



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département: Sciences de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Préparé par:

DJOUMMIKH Aboubakeur

THEME

**Elaboration et caractérisation de nanostructure multicouches
Cu/Co : corrélation avec les propriétés magnéto-résistives**

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. Ibn khaldoun LEFKAIER	Professeur	Président
Mr. Mahmoud FERHAT	Maître de Conférences	Examineur
Mr. Ahmed HAMDI	Maître assistant	Co-encadreur
Mr. Bachir HELIFA	Maître de Conférences	Encadreur

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Physique des matériaux ainsi qu'au laboratoire de Physico-Chimie des matériaux de l'Université Amar TELIDJI - Laghouat.

A travers ce modeste travail, Je tiens à adresser de profonds remerciements à deux personnes en particulier,

*Mon encadreur Monsieur **Helifa Bachir** pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et aisances qu'il a apportée durant l'étude et la réalisation de ce projet ainsi que pour l'intéressante documentation qu'il a mis à ma disposition.*

*Mon Co-encadreur Monsieur **Hamdi Ahmed** qui par ses qualités humaines et ses compétences scientifiques a su rendre chaque journée au labo aussi agréable qu'instructive.*

*Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi à messieurs, **le président du jury Ibn khaldoun LEFKAIER, Mahmoud FARHAT « Examineur »** pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail.*

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous les enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis mon premier cycle d'étude jusqu'à la fin de du cycle universitaire, sans omettre bien sûr de remercier profondément tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation du présent travail.

Et enfin que mes chers parents et familles trouvent ici l'expression de nos remerciements les plus sincères et les plus profonds en reconnaissance de leurs sacrifices, aide, soutien et encouragement afin de nous assurer cette formation de master. Merci à vous.

Dédicaces

Je rends grâce à dieu de m'avoir donné le courage, la volonté ainsi que la conscience d'avoir pu terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers mère et père pour toute leur tendresse et pour nombreux sacrifices. Que dieu me les garde.

A tous ceux que m'ont aidé de loin ou de près durant mes études.

A tout la famille spécialement mon frère, mes sœurs.

A tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis mon premier cycle d'étude.

A toutes mes amies, et tous mes amis de master physique des matériaux.

Tables des matières

Liste des tableaux	3
Liste des figures	4
Abbréviation	6
Introduction	7
Chapitre I : La magnétorésistance géante MRG	9
I. La magnétorésistance géante	10
I.1. Définition.....	10
I.2. Principes de la magnétorésistance géante.....	10
II. Le système Cu/Co	14
II.1. Les éléments purs.....	14
II.2. Diagramme de phase et propriétés structurales.....	16
III. Multicouches magnéto résistives	17
III.1. Configurations CIP et CPP.....	17
III.1.a. Bref Historique.....	17
IV. Conclusion du chapitre I.....	20
Bibliographie du chapitre I	21
Chapitre II : Techniques de caractérisation	24
I. Caractérisation micro et nano-structurale	25
I.1. Diffraction des rayons X.....	25
I.1.a. Principe.....	25
I.1.b. Dispositif expérimental.....	27
I.1.c. Traitement des diffractogrammes.....	28
I.1.c.1. Identification des phases.....	28
I.1.c.2. Ajustement des pics de diffraction.....	29
I.1.c.3. Détermination des paramètres de maille.....	30
I.2. Microscopie électronique à balayage.....	30
I.2.a. Principe.....	30
I.2.b. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).....	32
II. Mesures de magnétorésistance	33
III. Conclusion du chapitre II.....	34
Bibliographie du chapitre II	35

Chapitre III : Synthèse et étude de couches minces Cu/Co	37
I. Elaboration des couches minces par électrodéposition	38
I.1. Principe de l'électrodéposition.....	38
I.1.a. Avantages de la technique d'électrodéposition.....	39
I.1.b. Inconvénients et limites de la technique d'électrodéposition.....	40
I.2. La cellule électrochimique.....	41
I.2.a. L'électrolyte.....	42
I.2.b. Les réactions aux électrodes.....	42
I.2.c. L'électrode de référence.....	42
I.3. Le potentiostat.....	43
I.4. Réalisation d'un Dépôt de couches minces Cu/Co.....	44
I.4.a. Le Substrat utilisé.....	44
I.4.b. Bain électrolytique.....	45
I.4.c. Le montage.....	46
I.4.d. Electrodeposition par méthode Potential Cyclic voltammetry.....	49
I.4.d.1. Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale et paramètres de dépôt.	49
I.4.d.2. Résultats et analyses.....	49
I.4.e. Electrodeposition par méthode chrono amperemetry (Potentiel Pulsé).....	50
I.4.e.1. Courbes chrono amperemetry expérimentale.....	50
I.4.e.2. Résultats et analyses.....	51
I.5. Description des résultats de caractérisation visuelle	51
I.5.1. Elaboration d'une couche de cobalt sur une couche de cuivre (Co/Cu).....	51
I.5.2. Elaboration d'une couche de cuivre sur une couche de cobalt (Cu/Co).....	53
I.6. Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée.....	54
II. Propriétés structurales des couches minces	55
II.1. Diffraction des Rayons X.....	55
II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	56
III. Magnétisme et magnéto-résistance	58
IV. Conclusion du chapitre III.....	58
Bibliographie du chapitre III	59
Conclusion générale & perspectives	61
Annexe : Exploitation du logiciel volta master 4 version 7.09	63
Résumé	70

Liste des Tableaux

Tableau I-1. Données numériques du cuivre et du cobalt. Sources bibliographique [Wohlfarth 80, Chen 95, Feng 95].....	15
Tableau III-1. Potentiel standard d'électrodes de référence couramment utilisées dans des solutions aqueuses.....	43
Tableau III-2. Caractéristiques du bain électrochimique utilisé lors du dépôt des couches minces Cu/Co.....	46
Tableau III-3. valeurs mesurées pour réaliser un dépôt des couches minces Cu/Co.....	46
Tableau III.4. Paramètres expérimental utilisé.....	51
Tableau III.5. Paramètres expérimental utilisé.....	53

Liste des figures

Figure I-1: Mécanisme de diffusion des électrons de conduction dans une bicouche composée d'une couche métallique non magnétique et d'une couche magnétique.....	11
Figure I-2 : Mécanisme de conduction dans une structure multicouche périodique, et circuit équivalent en configurations magnétiques parallèle et anti - Parallèle [Lardé 05].....	12
Figure I-3 : Représentation schématique de la Magnétorésistance Géante.....	13
Figure I-4 : Diagramme de phase binaire Co/Cu à l'équilibre thermodynamique [Nishizawa84].....	16
Figure I-5: Disposition des électrodes pour une mesure de résistance de films minces en courant dans le plan des couches (CIP) [Blondel 97].....	18
Figure I-6: Géométrie idéale pour une mesure de résistance en courant perpendiculaire au plan des couches (CPP) [Blondel 97].....	18
Figure I-7: Schéma de montage d'un échantillon pour la mesure de magnétorésistance.....	19
Figure I-8 : (a), (b), (c) Données en fonction du champ appliqué de multicouches Ag (6nm)/Co (6 nm) avec les bandes de Nb. (d) Données pour les multicouches Nb/Co (9 nm)/N, et MR(H) pour la configuration CPP [Pratt 91].....	20
Figure II-1: Faisceau de rayons X diffracté sur une famille de plans atomiques caractérisés par la distance réticulaire d	25
Figure II-2: (a) Cliché de Debye - Scherrer, (b) rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$ et (c) exemple de diffractogramme obtenu sur un substrat de cuivre pur.....	26
Figure II-3 : Diffractomètre utilisé.....	27
Figure II-4 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	28
Figure II-5 : Exemple d'ajustement d'un pic de diffraction X.....	29
Figure II-6 : Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un échantillon.....	30
Figure II-7 : Schéma de principe d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	31
Figure II-8 : Exemple de spectre d'énergie obtenu sur des nano fils $Ni_{80}Fe_{20}$	33
Figure II.9 : Schéma de montage pour les mesures de magnétorésistance sur de multicouches Cu/Co.....	33
Figure II.10 : matériel utilisé pour les mesures de magnétorésistance sur de multicouches Cu/Co.....	34

Figure III-1: Schéma de principe du dépôt électrochimique.....	38
Figure III-2: la cellule électrolytique utilisée.....	41
Figure III-3: Potentiostat utilisée.....	43
Figure III-4: Substrat utilisé.....	44
Figure III-5: Polisseuse utilisé.....	45
Figure III-6: Microbalance et les espèces utilisées.....	46
Figure III-7: Image de Synthèse électrochimique : montage à trois électrodes.....	47
Figure III-8: Branchement des électrodes.....	47
Figure III-9: Schéma du montage électrochimique.....	48
Figure III-10: Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale $I = f(E)$	49
Figure III-11.a : Courbe chrono amperometry expérimentale $I = f(t)$	50
Figure III-11.b : Courbe chrono amperometry expérimentale $E = f(t)$	51
Figure III-12 : Courbe voltampérométrique Cyclique expérimentale $I = f(E)$	52
Figure III-13 : Dépôts obtenus (cobalt / cuivre).....	52
Figure III-14 : Evolution de la densité de courant en fonction le temps $I = f(t)$	53
Figure III-15 : Dépôts obtenus (cuivre / cobalt).....	53
Figure III-16 : microscope optique utilisé.....	54
Figure III-17 : Diffractogramme des multicouches Cu/Co.....	56
Figure III-18 : Image MEB en électrons rétrodiffusés à pression partielle.....	57
Figure III-19 : Microanalyse EDS.....	57
Figure Annexe - 1: Différentes méthodes de déposition.....	63
Figure Annexe - 2: Ouverture de volta master 4 version 7.09.....	64
Figure Annexe - 3: Etape « b ».....	64
Figure Annexe - 4: Etape « C ».....	65
Figure Annexe - 5: Etape « d ».....	65
Figure Annexe - 6. A : Etape « e ».....	66
Figure Annexe - 6. B : Etape « e ».....	66
Figure Annexe - 7 : Etape « f ».....	67
Figure Annexe - 8 : Etapes de l'ouverture la courbe.....	67
Figure Annexe - 9 : Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale $I = f(E)$	67
Figure Annexe - 10 : Premier pic observé.....	67
Figure Annexe - 11 : Deuxième pic observé.....	68

Abbreviation

A M R :	Anisotropic Magnétorésistance
c f c :	Cubique à faces centrées
C I P :	Current In Plane
C P P :	Current Perpendicular to Plane
CIP-MR :	Magnétorésistance - Current In Plane
CPP-MR :	Magnétorésistance - Current Perpendicular to Plane
E C S :	Electrode au calomel saturé
E D S :	Energy dispersive Spectroscopy
G M R :	Giant Magnétorésistance
h c p :	Hexagonal compact
h k l :	Indices de Miller
JCPDS :	Joint Comity on Powder Diffraction Standards
M E B :	Microscopie électronique à balayage
M R G :	Magnétorésistance Géante

Introduction

La magnétorésistance géante (GMR) se manifeste sous la forme d'une chute de la résistivité d'un matériau lorsque celui-ci est en présence d'un champ magnétique. Celle-ci a été découverte dans des multicouches Fe/Cr en 1988 simultanément par l'équipe du Pr Albert Fert de l'Université de Paris Sud Orsay, et par celle du Pr Peter Grunberg du centre de recherche de Jülich en Allemagne. L'origine de cette réduction de la résistivité est la diffusion dépendante du spin des électrons aux interfaces entre un milieu magnétique et un milieu non magnétique. Ce phénomène est donc présent dans des empilements multicouches constitués de couches magnétiques séparées par des couches conductrices et non magnétiques.

Les propriétés magnétiques et magnétorésistives que présentent ces multicouches sont intimement corrélés avec les propriétés structurales des matériaux (densité, taille et composition des précipités...). La magnétorésistance géante présente dans ces systèmes multicouches a permis, depuis sa découverte, la réalisation de capteurs de champ magnétique très sensibles.

Les techniques d'élaboration généralement utilisées (dépôt sous ultravide) pour la réalisation de telles structures sont souvent très onéreuses. C'est pourquoi, nous utiliserons dans cette étude, la technique d'électrodéposition, qui si elle ne permet pas d'atteindre des propriétés aussi élevées que celles des matériaux élaborés par dépôt sous vide, présente l'avantage d'être peu coûteuse et facilement utilisable à une échelle industrielle.

Nous nous proposons dans ce travail à l'élaboration de systèmes multicouches Cu/Co par électrodéposition. Les dépôts obtenus seront analysés par différentes méthodes de caractérisation.

Ce manuscrit s'articulera donc autour de trois chapitres, le premier chapitre rappelle les généralités sur l'effet de magnétorésistance géante et présente un bref état de l'art dans ce domaine. Dans le second chapitre, nous présentons les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Le dernier chapitre aborde la synthèse et l'étude des couches minces Cu/Co ainsi que les protocoles de préparation d'échantillons mis en place durant la thèse sont expliqués.

Chapitre I

Magnétoresistance géante MRG

Chapitre I

Magnétorésistance géante MRG

Ce chapitre est consacré à la description des effets magnéto résistifs et en particulier à l'effet de magnétorésistance géante découverte en 1988 conjointement par l'équipe d'Albert Fert [Baibich 88] et par celle de Peter Grunberg en Allemagne. Ce chapitre est autour de trois parties :

- La première partie est consacrée à l'explication de l'effet de magnétorésistance géante.
- La seconde a permis d'introduire les caractéristiques des éléments cuivre et cobalt utilisés durant notre étude.
- Dans la dernière partie, la magnétorésistance présente dans les structures multicouches est introduite ainsi que l'importance de l'étude pour la caractérisation de la magnétorésistance géante lorsque le courant est appliqué perpendiculairement au plan des couches.

I. La magnétorésistance géante

I.1. Définition

La magnétorésistance est la variation de la résistance électrique d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique. Celui-ci peut agir directement sur les électrons de conduction ou indirectement en affectant l'aimantation, la résistance dépendant alors de l'état magnétique du système. Dans les métaux ferromagnétiques massifs, on distingue la magnétorésistance normale des métaux qui est la conséquence directe de l'effet du champ magnétique sur la résistivité, et l'AMR (Anisotropic Magnétorésistance) qui résulte de la variation de la résistance avec l'angle entre le courant et l'aimantation du matériau. Une nouvelle forme de magnétorésistance, la Magnétorésistance Géante (MRG en français et GMR en anglais pour Giant Magnétorésistance) a été découverte en 1988 par l'équipe du Pr. Fert au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay sur des multicouches Fe/Cr [Baibich 88]. Cette magnétorésistance a été qualifiée de géante car la réduction de la résistivité est importante, à hauteur de 45% pour un système multicouches (Fe 30 Å/Cr 9 Å).

I.2. Principe de la magnétorésistance géante

L'origine de la MRG provient d'une diffusion des électrons différente suivant l'orientation des spins de ceux-ci, le courant est porté par deux canaux d'électrons indépendants : le canal d'électrons de spin up () et le canal d'électrons de spin down (). Les électrons de conduction de la couche non magnétique vont diffuser vers la bande de conduction de la couche magnétique.

Dans le cas des éléments Cr, Cu et Ag, la bande 3d est pleine, alors que dans le cas des éléments magnétiques Fe, Ni et Co, la bande 3d n'est pas totalement pleine. Comme le montre le schéma de la figure I-1, lorsqu'un électron 4s provenant de la couche non magnétique rencontre une couche magnétique, il peut diffuser de l'état 4s vers l'état 3d. Les bandes 3d et 3d étant décalées dans les métaux de transition, les probabilités de diffusion vers un état 3d sont différentes selon l'orientation du spin électronique et de l'aimantation locale.

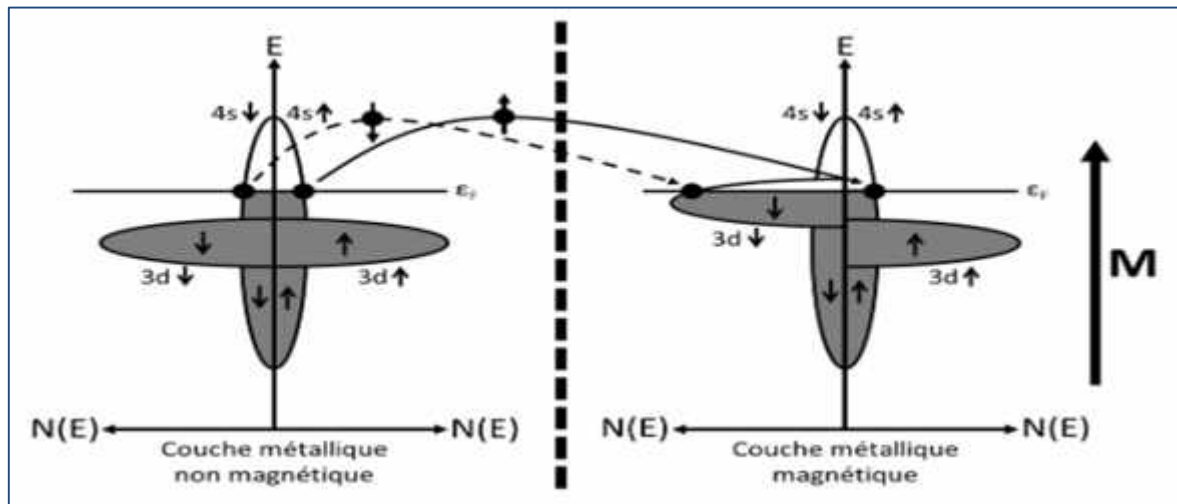


Figure I-1 : Mécanisme de diffusion des électrons de conduction dans une bicouche composée d'une couche métallique non magnétique et d'une couche magnétique

Les deux canaux d'électrons, $4s \downarrow$ et $4s \uparrow$ ne subissent pas le même nombre d'évènements de diffusion dans la couche magnétique. Les électrons $4s$ ayant leur spin parallèle à la direction d'aimantation ne pourront pas diffuser vers la couche $3d$ alors que les électrons ayant leur spin anti - parallèle à la direction d'aimantation le pourront. Or, les électrons des bandes $3d$ étant plus localisés, leur participation à la conduction électrique sera moins importante.

Si l'on choisit arbitrairement le sens de l'aimantation parallèle à l'orientation des électrons $4s \downarrow$, une diffusion des électrons $4s \downarrow$ de la couche non magnétique dans la bande de conduction $4s \downarrow$ de la couche magnétique sera observée ainsi qu'une diffusion des électrons $4s \uparrow$ vers la bande de conduction $3d \downarrow$ de la couche magnétique. Ainsi ρ_{\downarrow} sera supérieure à ρ_{\uparrow} , et ρ_{\downarrow} étant respectivement les résistivités associées aux canaux down (\downarrow) et up (\uparrow) [Bran 12].

La Figure I-2 représente plus simplement ce phénomène de transport des électrons dans des multicouches en configurations parallèle et anti - parallèle. La direction d'aimantation des couches est indiquée par des flèches blanches. Les lignes noires sont les trajectoires individuelles d'électrons aux travers des couches. Un schéma électrique est représenté à coté de chaque configuration. Le libre parcours moyen des électrons est supposé beaucoup plus grand que l'épaisseur des couches.

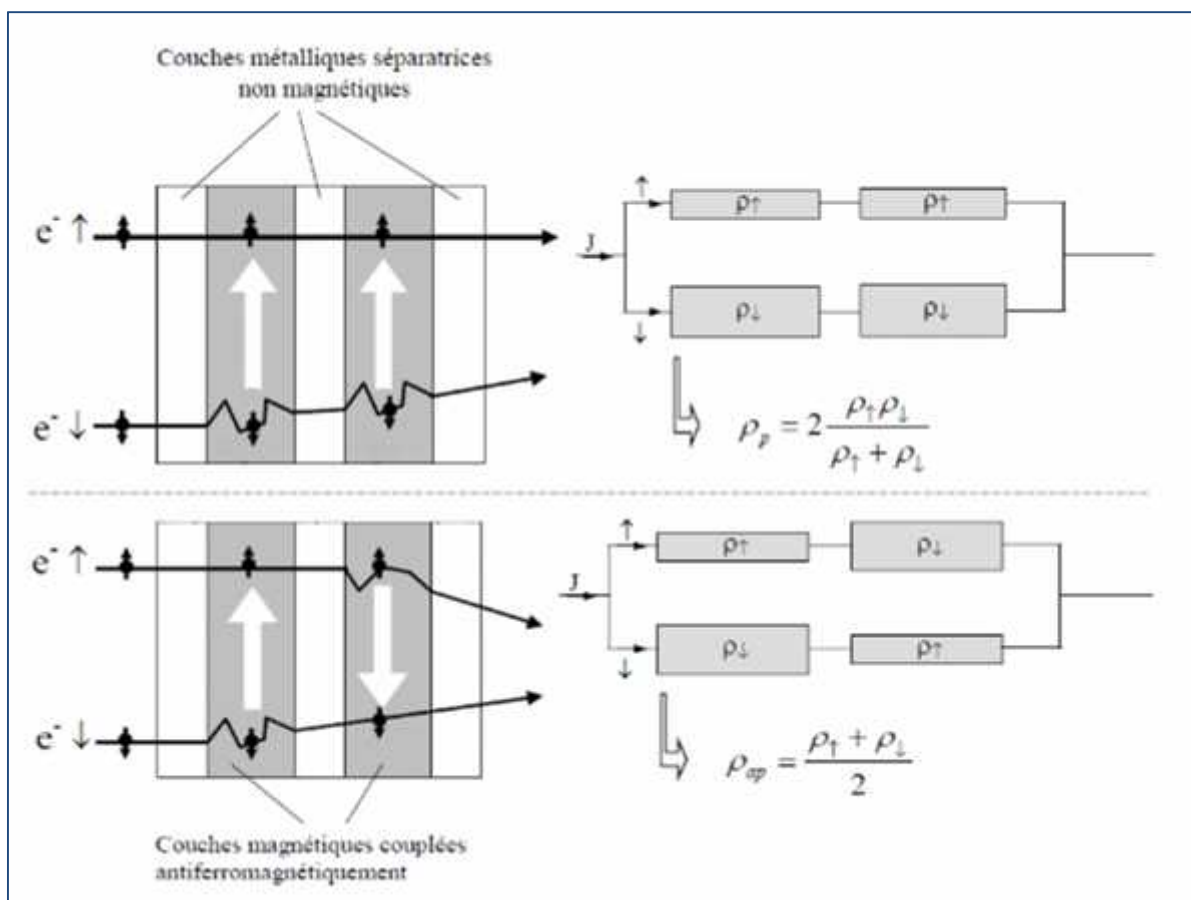


Figure I-2 : Mécanisme de conduction dans une structure multicouche périodique, et circuit équivalent en configurations magnétique parallèle et anti - Parallèle [Lardé 05]

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, les électrons dont le spin est dans le même sens que l’aimantation des couches magnétiques subissent moins de diffusion, leur résistance va donc être représentée par une résistance faible de valeur ρ_{\uparrow} , sur le schéma électrique. Tandis que la résistance des électrons dont le spin est dans le sens contraire à l’aimantation des couches magnétiques sera représentée par une résistance importante de valeur ρ_{\downarrow} .

