ils peuvent trouver des applications dans des dispositifs spintroniques à semi-conducteurs, tels que les diodes électroluminescentes à spin, les transistors à effet de champ spin et les valves à spin latérales avec injecteurs à spin perpendiculaires, mais également dans l'intégration à haute densité de dispositifs fonctionnels métalliques spintroniques comme la mémoire vive aléatoire magnétoresistive (MRAM) sur les circuits semi-conducteurs. Parmi eux, des nanostructures en alliage à base de Fe et des films épitaxiaux minces tels que FePt [5] et FeGa [6, 7] sont des candidats intéressants en raison de leur forte aimantation. Récemment, le système  $Fe_{1-x}Ga_x$  avec  $0 < x < 0,20$  [8], s'est révélé prometteur en raison de sa forte anisotropie uni-axiale hors du plan pouvant atteindre la valeur de  $5 \times 10^6$  erg / cm<sup>3</sup> pour des films épitaxiaux développés par Epitaxie par Jets Moléculaire (EJM). L'augmentation de l'anisotropie magnétique perpendiculaire (AMP) a été attribuée à une incorporation ordonnée de Ga sur des sites interstitiels. Cependant, l'AMP n'est pas stable thermiquement et est perdu par recuit à des températures de 300 ° C.

Les sujets relatifs aux anisotropies magnétiques des films minces ferromagnétiques sont en plein expansion pour la réalisation de dispositifs à base de Semi-conducteurs Magnétiques Dilué (DMS). De nombreux chercheurs ont étudié les semi-conducteurs III-V dopés au Mn et en particulier le composé  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  [9, 10]. Une des expériences menée sur le GaMnAs / GaAs hydrogéné, soumis à des contraintes, montre que l'axe de facile aimantation tourne d'une direction située dans le plan vers une direction hors du plan, lorsque la concentration en trous est réduite par compensation de l'hydrogène [11]. D'autres expériences ont été menées afin de contrôler l'anisotropie magnétique en modifiant le niveau de Fermi, comme celle réalisée sur GaMnP en dopant avec du soufre qui compense des trous dans GaMnP [12]. Pour ajuster la concentration de trous dans les semi-conducteurs, on peut utiliser l'irradiation aux ions [13, 14]. Après l'irradiation, certains centres de piégeage sont générés dans la région irradiée, compensant les porteurs libres, ce qui modifie l'aimantation, l'anisotropie magnétique et la température de Curie dans les DMS [14].

Afin d'illustrer la forte influence des paramètres contrôlant l'anisotropie magnétique induite par le couplage spin-orbite et des contraintes épitaxiales, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques de deux types de couches minces ferromagnétiques à savoir :

## INTRODUCTION GENERALE

---

- Les couches minces de Fer implantés à l'azote (Fe-N).
- les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS), le (GaAsMnP) irradié à hélium.

Cette thèse a été réalisée en collaboration avec l'Institut des Nano-Sciences de Paris (INSP).

La première partie est consacrée à l'étude des couches minces ferromagnétiques Fe-N présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire. Ces couches minces de nitrures de fer se comportent comme des matériaux magnétiques doux, elles ont été obtenues par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) sur un substrat de ZnSe / GaAs (001), dont le dopage post-croissance est réalisé par l'implantation ionique. L'implantation d'ion  $N_2^+$  est réalisée à une énergie de 26 keV avec des fluences allant de  $1.8 \times 10^{16}$  à  $3.5 \times 10^{16}$  ions /  $cm^2$  et à une énergie de 40 keV avec une fluence de  $5.3 \times 10^{16}$  ions /  $cm^2$ . L'utilisation de l'implantation ionique se révèle très intéressante pour modifier les propriétés magnétiques du système à des fins industrielles. En effet de nombreuses études ont été réalisées sur ces couches minces, qui peuvent être utilisées dans des dispositifs spintroniques [1, 4]. Par exemple dans des têtes de lecture. [15]. Les systèmes binaires à base de fer tels que Fe-N et Fe-Ga peuvent avoir une AMP en fonction de la concentration en azote et en gallium respectivement [16, 8].

De plus, les deux matériaux présentent des domaines de bandes faibles à la rémanence [17, 18]. La martensite azotée présente une anisotropie magnétocristalline (AMC) due à sa structure tétragonale centrée sur le corps (bct) et peut donc former des films minces AMP [19]. Cette phase Fe-N, généralement définie comme  $\alpha'$  peut contenir une quantité variable d'azote [20]. Les atomes d'azote sont situés au hasard dans un tiers des vides octaédriques à l'intérieur du réseau bct du fer. Le rapport  $c/a$  des paramètres de réseau augmente avec l'augmentation de la quantité d'azote et est maximal pour  $\alpha' - Fe_8N$ . Il est possible de régler l'AMP des couches minces d'azote martensite en contrôlant la concentration d'azote dans le matériau [16]. L'AMP est forte lorsque  $\alpha' - Fe_8N$  se forme et augmente quand l'azote est bien ordonné [16, 21]. Les couches minces de Fe-N avec une AMP jouent également un rôle important dans l'étude des domaines à bande magnétique faible [22] qui pourraient être utiles pour des applications de magnonics grâce à des modes de résonance spécifiques [23]. L.-C. Garnier et ses collaborateurs ont étudié le comportement de ces domaines de bandes magnétiques dans ces nitrures de fer de type martensite obtenues par implantation ionique [17] M. Barturen et al ont étudié des films minces de Fe-Ga épitaxiés sur ZnSe / GaAs (001) et ils ont mis en évidence une AMP dépendante de la concentration en gallium [8], attribuée à l'ordre des paires de Ga alignées suivant la direction de croissance [0 0 1]. L'appariement Ga favorise par conséquent la distorsion tétragonale de la structure cristalline cubique Fe-Ga [24].

## INTRODUCTION GENERALE

---

---

Dans notre étude, nous montrons que l'implantation d'azote dans des couches minces de fer épitaxiées sur ZnSe / GaAs (001) induit une variation de l'AMP en fonction des paramètres d'implantations telles que la fluence et l'énergie d'implantation. Cette AMP est liée à la constante de réseau hors du plan de la phase bct  $\alpha'$  - Fe-N formée par implantation ionique. Ici,  $\alpha'$ -Fe-N désigne la martensite azotée dont la concentration en azote diffère de celle de  $\alpha'$ -Fe<sub>8</sub>N. Nous avons réalisé une étude structurale sur les échantillons Fe-N en utilisant la diffractométrie des rayons X (DRX), la Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ainsi que l'analyse de détection de recul élastique (ERDA). Les constantes d'anisotropie magnétique dans nos couches minces ont été déduites des expériences de résonance ferromagnétique.

La deuxième étude est menée sur le GaMnAsP irradié aux ions d'hélium. Pour avoir une anisotropie magnétique perpendiculaire il faut ajuster la constante de réseau de GaMnAs avec du phosphore de sorte que les couches soient sous contraintes en traction, et obtenir un composé GaMnAsP avec une constante de réseau inférieure à celle du substrat GaAs et possédant un axe de facile aimantation hors du plan [25, 26]. Ensuite le tout est déposé sur un substrat semi-insulant de GaAs (001) à une température de 230 °C en utilisant un système EJM Veeco Mod Gen III de l'université de Nottingham [27]. L'étude des propriétés magnétiques est réalisée à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) à l'aide du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) ainsi que la Spectroscopie de Résonance FerroMagnétique.

## Chapitre I

### Elaboration des couches minces Fe-N

*Notre première étude est réalisée sur des nitrures de fer de type martensite Fe-N qui sont étudiés depuis de nombreuses décennies. Ce sont des composés interstitiels métastables de structure cristalline tétragonale centrée. Le Fe-N présente un diagramme de phase complexe avec diverses phases magnétiques stables à teneur croissante en N, telles que  $\alpha$  - Fe (N),  $\alpha''$  -  $Fe_{16}N_2$ ,  $\gamma'$  -  $Fe_4N$ ,  $\varepsilon$  -  $Fe_2N_{1-x}$  et  $\varepsilon$  -  $Fe_2N$  ainsi que la phase  $\alpha'$  -  $Fe_8N$  qui va nous intéresser par la suite car elle possède des caractéristiques très intéressantes pour notre étude c'est-à-dire ; une grande aimantation à saturation et une anisotropie magnétocristalline perpendiculaire. Les films  $Fe_xN_y$  d'une phase particulière peuvent être obtenus par pulvérisation cathodique ou dépôt chimique en phase vapeur en choisissant soigneusement les conditions de croissance [28].*

*Nous avons choisi une autre approche sans équilibre pour obtenir nos films minces Fe-N, cette approche est l'implantation d'azote. Il a été démontré par le passé que les phases de microstructure et de cristallographie de films de Fe implantés à N dépendaient fortement des paramètres d'implantation tels que l'énergie des ions, la fluence et la température d'implantation. Alors que pour les faibles fluences, l'incorporation aléatoire d'atomes d'azote sur les sites interstitiels devrait entraîner une distorsion tétragonale des films de Fe sans formation de nouvelles phases, pour les fluences supérieures, différentes phases se formeront aux dépens de la phase  $\alpha$  - Fe [28, 29]. Ces matériaux sont aussi connus pour présenter une anisotropie magnétique perpendiculaire (AMP) en fonction de la teneur en azote, et qui peuvent être utilisés dans des dispositifs de la physique moderne [15].*

*Dans un premier temps, nous allons faire une description des différentes phases rencontrées dans le système binaire fer-azote. Ensuite nous présenterons les couches minces Fe-N, obtenus par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM), dont le dopage post-croissance est réalisé grâce à l'implantation d'ions  $N_2^+$ .*

## I. 1 Le système Fe-N : Propriétés

### I. 1. 1. L'alliage Fe-N à l'état massif

Le diagramme de phase du système Fe-N [30] est présenté sur la figure 1. Nous allons faire une brève description des phases présentes dans ce diagramme.

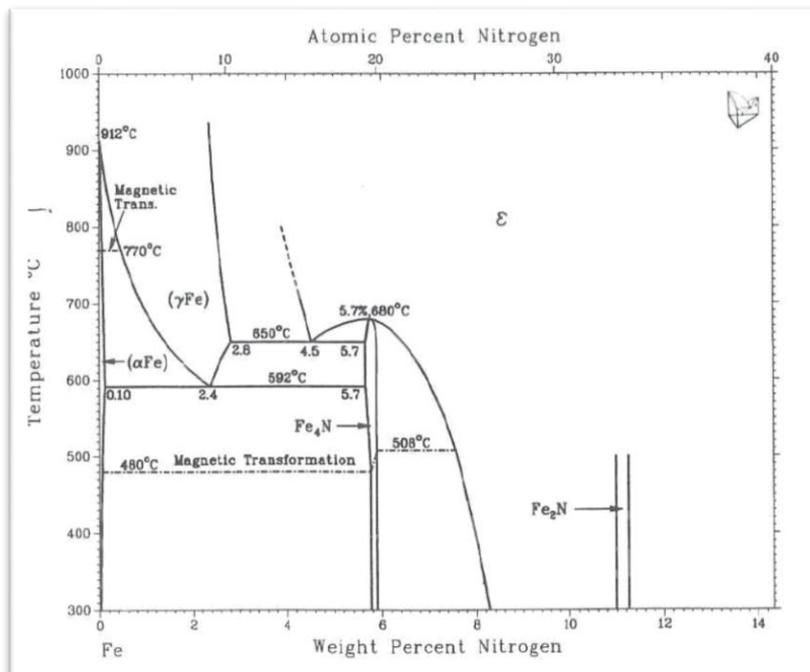


Figure 1: Diagramme de phase du système Fe-N [30].

#### I. 1. 1. 1. La ferrite ou fer $\alpha$

C'est une phase stable à basse température elle est ferromagnétique. La ferrite est une solution solide d'azote dans le réseau cubique centré des atomes de fer. La solubilité de l'azote est plus importante que celle du carbone dans la ferrite mais reste faible (0.1 % massique en azote à 590 °C).

Lorsqu'on introduit l'azote dans le réseau cristallin de la ferrite, les atomes d'azote s'insèrent dans les interstices (figure 2) du réseau métallique formant ainsi une solution solide d'insertion avec l'augmentation du paramètre de maille. Les atomes d'azote sont localisés dans les sites octaédriques. Un refroidissement rapide de la ferrite provoque des distorsions locales dans le réseau cubique de la ferrite provoquant un durcissement de la solution solide sursaturée.

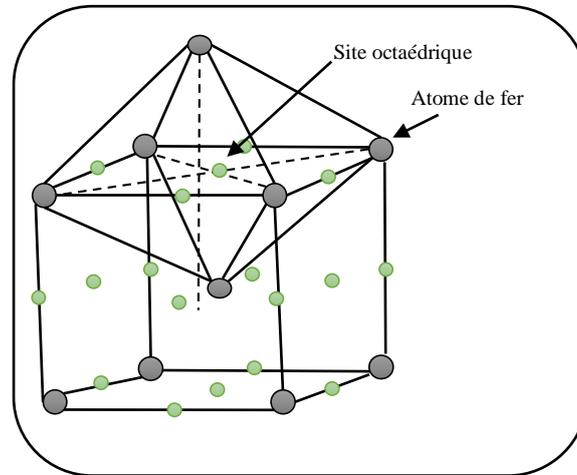


Figure 2 : Localisation des sites interstitiels dans une structure bcc.

### I. 1. 1. 2. L'austénite ou fer $\gamma$

C'est une phase stable à haute température, elle est cubique à faces centrées et paramagnétique. Les atomes d'azote sont localisés dans les sites octaédriques.

### I. 1. 1. 3. La martensite

Les premiers travaux relatifs à la transformation martensitique dans le système binaire Fe-N datent de 1967 et sont l'œuvre de *BELL* et *OWEN* [31]. A partir d'échantillons préparés par nitruration en phase gazeuse  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  entre 650 °C et 910 °C et ensuite trempés, leurs travaux ont permis de déterminer l'effet de la composition en azote sur la transformation martensitique. En effet :

- En deçà de 0.1 % massique en azote la structure est ferritique après trempe (absence de transformation martensitique),
- entre 0.1 % massique et 2.4 % massique en azote la transformation martensitique se produit.
- lorsque la concentration en azote est supérieure à 2.4 % massique, ils ont mis en évidence 100% d'austénite résiduelle après trempe à l'eau salé. Cette observation est corroborée par les travaux de *BELL* [32].

### I. 1. 1. 3. 1. Effet de l'azote sur la morphologie de la martensite

*BELL* et *OWEN* [31] ont montré que pour une température de trempe donnée, la morphologie de la martensite est directement liée à la teneur initiale en azote de l'austénite, dont elle est issue. En effet, la martensite à faible teneur en azote (0.1 - 0.7 % massique) se présente sous forme de lattes dans lesquelles la densité de dislocations est importante.

Lorsque la composition en azote dépasse 0.7 % massique, la martensite adopte une morphologie aciculaire prononcée.

### I. 1. 1. 3. 2. Effet de l'azote sur les paramètres de maille de la martensite

*BELL* et *OWEN* ont montré lors de leurs travaux [31], que la structure de la martensite dépend de sa composition en azote. En dessous de 0.7 %, elle possède une structure cubique centrée alors qu'elle présente une structure quadratique centrée pour des compositions supérieures à 0.7 % en azote. Ils ont aussi étudié l'évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction de la composition en azote:

$$a(\text{nm}) = 0.2865 - 0.00019 \cdot X_N$$

$$c(\text{nm}) = 0.2868 + 0.0024 \cdot X_N$$

### I. 1. 1. 4. Les nitrures

#### I. 1. 1. 4. 1. Le nitrure $\gamma'$ - Fe<sub>4</sub>N

Les atomes de fer sont positionnés selon un sous-réseau cubique à faces centrées et un atome d'azote se trouve au centre de chaque cube dans le domaine de concentration pondéral en azote compris entre 5.7 % et 6.1 % à 300 °C autour de la stœchiométrie à 5.897, avec un paramètre de maille qui varie de 3.791 Å à 3.801 Å. La figure 3 représente une maille de Fe<sub>4</sub>N à la composition stœchiométrique.

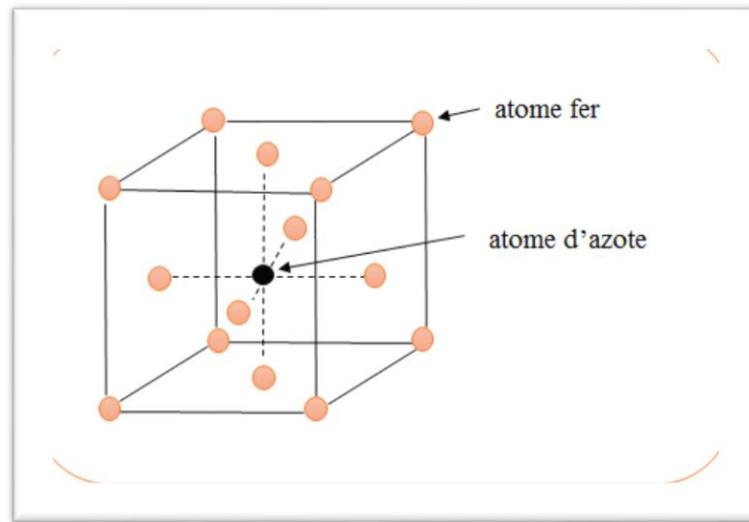


Figure 3: Maille du nitrure  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$

#### I. 1. 1. 4. 2. **Le nitrure $\epsilon$**

Les atomes de fer sont positionnés suivant une structure hexagonale compacte et les atomes d'azote occupent certains sites octaédriques. Les nitrures  $\epsilon$  existent dans un vaste domaine de concentration au-delà de 8.25% pondéral en azote à 300 °C et ses paramètres de maille vont de  $a = 2.66 \text{ \AA}$ ,

$c = 4.344 \text{ \AA}$  à  $a = 2.764 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.42 \text{ \AA}$  [33].

A la composition stœchiométrique (7.71 % en poids), sa formule serait  $\text{Fe}_3\text{N}$  et les atomes d'azote occuperaient 1 / 3 des sites octaédriques dans chaque plan de sorte que les six positions interstitielles qui lui sont proches dans le même plan ainsi que les deux autres situées au-dessus et au-dessous de l'interstitiel dans les deux plan adjacents restent inoccupées.

#### I. 1. 1. 4. 3. **Le nitrure $\zeta$**

C'est une phase orthorhombique de formule  $\text{Fe}_2\text{N}$  qui existe pour des concentrations élevées en azote ( $\sim 11.14 \%$  pondéral à 300 °C). Ses paramètres,  $a = 2.764 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.4255 \text{ \AA}$  et  $b = 4.82 \text{ \AA}$  [33].

## I. 1. 2. Le système Fe-N en couche mince

Les échantillons étudiés ont été élaborés par Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM) pour obtenir des couches minces de grande pureté et de bonne qualité cristalline.

### I. 1. 2. 1. L'élaboration en Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM)

Les couches minces binaires de Fe-N que nous avons étudiées ont été synthétisées à l'Institut des NanoSciences de Paris par Paola Atkinson, chargée de recherche à l'INSP et Louis Charles Garnier doctorant de l'INSP. Elles ont été obtenues par Epitaxie par Jets Moléculaires (ou MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) d'une cible stœchiométrique de Fe-N sur un substrat ZnSe / GaAs (001). Ces couches minces d'une épaisseur de 77 nm sont protégées par une couche d'environ 8.4 nm d' Au.

### I. 1. 2. 2. Description du bâti

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique de croissance de couches minces monocristallines, inventée dans les années 1960 chez Bell Labs. Qui consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiale. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructurés de plusieurs  $\text{cm}^2$  à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde.

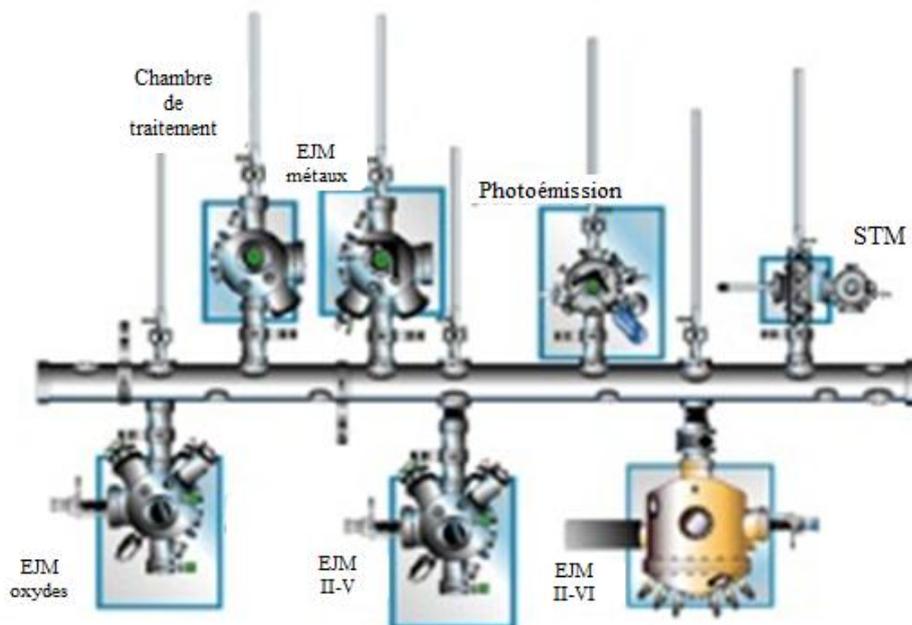


Figure 4: Ensemble de bâtis de croissance par EJM.

Comme représenté sur la figure 4, l'institut dispose d'un ensemble de bûtes de croissance par épitaxie par EJM de semi-conducteurs (III-V et II-VI), de métaux et d'oxydes. Ces outils d'élaboration ne sont pas isolés, ils sont couplés à une palette conséquente de techniques d'étude in situ (LEED, RHEED, STM, UPS et XPS) qui permettent l'obtention d'échantillons de très bonne qualité cristalline ainsi que l'étude de leurs propriétés structurales, chimiques et électroniques, l'ensemble est sous ultra-vide.

### **Préparation des échantillons pour la croissance**

Avant d'effectuer l'EJM, le substrat ZnSe / GaAs et le fer ont subi deux types de nettoyage :

- Nettoyage chimique

Le substrat et le fer sont plongés pendant 5 minutes dans une solution d'acétone avec un bain ultra son puis 5 minutes dans une solution d'alcool, cette étape sert à lever les contaminations d'origine hydrocarbure. Ensuite le fer est plongé 2 minutes dans l'acide fluorhydrique (dilué à 2.5%) qui aura pour rôle d'éliminer un maximum de couches d'oxydes formés sur ce dernier.

- Nettoyage thermique

Le nettoyage thermique est réalisé par chauffage du substrat à des températures de 300 °C à 450 °C suivi d'une augmentation rapide de la température jusqu'à atteindre 650 °C pour pouvoir enlever les contaminations restantes ainsi que l'oxyde. Cette étape est réalisée à l'intérieur de la chambre EJM.

#### **I. 1. 2. 2. 1. Croissance de $\alpha$ -Fe par EJM**

Dans une chambre d'épitaxie par jets moléculaires composée d'un SAS, le substrat ZnSe / GaAs est introduit, le principe est de chauffer le fer (qui se trouve à l'intérieur de la chambre) à 1300 °C, il est chauffé soit par effet Joule, rayonnement ou bombardement électronique. Une fois la température atteinte, les atomes de fer vont s'évaporer dans l'enceinte et se positionner dans toute la chambre et en particulier sur notre substrat. Le substrat utilisé est monocristallin pour que les atomes de fer se déposent de façon ordonnée. On dit qu'il s'épitaxie.

Ce processus se produit en respectant certaines conditions :

- Le réseau du fer doit être proche de celui du substrat.
- Il faut une vitesse de dépôt faible pour que les atomes de fer se rangent correctement (les vitesses de croissance sont de l'ordre d'un plan atomique déposé environ entre la seconde et la minute).
- Travailler à vide poussé ( $10^{-10}$  Torr).

### I. 1. 2. 3. **Implantation ionique d'azote dans une cible en $\alpha$ -Fe**

Afin d'obtenir la phase  $\alpha'$  Fe-N en grande quantité dans nos couches minces, nous avons réalisé une implantation aux ions d'azote, technique qui est hors équilibre thermodynamique qui rend possible la formation de phases métastables.

Le dopage post-croissance est réalisé grâce à l'implantation d'ions  $N_2^+$  avec différentes fluences (concentration) à deux énergies d'implantation 26 keV et 40 keV, ces énergies vont nous permettre :

- d'implanter les ions N dans l'échantillon sans endommager le substrat.
- d'obtenir la phase  $\alpha'$  Fe-N avec une grande quantité.

L'implantation ionique est une technique inventée dans les années 1940 par William Shockley, elle a d'abord été utilisée dans la microélectronique pour le dopage des semi-conducteurs. Ensuite au cours des années 1970 elle est devenue un procédé de traitement de surface des métaux et alliages, le principal intérêt de cette technique est qu'elle permet de s'affranchir des lois de la thermodynamique et de former de nouvelles phases métastables, ces nouvelles phases induisent une modification des propriétés du matériau implanté; telle que l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux (dureté, usure, fatigue,) et de la résistance à la corrosion).

Les ions implantés peuvent aussi changer les :

- Propriétés chimiques du matériau implanté.
- Propriétés structurales (création de défauts, amorphisation...).
- Propriétés électriques (dopage...).
- Propriétés optiques (changement de l'indice de réfraction, introduction d'effets non linéaires).
- Propriétés magnétiques (formation de domaines magnétiques...).

#### I. 1. 2. 3. 1. **Présentation du procédé d'implantation d'ion $N_2^+$**

Dans un implantateur ionique comme celui représenté sur la figure 5, l'implantation d'ions d'azote a suivi les étapes suivantes :

- Une source gazeuse contenant notre atome d'azote (atome à implanter) est introduite dans une chambre d'ionisation. Pour ioniser le gaz, des électrons sont émis grâce à un filament (source de Freeman). Une fois émis par le filament, les électrons entrent en collision avec les atomes du gaz et les ionise, on obtient un gaz ionisé électriquement neutre et constitué de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons (c'est un plasma).
- A la sortie de la chambre d'ionisation, un champ électrique est appliqué permettant l'extraction des ions du plasma.

- Le faisceau d'ions extrait du plasma est ensuite accéléré et focalisé (par l'intermédiaire de lentilles quadripolaires et magnétiques) vers le matériau cible avec une énergie comprise entre 5 keV et quelques MeV. En général, le faisceau ionique formé passe dans un filtre de masse dans lequel un champ magnétique est appliqué pour sélectionner selon l'angle de déviation une seule masse ionique (afin de sélectionner un seul type d'ion à implanter).

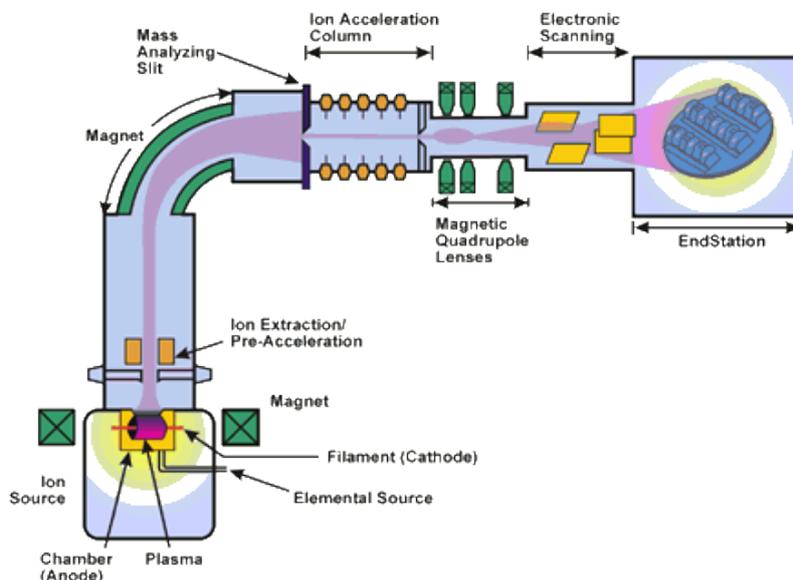


Figure 5: Schéma d'un implantateur utilisé dans l'industrie de la microélectronique [34].

- Enfin un balayage électrostatique du faisceau et / ou un balayage mécanique de l'échantillon permet l'obtention d'une implantation homogène sur tout l'échantillon. Les ions pénètrent le matériau cible et perdent progressivement leur énergie cinétique jusqu'à immobilisation.

### I. 1. 2. 3. 2. **Interactions entre les ions implantés et le matériau**

La figure 6 illustre l'interaction ions/matière lors d'une implantation d'ion. Dans un premier temps, les ions implantés ont une trajectoire quasiment rectiligne, dû à leur énergie cinétique élevée. Quand les ions interagissent avec les électrons du matériau cible, ils perdent progressivement leur énergie cinétique et les collisions sont inélastiques. Une fois que les ions implantés ont perdu la majeure partie de leur énergie et de leur vitesse, ils vont alors interagir avec les atomes par collisions élastiques. Dans ce cas, le ralentissement des ions implantés est très important et ces derniers changent de trajectoire à chaque collision. Lors du choc entre un ion implanté et un atome du matériau cible, l'atome se déplace et peut à son tour entrer en collision avec d'autres atomes. On parle alors d'un phénomène de cascade de collisions élastiques. Selon le champ électrique appliqué

lors de l'accélération des ions, ces derniers vont s'implanter plus ou moins profondément dans le matériau, avec une concentration en profondeur qui suit une distribution Gaussienne centrée autour d'une distance de parcours moyen  $R_p$  (Projected Range), cette technique a été étudié en détail par *Matthieu Cavellier* [34].

Concernant les diffusions élastique, les ions incidents transfert partiellement leurs énergies cinétiques aux atomes cibles, si cette énergie transférée dépasse l'énergie critique de déplacement, ce dernier sera expulsé de son site initial (représenté sur la figure 6) en créant généralement une paire de défauts ponctuels de type lacune (atome éjecté de son site atomique sans être remplacé) et atome interstitiel [35].

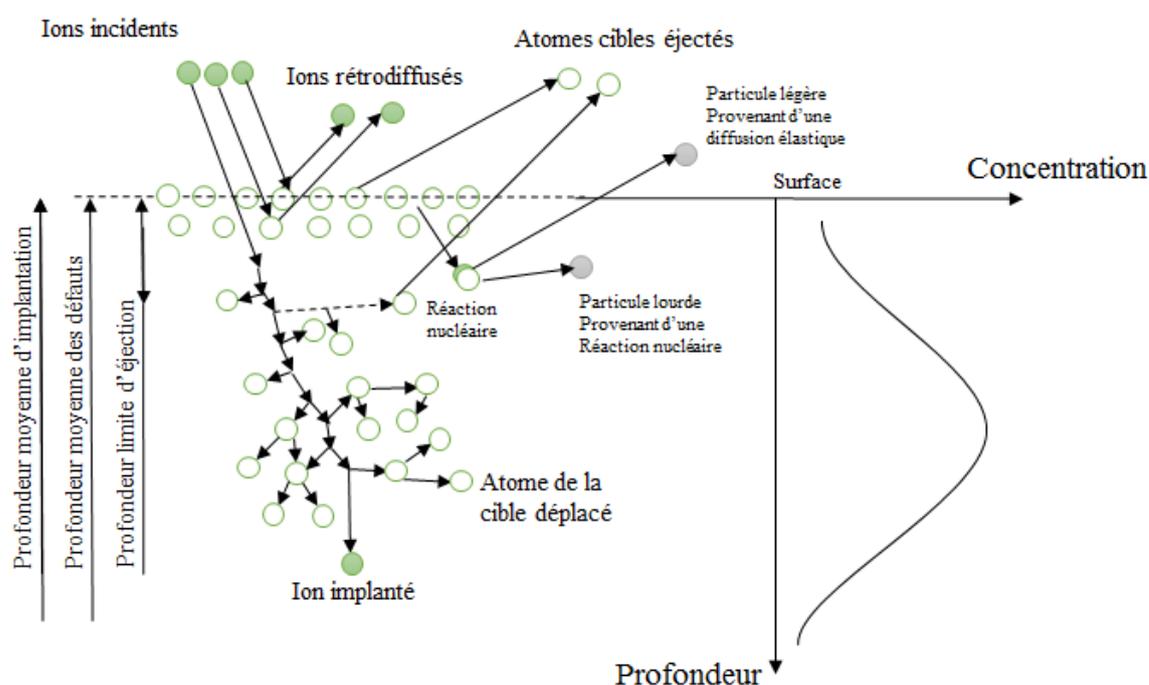


Figure 6: Interaction ions/matière lors d'une implantation ionique.

