THESE

Présentée par

Salah KENANE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : **Physique**

ELECTRODEPOSITION DE FILMS MAGNETIQUES GRANULAIRES Co-Ag

Date de soutenance : 26 novembre 1999

Composition du jury :

Président :	**J.L. Porteseil**
Rapporteurs :	**E. Chassaing** **L. Piraux**
Examinateurs :	**N. Benbrahim-Chérief** **E. Chaînet** **C. Meny** **J. Voiron**

Thèse préparée au sein du laboratoire de magnétisme Louis Néel
CNRS - Grenoble en collaboration avec le laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein des laboratoires de magnétisme Louis Néel (laboratoire du CNRS associé à l'UJF) et le LEPMI (laboratoire de l'INPG associé au CNRS et à l'UJF) en collaboration avec l'Université de Tizi-Ouzou en Algérie dans le cadre d'une bourse BDI avec le CNRS. Je remercie Dominique Givord, directeur du Laboratoire Louis Néel de m'avoir accueilli en ces lieux.

Je tiens à remercier très chaleureusement Nassima Benbrahim-chérief, Eric Chaînet et Jean Voiron, pour l'encadrement de mon travail pendant trois ans, ainsi que pour leurs qualités humaines qui m'ont été d'un grand soutien. Ils m'ont permis de mener à bien ce travail de recherche.

Je remercie E. Chassaing et L. Piraux d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse, C. Meny pour sa participation à ce jury, ainsi que J. L. Porteseil, qui a présidé le jury.

Un grand merci à B. Nguyen et L. Ranno pour leur grande disponibilité et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Je garderai toujours en mémoire les discussions scientifiques très enrichissantes que j'ai pu avoir avec eux.

J'adresse mes remerciements à Florence Robault pour la microanalyse X, et Christian Meny pour les mesures de résonance magnétique nucléaire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Merci aussi à Philippe Lethuillier, Didier Dufeu et Jean-François Guillaud pour l'utilisation des magnétomètres, Michel Bouvier pour la pulvérisation cathodique, Guy Espagnac pour la réalisation de la cellule électrochimique.

Mes pensées vont vers tous les thésards et chercheurs que j'ai pu rencontrer durant mes trois années de thèse. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux sur le plan scientifique et j'ai apprécié leurs qualités humaines. Je pense particulièrement à Nora, Anna, Yvonne, Marlio, Muriel, Camy, Pierre Olivier, Olivier, Ghaouti, Luana, Gabi, Bogdan, Mahfoud et tant d'autres....

Je n'oublierais pas de remercier Souleima pour son soutien moral, pour les coups de téléphone quotidiens, je sais que ses économies y sont passées.

J'exprime ma gratitude et mes remerciements chargés d'amours à ma famille qui a suivi jour après jour mon parcours depuis mes études primaires jusqu'à mon doctorat. Je tiens à leur dédier ce travail de thèse.

Une thèse ce n'est pas seulement un apport scientifique mais c'est une vraie expérience de relations humaines avec les gens qui nous entourent ; je tiens à dire à tous que je m'en suis enrichi.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction.....7

Chapitre I : Les Matériaux magnétiques granulaires.....9

I.A- Le magnétisme dans tous ces états.....12

I.A.1- Le ferromagnétisme.....13
I.A.2- Origine physique du magnétisme dans les métaux de transition.....14

I.B- Magnétisme des systèmes nanoscopiques 15

I.B.1- Grain monodomaine, grain multidomaine.....15
I.B.2- Modèle de Stoner-Wolfarth.....16
I.B.3- Modèle de Néel-Brown.....18
B.3.1- Loi d'Arrhenius.....18
B.3.2- Température de blocage.....18
B.3.3- Coercitivité des grains fins.....20

I.B.4- Le superparamagnétisme dans les grains fins.....21
B.4.1- Distribution de volume.....22
B.4.2- Interactions.....23

I.C- L'effet de magnétorésistance géante.....**24**

I.C.1- Premières observations de l'effet de magnétorésistance géante.....24
I.C.2- Origine physique de la magnétorésistance 25
I.C.3- Géométries de transport.....28

I.D- Les différents systèmes magnétiques à magnétorésistance géante.....**31**

I.D.1- Les multicouches à couplage antiferromagnétique.....31
I.D.2- Les systèmes à double coercitivité.....32
I.D.3- Les vannes de spin.....33
I.D.4- Les alliages granulaires.....36
D.4.1- Propriétés de transport dans les alliages granulaires.....37
D.4.2- Comparaison des différents systèmes granulaires à GMR.....39

I.D.5- Les structures hybrides.....40

I.E- Conclusion.....**42**

Chapitre II : Techniques expérimentales.....43

II.A- Méthodes électrochimiques.....46

II.A.1- Dispositif expérimental.....46
A.1.1- Cellule électrochimique.....46
A.1.2- Electrodes.....48

II.A.2- Etude électrochimique.....49
A.2.1- La voltampérométrie.....49
A.2.2- La chronoampérométrie.....49
A.2.3- Choix du régime électrique modulé.....50
A.2.4- Dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.....51

II.A.3- La microgravimétrie couplée.....52
A.3.1- La microbalance à cristal de quartz (MBCQ).....52
A.3.2- Exploitation des mesures de la MBCQ.....52
A.3.3- Dispositif expérimental pour les mesures électrogravimétriques...54

II.B- Méthodes Physiques.....56

II.B.1- Technique de préparation des substrats.....56
II.B.2- Techniques de caractérisation structurale.....58
B.2.1- Diffraction des rayons X.....58
B.2.2- Résonance magnétique nucléaire (RMN).....58

II.B.3- Techniques de caractérisation chimique.....58
B 3.1- Rétrodiffusion Rutherford (RBS).....58
B.3.2- Microanalyse X (WDS).....60

II.B.4- Technique de Mesure d'aimantation.....60
B.4.1- Magnétomètre à échantillons vibrant (VSM).....60
B.4.2- Technique de mesure de magnétorésistance.....62

II.C- Discussion du procédé électrochimique.....63

II.D- Conclusion.....64

Chapitre III : Etude de la cinétique de dépôt de l'argent et du cobalt.....65

III.A- Choix et mise au point de l'électrolyte.....68

III.A.1- Milieu sulfate.....68
A.1.1- Solubilité.....69
A.1.2- Echelle des potentiels thermodynamique.....70
A.1.3- Etude en balayage de potentiel.....71
A.1.4- Etude en mode potentiostatique.....74
A.1.5- Conclusion.....75

III.A.2- Milieu chlorure.....76
A.2.1- Répartition des différents chlorocomplexes de l'espèce Ag(I).....77
A.2.2- Echelle des potentiels thermodynamiques.....80
A.2.3- Analyse voltampérométrique.....81
A.2.4- Etude en mode potentiostatique.....84

III.B- Analyse gravimétrique couplée aux méthodes électrochimiques.....87

III.B.1- Analyse en mode voltampérométrique.....87
III.B.2- Etude en mode potentiostatique.....89

III.C- Etude de l'électrocristallisation du cobalt sur l'argent.....92

III.C.1- Nucléation.....92

III.D- Caractérisations chimiques et électrochimiques.....100

III.D.1- Choix du régime électrique modulé.....100
III.D.2- Caractérisations chimiques (RBS et WDS).....101

III.E- Conclusion.....103

Chapitre IV : Caractérisation structurale des alliages Co_XAg_{1-X}.....105

IV.A- Diffraction X.....108

IV.A.1- Diffraction aux grands angles.....108
IV.A.2- Estimation de la taille des grains de cobalt.....114

IV.B- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)....115

IV.B 1. Couches épaisses....115
IV.B 2. Composés granulaires....117

IV.C- Conclusion....119

Chapitre V : Propriétés magnétiques et de transport....121

V.A- Propriétés magnétiques....124

V.A.1- Cycles d'hystérésis....124
A.1.1- Variation thermique de l'aimantation en champ fort....129
A.1.2- Evolution thermique du champ coercitif....130

V.A.2- Estimation de la taille des particules de cobalt....132
V.A.3- Variation thermique de l'aimantation en champ faible....135
a)- Protocole de mesures "ZFC-FC"....135
b)- Résultats des mesures de variation thermique de l'aimantation....136

V.B- Propriétés de transport....141

V.B.1- Mesure de magnétorésistance....142
V.B.2- Discussion des résultats de magnétorésistance....146
a)- Influence de la concentration en cobalt....146
b)- Influence de la température....150
c)- Influence des recuits....150

V.C- Aimantation et magnétorésistance géante....155

V.D- Influence du substrat sur l'amplitude de magnétorésistance....157

V.E- Conclusion....159

Conclusion générale....161

Annexe....163

Bibliographie....169

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'étude des systèmes de dimensions réduites s'est considérablement développée depuis une vingtaine d'années et a permis de découvrir des phénomènes nouveaux associés à des longueurs caractéristiques proches des tailles de ces systèmes.
En particulier, les propriétés magnétiques des grains fins ont été étudiées depuis très longtemps (par Louis Néel notamment). Leur intérêt provenait du fait qu'en dessous d'une taille critique (quelques dizaines de nanomètres), un grain ferromagnétique est mono-domaine. Il en résulte une grandeur inaccoutumée du champ coercitif qui peut atteindre le millier d'œrsteds alors que dans une substance massive le champ coercitif est de l'ordre de l'œrsted. Cette propriété, connue depuis très longtemps, a été utilisée pour la fabrication d'aimants permanents et pour le stockage de l'information à haute densité.
Mais un renouveau récent de ces systèmes en grains fins est apparu avec la découverte de magnétorésistance géante (GMR) dans des matériaux magnétiques granulaires. La GMR a d'abord été mise en évidence dans des multicouches et l'enjeu économique de son application aux technologies de l'enregistrement magnétique est apparu très rapidement. Cet intérêt en a été d'autant plus renforcé par l'existence de GMR dans les granulaires, en principe plus faciles à élaborer. Ces matériaux granulaires présentant de la magnétorésistance sont constitués de grains ferromagnétiques immergés dans une matrice de métal non-magnétique. Des techniques très diverses ont été utilisées pour fabriquer ces petites particules : évaporation, pulvérisation sous vide, jet atomique, réaction chimique, etc ... .
La plupart de ces techniques de dépôt sous vide sont difficiles à mettre en œuvre et onéreuses. L'objet de notre travail est d'étudier l'élaboration de tels matériaux par la voie électrochimique de dépôt de couches minces. Cette technique offre en effet des avantages concernant la facilité de mise en œuvre et son faible coût . Elle est utilisée depuis moins d'une dizaine d'années pour la réalisation de couches minces et de multicouches. Ce n'est que tout récemment qu'elle a été utilisée pour élaborer des matériaux granulaires. Dans son principe, le procédé électrochimique est applicable au dépôt de plusieurs éléments métalliques dans la mesure où leurs potentiels d'équilibre sont suffisamment différents. Néanmoins, cette caractéristique peut éventuellement être modifiée, notamment par complexation.
Nous avons appliqué cette méthode de dépôt au système Co-Ag.
Ce mémoire comporte cinq chapitres.
Dans le premier, nous donnons un aperçu assez général des différents systèmes présentant de la magnétorésistance géante. Nous considérons les propriétés magnétorésistives des systèmes multicouches. Puis nous nous intéressons aux matériaux magnétiques granulaires, nous décrivons leurs propriétés magnétiques et leurs propriétés de transport. Finalement nous discutons l'intérêt de l'approche

électrochimique, les différents matériaux déjà réalisés par cette technique, ses avantages et ses inconvénients.