Dans le cas où les couches magnétiques sont couplées parallèlement, les électrons de spin up sont peu diffusés. Un canal est donc favorisé par rapport à l’autre et la résistivité globale de la configuration parallèle notée ρ_p est la suivante :

$$\rho_p = 2 \frac{\rho_{\uparrow} \cdot \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$$

Dans le cas où les couches magnétiques sont couplées anti - parallèlement aucun canal n'est favorisé et la résistance globale de cette configuration, notée ρ_{ap} , est égale à :

$$\rho_{ap} = \frac{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}{2}$$

On remarque que :

$$\rho_p < \rho_{ap}$$

Les multicouches présentant des propriétés de MRG sont donc obtenues en déposant alternativement sur un substrat des couches ultraminces de métaux magnétiques (Fe, Co...) et non magnétiques (Cr, Cu...).

La figure I-3 représente schématiquement la variation de la résistance en fonction du champ magnétique appliqué suivant les différentes configurations magnétiques des couches, ainsi que le cycle d'hystérésis correspondant. On peut ainsi remarquer qu'en l'absence de champ magnétique la résistance est élevée et la configuration des couches magnétiques est anti - parallèle. En effet, pour que l'effet de magnétorésistance soit important, il est nécessaire de définir l'épaisseur des couches non - magnétiques pour que le couplage des couches magnétiques soit antiparallèle lorsque qu'aucun champ magnétique n'est appliqué.

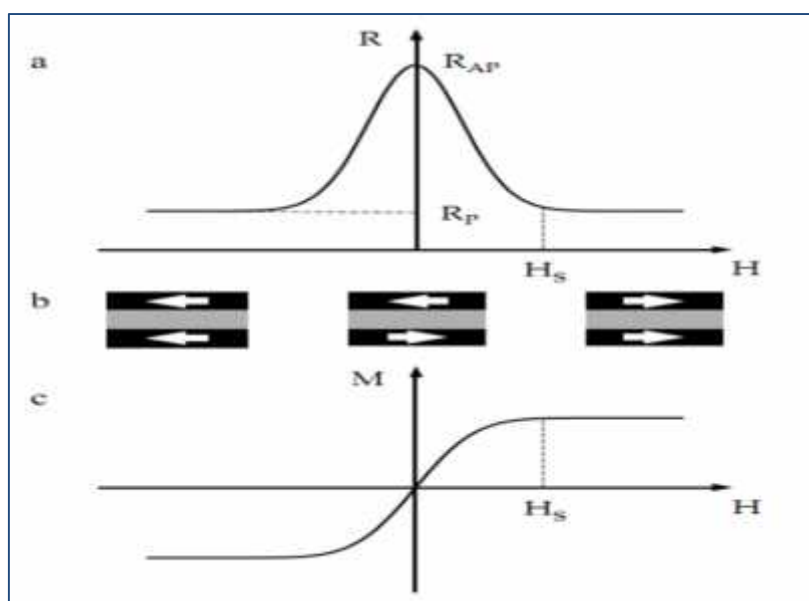


Figure I - 3: Représentation schématique de la Magnétorésistance Géante

- (a) Variation de la résistance de la multicouche magnétique en fonction du champ appliqué
- (b) Configuration des couches magnétiques en fonction du champ appliqué (indiquée par les flèches)
- (c) Courbe d'aimantation de la multicouche [Tsymbal 01]

L'étude menée durant ce mémoire a porté sur les éléments cuivre et cobalt. Dans la partie suivante, les raisons de ce choix de sont détaillées. Leurs caractéristiques individuelles (structure, masse, résistivité, comportement magnétique...) sont présentées ainsi que l'alliage qui peut être formé malgré leur forte immiscibilité présente sur le diagramme de phase.

II. Le système Cu/Co

Le système choisi tout au long de cette étude est le système cuivre/cobalt. Celui-ci est très utilisé pour les structures aux propriétés de magnétorésistance géante pour deux raisons :

- Ces éléments sont immiscibles à l'équilibre thermodynamique.
- Il existe un faible écart paramétrique entre les paramètres des deux phases cubiques faces centrées des éléments. Ce faible écart entraîne une bonne cohérence du réseau entre deux couches successives d'une structure multicouches. Ce ci limite les fautes d'empilements et les dislocations au niveau des interfaces. Ces défauts structuraux entraînent des évènements de diffusion ne conservant pas l'orientation du spin des électrons, ce qui n'est pas favorable à l'obtention d'une valeur élevée de magnétorésistance géante. Ainsi, une bonne qualité d'interface entraîne la maximisation de la probabilité d'évènements de diffusion dépendant du spin au niveau des interfaces entre les régions magnétiques et non-magnétiques.

Cette partie rappelle les propriétés physiques et structurales, tout d'abord des différents éléments purs utilisés pour élaborer les échantillons, puis du système binaire Cu/Co.

II.1. Les éléments purs

Les caractéristiques structurales du cuivre et du cobalt sont rassemblées dans le Tableau I-1. Les abréviations cfc et hcp sont utilisées respectivement pour « cubique à faces centrées » et « hexagonal compact ». T_c est la température de Curie, μ_B est le magnéton de Bohr ($9,27 \cdot 10^{-21}$ dans le système d'unités CGS ou $9,27 \cdot 10^{-24}$ dans le système MKSA). On remarque que le cobalt cfc a un moment ferromagnétique plus élevé que le cobalt (hcp) [**Berkowitz 92**].

Les valeurs des moments ferromagnétiques données dans ce tableau sont valables pour les matériaux massifs. Dans le cas de nanoparticules de cobalt, le moment ferromagnétique par atome augmente lorsque la taille des particules devient inférieure à environ 2,5 nm. En effet, le moment ferromagnétique d'un atome situé en surface d'une particule magnétique est généralement plus élevé que dans le matériau massif, du fait de la coordinence plus faible, qui force les électrons à s'attarder plus longtemps sur ces atomes avant de sauter sur un site voisin.

Lorsque les particules sont très petites, cet effet de surface n'est plus négligeable, et le moment ferromagnétique moyen augmente. Dans le cas du cobalt, pour $D = 1$ nm, le moment ferromagnétique par atome est égal à $2,2 \mu_B$ [Wang 01].

Tableau I-1. Données numériques du cuivre et du cobalt [Wohlfarth 80, Chen 95, Feng 95]

	Cuivre	Cobalt	
Structure cristalline	cfc	(cfc), $T > 410^\circ\text{C}$ (hc), $T > 410^\circ\text{C}$	
Paramètre de maille	$a = 0,36148$ nm à 25°C	: $a = 0,35446$ nm : $a = 0,25071$ nm c = $0,40695$ nm	
Masse atomique molaire à 20°C sous 1 bar	63,546 g/mol	58,9332 g/mol	
Masse volumique à 20°C sous 1 bar	$8,96$ g/cm ³	$8,90$ g/cm ³	
Température de fusion	1084°C	1495°C	
Résistivité électrique à 20°C sous 1 bar	$1,63 \mu$.cm	$6,24 \mu$.cm	
Comportement magnétique	Diamagnétique	A $T_c = 1121^\circ\text{C}$, transition Ferromagnétique / paramagnétique	
Moment magnétique	---	$\mu_{\text{ferro}} = 1,72\mu_B$ (hcp) $\mu_{\text{ferro}} = 1,85\mu_B$ (cfc)	
Coefficient d'anisotropie magnéto cristalline	---	A basse température (5K)	A température ambiante
		$K = 6,8 \cdot 10^5$ J/m ³ (hcp) $K = 2,7 \cdot 10^5$ J/m ³ (cfc)	$K = 4,12 \cdot 10^5$ J/m ³ (hcp) $K = 3 \cdot 10^4$ J/m ³ (cfc)

II.2. Diagramme de phase et propriétés structurales

La figure I-4 présente le diagramme de phase du système Cu-Co à l'équilibre thermodynamique. On constate qu'il présente une importante lacune de miscibilité. La solubilité du cobalt dans le cuivre est égale à 2,8%at à 900°C et inférieure à 0,1%at à 500°C. Celle du cuivre dans le cobalt est inférieure à 1%at à 500°C.

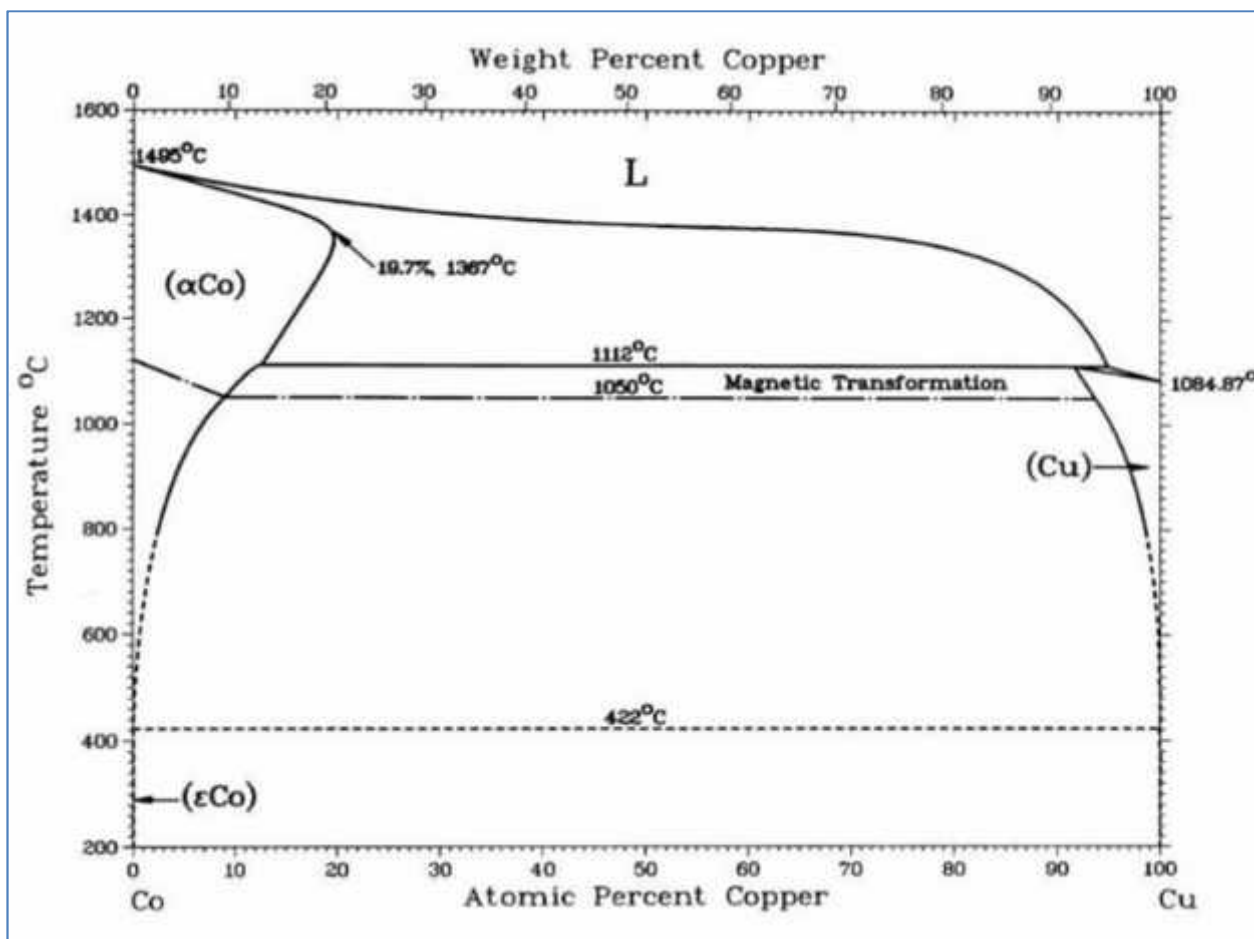


Figure I-4 : Diagramme de phase binaire Co/Cu à l'équilibre thermodynamique [Nishizawa 84]

Malgré l'existence de l'importante lacune de miscibilité, des solutions solides métastables Cu-Co ont pu être réalisées, dans de larges domaines de concentration, par pulvérisation d'après Childress et al. [Childress 91a]. Cette solution solide n'étant caractérisée qu'à partir de diffractogrammes X réalisés sur ces alliages à différentes compositions, la présence d'une telle solution solide est sujette à discussion. En effet, la présence d'amas magnétiques ne peut être exclue à partir de la diffraction des rayons X [Bran 12].

III. Multicouches magnéto résistives

Les structures multicouches ont été les premières à présenter des propriétés de magnétorésistance géante [Baibich 88]. Ces structures sont constituées alternativement d'une couche magnétique suivie d'une autre non-magnétique. Ces dernières années, de nouveaux dispositifs élaborés par des techniques de nano fabrication ont été commercialisés utilisant les deux états de spin possibles (spin-up et spin-down) des électrons. Les progrès ont été rendu possibles à l'aide du développement rapide des technologies permettant des dépôts de films minces de structures multicouches. Dans de telles structures deux configurations sont possibles pour mesurer les effets de magnétorésistance : la configuration CIP (Current In Plane) où le courant appliqué est dans le plan des couches et la configuration CPP (Current Perpendicular to Plane) où le courant est appliqué perpendiculairement au plan des couches.

III.1. Configurations CIP et CPP

III.1.a. Bref Historique

Le transport en courant perpendiculaire au plan des couches est très utilisé dans les structures de mémoires magnétiques basées sur les jonctions tunnel, Cependant elle est évitée pour les structures formées de multicouches métalliques (vannes de spin). La raison est que pour une résistivité donnée, la résistance dépend de la taille de l'échantillon comme (L/S) où (L) est la longueur de la dimension parallèle au courant et (S) est la section. Pour une structure dont la section du plan d'une couche est de 1mm^2 et l'épaisseur de $1\mu\text{m}$ dans la direction de croissance, le rapport $L/S = 10^3 \text{ mm}^{-1}$ en CIP, alors que $L/S = 10^{-3} \text{ mm}^{-1}$ en CPP.

Donc pour une raison géométrique, la résistance est un million de fois plus petite en CPP qu'en CIP. Néanmoins, il a été montré que la CPP-MR possède trois avantages majeurs sur la CIP-MR qui rendent son étude importante [Bran 12] :

- Il a été prédit par Zhang et Levy [Zhang 91] que le rapport de magnétorésistance de la CPP-MR est plus grand que celui de CIP-MR. Dans cet article, les auteurs montrent aussi que l'expression de la conductivité en CPP est plus simple qu'en CIP. Ce résultat a été confirmé expérimentalement par Pratt et al. [Pratt 91] qui a montré que le rapport de magnétorésistance est cinq fois plus élevé dans la géométrie CPP comparé à celui mesuré en géométrie CIP pour des échantillons identiques.

- La CPP-MR permet de séparer de manière beaucoup plus simple les effets de diffusion dans le volume des couches ferromagnétiques de ceux se produisant aux interfaces.

- La longueur caractéristique de l'épaisseur des couches en CIP-MR est le libre parcours moyen électronique. La CPP-MR fait apparaître une nouvelle longueur caractéristique d'un ordre de grandeur supérieur au libre parcours moyen : la longueur de diffusion de spin. Les couches en CPP peuvent être alors plus épaisses qu'en CIP ce qui les rend plus fiables du point de vue des applications.

Malgré cela, la CPP-MR pose un problème expérimental : contrairement à la géométrie CIP, où il est possible de faire une mesure de résistance à quatre points figure I-5, l'analogue en CPP, illustré par la figure I-6, est plus difficile et nécessite des soudures d'une grande précision réalisables à l'aide de techniques de pointes comme la lithographie ou encore par injection de gaz dans un microscope électronique à balayage.

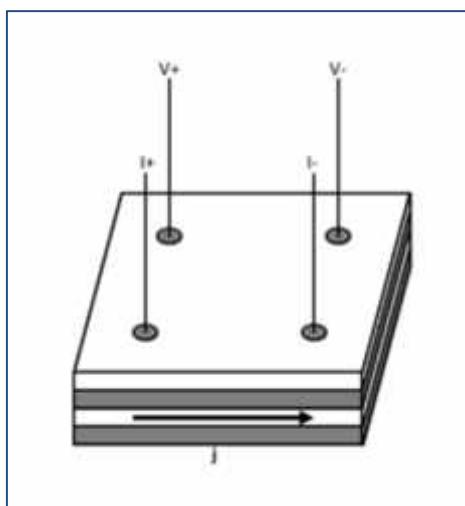


Figure I - 5: Disposition des électrodes pour une mesure de résistance de films minces en courant dans le plan des couches (CIP) [Blondel 97]

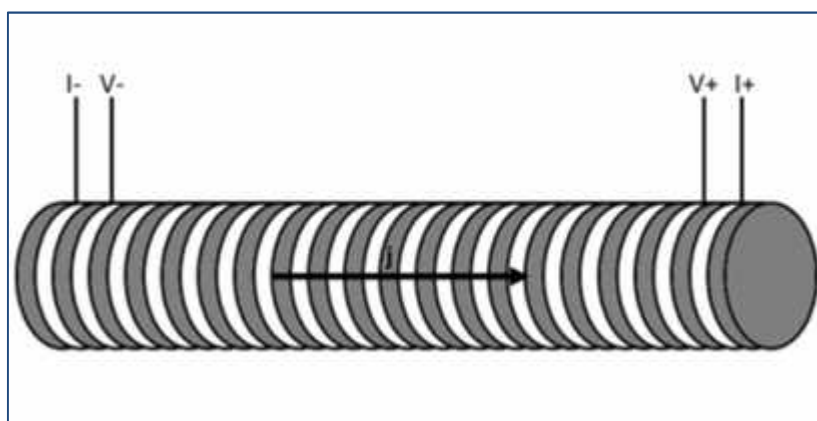


Figure I - 6: Géométrie idéale pour une mesure de résistance en courant perpendiculaire au plan des couches (CPP) [Blondel 97]

La première étude portant sur des mesures de magnétorésistance avec une configuration CPP fut celle de Pratt et al. en 1991 [Pratt 91]. Cette étude porte sur des multicouches de Co/Ag sous forme de couche mince. Leur montage spécifique représenté sur la figure I-7 permet de mesurer la magnétorésistance dans les deux configurations CIP et CPP. Ce dispositif est complexe et leur méthode de dépôt de multicouches sur des bandes de Nb est expliquée plus en détail dans la publication de Slaughter et al. [Slaughter 89]. Le principe est de déposer sur une bande de Nb d'environ 1mm d'un empilement de multicouches d'épaisseur totale d'environ $0,7\mu\text{m}$ et enfin d'ajouter une seconde bande de Nb de même dimension. Pour la mesure CIP, des fils de cuivre sont soudés entre les points A et B du schéma. Pour la mesure CPP la zone de recouvrement entre les bandes de Nb définit la zone mesurée de l'échantillon.

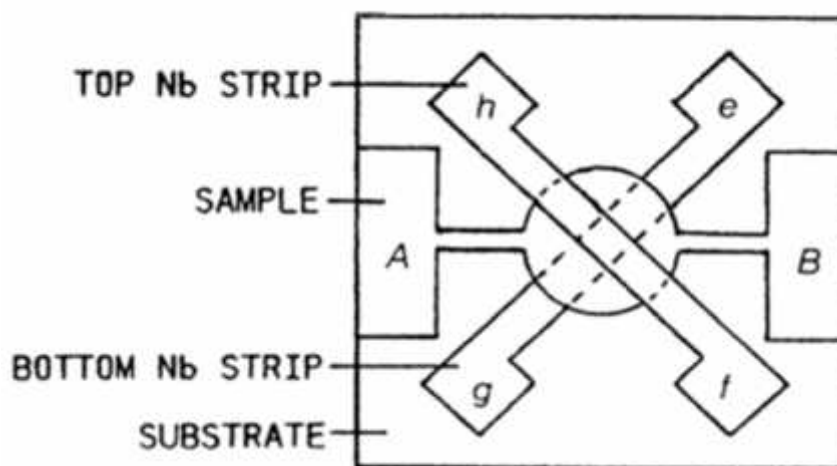


Figure I-7: Schéma de montage d'un échantillon pour la mesure de magnétorésistance

La mesure en géométrie CPP est faite en utilisant les bandes de Nb du dessus et du dessous avec un courant injecté entre $e - f$, la tension est mesurée entre $g - h$. La géométrie CIP est faite en voyant le courant entre $A - B$, la tension est mesurée entre A et B [Pratt 91].

Ce dispositif permet d'obtenir les courbes CPP-MR (a), CIP-MR (b) et l'aimantation $M(H)$ (c) représentées sur la Figure I-8. Ces courbes ont été réalisées sur des multicouches Ag (6 nm) / Co (6 nm) à 4,2 K. La dernière figure (d) représente la CPP-MR des multicouches Nb / Co (9 nm) / Nb engendrée par les contacts de Nb. La magnétorésistance en configuration CPP s'élève à 45% tandis que la configuration CIP n'est qu'à 9%. On observe également une faible influence des contacts de Nb sur la magnétorésistance. Pratt et al. ont donc montré que la configuration CPP-MR peut être 5 fois plus grande que la CIP-MR. Cette conclusion est en accord avec les prévisions du modèle de Zhang et al. [Zhang 91].