### I. 1. 2. 3. 3. Condition d'implantation

L'épaisseur des couches minces cubique  $\alpha$  - Fe (fcc) est de 77 nm. Comme nous l'avons dit auparavant, elles ont été obtenues par EJM sur un substrat de GaAs (001) d'une épaisseur de 350  $\mu\text{m}$  sur une couche tampon ZnSe de 9nm d'épaisseur, le film obtenu de fer a été protégé in situ contre l'oxydation par le dépôt d'une couche de recouvrement en or d'une épaisseur de 8.4 nm.

Nos échantillons étudiés proviennent de la même synthèse, en effet, la plaquette ainsi obtenue (figure 7) a été divisée en plusieurs échantillons dont un est gardé comme référence et les autres ont subi une implantation ionique aux ions moléculaire  $\text{N}_2^+$  réalisée à température ambiante, au centre des sciences nucléaires et sciences de la matière à Orsay à 2 énergies d'implantation 26 keV et 40 keV ;

ces énergies leurs permettent de pénétrer dans la couche sans endommager le substrat avec des fluences allant de  $1.8 \times 10^{16}$  à  $5.3 \times 10^{16}$  ions /  $\text{cm}^2$

Ces échantillons ont été implantés avec une incidence du faisceau d'ion normale à la surface de l'échantillon cible. Ce dernier est laissé à température ambiante, sans système de refroidissement. Un recuit thermique ( $150\text{ C}^\circ$  et  $250\text{ C}^\circ$ ) fut nécessaire pour réorganiser le réseau. Notre étude porte sur une quinzaine d'échantillons : Fer pur, Fe-N pour différentes fluences non recuit et recuit à 2 températures ( $150\text{ }^\circ\text{C}$  et  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) et à deux temps de recuit 3h et 3j.

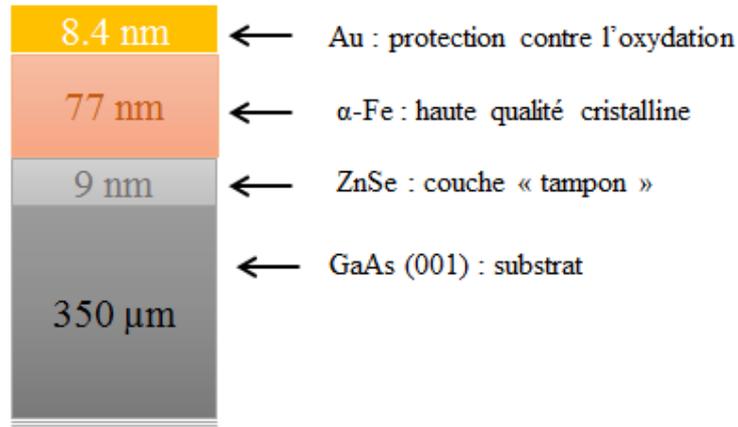


Figure 7: Hétérostructure Au/ $\alpha$ -Fe/ ZnSe/ GaAs (001).

Le tableau 1 regroupe les échantillons étudiés et la figure 8 illustre 2 échantillons étudiés prise au microscope optique.

Tableau 1: Echantillons obtenus.

	Echantillons
Avant implantation	Fe référence
Après implantation 26 keV	Fe-N, $f = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$
	Fe-N, $f = 2.2 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$
	Fe-N, $f = 3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$
	Fe-N, $f = 3.5 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$
Après implantation 40 keV	Fe-N, $f = 5.3 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$
Après recuit thermique	Fe-N, $f = 3.5 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$ , 26 keV, R150 °C (3h)
	Fe-N, $f = 5.3 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$ , 40 keV, R150 °C (3h)
	Fe-N, $f = 3.5 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$ , 26 keV, R150°C (3j)
	Fe-N, $f = 5.3 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$ , 40 keV, R150 °C (3j)
	Fe-N, $f = 3.5 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$ , 26 keV, R250°C (3h)
	Fe-N, $f = 5.3 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$ , 40 keV, R250 °C (3h)
	Fe-N, $f = 3.5 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$ 26 keV R250°C (3j)
	Fe-N, $f = 5.3 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$ , 40 keV, R250 °C (3j)

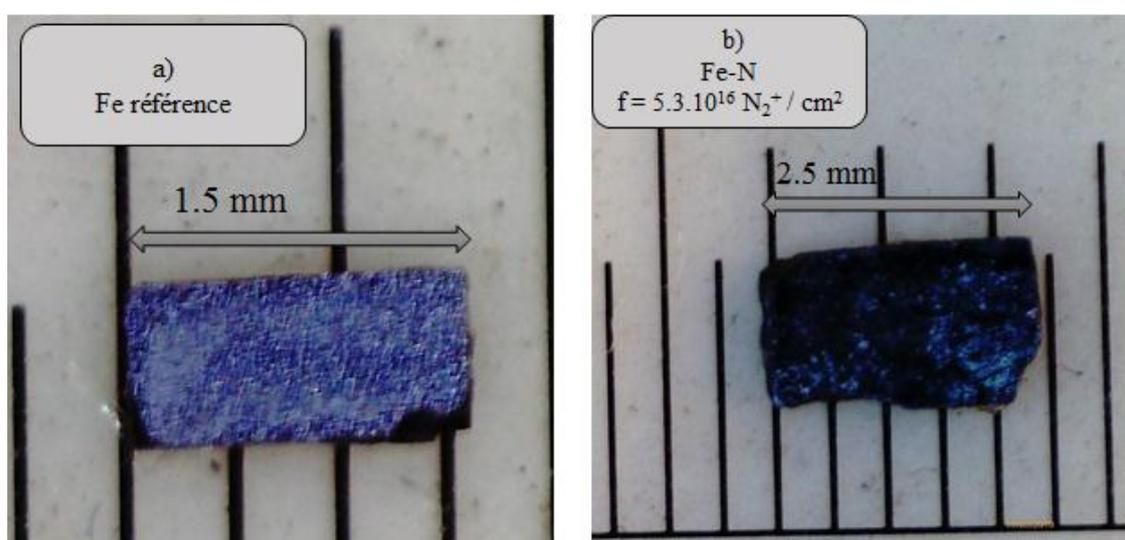


Figure 8: Image prise au microscope optique. a) Fe référence, b) Fe-N,  $f = 5.3 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$

## Chapitre II

### Etude des propriétés structurales du système Fe-N

*L'implantation d'ion induit des défauts ponctuels, qui entraînent des modifications des propriétés magnétiques et structurales. Ces propriétés structurales ont été caractérisées avec deux techniques expérimentales qui vont être présentées dans ce chapitre. La première technique est la diffraction des Rayons X (DRX) qui a été utilisée pour la détermination des phases présentes dans nos échantillons. La distribution en profondeur de la concentration d'azote dans les films implantés Fe-N ainsi que l'épaisseur des couches a été mesurée par la Spectrométrie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et l'analyse de détection de recul élastique (ERDA), qui s'appuient sur un Système d'Analyse par Faisceau d'Ions Rapides (SAFIR).*

## II. 1. Caractérisation par Diffraction des Rayon X

### II. 1. 1. Découvert et production des rayons X (RX)

En 1895, le physicien allemand Wilhelm Conrad Röntgen se passionne pour les rayons cathodiques obtenus à partir d'un tube de CROOKS. Lors d'une expérience, Röntgen teste le tube de CROOKS, il remarque que l'écran placé à côté devient fluorescent, intrigué il place ensuite différents objets de différentes densités entre l'anode et l'écran fluorescent, rien n'y fait les rayons traversent toutes les matières. Lorsqu'il place des objets métalliques entre le tube et une plaque photographique, il visualise l'ombre de l'objet sur la plaque. Il donne à ces rayons mystérieux le nom de Rayon X (RX). Il a reçu pour cette découverte le prix Nobel en 1901.

Les RX sont des rayonnements électromagnétiques de haute fréquence, de longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ; Cela a été déterminé en 1912, par le physicien Laüe. Les RX sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Les RX sont produits dans des tubes appelés tubes de Coolidge ou tube à cathode chaude. Ils sont produits par des transitions électroniques dans les couches internes d'une pastille métallique appelée "anticathode" (Anode). Pour produire des rayons X nous avons besoin :

- D'une source d'électron (cathode).

- D'un haut voltage pour accélérer les électrons.
- D'une cible pour absorber les électrons et produire les RX (l'anode).

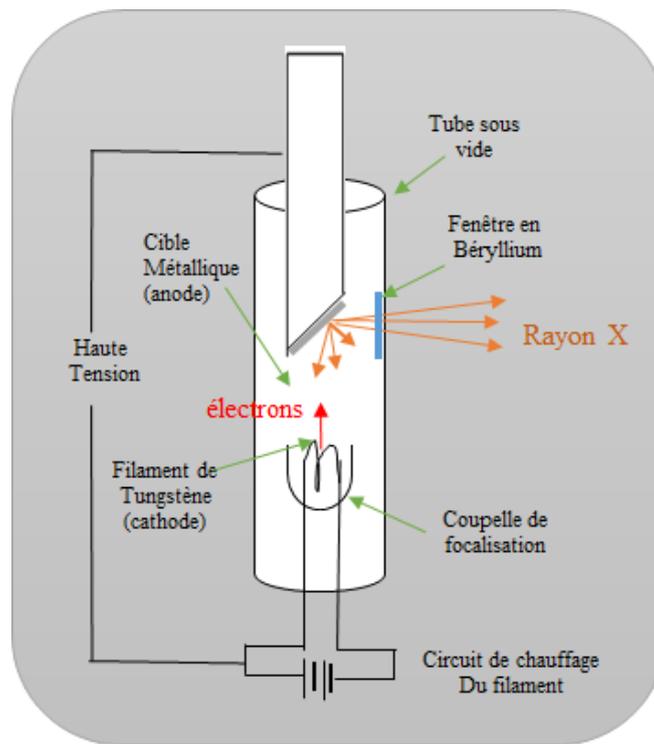


Figure 9 : Tube à rayons X.

Le principe est le suivant : Dans un tube de Coolidge représenté sur la figure 9; des électrons sont émis par une cathode (constitué d'un filament généralement en tungstène) chauffée par le passage d'un courant électrique. Ces électrons émis sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150 keV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (en tungstène) qui émet alors des RX. Les RX sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement continu dont une partie dans le domaine des rayons X.
- les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent 1 % environ de l'énergie cinétique cédée par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique.

## II. 1. 2. Principe des mesures de diffraction des RX : Loi de Bragg

L'arrangement périodique des atomes dans un cristal rend possible l'identification des phases cristallines par diffraction de RX. Cette périodicité est due à un empilement de plans identiques dans un cristal. Les distances entre les plans d'empilement sont appelées distances interréticulaires  $d_{hkl}$  où les indices de Miller  $hkl$  désignent la direction considérée dans un cristal. La relation entre les distances réticulaires et les angles sous lesquels sont diffractés les RX peut être définie par la loi de Bragg  $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$ , loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915.

$\lambda$  : Longueur d'onde,  $\theta_{hkl}$  : Angle de diffraction de la famille réticulaire ( $hkl$ ).

$n$  : ordre de diffraction c'est un entier.

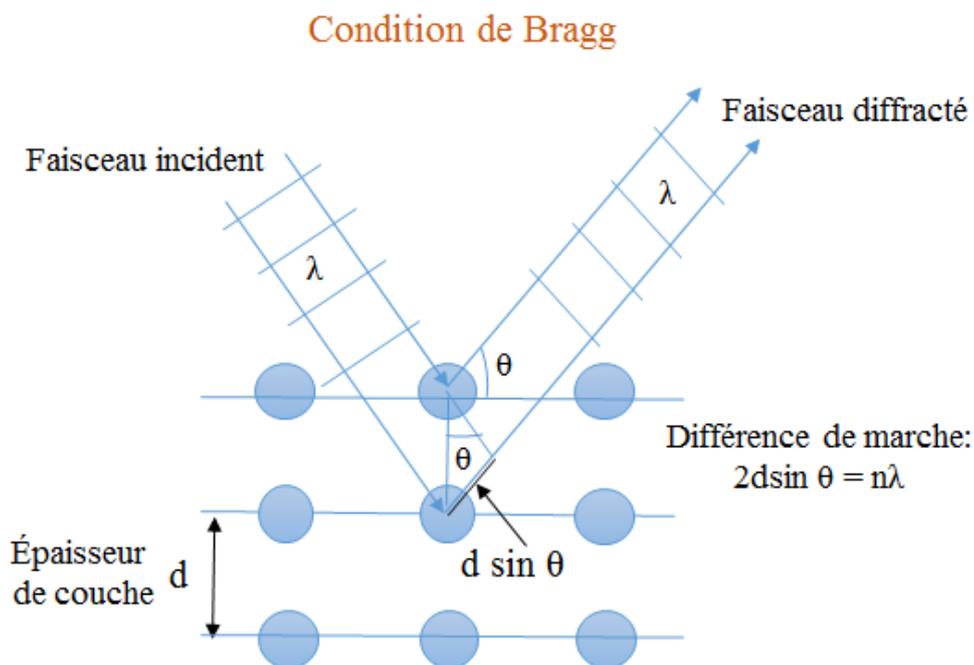


Figure 10: Principe de la loi de Bragg.

Comme représenté sur la figure 10, lorsqu'un faisceau de longueur d'onde  $\lambda$  arrive sur notre échantillon ordonné, de distance  $d$  entre les plans atomiques.

- ❖ Le premier plan d'atomes réfléchit en partie le faisceau. Le faisceau traversant le 1<sup>er</sup> plan est ensuite réfléchit en partie par le 2<sup>ème</sup> plan d'atomes et ainsi de suite.

- ❖ L'onde réfléchiée sur un plan d'atomes parcourt moins de distance que celle réfléchiée sur le plan suivant, la différence de marche est  $2d \sin \theta$ , avec  $\theta$  l'angle d'incidence.
- ❖ Lorsque plusieurs ondes se rencontrent en un même point de l'espace, il y a interférence.
- ❖ Pour obtenir un maximum d'intensité, il faut que la différence de marche entre ces ondes soit un multiple entier de la longueur d'onde  $2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda$

A partir de cette loi de Bragg, on peut déterminer les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  qui sont la plus courte distance entre deux plans de la famille (hkl). La comparaison d'un diffractogramme avec les banques de données existantes permet de déterminer les paramètres de maille (a, c).

### II. 1. 3. Analyse qualitative des phases cristallines

Pour l'analyse qualitative des phases présentes dans un échantillon, on compare le spectre obtenu de la DRX avec ceux connus et répertoriés dans des banques de données. L'identification des phases se présente comme suit:

- Mesure des angles  $\theta_{hkl}$  sous lesquels des intensités diffractées sont observées
- Calcul des valeurs de  $d_{hkl}$  correspondantes, d'après la loi de Bragg
- Comparaison des valeurs de  $d_{hkl}$  obtenues avec celles de substances connues
- Comparaison des intensités relatives des pics obtenus des spectres mesurés avec ceux des substances connues.

### II. 1. 4. Aspect expérimental : Appareillage

La caractérisation structurale à l'état de croissance et à l'état d'implantation ont été déterminées en utilisant un rayonnement de Cu  $K\alpha$  monochromatisé dans un diffractomètre de marque Rigaku SmartLab, (Figure 11) qui est équipé d'une anode tournante de 9 kW en cuivre, la radiation utilisée est la raie  $K\alpha$  ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Le diffractomètre permet notamment des applications haute résolution et de la diffraction dans le plan.

En réalisant la diffraction d'un rayonnement X par un cristal, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle  $2\theta$ , la mesure des angles de diffraction permet d'obtenir les distances inter-réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles [36].

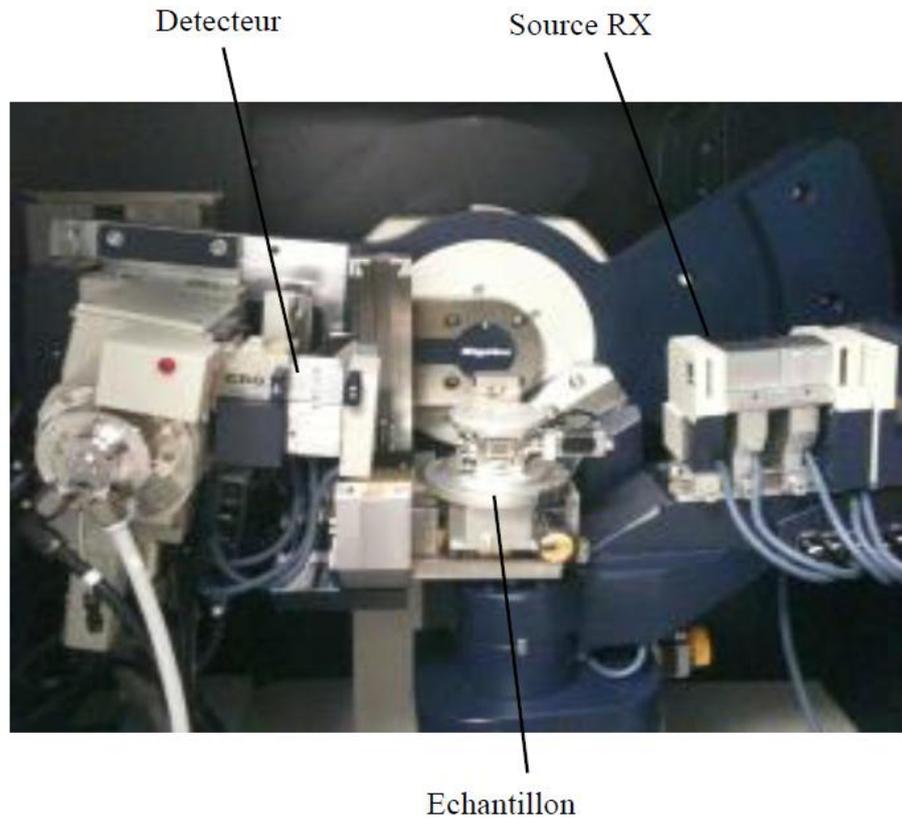


Figure 11: Diffractomètre de marque Rigaku Smartlab.

## II. 1. 5. Résultats DRX : Echantillon en croissance

La figure 12, regroupe un ensemble de diffractogrammes en configuration  $\theta - 2\theta$ , obtenus de la DRX hors plan pour des échantillons en croissance et implantés à l'azote avec une concentration allant de  $1.8 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{ cm}^2$  à  $3.5 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{ cm}^2$  à 26 keV et une concentration de  $5.3 \cdot 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{ cm}^2$  à 40 keV.

*(Spectre a). On observe :*

- Un pic de diffraction  $\alpha$ -Fe (002) à  $65^\circ$ , qui montre la haute qualité cristalline du film mince de fer.
- La couche de protection en or qui est révélée par le pic Au (002) à  $44^\circ$ , elle présente des oscillations de Laue.
- Que le substrat est identifié par deux pics GaAs (002) et GaAs (004).

## II. 1. 6. Résultats DRX : l'échantillon implanté en azote

On observe :

- L'élargissement du pic Au (002) et son déplacement vers des angles de diffusion plus important en fonction de la fluence qui augmente, ceci est dû à l'effet de la pulvérisation induite par l'implantation ionique. Le pic d'Au disparaît pour des fluences élevées, cela ne veut pas dire qu'il n'y a plus d'Au sur la surface de nos échantillons car d'après les mesures de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford il reste toujours une faible teneur d'Au qui (qu'on exposera dans le § II 2.3.2). On aurait pu apercevoir ce pic d'Au avec des mesures de DRX avec une incidence rasante du faisceau.
- Concernant l'échantillon de fluence de  $1.8 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{ cm}^2$  (26 keV), la DRX de faibles intensités sont détectées pour des angles  $2\theta$  près de la position  $\alpha$  - Fe (002) ceci peut être dû à un composé (contenu dans les couches minces implantées en N) mal cristallisé de structure proche de la structure de  $\alpha$  - Fe.
- Les échantillons de fluences allant de  $2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{ cm}^2$  (26 keV) à  $5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{ cm}^2$  (40 keV), on observe un large pic dont l'angle de diffusion diminue lorsqu'on augmente la fluence, plus la fluence augmente plus le paramètre de maille  $c$  de la phase  $\alpha'$  augmente. Ce pic est affecté à  $\alpha'$  - Fe-N (002). L'implantation d'azote a formé la phase  $\alpha'$ -Fe-N (002) dont l'axe  $c$  est perpendiculaire au plan des films. La détection des faibles intensités diffractées révèle toujours le pic près de la position  $\alpha'$  - Fe (002).
  - ❖ L'implantation d'azote pour des hautes fluences aux 2 énergies d'implantation conduit à la formation de la phase  $\alpha'$  - Fe-N saturé en azote, dont le paramètre de maille «  $c$  » est légèrement inférieur à celui de  $\alpha'$  - Fe<sub>8</sub>-N soit  $3.14 \text{ \AA}$  [20].

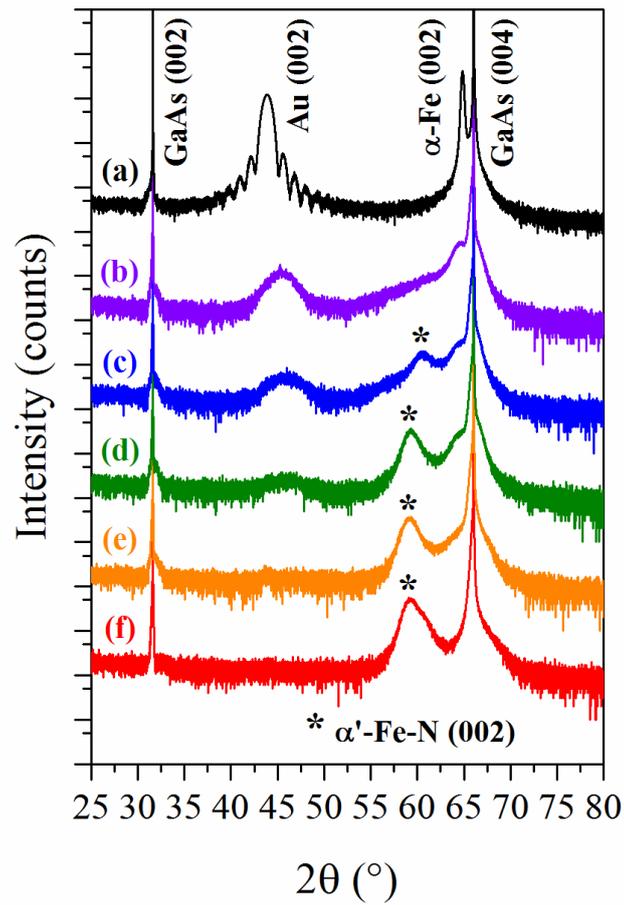


Figure 12: Résultat de la diffraction des rayons X pour différents échantillons.

- a) Avant implantation ionique
- b) Fe-N,  $f = 1.8 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV),
- c) Fe-N,  $f = 2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV),
- d) Fe-N,  $f = 3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV),
- e) Fe-N,  $f = 3.5 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV),
- f) Fe-N,  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (40 keV).

## **II. 2. Accélérateur de particules : Système d'Analyse par Faisceau d'Ions Rapides (SAFIR).**

Pour analyser la composition des couches Fe-N et obtenir des informations sur la distribution en profondeur de l'azote dans nos échantillons ainsi que l'épaisseur des échantillons, nous avons effectué des mesures RBS en utilisant le Système d'Analyse par Faisceau d'Ions Rapides (SAFIR) de l'Institut des NanoSciences de Paris. Ces mesures ont été complétées par des mesures ERDA à Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf en Allemagne (HZDR).

Le Système d'Analyse par Faisceau d'Ion (SAFIR) est un système d'analyse basé sur un accélérateur électrostatique de type Van de Graaff, il est capable de générer des faisceaux d'ions légers pour des interactions avec les atomes d'un échantillon, il a pour but de sonder les profils de structure et de composition (y compris isotopique) de la région superficielle des solides de type couches minces ( $< 1\mu\text{m}$ ) ou ultra-minces ( $< 10\text{nm}$ ). Les méthodes d'analyse disponibles dans les chambres d'analyses sous vide au bout des lignes de faisceau sont :

- La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).
- l'Analyse de détection de recul élastique (ERDA).
- l'analyse par réactions nucléaires (NRA).
- Profil de résonance nucléaire (NRP).
- Un nouveau dispositif d'analyse à très haute résolution en profondeur ( $< \text{nm}$ ), c'est la diffusion d'ions à énergie moyenne (MEIS) qui est en cours de montage.

Ces méthodes d'analyse non destructives possèdent de très bonnes performances analytiques. On peut aussi utiliser la canalisation d'ions qui nous renseigner sur l'ordre atomique, défauts étendus et ponctuels, relations d'épitaxie, champs de contraintes dans des systèmes monocristallins.

### **II. 2. 1. Accélérateur de particule Van de Graaf**

L'accélérateur de Van de Graff est composé d'un générateur de Van de Graaff, inventé par Robert Van Der Graff au début des années 1930, il permet d'atteindre des tensions continues très élevées, mais des courants de faibles intensités, avec des différences de potentiel de l'ordre de 5 à 10 mégavolts sur les générateurs industriels modernes.

L'accélérateur Van de Graaff utilisé, est de type AN - 2000 (figure 13) , il a été fourni par la société High Voltage Engineering Europa, il est capable de générer des faisceaux d'ions légers (H+, D+, He+, C+, N+, O) , dans une gamme d'énergie de 100 keV - 2.5 MeV avec une résolution de l'ordre de 100 eV à 1 MeV. La section typique des faisceaux est de 1 mm<sup>2</sup>, avec des courants de 1 nA à quelques μA. La salle d'expérience de la figure 12 est blindée radiologiquement, elle permet ainsi d'exploiter des faisceaux de Deutons.

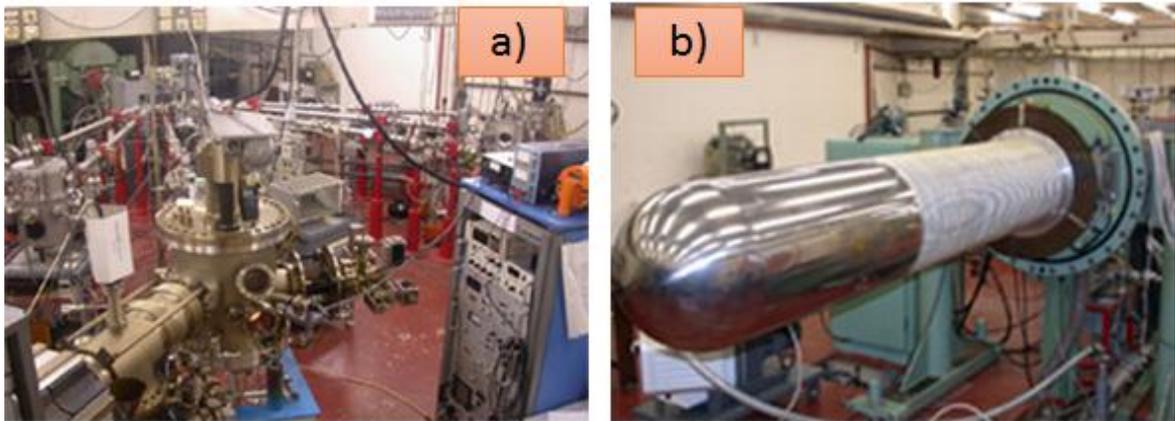


Figure 13: a) Salle d'expérience de l'INSP.

b) Accélérateur Van d Graaff ouvert

### II. 2. 1. 1. Principe de l'accélérateur Van De Graaf

Le principe est de communiquer de l'énergie cinétique à des particules chargées produites au sein d'une source d'ions de type radio fréquence. Les différents gaz ionisables (H, He,...) sont stockés dans la partie supérieure de l'accélérateur et introduits sélectivement par le biais de vannes thermomécaniques pilotables à partir des baies de commande. Ils sont ionisés par un champ radiofréquence de l'ordre de 100 Mhz. La taille du faisceau est définie par un collimateur. La présence d'aimants accroît le libre parcours moyen des électrons libres, ce qui permet d'augmenter le nombre d'ionisations. L'électrode d'extraction portée à un potentiel de quelques milliers de Volts permet de repousser et d'expulser les ions vers la colonne accélératrice.

A la base de la colonne un générateur auxiliaire dépose des charges par l'intermédiaire d'un peigne métallique, pour être transportées sur une courroie isolante défilant à une vitesse de 30 mètres par seconde, permettant de charger progressivement le terminal qui se trouve au sommet de la colonne.

Cette haute tension est alors ramenée à la terre par une série de résistances qui créent un gradient de potentiel uniforme. La stabilité de la tension est assurée par des pointes, qui par effet corona, déchargent plus ou moins le terminal.

En raison des tensions très élevées, l'ensemble est disposé dans une enceinte remplie de gaz inerte sous pression afin d'éviter les claquages électriques. De plus, le tube dans lequel se propage le faisceau d'ions est maintenu sous un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar afin de minimiser le nombre de collisions avec les atomes de gaz résiduels.

Le faisceau est ensuite défléchi par un électroaimant pour être dirigé suivant 5 chambres d'analyses

### **II. 2. 2. Analyse par Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)**

La technique de rétrodiffusion élastique d'ions appelée RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) est une méthode non destructive d'analyse par faisceau d'ions. Elle se base sur l'étude de la diffusion élastique (conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile - cible) par interaction coulombienne entre le noyau du projectile émis par un accélérateur de type Van de Graaff et celui de l'atome cible. Cette méthode est centrée sur la mesure de l'énergie et du nombre d'ions rétro-diffusés après interaction avec les noyaux des atomes de l'échantillon, elle va permettre de les identifier et de connaître leur position en profondeur ainsi que leur concentration [37].

#### **II. 2. 2. 1. Principe de la RBS**

Le principe est qu'un faisceau d'ions (généralement  $H^+$  ou  $He^+$ ) d'énergie  $E_0$  qui est fourni par un accélérateur Van de Graaff, il sera focalisé sur l'échantillon. Le comptage des ions rétrodiffusés se fait par un détecteur de silicium qui est placé dans l'enceinte, ensuite un analyseur multicanaux enregistre un spectre en énergie. On représente sur la figure 14, un ion de masse  $M_1$ , de charge  $Z_1$  et d'énergie  $E_0$ , lorsqu'il entre en collision avec un noyau cible de masse  $M_2$  et de charge  $Z_2$  il diffuse élastiquement dans la direction  $\theta$ , ensuite il est ralenti et son énergie de sortie va dépendre de la profondeur de la collision. Le noyau diffuseur de masse  $M_2$  recule avec une énergie  $E_r$  appelée énergie de recul.

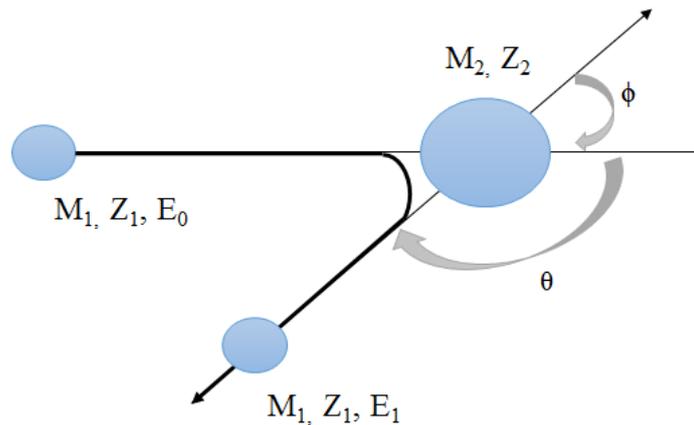


Figure 14: Représentation schématique de la diffusion élastique.