Le second chapitre est consacré à la description des principales techniques électrochimiques permettant d'élaborer des systèmes de nanoparticules, ainsi que les magnétomètres que nous avons utilisés pour étudier leurs propriétés. Nous avons également décrit les méthodes de caractérisation chimique et structurale qui nous ont permis de connaître la concentration et la structure de nos systèmes.

Le chapitre III présente les résultats des études électrochimiques obtenus à partir des deux bains de solutions différentes pour la réalisation de nos échantillons. Nous nous limitons par la suite à l'étude du bain le plus intéressant. Nous exposons l'étude d'électrocristallisation du cobalt sur l'argent qui nous a permis d'optimiser les paramètres électrochimiques en corrélation avec les mesures magnétiques et de transport.

Le chapitre IV est dévolu à la caractérisation structurale de nos échantillons tout en cherchant à corréler caractérisation X et résultats de résonance magnétique nucléaire (RMN).
Dans le chapitre V nous présentons les résultats des mesures magnétiques et de transport des échantillons ainsi réalisés.

Chapitre I

LES MATERIAUX MAGNETIQUES GRANULAIRES

Chapitre I

LES MATERIAUX MAGNETIQUES GRANULAIRES

I.A- Le magnétisme dans tous ces états **(12)**

I.A.1- Le ferromagnétisme (13)

I.A.2- Origine physique du magnétisme dans les métaux de transition (14)

I.B- Magnétisme des systèmes nanoscopiques **(15)**

I.B.1- Grain monodomaine, grain multidomaine (15)

I.B.2- Modèle de Stoner-Wolfarth (16)

I.B.3- Modèle de Néel-Brown (18)

I.B.4- Le superparamagnétisme dans les grains fins (21)

I.C- L'effet de magnétorésistance géante **(24)**

I.C.1- Premières observations de l'effet de magnétorésistance géante (24)

I.C.2- Origine physique de la magnétorésistance (25)

I.C.3- Géométries de transport (28)

I.D- Les différents systèmes magnétiques à magnétorésistance géante (31)

I.D.1- Les multicouches à couplage antiferromagnétique (31)

I.D.2- Les systèmes à double coercitivité (32)

I.D.3- Les vannes de spin (33)

I.D.4- Les alliages granulaires (36)

I.D.5- Les structures hybrides (40)

I.E- Conclusion **(42)**

Chapitre I

LES MATERIAUX MAGNETIQUES GRANULAIRES

INTRODUCTION

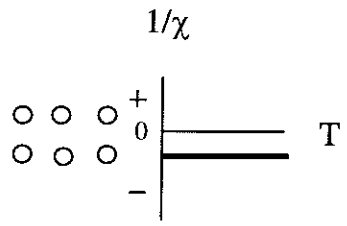
Les matériaux magnétiques granulaires ont fait l'objet de développements importants au cours de la dernière décennie. Des propriétés intéressantes ont en effet été découvertes dans des matériaux magnétiques hétérogènes, présentant des propriétés de matériaux durs ou de matériaux doux. Plus récemment (1992), de la magnétorésistance géante a été également découverte dans des matériaux granulaires préparés au moyen des techniques physiques usuelles telles que la pulvérisation cathodique. Notre étude a pour objet l'élaboration de matériaux granulaires à magnétorésistance par voie électrochimique.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps faire un bref descriptif du magnétisme ; nous nous intéresserons principalement aux propriétés magnétiques des systèmes nanoscopiques, notamment aux propriétés de transport dans les différents systèmes magnétiques et particulièrement dans les matériaux granulaires. Enfin nous ferons une comparaison entre les différents systèmes granulaires à GMR.

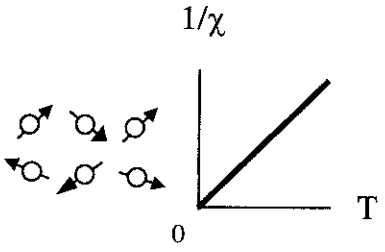
I.A- Le magnétisme dans tous ces états

Le magnétisme peut être divisé en deux grandes familles :

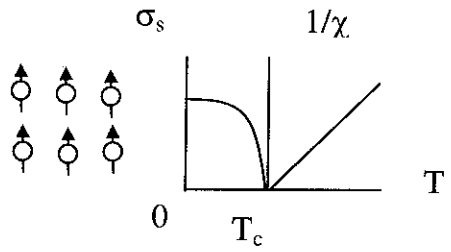
1. Le diamagnétisme et le paramagnétisme idéal (loi de Curie), caractérisé par un comportement statistique non coopératif des moments magnétiques.
2. Le paramagnétisme (Curie-Weiss), le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, et le ferrimagnétisme, qui sont caractérisés par un comportement coopératif. Les moments magnétiques individuels interagissent par l'intermédiaire d'interactions d'échange.



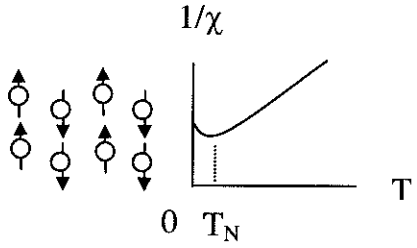
Diamagnétisme



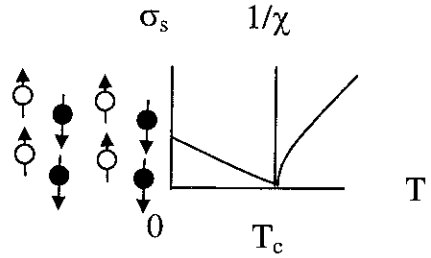
Paramagnétisme



Ferromagnétisme



Antiferromagnétisme



Ferrimagnétisme

Figure. 1.1 : *Les comportements magnétiques les plus courants*

La figure 1.1 donne une représentation schématique de différents comportements magnétiques des matériaux en fonction de la température. Les cercles vides et pleins représentent des atomes ou des ions de différentes espèces chimiques, T_c et T_N sont respectivement les températures de Curie et de Néel, σ_s est l'aimantation et χ est la susceptibilité du matériau magnétique considéré.
Nous donnons dans ce qui suit une description succincte du ferromagnétisme.

I.A.1- Le ferromagnétisme

On a vu précédemment que le ferromagnétisme est caractérisé par un comportement coopératif des moments magnétiques. Cette corrélation entre les moments magnétiques est, d'après Heisenberg, liée à l'existence d'interactions d'échange entre moments magnétiques. Si l'on considère deux atomes i et j portant respectivement des spins S_i et S_j, cette énergie d'échange est donnée par :

$$E = -2J_{ex}S_iS_j\cos\phi$$

J_{ex} est appelé l'intégrale d'échange et ϕ est l'angle entre les deux spins des atomes i et j.

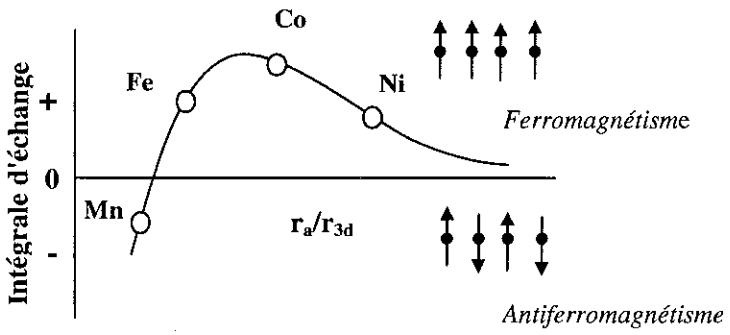


Figure 1.2 : *Courbe de Bethe-Slater (Schématique)*

Ainsi, suivant que J_{ex} est positif ou négatif, on aura respectivement un matériau ferromagnétique ou antiferromagnétique. Sur la figure 1.2 est schématisée la variation de l'intégrale d'échange en fonction de r_a/r_{3d}, où r_a représente le rayon de l'atome et r_{3d} celui de l'orbitale des électrons 3d.
Seuls certains éléments de transition 3d sont ferromagnétiques, par exemple le fer, le cobalt et le nickel.

I.A.2- Origine physique du magnétisme dans les métaux de transition

Il a fallu attendre 1933 et l'application de la théorie des bandes d'énergie au magnétisme des éléments de transition 3d pour expliquer certaines propriétés magnétiques comme par exemple la valeur non entière du moment magnétique. Dans ce modèle, les énergies des électrons 3d responsables du magnétisme de cette série de transition sont réparties dans deux demi-bandes étroites d'énergie (une demi-bande pour chaque valeur de spin) (fig. 1.3). Pour donner naissance à un moment magnétique, les interactions coulombiennes doivent être suffisantes pour produire un décalage en énergie entre les deux demi-bandes de spin up et down (critère de Stoner). La différence de remplissage de ces deux demi-bandes conduit à l'existence d'un moment magnétique. Parmi les éléments simples, seuls le Fe, Co et Ni sont ferromagnétiques. D'autres éléments, en particulier ceux des séries de transition 4d et 5d sont des paramagnétiques de Pauli. On distingue les ferromagnétiques forts (Co, Ni), dont la sous bande de spin majoritaire est pleine, des ferromagnétiques faibles (Fe), dont les deux sous bandes sont coupées par le niveau de Fermi. En raison des fortes interactions d'échange, les températures de Curie sont élevées. La position externe de la couche 3d rend les électrons très sensibles au champ cristallin des ions environnants ce qui conduit à une suppression presque complète du moment orbital et à l'existence d'une faible anisotropie magnétocristalline.