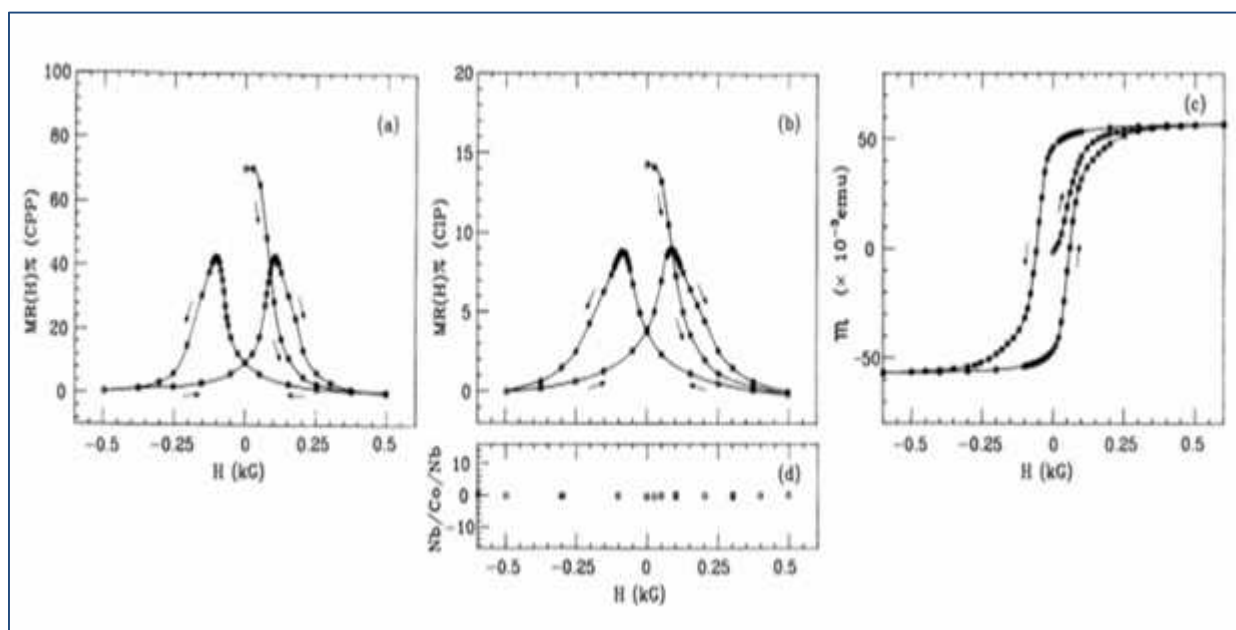


Figure I - 8 : (a), (b), (c) Données en fonction du champ appliqué de multicouches Ag (6 nm)/Co (6 nm) avec les bandes de Nb. (d) Données pour les multicouches Nb/Co (9 nm)/N, et MR(H) pour la configuration CPP [Pratt 91]

IV. Conclusion du chapitre I

A travers ce premier chapitre, nous avons présenté le concept de la magnétorésistance et ses applications. Nous avons mis l'accent sur son élaboration par électrodéposition, plus précisément en système multicouches Co/Cu. Aussi, le principe physique de la magnétorésistance, en l'occurrence la spintronique a été passé en revue et les configurations CIP (courant dans le plan des couches) et CPP (courant perpendiculaire au plan des couches) ont été présentés. L'instrumentation et les techniques utilisées pour son exploitation effective ont été exposées.

Bibliographie du chapitre I



- [Baibich 88] M.N. Baibich, J.M. Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Etienne, G.Creuzet, A.Friederich & J.Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, vol.61, no.21, pages 2472–2475, 1988.
- [Berkowitz 92] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carrey, A.P. Young & S.Shang. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu- Co alloys. *Phys. Rev. Lett.*, vol.68, pages 3745–3748, 1992.
- [Blondel 97] A.Blondel, B. Doudin & J.-Ph. Ansermet. Comparative study of the magnetoresistance of electrodeposited Co/Cu multilayered nanowires made by single and dual bath techniques. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol.165, no.1-3, pages 34–37, 1997.
- [Bran 12] J. Bran. Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : Corrélation avec les propriétés magnéto résistives. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2012.
- [Chen 95] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde & G.C. Hadjipanayis. Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles. *Phys. Rev. B*, vol.51, no.17, pages 11527–11532, 1995.
- [Childress 91a] J. R. Childress & C. L. Chien. Reentrant magnetic behavior in fcc Co-Cu alloys. *Phys. Rev. B*, vol.43, no.10, pages 8089–8093, 1991.
- [Feng 95] J. W. Feng, S. S. Kang, F. M. Pan, G. J. Jin, M. Lu, A. Hu, S. S. Jiang & D. Feng. Magnetic anisotropy and interlayer exchange coupling in the sputtered Co/Ag multilayers. *J. Appl. Phys.*, vol.78, no.9, pages 5549–5553, 1995.
- [Lardé 05] R. Lardé. Etude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : Corrélation microstructure - comportements magnétiques-propriétés magnéto résistives. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2005.
- [Nishizawa 84] T. Nishizawa & K. Ishida. The Co – Cu (Cobalt - Copper) system. *Journal of Phase Equilibria*, vol. 5, no. 2, pages 161– 165, 1984.

- [Pratt 91] W. P. Pratt, S. F. Lee, J. M. Slaughter, R. Loloee, P. A. Schroeder & J. Bass. Perpendicular giant magnetoresistances of Ag/Co multilayers. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 23, pages 3060 – 3063, 1991.
- [Slaughter 89] J. M. Slaughter, W. P. Pratt Jr. & P. A. Schroeder. Fabrication of layered metallic systems for perpendicular resistance measurements. *Rev. Sci. Instrum*, vol. 60, no.1, pages 127 – 131, 1989.
- [Tsymbal 01] E.Y. Tsymbal & D.G. Pettifor. Perspectives of giant magnetoresistance. Volume 56, pages 113–237. Academic Press, 2001.
- [Wang 01] Z. L. Wang. Characterization of Nanophase Materials. *Particle and Particle Systems Characterization*, vol. 18, no. 3, page 142, 2001.
- [Wohlfarth 80] E.P. Wohlfarth. *Ferromagnetic materials - A handbook on the properties of magnetically ordered substances*. Elsevier, vol.1, pages 1–70, 1980.
- [Zhang 91] S. Zhang & P. M. Levy. Conductivity perpendicular to the plane of multilayered structures. *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 8, pages 4786 – 4788, 1991.

Chapitre II

Techniques de caractérisation

Chapitre II

Techniques de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la présentation des diverses techniques de caractérisation utilisées durant cette étude. Les grands principes ainsi que les interprétations des analyses sont développés afin de faciliter la compréhension du chapitre expérimental suivant.

- Dans une première partie, les analyses microstructurales et nano-structurales sont détaillées. Ces analyses se composent de la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB).
- Dans une seconde partie, les techniques de mesures magnétiques et magnéto-résistives.

I. Caractérisation micro et nano-structurale

I.1. Diffraction des rayons X

I.1.a. Principe

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse permettant de déterminer la structure cristalline des matériaux aussi bien sous forme de matériaux massifs, de poudres ou de couches minces. L'intérêt de cette technique pour l'étude de l'état solide vient du fait que ces radiations électromagnétiques ont des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström, c'est-à-dire de l'ordre de grandeurs des distances interatomiques dans la matière à l'état condensé [Denarles 62].

Lorsque les rayons X éclairent un échantillon, ils sont diffusés par chacun des atomes qui le constituent. Si les atomes sont ordonnés et placés selon des plans réticulaires désignés par les indices de Miller (hkl) avec une distance d'inter plans, le matériau présente les caractéristiques de l'état cristallin (Figure II-1). La diffusion des rayons X va, dans ce cas, donner lieu à des interférences constructives ou destructives selon la direction. Ces interférences d'ondes diffusées constituent le phénomène de diffraction.

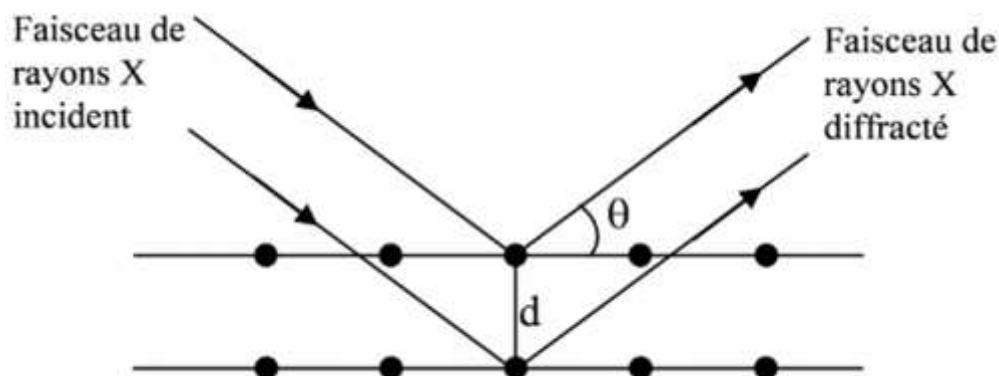


Figure II-1: Faisceau de rayons X diffracté sur une famille de plans atomiques caractérisés par la distance réticulaire d

En éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure constituée d'anneaux de diffraction appelé cliché de Debye - Scherrer (Figure II-2.a). Les appareils de diffraction actuels sont capables de donner l'intensité de ces anneaux et ainsi de former un diffractogramme constitué de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant (Figure II-2.b). Un exemple de diffractogramme est représenté sur la Figure II-2.c et a été réalisé sur un substrat de cuivre pur. Celui-ci représente donc l'intensité du signal reçu par le détecteur de rayons X en fonction de l'angle 2θ , l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

La position de chaque pic vérifie la loi de Bragg suivant la relation:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où :

d_{hkl} : est la distance réticulaire des plans d'indices (hkl) ;

n : l'ordre de diffraction ;

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés ;

θ : L'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

Ainsi, les positions des pics constituant un diffractogramme peuvent donc être indexées suivant les familles de plans diffractants d'une structure précise, comme le montre la Fig. II-2 pour le cuivre cubique à faces centrées.

Les paramètres de maille sont reliés aux indices de Miller (hkl) et à la distance réticulaire (d) par la relation qui dépend de la structure cristalline. Par exemple, pour une structure cubique de paramètre de maille (a) :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

A partir de la position de chaque pic et des indices (hkl) des plans diffractant, les paramètres de maille (a) d'une structure cristalline peuvent être calculés.

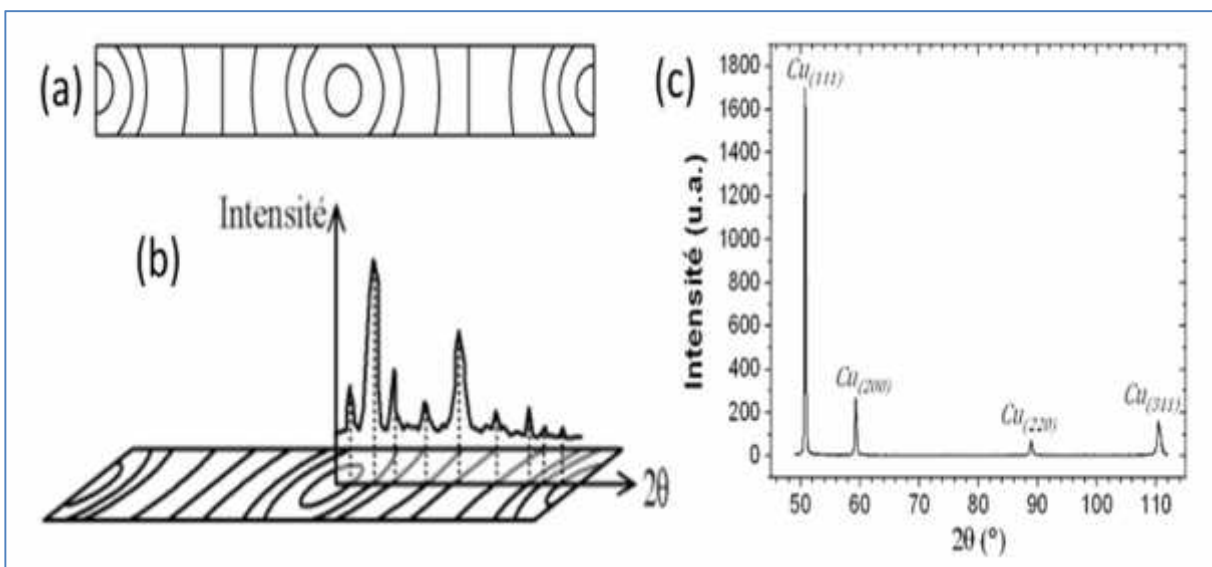


Figure II-2: (a) Cliché de Debye - Scherrer, (b) rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$ et (c) exemple de diffractogramme obtenu sur un substrat de cuivre pur.

Les analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées au laboratoire de l'université Amar TELIDJI laghouat, à l'aide d'un diffractomètre est le modèle X'Pert (Marque Philips).



Figure II-3 : Diffractomètre utilisé

I.1.b. Dispositif expérimental

Il existe plusieurs types de montage pour étudier la diffraction des rayons X, la méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée et est celle qui a été utilisée dans nos mesures. Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure II-4, c'est un dispositif à deux cercles. Il comprend :

- un tube à rayons X monochromatique, le porte-échantillon et le détecteur de rayons X.
- un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur de photons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection.

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur de photons X, ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle 2θ formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incident. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre coups) en fonction de 2θ .

La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération. Deux matériaux sont très utilisés le cobalt et le cuivre. Pour le cuivre, on utilise la raie K = 1,5406 Å, et pour le cobalt, la raie K = 1,7909 Å.

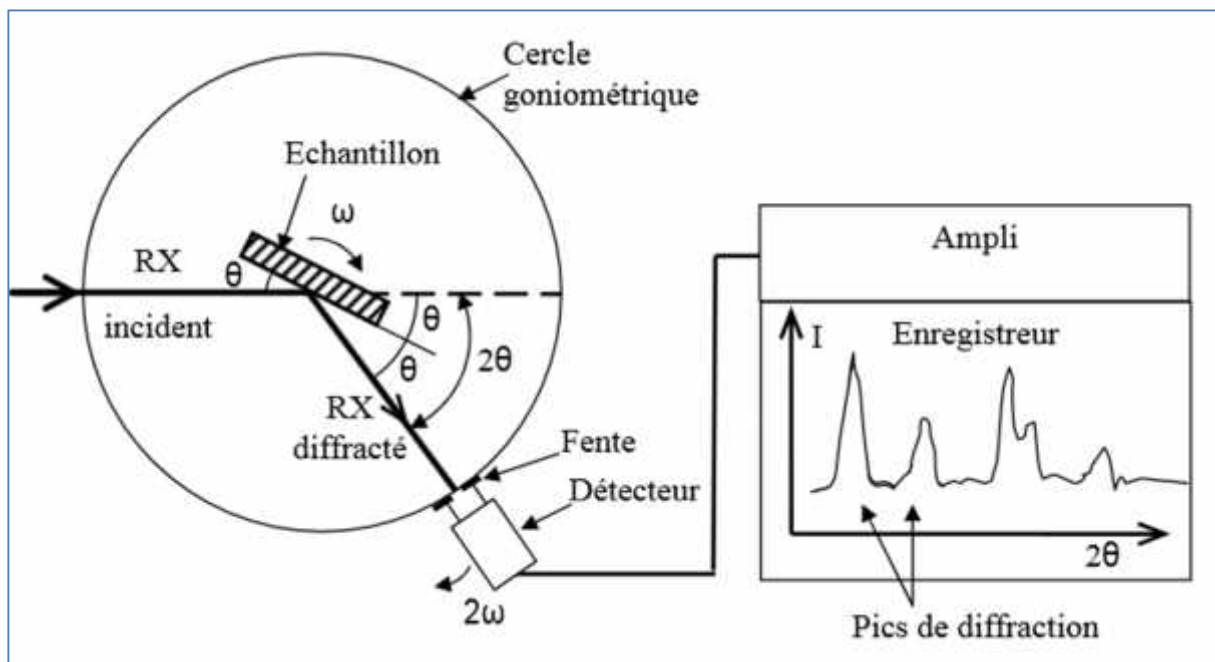


Figure II-4 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

I.1.c. Traitement des diffractogrammes

I.1.c.1. Identification des phases

L'application la plus importante en diffractométrie est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon.

Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son «empreinte» caractéristique. L'identification de phases consiste à comparer le diffractogramme de l'échantillon à ceux des matériaux de référence répertoriés dans la base de données JCPDS (*Joint Comity on Powder Diffraction Standards*). Ces fiches sont composées des positions (2θ) et des intensités relatives (I) des pics. Cette identification de phase se fait à l'aide du logiciel « X'Pert Graphics and identify ».

Qui, en fonction des éléments qui composent l'échantillon, compare automatiquement les positions et hauteurs des pics avec la base de données JCPDS et ainsi ne nous propose seulement les fiches les plus proches du diffractogramme expérimental.

I.1.c.2. Ajustement des pics de diffraction

Le traitement effectué avec le logiciel « X'Pert Graphics and identify », Ce logiciel permet de procéder à un ajustement de chaque pic par une fonction de Voigt qui est la somme d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne. Les principaux paramètres d'ajustement sont la position des différents pics, la largeur à mi-hauteur, le pourcentage de Gaussienne dans la fonction de Voigt, ainsi que le bruit de fond. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour déterminer les paramètres de maille et la taille des grains diffractant. Un exemple d'ajustement réalisé sur un mélange $\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{Fe}$ est présenté sur la Figure II-5 [Lardé 05]. Le résultat de cet ajustement montre que le pic expérimental est en fait constitué de deux pics caractéristiques de la phase de nickel pur et de la phase de Ni_3Fe en formation.

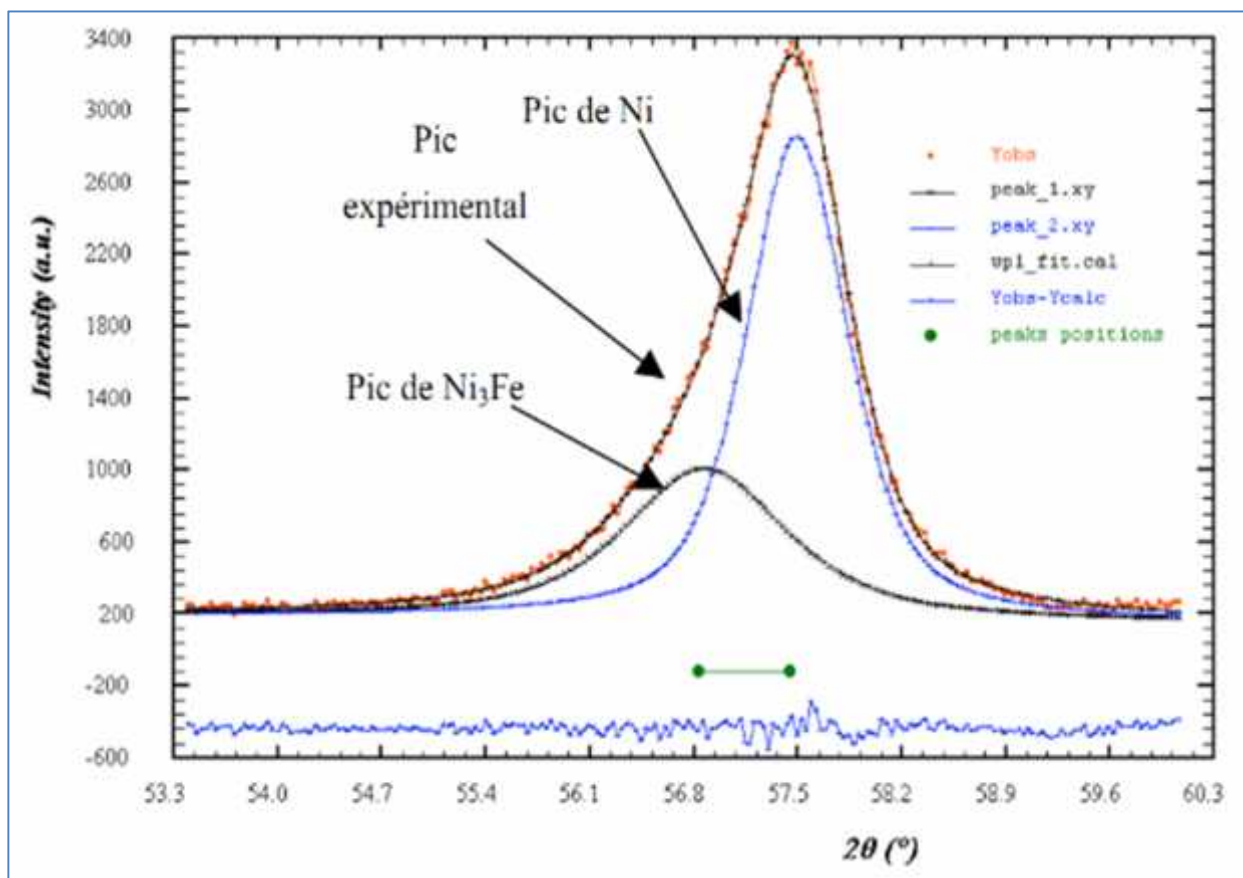


Figure II-5 : Exemple d'ajustement d'un pic de diffraction X

I.1.c.3. Détermination des paramètres de maille

La position des pics de diffraction repérée, de manière précise, à l'aide du logiciel X'Pert Graphics and identify permet de calculer les paramètres de maille. Celui-ci est capable, lorsque l'on lui donne le système cristallin (cubique, hexagonal...), le groupe d'espace ainsi que des valeurs de paramètres de mailles proches de celles recherchées (utilisation des fiches JCPDS), de générer les positions théoriques des pics de diffraction. Il compare ces positions à celles du spectre expérimental. Il fait, ensuite, varier le paramètre de maille jusqu'à avoir le plus faible écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. De plus, il utilise l'écart entre chaque pic afin de s'affranchir des possibles problèmes de positionnement de l'échantillon.

I.2. Microscopie électronique à balayage

Les échantillons élaborés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage.

I.2.a. Principe

Lorsqu'un faisceau d'électrons accélérés à une tension de quelques kilovolts rencontre un objet massif, leur interaction avec la matière produit divers types de rayonnements (Fig. II-6), exploitables pour l'étude de la topographie et de la composition de la surface de l'objet. Un microscope électronique à balayage (MEB, Figure II-7) se compose d'un canon à électrons dont le faisceau électronique traverse tout un système de condensateurs permettant la focalisation de celui-ci. Ce faisceau d'électrons balaye en X et Y, grâce au système de bobines de balayage, un rectangle de la surface de l'échantillon. [Bran 12].