La diffusion est élastique donc il y a conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement on peut écrire l'équation suivante [38] :

$$E_1 = KE_0 \quad (2-1)$$

**Le facteur cinématique de rétrodiffusion  $K$**  : correspond au transfert d'énergie du projectile vers le noyau cible.

$$\text{Avec } K = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

$E_0$ ,  $M_1$  et  $\theta$  : sont obtenues à partir des conditions expérimentales.

La mesure de l'énergie  $E_1$  permet la détermination de la masse  $M_2$  et donc l'identification du noyau diffuseur. Les informations sont tirées de la thèse de *S. Lapuerta* [38].

### II. 2. 2. 1. 1. **Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur**

On représente sur la figure 15, la rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur  $X$  d'une cible mono-isotopique, le principe est le suivant : lorsqu'on envoie un faisceau d'ions d'énergie  $E_0$ , sur l'échantillon à analyser, une partie est rétrodiffusée en surface avec une énergie  $E_1 > E_0$ . Le reste du faisceau pénètre dans la cible et subit des interactions avec les électrons du milieu. Ces particules seront rétrodiffusées à une profondeur  $X$  de la cible (d'énergie  $E$ ) avec une énergie  $E_x$  inférieure à  $E_1$ .

La perte d'énergie de particules rétrodiffusées dans la cible à la profondeur X par rapport à celles qui diffusent en surface s'écrit :

$$\Delta E = E_1 - E_x = [S]X \quad (2-2)$$

2)

$[S]$  : *Est le facteur de perte d'énergie*, caractéristique du matériau analysé et des conditions expérimentales. Il est défini en première approximation par :

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE} \quad (2-3)$$

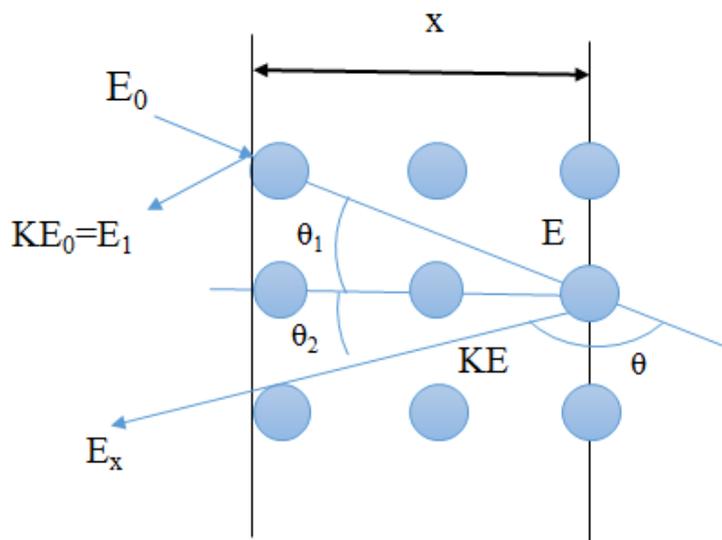


Figure 15 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur X d'une cible mono-isotopique.

*Le pouvoir d'arrêt du matériau*  $\frac{dE}{dx}$ , nous renseigne sur les pertes d'énergies moyennes quand l'ion traverse la matière. Sa connaissance permet d'accéder à la *profondeur* sondée dans la cible, moyennant la connaissance de sa densité atomique.

- Pour chaque particule rétrodiffusée, le détecteur délivre une impulsion électrique. Les impulsions sont classées dans les canaux de largeur énergétique C. On peut alors déterminer la hauteur  $H_i$  du spectre à une énergie donnée :

$$H_i = \frac{N}{\cos \theta_1} Q \frac{C}{S(E_i)} \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{KE_i}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{E_i}} \frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (2-4)$$

Avec :

$N$  : nombre d'atomes diffuseurs par  $\text{cm}^3$ ,

$Q$  : nombre de particules incidentes,

$C$  : largeur en énergie d'un canal sur le spectre,

$S(E_i)$  : facteur de perte d'énergie pour l'énergie  $E_i$ ,

$E_i$  : énergie des particules avant rétrodiffusion,

$K_{E_i}$  : énergie des particules juste après la rétrodiffusion,

$\frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega}$  : Section efficace différentielle de Rutherford moyenne ( $\text{cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ ) à

l'énergie  $E_i$ ,

$\Delta\Omega$  : angle solide de détection (sr).

On peut déterminer le nombre de particules rétrodiffusées pour chaque énergie des alphas [39]. En effet, le nombre d'ions rétrodiffusés par un type d'atomes de la cible (pour un nombre connu de particules incidentes) donne le nombre de ce type d'atomes dans la cible via la section efficace de diffusion Rutherford. Pour un potentiel d'interaction purement coulombien, la section efficace différentielle de diffusion élastique par unité d'angle solide s'écrit, dans le repère du laboratoire :

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E_0}\right) \left(\frac{M_1 + M_2}{M_2}\right) \frac{1}{16 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (2-5)$$

La connaissance analytique de la section efficace de Rutherford est le point fondamental qui permet à la RBS d'être une méthode d'analyse absolument quantitative, ne nécessitant en principe aucun échantillon de référence.

### II. 2. 3. Analyse de détection de recul élastique (ERDA)

La Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) a été couplé avec l'Analyse de détection de recul élastique (ERDA) ; La figure 16 illustre un schéma représentant l'analyse ERDA et RBS. Dans le premier cas (RBS) on s'intéresse à la particule incidente qui est diffusée par la matière, dans le deuxième cas on détecte l'atome responsable de la diffusion qui peut dans certain cas sortir de l'échantillon.

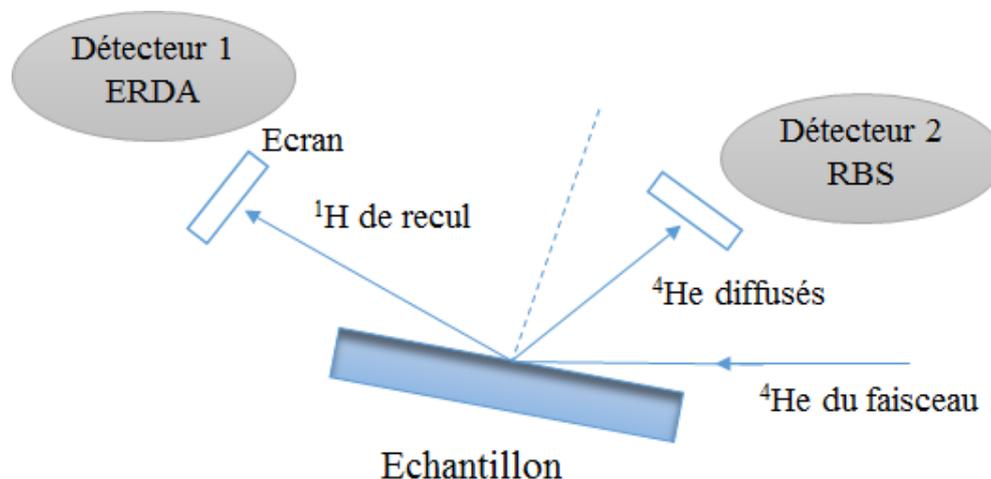


Figure 16: Schéma représentant l'analyse ERDA et RBS.

#### II. 2. 3. 1. Principe de l'Analyse de détection de recul élastique (ERDA)

La diffusion élastique de l'ion avec un noyau entraîne parfois l'éjection de ce même noyau (appelé noyau de recul) hors du matériau. L'interaction étant élastique, la conservation de la masse et de l'énergie s'applique, il existe une relation de proportionnalité entre l'énergie de l'ion incident et l'énergie du noyau de recul produit. Le facteur cinématique dépend :

- de la masse de l'ion incident.
- de l'angle de détection.
- de la masse du noyau de recul.

En raison du faible parcours d'un noyau de recul dans l'échantillon, la quantité de noyaux détectés sera plus importante pour des angles d'incidence grands. Les échantillons sont très inclinés par rapport au faisceau. L'angle d'incidence est compris entre  $60^\circ$  et  $80^\circ$  par rapport à la normale à l'échantillon, traduisant un élargissement du faisceau dans la direction parallèle à la surface de l'échantillon.

De plus l'énergie des noyaux de recul étant relativement basse, l'épaisseur sondée reste faible comparé aux autres techniques d'analyses par faisceaux d'ions.

### II. 2. 3. 2. Appareillage et exploitation des données

Dans un premier temps, nous avons effectué des analyses RBS à l'aide de l'accélérateur présent à l'INSP, couplé à 5 chambres d'analyses sous vide. Pour nos mesures RBS, celle qui nous intéresse est la chambre polyvalente en vide secondaire ( $10^{-7}$  mbar). Nous avons collé nos couches minces Fe-N, Fe, la référence RBS (Bi / Si),  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Si ainsi que GaAs dans un porte échantillon pouvant contenir 60 échantillons.

Nos couches minces Fe-N ont été analysées par un faisceau de noyaux d'hélium (Particule  $\alpha$ ). On a accéléré le faisceau d'ions à une énergie de 1,7 MeV, dirigé sur les échantillons à analyser à savoir le fer référence, Fe-N,  $f = 3.5 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV) et Fe - N,  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (40 keV) ainsi que  $f = 3.5 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  recuit à 150 K (26 keV) et Fe - N,  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  recuit à 150 K (40 keV). La taille du faisceau est définie par un collimateur. La méthode RBS consiste à compter le nombre d'ions projectiles qui rebondissent vers l'arrière lorsqu'ils sont repoussés par le champ électrique des noyaux cibles de l'échantillon. Un détecteur (disposé à un angle de  $165^\circ$  par rapport à la direction du faisceau) est capable de compter les projectiles rétrodiffusés et de mesurer leur énergie de recul. On a obtenu des spectres d'énergie, deux d'entre eux sont illustrés dans les figures 17 et 18. Pour interpréter ces résultats, nous disposons de tables de données et des codes de calcul regroupés dans un logiciel de simulation SimNRA. Des conditions initiales du faisceau sont préalablement définies tel que : la nature des particules projetées, leur nombre, l'énergie du faisceau incident et l'angle de détection ainsi que la quantité chaque élément présent et les différentes sections efficaces.

La figure 17 représente le spectre RBS expérimental caractéristique d'un échantillon de fer pur réalisé avec des particules  $\alpha$ . Sur le spectre de rétrodiffusion apparaissent des pics caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon étudié. On observe le pic de l'au plus haut en énergie que celui du fer, ce qui est normal car Au est beaucoup plus lourd que le fer. En appliquant le facteur cinématique de rétrodiffusion K (équation 2.1) et le facteur de pouvoir d'arrêt (équation 2.3, cette approximation est justifiée car les échantillons utilisés sont suffisamment minces), nous avons établi un étalonnage du spectre.

Après une succession de simulations et en supposant un angle solide de 0,66 msr et un  $E_{\text{cal}} = 10 + 2.325 \times \text{canal}$ , les plateaux Fe et GaAs s'adapte bien et on obtient :

53 tfu Au / 610 tfu Fe / 25 tfu ZnSe / GaAs, avec 1 tfu =  $10^{15}$  at /  $\text{cm}^2$ .

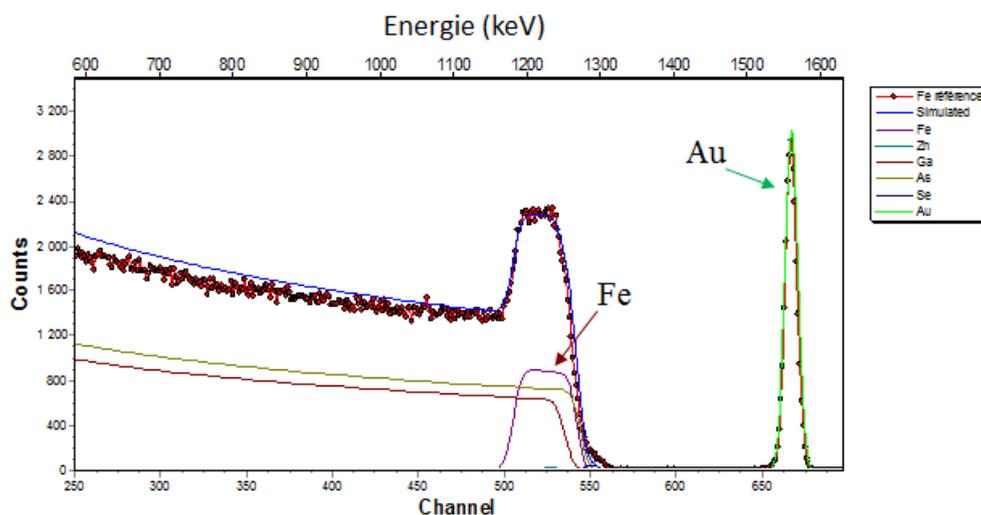


Figure 17; Spectre RBS expérimental de fer pur réalisé avec des particules  $\alpha$ .

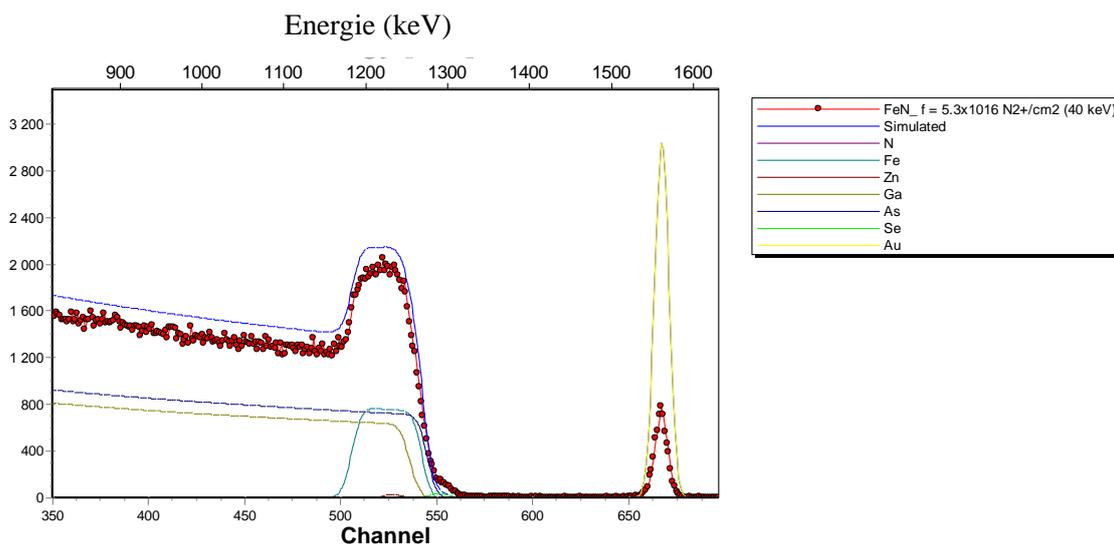


Figure 18: Spectre RBS expérimental de Fe-N  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (40 keV) réalisé avec des particules  $\alpha$ .

La figure 18 représente un spectre RBS expérimental caractéristique de l'échantillon de fer implanté à l'azote à une énergie de 40 keV et une dose de  $5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$ . Cette analyse a été effectuée avec des particules  $\alpha$  incidentes de 1,7 MeV.

En prenant les mêmes paramètres que pour l'échantillon Fe / GaAs et en changeant simplement la structure et après avoir effectué des simulations en réduisant la hauteur du plateau en ajustant la puissance d'arrêt dans le GaAs, on obtient un ajustement raisonnable avec exactement la même structure d'échantillon que pour l'échantillon recuit Fe-N,  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  recuit à 150 K (40 keV). On obtient :

15 tfu Au/ 490 tfu Fe + 230 tfu N / 25 tfu ZnSe / GaAs, avec  $1 \text{ tfu} = 10^{15} \text{ at} / \text{cm}^2$ .

On peut conclure en affirmant que:

- La teneur en azote est proche de 23 % atomique.
- La quantité de Fe a diminué elle passe de 610 tfu à environ 490 tfu, ce qui est probablement dû à la pulvérisation.
- le recuit ne change pas la composition, l'épaisseur ainsi que le profil de concentration dans la couche implantée.
- La couche d'or est pulvérisée par l'implantation, elle est réduite à 15 tfu.

### II. 2. 3. 3. Distribution d'azote

#### II. 2. 3. 3. 1. Profil simulé

La connaissance de l'interaction des ions avec la matière a permis de développer des méthodes de calcul dont, le logiciel SRIM2013 (Stopping and Range of Ions in Matter) [40], utilisant la méthode de Monte Carlo. Pour avoir une idée sur la distribution en profondeur de l'azote dans nos échantillons, nous avons d'abord effectué une simulation à l'aide du programme SRIM. La figure 19 illustre la densité d'ions implantés dans l'échantillon en fonction de l'épaisseur de celui-ci. Nous avons représenté l'échantillon Fe-N, avec une fluence,  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (40 keV). On observe que :

- N est réparti de manière homogène dans toute la couche, il est enfoui à 25 nm dans le fer.
- Le substrat est préservé, puisque les ions implantés ne l'atteignent pas.

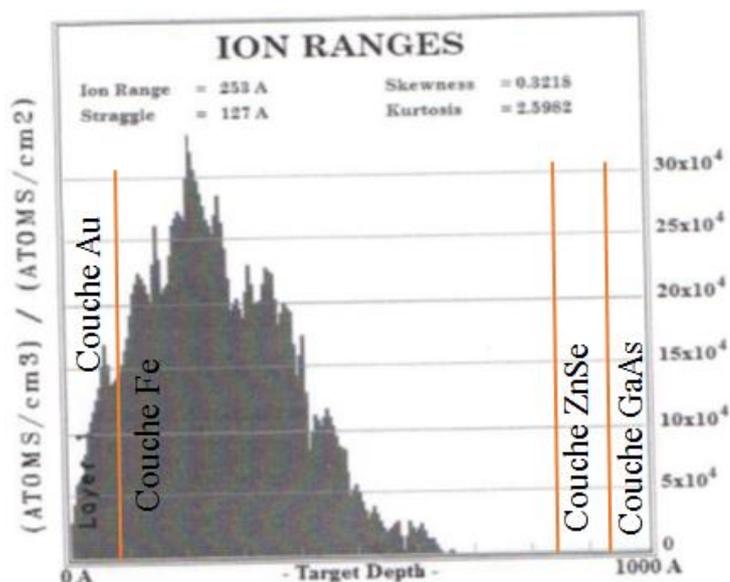


Figure 19: Distribution de l'azote obtenue par SRIM.

### II. 2. 3. 3. 2. Profils expérimentaux

Les échantillons ont été analysés avec l'Analyse de détection de recul élastique (ERDA) qui se trouve à Helmholtz - Zentrum Dresden-Rossendorf par les soins de Dr Frans Munnik et Dr René Heller. Pour cette étude, un faisceau d'ions  $\text{Cl}^{7+}$  de 43 MeV a été utilisé. L'angle entre l'échantillon normal et le faisceau entrant est de  $75^\circ$ , l'angle de diffusion est de  $31^\circ$ . La surface analysée est d'environ  $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ . Les ions de recul et les ions Cl dispersés ont été détectés avec une chambre d'ionisation de Bragg en utilisant un circuit de détection de pleine énergie pour les énergies ioniques et un circuit de synchronisation rapide pour obtenir un signal dépendant de Z pour séparer les espèces ioniques.

Tous les spectres ERDA sont ajustés simultanément en utilisant le programme NDF v9.3gi et les profils de profondeur sont obtenus à partir de cet ajustement [41]. Dans la figure 20 et 21, nous montrons les profils de distribution en profondeur de la concentration en azote mesurés par la combinaison de ERDA et RBS pour les échantillons implantés avec  $2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 26 keV et  $5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 40 keV. Pour une meilleure visualisation, nous avons combiné ces deux profils dans une même figure 22. La concentration en azote est obtenue à partir des profils de profondeur intégrés. Une incertitude de l'ordre de 10 % (regroupés dans le tableau 2) basée uniquement sur le nombre de reculs d'ions d'azote détectés, est trouvée. En effet, le taux de comptage est dominé par la diffusion de Cl sur Ga et As qui ont une section beaucoup plus élevée que N.

Comme prévu, la concentration moyenne et la profondeur de pénétration de l'azote sont plus élevées pour  $5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 40 keV que pour  $2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 26 keV.

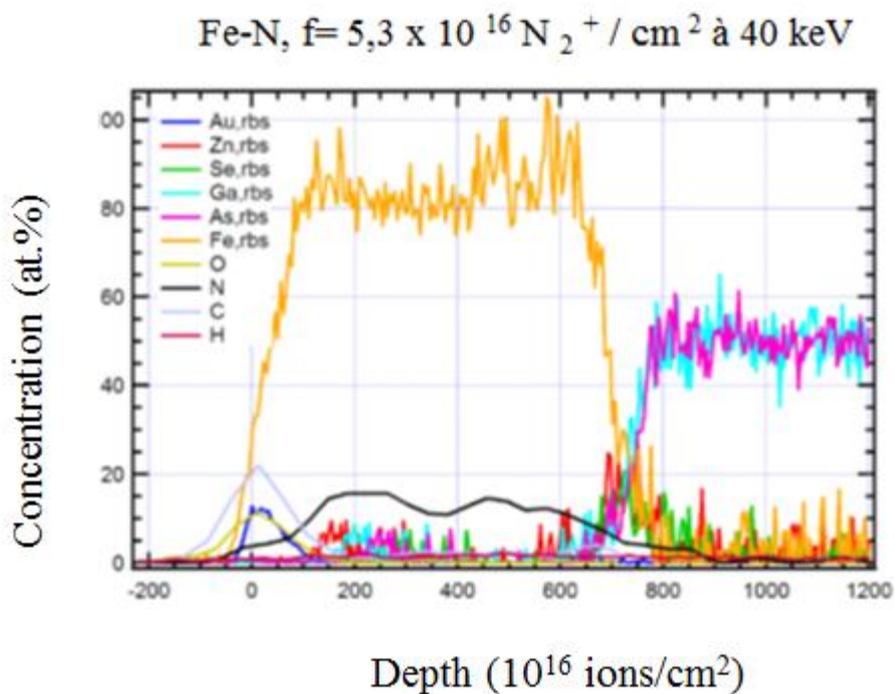


Figure 20: Profils de concentration Fe-N avec une fluence de  $5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 40 KeV.

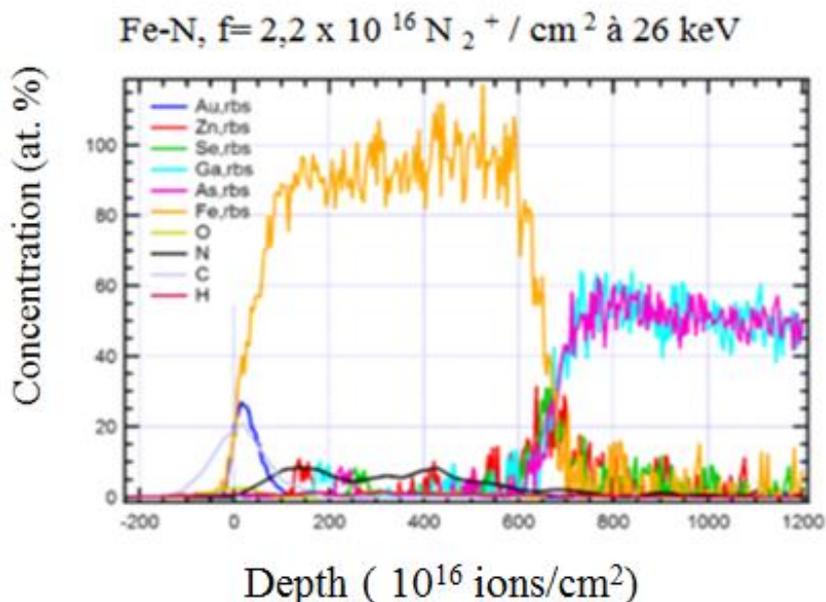


Figure 21: Profils de concentration Fe-N avec une fluence de  $2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 26 KeV.

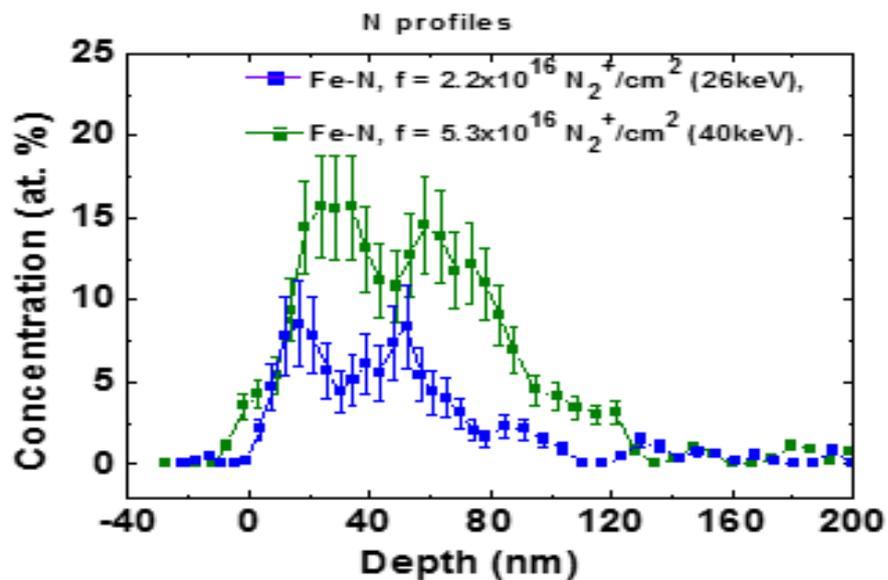


Figure 22 : La distribution de l'azote dans les films bct  $\alpha'$  - Fe-N obtenus à partir des mesures ERDA et RBS, les barres d'erreur typiques sont montrées sur la figure.

Tableau 2: Doses d'azote nominales et mesurées (RBS / ERDA) des deux échantillons.

Echantillon	Dose attendue	Dose mesurée	Incertitude statistique
Fe-N 26 keV	$2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$	$1.75 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$	12 %
Fe-N 40 keV	$5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$	$4.15 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$	8 %

## Chapitre III

### Semi-Conducteur Magnétique Dilué GaMnAsP, irradié à l'hélium

*Une nouvelle catégorie de matériaux est apparue en dopant des semi-conducteurs avec des éléments magnétiques; ce sont les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS) qui se caractérisent par une dualité entre les couplages des moments magnétiques et les couples électrons (Mn)-trous.*

*L'anisotropie magnétique uni-axiale dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) a fait l'objet de recherches approfondies en raison de leurs fonctionnalités dans la spintronique [42, 43]. Les films de GaMnAs formés sur des substrats de GaAs présentent généralement un axe magnétique facile dans le plan de la couche qui provient des contraintes en compression dû au désaccord de maille entre le substrat et la couche [42].*

*Les DMS ont fait l'objet de divers travaux comme ceux réalisés par le groupe de H. Ohno [44] sur l'arséniure d'indium dopé au Mn qui fût le premier composé étudié en couche mince et qui a révélé en 1989 la présence d'une phase homogène  $In_{1-x}Mn_xAs$  ferromagnétique et en 1992, il a rapporté que le ferromagnétisme était induit par la présence de trous [45]. D'autres travaux ont été réalisés par le groupe J. Kossut en 1993 sur les semi-conducteurs II-VI [46] Ensuite de nombreux études ont été faites sur les semi-conducteurs III-V dopé au manganèse en particulier le composé  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  qui ont donné lieu à plusieurs publications [9, 10, 47].*

*Notre seconde étude est consacrée aux semi-conducteurs III-V dopés au manganèse le  $Ga_{1-x}Mn_xAsP$  irradié à l'hélium. On présentera la structure cristalline, la configuration électronique des ions Mn. On s'intéressera à l'origine du ferromagnétisme présent dans ces structures ainsi qu'à l'anisotropie magnétique.*

## III. 1. Semi-Conducteur Magnétique Dilué

### III. 1. 1. Structure cristallographique

L'arsenic de gallium dopé manganèse (Ga, Mn) As a une structure cristalline de type blende de zinc dont les atomes de gallium (Ga) ont été remplacés aléatoirement par ceux du manganèse (Mn) [48] voir figure 23.

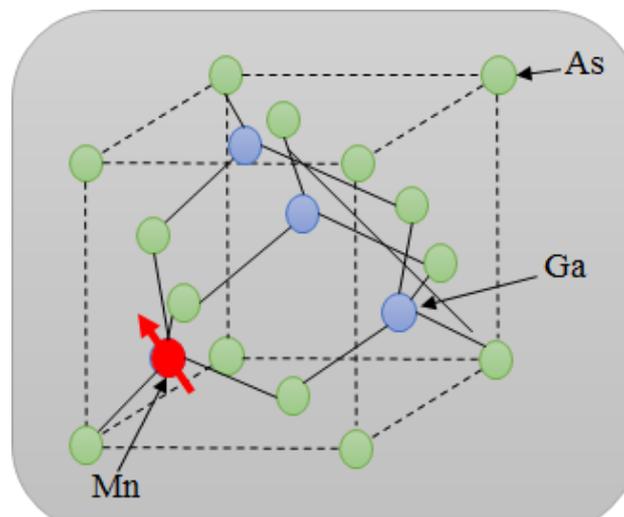


Figure 23: Structure blende de zinc.

### III. 1. 2. Condition de croissance de GaMnAsP

La solubilité de Mn dans la matrice de GaAs est de seulement 0.1 %, lorsque les conditions de croissance de GaAs sont réalisées à 600 °C (à l'équilibre).

Pour observer des phases ferromagnétiques il faut des concentrations en Mn supérieures à celles obtenues à l'équilibre, ainsi pour améliorer le dopage il faut utiliser des méthodes de croissance hors équilibre telle que l'Épitaxie par Jet Moléculaire (EJM).

Pour avoir une anisotropie magnétique perpendiculaire en GaMnAs, deux approches ont été tentées. L'une consiste à faire croître des films de GaMnAs résistants à la traction sur des couches tampons d'InGaAs avec une concentration appropriée d'indium [49], qui peut avoir une constante de réseau plus grande que celle de GaMnAs. Une autre approche consiste à ajuster la constante de réseau de GaMnAs avec du phosphore P. Le composé GaMnAsP peut avoir une constante de réseau inférieure à celle du substrat de GaAs en ajustant la concentration en P de sorte que les couches soient sous

contraintes en traction et possédant un axe de facile aimantation hors du plan [25, 26]. Ensuite le tout est déposé sur un substrat semi-isolant de GaAs (001) à une température de 230 °C en utilisant un système EJM Veeco Mod Gen III de l'université de Nottingham [27]. La concentration de Mn ( $x$ ) et de P ( $y$ ) est 0,06 et 0,1 respectivement. Avant de faire croître la couche de GaMnAsP de 25 nm, une couche tampon de GaAs<sub>0,9</sub>P<sub>0,1</sub> de 50 nm a été préalablement cultivée pour réduire la mésappariement de réseau sur le substrat de GaAs. Tous les échantillons de Ga<sub>0,94</sub>Mn<sub>0,06</sub>As<sub>0,90</sub>P<sub>0,10</sub> à l'état de croissance ont été recuits à l'air à 190 °C pendant 48 h pour réduire les Mn interstitiels.