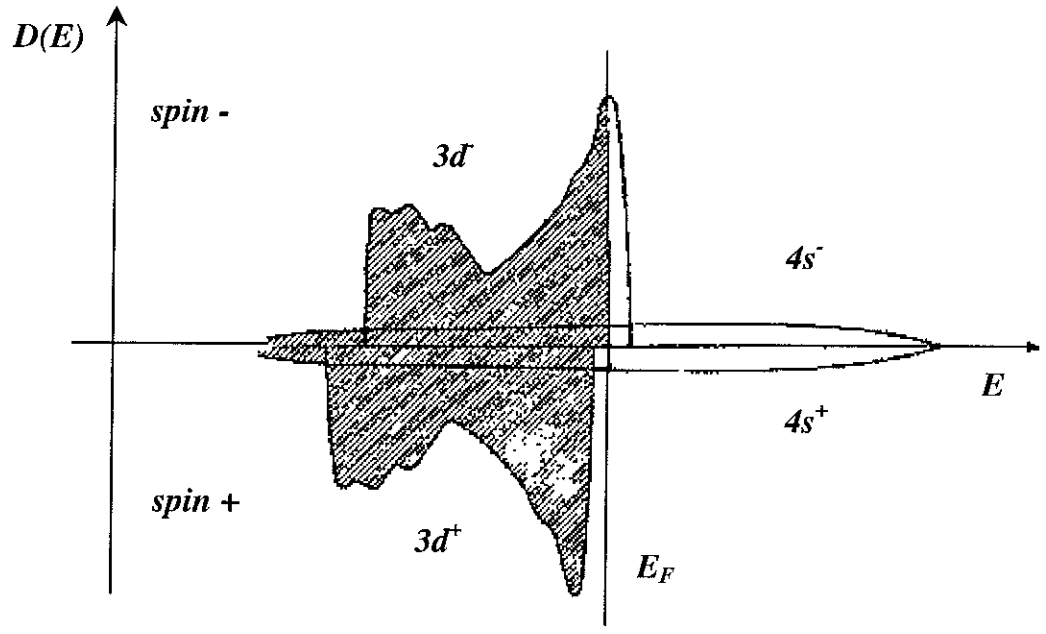


Figure. 1.3 : *Représentation schématique de la variation de la densité d'états D(E) en fonction de l'énergie E pour les électrons 3d et 4s.*

I.B- Magnétisme des systèmes nanoscopiques

I.B.1- Grain monodomaine, grain multidomaine

Lorsque les dimensions d'une particule sont inférieures à une certaine taille critique, le coût en énergie associée à la formation de parois, proportionnelle à la surface est supérieure au gain en énergie magnétostatique, proportionnelle au volume. L'aimantation adopte alors une configuration sans parois donc monodomaine.

La figure 1.4 schématise clairement cela. E représente l'énergie du cristal et L ses dimensions linéaires. En dessous d'une taille critique L_c, le cristal adopte une configuration magnétique monodomaine.

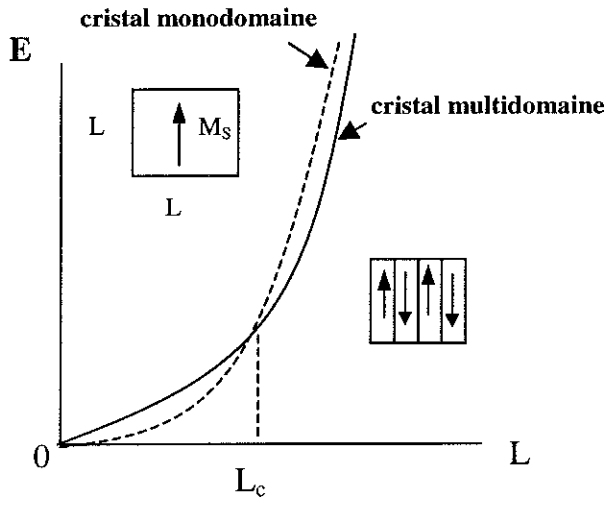


Figure. 1.4 : *Configuration monodomaine au-dessous d'une certaine taille critique*

La taille critique dépend de l'aimantation à saturation, de l'intégrale d'échange J_{ex} et de la constante d'anisotropie K du matériau. Comme cette taille critique est de l'ordre de 100 Å pour le fer et 300 Å pour le cobalt, les nanoparticules étudiées dans ce travail pourront toujours être supposées monodomaines.

L'anisotropie d'une nanoparticule peut contenir plusieurs termes d'énergie d'anisotropie d'origines différentes : anisotropie de forme (dans le cas de particules non sphériques), anisotropie magnétocristalline, anisotropie magnétoélastique. Néanmoins, dans la plupart des modèles, on considère une constante d'anisotropie globale sans présumer de ses origines. Cette anisotropie est supposée volumique, avec une symétrie uniaxiale.

I.B.2- Modèle de Stoner-Wolfarth

Stoner et Wolfarth (1948) ont déterminé les processus d'aimantation d'un grain monodomaine sphérique dans le cas d'une rotation cohérente de l'aimantation (tous les moments magnétiques se renversent à l'unisson).
Dans le cas d'une symétrie uniaxiale selon l'axe c, l'énergie d'anisotropie est égale à :

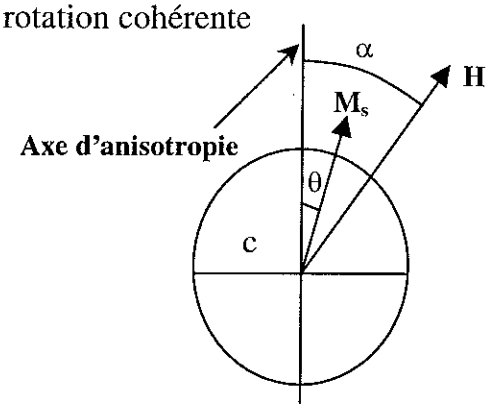


Figure 1.5

$$E_a = K.\sin^2\theta \qquad (1.1)$$

où,
K est la constante d'anisotropie uniaxiale, et
θ l'angle entre le vecteur M_s et l'axe c

Appliquons un champ magnétique H qui fait un angle α avec l'axe c (figure.1.5), l'énergie Zeeman est donnée par :

$$E_P = -H.M_s.\cos(\alpha-\theta) \qquad (1.2)$$

L'énergie totale d'un grain sphérique est alors égale à :

$$E = E_a + E_P = K.\sin^2\theta - H.M_s.\cos(\alpha-\theta) \qquad (1.3)$$

expression que l'on peut réécrire en variables réduites avec e = E / K et h = H/H_k, où $H_k = 2\,K / M_s$ est le champ d'anisotropie. Il vient alors :

$$e = \sin^2\theta - 2h.\cos(\alpha-\theta) \qquad (1.4)$$

Si l'on trace la variation de e(θ) pour différentes valeurs de h, on voit clairement

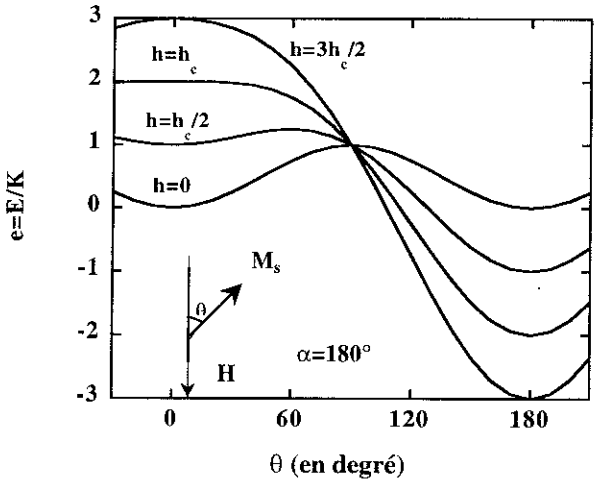


Figure 1.6 :
Variation de l'énergie en fonction de l'angle θ que fait l'aimantation avec l'axe de facile aimantation (cas où α=180°).

sur la figure 1.6 que la barrière d'anisotropie décroît avec un champ H croissant.

Pour les valeurs $h = h_c$ et $\theta = \theta_c$, la barrière d'anisotropie s'annule et l'aimantation peut basculer vers la direction du champ appliqué. h_c et θ_c sont donnés par :
$\tan^3 \theta_c = - \tan \alpha$,
$h_c^2 = 1-(3/4).\sin^2 2\theta_c$

pour $\alpha = 180°$, $\theta_c = 0$ et $h_c = 1$ ou $H=H_k$. Le cycle d'hystéresis est rectangulaire, comme représenté sur la figure 1.7 et on remarque que le minimum d'énergie (fig. 1.6) pour $h = 0$ devient un maximum pour $h = h_c$.

Stoner et Wolfarth ont calculé dans le cadre de leur modèle les cycles d'hystérésis schématisés sur la figure 1.7 pour différentes orientations du champ par rapport à l'axe d'anisotropie.

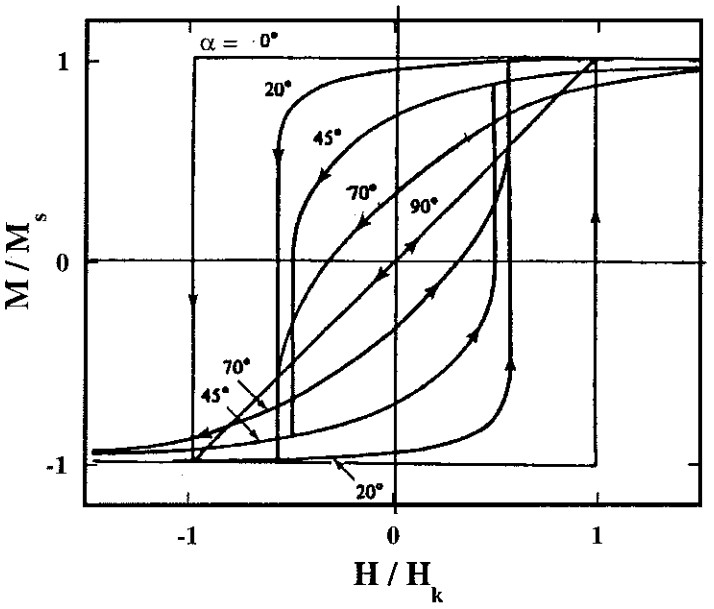


Figure 1.7 : *Cycles d'hystérésis calculés à partir du modèle de Stoner-Wohlfarth*

Dans le cas où $h = h_c$, $\alpha = 180°$, on peut estimer la barrière d'énergie ΔE due à l'anisotropie. Celle-ci dépend du champ et du volume V de la particule.

$$\Delta E = KV\,(1-H/H_k)^2 \qquad (1.5)$$

I.B.3- Modèle de Néel-Brown

B.3.1 - Loi d'Arrhénius

A température finie, du fait de l'agitation thermique la barrière d'énergie ΔE peut être franchie, le temps caractéristique de ce processus étant donné par la loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 e^{(\Delta E / k_B.T)} \qquad (1.6)$$

k_B est la constante de Boltzmann et τ_0 représente le temps caractéristique du mécanisme de retournement.

Pour déterminer le temps τ_0, Néel suppose que l'énergie de vibration du réseau est transmise au système de spins, via le couplage magnétoélastique et les fluctuations du champ démagnétisant [Néel 49]. Partant de l'équation de Landau-Lifschitz-Gilbert [Brown 63], Brown propose une expression de τ_0 s'exprimant en fonction T, K, V et du champ d'anisotropie H_a :

$$\tau_0 = (\pi k_B T/KV)^{1/2}(2/\gamma H_a) \qquad (1.7)$$

où γ est le rapport gyromagnétique de l'électron. Comme le volume de la particule et la température se retrouvent dans l'exponentielle de la loi d'Arrhénius, ces deux quantités dominent la variation de τ. τ_0 est considéré comme une constante par la plupart des auteurs pour interpréter les résultats. Les valeurs de τ_0 rapportées dans la littérature sont comprises entre 10^{-9} et 10^{-13} secondes.

En effet, la mesure d'aimantation à température finie dépend du champ appliqué, mais également de l'échelle de temps de la mesure, de la température et du volume de la particule par l'existence du temps de relaxation.