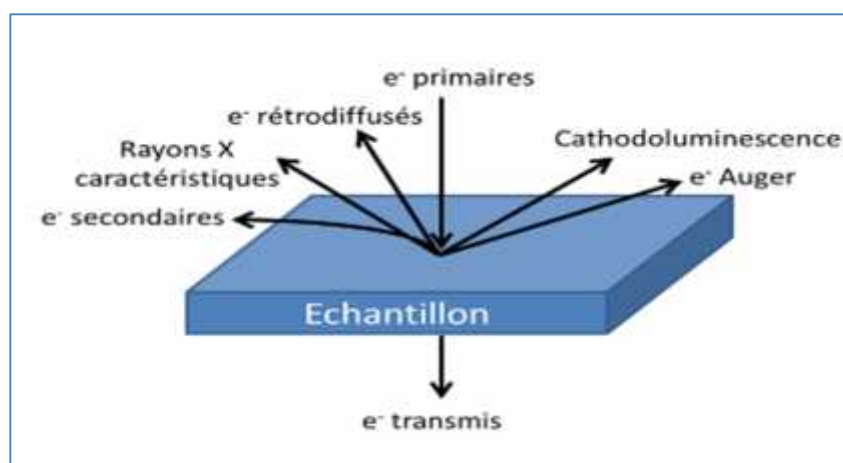


Figure II-6 : Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un échantillon

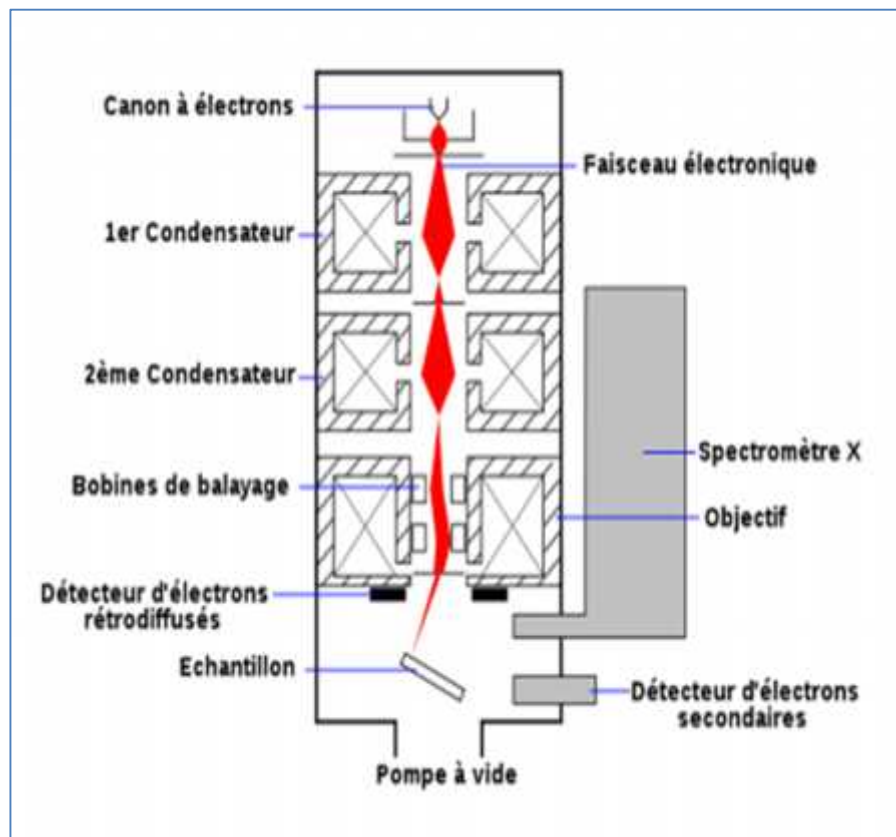


Figure II-7 : Schéma de principe d'un Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Après interaction avec la matière, l'image souhaitée est obtenue à l'aide de divers détecteurs permettant de collecter :

- Soit le signal des électrons rétrodiffusés, qui proviennent d'interactions élastiques avec l'échantillon; son intensité croît avec le numéro atomique des éléments contenus dans l'échantillon.
- Soit le signal des électrons secondaires, ré-émis par les atomes de l'échantillon à l'issue de chocs inélastiques; son intensité est surtout fonction de l'orientation locale de la surface de l'échantillon.
- Soit le signal des rayons X, dont l'énergie est caractéristique de la nature des éléments présents dans l'échantillon ; l'acquisition de ce signal nécessite un comptage de longue durée du spectre d'énergie des rayons X ré-émis.

- L'énergie des électrons Auger est également caractéristique des éléments chimiques présents à l'extrême surface de l'échantillon, et en permet un dosage précis ; ce dosage est généralement effectué dans un spectromètre spécialement conçu.

Les images obtenues offrent donc diverses possibilités de détection (topographie, composition...) et se caractérisent par une grande profondeur de champ. L'examen d'un échantillon au MEB ne demande pas de préparation spéciale mais nécessite cependant que l'échantillon soit conducteur de l'électricité, faute de quoi il accumule progressivement les charges électriques au cours de l'observation. Les échantillons non métalliques doivent donc être revêtus d'un film conducteur déposé par évaporation (C amorphe, Au...). [Bran 12].

I.2.b. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

Parmi les divers signaux pouvant être recueillis par les différents détecteurs, celui provenant des rayons X ré-émis par les atomes excités par le rayonnement incident est particulièrement intéressant. En effet, les électrons incidents transfèrent une partie de leur énergie aux électrons des atomes de l'échantillon et ceux-ci se trouvent temporairement élevés à un niveau d'énergie supérieur en situation instable.

En revenant à leur couche et leur niveau d'origine, ces électrons libèrent leur excès d'énergie sous forme d'un rayonnement X dont le spectre de longueurs d'ondes est caractéristique des transitions d'énergies effectuées, donc de la nature de l'élément chimique concerné. Le rayonnement X ré-émis est analysé à l'aide de spectromètres adaptés, permettant l'acquisition de l'ensemble du spectre afin de détecter les différents éléments présents. Un exemple de spectre d'énergie obtenu sur des nano fils d'alliage Ni₈₀ Fe₂₀ est représenté sur la Figure II-8. Ce spectre est composé de pics caractéristiques des énergies d'excitations des raies K, L et M de chaque élément que compose le matériau. Ainsi, un ajustement de ce spectre en énergie peut être réalisé à l'aide du logiciel et la composition précise des éléments peut être connue dans un volume minimal de la « poire d'interaction » des électrons, de dimension $\sim 1 \mu\text{m}^3$.

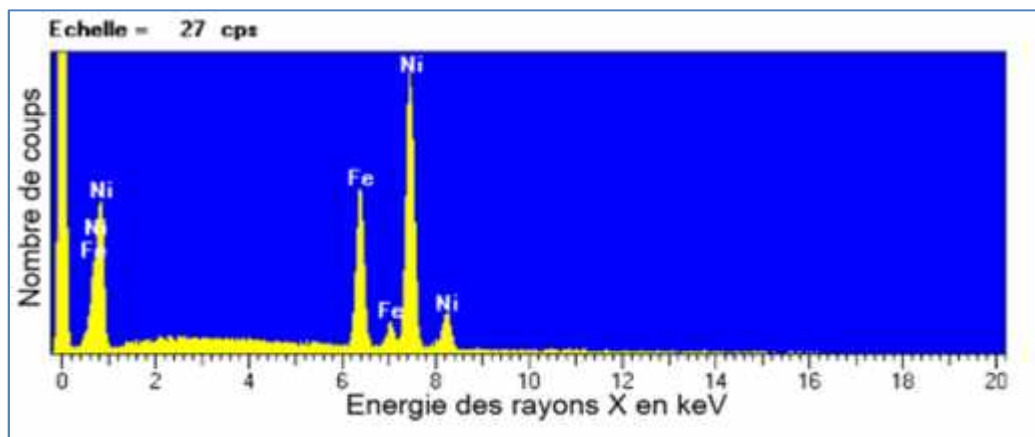


Figure II-8 : Exemple de spectre d'énergie obtenu sur des nano fils $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$

II. Mesures de magnétorésistance

Le principe de mesure de magnétorésistance repose sur la loi d'Ohm. Le schéma de montage nécessaire pour les mesures de magnétorésistance des multicouches est représenté sur la Figure II.9.

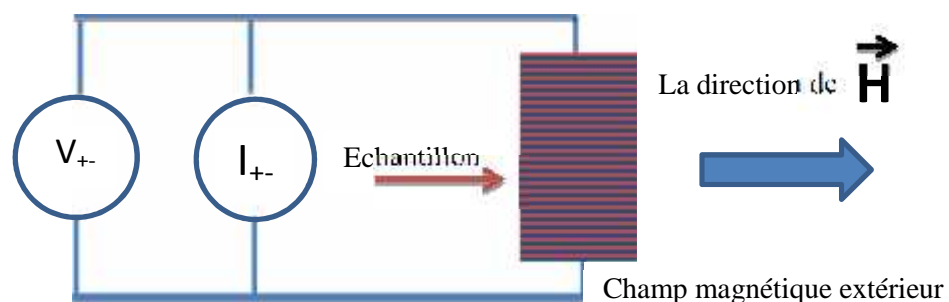


Figure II.9 : Schéma de montage pour les mesures de magnétorésistance sur de multicouches Cu/Co

Les mesures de magnétorésistance consistent ensuite à soumettre l'échantillon à un champ magnétique extérieur et à effectuer des mesures de la résistance R pour différentes valeurs du champ magnétique. On définit ensuite la magnétorésistance de l'échantillon par le taux de variation relatif de la résistance en fonction du champ magnétique. La magnétorésistance est alors exprimée par la relation suivante :

$$MR\% = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_H - R_0}{R_0} \times 100$$

Comme la montre la figure II.9, ce montage correspond à un montage deux points avec le courant injecté à travers l'échantillon. La mesure du potentiel se fait donc aux mêmes endroits que l'injection de courant. Ainsi ce montage permet tout de même d'observer de manière simple l'évolution de la résistance en fonction du champ magnétique appliqué.



Figure II.10 : matériel utilisé pour les mesures de magnétorésistance sur de multicouches Cu/Co

III. Conclusion du chapitre II

Dans ce chapitre, nous avons présenté les diverses techniques de caractérisation utilisés durant ce travail. Dans une première partie, les analyses microstructurales et nano-structurales sont détaillées. Ces analyses se composent de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique à balayage (MEB). Dans une seconde partie, les techniques de mesures magnétiques et magnétorésistives.

Bibliographie du chapitre II



- [**Bran 12**] J. Bran. Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : Corrélation avec les propriétés magnétorésistives. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2012.
- [**Denarles 62**] F. Denarles & C. Duval. Mesures et Analyses. Techniques de l'ingénieur, page1080, 1962.
- [**Lardé 05**] R. Lardé. Etude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : Corrélation microstructure - comportements magnétiques-propriétés magnéto résistives. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2005.
- [**Laugier 00**] J. Laugier & B. Bochu. Checkcell: A software performing automatic cell-Space group determination. 2000.
- [**Roisnel 00**] T. Roisnel & J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum. Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), pages 118–123, 2000.

Chapitre III

Synthèse et étude de couches minces Cu/Co

Chapitre III

Synthèse et étude des couches minces Cu/Co

Ce chapitre est consacré à l'étude des couches minces en relation avec les propriétés magnétiques et magnétorésistives.

- La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de la technique de déposition par électrochimie.
- Dans la seconde partie est présentée l'étude et la description des conditions expérimentales utilisées pour l'obtention de ces couches minces.
- Enfin, la dernière partie est consacrée aux mesures magnétiques et magnétorésistives de ces échantillons. Les mesures magnétiques et magnéto résistives sont corrélées à la nanostructure.

I. Elaboration des couches minces par électrodéposition

I.1. Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est un processus d'oxydo-réduction permettant de déposer un métal sur une surface à partir d'une solution contenant les ions du métal par le passage d'un courant ou d'un potentiel électrique. Le schéma de principe est représenté sur la figure III-1. L'électrode sur laquelle se produisent une réduction, et donc un dépôt métallique, est appelée électrode de travail (cathode). Le transfert électrique est assuré par une oxydation sur la contre électrode (anode). Une électrode de référence peut être ajoutée au montage dans le but de contrôler le potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

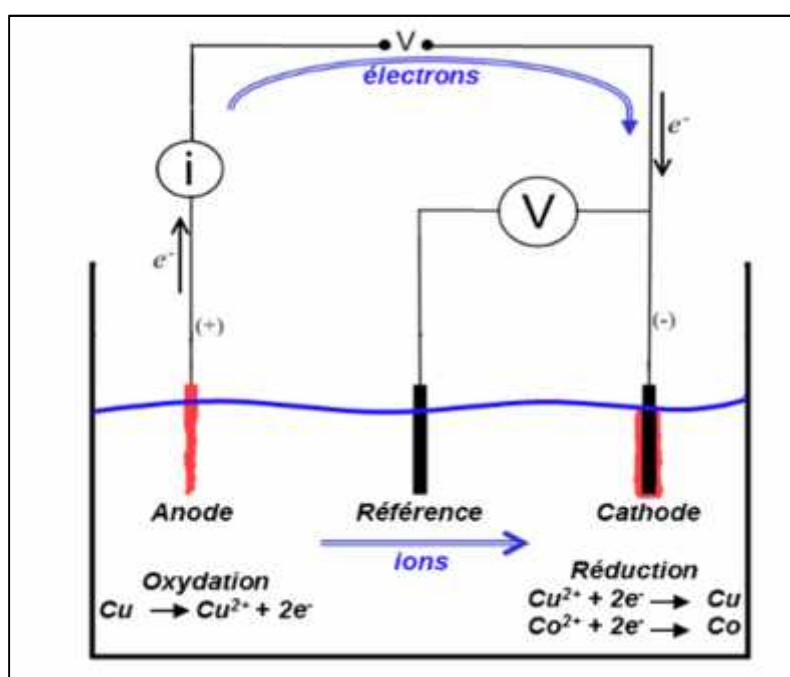


Figure III-1 : Schéma de principe du dépôt électrochimique

Cette méthode de croissance de métaux par électro dépôt, découverte par Faraday en 1833, est une technique actuellement utilisée dans de nombreux procédés de revêtement de surface. Ses applications s'étendent de la déposition d'une couche de protection contre la corrosion sur de grandes surfaces, à la déposition de couches minces pour l'industrie de la microélectronique. Brenner [Brenner 63], qui a été un des pionniers dans la réalisation de dépôts d'alliages par voie électrochimique, a recensé un grand nombre de systèmes pouvant être électro déposés.

Actuellement, cette technique est utilisée pour remplacer les techniques physiques servant à déposer la dernière couche transparente des cellules photovoltaïques afin d'en réduire les coûts de fabrication. Un aspect particulièrement intéressant de la croissance électrochimique est la

possibilité de fabriquer des alliages à composition modulée. Cette technique a connu un grand essor depuis 1984, avec les travaux de Tench et al. [**Tench 84**]. Depuis cette date, la technique de la déposition d'alliages à composition modulée s'est considérablement développée. Les principaux résultats sont répertoriés dans la revue de C.A. Ross [**Ross 94**] publiée en 1994.

I.1.a. Avantages de la technique d'électrodéposition

Les avantages de l'électrodéposition sont nombreux. Le premier d'entre eux réside dans le faible coût de cette technique d'élaboration. Le second est la variété des dépôts possibles. Enfin, les paramètres influençant le dépôt sont nombreux et permettent des dépôts ayant diverses propriétés et diverses microstructures.

i. Le coût

Cette technique est très peu coûteuse, pour diverses raisons:

- Elle ne nécessite pas de vide poussé.
- Les produits utilisés sont sous forme de poudres (sulfates ou chlorures), qui sont beaucoup moins chères que les solides de très grande pureté utilisés par des techniques physiques de pulvérisation ou d'évaporation.
- L'appareil utilisé est un potentiostat, dont le coût est relativement bas.
- La croissance se fait à des températures proches de la température ambiante.

ii. La variété des dépôts

Cette technique d'élaboration a l'avantage de permettre des dépôts très variés.

- Le dépôt s'effectue à partir d'une solution ionique, ce qui permet de déposer de nombreux éléments du tableau périodique. Les plus courants étant Fe, Co, Ni, Cu, Au, Ag... Mais il est également possible de déposer des oxydes comme ZnO [**Leprince – Wang 05, Lupan 10, Liang12**], ou des matériaux semi-conducteurs [**Kashyout 97, Soliman 01, Sun 07**].
- De plus, en jouant sur le potentiel, le courant et la composition du bain électrolytique toutes les compositions d'alliages binaires peuvent être réalisées. Concernant les alliages ternaires, leurs réalisations peuvent être beaucoup plus complexes suivant les éléments souhaités.

- Les éléments de dépôt étant sous forme ionique en solution aqueuse, le dépôt réalisé sera homogène sur n'importe quelle forme de substrat.

iii. Les nombreux paramètres influençant le dépôt

Les principaux paramètres influençant le dépôt sont :

- La composition et l'agitation, dans le cas d'un alliage, influent sur les proportions des éléments au sein du dépôt.
- La température, le pH et le substrat influent sur la structure cristallographique.
- Le potentiel et la densité de courant appliqué jouent, quant à eux, autant sur la composition de l'alliage que sur la structure cristallographique en modifiant la taille des grains et la taille des possibles hétérogénéités pouvant se former au sein du dépôt.
- La forme du signal imposée par le potentiostat permet d'obtenir différents types de structures. En effet, le potentiomètre permet de faire varier la densité de courant, ou le potentiel, de nombreuses manières. Ce qui permet, si le signal est sous la forme de créneaux de deux potentiels ou densités de courant différents, de déposer alternativement deux éléments présents en solution et ainsi de réaliser des multicouches.

Tous ces paramètres permettent de jouer sur les propriétés magnétiques, mécaniques et conductrices des échantillons.

I.1.b. Inconvénients et limites de la technique d'électrodéposition

Le nombre d'inconvénients est faible. Cependant, ils peuvent être rédhibitoires suivant les applications visées. Le premier inconvénient provient de la grande quantité de paramètres influençant le dépôt. En effet, avant d'obtenir le dépôt souhaité il sera nécessaire de réaliser de nombreux essais car malgré les nombreuses études rapportées dans la littérature.

Peu d'entre elles regroupent toutes les données nécessaires à l'obtention d'un dépôt identique à celui d'une référence donnée. Il est donc nécessaire de bien connaître l'influence de chaque paramètre afin d'anticiper les résultats obtenus et ainsi de réduire le nombre d'essais avant l'obtention du dépôt souhaité [Bran 12].

Il existe un autre inconvénient, rédhibitoire pour la réalisation de matériaux nanométriques. En effet, dans le cas du dépôt de films ultraminces ou de structures multicouches, une épaisseur inférieure à 2 nm est beaucoup plus difficile à contrôler [Fert 99].

I.2. La cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un récipient contenant le bain électrolytique et différentes électrodes. Pour qu'une réaction puisse avoir lieu, il est nécessaire d'utiliser deux électrodes: l'électrode de travail, qui définit l'interface où se produit la réaction étudiée, et une contre - électrode, qui permet à un courant ionique de s'établir en fournissant les électrons nécessaires à l'équilibre des réactions chimiques. Pour l'étude des processus électrochimiques, on introduit en général une troisième électrode, par laquelle ne passe aucun courant, qui fournit un potentiel de référence. Figure III-2 présente la cellule électrochimique utilisée dans ce travail.

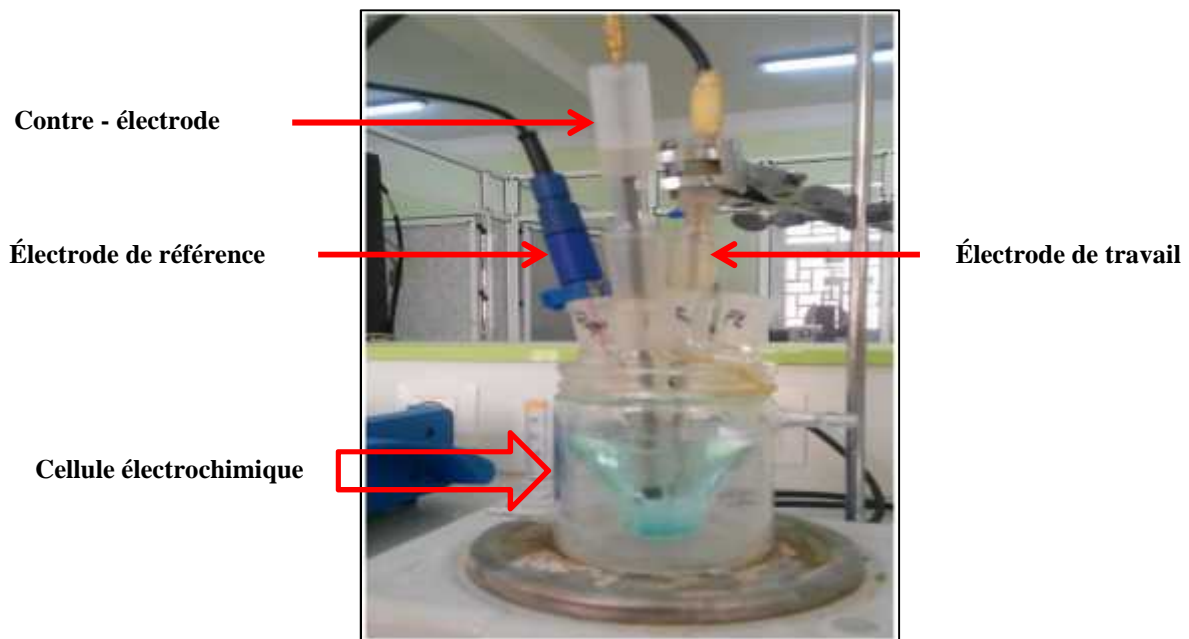


Figure III-2 : La cellule électrolytique utilisée.

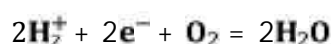
I.2.a. L'électrolyte

L'électrolyte ou bain électrolytique fournit les espèces nécessaires aux réactions. Il est formé d'un solvant et de solutés. L'électro-dépôt ne peut avoir lieu que s'il est possible de faire passer un courant ionique dans la solution. Il faut donc que le solvant soit polaire pour que les solutés forment des ions positifs et négatifs. Le solvant le plus couramment utilisé est l'eau distillée, mais d'autres solvants non aqueux sont aussi utilisés comme l'éthanol. On ajoute souvent, à la solution, divers additifs destinés à modifier les conditions de déposition ou à améliorer le dépôt.

I.2.b. Les réactions aux électrodes

La réaction à une électrode est une réaction hétérogène avec transfert d'électrons depuis ou vers une surface conductrice (métal ou semi-conducteur). Dans une réaction cathodique, il y a réduction d'une espèce par le gain d'électrons provenant de la cathode. Par convention, la densité de courant pour une réaction cathodique est négative. De manière analogue, une réaction anodique implique l'oxydation d'une espèce qui cède des électrons à l'anode. Dans ce cas la densité de courant est négative. Une réaction cathodique (ou anodique) ne pourra se produire que lorsque le potentiel de l'électrode de travail aura atteint une certaine valeur [**Bran 12**].