### III. 1. 3. Configuration électronique de l'ion Mn

Dans les semi-conducteurs III-V de structure blende-zinc, une grande partie des ions Mn (> 5 %) se placent en site interstitiel [50]. Dans la maille de (Ga, Mn)As, les sommets sont occupés par des atomes d'arsenic. L'atome de manganèse est incorporé à la place d'un atome de gallium. L'ion Mn<sup>2+</sup> se trouvant en coordination tétraédrique, est soumis à l'action d'un champ cristallin qui va induire une levée de dégénérescence de ces niveaux 3d formant ainsi deux bandes e<sub>g</sub> (d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>) et t<sub>2g</sub> (d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>). *R. Shioda* et ses collaborateurs ont montré que le manganèse substitue les cations trivalents (Ga<sup>3+</sup>) [51]. L'atome de manganèse de configuration électronique 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup> peut prendre plusieurs configurations électroniques : d<sup>4</sup>, d<sup>5</sup> plus un trou faiblement lié autour du manganèse (d<sup>5</sup> + h), ce sont des configurations neutres notées A<sup>0</sup> et d<sup>5</sup> chargée négativement [52]. *J. Schneider* et *M. Linnarsson* et leurs collaborateurs ont montré par des mesures de résonance électronique paramagnétique [53] et de spectroscopie infrarouge [54] que l'état fondamental du manganèse dans la matrice de GaAs correspond à la configuration A<sup>0</sup> (d<sup>5</sup> + h). Le moment cinétique orbital du manganèse est nul (L = 0) et son spin S = 5/2 (facteur de Landé g<sub>Mn</sub> = 2). Toutes les orbitales 3d occupées portent un spin orienté dans la même direction et constituent alors le moment local S = 5/2 [52].

*M. Linnarsson* et ses collaborateurs ont effectués des mesures de spectroscopie tunnel et de spectroscopie infrarouge, ils ont démontré que l'atome de manganèse constitue un centre accepteur situé à 113 MeV au-dessus du sommet de la bande de valence de GaAs [54]. L'origine de l'énergie de liaison, entre le centre accepteur et le trou est le potentiel coulombien d'attraction et l'hybridation p-d entre les orbitales de l'atome de manganèse et de son porteur (h). Pour des concentrations en manganèse faibles, la densité de porteurs est insuffisante pour écranter le potentiel coulombien créé par les atomes de manganèse. Il y'a peuplement des états d'impuretés créés autour du centre accepteur et les porteurs de charge restent localisés. Lorsque la concentration en atomes de

manganèse augmente ( $x > 2\%$ ), cette bande d'impuretés fusionne avec le haut de la bande de valence et les porteurs sont localisés. Cela coïncide avec une transition de type métal - isolant [52].

### III. 1. 4. Origine du ferromagnétisme

Les phases ferromagnétiques dans (Ga, Mn)As ont été observées expérimentalement à partir de  $x_{Mn} = 1\%$  [55]. Deux types d'interactions magnétiques sont à l'origine du ferromagnétisme dans le DMS (Ga, Mn)As comme représentées sur la figure 24 [56]:

- Une interaction directe antiferromagnétique entre les trous itinérants et les moments magnétiques Mn localisés.
- Une interaction indirecte ferromagnétique entre les moments magnétiques Mn résultant de leur couplage aux trous.

L'origine du ferromagnétisme dépend de la concentration des trous, il peut être décrit par le modèle de Zener si la densité des trous est élevée (trous délocalisés), et si on a une densité de trous faibles (trous localisés), le ferromagnétisme est induit par la formation de polarons magnétiques.

Dans le cas du GaMnAs, Zener propose qu'un "spin splitting" des bandes qui est à l'origine de la polarisation des spins localisés et que le couplage d'échange entre ces spins localisés et les porteurs induit une phase ferromagnétique [57].

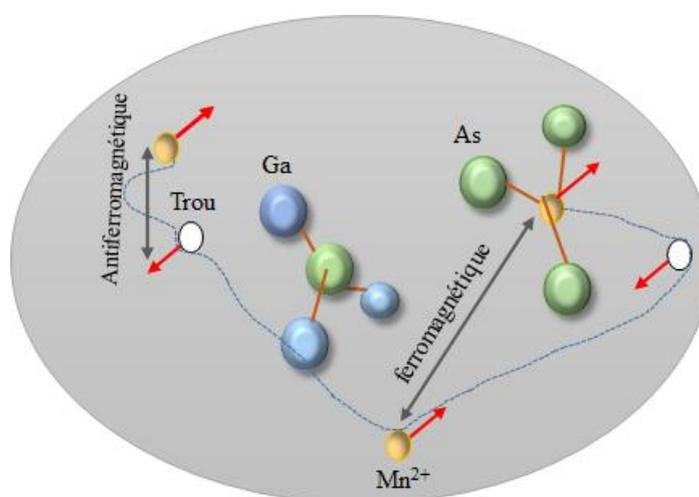


Figure 24 : Présentation des interactions ferromagnétique et antiferromagnétique présentes dans les DMS.

### III. 1. 5. Anisotropie magnétique dans le GaMnAs

L'anisotropie magnétique du  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  dépend de plusieurs paramètres tels que les contraintes et la densité de porteurs. L'effet de ces paramètres sur cette anisotropie magnétique a été étudié théoriquement par *Dietl et al.* [58] ainsi que *Abolfarth et al.* [59]. Les résultats de *Shen et al.* [48] ont montré qu'une couche de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  présente un axe de facile aimantation dans le plan de la couche si elle est déposée sur un substrat GaAs qui présente des contraintes en compression et hors du plan de la couche, si elle est déposée sur un substrat GaInAs qui présente des contraintes en tension, car il crée une déformation tétragonale de la maille de GaMnAs impliquant une brisure de la symétrie cubique.

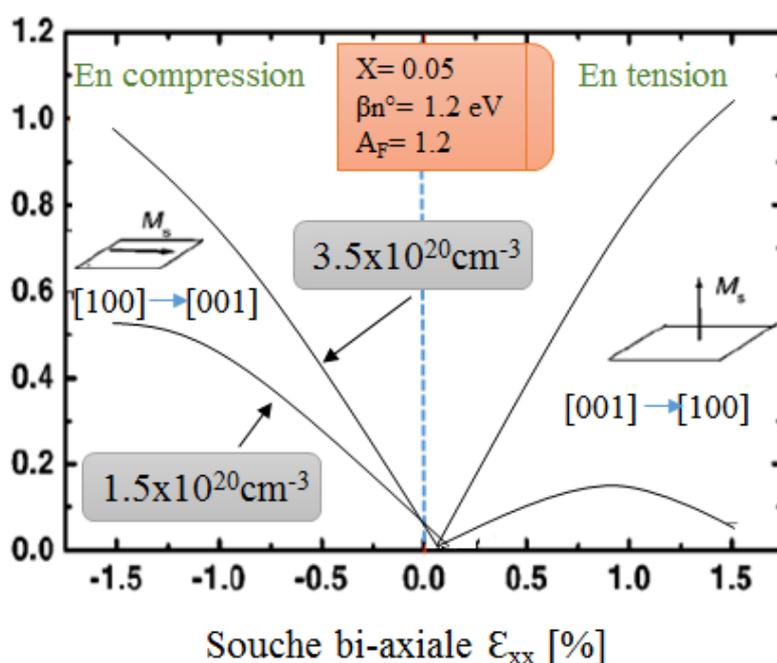


Figure 25 : Champ moyen du champ d'anisotropie en fonction de la déformation bi-axiale, pour une couche de  $\text{Ga}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{As}$  d'après Dietl et al [58].

Le champ d'anisotropie en fonction de la déformation bi-axiale  $\epsilon_{xx}$  est représenté sur la figure 25. Le symbole  $[1\ 0\ 0] \rightarrow [0\ 0\ 1]$  indique que l'axe facile est selon  $[1\ 0\ 0]$ , et que le champ est appliqué selon  $[0\ 0\ 1]$ . Pour un dopage élevé, l'axe de facile aimantation est dans le plan pour une couche en compression et est perpendiculaire au plan pour une couche en tension.

## III. 2. L'irradiation ionique

Nos échantillons élaborés par EJM ont été divisés en quatre échantillons dont un est gardé comme référence et les trois autres ont subi une irradiation aux ions Hélium, elle a été effectuée à température ambiante à 4 keV réalisée au centre de faisceaux d'ions de Helmholtz – Zentrum Dresden – Rossendorf (HZDR) en collaboration avec Ye Yuan.

### III. 2. 1. Principe de l'irradiation ionique

Le principe de l'irradiation ionique est le même que celui de l'implantation ionique décrit dans le chapitre 1. Il consiste à accélérer des ions dans un matériau à énergie fixe, les ions qui pénètrent peuvent induire un déplacement de l'atome. A la différence du procédé d'implantation ionique, nous avons utilisé des ions de gaz noble d'hélium qui n'introduiront aucun effet de dopage mais uniquement des défauts, soit lors du développement en cascades du déplacement des atomes, soit lors de la formation de traces latentes pour les fortes excitations électroniques induites par le passage des ions.

### III. 2. 2. Résultats et échantillons obtenus

*Tableau 3 : Echantillons étudiés*

Echantillons	Fluences d'implantation	Pic DPA
Référence	/	0
1E13	$1.10^{13} \text{ cm}^{-2}$	$0.64 \times 10^{-3}$
2E13	$2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$	$1.28 \times 10^{-3}$
3E13	$3.10^{13} \text{ cm}^{-2}$	$1.92 \times 10^{-3}$

Le déplacement par atome (DPA) a été calculé en utilisant le code SRIM (stopping and range of ion in matter) [60]. On obtient la figure 26 qui représente les profils DPA et la distribution des ions d'hélium.

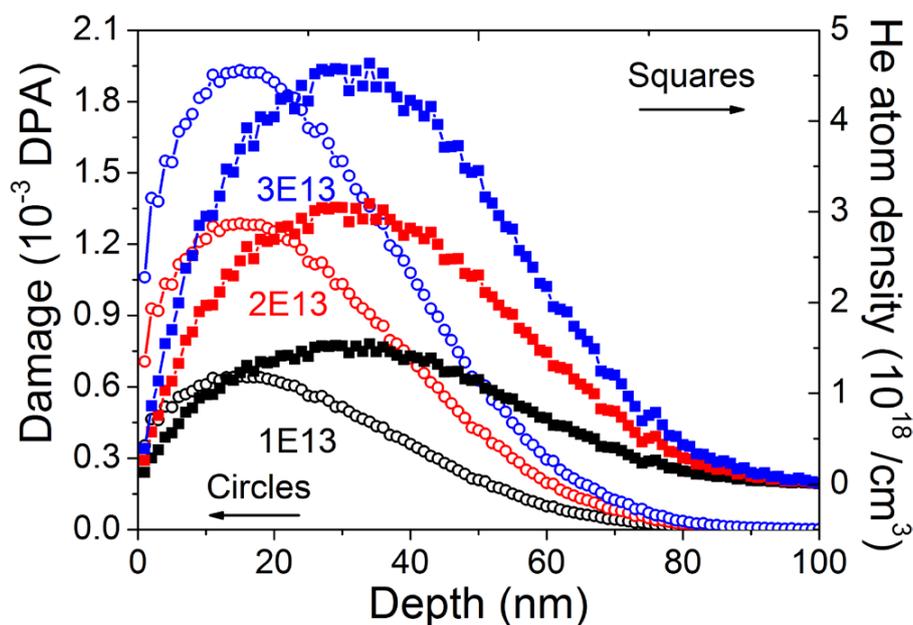


Figure 26: profils (DPA) (cercles) et distribution des ions hélium (carrés), profils pour les échantillons 1E13 (noir), 2E13 (rouge) et 3E13 (bleu).

Le pic de DPA se situe à une profondeur d'environ 15 nm, produisant une distribution de défauts relativement uniforme dans les 25 premiers nm de GaMnAsP. Cependant, les ions d'hélium implantés restent principalement sous forme de distribution gaussienne avec un pic à environ 36 couches supérieures de GaMnAsP. Les fluences ion-hélium ont été choisies comme suit :  $1 \times 10^{13}$  at /  $\text{cm}^2$ ,  $2 \times 10^{13}$  at /  $\text{cm}^2$  et  $3 \times 10^{13}$  at /  $\text{cm}^2$ , que nous notons respectivement 1E13, 2E13 et 3E13, comme indiqué dans le tableau 3.

### III. 3. Spintronique

L'électronique de spin (ou spintronique) est un phénomène lié à la polarisation en spin de la conduction électrique observés dans des « nanostructures magnétiques ». Ces dernières sont des structures artificielles fabriquées à l'échelle du nanomètre avec des matériaux ferromagnétiques comme éléments de base.

Le concept de spintronique est de placer des couches ultrafines de matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence est suggérée pour la première fois en 1936 par *Mott* [61], et elle a été démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 par l'équipe d'*Albert Fert* [62] et

confirmée par le groupe *Loegel et Gautier* dans les cas d'alliages de cobalt [63]. Dans ces couches, le spin de l'électron interagit fortement avec l'aimantation du matériau ferromagnétique. Une couche ayant une aimantation orientée vers le haut peut laisser passer facilement le courant d'électrons de spin possédant la même orientation et arrêter les autres électrons de direction de spin opposé. L'électronique de spin est basée sur cet effet de filtre de spin permettant de contrôler un courant d'électrons.

### **III. 3. 1. Magnétorésistance géante MRG : Application de la spintronique**

Une des applications de la spintronique est la Magnétorésistance géante MRG, qui a été découverte dans des couches monocristallines en 1988 par deux équipes indépendantes : Celle d'*Albert Fert* [64] de l'Université de Paris Sud-Orsay, et celle menée par *Peter Grünberg* du Centre de recherche de Jülich (Rhénanie-du-Nord-Westphalie, Allemagne) [65].

Albert Fert et son équipe ont menés des expériences [64]. sur des couches de fer ferromagnétiques très fines dans le but d'avoir un seul domaine magnétique (l'aimantation est pratiquement saturée même à  $H = 0$ ) et que tous les atomes de fer ont la même orientation de spin. Ces couches sont séparées par une couche encore plus fine de chrome non magnétique. Ces multicouches de Fe / Cr ont été obtenues par EJM. L'épaisseur des couches de Cr ont été chois de façon à avoir un couplage antiferromagnétique entre les couches de Fe.

L'application d'un champ magnétique induit un renversement de l'aimantation et permet donc de passer d'une configuration à aimantations opposées à une configuration à aimantations parallèles. La MRG se manifeste aussi sous forme d'une grande diminution de la résistance en fonction du champ magnétique appliqué jusqu'à un seuil correspondant à la saturation de l'aimantation du fer.

## Chapitre IV

### Etude des propriétés magnétiques des systèmes Fe-N et GaMnAsP-He

*Pour évaluer les propriétés magnétiques et mettre en évidence l'effet de l'anisotropie magnétique sur la réponse dynamique des couches minces Fe - N et semi-conducteur dilué irradié aux ions d'hélium GaMnAsP-He, nous avons utilisé deux techniques de mesure ; le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) mesurant le moment magnétique moyen de l'échantillon appelé aimantation du matériau. L'évolution de cette aimantation est obtenue en faisant soit varier le champ magnétique appliqué ou la température de l'échantillon. La seconde technique utilisée est la spectroscopie de Résonance FerroMagnétique (RFM), permettant d'enregistrer des spectres de résonance ferromagnétique qui nous donnera accès aux calculs des constantes d'anisotropie magnétiques.*

*Après la description des techniques utilisées, nous présenterons les résultats de l'anisotropie magnétique obtenus sur les couches minces de Fe-N cultivées sur un substrat ZnSe / GaAs (001) en fonction de la concentration en azote, les résultats de ces échantillons sont comparés avec ceux obtenus pour des films minces de Fe-Ga cultivées sur un substrat ZnSe / GaAs (001). Les résultats obtenus sur nos seconds échantillons GaMnAsP\_He en fonction de la concentration en hélium, seront présentés.*

#### IV. 1. Les matériaux ferromagnétiques

Dans un composé ferromagnétique coexistent trois types d'interactions :

- Celle entre l'ensemble des moments magnétiques de spins couplés entre eux par des interactions d'échange, d'origine électrostatique et de très courtes portées.
- Celle entre l'ensemble des moments magnétiques orbitaux couplés au réseau cristallin par l'intermédiaire du champ cristallin induit par les charges ioniques de l'environnement et qui est à l'origine de l'anisotropie magnetocristalline.
- D'une interaction entre ces deux ensembles, le couplage spin-orbite d'origine relativiste qui tend à aligner les moments magnétiques orbitaux parallèle aux moments de spins afin de donner le moment résultant  $\mu$  [66].

Comme le matériau n'arrive pas à satisfaire l'exigence associée à ces interactions, il établit une structure en domaines élémentaires dans lesquelles les moments magnétiques des atomes s'alignent parallèlement dans ces domaines, il y a donc apparition d'une aimantation spontanée microscopique sans champ magnétique appliqué suivant une direction appelé direction de facile aimantation. Si on applique un champ magnétique extérieur, les parois se déplacent et tendent à renforcer le champ appliqué.

En fonction de l'application dans l'industrie, on peut élaborer un grand nombre d'alliages ferromagnétiques ainsi que des systèmes ferromagnétiques dans la spintronique comme les semi-conducteurs magnétiques dilués.

### IV. 1. 1. Interaction d'échange

L'interaction d'échange est un phénomène quantique due à la répulsion électrostatique entre électrons. C'est une interaction qui se produit entre les moments magnétiques des atomes qui tendent à s'aligner parallèlement les uns avec les autres. L'interaction d'échange concerne deux séries de matériaux :

- Les métaux de transition dont la couche 3d est partiellement remplie [67] : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sc, Ti, V, Cr.
- Les terres rares dont la couche 4f est partiellement remplie :
  - ❖ Tb, Dy, Gd, Ho, Tm, Yb, Er, dites terre rares lourdes sont ferromagnétiques.
  - ❖ Pr, Nd, La, Ce, Eu, Pm, Sm, dites terre rares légères sont antiferromagnétiques.

### IV. 1. 2. Champ cristallin

La théorie du champ cristallin est une théorie qui décrit la structure électronique des complexes de métaux de transition. Elle permet d'expliquer entre autres leurs propriétés magnétiques. Ce modèle est proposé par Hans Bethe et John Hasbrouck van Vleck en 1929, plus tard, il fut combiné à la théorie des orbitales moléculaires pour donner naissance à la théorie du champ de ligands.

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique, ces interactions sont ainsi décrites en termes de répulsion des électrons présents dans les orbitales d de l'élément chimique de transition et des doublets d'électrons des ligands (charge ponctuelle). La répulsion entre ces entités de charge identique conduit à une déstabilisation des orbitales. La conséquence sur la déstabilisation de l'ion central est la levée de dégénérescence et le dédoublement des 5 orbitales atomiques en deux séries d'orbitales atomiques.

### IV. 1. 3. Couplage spin-orbite

L'interaction relativiste (dans les métaux où les électrons de conduction proches du niveau de Fermi ont une vitesse de Fermi  $v_F \approx 0,01 c$ ) de spin-orbite couple le spin de l'électron et son moment orbital. En effet lorsqu'une particule chargée se déplace à une vitesse  $v$  dans une région où règne un champ électrique  $E$ , dans le référentiel de la particule un champ magnétique apparaît. L'interaction entre ce champ magnétique et le moment magnétique de la particule, lui-même proportionnel au spin  $S$ , donne naissance au couplage spin-orbite [68]

## IV. 2. Les anisotropies magnétiques

L'anisotropie magnétique est un paramètre important dans la caractérisation des matériaux utilisés dans les supports d'enregistrement magnétiques, utilisant depuis une décennie, l'enregistrement *magnétique perpendiculaire*, où l'aimantation dans les bits est perpendiculaire à la surface du disque.

L'anisotropie magnétique est définie comme étant une propriété fondamentale des matériaux magnétiques, c'est la dépendance de l'énergie interne ou la densité d'énergie libre par rapport aux orientations spontanées de l'aimantation suivant des axes cristallographiques. En l'absence de champ magnétique, un matériau isotrope ne va pas aligner son aimantation suivant une direction privilégiée, tandis qu'un matériau anisotrope aura tendance à aligner son aimantation suivant un axe privilégié appelé l'axe de facile aimantation, ce sont des axes qui prennent le moins d'énergie au système [68].

L'anisotropie magnétique résulte de deux types d'interactions :

- Le couplage spin-orbite et le champ cristallin qui couple l'aimantation au réseau cristallin, elle est à l'origine de l'anisotropie intrinsèque (magnéto-cristalline) et magnéto-élastique.
- L'interaction dipolaire entre moments magnétiques, dont la portée est nettement plus grande, elle est à l'origine de l'anisotropie de forme, de surface ou d'interface.

### IV. 2. 1. Anisotropie magnéto-cristalline

L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline est l'énergie qui favorise l'alignement de l'aimantation avec l'axe de facile aimantation, cette énergie est essentiellement dû au couplage spin orbite ainsi qu'au champ cristallin. On considère que l'énergie ne dépend que de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallins. Pour exprimer l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline d'un échantillon cristallin cubique dans une direction repérée par les cosinus directeurs  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$

(rapportés aux arêtes d'un cube) voir figure 27, on utilise un polynôme dépendant de la symétrie du matériau étudié.

$$E_{MC} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (4.1)$$

$K_i$  ( $i = 1, 2$ ) : Constante d'anisotropie magnétique.

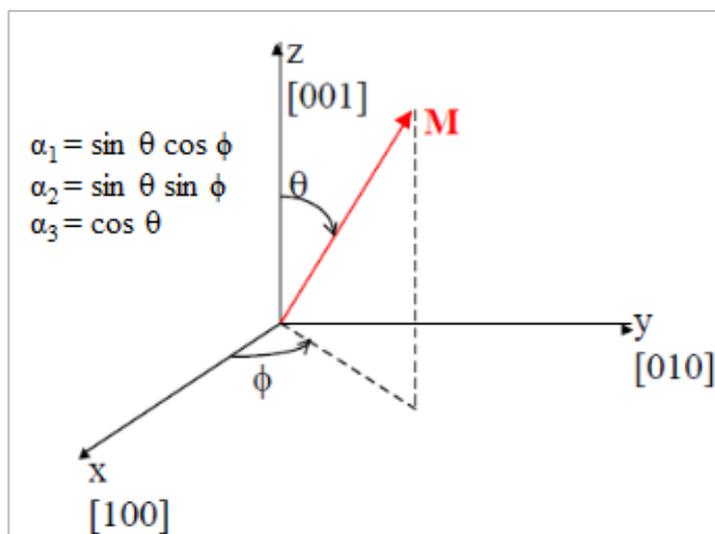


Figure 27: Aimantation repérée avec des cosinus directeurs.

## IV. 2. 2. Anisotropie de forme

Elle dépend du champ démagnétisant qui vient s'opposer à l'aimantation du matériau magnétique, elle dépend de la forme du matériau. Si notre échantillon est de forme allongée il sera donc plus facile de l'aimanter le long de son grand axe.

## IV. 3. Le magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer VSM)

Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est utilisé pour des mesures de l'aimantation,  $M$ , en fonction du champ magnétique,  $H$ , ( $M = f(H)$ ) et des mesures en fonction de la température ( $M = f(T)$ ) pour GaMnAsP-He. Le VSM est un appareil de mesures magnétiques permettant entre autre de tracer le cycle d'hystérésis d'un matériau.

Le principe de la mesure est représenté sur la figure 28. L'échantillon est fixé sur une canne placée au centre d'un électro-aimant constitué de deux bobines. La canne porte échantillon entre en vibration, l'échantillon est soumis à un champ magnétique statique et uniforme généré par l'électro-aimant. En vibrant verticalement à une fréquence de 40 Hz. l'échantillon induit une variation de flux

magnétique dans les bobines (dont l'intensité est proportionnelle à son moment magnétique) qui crée selon la loi de Faraday une différence de potentiel [69]. Ces tensions générées, sont faibles et nécessitent une détection synchrone récupérant uniquement le signal correspondant à la fréquence de vibration de l'échantillon. Le signal en sortie de la détection synchrone est enregistré, un logiciel permet de visualiser en temps réel sur un écran d'ordinateur le cycle d'hystérésis et de récupérer les données sous forme numérique.

Le dispositif VSM de l'INSP permet d'effectuer des mesures d'aimantation pour des champs appliqués pouvant aller jusqu'à 9 T dans une gamme de température variant de 2 K à 350 K.

En début d'expérience, on procède à un étalonnage qui permet de remonter à la valeur absolue du moment magnétique. Un traitement numérique avec le logiciel Origin nous permet de compenser l'effet diamagnétique de la canne porte échantillon.

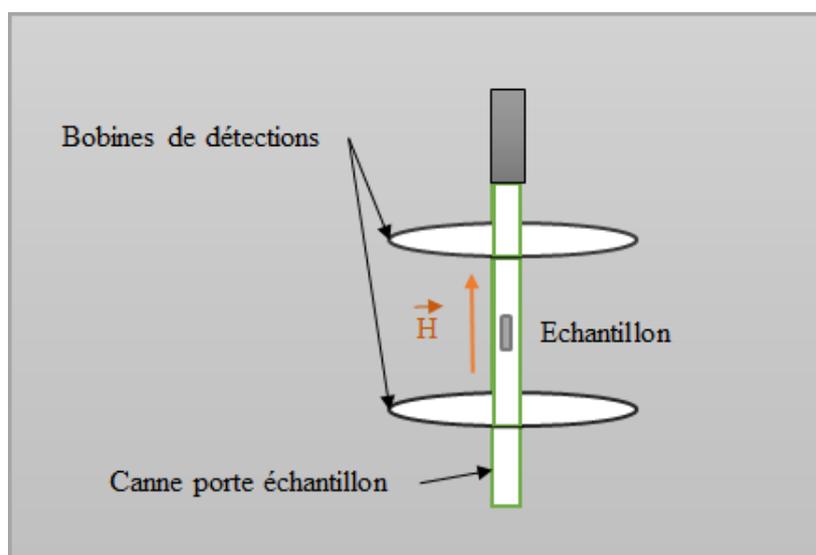


Figure 28: Représentation schématique du principe de fonctionnement du VSM.

### IV. 3. 1. Compréhension d'un cycle hystérésis

A partir du cycle d'hystérésis, on peut remonter aux paramètres magnétiques tels que l'anisotropie magnétique en déterminant les champs d'anisotropie et les constantes magnétiques. Ainsi que le champ coercitif  $H_c$ , l'aimantation à saturation  $M_s$ , l'aimantation rémanente  $M_r$ , le champ saturant  $H_s$ .

On obtient le cycle d'hystérésis lorsqu'on applique et qu'on fait varier un champ magnétique sur un matériau ferromagnétique puis on mesure son aimantation, on obtient une boucle appelée *cycle d'hystérésis* qui représente la relation entre l'aimantation du matériau ( $M$  est la grandeur

macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau, elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume) et le champ magnétique externe qui lui est appliqué. (Figure 29).

A partir d'un cycle hystérésis on a les caractéristiques suivantes :

- **M** : Aimantation du matériau.
- **H** : Champ magnétique extérieur appliqué.
- La courbe de première aimantation (courbe OA): Sous l'action d'un champ magnétique croissant, les domaines et parois évoluent jusqu'à obtenir un seul domaine correspondant à une valeur critique **H<sub>s</sub>** et une aimantation à saturation **M<sub>s</sub>**. Cette courbe permet d'accéder à la perméabilité relative initiale du matériau  $M = \mu_r H$ .
- L'aimantation rémanente **M<sub>r</sub>**: Lorsque le champ magnétique H diminue, les domaines magnétiques se réorientent suivant l'orientation facile la plus proche du champ magnétique appliqué. C'est donc la valeur d'aimantation mesurée après saturation à champ nul (courbe AB).
- Lorsque H diminue encore, l'énergie magnéto-élastique du cristal devient trop élevée et des domaines d'aimantations opposées apparaissent puis se développent. Pour obtenir l'aimantation nulle, il faut appliquer un champ magnétique négatif (courbe BC). Le champ **H<sub>c</sub>** correspondant est le champ coercitif.
- Lorsque le champ magnétique extérieur augmente négativement, l'aimantation atteint une valeur minimale **-M<sub>s</sub>** (courbe CD). Quand le sens et la valeur du champ changent, on décrit la courbe DEFA. L'aire sous la courbe d'hystérésis représente l'énergie dépensée, par unité de volume du matériau, par la réorientation des moments magnétiques des domaines et par le déplacement des parois.

Remarque : Si un échantillon possède une anisotropie magnétique, le cycle d'hystérésis peut être fortement modifié en fonction de la direction d'application du champ magnétique externe.

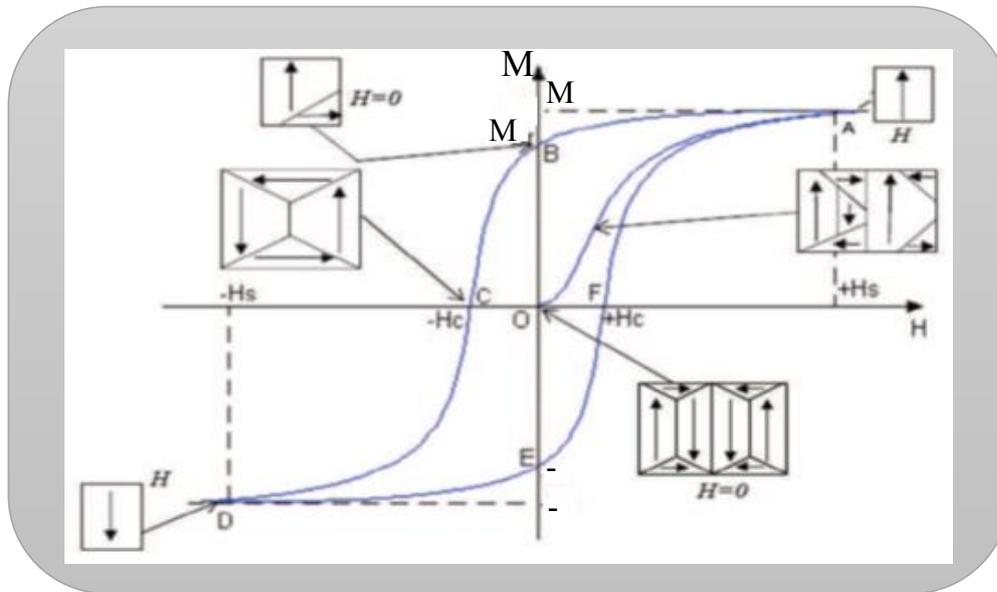


Figure 29: Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferromagnétique.

### IV. 3. 2. Mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de Fe-N

Les courbes d'hystérésis représentées sur la figure 30 sont obtenues pour un balayage en champ magnétique compris entre -4000 Oe et 4000 Oe, avec un pas d'incrément variable en fonction du champ appliqué. Les cycles d'hystérésis représentés sont ceux des couches minces de fer implantées à l'azote avec une concentration de : (a)  $1.8 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 26 keV, (b)  $2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 26 keV, (c)  $3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 26 keV, (d)  $5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 40 keV, prises le long des directions cristallographiques dans le plan [1 0 0], [1 1 0] et dans la direction cristallographique hors plan [0 0 1]. Comme référence les courbes d'hystérésis du film non implanté sont présentées dans l'insert (a).

- Concernant l'échantillon non implanté représenté dans l'insert, on observe le comportement attendu d'un film mince de fer. L'axe le plus difficile est dans la direction hors plan [0 0 1] en raison de l'anisotropie de forme du film mince. L'axe le plus facile est dans le plan du film [1 0 0] en raison de l'anisotropie magnetocristalline du fer (bcc).

- L'échantillon de plus faible fluence  $1.8 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV), présente un cycle d'hystérésis similaire à celui de l'échantillon non implanté il présente un axe  $[1\ 0\ 0]$  plus facile que l'axe  $[1\ 1\ 0]$ .
- Pour l'échantillon de fluence  $2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV), on observe l'augmentation de la coercivité et du champ à saturation ainsi que la diminution de l'aimantation rémanente par rapport à l'échantillon décrit précédemment. On remarque aussi une différence qualitative au niveau de la forme de la boucle magnétique. De plus les courbes d'hystérésis dans le plan affichent une petite région où la magnétisation change linéairement avec le champ magnétique appliqué. L'axe le long de  $[1\ 0\ 0]$  est encore plus facile que l'axe suivant  $[1\ 1\ 0]$ .
- Les échantillons implantés avec des fluences de  $3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  et  $3.5 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  avec une énergie d'implantation de 26 keV ont des courbes d'hystérésis avec une forme très similaire. La tendance précédemment observée concernant la coercivité, le champ de saturation et l'aimantation rémanente devient plus importante avec l'augmentation de la fluence. La région où la magnétisation change linéairement avec le champ magnétique appliqué est plus grande. En outre le comportement magnétique devient quasi isotrope dans le plan de la couche mince.
- Concernant l'échantillon implanté à l'azote avec une fluence de  $5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  avec une énergie d'implantation de 40 keV, le comportement magnétique du film mince est similaire à celui des échantillons implantés avec  $3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  et  $3.5 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 26 keV.
- Concernant les mesures hors plan, l'axe suivant  $[0\ 0\ 1]$  est plus difficile que les axes dans le plan en raison de l'anisotropie de forme de la couche mince et cela pour tous les échantillons. L'énergie de démagnétisation est donc supérieure à l'énergie de densité perpendiculaire.