B.3.2- Température de blocage

A partir de l'expression (1.6) et à champ magnétique nul, la température de blocage T_b est la température pour laquelle le temps de relaxation est égal au temps de mesure τ_m :
Compte tenu des valeurs couramment admises ($\tau_0=10^{-10}$s et τ_m=10s), l'expression (1.6) s'écrit :

$$25k_B T_b = KV \qquad (1.8)$$

Cette relation conduit à une expression donnant la température de blocage qui définit la transition entre l'état superparamagnétique et l'état ferromagnétique. Au-dessous de T_b, le moment magnétique de chaque particule est bloqué. Un champ magnétique appliqué en sens opposé de l'aimantation permet d'abaisser la barrière d'énergie, qui s'écrit d'après le modèle de Stoner et Wolfarth (relation 1.5)

$$\Delta E = KV[1-(HM_s/2K)]^2$$

A la température T ($T<T_b$), l'aimantation de la particule peut se retourner pour un champ H_c défini comme précédemment par :

$$\Delta E = 25k_BT=KV[1-H_c/H_k]^2 \qquad (1.9)$$

Cette relation permet d'obtenir une expression du champ de retournement :

$$H_c = H_k[1-(25k_BT/KV)^{1/2}]= 2K/M_s[1-(T/T_b)^{1/2}] \qquad (1.10)$$

La variation de la coercitivité d'un grain monodomaine en fonction de la température est représentée sur la figure 1.8.

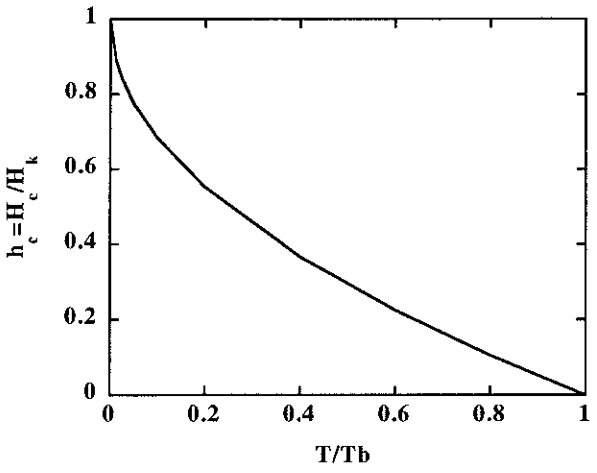


Figure 1.8 : *Variation du champ coercitif en fonction de T/T_b*

Au-dessus de la température de blocage, l'énergie thermique est suffisante pour supprimer la barrière d'énergie. L'aimantation fluctue entre les différentes directions de facile aimantation. La particule est dans un état superparamagnétique. Remarquons que la relation (1.10) donne un champ de retournement qui s'annule à la température de blocage T_b.

B.3.3- Coercitivité des grains fins

Parmi les propriétés magnétiques les plus remarquables des grains fins, le champ coercitif peut atteindre plusieurs milliers d'oersteds alors qu'il est de l'ordre de quelques oersteds dans les matériaux massifs. La figure 1.9, montre schématiquement la variation de la coercitivité en fonction de la taille des grains.

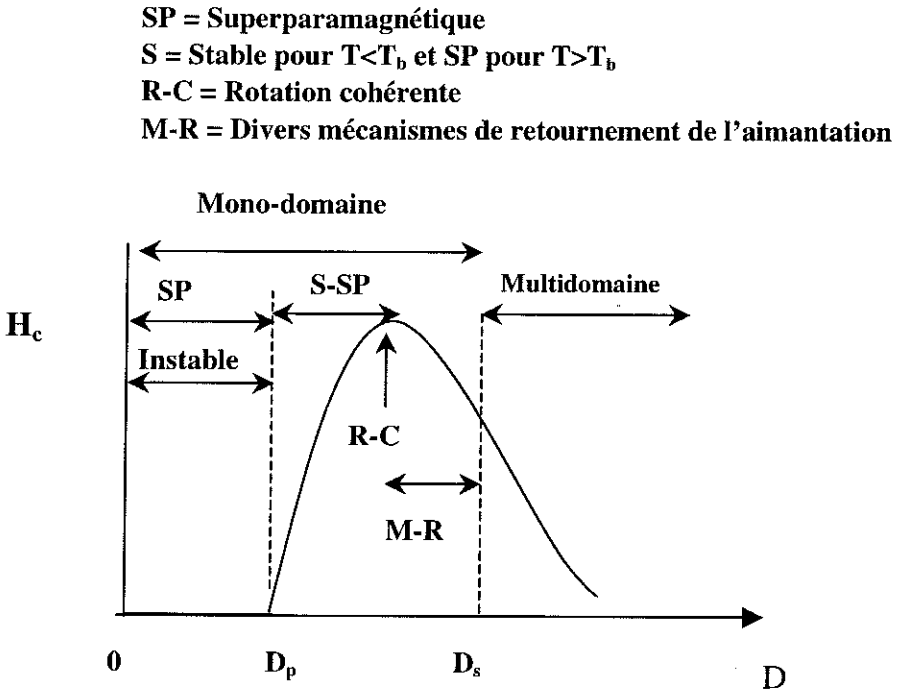


Figure 1.9 : *Variation du champ coercitif en fonction de la taille des particules (Schématique)*

Dans le cas où le grain est multidomaine, le retournement de l'aimantation se fait principalement par déplacement de parois, et la dépendance de la coercitivité en fonction de la taille D est donnée empiriquement [Cullity] par la loi :

$$H_c = a + b/D \qquad (1.11)$$

Au-dessous d'une taille critique D_s (fig. 1.9), les particules sont monodomaines. Toutefois pour les particules les plus grosses, divers modes de retournement de l'aimantation sont possibles (fanning, curling, ...) et le champ coercitif est inférieur au champ d'anisotropie. A mesure que la taille des particules diminue, le champ coercitif augmente et tend vers la valeur du champ d'anisotropie qui sera atteinte lorsque le processus de rotation cohérente de l'aimantation est en

jeu. Les fluctuations thermiques vont jouer un rôle important et pour les particules ferromagnétiques au-dessous de leur température de blocage, le champ coercitif décroît quand la taille D des particules diminue suivant la loi établie dans la relation (1.10), qui peut être écrite sous la forme :

$$H_c = H_k\left[1-\left(\frac{V_p}{V}\right)^{1/2}\right] = H_k\left[1-\left(\frac{D_p}{D}\right)^{3/2}\right] \qquad (1.12)$$

Pour des tailles de particules plus petites que D_P, l'aimantation devient instable et l'énergie thermique est suffisamment grande pour vaincre la barrière d'anisotropie, donc faire basculer l'aimantation dans la direction de facile aimantation dans le cas d'une anisotropie uniaxiale. Chaque particule alors est superparamagnétique quelque soit la température et le champ coercitif est nul.

I.B.4- Le superparamagnétisme dans les grains fins

Si le volume d'un grain monodomaine devient très petit, l'énergie de barrière KV devient assez faible et l'énergie thermique peut être alors suffisante pour vaincre la barrière d'anisotropie et retourner l'aimantation de chaque grain dans les directions de facile aimantation.
Comme dans le paramagnétisme atomique, l'application d'un champ magnétique a pour effet d'aligner les moments magnétiques de chaque particule alors que l'énergie thermique va tendre à les désordonner. Le moment atomique est remplacé par le moment magnétique géant (macrospin) $\mu = M_s.V$ (avec M_s l'aimantation à saturation du matériau considéré), d'où la dénomination de superparamagnétisme [Bean 59, Jacobs 63].

A la limite des hautes températures ($k_BT>>KV$), on peut considérer que l'anisotropie ne joue plus aucun rôle ; le moment magnétique de chaque grain fluctue dans toutes les directions possibles. Les courbes d'aimantation d'un ensemble de grains noyés dans une matrice non magnétique peuvent alors être décrites par une loi de Langevin.

$$M(H,T)=M_s\,[\coth(M_sVH/k_BT)-(k_BT/M_sVH)] \qquad (1.13)$$

avec M_s l'aimantation à saturation, V le volume de la particule, k_B la constante de Boltzmann et T la température.
Généralement, dans les systèmes magnétiques granulaires réels, il existe une distribution des tailles des particules et donc un moment magnétique par grain

différent. Cependant deux aspects du superparamagnétisme restent toujours vrais :
- toutes les courbes d'aimantation effectuées à différentes températures s'ajustent sur une courbe unique en fonction de H/T.
- il n'y a pas d'hystérésis, le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont nuls. Toutes les particules ont un diamètre $D<D_s$ (fig.1.9)

La transition entre le mode bloqué ($T<T_B$) pour lequel l'anisotropie joue un rôle important et le mode superparamagnétique où elle n'intervient plus est progressive. A cause de l'existence d'une distribution de taille des grains, il existe un régime transitoire où la loi de Langevin n'est plus applicable. Néanmoins, le point essentiel est la disparition de la loi d'échelle en H/T.

B.4.1-Distribution de volumes

Dans les systèmes granulaires réels, il existe une distribution de volumes et donc une distribution des barrières d'anisotropie. Pour la prendre en compte, il convient de modifier la formule de Langevin en prenant la moyenne sur la répartition des volumes :

$$M(H,T) = \int_0^\infty f(V).M_V(T,H).dV \qquad (1.14)$$

où $f(V).dV$ représente la fraction des grains dont le volume est compris entre V et $V+dV$ et $M_vL(M_sVH/k_BT)$ l'aimantation des particules de volume V. Notons que la loi d'échelle en H/T est conservée. En champ faible on retrouve une loi de Curie :

$$M(H,T) = N\int_0^\infty f(V).\frac{M_s V}{3}\frac{M_s VH}{k_B}dV = (N.M_s{}^2.H/3.k_B.T).\overline{V}^2 \qquad (1.15)$$

N représente le nombre de grains magnétiques par unité de volume de substance magnétique considérée. La relation (1.15) montre que la susceptibilité initiale dépend des grains ayant un grand volume.
Dans les champs intenses, l'équation (1.15) devient :

$$M(H,T) = N.Ms.\overline{V} - \frac{N.k_B.T}{H} \qquad (1.16)$$

A partir des équations (1.15) et (1.16), on peut accéder aux valeurs de $\overline{V}$ et de $\overline{V^2}$, donc à la granulométrie du système.

B.4.2- Interactions

On peut aisément concevoir que dans un système magnétique granulaire, les interactions entre particules soient gouvernées à la fois par la grandeur du moment que porte chaque grain, par le volume des particules et par la distance d entre grains. Pour des particules ferromagnétiques, au-dessous du seuil de percolation, les interactions sont essentiellement de nature dipolaire. Interactions à longue portée (couplage dipolaire, interaction RKKY..), ces interactions sont aléatoires et de différente intensité.

Signatures expérimentales

Jusqu'ici nous avons considéré une assemblée de particules magnétiques sans interaction, la susceptibilité suit une loi de Curie. Chantrell et Wohlfarth [Chantrell 83] ont montré que la présence d'interactions entre grains superparamagnétiques se traduit par une susceptibilité décrite par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi(T,H) \approx \frac{NV^2M_s^2}{3k_B(T-T_0)} \tag{1.17}$$

où V représente le volume du grain, N le nombre de particules et M_s l'aimantation à saturation.