Dans la pratique, il n'est pas possible de mesurer la valeur absolue du potentiel, car on mesure toujours une différence de potentiel. Or le contrôle d'une expérience en électrochimie nécessite une mesure absolue de ce potentiel. On définit conventionnellement une échelle des potentiels standards en attribuant la valeur zéro au potentiel d'équilibre standard de la réaction suivante :



A partir de là toute la série des potentiels standards peut être déterminée. Pour mesurer le potentiel standard d'une réaction électrochimique quelconque, on utilise une électrode de référence.

I.2.c. L'électrode de référence

Une électrode de référence fournit un potentiel fixe, indépendant des réactions chimiques. Elle doit avoir un potentiel stable dans le temps. Tableau III-1 présente des électrodes de référence d'usage courant.

Tableau III-1: Potentiel standard d'électrodes de référence couramment utilisées dans des solutions aqueuses

Electrode	Réaction	Potentiel (V)
au calomel (SCE)	$Hg_2 + Cl_2 + 2e^- = Hg + 2Cl^-$	+0.244
à chlorure d'argent (Ag/AgCl)	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0.195

I.3. Le potentiostat

Le potentiostat est l'appareil de base pour toute expérience d'électrochimie. Celui utilisé durant cette étude est le modèle PGZ 402 du laboratoire de Physico-Chimie des matériaux contrôlé à l'aide du logiciel Volta Master 4 version 7.09, (figure III-3).

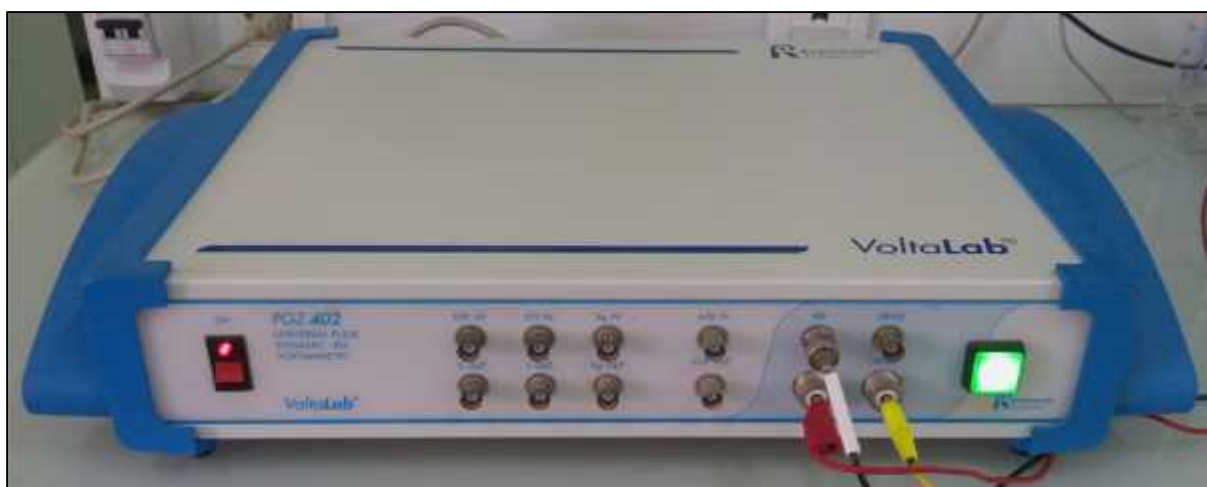


Figure III-3 : Potentiostat utilisée

Ce potentiostat possède deux modes principaux :

- **Mode à courant imposé**

Ce mode consiste à imposer un courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le choix de la densité de courant se base sur la connaissance de l'efficacité du bain [Chlebny 93] et du taux de croissance maximum pour une bonne cristallinité. Ce mode ne nécessitant que deux électrodes, il est simple à mettre en œuvre et il est grandement utilisé dans les procédés industriels à grande échelle.

- **Mode à potentiel imposé**

Ce mode de fonctionnement du potentiostat consiste à imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le choix de celui-ci est fonction de la composition du bain, du substrat et du matériau à déposer. Ce mode de croissance est souvent choisi pour la déposition de couches à composition modulée. En effet, en appliquant

alternativement des potentiels différents où l'une ou l'autre des espèces est favorisée, il est possible de déposer des empilements multicouches.

Les potentiostats actuels offrent la possibilité d'appliquer n'importe quelle modulation (en créneau, sinusoïdale...), que ce soit sur le courant ou le potentiel, et ainsi de réaliser toutes sortes de matériaux.

I.4. Réalisation d'un Dépôt de couches minces Cu/Co

Avant de réaliser un dépôt par la voie électrochimique, il est nécessaire de préparer le substrat et le bain électrochimique, et de connaître les conditions expérimentales du dépôt.

I.4.a. Le Substrat utilisé

La qualité d'un dépôt électrochimique est, dans un premier temps, conditionnée par la qualité du substrat. En effet, pour obtenir une couche possédant une faible rugosité de surface il est nécessaire que le substrat soit le plus plan possible et le plus propre possible.

- **Substrat de cuivre**

Les substrats de cuivre sont polis avant chaque dépôt, (figure III.4). Les premières étapes de polissage sont réalisées à l'aide de disques de taille de grains élevée dans le but de retirer la couche d'oxyde présente à la surface, (figure III.5). Puis, plusieurs polissages sont ensuite réalisés en réduisant au fur et à mesure la granulométrie des disques de polissage pour d'obtenir un polissage miroir. La dernière étape est par électrochimique dans une solution d'acide (acétone) et finalement l'eau distillé.

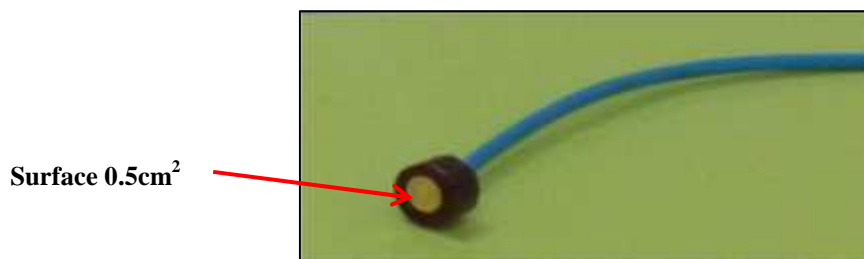


Figure III-4 : Substrat utilisé



Figure III-5 : Polisseuse utilisé

I.4.b. Bain électrolytique

Dans le cas du système cuivre - cobalt les bains les plus utilisés sont les suivants :

- Bain de sulfate de cuivre et de cobalt dans un milieu de citrate ($N_{a_3}C_6H_5O_7$) et de chlorure de sodium [Zaman98, Ueda 99].
- Bain similaire au bain de Watts¹ avec un mélange de chlorure et de sulfate avec acide borique. (H_3BO_3).

Le citrate fixe le pH et est un complexant permettant le décalage des potentiels. Ce décalage est très important pour bien différencier les différents potentiels de dépôt des éléments afin d'en limiter la Co - déposition. Les sulfates et les chlorures améliorent la conductivité ionique et permettent d'obtenir des grains de cobalt plus fins. L'acide borique, en plus d'être un agent tampon, permet de limiter l'alcanisation due à la décharge simultanée d'hydrogène de la solution au voisinage de l'électrode. Nous nous sommes intéressés au bain de citrate car c'est le plus rencontré dans la littérature. Bien sûr, il existe de nombreux bains différents avec l'ajout d'additifs permettant la réalisation de surfaces plus ou moins rugueuses [Bran 12].

Dans notre étude Le pH a été ramené à une valeur de 3.7 Pour éviter la précipitation d'ions hydroxydes. La concentration des espèces métalliques est maintenant identique à 0,3 mol/l Le bain utilisé est donc le suivant :

¹ Bain de Watts : Utilisé dès 1916, le bain de Watts est un bain à base de chlorure de nickel, sulfate de nickel et acide borique. Celui-ci est le plus utilisé pour le nickelage industriel

Tableau III-2: Caractéristiques du bain électrochimique utilisé lors du dépôt des couches minces Cu/Co

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	NH_4Cl	$\text{A}_\text{C}^- \text{NH}_4^+$
0,150 mol/l	0,150 mol/l	0,150 mol/l	0,034 mol/l	0,260 mol/l

Et les valeurs des masses mesurés (g/100ml) par une microbalance (figure III-6) suivant le bain utilisé est donc comme suit :

Tableau III-3: Valeurs mesurées pour réaliser un dépôt des couches minces Cu/Co

Espèce	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	NH_4Cl	$\text{A}_\text{C}^- \text{NH}_4^+$
concentration	0,150mol/l	0,150mol/l	0,150 mol/l	0,034 mol/l	0,260 mol/l
Masses molaires	170,50	237,93	61,83	53,50	77,08
Masses mesurés	2.5575g/100ml	3.5689g/100ml	0.9274g/100ml	0.1819g/100ml	2.0040g/100ml



Figure III-6 : Microbalance et les espèces utilisées

I.4.c. Le montage

Le montage utilisé par notre étude pour effectuer l'électrodéposition est représenté sur la figure III-7. Il s'agit d'un montage classique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat Galvano-stat (PGZ 402) piloté par micro-ordinateur.

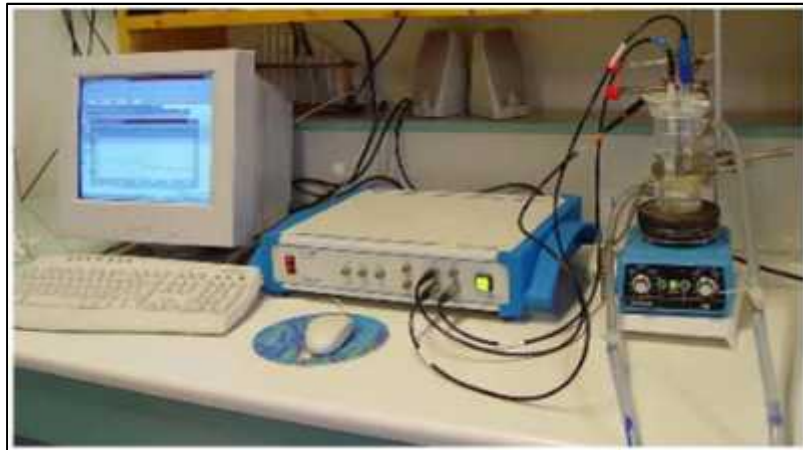


Figure III-7 : Synthèse électrochimique : montage à trois électrodes

Remarque Important : La qualité des fils et leurs branchements aux trois électrodes doivent bien vérifiés

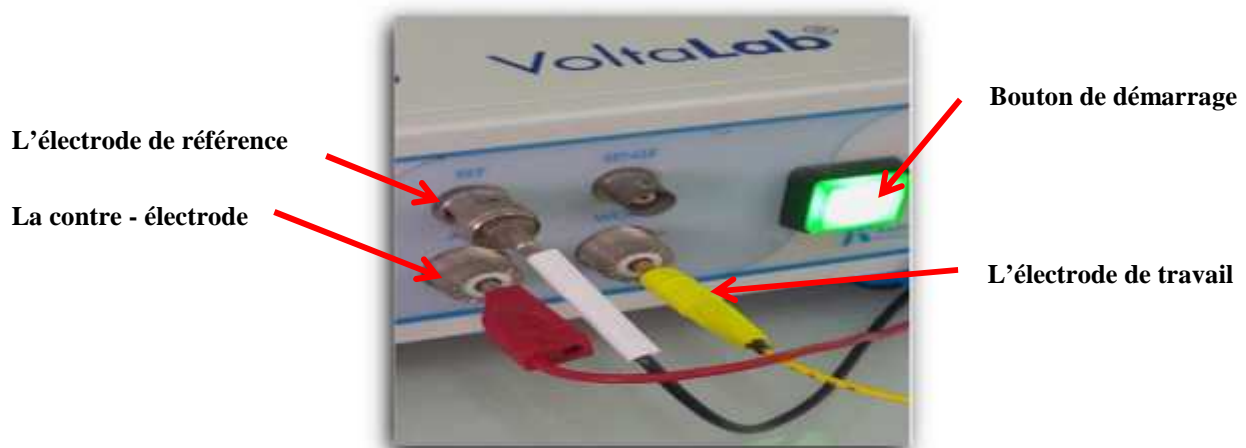


Figure III-8 : Branchement des électrodes

Le dépôt se fait à partir d'un électrolyte unique contenant les sels des deux métaux à déposer, Les trois électrodes sont :

- **L'électrode de travail :** c'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt. La nature de l'électrode de travail est importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, de ses paramètres de maille, mais également en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé. Dans notre cas, le type de substrat qui nous choisit pour réaliser l'électrode de travail c'est le cuivre.

- **L'électrode de référence :** c'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail telles que : l'électrode au calomel saturé (ECS,

+0,244) que nous avons utilisé en fonction des conditions d'élaboration, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin.

- **La contre - électrode** : elle est généralement en platine ou en carbone, mais elle peut aussi être constituée du métal que l'on cherche à déposer. Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique. Elle sert également à la mesure du courant qui traverse la solution. dans notre expérience, nous avons utilisé une électrode en platine.

Le montage à trois électrodes est immergé dans la solution électrolytique à température ambiante (Figure III- 9), l'agitation étant assurée par un agitateur magnétique.

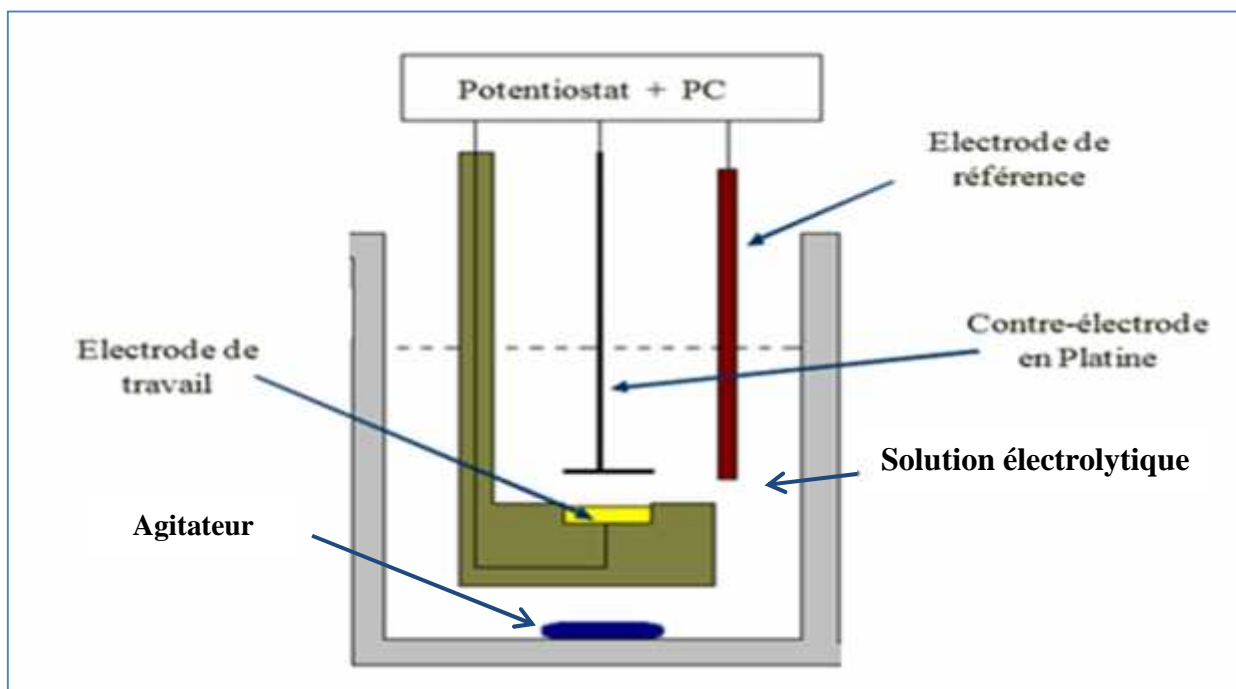


Figure III-9 : Schéma du montage électrochimique

Le système connecté à un potentiostat/galvano-stat (PGZ 402) est contrôlé par un logiciel Volta Master 4 version 7.09, Il permet d'utiliser différentes méthodes de dépôt suivant le type de potentiel choisi, (voir l'Annexe).

I.4.d. Electrodeposition par méthode « Potential Cyclic voltammetry »

I.4.d.1. Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale et paramètres de dépôt

En traçant un courbe voltamètre cyclique d'une solution contenant les deux ions à déposer, nous pouvons connaître les régions de potentiel pour lesquelles les espèces se réduisent sur la cathode. La figure III-10, représenté la courbe intensité - potentiel réalisée dans les mêmes conditions que pour un dépôt réel. Lors du tracé, on fait varier le potentiel de l'électrode (linéairement avec le temps) et on enregistre le courant qui circule. Le courant ainsi mesuré est directement proportionnel aux espèces électrolysées à la surface de l'électrode.

I.4.d.2. Résultats et analyses

La première évolution en diminuant le potentiel est induite par la réduction d'ions cuivre puis le courant tend à revenir à zéro car les espèces mettent plus de temps à parvenir à la surface de l'électrode. Par la suite, un second pic est observé, qui correspond à la réduction du cobalt.

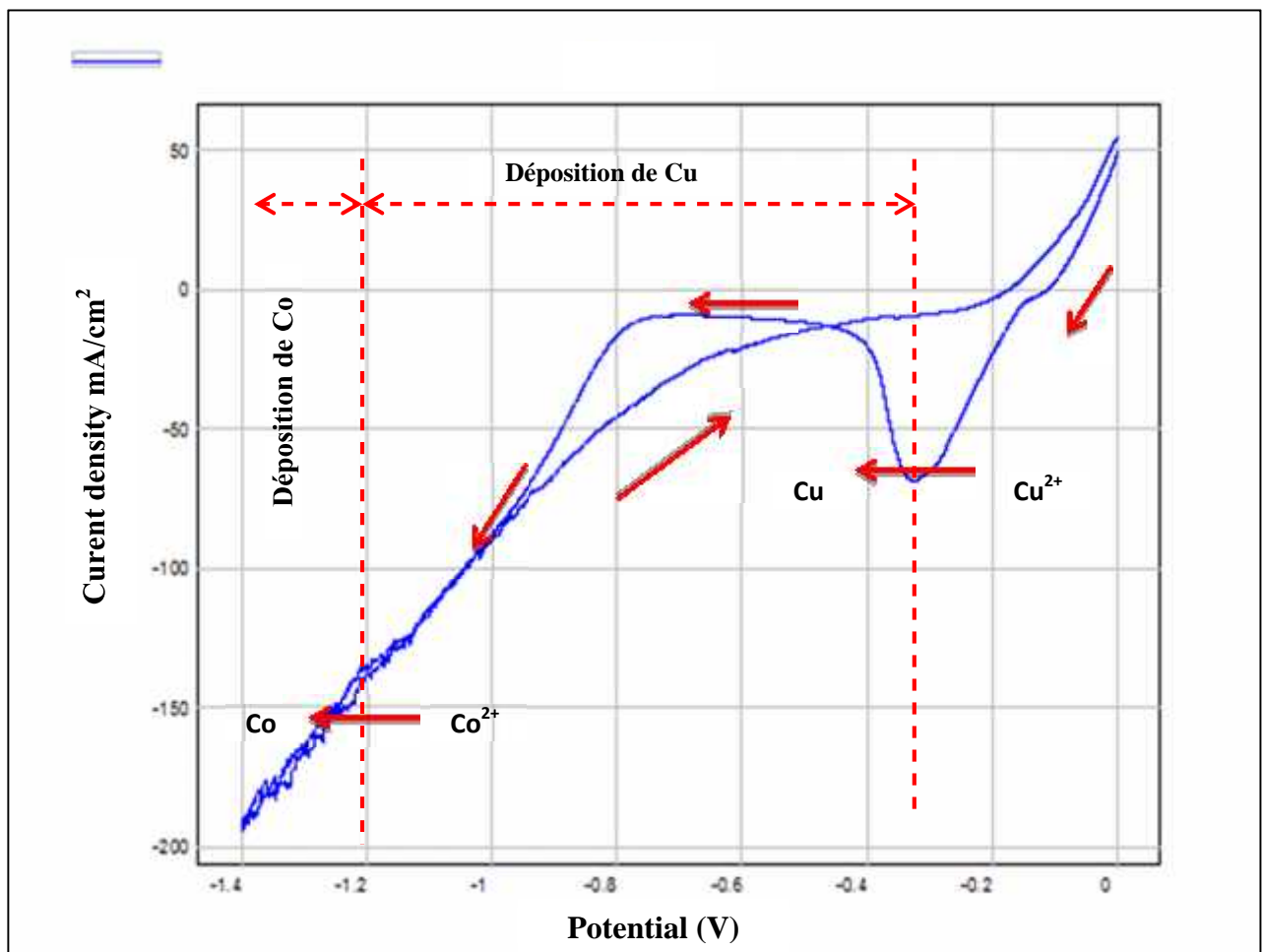


Figure III-10 : Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale $I = f(E)$

Ainsi, le cuivre commence à se réduire en dessous de $-0,327\text{ V}$ donc de Cu^{++} à Cu (déposition de Cuivre), et le cobalt en dessous de $-1,270\text{ V}$ alors de Co^{++} vers Co (déposition de cobalt). Ces potentiels de dépôt sont bien séparés et permettent donc l'utilisation d'une solution unique. On définit ou bien on prend :

Le Potentiel $E_1 = -500\text{ mV/ECS}$ et le potentiel $E_2 = -1500\text{ mV/ECS}$.

I.4.c. Electrodeposition par méthode chrono amperometry (Potentiel Pulsé)

Nous imposons des impulsions successives $E_1 = -500\text{ mV/ECS}$ et $E_2 = -1500\text{ mV/ECS}$ durant des temps définis (300 sec). En réponse nous enregistrons le courant à travers l'échantillon.