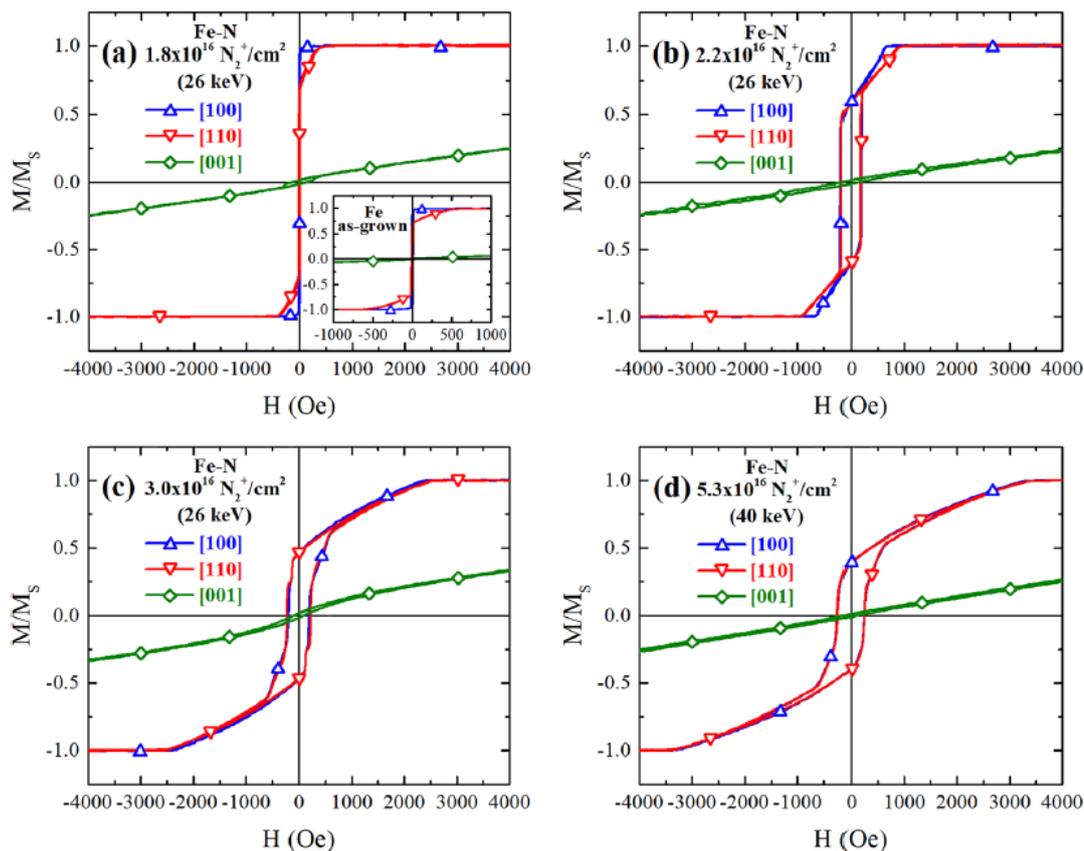


Figure 30: Cycles d'hystérésis obtenus par VSM par Louis Charles Garnier de l'INSP

- a). Fe-N,  $f = 1.8 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV),
- b). Fe-N,  $f = 2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV),
- c). Fe-N,  $f = 3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV),
- d). Fe-N,  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (40 keV).

#### IV. 3. 2. 1. Paramètres magnétiques obtenus

Les valeurs des paramètres magnétiques de l'échantillon en croissance et des échantillons implantés à l'azote à 26 keV et 40 keV en fonction de la fluence sont représentées dans la figure 31. Comme mentionné précédemment, la coercivité et le champ à saturation augmente et l'aimantation rémanente diminue lorsque la fluence augmente. De plus, ces paramètres atteignent des valeurs extrêmes pour  $5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 40 keV à savoir,  $\mu_0 H_c = 2.5 \times 10^{-2} \text{ T}$ ;  $\mu_0 H_s = 3.5 \times 10^{-1} \text{ T}$  et  $M_r / M_s = 0,39$ .

Il est intéressant d'observer que pour la coercivité et la rémanence la variation est plus importante pour une fluence comprise entre  $1.8 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  et  $2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  et que pour le champ à saturation, la variation est plus importante pour une fluence comprise entre  $2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  et  $3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  quel que soit l'axe du plan choisi.

En ce qui concerne la perte globale d'anisotropie dans le plan, la magnétisation réduite selon [1 0 0] et [1 1 0] converge vers la même valeur pour une fluence inférieure avec  $\text{N}_2^+$  à 26 keV par rapport à la magnétisation à saturation. Cependant, la coercivité est légèrement différente selon [1 0 0] et [1 1 0] pour  $3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  et  $3.5 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  à 26 keV.

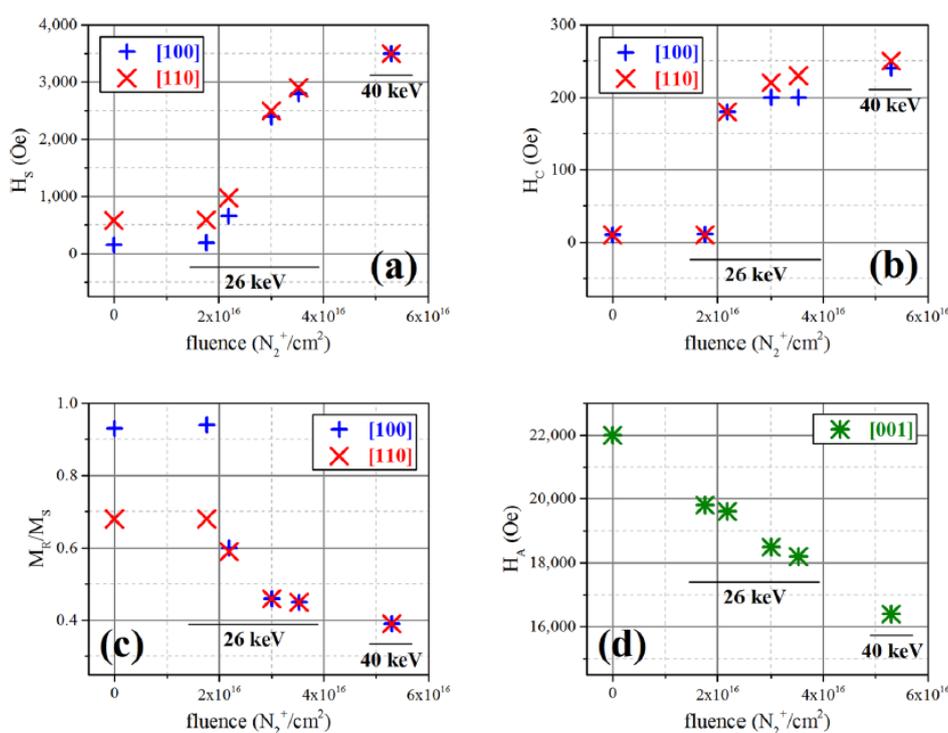


Figure 31: Paramètres magnétiques des films Fe-N en fonction des fluences, a) champ à saturation, b) champ coercitif, c) rémanence ( $M_R / M_S$ ) et d) champ d'anisotropie.

### IV. 3. 3. Mesures de l'aimantation du GaMnAsP-He

J'ai d'abord étudié par VSM, les propriétés magnétiques de nos couches minces, j'ai choisi de mettre les courbes d'aimantation et cycles d'hystérésis utilisés dans notre article, obtenus par les soins de Ye Yuan de HZDR.

IV. 3. 3. 1. Aimantation en fonction de la température :

Les courbes d'aimantation en fonction de la température (figure 32) sont concave de type champ moyen, ce qui confirme le couplage ferromagnétique des nos 3 couches, le 4 ème échantillon avec la plus grande fluence (3E13) n'est pas représenté il est paramagnétique.

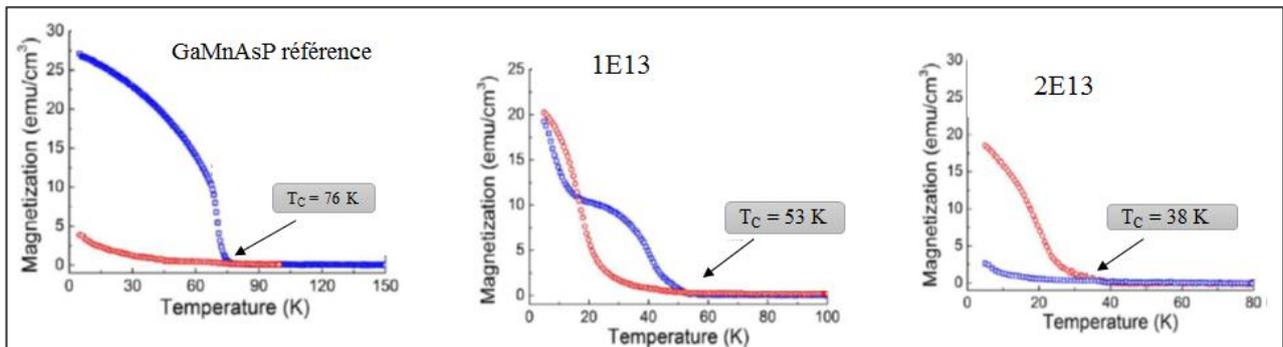


Figure 32: Courbes d'aimantation en fonction de la température ; courbe bleu : H // [001], courbe rouge : H // [100].

A partir des courbes d'aimantation, on détermine  $T_C$  pour chaque échantillon que je représente en figure 33 en fonction de la fluence qui révèle une diminution linéaire de la température de Curie lorsque la fluence d'irradiation augmente, cela est dû aux défauts induits par l'irradiation ionique qui compensent les trous dans la couche, cette observation est en accord avec les prédictions du modèle de p-d Zener [14].

$T_C \sim xp^{1/3}$  avec :

x : Concentration des Mn substitutionnels.

p : Concentration des trous.

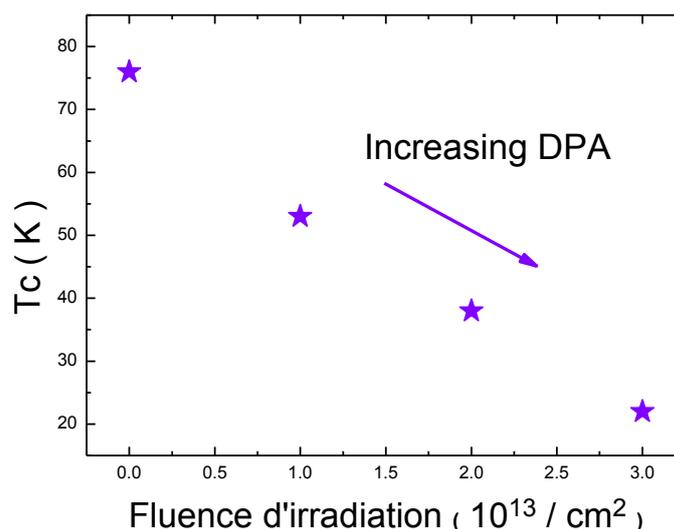


Figure 33: Représentation de la température de Curie en fonction de la fluence.

**Tableau 4: Température de Curie**

Le tableau 4 regroupe les températures de Curie  $T_c$  obtenues des mesures de VSM.

Echantillons	$T_c$ ( K )
Fe Référence	76
1E13	53
2E13	38
3E13	22

**IV. 3. 3. 2. Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué :**

La figure 34 on représente les cycles d’hystérésis à 5 K de l’échantillon référence ainsi que les échantions irradiés à l’hélium pour différentes fluences. Le champ magnétique est appliqué hors du plan (représenté en bleu) et dans le plan (représenté en rouge).

On observe :

- La forme carré du cycle d’hystérésis observée pour les 3 échantillons est obtenue pour GaMnAsP référence lorsque le champ magnétique est appliqué selon la direction hors plan ce qui implique une anisotropie magnétique perpendiculaire au plan de couche, qui est dû à la scission de la bande de valence induite par la traction lorsque les atomes de phosphore se substituent à des sites d’arsenic [25].
- Alors que cette forme carrée est obtenue pour l’échantillon de grande fluence lorsque le champ magnétique est appliqué cette fois ci dans le plan de la couche. On dit qu’il y a

commutation de l'axe de facile aimantation de la direction hors plan [001] à la direction dans le plan [100] qui est dû à la diminution de la concentration des trous induit par l'irradiation ionique.

- De tels événements de commutation multiples ont également été observés dans des échantillons GaMnAsP propres (par LT - EJM), qui est dû à la concurrence entre l'anisotropie magnétique induite par la contrainte, l'anisotropie cubique magnéto-cristalline et l'anisotropie de forme [27].

❖ L'échantillon 1E13 : exécute une fonction de transition en fonction des boucles d'hystérésis ouvertes et d'une aimantation rémanente similaire dans les deux directions à 5 K sur la figure 33. La commutation de l'anisotropie magnétique peut s'expliquer par le fait que la déformation de traction induite par le dopage P dans la couche de GaMnAsP provoque une éclosion de trous lourds / de phares bandes de GaAs à  $k = 0$  [58]. Lorsque la concentration de trous est modifiée, le niveau Fermi se déplace entre différentes sous-bandes. Cela a été prédit dans le GaAs soumis à une contrainte de compression et de tension [58]. Dans le GaMnAs contraint par compression, Sawicki *et al* ont observé que l'axe de facile aimantation commute de la direction dans le plan [1 0 0] à la direction hors du plan [0 0 1] lorsque la concentration de trous est réduite [70].

Par rapport aux GaMnAs formés par compression, les films de GaMnAsP sont soumis à une contrainte en traction. Les concentrations des trous sont réduites en raison de l'irradiation des ions et le niveau de Fermi remonte. L'axe de facile aimantation est commuté de la direction dans le plan [1 0 0] à la direction hors du plan [0 0 1].

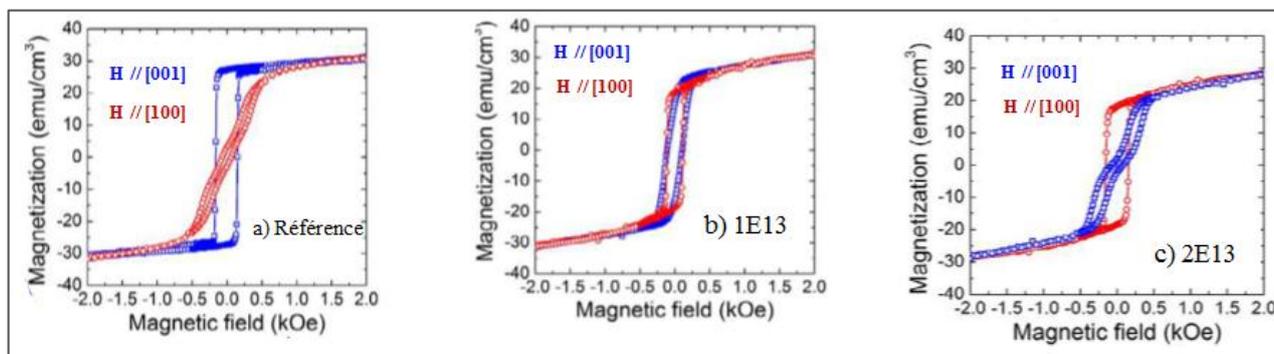


Figure 34: Cycles d'hystérésis des échantillons : a) Référence, b) 1E13 et c) 2E13.

## **IV. 4. La Résonance FerroMagnétique (RFM)**

Pour déterminer l'anisotropie magnétique de Fe-N et GaMnAsP-He, nous avons effectué des mesures de spectroscopie de Résonance FerroMagnétique (RFM) avec un champ magnétique appliqué hors du plan de la couche avec un spectromètre en bande X (source micro-ondes de 9.07 Ghz), ainsi qu'un spectromètre en bande Q (source micro-ondes de 34 Ghz) pour des variations angulaires du champ magnétique appliqué dans le plan de la couche. Nous avons enregistré pour chaque fluence de film, les champs de résonance.

Dans un premier temps, on s'intéresse aux aspects théoriques mis en jeu pour l'étude de systèmes par RFM. Ensuite les bases de l'analyse numérique réalisées sur nos échantillons seront présentées, enfin on présentera les résultats obtenus sur Fe-N et GaMnAsP-He.

### **IV. 4. 1. Aspect théorique**

#### **IV. 4. 1. 1. Principe de la RFM**

La RFM est une technique expérimentale qui étudie les systèmes ferromagnétiques (systèmes de spins couplés entre eux par une interaction d'échange), l'étude est réalisée en dessous de leur température de curie  $T_C$ .

La technique est basée sur l'absorption résonante par le système de spin d'un petit champ haute fréquence  $H$  ( $\omega$ ) lorsque la condition de résonance  $\omega_0 = \omega$  est satisfaite. En effet, en balayant le champ magnétique extérieur, l'énergie du système est modifiée, la RFM s'intéresse à la séparation des niveaux d'énergie du système de spin sous l'effet d'un champ magnétique statique  $H_0$ . Cette séparation en énergie  $\Delta E = \hbar\omega_0 = \hbar\gamma H_0$  est caractérisée par l'absorption résonnante représentée par des raies de résonance qui nous renseignent sur la nature des anisotropies de l'aimantation.

#### **IV. 4. 1. 2. Traduction quantique de la RFM, l'effet Zeeman**

A l'équilibre, l'aimantation d'un système est orientée selon l'axe de facile aimantation. La manipulation de l'aimantation requiert la possibilité pour le système de surpasser les barrières d'énergie liées aux différentes énergies libres que possède le système, selon l'alignement de l'aimantation suivant différentes orientations cristallographiques.

Comme nous l'avons dit plus haut, nos matériaux ferromagnétiques sont des systèmes de spins couplés entre eux par une interaction d'échange, c'est-à-dire qu'il existe un fort couplage entre les

électrons du système qui se traduit par l'existence d'un moment magnétique spontané sans champ magnétique appliqué. Lorsqu'on applique un champ magnétique sur nos matériaux, l'ensemble des moments magnétiques indépendants vont tendre à s'orienter avec un mouvement de précession suivant ce champ magnétique pour minimiser leur énergie comme représenté sur la figure 35. Le moment magnétique total est appelé aimantation du système ;  $M$ .

L'interaction entre le champ magnétique extérieur appliqué  $H_{ext}$  et l'aimantation  $M$  du matériau est l'énergie Zeeman  $E_z$ , elle tend à aligner l'aimantation avec le champ extérieur.

$$E_z = -MH \cos \phi \quad (4-2)$$

$\phi$ : Angle entre le champ appliqué  $H$  et la direction de l'aimantation  $M$ .

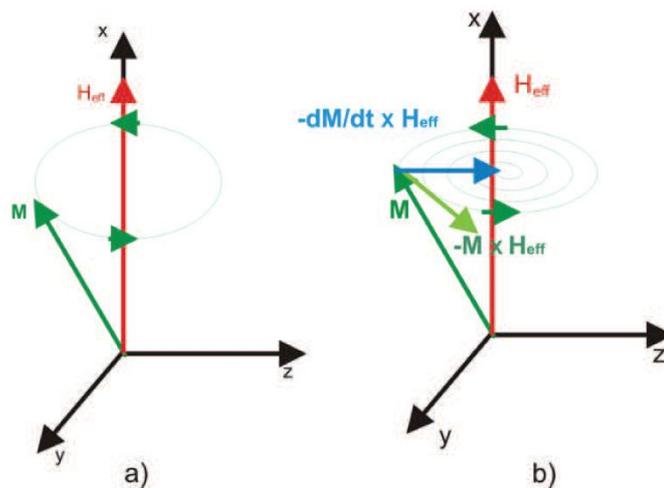


Figure 35: a) Rotation de l'aimantation excitée par microondes autour du champ effectif, b) Mouvement de précession de l'aimantation autour du champ effectif.

La présence d'autres interactions magnétiques, telles que l'anisotropie magnétique et le champ démagnétisant, vont modifier le comportement de l'aimantation en présence de champ magnétique appliqué. La RFM va nous permettre d'étudier la distribution des champs internes du matériau.

#### IV. 4. 1. 3. Champ démagnétisant

Lorsque la seule source du champ magnétique  $H$  est une distribution connue d'aimantation dans la matière on le désigne par un champ démagnétisant noté  $H_d$ . Le champ  $H_d$  est généralement opposé à l'aimantation, plus précisément la projection de  $H_d$  sur la direction de l'aimantation est opposée à cette dernière.

#### IV. 4. 1. 4. Les équations utilisées

##### IV. 4. 1. 4. 1. Equation du mouvement de l'aimantation

La dynamique de l'aimantation est régie par l'équation du mouvement proposée en 1935 par Landau et Lifshitz, elle décrit l'évolution temporelle de l'aimantation sous l'action d'un petit champ micro-onde. L'équation du mouvement de Landau et Lifshitz est combinée avec un terme d'amortissement introduit par Gilbert pour décrire le processus de relaxation de l'aimantation. Cette équation est connue sous le nom d'équation Landau – Lifshitz – Gilbert (LLG) [71].

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -[\vec{M} \times \vec{H}_{eff}] + \frac{\alpha}{\gamma M_s} \left( \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right) \quad (4-3)$$

Le premier terme à droite représente le couple de précession. Le deuxième est appelé terme d'amortissement de Gilbert.

$\gamma = g \mu_B / \hbar$  : Rapport gyromagnétique ou « g » est le facteur de Landé, qu'on a déterminé à partir des variations angulaires du champ de résonance et des simulations, Fe-N,  $g = 2$  et GaMnAs-He,  $g = 2$  [72].

$H_{eff}$ : Champ effectif.

$\mu_B$  : Magnéton de Bohr.

$M_s$  : Aimantation à saturation mesurée en emu / cm<sup>3</sup>, obtenue à partir des simulations sur les variations angulaires du champ de résonance ou directement des mesures VSM.

Ce champ effectif est la somme du champ magnétique appliqué H, des champs internes associés aux énergies d'anisotropie magnéto-cristalline ainsi que du champ démagnétisant H<sub>d</sub>. Les différentes contributions de H<sub>eff</sub> peuvent être liées à l'énergie libre F du système par :

$$\partial F = \vec{H}_{eff} \cdot \partial \vec{M} \quad (4-4)$$

##### IV. 4. 1. 4. 2. Densité d'énergie libre

Pour nos échantillons Fe-N et GaMnAs-He, la densité d'énergie libre est représentée en équation (4.5) en suivant le développement décrit dans la référence [73].

$$F = \frac{1}{2} M \left[ -2H[\cos \theta \cos \theta_H + \sin \theta \sin \theta_H \cos(\phi - \phi_H)] + 4\pi M \cos^2 \theta - H_U^{OP} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} H_4^{OP} \cos^4 \theta - \frac{1}{2} H_4^{IP} \frac{1}{4} (3 + \cos 4\phi) \sin^4 \theta - H_U^{IP} \sin^2 \theta \sin^2 \left( \phi - \frac{\pi}{4} \right) \right] \quad (4-5)$$

- Le premier terme représente l'énergie Zeeman.

- Le deuxième est l'anisotropie de forme (qui est liée à l'énergie de démagnétisation).
- Les termes suivants représentent l'énergie d'anisotropie magnétique à savoir l'énergie d'anisotropie cubique et énergie d'anisotropie uni-axiale.

$H_U^{OP}$  et  $H_4^{OP}$  : Champ d'anisotropie perpendiculaire uni-axiale et cubique hors du plan, respectivement.

$H_U^{IP}$  et  $H_4^{IP}$  : Champ d'anisotropie uni-axiale et cubique dans le plan, respectivement.

La figure 36 représente le système de coordonnées utilisé en RFM, il désigne l'orientation de l'aimantation  $M$  et du champ magnétique appliqué  $H$ . Les deux plans de rotation explorés dans les mesures FMR sont également indiqués, ainsi que les angles polaires ( $\theta$ ,  $\theta_H$ ) et azimutaux ( $\phi$ ,  $\phi_H$ ).

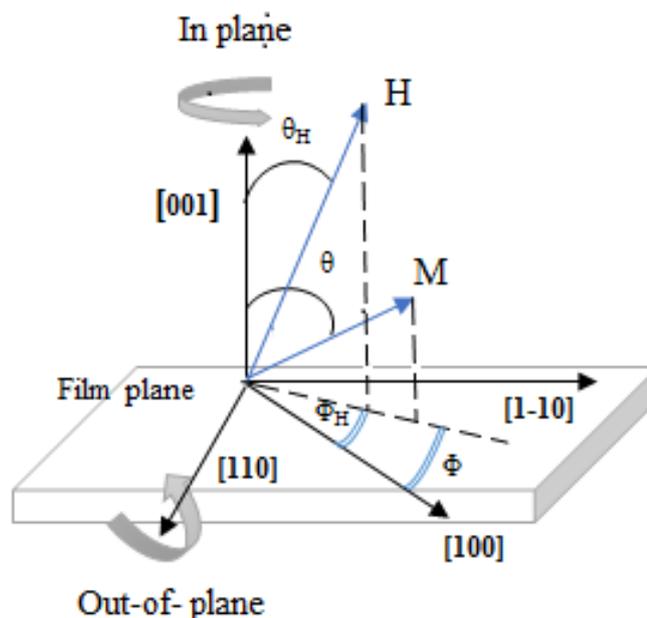


Figure 36: Système de coordonnées utilisé en FMR.

- Rotation dans le plan avec angle polaire  $\theta_H = \theta = 90$ .
- Rotation hors du plan avec angle azimutal  $\phi_H = \phi = 45$ .

#### IV. 4. 1. 5. Les constantes d'anisotropie magnétiques

Les constantes d'anisotropie magnétiques sont reliées aux champs d'anisotropie magnétique par la relation  $H_i = 2K_i / M$ .

$K_{2\perp}$  et  $K_{2\parallel}$  : Constantes d'anisotropie magnétique uni-axiales perpendiculaire (AMP) et parallèle au plan de la couche, elles sont induites par la déformation bi-axiale, dû à l'inadéquation du réseau

entre le film et le substrat. Elles représentent la différence d'énergie du système d'aimantation perpendiculaire et parallèle au plan du film.

$K_{2\perp}$  (AMP) : constante très importante, car elle représente la plus grande contribution de l'énergie d'anisotropie contenue dans l'énergie libre du système, elle est couplée à l'anisotropie de forme à travers le terme  $4\pi M - 2K_{2\perp} / M$  connu sous le nom de :  $4\pi M_{\text{effective}}$  qui joue un rôle important dans la réorientation de l'aimantation.

$K_{4\perp}$  et  $K_{4//}$  : Constantes d'anisotropie cubique perpendiculaire et dans le plan de la couche respectivement. Les constantes sont liées à la structure cristalline des échantillons, dans le cas d'un système cubique, les directions  $[1\ 0\ 0]$  et  $[1\ 1\ 0]$  sont identiques, alors qu'en présence de déformations bi-axiales (cas du  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsP-He}$ ), les deux constantes sont différentes [74].

#### IV. 4. 1. 6. Fréquence de résonance ferromagnétique

On analyse les spectres RFM à l'aide du formalisme de Smit-Beljers [73] qui relie les champs de résonance mesurés à la densité d'énergie libre  $F$  du système et cela en négligeant les effets d'amortissement. La précession du moment magnétique total avec l'énergie libre  $F$  se produit à une fréquence  $f = \omega / 2\pi$  donnée par:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M_s^2 \sin^2 \theta} \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \phi} \right)^2 \right] \quad (4-6)$$

$\omega$  décrit la pulsation du champ micro-onde.

On détermine les angles d'équilibre  $\theta_{eq}$  et  $\phi_{eq}$  de l'aimantation à partir des premières dérivées de  $F$  :

$$\begin{aligned} F_{\theta} = \frac{\partial F}{\partial \theta} \Big|_{eq} &= 0, \\ F_{\phi} = \frac{\partial F}{\partial \phi} \Big|_{eq} &= 0 \end{aligned} \quad (4-7)$$

Afin de déterminer les constantes d'anisotropie magnétiques, on réalise des variations angulaires du champ magnétique dans le plan de l'échantillon et perpendiculairement. De l'équation de Smit-Beljers (4.8) ainsi que de celle régissant la densité d'énergie libre (4.5), la valeur du champ de résonance  $H_{\text{res}}$  peut alors être déduite des équations suivantes:

Pour une variation angulaire perpendiculaire au plan ( $\Phi = \Phi_H = 45^\circ$ )

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left\{ H_{res}(\theta_H - \theta) + \left( -4\pi M + H_{2\perp} + \frac{H_{4\perp}}{2} - \frac{H_{4\parallel}}{4} \right) \cos 2\theta + \left( \frac{H_{4\perp}}{2} + \frac{H_{4\parallel}}{4} \right) \cos 4\theta \right\} \times \quad (4-8)$$

$$\left\{ H_{res} \cos(\theta_H - \theta) + \left( -4\pi M + H_{2\perp} + \frac{H_{4\parallel}}{2} \right) \cos^2 \theta + \left( H_{4\perp} + \frac{H_{4\parallel}}{2} \right) \cos^4 \theta - H_{4\parallel} - H_{2\parallel} \right\}$$

Pour une variation angulaire dans le plan ( $\theta = \theta_H = 90^\circ$ ).

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left\{ H_{res} \cos(\phi - \phi_H) + 4\pi M - H_{2\perp} + H_{4\parallel} \frac{3 + \cos 4\phi}{4} + H_{2\parallel} \sin^2 \left( \phi - \frac{\pi}{4} \right) \right\} \times \quad (4-9)$$

$$\left\{ H_{res} \cos(\phi - \phi_H) + H_{4\parallel} \cos 4\phi - H_{4\parallel} \cos \left( 2\phi - \frac{\pi}{2} \right) \right\}$$

Dans le cas où le champ magnétique et l'aimantation sont orientés dans la direction d'un des quatre axes de haute symétrie ( $H // [0\ 0\ 1]$ ,  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[1\ 1\ 0]$  et  $[1\ -1\ 0]$ , respectivement), les équations (4.8) et (4.9) peuvent être simplifiées selon les formes suivantes:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left( H_{res} - 4\pi M + \frac{2K_{2\perp}}{M} + \frac{2K_{4\perp}}{M} \right) \left( H_{res} - 4\pi M + \frac{2K_{2\perp}}{M} + \frac{2K_{4\perp}}{M} - \frac{2K_{2\parallel}}{M} \right) \quad (4-10)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left( H_{res} + \frac{2K_{4\parallel}}{M} \right) \left( H_{res} + 4\pi M - \frac{2K_{2\perp}}{M} + \frac{2K_{4\perp}}{M} + \frac{K_{2\parallel}}{M} \right) \quad (4-11)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left( H_{res} - \frac{2K_{4\parallel}}{M} - \frac{2K_{2\parallel}}{M} \right) \left( H_{res} + 4\pi M - \frac{2K_{2\parallel}}{M} + \frac{K_{4\parallel}}{M} \right) \quad (4-12)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left( H_{res} - \frac{2K_{4\parallel}}{M} + \frac{2K_{2\parallel}}{M} \right) \left( H_{res} + 4\pi M - \frac{2K_{2\perp}}{M} + \frac{K_{4\parallel}}{M} + \frac{2K_{2\parallel}}{M} \right) \quad (4-13)$$

Les quatre constantes d'anisotropie correspondante respectivement aux quatre directions de haute symétrie ( $[0\ 0\ 1]$ ,  $[1\ 1\ 0]$ ,  $[1\ 0\ 0]$  et  $[1\ -1\ 0]$ ) sont alors déterminées à partir des équations (4.10), (4.11), (4.12) et (4.13), respectivement.