La nature des interactions (ferro ou antiferromagnétiques) et leur importance sont régies respectivement par le signe et la valeur absolue de T_0.

Pour tenir compte de ces interactions, le temps de relaxation à champ nul peut généralement s'exprimer sous la forme d'une loi de Vogel-Fulcher :

$$\tau \approx \tau_0 e^{\frac{\Delta E_0}{k_B.(T-\theta)}} \tag{1.18}$$

ΔE_0 représente la barrière d'énergie en l'absence d'interactions. Cette expression a été proposée par plusieurs auteurs [Tholence 80, Shtrikman 81] pour expliquer les phénomènes de relaxation dans les verres de spins, avant d'être utilisée pour décrire les systèmes granulaires magnétiques.

I.C- L'effet de magnétorésistance géante

I.C.1- Premières observations de l'effet de magnétorésistance géante

C'est en 1988 que l'effet de magnétorésistance géante (GMR : Giant Magnetoresistance) a été observé pour la première fois par l'équipe de A. Fert à Orsay dans les multicouches (Fe 30Å/Cr 9Å)$_{40}$ [Baibich 88].

Un changement drastique de résistance (jusqu'à 80% sous un champ magnétique de 2 T à 4 K) est associé à l'application du champ magnétique dans le plan de l'échantillon qui a pour effet d'aligner les aimantations des couches de Fe orientées (fig.1.10).

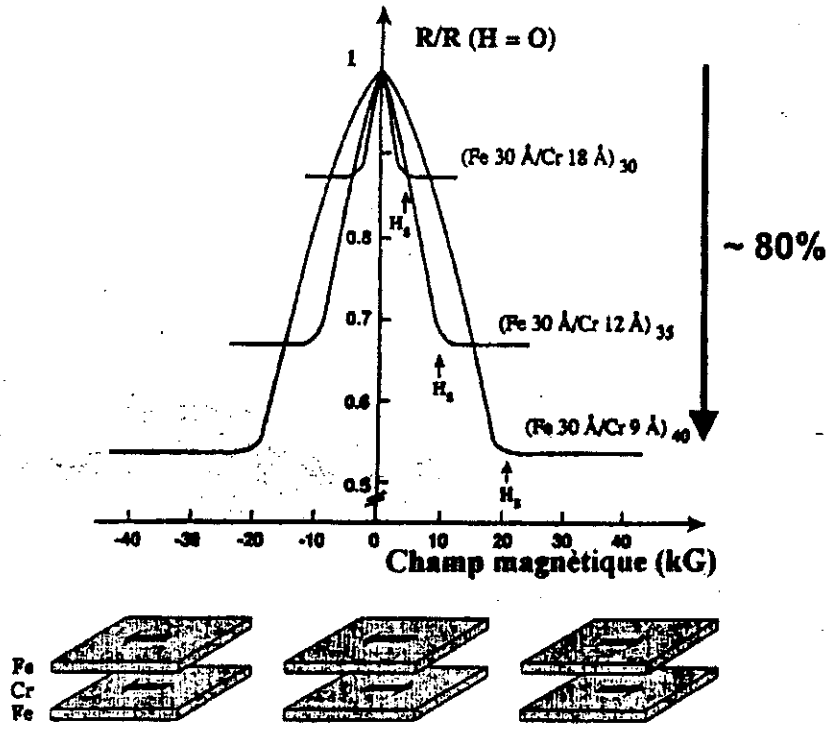


Figure 1.10 : *Variation de la résistance de multicouches Fe/Cr (001) élaborées par épitaxie par jet moléculaire (MBE).* [Baibich 88]

Depuis cette découverte historique, un grand nombre de systèmes analogues aux multicouches de la forme (FM/NM) où FM désigne un métal de transition magnétique (Ni, Fe, Co et leurs alliages...) et NM un métal conducteur non magnétique (métal de transition : V, Cr, Nb, Mo, Ru, Re, Os, Ir ou métal noble : Au, Cu, Ag) se sont révélés posséder de la magnétorésistance géante.

L'amplitude de la GMR dépend principalement du couple de matériaux retenus et des épaisseurs des différentes couches. Alors qu'elle est à peine de 0.1% dans les multicouches à base de V ou de Mo, elle passe à quasiment 100% dans les multicouches (Fe/Cr) [Baibich 88, Fullerton 93] ou (Co/Cu)[Mosca 91, Parkin 90].
Dans de nombreux systèmes en multicouches, l'apparition de la GMR a été observée dans une grande variété de matériaux de structures différentes : (les systèmes à double coercitivité [Barnas 90, Dupas 90, Yamamoto 91], vannes de spin [Diény 91], systèmes hybrides [Holody 94, Stern 95], alliages granulaires [Berkowitz 92, Xiao 92, Chien 93] etc... Dans tous les cas, l'apparition de la magnétorésistance est associée à la possibilité de modifier l'orientation relative des aimantations des couches magnétiques quelque soit la configuration magnétique en champ nul. L'existence d'un couplage antiferromagnétique entre les couches magnétiques n'est donc pas une condition nécessaire quant à l'apparition de la GMR.
Deux paramètres sont utilisés pour caractériser l'effet de magnétorésistance géante :

- L'amplitude de GMR

Il s'agit de la variation relative de la résistance du matériau associée à l'application d'un champ magnétique. On a défini l'amplitude de la magnétorésistance par le rapport :

$$\frac{\Delta R}{R(H_{Sat})} = \frac{R(H = H_c) - R(H_{Sat})}{R(H_{Sat})} \qquad (1.19)$$

où $R(H_{Sat})$ est la résistance du matériau magnétique saturé et H_c le champ coercitif du matériau correspondant.

- La sensibilité

Elle est définie par le rapport de l'amplitude de magnétorésistance maximale sur le champ à saturation qui lui est associé. A ce jour, les systèmes les plus performants sont les systèmes dits "vanne de spin" pour lesquels il a été trouvé une sensibilité supérieure à 2.5% par oersted. [Diény 91]

I.C.2- Origine physique de la magnétorésistance

La compréhension de l'origine physique de la magnétorésistance passe par la compréhension des mécanismes de conduction lors de l'application d'un champ magnétique.

Dans les métaux de transition ferromagnétiques, les électrons responsables de la conduction sont les électrons s, d et/ou les électrons sd hybridés [Stearns 93] ; à basse température la diffusion de ces électrons polarisés en spin garde un caractère conservatif en spin (faible diffusion sur les magnons et couplage spin-orbite négligeable) et il est raisonnable de considérer un modèle à deux courants en parallèle, un pour les électrons de spin ↑ et un pour les électrons de spin ↓ [Mott 64, Fert 68]. Par ailleurs, il a été observé dans les métaux ferromagnétiques une dépendance de la section efficace en spin [Fert 76], celle-ci provient de la différence de densité d'états vides au niveau de Fermi. En effet, il est connu que, dans les matériaux ferromagnétiques, il existe un décalage en énergie entre la bande $d_\uparrow$ et la bande $d_\downarrow$. L'assymétrie de remplissage de la bande d entre les spins "up" et "down" conduit à une différence des densités d'états au niveau de Fermi qui est à l'origine même du caractère ferromagnétique de ces métaux. Ce décalage en énergie entre la bande $d_\uparrow$ et la bande $d_\downarrow$ crée une différence de densité des états vides vers lesquels les électrons peuvent être diffusés (schéma de bandes représenté sur la fig. 1.11).

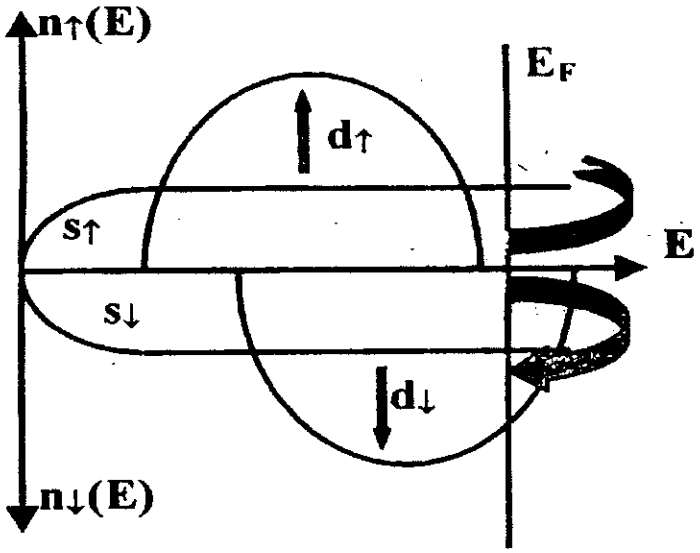


Figure 1.11 : *Schéma de bandes pour les métaux de transition*

Ce décalage en revanche n'existe pas pour la bande s ; ainsi si les électrons de spin "up" peuvent diffuser seulement vers les états s disponibles, les électrons "down" ont le choix entre un état s ou un état d vide, ce qui se traduit par une différence des libres parcours moyens électroniques.

On peut comprendre maintenant que les électrons responsables de la conduction vont être très sensibles à l'environnement magnétique de l'échantillon et c'est la possibilité de modifier la configuration magnétique du matériau grâce à un champ magnétique externe qui va permettre l'observation de magnétorésistance géante.

Considérons un système constitué d'une couche non magnétique NM séparant deux couches ferromagnétiques FM, l'une en configuration parallèle, l'autre dans un alignement antiparallèle et supposons que les électrons ne renversent pas leur spin en passant d'une couche magnétique à l'autre (faible diffusion sur les magnons et couplage spin orbite négligeable).