I.4.c.1. Résultats et analyses

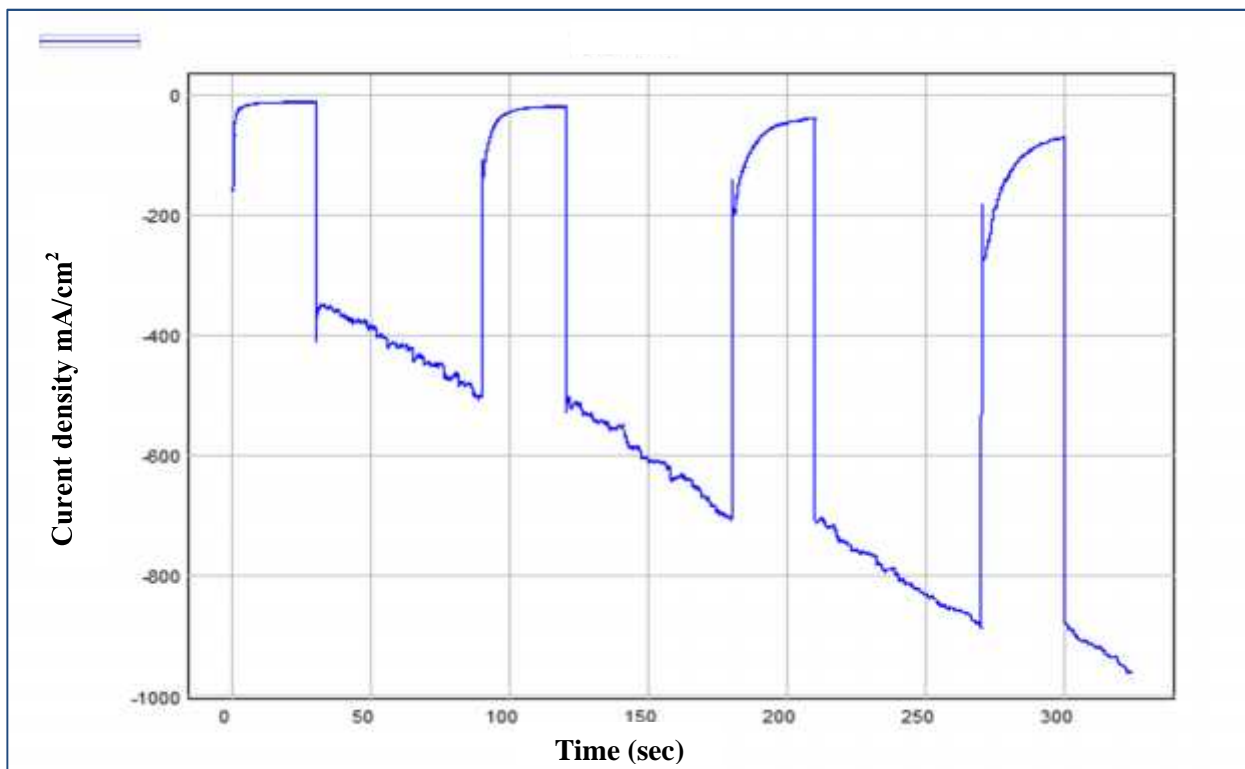


Figure III-11.a : Courbe chrono amperometry expérimentale $I = f(t)$

La figure III-11.a : montre l'évolution de la densité de courant par apport des gains des masses élaborés en fonction du temps dans une solution électrolytique. Les dépôts obtenus par cette méthode semblent être de importantes épaisseurs, les caractérisations vont montrer que la phase Cu / Co est bien présente.

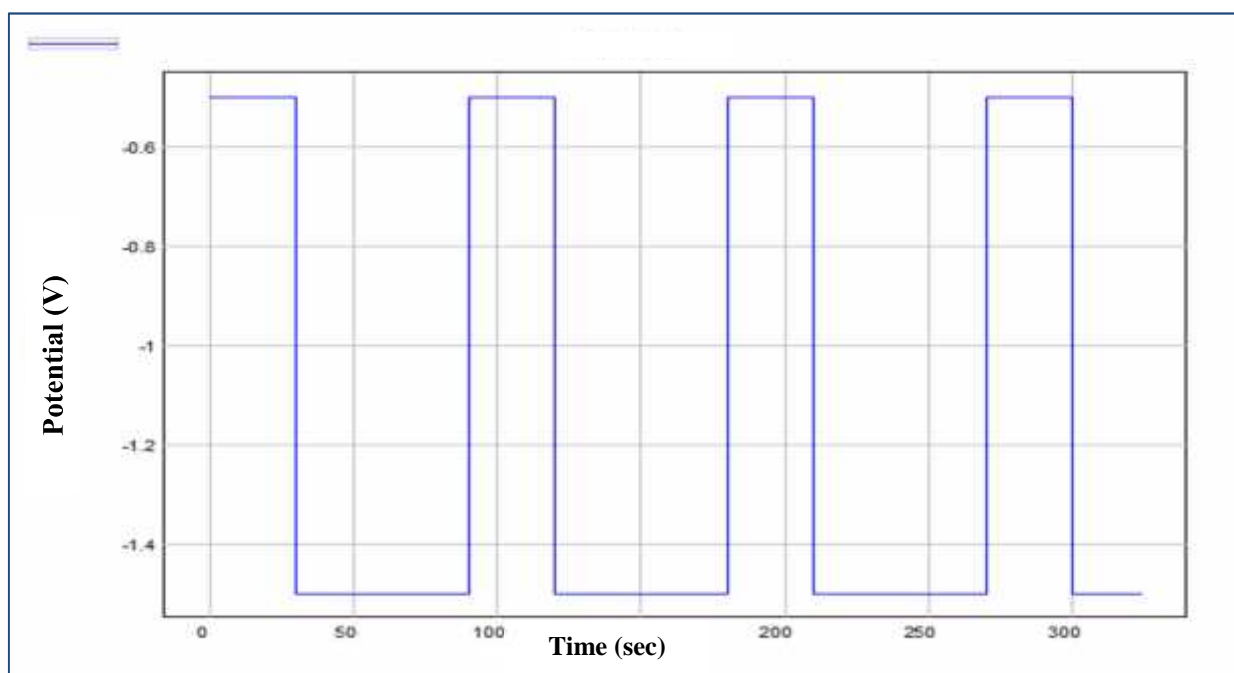


Figure III-11.b : Courbe chrono amperemetry expérimentale $E = f(t)$

La figure III.11.b. Présente l'évolution des potentiels E_1 et E_2 imposé en fonction du temps dans une solution électrolytique, la courbe montre bien la formation d'un dépôt cuivre / cobalt.

I.5. Description des résultats de caractérisation visuelle

I.5.1. Elaboration d'une couche de cobalt sur une couche de cuivre (Co/Cu)

Pour élaborer une couche cobalt sur une couche de cuivre, on utilise la méthode Potential Cyclic voltammetry. Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif. Tableau III.4 présente des paramètres utilisés.

Tableau III.4. Paramètres expérimental utilisé

Potentiel appliqué	Courant mesuré	Temps	Vitesse de balayage	Surface de substrat	Nombre de cycle
$P_0 = -400\text{mv/ECS}$ $P_1 = -400\text{mv/ECS}$ $P_2 = -1400\text{mv/ECS}$	Variable	10s	50 mv/sec	1 cm ²	1

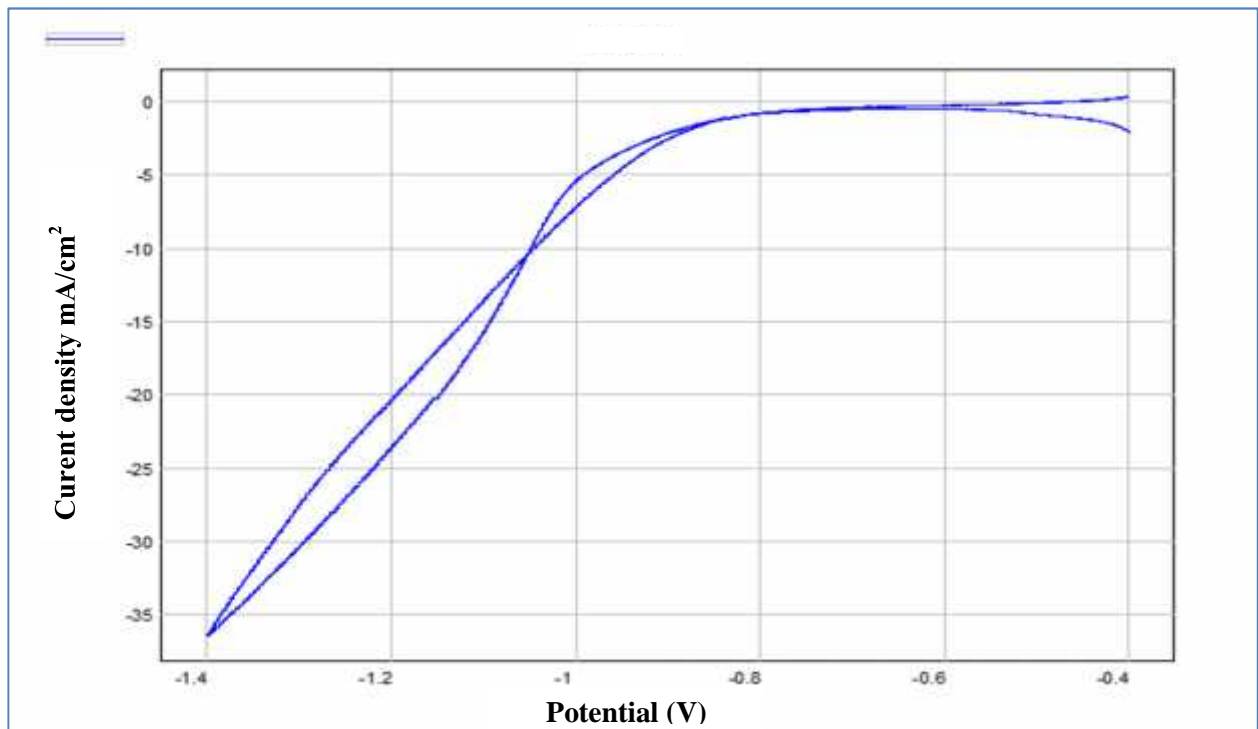


Figure III-12 : Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale $I = f(E)$

La courbe obtenue par la méthode Potential Cyclic voltammetry expérimentale $I=f(E)$ présente bien la déposition du cuivre puis du cobalt.



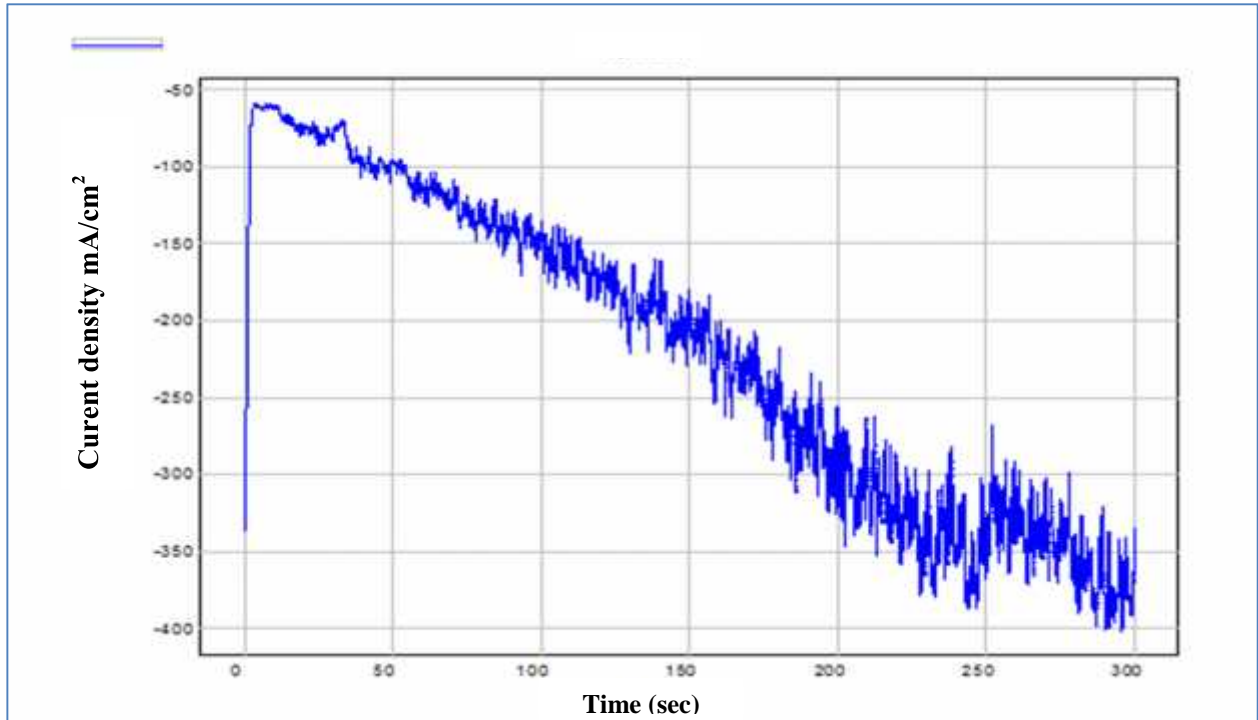
Figure III-13 : Dépôts obtenus (cobalt / cuivre)

1.5.2. Elaboration d'une couche de cuivre sur une couche de cobalt. (Cu/Co)

La méthode utilisée pour élaborer une couche de cuivre sur une couche de cobalt est le chrono coulometry (potentiel pulsé). Cette méthode consiste en la mesure de l'évolution du courant traversant le système en fonction du temps de dépôt lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes d'un système électrochimique. Le tableau III.5 présente les paramètres utilisés.

Tableau III.5. Paramètres expérimentaux utilisés

Potentiel appliqué	Courant mesuré	Temps	Vitesse de balayage	Surface de substrat
-850mv	Variable	5min (300sec)	50mv/sec	1 cm ²

Figure III-14 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps $I = f(t)$

On remarque que la densité du courant est décroissante pendant le temps, donc la courbe montre une élaboration d'une couche de cuivre pendant le temps.



Figure III-15 : Dépôts obtenus (cuivre / cobalt)

Remarques importantes

- Les échantillons obtenus ont été contrôlés visuellement par un microscope optique.
- Les échantillons obtenus ont été analysés par diffraction de rayons X.
- Une fois que les conditions expérimentales d'élaboration des multicouches Cu/Co à l'échelle micrométrique sont assurées, on passera à la réalisation de ces dépôts à l'échelle nanométrique.



Figure III-16 : Microscope optique utilisé

I.5. Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée

La relation entre la masse déposée et le courant est donnée par les lois de Faraday pour l'électrolyse : l'ensemble des transformations chimiques produites par un courant électrique est proportionnel à la charge totale passant à travers l'électrolyte et les masses des différents éléments libérés pendant l'électrolyse sont proportionnelles à leur poids atomique.

Expression de la masse de dépôt

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F} = \rho \cdot S \cdot e$$

Où :

- m**: la masse de métal déposé (g).
- M**: la masse molaire de l'élément (g.mol⁻¹).
- i**: l'intensité du courant (A).
- t**: le temps de dépôt (s).
- n**: le nombre d'électrons échangés.
- F**: La constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).
- ρ**: la masse volumique (g.cm⁻³).
- S**: la surface de dépôt (cm²).
- e**: l'épaisseur de dépôt (cm).

On peut alors exprimer (**Q**), la charge totale (en coulombs) en fonction de l'épaisseur (**e**) :

Comme **Q = i · t** :

$$Q = \frac{n \cdot F \cdot \rho \cdot S \cdot e}{M}$$

Cette relation est très utile pour estimer, à partir de la surface du substrat, la quantité de courant limite à atteindre pour déposer une épaisseur **e** définie. Cette relation a été utilisée pour déposer des couches minces d'environ 50 nm d'épaisseur [**Bran 12**].

II. Propriétés structurales des couches minces**II.1. Diffraction des Rayons X**

Le diffractogramme correspondant à l'analyse par diffraction des rayons X des multicouches Cu/Co est représenté sur la Figure III-17. Pour de faibles valeurs d'angles, comme on pouvait s'y attendre, le diffractogramme présente des pics correspondant à deux structures cfc. Ces structures sont clairement séparées aux faibles angles. Les positions de ces pics sont respectivement proches des positions théoriques des structures de Cuivre – cfc et de Cobalt - cfc. A l'aide des positions des pics des deux phases.

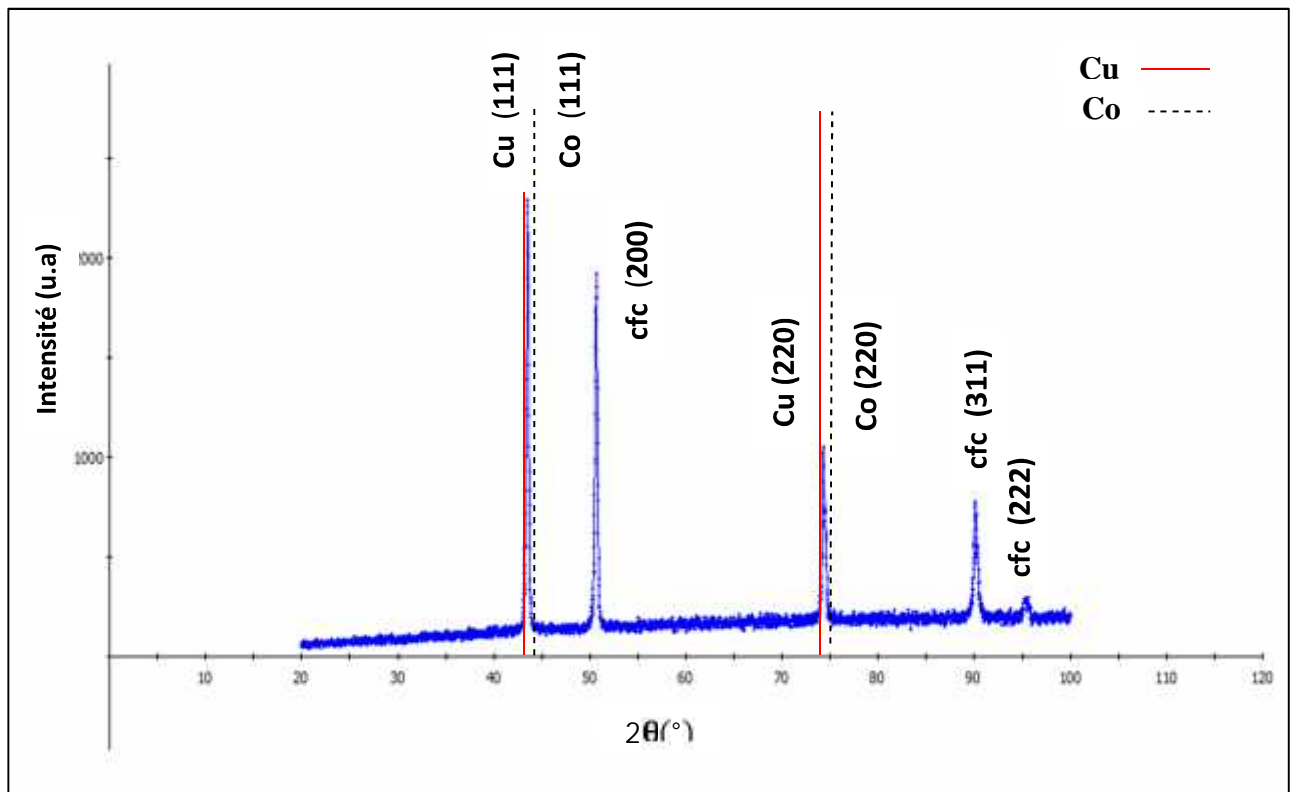


Figure III-17 : Diffractogramme des multicouches Cu/Co

Les paramètres de mailles ont été calculés à l'aide du logiciel « X'pert Graphics and identify ». La première phase possède un paramètre égal à celui du cuivre pur, 3,615 Å, et provient des couches de cuivre. La seconde phase possède un paramètre de maille égal à 3,562 Å et correspond aux couches de cobalt.

II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures III-18 et III-19 présentent une image prise par MEB et une microanalyse par EDS (Energie dispersive Spectroscopy) effectuée au sein du MEB. Ainsi, l'analyse par MEB n'a pas pu aboutir, et nous expliquons ceci par la qualité du polissage agressif qui a été effectué au préalable ainsi que la contamination des papiers abrasifs utilisés par l'ensemble des masters PFE.