#### IV. 4. 1. 7. Dispositif expérimental

Pour effectuer les mesures RFM, nous avons utilisé entre autres le dispositif représenté sur la figure 38. Le principe est de coller l'échantillon magnétique sur une tige en Quartz et on l'insère au centre d'une cavité micro-ondes. Nous disposons de deux ponts micro-ondes: un de 9,07 GHz (bande X)

et 33.96 GHz (bande Q) avec une puissance variable jusqu'à 200 mW. Les cavités micro-ondes sont rectangulaires ( $TE_{102}$ ) pour la bande X et cylindrique ( $TE_{011}$ ) pour les mesures en bande Q.

L'échantillon dans la cavité est soumis à un champ magnétique continu de façon à créer l'effet Zeeman  $\Delta E$  sur les niveaux 3d. Le champ magnétique micro-onde est appliqué perpendiculairement au champ continu, le moment magnétique total de la couche précesse alors autour de la direction du champ total  $H_{tot}$  (champ externe, champ micro-onde, champ d'anisotropie, champ démagnétisant) à la fréquence de Larmor. Cette précession du moment magnétique est décrite par l'équation bien connue de Landau – Lifshitz - Gilbert [71] ou l'on considère que tous les moments magnétiques de la couche sont alignés autour de  $H_{tot}$ . L'onde est absorbée à cette fréquence de précession. Dans la pratique, on fixe la fréquence de la micro-onde et on balaye le champ externe, jusqu'à observer l'absorption de l'onde à  $H_{res}$ . On effectue les mesures en température ambiante pour le Fe-N et on fait varier la température pour le GaMnAsP-He. On mesure ensuite le signal RFM en contrôlant l'absorption micro-onde en fonction du champ magnétique. L'absorption micro-onde est enregistrée par un détecteur à diode.

On a étudié la variation du champ de résonance avec un champ magnétique appliqué dans le plan de la couche en fixant l'angle polaire  $\theta_H = 90^\circ$  et en faisant varier  $\phi_H$  de  $0^\circ$  à  $180^\circ$ . Pour confirmer nos résultats nous avons aussi effectué des mesures avec un champ magnétique appliqué hors du plan de la couche avec un spectromètre bande X.

Pour améliorer le signal / bruit de l'expérience, la mesure RFM a été réalisée en utilisant un champ magnétique modulé à 100 kHz. Donc le signal RFM mesuré est proportionnel à la première dérivée de la partie imaginaire de la sensibilité ( $d\chi''/H$ ) comme représenté sur la figure 37. Le champ de résonance  $H_{res}$  est déterminé par le passage à zéro de  $d\chi''/H$ , et la largeur des raies  $\Delta H$  (intervalle des champs) entre les extrema de  $d\chi''/H$  [72].

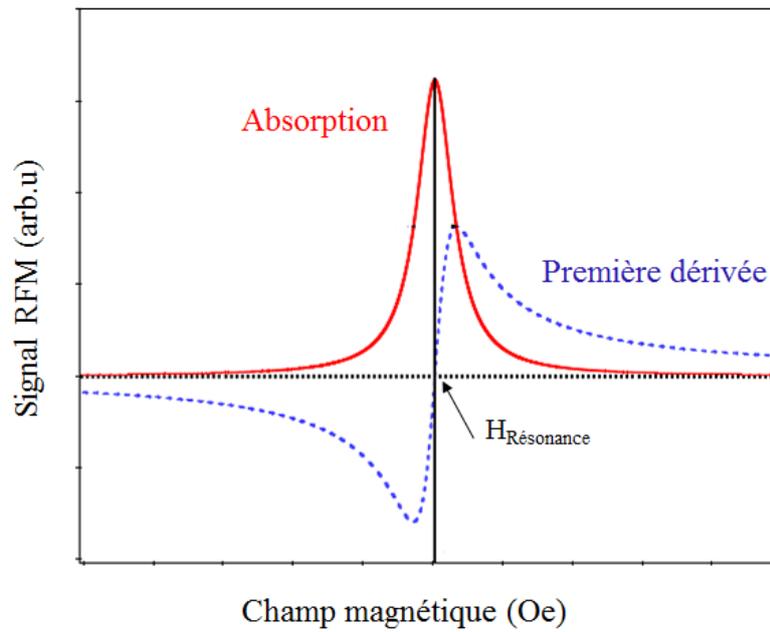


Figure 37: Spectres typiques d'absorption et de la première dérivée de l'absorption.

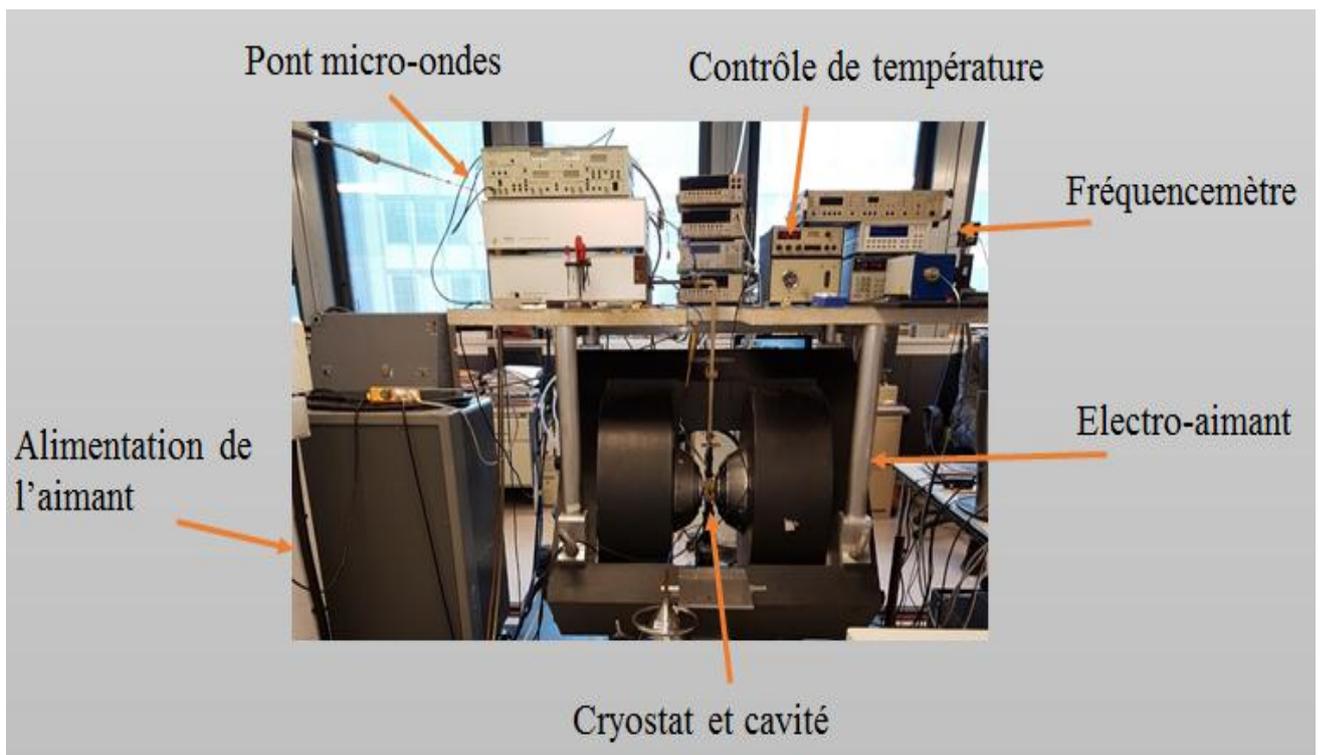


Figure 38: Dispositif expérimental RFM.

## IV. 4. 2. Résultats obtenus sur Fe-N

### IV. 4. 2. 1. Spectres de résonance ferromagnétique

Nous avons enregistré des spectres de RFM dans le plan de la couche et hors du plan de la couche de FeN en fonction de la concentration d'azote implanté, de l'énergie d'implantation et du recuit thermique.

La figure 39 représente les spectres RFM (obtenue avec un spectromètre en bande Q,  $f = 33.96$  GHz) dans le plan de la couche, pour une variation du champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe  $[1\ 1\ 0]$ . L'échantillon référence, Fe est représenté en noir, 2 échantillons implantés en azote  $\alpha$  - Fe-N (vert et rouge) et un échantillon avec la plus grande fluence après avoir subi un recuit thermique (orange).

- On note une faible largeur de raie environ 74 Oe, cette largeur de raie augmente avec la fluence, ce qui confirme l'excellente homogénéité magnétique des couches.
- Les spectres révèlent 3 pics de résonance, le pic à plus haut champ, correspond au mode uniforme, témoin de couches bien couplées alors que les pics à plus bas champ sont attribués à un mode stationnaire d'ondes de spins (mode non-uniforme), dans lequel les spins précèdent autour des champs d'anisotropie internes au lieu des champs externes. A ces champs de résonance nous sommes bien à saturation.
- On obtient les valeurs de résonance suivantes :
  - Pour le fer référence le champ de résonance est  $H_{\text{res}} = 4660$  Oe.
  - Pour Fe-N,  $f = 3.5 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV),  $H_{\text{res}} = 6385$  Oe.
  - Pour Fe-N,  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (40 keV),  $H_{\text{res}} = 6683$  Oe.
  - Pour Fe-N,  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (40 keV) R150°C, 3h,  $H_{\text{res}} = 6208$  Oe.
- FeN ont des champs de résonance décalés vers des champs plus élevés par rapport au film Fe non implanté.
- FeN recuit sont shiftées vers des champs plus élevés par rapport à Fe référence et vers des champs plus bas par rapport à l'échantillon de même fluence et sans recuit. Cela est dû aux

constantes d'anisotropie modifiées. Dans la suite du manuscrit nous n'allons pas illustrer l'échantillon recuit, car il ne nous semble pas important.

- L'anisotropie dans le plan est réduite par rapport à l'échantillon de référence Fe.
- L'axe de facile aimantation pour tous les échantillons étudiés, reste l'axe [1 0 0], ce qui indique que la constante d'anisotropie  $K_4$  reste positive.

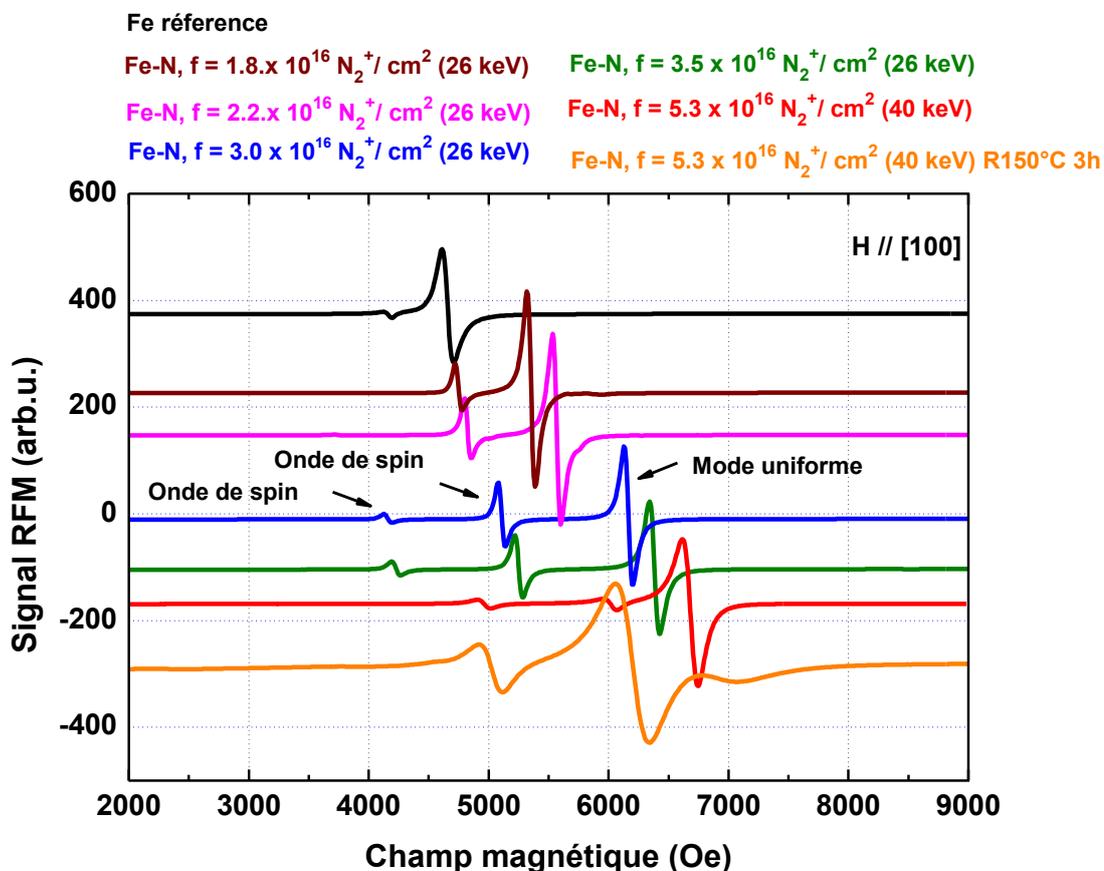


Figure 39: Spectres RfM du Fe-N en fonction de la concentration de N implanté et du recuit thermique pour  $H_{app} // [1 1 0]$ , avec  $f = 33,96 \text{ GHz}$ .

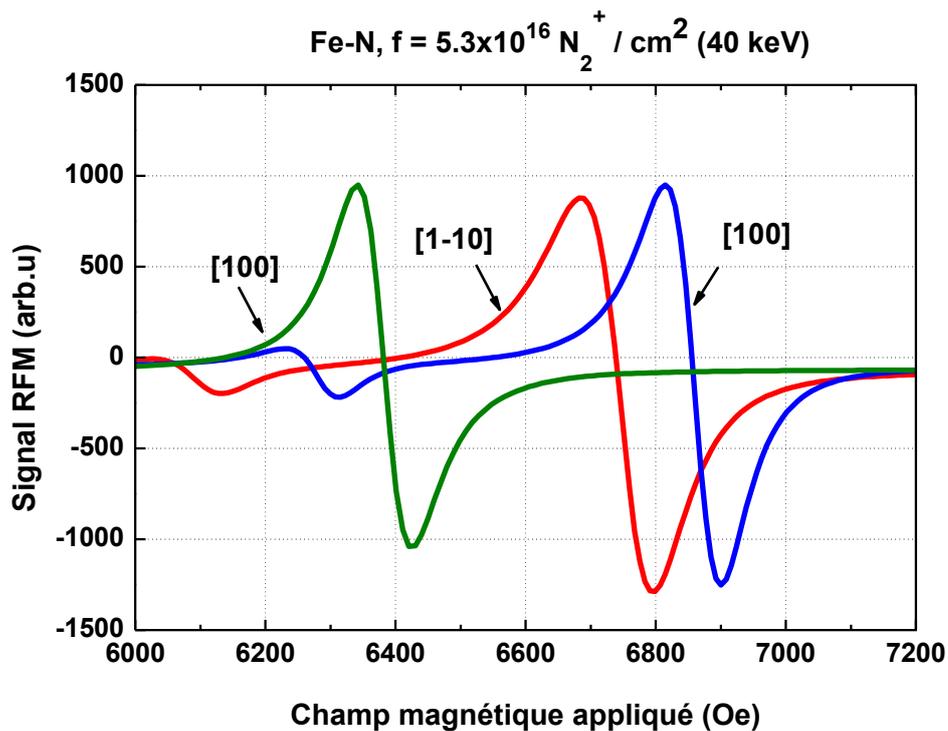


Figure 40 : Spectres FMR dans le plan, en bande Q avec  $f = 33,96 \text{ GHz}$  pour différentes directions du  $H_{\text{app}}$ .

La figure 40, illustre les spectres RFM de Fe-N avec  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (40 keV) obtenu pour une variation du champ magnétique appliqué dans le plan de la couche, dans différentes directions cristallographique [1 1 0], [1 -1 0] et [1 0 0].

- Lorsque  $H_{\text{app}} // [100]$ ,  $H_{\text{res}} = 6382 \text{ Oe}$ .
- Lorsque  $H_{\text{app}} // [1-10]$ ,  $H_{\text{res}} = 6739 \text{ Oe}$ .
- Lorsque  $H_{\text{app}} // [110]$ ,  $H_{\text{res}} = 6860 \text{ Oe}$ .

L'axe de facile aimantation est bien l'axe [1 0 0] ce qui est en accord avec les résultats obtenus par VSM.

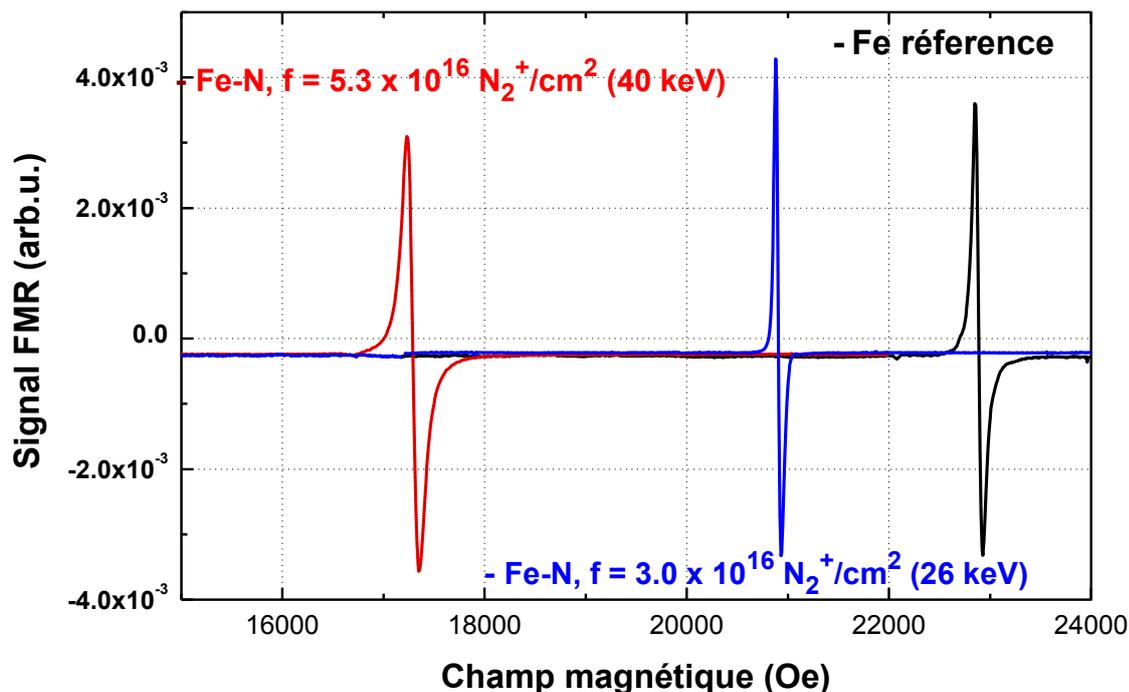


Figure 41: Spectres RFM, hors du plan en bande X avec  $f = 9,07$  GHz.

La figure 41 illustre, les spectres RFM hors du plan de la couche, obtenus en utilisant un spectromètre en bande X avec une fréquence de 9.07 GHz. L'échantillon référence Fe (noir) et Fe-N avec une fluence de  $f = 3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  et une énergie d'implantation de 26 keV (marron) sont représentés.

- Les spectres révèlent 1 pic de résonance correspondant au mode uniforme, témoin de couches bien couplées.
- Les spectres RFM nous indiquent un axe de difficile aimantation le long de la direction [0 0 1] avec un champ de résonance élevé.
  - Pour le fer référence le champ de résonance est  $H_{\text{res}} = 22893$  Oe.
  - Pour Fe-N,  $f = 3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  (26 keV),  $H_{\text{res}} = 20888$  Oe.

### IV. 4. 2. 2. **Variation angulaire**

Les spectres de RFM ont été ajustés par une fonction Lorentzian pour chaque échantillon dans le plan et en hors du plan. L'ajustement a été effectué pour les deux modes de résonance saturés et non saturés. Cet ajustement nous donne les champs de résonance RFM, la largeur de raie et l'intensité. A partir des valeurs de résonance obtenues, les champs de résonance ont été tracés en fonction de l'angle de rotation pour deux configurations ; dans le plan et hors du plan de la couche. Ils ont été ajustés et simulés par le programme Fant qui est basé sur les équations. (4.8) et (4.9). Nous avons choisi de d'analyser les champs de résonance ferromagnétique du mode saturé et des modes non-saturés pour une plus grande précision des valeurs d'anisotropie. Dans ce manuscrit nous avons mis uniquement les résultats concernant le mode saturé.

#### IV. 4. 2. 2. 1. **Variation angulaire dans le plan de la couche**

La variation angulaire du champ de résonance pour la configuration dans le plan est représentée sur la figure 42, on représente les valeurs mesurées et simulées qui sont en bon accord.

A partir de ces simulations, on peut déduire des champs de résonances supplémentaires pour des orientations intermédiaires du champ appliqué, et aussi déterminer l'écart entre l'aimantation et les orientations du champ appliqué pour différentes directions du film, et ainsi connaître avec exactitude la direction de l'axe de facile aimantation.

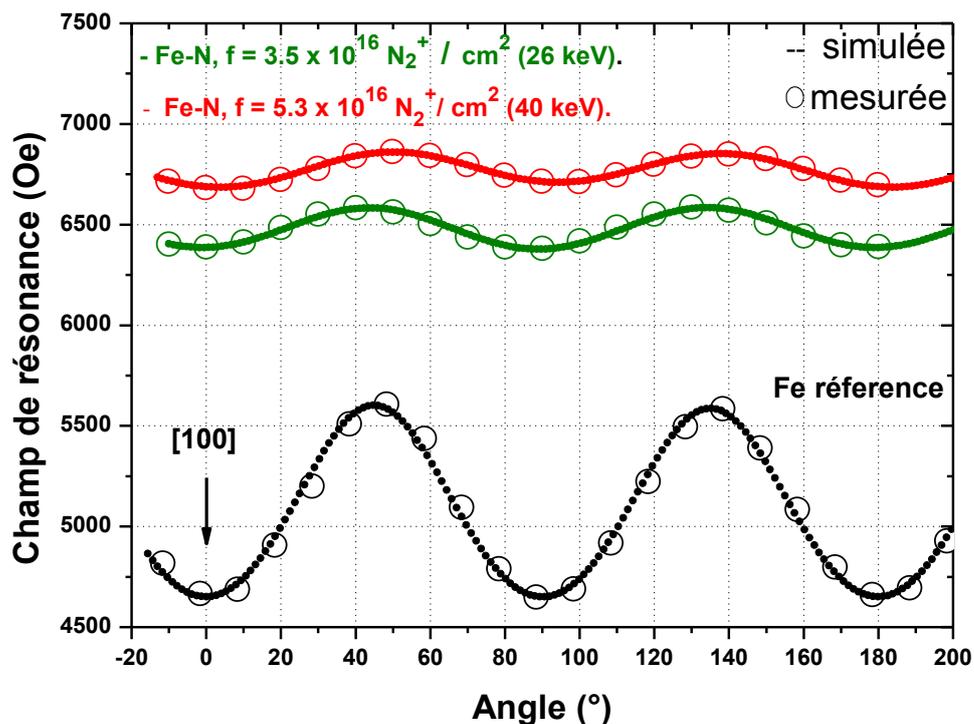


Figure 42: Variation du champ de résonance dans le plan en fonction de la concentration de N implanté et de l'énergie.

- Le minimum de champ de résonance correspond à une direction de facile aimantation. Pour nos échantillons l'axe de facile aimantation est l'axe [1 0 0].
- Les échantillons montrent un maximum et un minimum alternés tous les 45 °. Ce comportement est dû à l'anisotropie magnétique cubique  $K_4$ . La différence en champ de résonance entre un maximum et un minimum pour les échantillons de plus grandes concentrations est plus faible que pour l'échantillon de fer pur, cela pourrait signifier un champ d'anisotropie cubique  $K_4$  plus faible que celui du fer pur, qui sera confirmé plus tard dans les calculs des constantes d'anisotropie magnétiques.
- On observe, des valeurs différentes entre les maxima (et de la même façon les minima), cette différence en champ est liée à l'anisotropie magnétique uni-axiale dans le plan  $K_U^{IP}$ .
- Plus on augmente, la concentration et l'énergie d'implantation, les courbes sont shiftées vers des champs plus forts (compte tenu de l'expression de l'énergie libre). Cet effet peut être dû soit à une diminution de l'aimantation à saturation  $M_s$  (qu'il faudrait vérifier des mesures issues des simulations), soit à une augmentation de  $K_U^{OP}$  ou une combinaison des deux.

IV. 4. 2. 2. 2. Variation angulaire hors du plan de la couche

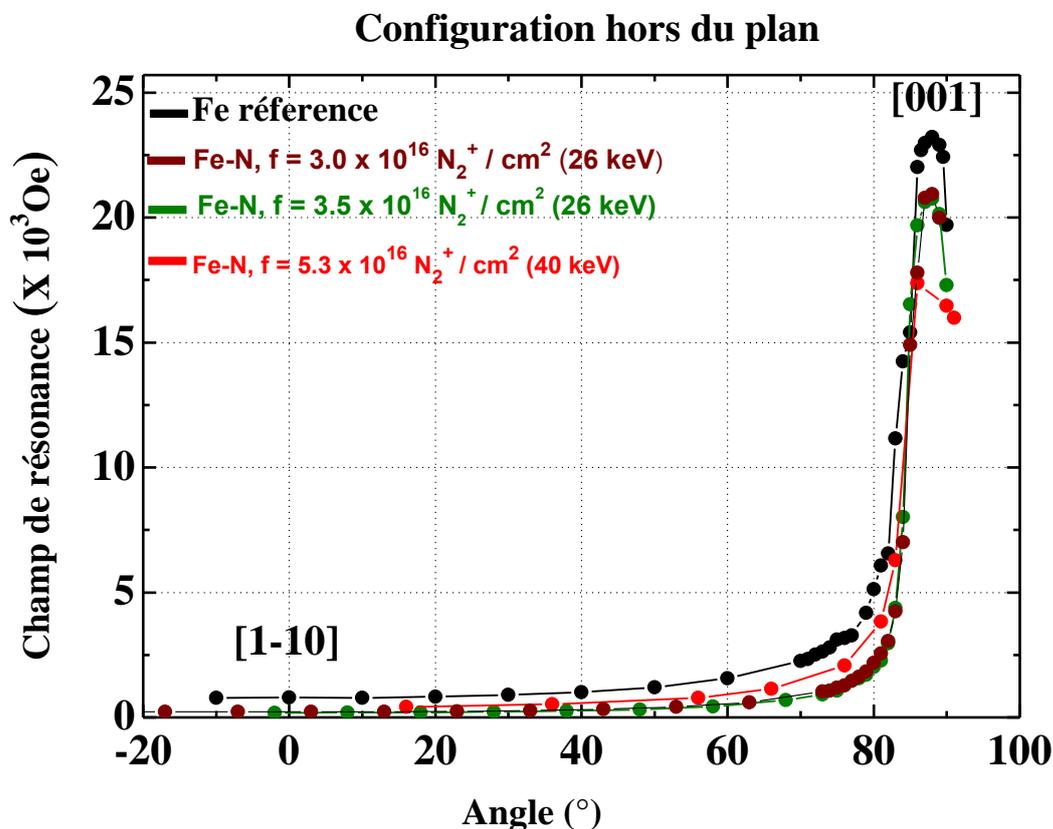


Figure 43: Variation du champ de résonance hors du plan, en fonction de la concentration de N implanté et de l'énergie d'implantation.

- La variation angulaire du champ de résonance pour la configuration hors du plan est représentée sur la figure 43, les champs de résonance décroît avec l'augmentation de la teneur en N, ceci est probablement dû à une augmentation des constantes d'anisotropie uni-axiale. Cette augmentation a été vérifiée lors des calculs des constantes d'anisotropie.
- la différence entre les champs de résonance dans une configuration dans le plan et hors du plan est importante ce qui implique que le film mince présente une anisotropie perpendiculaire.

IV. 4. 2. 3. Aimantation à saturation simulées

Les aimantations à saturation ont été simulées par le programme Fant qui est basé sur les équations. (4.8) et (4.9), elles sont regroupées dans le tableau 5, Ces aimantations varient peu.

**Tableau 5: Aimantation à saturation de Fe et Fe-N**

Echantillons	$M_s$ (emu / cm <sup>3</sup> )
Fe référence	1709
Fe-N, $f = 1.8 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$	1626
Fe-N, $f = 2.2 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$	1634
Fe-N, $f = 3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$	1649
Fe-N, $f = 3.5 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$	1662
Fe-N, $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$	1684

#### IV. 4. 2. 4. Anisotropie magnétique

Les résultats obtenus pour les films Fe-N ont montré que les spectres RFM peuvent être paramétrés par quatre constantes d'anisotropie magnétiques que l'on a déterminé à partir des variations angulaires du champ de résonance obtenues dans deux configurations (dans le plan et hors plan). La détermination des constantes d'anisotropie magnétiques ainsi que la valeur de l'aimantation à saturation est le fruit d'une succession de calculs et simulations utilisant les logiciels de calculs FANT et Mathcad, basés sur l'équation du mouvement proposée par Landau – Lifshitz - Gilbert et le formalisme de Smith Beljers [73] qui relie la densité d'énergie libre du système au champ de résonance mesuré et qui donne accès aux conditions de résonance lorsque le champ extérieur est selon une des 4 directions de hautes symétrie [0 0 1], [1 0 0], [1 1 0] et [1 -1 0].

Les figures 44 à 46 illustrent les constantes d'anisotropie magnétiques cubique  $K_4$  et uni-axiale dans le plan  $K_U^{IP}$  et hors plan  $K_U^{OP}$ , nous montrons la variation des trois constantes d'anisotropie en fonction de la fluence. Les résultats des échantillons implantés avec différentes énergies d'implantation se distinguent par des couleurs de fond différentes. On compare nos échantillons Fe-N obtenus par implantation ionique aux échantillons Fe-Ga obtenu par EJM de même épaisseur [8], représentées dans des inserts des figures.

##### IV. 4. 2. 4. 1. Anisotropies magnétiques cubiques

La figure 44 représente les constantes d'anisotropies cubiques  $K_4$  pour différentes concentrations de N, à deux énergies d'implantation 26 KeV et 40 KeV.

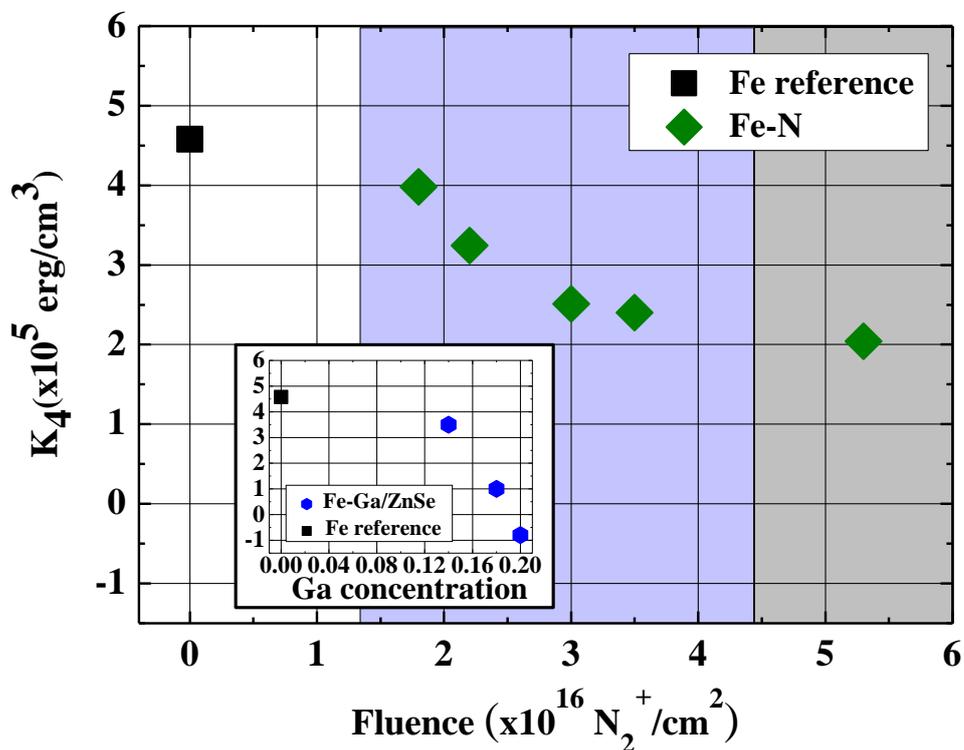


Figure 44 Constante d'anisotropie magnétique cubique  $K_4$  en fonction de la fluence.