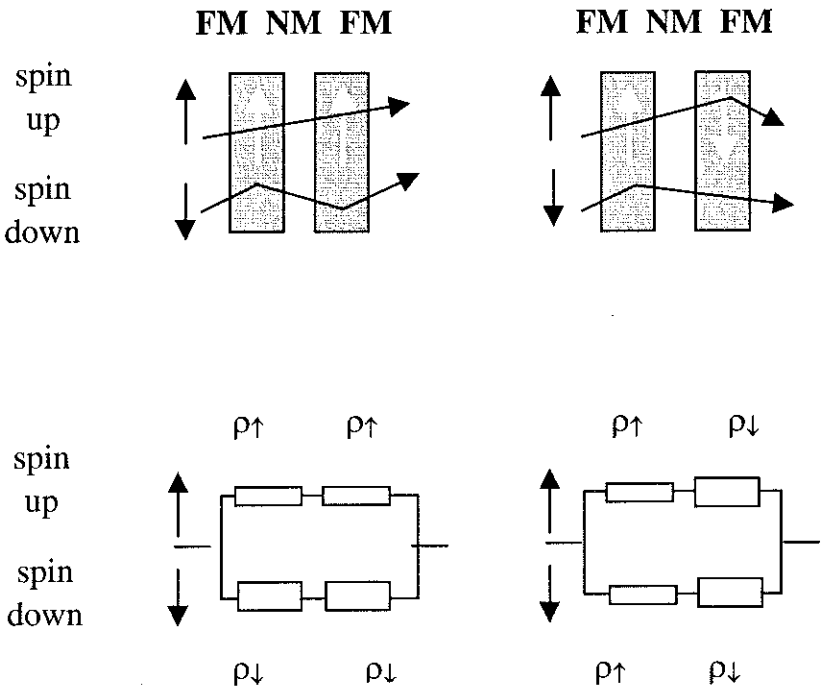


Figure. 1.12 : *Schéma du modèle à deux courants*

- Dans la configuration parallèle, l'électron de spin "down" va être fortement diffusé, contrairement à l'électron de spin "up", et tout le transport électronique dans la multicouche se fera via les électrons de spin "up" ; la résistance équivalente est donnée par :

$$\rho_{\downarrow\downarrow} = \rho_{\uparrow\uparrow} = \left(\frac{2.\rho_{\uparrow} \times \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \right)$$

- Dans la configuration antiparallèle, chaque canal de spins est composé en série par $\rho_\uparrow$ et $\rho_\downarrow$, la résistance équivalente est alors égale à :

$$\rho_{\uparrow\downarrow} = \left(\frac{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow}{2} \right)$$

La résistance équivalente est plus importante dans le cas antiparallèle. En effet, chaque espèce électronique va être fortement diffusée lors du passage à travers la couche magnétique conduisant à un état de forte résistivité. Pour observer une résistance non négligeable dans les systèmes multicouches, il est impératif que l'épaisseur de la couche non magnétique reste toujours inférieure aux libres parcours moyens électroniques.

I.C.3- Géométries de transport

Actuellement, l'augmentation de la densité d'informations contenue dans les disques durs est de l'ordre de 60% par an. Ce fort accroissement nécessite le développement de nouvelles technologies pour l'enregistrement mais aussi pour la lecture et l'écriture des données. Dans ce cadre, l'utilisation de matériaux à GMR pour la fabrication des têtes de lecture permet de poursuivre la technologie de l'enregistrement longitudinal.

Deux configurations de mesures de la GMR peuvent être utilisées.
La première appelée configuration CIP (abréviation anglaise de : Current in plane) consiste à mesurer la résistance de la couche avec le courant parallèle au plan de la couche. Autrement dit, le courant est injecté parallèlement aux interfaces. Cependant, pour pouvoir observer un effet de magnétorésistance il faut que l'épaisseur de la couche non magnétique soit inférieure aux libres parcours moyens électroniques.
Une autre manière de mesurer la magnétorésistance d'un matériau en couche mince est d'injecter le courant perpendiculairement au plan de la couche. Dans cette configuration (CPP : current perpendicular to the plane), ce n'est plus le libre parcours moyen électronique qui est déterminant pour la GMR mais la longueur de diffusion de spin. L'épaisseur courante de couche est comprise en général entre le libre parcours moyen électronique (quelques nanomètres) et la longueur de diffusion de spin, ce qui à priori donnerait des amplitudes de magnétorésistance plus importantes pour le transport en perpendiculaire.

Les études en configuration CPP se sont révélées très utiles pour la compréhension de l'origine de la GMR.

Ainsi, en conjuguant leurs travaux théoriques (basés sur l'équation de Boltzman) et les résultats expérimentaux (mesures de GMR en configuration CPP), Valet et Fert [Valet 93] ont montré qu'il est possible de déterminer les paramètres de diffusion électronique qui sont à l'origine même de la GMR localisée aux interfaces et dans le volume.

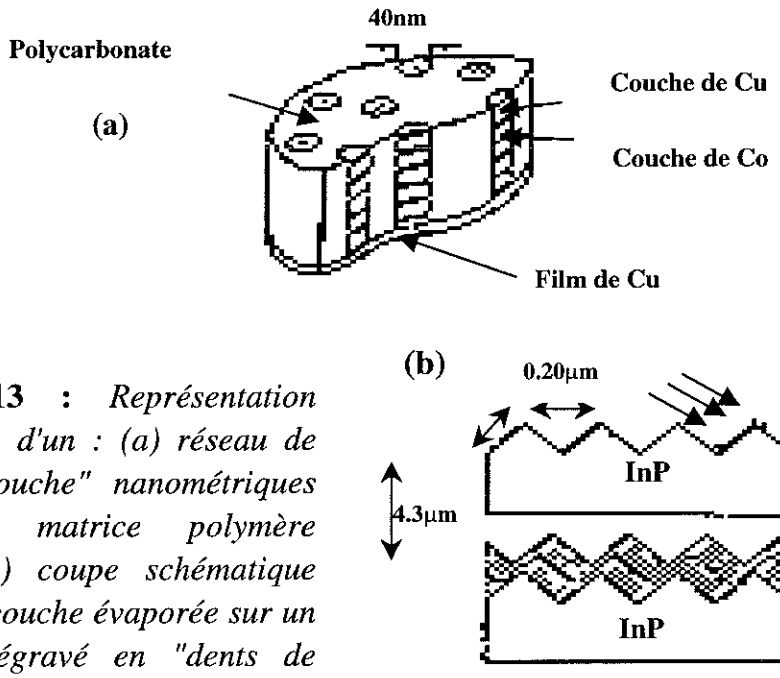


Figure 1.13 : *Représentation schématique d'un : (a) réseau de fils "multicouche" nanométriques dans une matrice polymère isolante, (b) coupe schématique d'une multicouche évaporée sur un substrat prégravé en "dents de scie"*

Par ailleurs, les mesures de magnétorésistance en configuration CPP se sont révélées très délicates et ceci à cause de la valeur très faible de la résistance à mesurer.
En effet, un petit carré de dimension sub-millimétrique découpé dans un film mince a une résistance de l'ordre du nano-ohm, ces mesures sont très délicates et difficiles à mettre en œuvre et très peu d'équipes possèdent ce savoir-faire [Pratt 91, Dauguet 96]. D'autres ont su tirer profit de l'avancement de la lithographie pour réduire la section de la multicouche (structure en forme de plots) et ainsi amener la résistance à des valeurs plus accessibles [Gijs 93].

Dans le même ordre d'idées, quelques équipes cherchant à utiliser des techniques de plus en plus simples, ont élaboré des multicouches en forme de fils par électrodéposition dans des nanopores fabriqués dans des membranes en polymère. Ces membranes en polymère, en l'occurrence du polycarbonate, sont rendues poreuses par bombardement ionique et /ou attaque chimique. Un film mince de métal noble, d'or ou de cuivre, servant de cathode est préalablement

déposé sur une des faces de la membrane. [Blondel 94, Piraux 94, Liu 85, Fert 99] (fig. 1.13(a)).
Pour la réalisation de multicouches déposées en forme de nano-fils, la technique de dépôt électrolytique permet de déposer facilement de grandes épaisseurs de l'ordre du micron ayant des résistances électriques relativement importantes de l'ordre de 0.1 Ω à 10 Ω. Le point faible de cette technique est le champ de saturation élevé relevé sur les courbes d'aimantation et ceci à cause des effets de champ démagnétisant induits par la géométrie des fils.

Une approche très intéressante aussi pour les mesures en configuration CPP est celle qui consiste à utiliser des substrats de silicium prégravés en forme de dents de scie par lithographie et attaque chimique. Les couches sont déposées en incidence oblique par rapport au substrat. On obtient ainsi une série de multicouches connectées entre elles par des couches de métal bon conducteur (de l'Au ou du Cu) et donc une structure dans laquelle le courant est majoritairement perpendiculaire aux plans des couches [Gijs 95] (fig. 1.13(b)).

Enfin, on notera un déclin spectaculaire des études de multicouches magnétiques préparées par électrodéposition. En revanche pour les systèmes magnétiques granulaires, on a vu apparaître récemment des travaux portant sur l'étude du système Co-Ag, fabriqué par voie électrochimique et montrant une amplitude de magnétorésistance de l'ordre de 5% observée à température ambiante [Zaman 97].

I.D- Les différents systèmes magnétiques à magnétorésistance géante

I.D.1- Les multicouches à couplage antiferromagnétique

Les multicouches à couplage antiferromagnétique (AF) sont des empilements de couches ferromagnétiques (FM) séparées par des minces couches de matériau non magnétique (NM) (figure 1.14). L'épaisseur de la couche NM doit être judicieusement choisie afin d'obtenir un alignement antiparallèle des couches magnétiques. Le couplage antiferromagnétique a été mis en évidence grâce à de nombreuses techniques. On peut citer : la diffusion de la lumière de Brillouin [Baibich 88], la diffraction des électrons polarisés en spin de basse énergie (SPLEED) [Carbone 87], la diffraction neutronique [Hosoito 90, Barthelemy 90, Rodmaq 91]. Il a été reporté par ailleurs dans plusieurs systèmes Fe/Cr [Baibich 88, Parkin 90, Araki 90], CoFe/Cu [Saito 91, 92], Fe/Cu [Petroff 91], Fe/Mo [Brubaker 91] et aussi NiFe/Cu [Parkin 92] un comportement oscillant de la GMR, résultant du caractère oscillant du couplage d'échange. L'origine de cette oscillation est attribuée au couplage d'échange du type Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) [Fry 91]. D'autres modèles théoriques ont été proposés par plusieurs groupes [Hasegawa 90, Barnas 90, Inoue 91]et [Yafet 87, Wang 90, Bruno 91, Coehoorn 91] pour rendre compte du phénomène observé.
Le comportement oscillant de la magnétorésistance a été largement confirmé pour les systèmes élaborés par la technique de pulvérisation cathodique [Parkin 91, Mosca91, Nakatani 92, Saito 92]. Cependant, pour des systèmes réalisés par épitaxie par jet moléculaire (MBE), l'effet oscillatoire de la magnétorésistance disparaît à l'exception des deux multicouches Co/Ag [Araki 91] et Fe/Au [Shintaku 93].

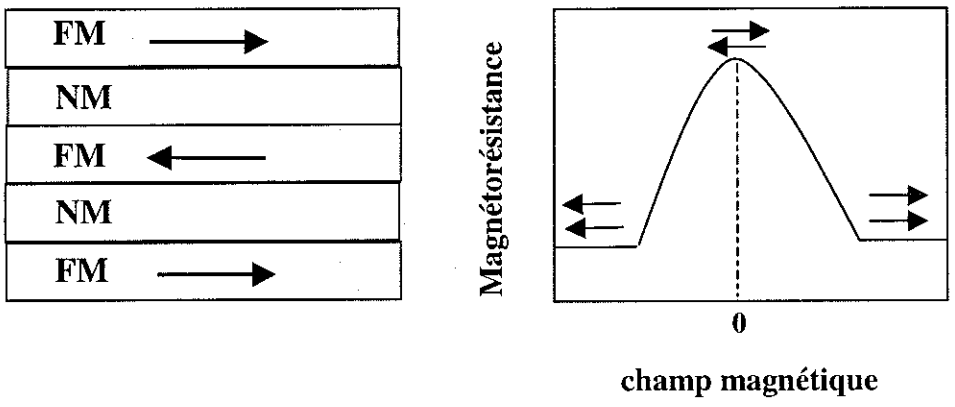


Figure 1.14 : *Configuration magnétique d'un système multicouche*

Afin de clarifier cette différence de comportement Araki et al [Araki 93] ont réalisé des multicouches de Co/Ag par les deux techniques IBS et MBE et ont mis en évidence l'influence de la rugosité à l'interface FM/NM sur la magnétorésistance.
En somme, les propriétés magnétorésistives d'une multicouche dépendent du couple FM/NM, des épaisseurs minimales des couches non magnétiques et de la qualité des interfaces (l'immiscibilité du couple constituant la multicouche favorise l'obtention d'interfaces abruptes).
Parmi les systèmes les plus performants, les multicouches NiFe(25Å)/Ag(11Å) [Rodmacq 93] peuvent présenter plus de 15% de magnétorésistance à température ambiante avec un champ de saturation de l'ordre de 150 Oe. A l'heure actuelle, le record de magnétorésistance est de 220%. [Schad 94].