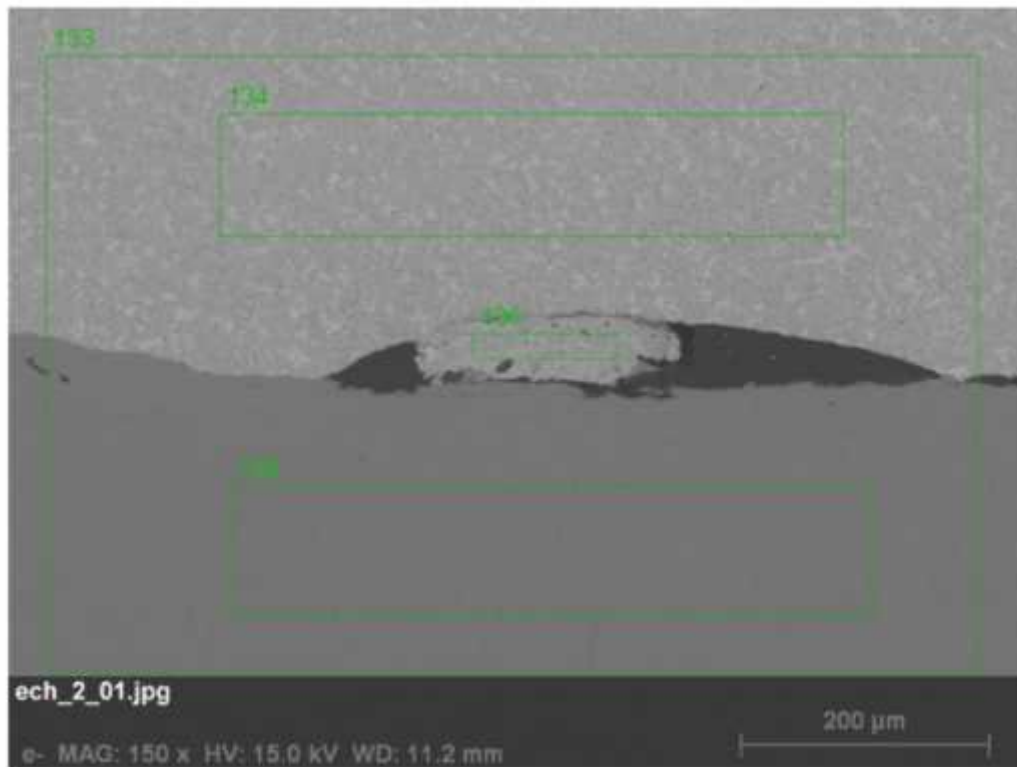


Figure III-18 : Image MEB en électrons rétrodiffusés à pression partielle

Tension d'accélération 15 KeV, pression partielle 15 Pa

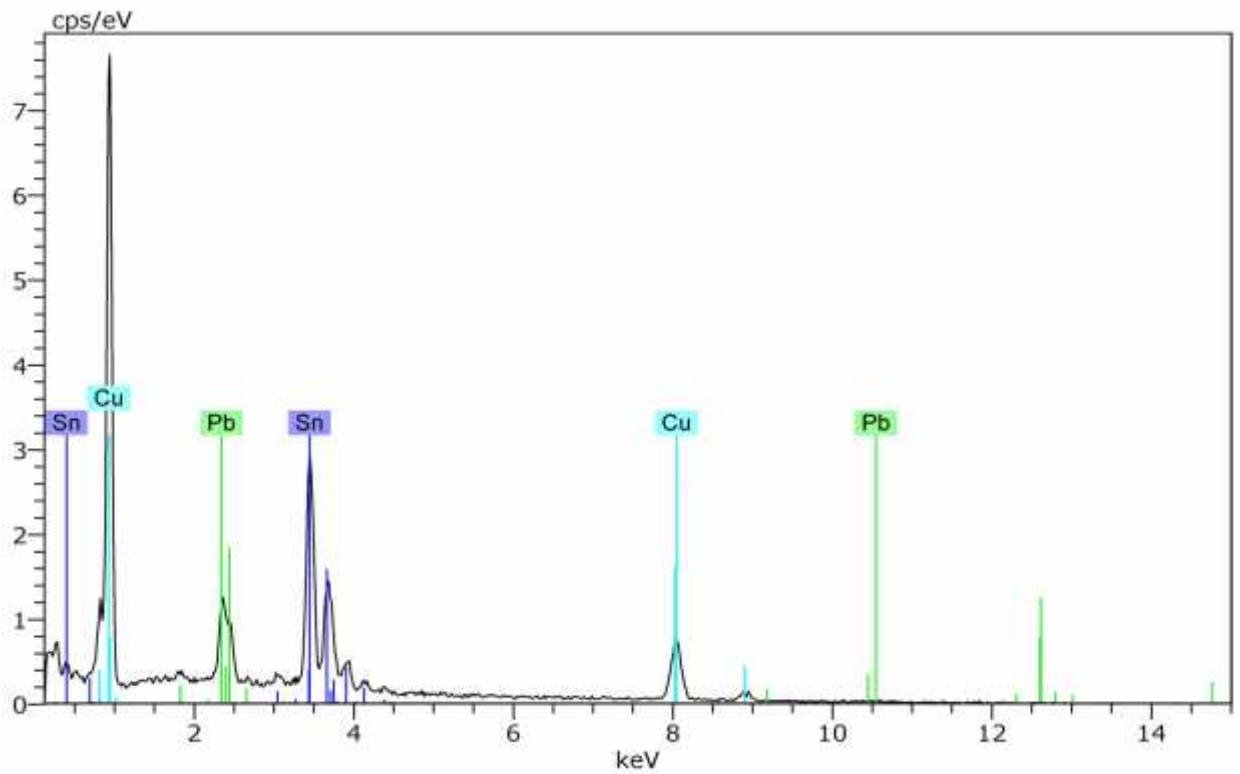


Figure III-19 : Microanalyse EDS

III. Magnétisme et magnéto-résistance

L'état des échantillons multicouches élaborés au laboratoire nécessitent une préparation délicate pour ces mesures. Par voie de conséquence la caractérisation magnéto-résistives de ces échantillons n'a pas montré une variation de la résistivité en présence d'un champ magnétique.

IV. Conclusion du chapitre III

L'étude de la structure des couches électro-déposées Cu/Co a été réalisée en utilisant différentes techniques complémentaires et multi échelles. Dans un premier temps, la diffraction des rayons X a été utilisée afin de déterminer les phases présentes dans le système multicouches. Les données de diffraction des rayons X montrent que la couche mince électro déposée présente une structure majoritairement cubique à faces centrées avec un paramètre de maille compris entre ceux des phases pures de cuivre et de cobalt suggérant la présence d'une solution solide Cu/Co. Dans le but d'observer la couche à l'échelle nanométrique, des analyses ont été réalisées à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

Bibliographie du chapitre III



- [**Brenner 63**] A. Brenner. Electrodeposition of alloys: principles and practice. Academic Press : New York, 1963.
- [**Bran 12**] J. Bran. Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : Corrélation avec les propriétés magnéto-résistives. Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2012.
- [**Chlebny 93**] I.Chlebny, B. Doudin & J. - Ph. Ansermet. Pore size distributions of nanoporous track-etched membranes. Nanostructured Materials, vol.2, no.6, pages 637 – 642, 1993.
- [**Fert 99**] A. Fert & L. Piraux.Magnetic nanowires. J. Magn. Magn. Mater., vol.200, no.1-3, pages 338 – 358, 1999.
- [**Kashyout 97**] A. B. Kashyout, A.S. Aricò, P.L. Antonucci, F.A. Mohamed & V. Antonucci. Influence of annealing temperature on the opto - electronic characteristics of ZnTe electrodeposited semiconductors. Materials Chemistry and Physics, vol. 51, no.2, pages 130 – 134, 1997.
- [**Leprince - Wang 05**] Y. Leprince - Wang, A. Yacoubi - Ouslim & G.Y. Wang. Structure study of electrodeposited ZnO nanowires. Microelectronics Journal, vol.36, no.7, pages 625–628, 2005.
- [**Liang 12**] Y.C. Liang. Microstructure and optical properties of electrodeposited Al-doped ZnO nanosheets. Ceramics International, vol. 38, no.1, pages 119–124, 2012.
- [**Lupan 10**] O. Lupan, V.M. Guérin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich & T. Pauporté. Well - aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, vol. 211, no.1, pages 65–73, 2010.

- [**Ross 94**] C A Ross. Electrodeposited multilayer thin films. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 1, pages 159 – 188, 1994.
- [**Soliman 01**] M. Soliman, A.B. Kashyout, M. Shabana & M. Elgamal. Preparation and characterization of thin films of electrodeposited CdTe semiconductors. *Renewable Energy*, vol.23, no.3–4, pages 471–481, 2001.
- [**Sun 07**] H. Sun, Y.Yu, X. Li, W. Li, F. Li, B. Liu & X. Zhang. Controllable growth of electrodeposited single-crystal nanowire arrays: The examples of metal Ni and semiconductor ZnS. *Journal of Crystal Growth*, vol. 307, no. 2, pages 472–476, 2007.
- [**Tench 84**] D. Tench & J.White. Enhanced tensile strength for electrodeposited nickel-copper multilayer composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol.15,no.11, pages 2039–2040, 1984.
- [**Ueda 99**] Y. Ueda, T. Houga, H. Zaman & A.Yamada. Magnetoresistance effect of Co-Cu nanostructure prepared by electrodeposition method. *J. Solid State Chem.*, vol. 147, no.1, pages 274–280, 1999.
- [**Zaman 98**] H. Zaman, A.Yamada, H. Fukuda & Y. Ueda. Magnetoresistance effect in Co-Ag and Co-Cu alloy films prepared by electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 2, pages 565–568, 1998.

Conclusion générale & perspectives

Ce travail a été consacré à l'élaboration et la caractérisation des multicouches Cu/Co par électrodéposition, technique que nous avons jugée moins onéreuse et facile à mettre en œuvre comparativement aux techniques physiques d'élaboration. Dans un premier temps, nous avons porté notre attention sur une couche mince Cu/Co suivant plusieurs méthodes potentielles différentes afin d'optimiser les conditions expérimentales pour l'élaboration des multicouches Cu/Co.

Ainsi un protocole de dépôt multicouche a été développé et optimisé.

En utilisant différentes techniques complémentaires et multi échelles, l'étude de la structure des couches électro-déposées Cu/Co a été accomplie.

Les dépôts ainsi réalisés, sont caractérisés par différentes techniques de caractérisation.

La caractérisation par diffraction des rayons X a été déterminante pour s'assurer des phases présentes dans le système multicouches. Les données de diffraction des rayons X montrent que les couches minces électro déposées présentent une structure majoritairement cubique à faces centrées avec un paramètre de maille compris entre ceux des phases pures de cuivre et de cobalt.

La caractérisation par microscopie optique révèle l'existence de ces multicouches, par contre la caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) n'a pas pu aboutir à cause d'un mauvais polissage préalable de l'échantillon.

Comme perspectives, s'investir plus d'investigation dans les techniques de caractérisations qui sont indispensables pour s'assurer de la qualité les couches minces électro déposées.

Faire une étude complète contrôlant les paramètres de ces multicouches (taille, quantité et composition) pourrait être menée et corrélée aux mesures de magnéto-résistance.

Le système connecté à un potentiostat/galvano-stat (PGZ 402) est contrôlé par un logiciel Volta Master 4 version 7.09, Il permet d'utiliser différentes méthodes de déposition suivant le type de potentiel choisi :

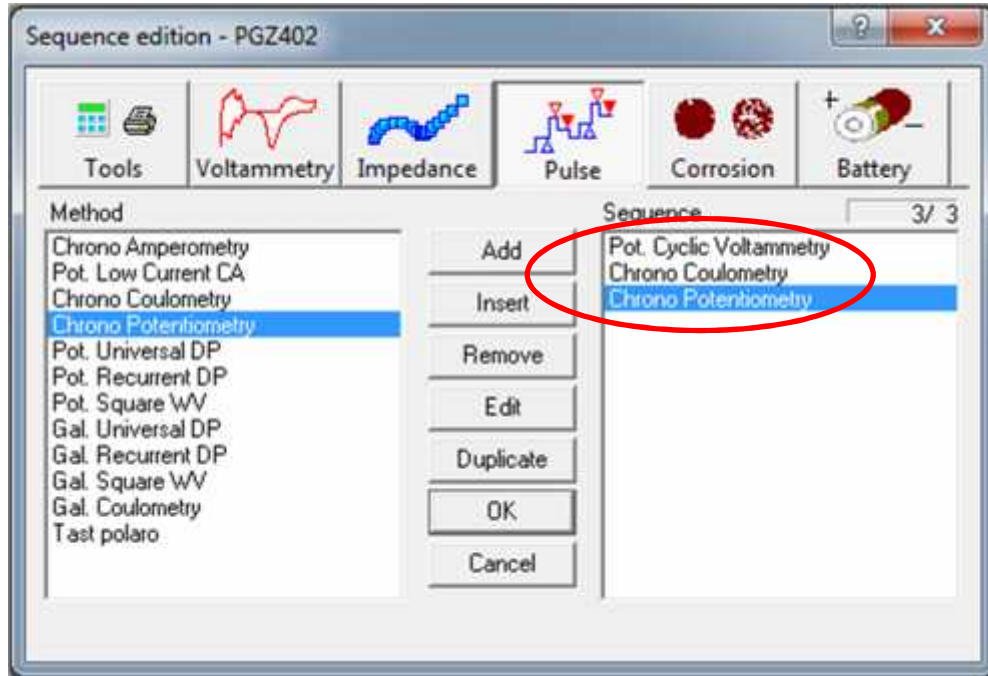


Figure Annexe -1 : Différentes méthodes de déposition

On prend comme exemple les méthodes suivantes :

- **Potential Cyclic voltammetry** : Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.
- **Chrono coulometry** : Cette méthode consiste en la mesure de l'évolution du courant traversant le système en fonction du temps de dépôt lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes d'un système électrochimique. Cette méthode est aussi appelée méthode potentiostatique.
- **Chrono potentiometry** : Cette méthode consiste en la mesure de la différence de potentiel qui apparaît aux bornes d'un système lorsqu'un courant le traverse. Elle est aussi appelée méthode galvano statique ou intention statique.

I.1. Etapes de lancement du logiciel volta master 4 version 7.09

a. Ouverture du programme

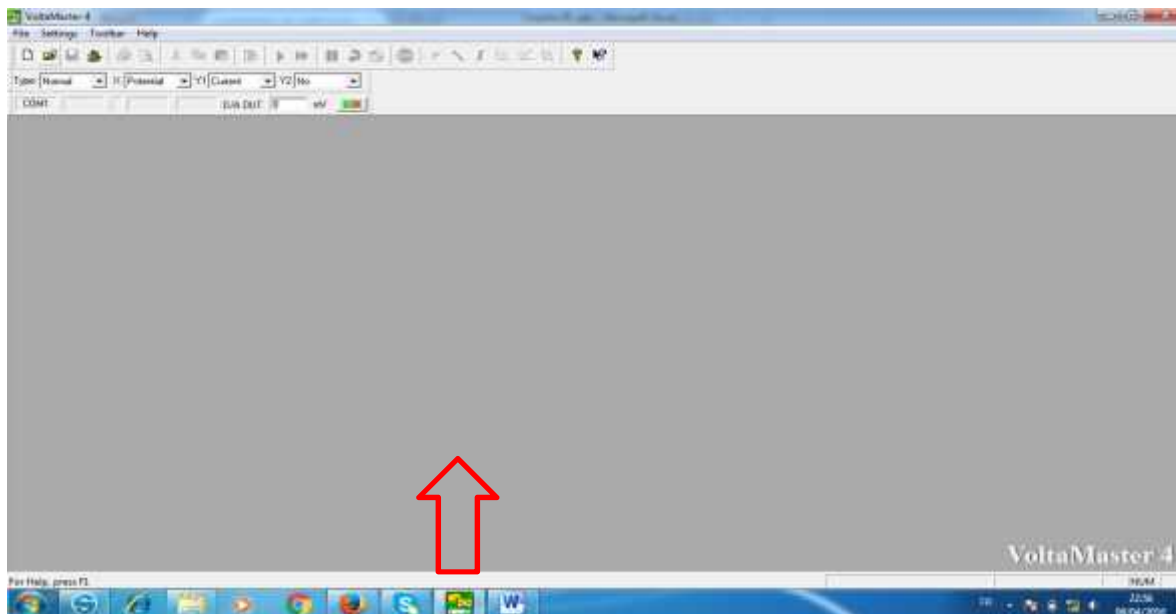


Figure Annexe - 2 : Ouverture de volta master 4 version 7.09

b. Inscription des informations de l'expérience

File / new sequence. Puis compléter les informations dans la page ouverte avec sauvegarde.

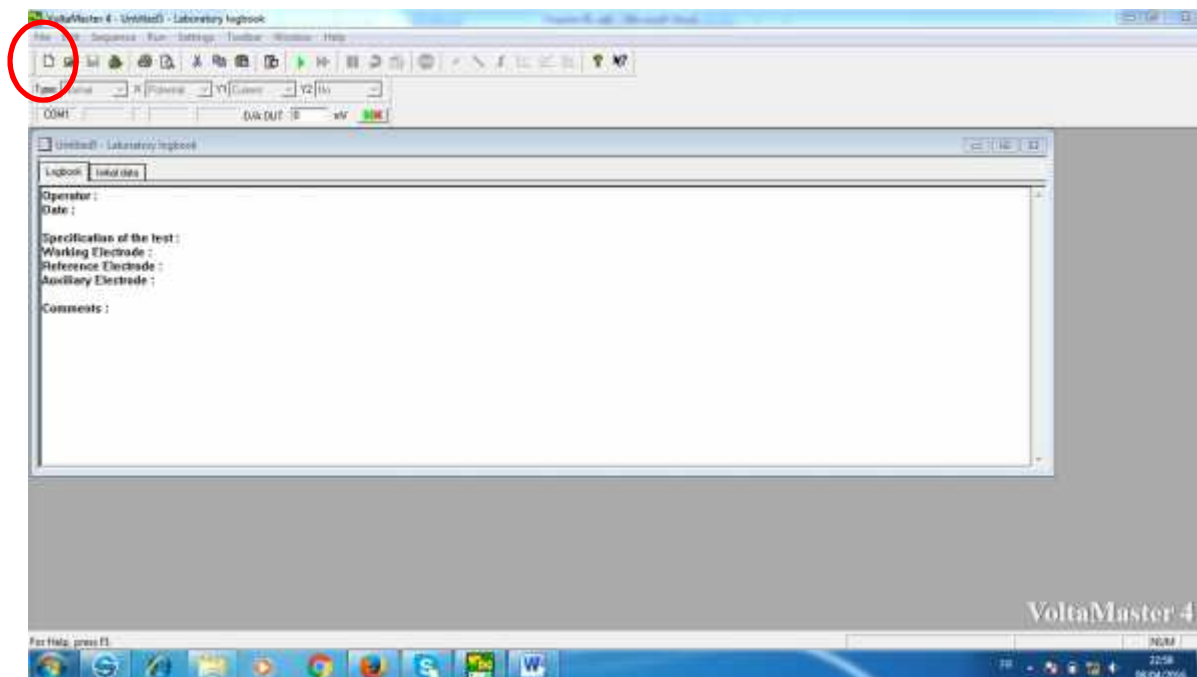


Figure Annexe - 3 : Etape « b »

c. Choix du type de potentiostat utilisé

Settings / instrument setup / test / PGZ 402 / ok.

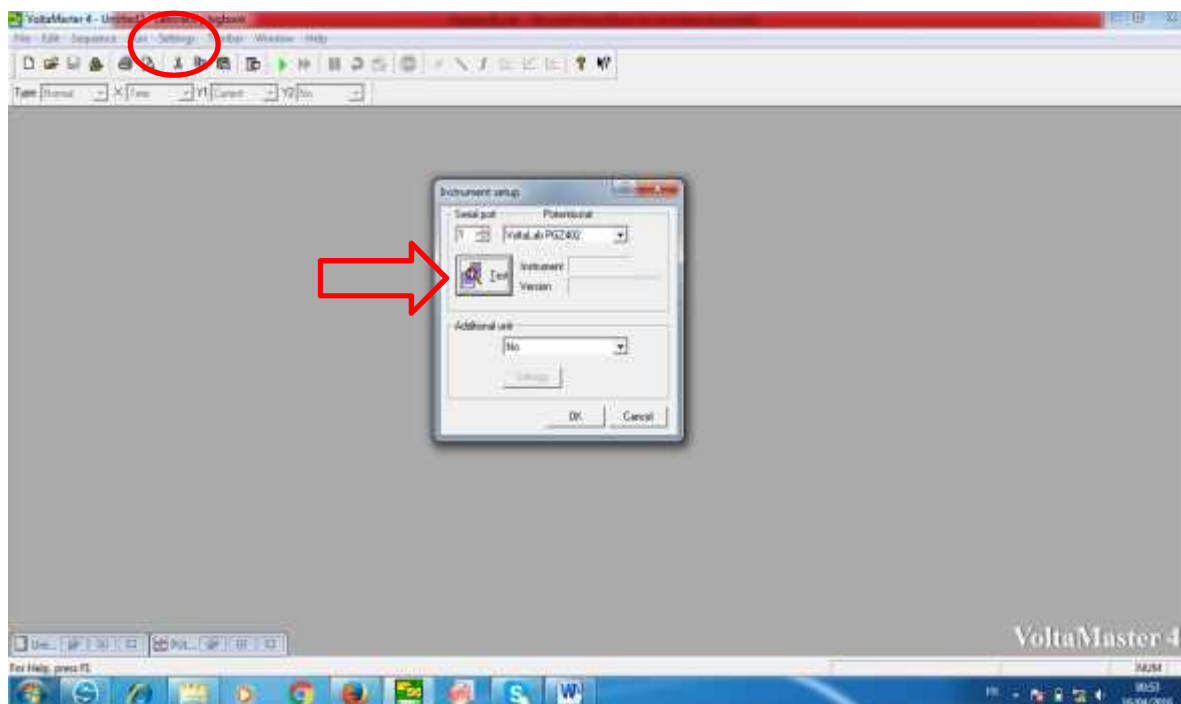


Figure Annexe - 4 : Etape « C »

d. Choix du type de l'électrode de référence utilisée et ses paramètres

Settings / cell setup, Puis choix de l'électrode de référence utilisée et ses paramètres. / Ok.

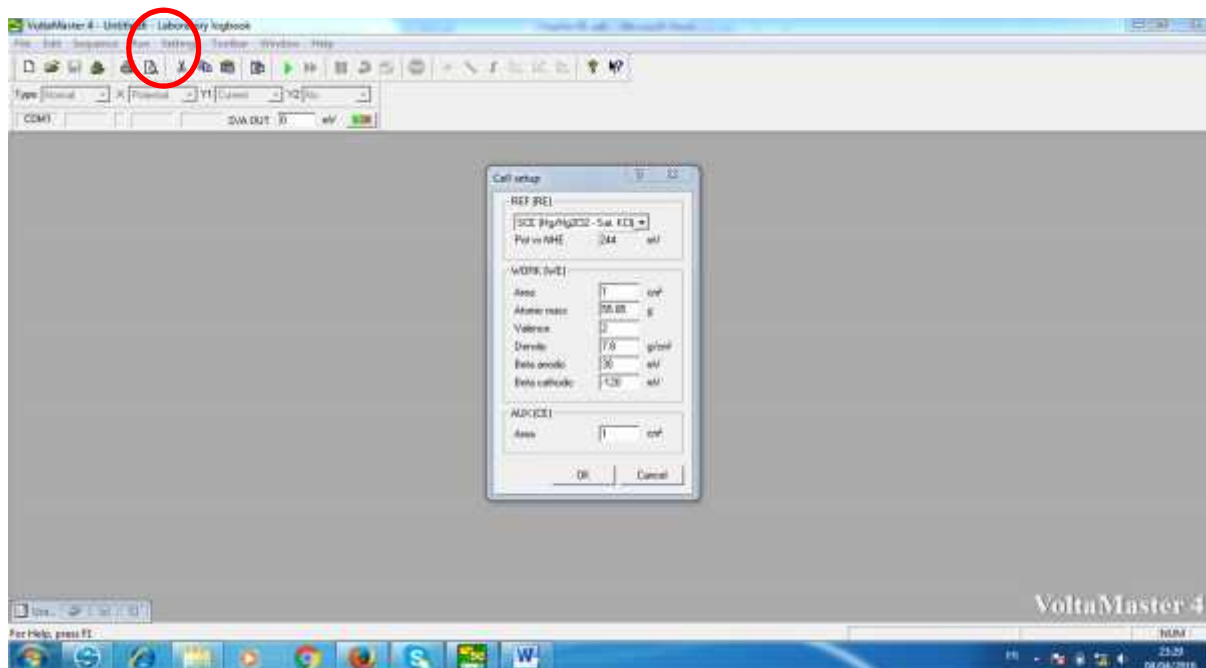


Figure Annexe - 5 : Etape « d »

e. Choix de la méthode de déposition

Sequence / Sequence edition / voltammetry / open circuit potentiel. / Choix et validation.