Les constantes d'anisotropies cubiques du fer référence ainsi que des échantillons implantés sont positives, ce qui implique que l'axe de facile aimantation est suivant l'axe [1 0 0].

La valeur de  $K_4$  diminue de manière monotone avec l'augmentation de la fluence et passe de  $4,5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  à  $2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  et sature pour des teneurs en N supérieures à  $x = 0,10$ . On sait que  $K_4$  est lié à la symétrie cubique du cristal donc lorsqu'il y a implantation d'azote, le réseau gonfle (le paramètre de maille augmente) ce qui modifie la structure cubique du fer et fait décroître  $K_4$ . Cette diminution persiste légèrement lorsqu'on a une plus grande énergie d'implantation ainsi qu'un recuit thermique. Cette variation et en particulier sa saturation est différente du comportement observé dans les couches minces de Fe-Ga cultivées par EJM de même épaisseur [8]. Une explication possible pourrait être recherchée dans la distribution désordonnée de N dans les films implantés, alors que la distribution de Ga dans les films de Fe-Ga s'est avérée hautement ordonnée.

L'effet du recuit tend à annuler la constante d'anisotropie cubique  $K_4$ .

#### IV. 4. 2. 4. 2. Anisotropie magnétique uni-axiale dans le plan

La figure 45, illustre la variation de la constante d'anisotropie uni-axiale dans le plan  $K_U^{IP}$  en fonction de la fluence,  $K_U^{IP}$  augmente lorsque la fluence augmente qui est due à la liaison Fe-Se à l'interface [75, 76], elle varie de  $-0.6 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$  à des valeurs proches de  $-0.3 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$  ce qui rend les axes  $[1\ 1\ 0]$  et  $[1\ -1\ 0]$  équivalents.

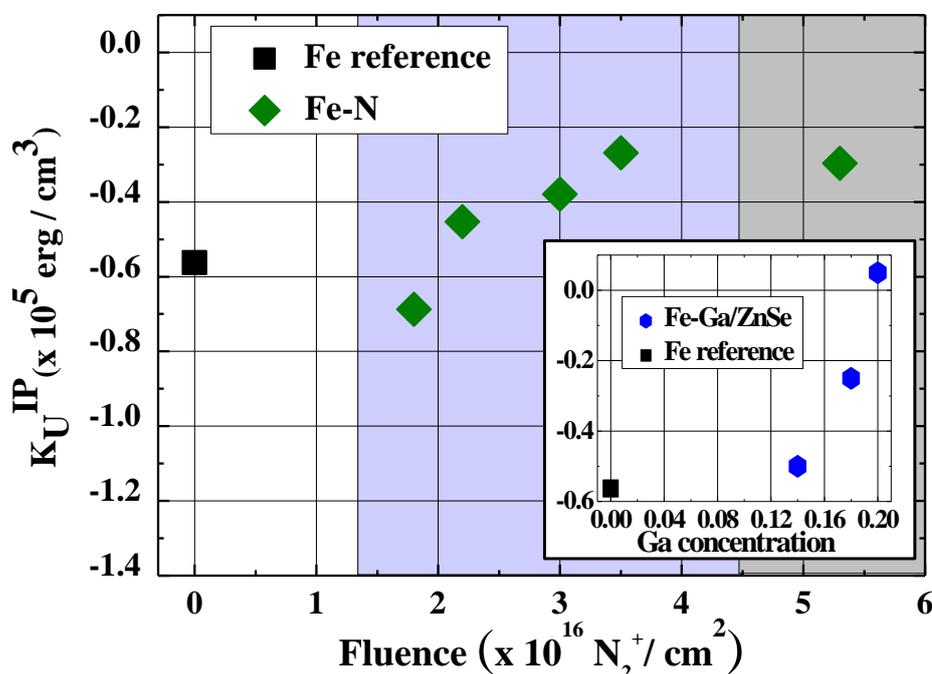


Figure 45: Constante d'anisotropie magnétique uni-axiale parallèle  $K_U^{IP}$  en fonction de la fluence.

#### IV. 4. 2. 4. 3. Anisotropie magnétique uni-axiale perpendiculaire

Le but de notre étude est de mettre en évidence une importante augmentation de la valeur de l'AMP  $K_U^{OP}$  dans les phases  $\alpha'$  Fe-N comparé à Fe référence. Des calculs obtenus des constantes d'anisotropie magnétique, on observe que la variation la plus importante est observée pour  $K_U^{OP}$ , illustrée dans la figure 46. Elle passe de  $1.0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  à  $4.9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ .

- On observe que pour l'échantillon non implanté,  $K_U^{OP} = 1.0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ , c'est la même valeur que celle obtenue des mesures de *Barturen* [8], représentée dans l'insert de la figure 46. C'est une valeur d'anisotropie uni-axiale faible, elle est due à la liaison de l'interface ZnSe / Fe.
- Pour les échantillons implantés avec des fluences inférieures à  $3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  avec une énergie d'implantation de 26 keV,  $K_U^{OP} < 2.0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ , c'est une valeur faible qui est liée à la distribution désordonnée de N.

- Concernant les échantillons implantés avec des fluences supérieures à  $3.0 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  avec une énergie d'implantation de 26 keV, on observe une augmentation significative de  $K_U^{\text{OP}}$  pour atteindre une valeur maximale de  $4.9 \times 10^6 \text{ erg} / \text{cm}^3$  pour l'échantillon implanté avec la plus grande fluence,  $f = 5.3 \times 10^{16} \text{ N}_2^+ / \text{cm}^2$  avec une énergie d'implantation de 40 keV, valeur proche de celle mesurée sur Fe-Ga [8]. Cette AMP peut provenir de l'anisotropie magnétocristalline de la martensite azotée dont l'axe c est perpendiculaire au plan des couches minces, qui est due à sa structure tétragonale centrée des phases  $\alpha'$  - Fe-N [17, 19] et / ou aux contraintes épitaxiales résultant de l'inadéquation de réseau entre le film et le substrat.

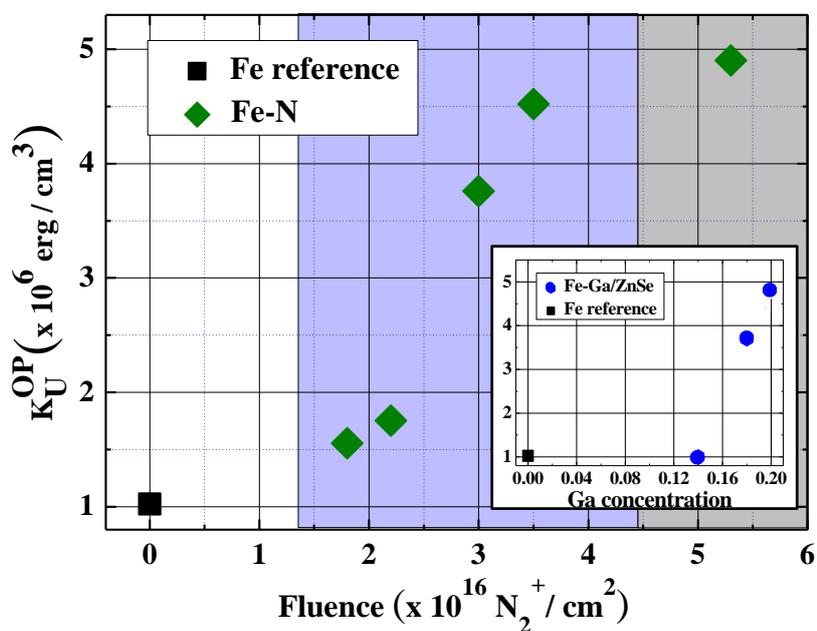


Figure 46: Constante d'anisotropie magnétique uni-axiale perpendiculaire,  $K_U^{\text{OP}}$  en fonction de la fluence.

### IV. 4. 3. Résultats obtenus sur GaMnAsP-He

Les spectres de RFM ont été mesurés avec un spectromètre de bande X (9,4 Ghz).avec une température variable pour des variations angulaires du champ magnétique dans le plan de l'échantillon qui donnent accès aux orientations [1 1 0], [1 0 0] et [1 -1 0].

Les figures 47 et 48 représentent respectivement, l'évolution de l'axe de facile aimantation en fonction de la température pour l'échantillon 1E13 avec  $H // [1 0 0]$  et l'échantillon 2E13 avec  $H // [0 0 1]$ , On observe que pour 1E13 lorsque  $H // [1 0 0]$ , la résonance se produit à 1990 Oe à 4 K et à 3167 Oe à 40K alors que pour l'échantillon 2E13 avec  $H // [0 0 1]$ , on a une évolution inverse, la résonance se produit à 2061 Oe à 4 K et à 3062 Oe à 20 K. Concernant l'échantillon 3E13, on obtient aucun signal RFM, ce qui implique que l'échantillon n'est plus ferromagnétique à ce taux de fluence.

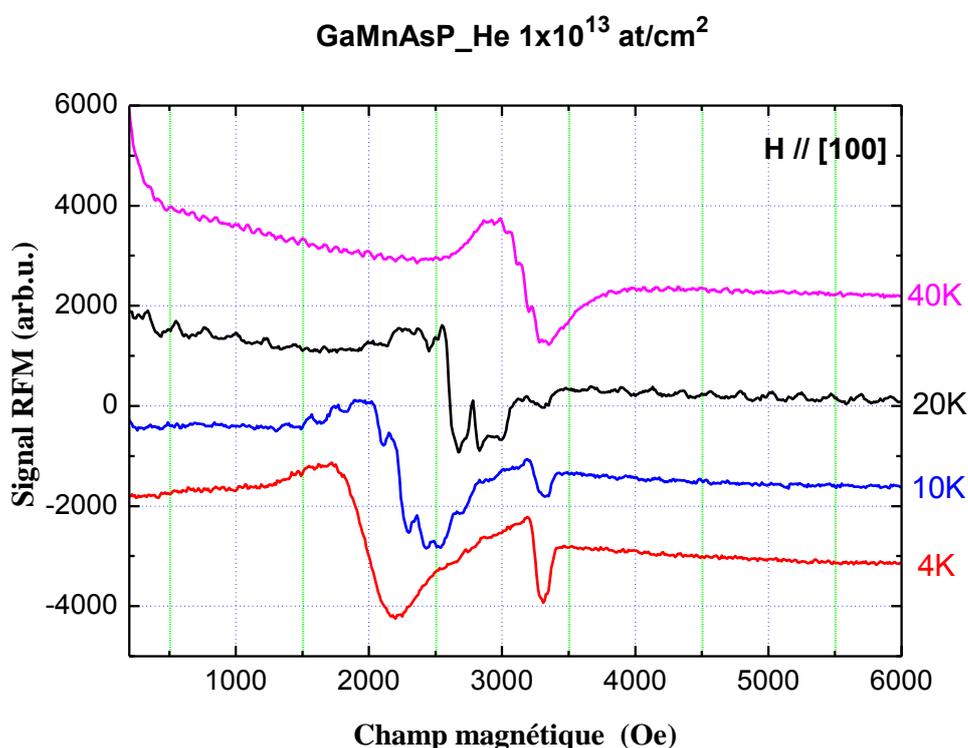


Figure 47: Spectres RFM du GaMnAsP-He avec une fluence de  $1 \times 10^{13} \text{ at/cm}^2$ , en fonction de la température avec  $H // [1 0 0]$ .

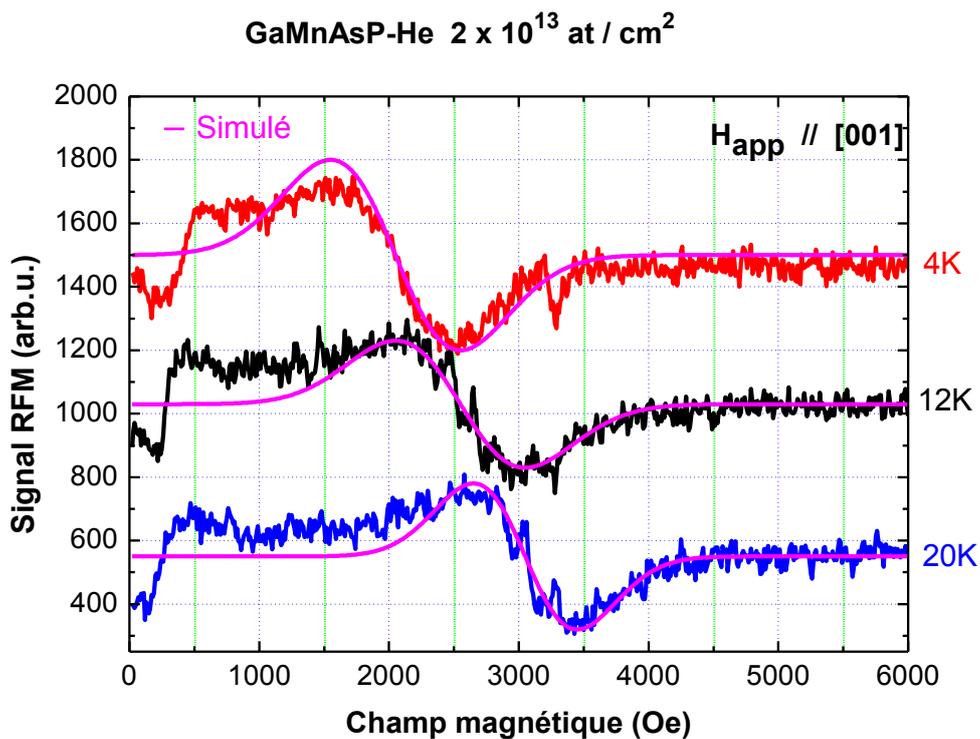


Figure 48: Spectres RFM du GaMnAsP-He avec une fluence de  $2 \times 10^{13}$  at / cm<sup>2</sup>, en fonction de la température avec  $H_{app} // [0\ 0\ 1]$  ainsi que les spectres simulés.

#### IV. 4. 3. 1. Variation angulaire

A partir des spectres obtenus des mesures de RFM, nous avons déterminés toutes les variations angulaires du champ de résonance en fonction de l'angle pour l'échantillon référence ainsi que les échantillons irradiés à l'hélium pour une température allant de 4 K à 100 K.

##### IV. 4. 3. 1. 1. Variation angulaire de l'échantillon référence

Les figures 49 et 50 représentent respectivement, la variation angulaire du champ de résonance de l'échantillon référence avec une variation de la température allant de 5 K à 100 K (configuration dans le plan) et la variation angulaire du champ de résonance pour l'échantillon référence avec une variation de la température de 5 K à 80 K (configuration hors du plan).

- On observe en comparant les deux configurations, que l'axe  $[0\ 0\ 1]$  est un axe de facile aimantation caractéristique typiques des GaMnAsP, DMS III-V [77, 78].

- Des mesures dans le plan, on remarque que la direction [1 0 0] est plus facile que les directions [1 1 0] et [1 -1 0].
- On observe un maximum et minimum alternés tous les 45°, ce comportement est dû à l'anisotropie cubique qui domine dans le plan (001), on a des valeurs comparables des champs de résonances dans les directions [1 1 0] et [1 -1 0] qui sont des maxima.
- Lorsqu'on augmente la température, on observe des valeurs différentes entre les maxima, cette différence en champ est liée à l'anisotropie magnétique uni-axiale dans le plan  $K_U^{IP}$ .

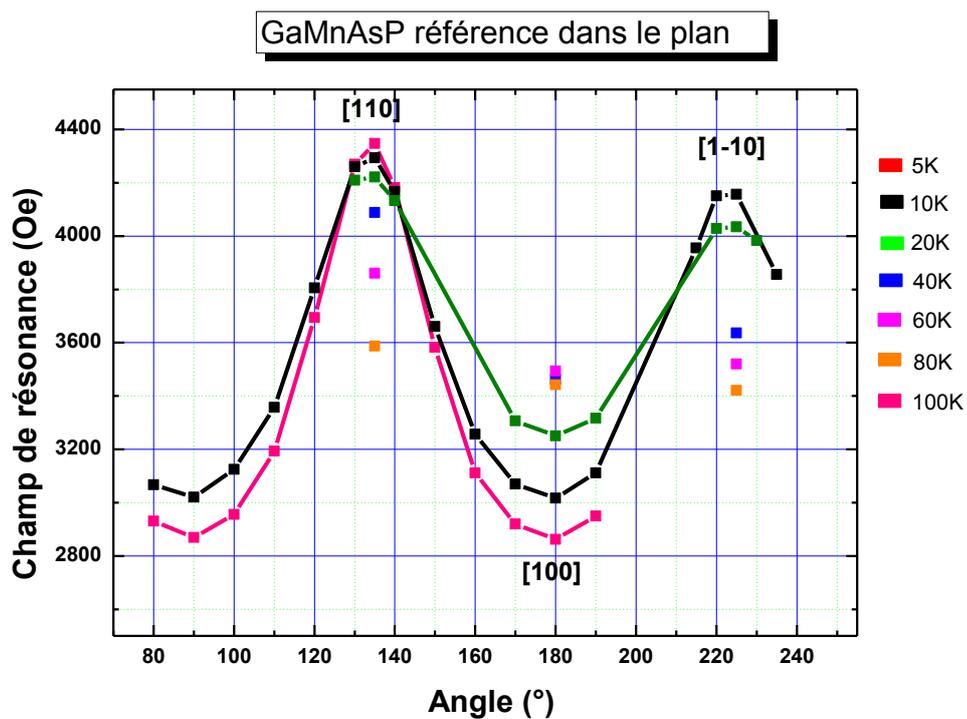


Figure 49 : Variation angulaire dans le plan, du champ de résonance de GaMnAsP référence avec une température allant de 5 K à 100 K.

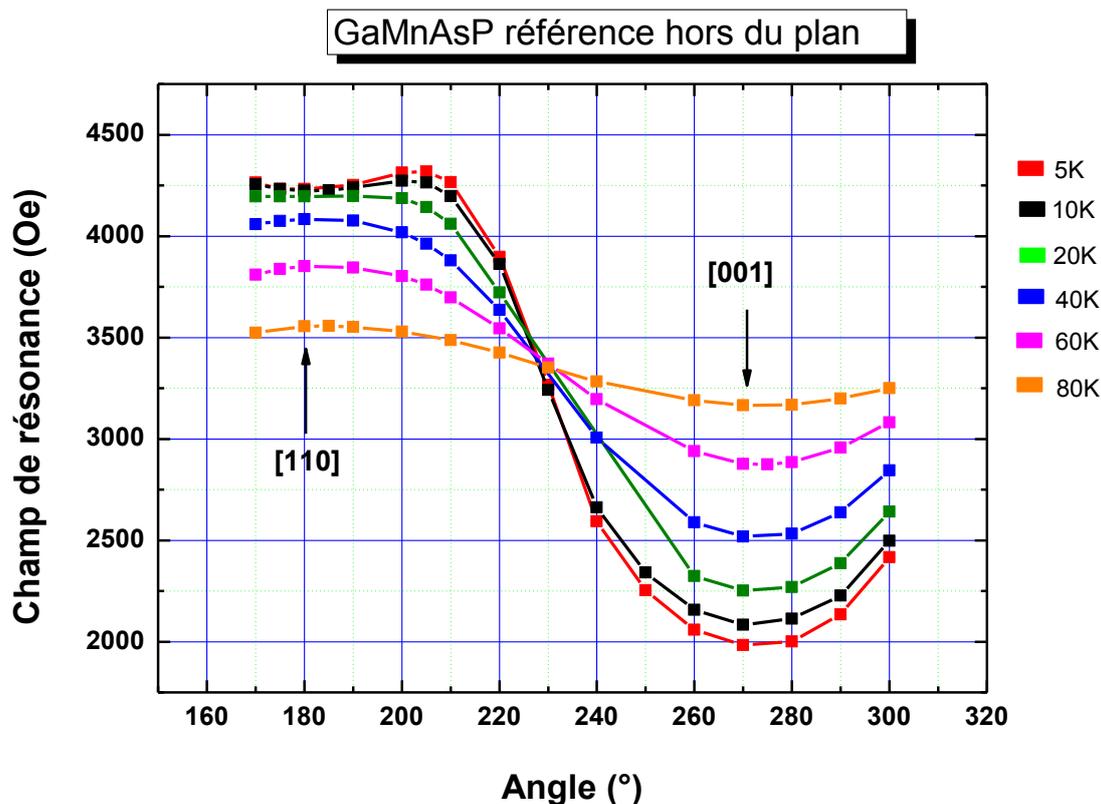


Figure 50: Variation angulaire hors du plan, du champ de résonance de GaMnAsP référence avec une température allant de 5 K à 80 K.

#### IV. 4. 3. 1. 2. Variation angulaire de l'échantillon irradié 1E13

Les figures 51 et 52 représentent respectivement, la variation angulaire du champ de résonance de l'échantillon irradié à l'hélium avec une fluence de  $1.10^{13}$  at /  $cm^2$  à 4 K pour la configuration hors du plan et dans le plan respectivement.

- Comparé à l'échantillon de référence, on observe des champs de résonance comparables le long des directions  $[0\ 0\ 1]$  et  $[1\ 0\ 0]$ , on peut dire que c'est un état intermédiaire de la rotation de l'axe de facile aimantation de la direction hors du plan  $[0\ 0\ 1]$  à la direction dans le plan  $[1\ 0\ 0]$ .
- On observe à  $45^\circ$  une valeur maximale du champ de résonance  $H_R = 4263$  Oe, qui peut être dû à la compétition entre l'anisotropie cubique dans le plan et l'anisotropie magnétique uni-axiale induite par la contrainte en traction dans la direction hors du plan.

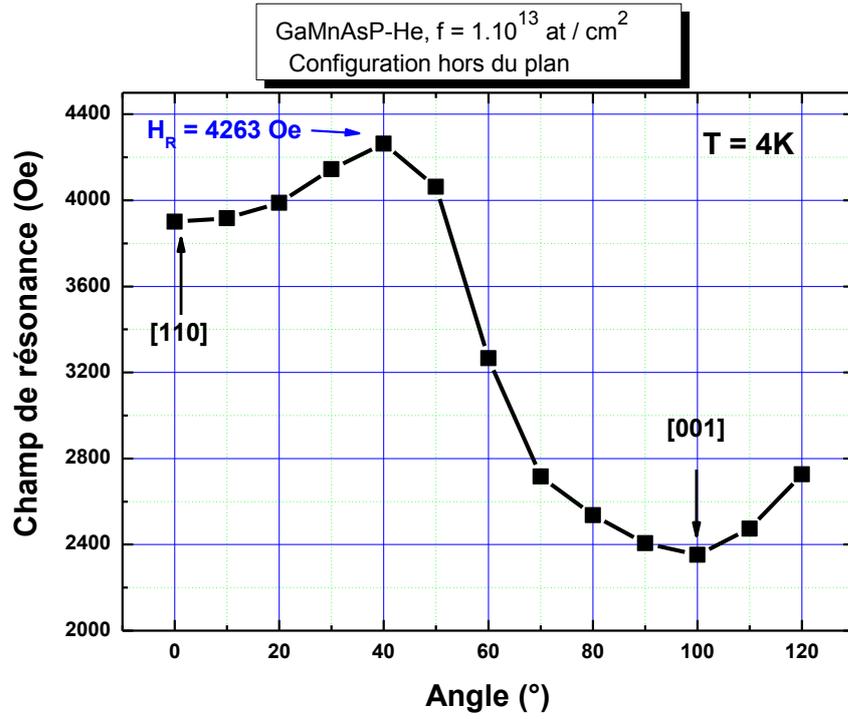


Figure 51: Variation angulaire hors du plan du champ de résonance de GaMnAsP-He, avec une fluence de  $1.10^{13}$  at / cm<sup>2</sup> à 4 K.

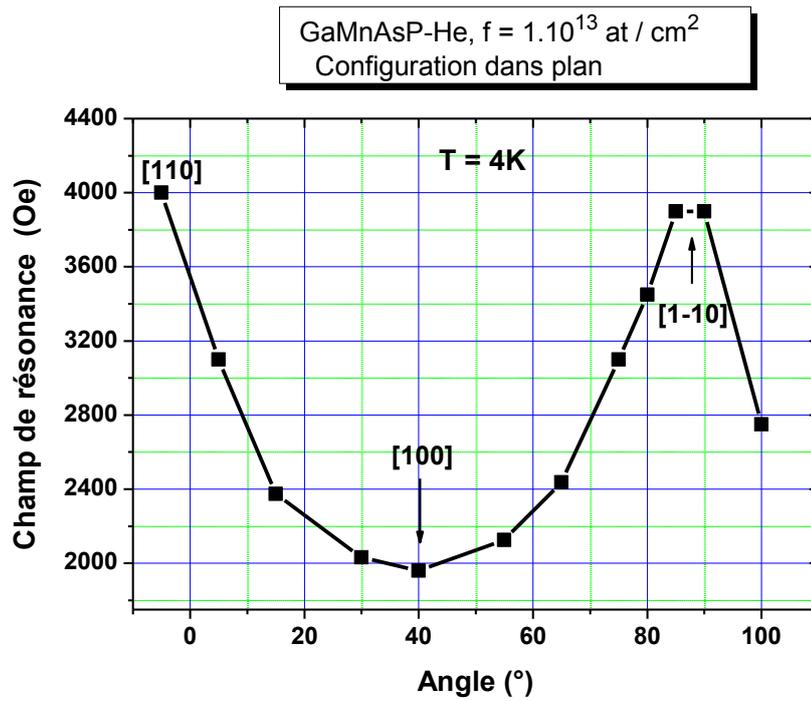


Figure 52: Variation angulaire dans le plan, du champ de résonance de GaMnAsP-He avec une fluence de  $1.10^{13}$  at /  $cm^2$  à 4 K.

#### IV. 4. 3. 1. 3. Variation angulaire de l'échantillon irradié 2E13

L'échantillon 2E13, a un axe de facile aimantation dans le plan [1 0 0], illustré sur la figure 53, avec un champ de résonance qui diminue en augmentant la température.

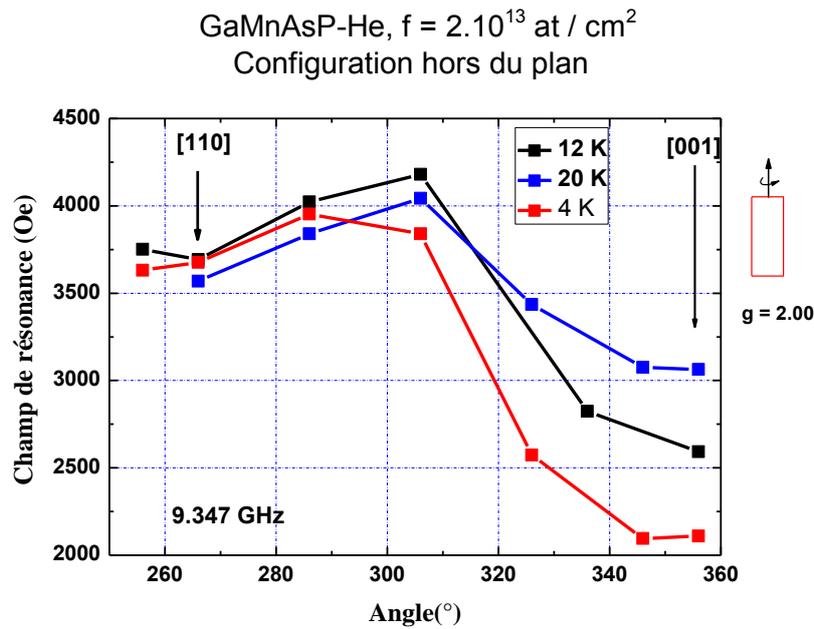


Figure 53: Variation angulaire hors du plan, du champ de résonance de GaMnAsP-He avec une fluence de  $2.10^{13}$  at /  $cm^2$ , pour différentes températures.

#### IV. 4. 3. 2. Champ de résonance en fonction de la température

Les figures 54 et 55 représentent respectivement, les champs de résonance en fonction de la température pour les 4 directions cristallographiques [1 1 0], [1 -1 0], [1 0 0] et [0 0 1] de l'échantillon référence et GaMnAsP irradié à l'He avec une fluence de  $2 \cdot 10^{13}$  at /  $cm^2$ . On voit bien la permutation de l'axe de facile aimantation de la direction hors du plan [0 0 1] à la direction dans le plan [1 0 0]. Au voisinage de la température de Curie de chaque échantillon, on observe un comportement isotrope.

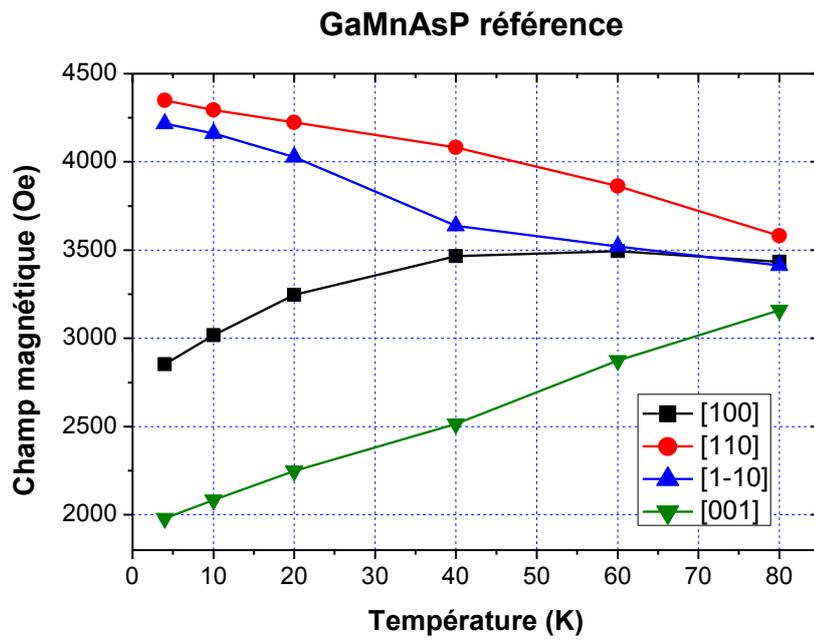


Figure 54: Champ de résonance en fonction de la température pour 4 directions cristallographiques de GaMnAsP référence.

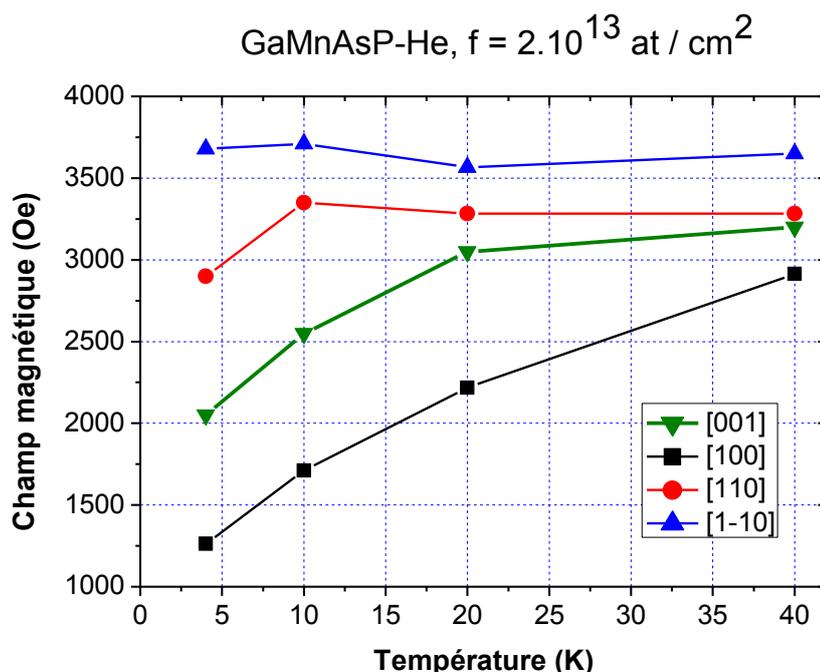


Figure 55: Représentation du champ de résonance en fonction de la température pour 4 directions cristallographiques de GaMnAsP-He,  $f = 2.10^{13}$  at / cm<sup>2</sup>

#### IV. 4. 3. 3. Anisotropie magnétique

En reliant la densité d'énergie libre du système avec les champs de résonance obtenus des mesures de RFM nous avons calculé les constantes d'anisotropie magnétiques.