I.D.2- Les systèmes à double coercitivité

L'idée maîtresse dans la fabrication de ces systèmes est de jouer sur la réalisation d'un système multicouche à double coercitivité pour faire augmenter la sensibilité, c'est-à-dire le rapport amplitude de la magnétorésistance sur le champ à saturation (figure 1.15).

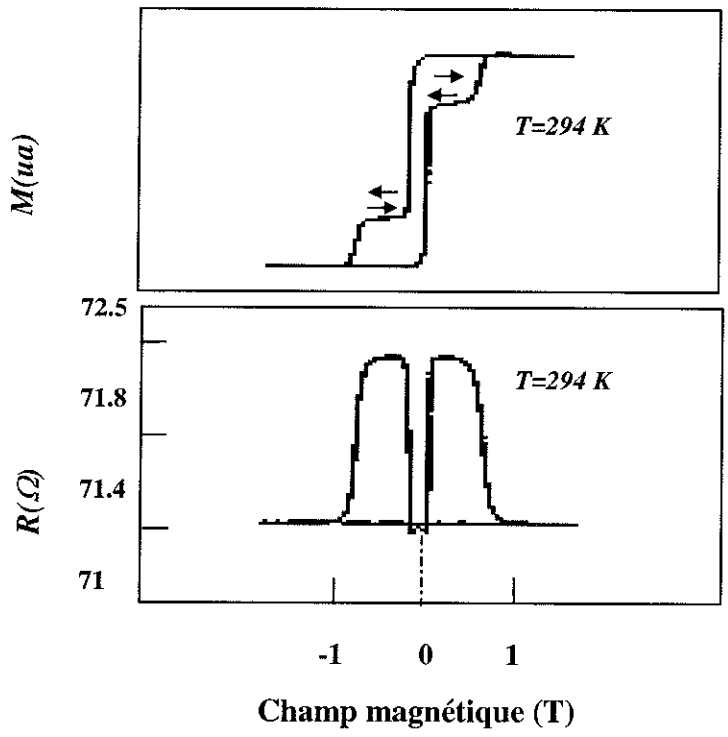


Figure 1.15 : *Bicouche Co/Au/Co déposée sur GaAs. $e_p(Co)$ = 100Å, $e_p(Au)$ = 60Å, couche de Co sur deux supports différents GaAs et Au ⇒ différence de coercitivité [Barnas 90]*

Pour arriver à réaliser un tel matériau, on a dans un premier temps déposé une couche d'un métal magnétique sur deux supports différents induisant ainsi une différence des champs coercitifs des deux couches magnétiques composant le système. La mesure d'aimantation d'un tel système (figure 1.15), permet de décrire le retournement des deux couches magnétiques constituant la multicouche. Partant d'un état saturé, on commence par renverser la couche la plus douce qui devient antiparallèle sur une gamme de champs comprise entre les valeurs des deux champs coercitifs. La variation de champ nécessaire à l'observation de la magnétorésistance géante est donc nettement plus faible par rapport aux multicouches : elle est de l'ordre de quelques dizaines d'œrsted.

Une autre façon d'obtenir des multicouches à double coercitivité est de conjuguer deux matériaux magnétiques différents [Dupas 90] donc des coercitivités différentes pour obtenir une structure de type $FM_1/NM/FM_2/NM$. Il est également possible de fabriquer un matériau à double coercitivité à partir d'une multicouche magnétique dont les épaisseurs de couches magnétiques consécutives sont différentes [Yamamoto 91].

I.D.3- Les vannes de spin

Pour comprendre les systèmes magnétiques à "GMR", il faut toujours garder à l'esprit que la modification de la configuration magnétique par l'application d'un champ magnétique est une condition indispensable à l'observation de la "GMR". Les vannes de spin permettent de réaliser cette condition par l'application d'un champ magnétique très faible (figure 1.16).

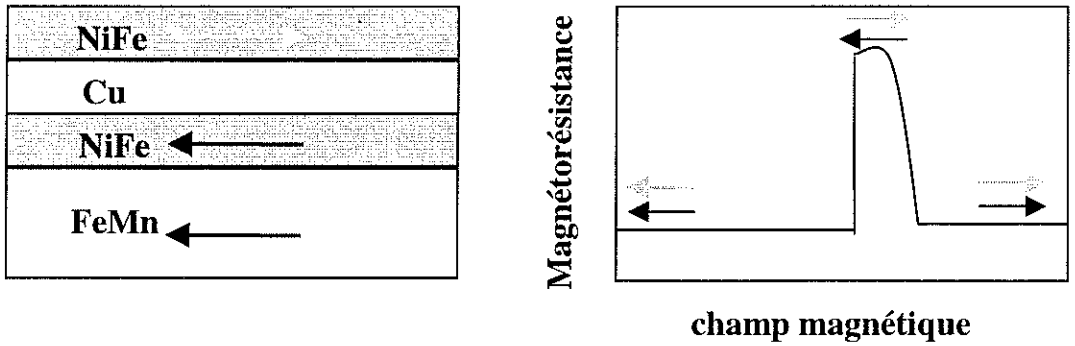


Figure 1.16 : *Structure "spin valve"*

Dans la structure dite "spin valve", une des couches magnétiques a son aimantation piégée par interaction d'échange antiferromagnétique, alors qu'une 3ème couche magnétique non couplée peut se retourner facilement.

On comprend alors que l'état antiparallèle du système au voisinage du champ nul lié au renversement de l'aimantation de la couche libre donne naissance à une forte résistivité [Dieny 93].

Parmi les systèmes "spin valve", le NiFe/Cu donne de très bons résultats. Parkin et al [Parkin 93] ont apporté des améliorations à ce système (NiFe/Cu) en introduisant du cobalt aux interfaces, ce qui a eu pour effet de réduire considérablement la diffusion des électrons sur les fluctuations magnétiques qui sont néfastes pour la GMR. On a pu observer ainsi des amplitudes de magnétorésistance plus importantes dans ces systèmes.
Pour pouvoir mieux comparer les propriétés magnétorésistives des systèmes décrits ci-dessus, nous récapitulons sur le tableau 1.1, les caractéristiques magnétorésistives de chaque système magnétique.

Multicouches	MR	T(K)	(ΔH)maxMR	Elaboration	Référence
Co6Å/Ag25Å	41%	77K	10 kOe	MBE	[Araki 93, Lee 92]
Fe30Å/Cr9Å	92%	4.2K	20 kOe	MBE	[Baibich 88]
$Co_{70}Fe_{30}$4Å/Ag15Å	100%	4K	3 kOe	Sput.77K	[Redon 94]
Multicouches à double coercitivité					
Co/Au/Co	1.5%	RT	60 Oe	MBE	[Dupas 90]
NiFe/Cu/NiCo	2.5%	RT	4 Oe	Sput.	[Dieny 91]
NiFeCo/Cu/Co/Cu	16%	RT	50 Oe	Sput.	[Satomi 93]
Les vannes de spin					
Co/Cu/Co/FeMn(16Å)	9.5%	RT	15 Oe	Sput.	[Dieny 93]
Co/Ag/$Ni_{80}Fe_{20}$/FeMn(50Å)	1.5%	RT	15 Oe	Sput.	[Dieny 93]
Co/Ag/ $Ni_{80}Fe_{20}$/FeMn(10Å)	4.5%	RT	15 Oe	Sput.	[Dieny 93]

Tableau 1.1 : *Tableau récapitulatif des propriétés de transport pour des systèmes réalisés par différentes techniques*

I.D.4- Les alliages granulaires

Au-dessous d'une taille critique, un grain ferromagnétique est monodomaine ; en effet, l'énergie nécessaire pour créer une paroi, proportionnelle à la surface, devient supérieure au gain d'énergie magnétostatique, proportionnelle au volume. Il en résulte des propriétés nouvelles (augmentation de la coercitivité et forte rémanence) qui trouvent leur intérêt dans les applications des poudres magnétiques servant à la fabrication d'aimants permanents [Chien 91, Childress 90, Childress 91, Panagiotopoulos 97]. Depuis la première observation de la "GMR" dans les alliages granulaires CoCu élaborés par pulvérisation cathodique par Xiao et al [Xiao 92] et Berkowitz et al [Berkowitz 92], de nombreux matériaux magnétiques granulaires ont été mis au point. On peut citer le Fe-Ag, Co-Ag, $Ni_{81}Fe_{19}$-Ag, etc. [Piraux 94, Conde 94], justifiant un intérêt grandissant dans la réalisation et l'étude de ces systèmes : un schéma de ce type de matériau est donné figure 1.17, ainsi que la courbe de magnétorésistance associée.

Plusieurs techniques d'élaboration peuvent être évoquées et la littérature fournit un grand nombre d'exemples. On peut citer le dépôt par épitaxie par jet moléculaire [Thangaraj 94], le dépôt par pulvérisation cathodique [Jian-Qing 94], le dépôt par laser pulsé [Zhang 97, Agostinelli 98] et ces dernières années le dépôt électrolytique [Zaman 97]. Cette dernière technique en est toutefois à ses débuts pour les systèmes granulaires.