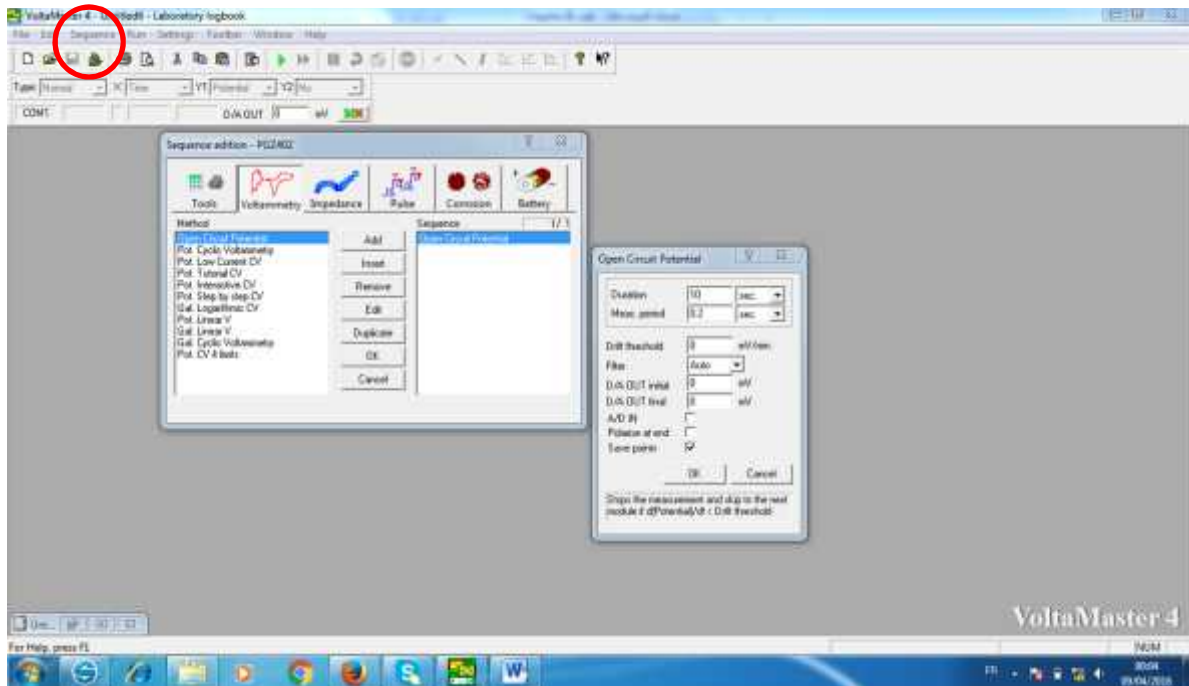


Figure Annexe - 6. A : Etape « e »

Sequence / Sequence edition / voltammetry / Pot. Cyclic voltammetry. / Choix et validation.

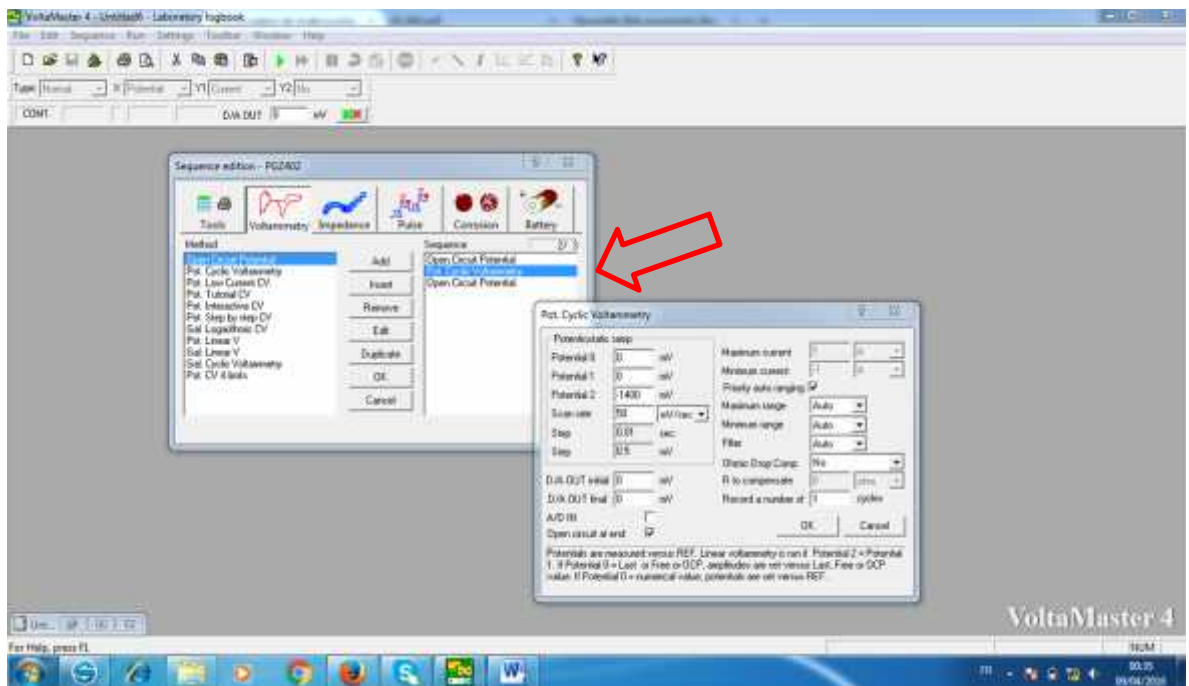


Figure Annexe – 6. B : Etape « e »

f. Lancement du logiciel volta master 4 version 7.09

En fin, sauvegarder tous les informations puis immerger les trois électrodes dans la solution électrolytique, appuyer sur le bouton de démarrage du potentiostat et appuyer sur le bouton Start.

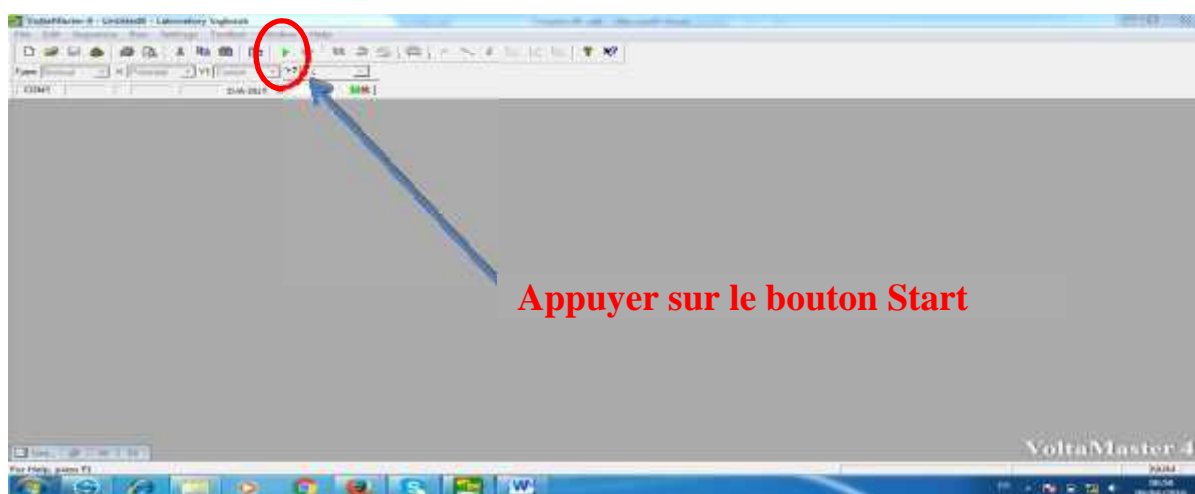


Figure Annexe - 7 : Etape « f »

I.2. Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale et paramètres de dépôt

A l'aide du logiciel Volta Master 4 version 7.09 et suivant les étapes ci-dessous :

File / Open curve(s) / choisir le nom du fichier / choisir le nom de la courbe avec sa méthode /ok.

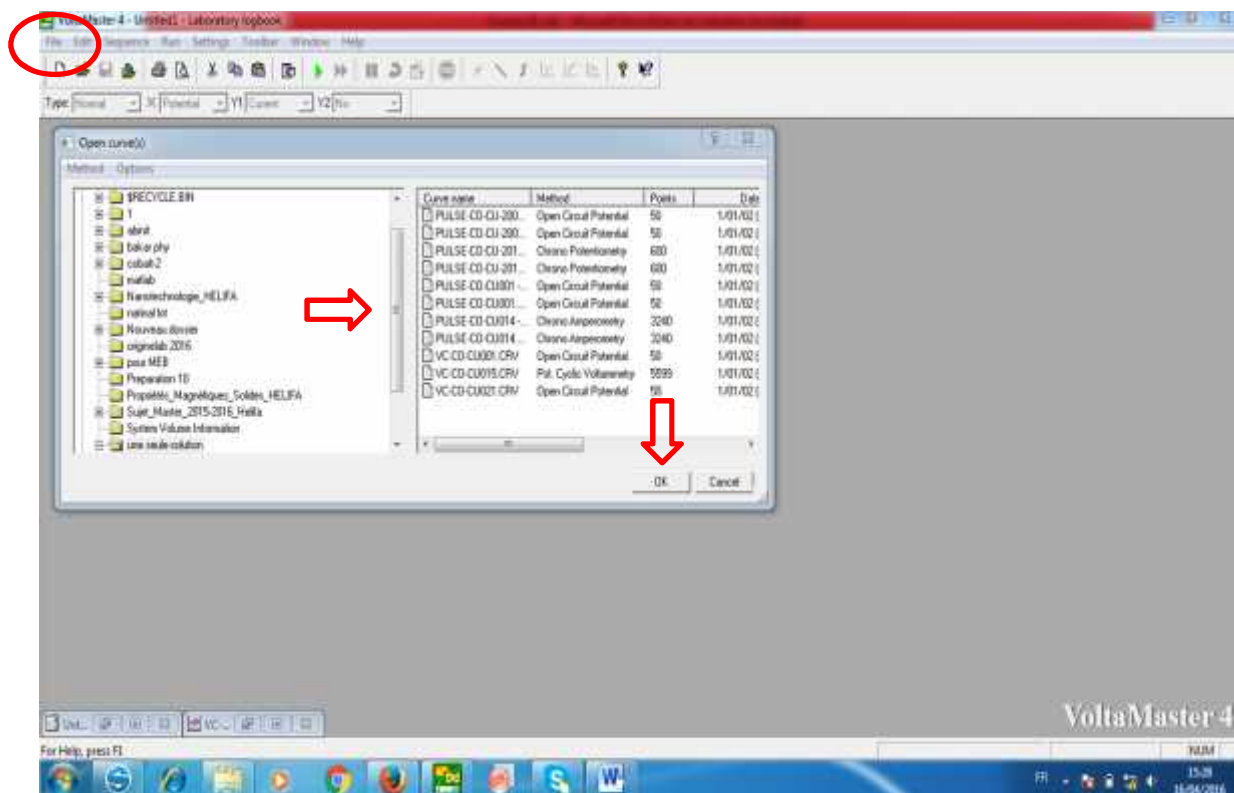


Figure Annexe - 8 : Etapes de l'ouverture la courbe.

Nous observons la courbe voltampérométrique cyclique expérimentale, l'intensité en fonction du potentiel.

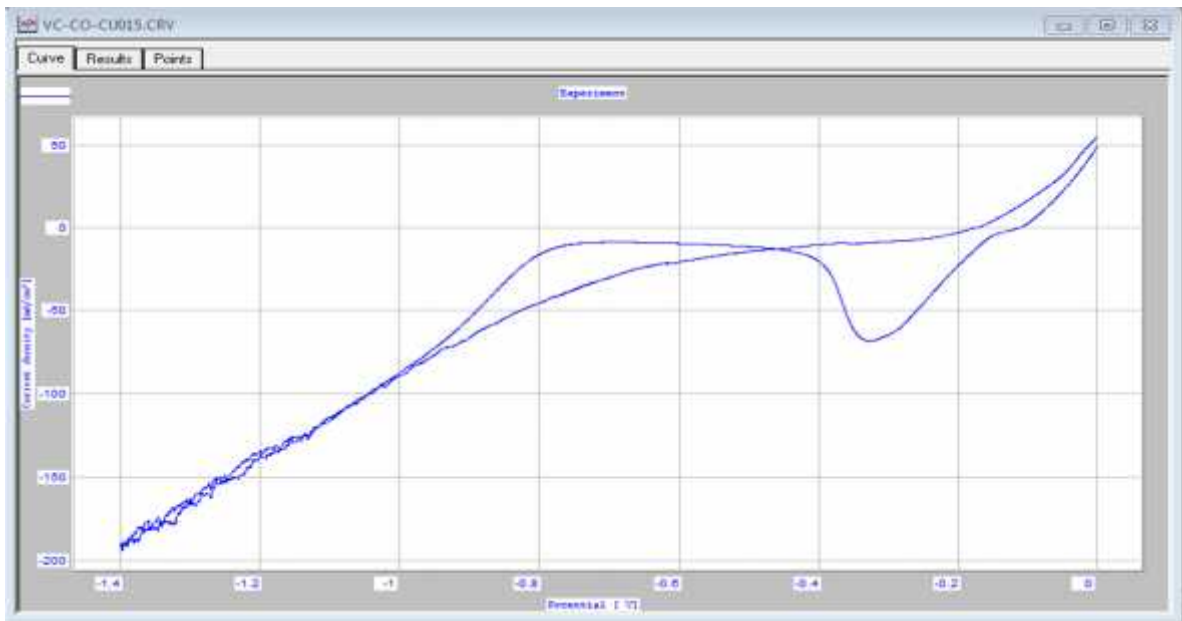


Figure Annexe - 9 : Courbe voltampérométrique cyclique expérimentale $I = f(E)$

I.3 Analyse des pics observés

Pour assurer les valeurs des pics à l'aide du logiciel Volta Master 4 version 7.09, on utilise les étapes suivantes :

Curve / trajet / forward / ok / processing / peak analysis / choix du mode de base line / choix des points « from...et to... » / results / draw.

I.3.a. Le premier pic observé

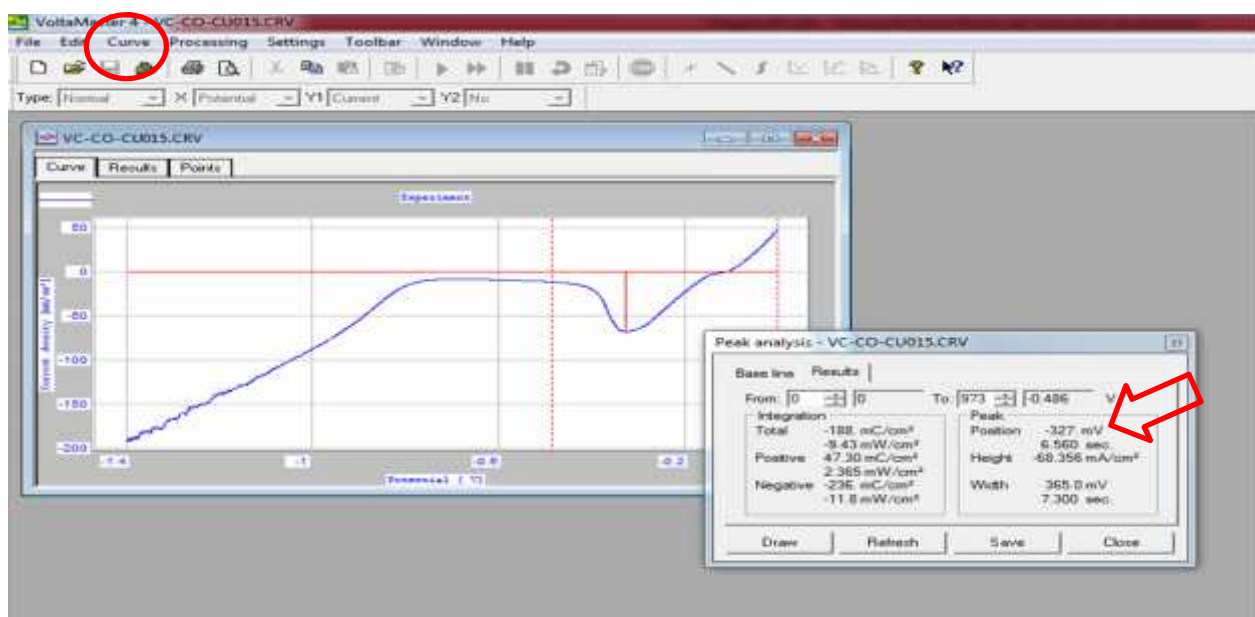


Figure Annexe - 10 : Premier pic observé.

Donc l'image volta master 4 version 7.09 montre que la valeur du premier pic est égale à : - 327mV.

I.3.b. Le deuxième pic observé

Même étapes que les étapes précédentes / Puis choisir les points « from... to ... » / results / draw

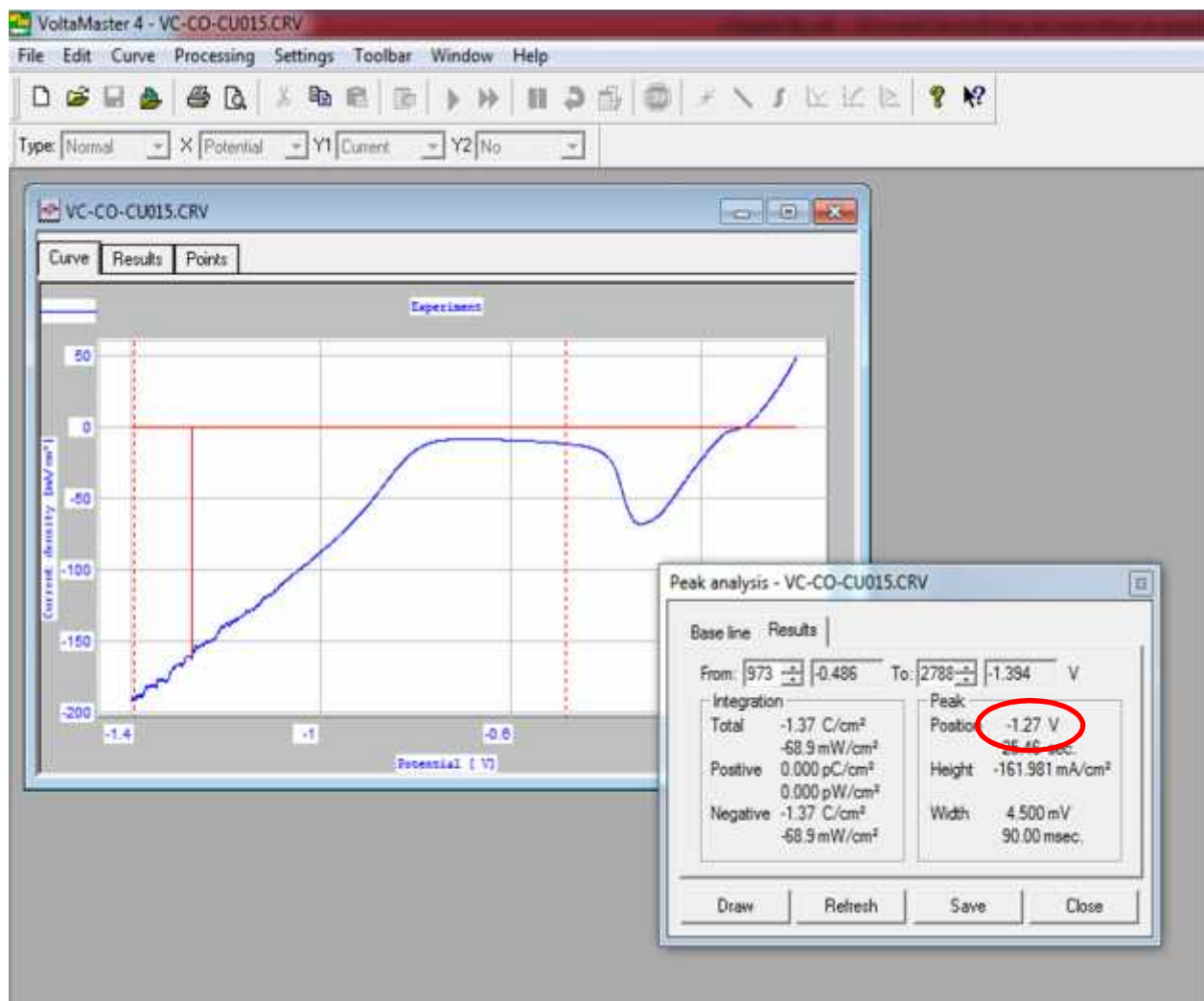


Figure Annexe - 11 : Deuxième pic observé.

L'image volta master 4 version 7.09 présente bien la valeur du second pic égal à : -1.27 V.

- **Remarque importante** : Pour retirer une copie on appuie sur le bouton / Print Preview.

Résumé

La magnétorésistance géante GMR (Giant MagnetoResistance) est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques communément appelées multicouches. Dans ce travail, nous nous proposons d'élaborer un système de multicouches Cu/Co par électrodéposition à l'aide de différentes techniques complémentaires et multi échelles. Une caractérisation par diffraction des rayons X a été utilisée afin de déterminer les phases présentes au sein des multicouches. Une caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré l'importance de préparation préalable des échantillons.

Mots clés : Electrodeposition, multicouches Cu/Co, GMR, DRX, MEB.

Abstract

Giant MagnetoResistance (GMR) is a quantum mechanical effect observed in thin film structures consisting of alternating ferromagnetic layers and nonmagnetic layers commonly known as multilayers. In this work, we propose to develop a multilayered system Cu / Co electrodeposited with different complementary techniques and multi scales. Characterization by X-ray diffraction was used to determine the phases present within the multilayer. A characterization by scanning electron microscopy (SEM) showed the importance of prior sample preparation.

Keywords : Electroplating, multilayered Cu / Co, GMR, XRD, SEM.

المغناطيسية العملاقة (GMR) هو تأثير كوانتي لوحظ في الهياكل رقيقة تتكو مغناطيسية وطبقات غير مغناطيسية والمعروف باسم متعددة الطبقات. في هذا العمل، نقترح وضع نظام متعدد / الذي أعد بتقنية الإلكتروراسب وهذا باستخدام عدة تقنيات مختلفة تكميلية وبمقاسات . تم استخدام توصيف بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد المكونات لمتعدد الطبقات. وأظهر توصيف بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) على أهمية الإعداد المسبق للعينة.

المفتاحية : تقنية الإلكتروراسب، / SEM XRD GMR.