La figure 56 illustre les constantes d'anisotropie magnétiques de l'échantillon référence en fonction de la température. Pour des températures inférieures ou égales à 60 K,  $K_U^{OP}$  domine avec un signe positif et atteint une valeur maximale de 22000 erg / cm<sup>3</sup> à 4 K, caractéristique de couches sous contraintes en traction, qui confirme un axe facile aimantation hors du plan. Lorsque la température augmente,  $K_U^{OP}$  décroît progressivement et devient comparable aux trois autres constantes d'anisotropie, qui montre l'isotropie du champ de résonance près de la température de Curie  $T_C$ .

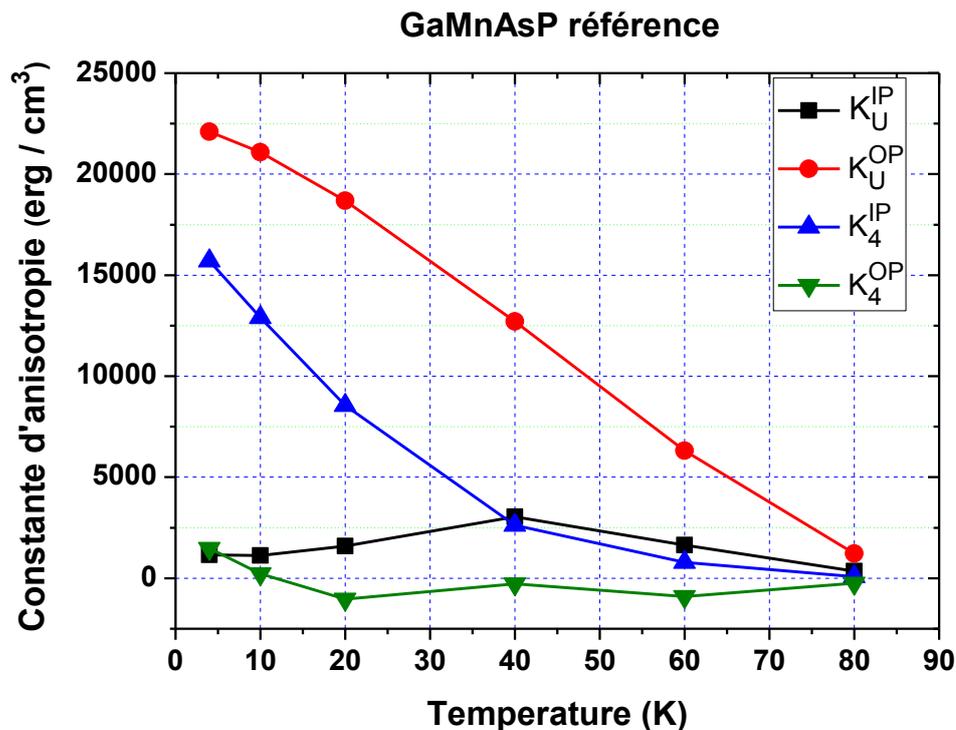


Figure 56: Constantes d'anisotropie magnétiques en fonction de la température de GaMnAsP référence.

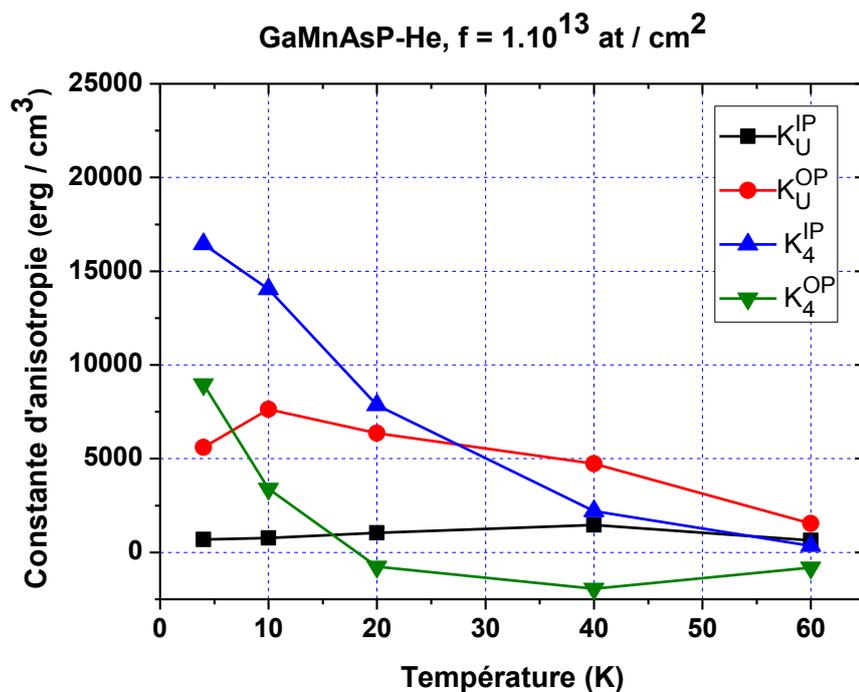


Figure 57: Constantes d'anisotropie magnétiques en fonction de la température des échantillons irradiés à l'hélium avec une fluence de  $1.10^{13}$  at / cm<sup>2</sup>.

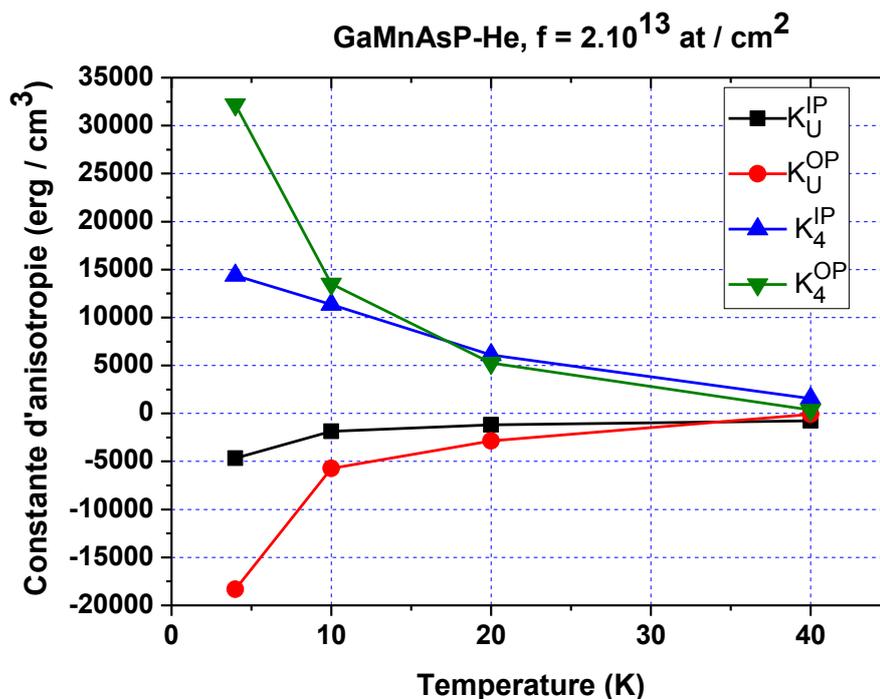


Figure 58: Constantes d'anisotropie magnétiques en fonction de la température des échantillons irradiés à l'hélium avec une fluence de  $2.10^{13}$  at / cm<sup>2</sup>.

Les figures 57 et 58 représentent les constantes d'anisotropie magnétiques en fonction de la température de nos échantillons irradiés à l'He. En comparant ces deux figures à la figure 56, on observe que :

- Qu'après irradiation,  $K_U^{OP}$  décroît progressivement pour atteindre une valeur négative lorsqu'on augmente la fluence d'irradiation, on a donc une rotation de l'axe de facile aimantation de la direction hors du plan à la direction dans le plan, qui est en accord avec la théorie du champ moyen qui stipule que  $K_U^{OP}$  varie linéairement avec le changement de la concentration des trous [59]. Alors que  $K_4$ , constante d'anisotropie cubique augmente ce qui implique une augmentation du champ de résonance comme nous avons dit plus haut, qui est dû à une compétition entre l'anisotropie cubique dans le plan et l'anisotropie magnétique uni-axiale induite par la contrainte de traction dans la direction hors du plan.
- Dans l'échantillon de plus grande fluence (Figure 57) les constantes d'anisotropie cubique  $K_4^{OP}$  et  $K_4^{IP}$  dominent.
- Comme pour l'échantillon référence, au voisinage de  $T_c$  les constantes d'anisotropie magnétiques deviennent comparable et tendent vers zéro.

#### IV. 4. 3. 4. Surfaces d'énergie Libre

La réorientation de l'aimantation par un champ magnétique externe est fortement dépendante des barrières d'énergie liés au champ d'anisotropie interne. A partir des valeurs numériques des constantes d'anisotropie magnétique que l'on a déterminée auparavant, on peut calculer la densité d'énergie libre  $F$  en fonction de l'orientation cristalline  $(\theta, \varphi)$ , qui montrent les orientations de facile et difficile aimantation et les barrières pour le retournement de l'aimantation.

La figure 59 illustre les surfaces d'énergie libre pour les couches GaMnAsP référence et 2E13 à 4 K. Ces surfaces montrent clairement les barrières d'énergie pour la réorientation de l'aimantation et définissent les axes préférentiels de l'aimantation.

En comparant les surfaces d'énergie des 3 échantillons, on observe clairement que l'irradiation aux ions d'He induit la commutation de l'axe de facile aimantation de la direction hors plan [001] à la direction dans le plan [100] qui est dû à la diminution de la concentration des trous (induit par l'irradiation ionique).

- ❖ En plus de la contrainte, la température est un autre paramètre de contrôle qui peut être utilisée pour la manipulation de l'orientation de l'aimantation de films minces ferromagnétiques tel que  $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}_{0.9}\text{P}_{0.1} / \text{GaAs} (001)$

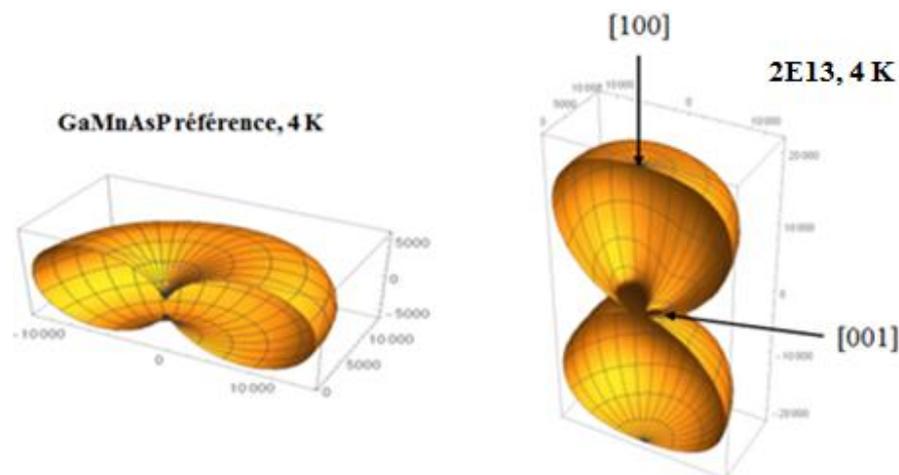


Figure 59: Surfaces d'énergie libre.

### Conclusion

Au cours de cette thèse de doctorat, nous avons étudié les anisotropies magnétiques d'échantillons ferromagnétiques par spectroscopie de résonance ferromagnétique.

Notre approche a consisté à étudier les propriétés structurales et magnétiques de deux types de matériaux ferromagnétiques ; Les couches minces de Fer implantées à l'azote Fe-N à différentes fluences d'implantation et énergies ioniques ainsi que les semi-conducteurs magnétiques dilués GaAsMnP irradiés aux ions d'hélium dans différentes conditions (fluence et température). Ce qui nous a permis de comprendre les mécanismes responsables dans la modification de leurs propriétés par l'impact des ions.

Dans le cas des films minces implantés à l'azote et développés par EJM sur ZnSe / GaAs (001), Nous avons montré que l'implantation d'azote induit des changements dans les anisotropies magnétiques des couches minces de fer en fonction de l'énergie ionique et de la fluence. Ces changements magnétiques sont liés aux modifications structurelles induites par l'implantation ionique. Une AMP est apparue dans les échantillons implantés et peut provenir de l'anisotropie magnéto-cristalline de la martensite azotée dont l'axe c est perpendiculaire au plan des couches minces et / ou de l'anisotropie des contraintes. Pour le  $N_2^+$  à 26 keV, l'AMP et le paramètre c de l'azote-martensite augmentent avec la fluence. Cette AMP augmente fortement lorsque le paramètre c de la martensite azotée est proche de celui de  $\alpha' - Fe_8N$  et atteint une valeur maximale de  $4.9 \times 10^6 \text{ erg / cm}^3$  pour la plus grande fluence à 40 keV.

En comparant nos résultats aux couches minces Fe-Ga, nous avons remarqué que l'AMP est de même ordre de grandeur dans les deux échantillons. L'implantation ionique a permis de réaliser des couches minces d'azote martensites présentant une AMP et peuvent donc être utilisées dans des applications du magnétisme moderne comme les dispositifs spintroniques pour l'enregistrement magnétique, ou l'anisotropie magnétique perpendiculaire est préférée.

La deuxième étude menée sur GaMnAsP irradié à l'He a montré que les paramètres magnétiques comme les champs de résonance et les constantes d'anisotropie déduits des mesures de RFM dépendent de la fluence et de la température. Aussi on a montré qu'en augmentant la fluence, on observe aussi une rotation de l'axe de facile aimantation de la direction hors du plan [0 0 1] à la direction dans le plan [1 0 0], qui est dû à la diminution de la concentration des trous par l'irradiation ionique. Cette observation est en accord avec la prédiction du modèle de Zener pour les DMS III-V.

Ce travail de recherche a fait l'objet de deux articles scientifiques, un article qui regroupe les résultats obtenus sur les couches minces de fer azotées, publié en juin 2017 dans « *Journal of Applied Physics* »: Influence of ion implantation parameters on the perpendicular magnetic anisotropy of Fe-N thin films with stripe domains.

Et l'autre article concerne, l'étude faite sur le GaMnAsP-He, publié en mars 2018 dans *Journal Physics D : Applied Physics* »: Switching the uniaxial magnetic anisotropy by ion irradiation induced compensation.

## Références bibliographiques

- [1] S. Mangin, D. Ravelosona, J. A. Katine, M. J. Carey, B. D. Terris, et E. E. Fullerton. *Nat. Mater.* 5, 210 (2006).
- [2] S. Yakata et autre, *J. Appl. Phys.* 105, 07D131 (2009).
- [3] L. J. Zhu, S. H. Nie, K. K. Meng, D. Pan, J. H. Zhao et H. Z. Zheng, *Adv. Mater.* 24, 4547 (2012).
- [4] L. J. Zhu, et J. H. Zhao, *Appl. Phys.* A111, 379 (2013).
- [5] T. Seki et autre, *Appl. Phys. Lett.* 88, 172504 (2006).
- [6] A. Butera, J. L. Weston et J. A. Barnard, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 284, 17 (2005).
- [7] S. Rafique, J. R. Cullen, M. Wuttig et J. Cui, *J. Appl. Phys.* 95, 11 (2004).
- [8] M. Barturen, J. Milano, M. V. asquez-Mansilla, C. Helman, M. A. Barral, A. M. Llois, M. Eddrief, and M. Marangolo, *Phys. Rev.* B92, 054418 (2015).
- [9] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Endo, S. Katsumoto et Y. Lye, *Phys. Rev. Lett.* 69, 363 (1996).
- [10] F. Matsukura, H. Ohno et T. Dietl, *Handbook of Magnetic Material*, K.H.J., Busxhow, 14, 1-87 (2002).
- [11] K. Khazen, H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, L. Thevenard, L. Largeau, O. Mauguin et A. Lemaitre. *Phys. Rev.* B77, 165204 (2008).
- [12] P. R. Stone, C. Bihler, M. Kraus, M. A. Scarpulla, J. W. Beeman, K. M. Yu, M. S. Brandt et O. D. Dubon, "Compensation dependent in plane magnetization reversal processes in GaMn-P-S", *Phys. Rev.* B78, 214421 (2008).
- [13] M. A. Mayer, P. R. Stone, N. Miller, H. M. Smith, O. D. Dubon, E. E. Haller, K. M. Yu, M. Walukiewicz, X. Liu and J. K. Furdyna. "Electronic structure of GaMnAs analysed according to hole concentration dependent measurements." *Phys. Rev.* B81, 045205 (2010).
- [14] S. Q. Zhou et autre "Precise tuning of the Curie temperature of (Ga,Mn)As-based magnetic semiconductors by hole compensation support for valence band ferromagnetism." *Phys. Rev.* B94, 075205 (2016).

- [15] I. Dirba, P. Komissinskiy et O. Gutfleisch. *J. Appl. Phys.* 117, 173911 (2015).
- [16] N. Ji, M. S. Osofsky, V. Lauter, L. F. Allard, X. Li, K. L. Jensen, H. Ambaye, E. Lara-Curzio, et J.-P. Wang. *Phys. Rev. B* 84, 245310 (2011).
- [17] L.-C. Garnier, M. Eddrief, S. Fin, D. Bisero, F. Fortuna, V. H. Etgens, et M. Marangolo. *Spin* 6, 1640014 (2016).
- [18] M. Barturen, B. Rache Salles, P. Schio, J. Milano, A. Butera, S. Bustingorry, C. Ramos, A. J. A. de Oliveira, M. Eddrief, E. Lacaze, F. Gendron, V. H. Etgens, and M. Marangolo. *Appl. Phys. Lett.* 101, 09204 (2012).
- [19] K. Okamoto, S. Nakajima, *Appl. Phys. Lett.* 56, 92 (1990).
- [20] K.H. Jack, *Proc. R. Soc. A* 208, 200 (1951).
- [21] H. Takahashi, M. Igarashi, A. Kaneko, H. Miyajima, et Y. Sugita. *IEEE Trans. Magn.* 35, 2982 (1999).
- [22] A. Scheafer et R. Hubert *Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures* . Berlin: Springer, (1998).
- [23] U. Ebels, L. D. Buda, K. Ounadjela and P.E. Wigen. "Small amplitude dynamics of nonhomogeneous magnetization distributions: the excitation spectrum of stripe domains," in *Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures I*, edited by B. Hillebrands and K. Ounadjela. Berlin: Springer-Verlag (2002).
- [24] M. Eddrief, Y. Zheng, S. Hidki, B. Rache Salles, J. Milano, V. H. Etgens, et M. Marangolo. *Phys. Rev. B* 84, 161410 (2011).
- [25] H J. von Bardeleben , K Cubukcu, J. L. Cantin, O. Mauguin , L. Largeau and A Lemaitre K. Khazen. *Phys. Rev. B* 81, 041202 (2010).
- [26] M. Yahyaoui, K. Boujdaria, M. Cubukcu, C. Testelin ET C. Gourdon. *J. Phys. Condens. Matter.* 25, 346001 (2013).
- [27] A. Casiraghi et al. "Tunning perpendicular agnetic anisotropy in (Ga,Mn)(As,P) by thermal annealing" *Appl. Phys. Lett.* 97, 122504 (2010).
- [28] B. Rauschenbach et A. Kolitsch, *Phys. Stat. Sol. (a)* 80, 211 (1983).
- [29] K. Nakajima and S. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* 54, 2536 (1989).

- [30] X. XIONG, « Elaboration et genèse des microstructures dans les "aciers" fer-azote », thèse de doctorat, université de Lorraine, 24 (2008).
- [31] T. Bell et W. S. Owen, Martensite in iron-nitrogen alloys, *Journal of The Iron and Steel Institute*, 428-434, (1967).
- [32] T. Bell, Martensite transformation start temperature in iron-nitrogen alloys, *Journal of The Iron and Steel Institute*, 1017-1021 (1968).
- [33] H. Chatbi, « Caractérisation structurale des nitrures de fer préparés par évaporation et pulvérisation réactives et étude de la stabilité thermique des systèmes: TiH<sub>2</sub>, Gdl-xFex:H et Fe-N », thèse de doctorat, 5-15 (1996).
- [34] M. Cavellier, «Etude des effets de l'implantation ionique d'azote sur des propriétés du magnésium pur, du cuivre pur et des alliages cuivreux.», thèse de doctorat, 16-20 (2012).
- [35] C. A. Volkert et A. M. Minor, *MRS Bulletin* 32, 389–399 (2007).
- [36] A. Moustaghfir «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate.», thèse de Doctorat, 57 (2004).
- [37] M. Simon, "Analyse par microfaisceau d'ions." Doctorat en biologie cellulaire et physiologie, université bordeaux 1, Bordeaux (2009).
- [38] W. K. Chu, Backscattering spectroscopy. Academic Press (1979).
- [39] S. Lapuerta, «Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons», Thèse de doctorat, 135-137 (2005).
- [40] J. F., Ziegler, J. P., Biersack, M. D., Ziegler Stopping and Range of Ions in Matter (2008)
- [41] N. P. Barradas, C. Jeynes, ET R. P. Webb. *Appl. Phys. Lett.* 71, 291 (1997).
- [42] H. Ohno et T. Dietl "Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. *Rev. Mod. Phys.* 86, 187 (2014).
- [43] T. Dietl et al, *Nat. Mater.* 9 965674 (2010).
- [44] H. Munekata, H. Ohno, Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang et L. Esaki. *Phys. Rev. Lett.* 63, 1849 (1989).
- [45] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar et L.L Chang. *Phys. Rev. Lett.* 68, 2664 (1992).
- [46] J. Dobrowolsky et W Kossut. "Handkbook of Magnetic Materials, *SCIENCE*, 7, 231 (1993).
- [47] B. T. Jonker "Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials" (2002).

- [48] A. Shen, F. Matsukura, Y. Sugawara, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, et Y. Lye. *Phys. Rev. Lett.* 175-176, 1069 (1997).
- [49] A. Glunk et al. *Phys. Rev. B* 79, 195206 (2009).
- [50] J. Kacman et P. Blinowski . *Phys. Rev. Lett.* 67, 121204 (2003).
- [51] R. Shioda, K. Ando, T. Hayashi et M. Tanaka. *Phys. Rev. Lett.* 58, 1100 (1998).
- [52] P. Balestrière «Dynamique de l'aimantation assistée par un champ électrique dans des dispositifs à base de (Ga,Mn)As.» Thèse de doctorat, 7-9 (2011),
- [53] J. Schneider, U. Kaufmann, W.W.M. Baeumler et F. Kohl. *Phys. Rev. Lett.* 59, 240 (1987).
- [54] M. Linnarsson, E. Janzén, B. Monemar, M. Kleverman et A. Thilderkvist. *Phys. Rev. Lett.* 55, 6938 (1997).
- [55] S. J. Potashnik, K.C. Ku, R. Mahendiran, S.H. Chun, R.F. Wang, N. Samarth, et P. Schier. *Phys. Rev.* 66, 012408 (2002).
- [56] Kh. Khazen, J. Von Bardeleben, M. Cubukcu et J. L. Cantin. *Phys. Rev. Lett.* B78, 195210 (2008).
- [57] C. Zener, *Phys. Rev. Lett.* 81, 440 (1951).
- [58] T. Dietl, H. Ohno et F. Matsukura, *Phys. Rev. Lett.* 63, 195205 (2001).
- [59] M. Abolfath, T. Jungwirth, J. Brum et A. H. Macdonald, *Phys. Rev. Lett.* 63, 054418 (2001).
- [60] J. F. Ziegler, *Srim-2003 Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 219, 1027 – 36 (2004).
- [61] N. F. Mott. *Proc. Roy. Soc. A* 153, 699 (1936).
- [62] I. Campbell et A. Fert. *Phys. Rev. Lett.* 21, 1190 (1968).
- [63] B. Gautier et F. Loegel, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 2723 (1971).
- [64] A. FERT, *Image de la Physique*, 74 (2000).
- [65] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, et H. Sowers. *Phys. Rev. Lett.* 57, 2442 (1986).
- [66] C. Hamelin, « Couples de spin-orbite en vue d'applications aux mémoires cache », thèse de doctorat, Grenoble, 42 (2016).

- [67] A. BOUREZG, « Propriétés physiques de couches minces de Co<sub>100-x</sub> Pdx élaborées sous vide par évaporation thermique », thèse de doctorat, Sétif (2018).
- [68] H. M. Garad, "L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique: De la structure au magnétisme." thèse de doctorat, Grenoble, 18 (2012).
- [69] S. Foner, *Review of Scientific Instruments*, 30, 548-557 (1959).
- [70] M. Sawicki, F. Matsukura, A. Idziaszek, T. Dietl, G. M. Schott, C. Ruester, C. Gould, G. Karczewski, G. Schmidt et L. W. Molenkamp, "Temperature dependent magnetic anisotropy in (Ga,Mn)As layers", *Phys. Rev.*, B **70** 245325, (2004).
- [71] H. X. Tang, R. K. Kawakami, D. D. Awschalom, et M. L. Roukes. *Phys. Rev. Lett.* 90, 107201 (2003).
- [72] M. Cubukcu, «manipulation of magnetic anisotropy in ferromagnetic semiconductors.» 29, 30 (2010).
- [73] M. Farle, *Report on Progress in Physics* 61, 755 (1998).
- [74] M. J. Wilson, M. Zhu, R. C. Myers, D. D. Awschalom et N. Samarth. *Phys. Rev. Lett.* B81, 045319 (2010).
- [75] M. Marangolo, F. Gustavsson, G. M. Guichar et autre. *Phys. Rev.* B70, 134404 (2004).
- [76] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, F. Gustavsson, et O. Eriksson. *Phys. Rev. Lett.* 89, 267203 (2002).
- [77] Y. Yuan et autre. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48, 235002 (2015).
- [78] A. Dourlat , V. Jeudy, K Khazen, H. J. von Bardeleben, L. Thevenard et A. Lemaitre, C Gourdon. "Determination of the micromagnetic parameters in (Ga,Mn)As using domain theory." *Phys. Rev.* 76, 241301 (2007).

## **Sujet : Contrôle et manipulation du magnétisme de nano-systèmes ferromagnétiques**

### **Résumé**

Afin d'illustrer la forte influence des paramètres contrôlant l'anisotropie magnétique induite par le couplage spin-orbite et des contraintes épitaxiales, nous avons étudié par Spectroscopie de Résonance Ferromagnétique (RFM) les propriétés magnétiques de nano-systèmes, dont l'anisotropie magnétique peut être contrôlée et abaissée de façon à être sensible à des sollicitations magnétiques. Notre travail de thèse a été consacré à l'étude de deux systèmes ferromagnétiques à savoir :

- Les couches minces martensites azotés (Fe-N).
- les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS) le (GaAsMnP) irradié à hélium.

Cette thèse a été réalisée en collaboration avec l'Institut des Nano-Sciences de Paris (INSP).

La première partie de notre travail de thèse est consacrée à l'étude des couches minces martensites azotés (Fe-N) Pour une implantation de  $N_2^+$  à 26 keV pour des fluences allant de  $(1.8 \times 10^{16} \text{ à } 3.5 \times 10^{16}) N_2^+ / \text{cm}^2$  et à une énergie de 40 keV avec une fluence de  $5.3 \times 10^{16} N_2^+ / \text{cm}^2$ . Dans un premier temps nous avons fait une étude structurale, à l'aide de la Diffractométrie des Rayons X (DRX) pour la détermination des phases présentes dans nos échantillons et la Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ainsi que l'analyse de détection de recul élastique (ERDA) pour la détermination de la distribution en profondeur de la concentration d'azote dans Fe-N ainsi que l'épaisseur des couches. Ensuite nous avons effectué une étude des propriétés magnétiques avec le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et la Résonance FerroMagnétique (RFM) en fonction de la teneur en azote (N). Nous avons observé une augmentation monotone de l'anisotropie magnétique perpendiculaire avec une valeur maximale de  $4.9 \times 10^6 \text{ erg} / \text{cm}^3$  qui peut provenir de l'anisotropie magnétocristalline des phases  $\alpha'$  Fe-N.

La seconde partie de notre travail a porté sur l'étude des propriétés magnétiques du GaMnAsP\_He, en utilisant le VSM et la RFM. L'anisotropie magnétique uni-axiale de GaMnAsP est modifiée par irradiation aux ions hélium. Selon les paramètres micromagnétiques, tels que les champs de résonance et les constantes d'anisotropie déduits des mesures de RFM permettent d'obtenir une rotation de l'axe de facile aimantation de la direction hors du plan [0 0 1] à la direction dans le plan [1 0 0]. En accord avec le modèle p-d Zener, la commutation d'anisotropie magnétique est attribuée à la compensation de trous induite par l'irradiation. Les résultats présentés montrent que l'irradiation aux ions est un moyen efficace d'ajuster l'anisotropie magnétique dans les semi-conducteurs magnétiques dilués.

**Mots clés:** Anisotropie magnétique perpendiculaire, fer, implantation d'azote, ferromagnétique résonance.

## **Subject: Control and manipulation of magnetism of ferromagnetic nano-systems**

### **Abstract**

To illustrate the strong influence of the parameters controlling the induced magnetic anisotropy by spin-orbit coupling, we studied by Ferromagnetic resonance spectroscopy (FMR), magnetic properties of nano-systems, including magnetic anisotropy can be controlled and lowered so as to be sensitive to stresses magnetic. Our thesis work was devoted to the study of two systems ferromagnetics:

- Nitrogen-martensite thin films (Fe-N).
- Dilute Magnetic Semiconductors (DMS) (GaAsMnP) irradiated with helium.

This thesis was realized in collaboration with the Institute of Nano-Sciences of Paris (INSP).

In the first part of our thesis, we have investigated the properties of nitrogen implanted epitaxial Fe films. For an implantation of  $N_2^+$  at 26 keV for fluences  $1.8 \times 10^{16} N_2^+ / cm^2$  to  $3.5 \times 10^{16} N_2^+ / cm^2$  and at an energy of 40 keV with a fluence of  $5.3 \times 10^{16} N_2^+ / cm^2$ . At first we made a structural study, using the X-ray diffraction (XRD) to determine the phases present in our samples and by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) as well as Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) for determining the depth distribution of the concentration of nitrogen in Fe-N as well as the thickness of the layers. Then we carried out a study of the magnetic properties with the vibrating sample magnetometer (VSM) and the FerroMagnetic Resonance (RFM) as a function of the nitrogen (N) content. We have observed a monotonic increase of the perpendicular magnetic anisotropy with a maximum value of  $4.9 \times 10^{-6} \text{ erg} / \text{cm}^3$  which can come from the magneto crystalline anisotropy  $\alpha$  Fe-N phases.

The second part of our work focused on the study of the magnetic properties of GaMnAsP-He, using FMR. The uniaxial magnetic anisotropy of GaMnAsP is modified by helium ion irradiation. According to the micro-magnetic parameters, e.g. resonance fields and anisotropy constants deduced from FRM measurements, a rotation of the magnetic easy axis from out-of-plane [0 0 1] to in-plane [1 0 0] direction is achieved. In agreement with the p-d Zener model, the magnetic anisotropy switching is ascribed to the irradiation induced hole compensation. The presenting results show that ion irradiation is an effective way to tune the magnetic anisotropy in dilute magnetic semiconductors.

**Keywords:** Perpendicular magnetic anisotropy, iron, nitrogen implantation, ferromagnetic resonance.