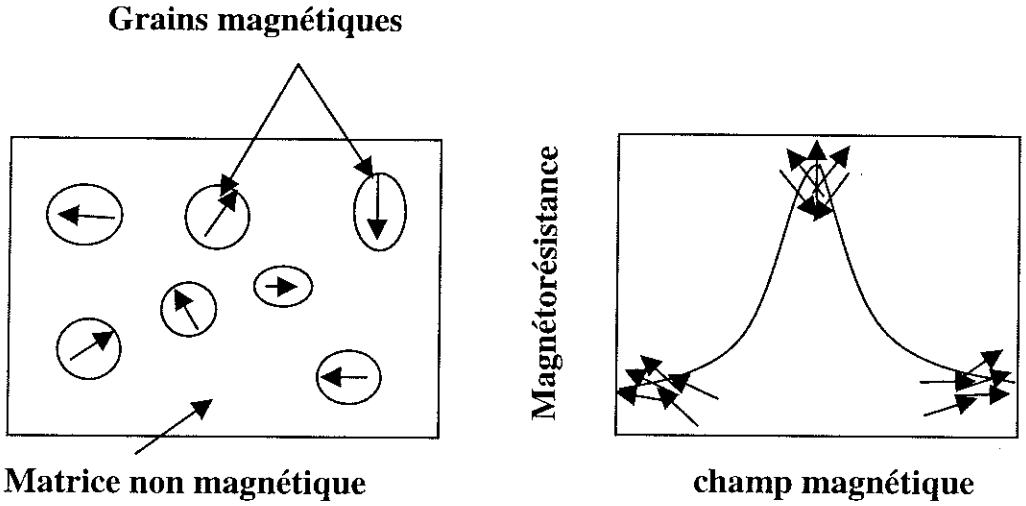


Figure 1.17 : *Structure magnétique des alliages granulaires*

De chaque technique et conditions de dépôt associées, il découle un état de microstructure des particules qui conditionnent les propriétés de transport associées. Par exemple, pour le système Co-Cu réalisé par pulvérisation cathodique, il a été observé en microscopie électronique par transmission (TEM) des particules de cobalt de forme sphérique dans une matrice de cuivre après recuit [Berkowitz 92]. Toujours avec le même procédé, une forme colonnaire des grains pour le système $(Co_{70}Fe_{30})_{36}Ag_{64}$ recuit a été observé [Teixeira 94]. Des observations par TEM sur le système Co-Ag réalisé par micro émulsion recuit à 500°C a montré des grains de Co de forme sphérique avec des diamètres de l'ordre de 30 nm, résultat similaire à ceux obtenus par la méthode DLS.

D.4.1- Propriétés de transport dans les alliages granulaires

Nous avons vu dans le paragraphe I.B que les propriétés magnétiques des systèmes granulaires dépendent de la taille, de la forme et de la dispersion des grains ferromagnétiques. Nous avons également pu voir que deux comportements magnétiques peuvent être associés au matériau magnétique selon qu'il est au-dessus ou au-dessous de sa température de blocage.

Au-dessus de la température de blocage, les moments magnétiques des particules fluctuent entre les différentes directions de facile aimantation à cause de l'agitation thermique et l'ensemble se comporte comme un système superparamagnétique. Ceci dépend bien sûr du temps de relaxation qui est directement rattaché au temps de mesure (mesure d'aimantation, diffraction neutronique, spectroscopie Mössbauer). Dans une description idéale des matériaux granulaires (grains sphériques ferromagnétiques monodomaines et sans interactions), on s'attend à ce que la GMR soit isotrope par rapport à la direction d'application du champ magnétique. Ceci a été confirmé expérimentalement sur le système $Co_{20}Ag_{80}$ élaboré par pulvérisation cathodique [Chien 93] ; sur la figure 1.18 sont illustrées les mesures de résistivité réalisées dans différentes directions du champ magnétique (perpendiculaire, parallèle et transverse).

A température de recuit plus importante (605°C), la percolation atteinte (concentration magnétique importante), les interactions entre particules sont prépondérantes favorisant une aimantation du matériau dans le plan due à l'anisotropie de forme ; on retrouve ainsi progressivement le comportement magnétorésistif d'un système multicouche. En plus de la GMR proprement dite, il peut apparaître une contribution de type magnétorésistance anisotrope (AMR), on est alors amené à étendre la mesure de magnétorésistance à plus d'une orientation en champ [Chaiken 90].

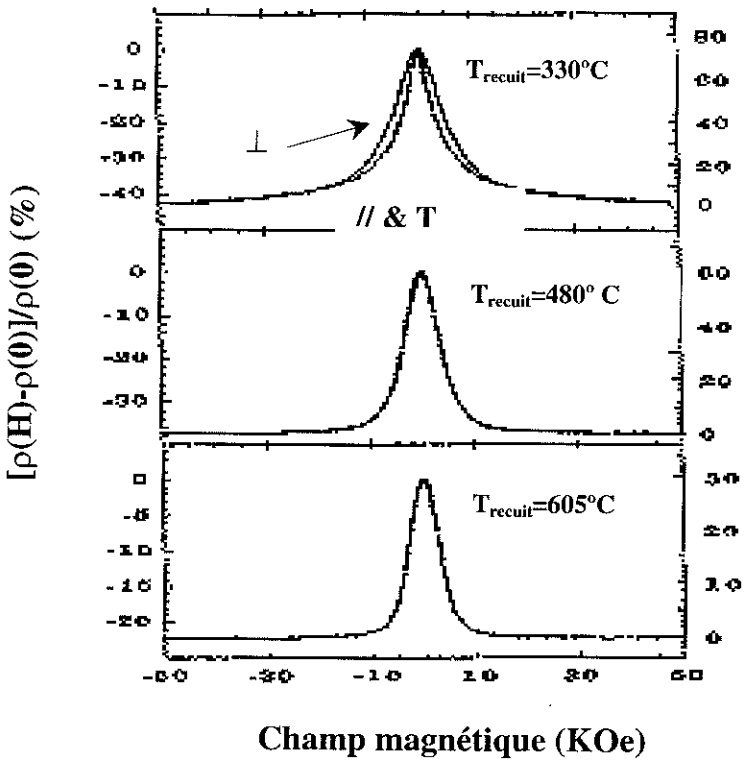


Figure 1.18 : *Mesures de GMR en configuration parallèle, perpendiculaire et transverse au courant pour le système $Co_{20}Ag_{80}$ recuit à 330°C et recuit à 480°C*

L'inconvénient majeur des systèmes magnétiques granulaires, est habituellement le champ magnétique élevé qu'il faut appliquer pour saturer le matériau, tout au moins plus important que pour les systèmes en multicouches. Il a été rapporté par exemple un champ de saturation H_s supérieur à 50 kOe pour le système $Co_{20}Ag_{80}$ sensiblement amélioré après recuit à 250°C [Tsoukatos 92]. En revanche d'autres équipes [Xiao 92] avec le même type de matériau (recuit à 600°C) ont obtenu des champs de saturation inférieurs à 10 kOe avec des amplitudes de GMR meilleures. Cette valeur reste cependant relativement élevée pour d'éventuelles applications aux têtes de lecture. Cet inconvénient est directement lié aux techniques de fabrications incapables à l'heure actuelle de réaliser des particules avec les tailles souhaitées. La dispersion relativement large observée sur ces matériaux donne lieu à deux types de magnétorésistance. La GMR à caractère « SVMR » ou « Magnétorésistance de type spin valve » due aux plus grosses particules qui répondent instantanément à l'application du champ magnétique par un mécanisme de retournement des aimantations analogues à celui des multicouches. C'est donc les plus gros grains qui sont responsables des fortes susceptibilités initiales relevées sur les courbes de magnétorésistance. A l'opposé, les plus petites particules sensibles à l'agitation thermique représentent une fraction difficile à saturer ce qui se traduit par de longues traînées sur les courbes

de magnétorésistance appelées " queux de magnétorésistance". Le nom de "Magnétorésistance de Désordre de Spin" (MRDS) a été donné à ce type de magnétorésistance [De Gennes 58, Rossiter 87].
Pour espérer obtenir des amplitudes de magnétorésistance plus importantes et surtout gagner en sensibilité, il est nécessaire d'avoir des particules magnétiques ayant des tailles suffisamment grandes afin de favoriser la GMR de type "SVMR" au détriment de la magnétorésistance de désordre de spin qui nécessite des champs de saturation élevés.

D.4.2- Comparaison des différents systèmes granulaires à GMR

Depuis l'observation de la GMR dans les multicouches et l'avancement spectaculaire dans la compréhension de l'origine de la magnétorésistance, de nombreux systèmes ont été élaborés dans le souci de mettre la main sur le matériau optimal vis à vis de l'amplitude de la GMR maximum à bas champ. Les systèmes décrits ci-dessus en témoignent. Parmi les systèmes étudiés ces dernières années, les systèmes binaires à base de cobalt dans l'argent sont ceux qui présentent les amplitudes de magnétorésistance les plus intéressantes (fig.1.19). Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer la performance de ces alliages.

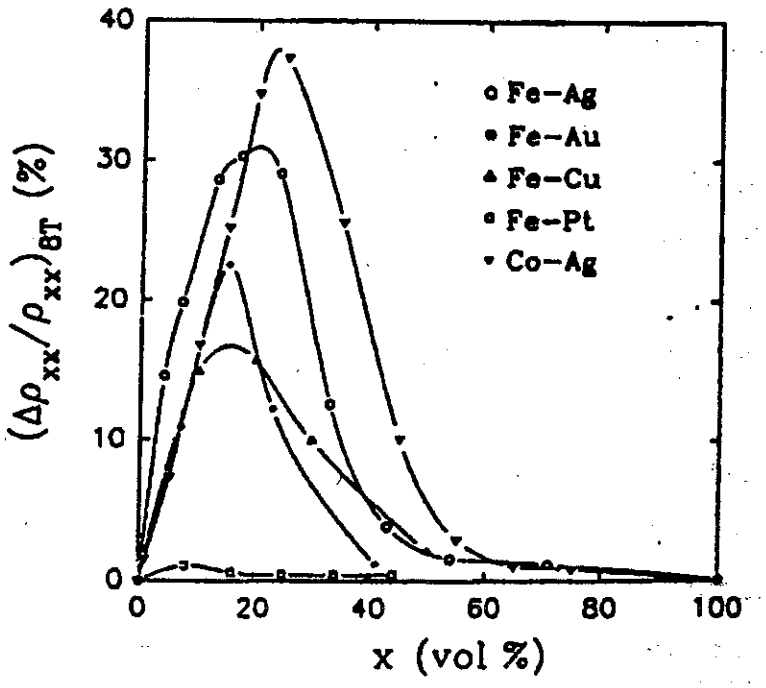


Figure 1.19 : *Evolution de la GMR en fonction de la concentration pour différents systèmes.* [Wang 94]

En effet, parmi tous les systèmes présentés sur la figure 1.19, le matériau Co-Ag est intéressant car le cobalt et l'argent sont non-miscibles ce qui favorise l'apparition d'une structure granulaire de bonne qualité (interfaces abruptes). La percolation du cobalt n'est atteinte que pour des concentrations (environ 36%) plus importantes par rapport aux autres alliages favorisant ainsi une augmentation du nombre de centres diffuseurs qui contribuent directement à la magnétorésistance. D'autres part, le cobalt est un ferromagnétique fort. Sa bande 3d est complètement polarisée en spin ce qui renforce les effets de diffusions dépendants du spin. De plus le cobalt a une plus forte anisotropie magnétocristalline. Sa température de blocage se trouve donc repoussée vers les plus hautes températures. Le système Co-Ag présente par rapport à d'autres matériaux une proportion moins importante de particules superparamagnétiques. Ce point sera confirmé sur les courbes de magnétorésistance des différents échantillons qui seront présentés dans le chapitre V, où l'on a obtenu une sensibilité de 2 %/kOe et une caractéristique bien saturée (H_s<10 kOe). Le système Co-Ag préparé par voie électrolytique autorise de sérieux espoirs.

I.D.5- Les structures hybrides

Ce sont des structures combinant des couches magnétiques continues douces (ex : NiFe) et des couches magnétiques discontinues donc dures (ex : clusters de Co) séparées par une couche non magnétique (figure 1.20)

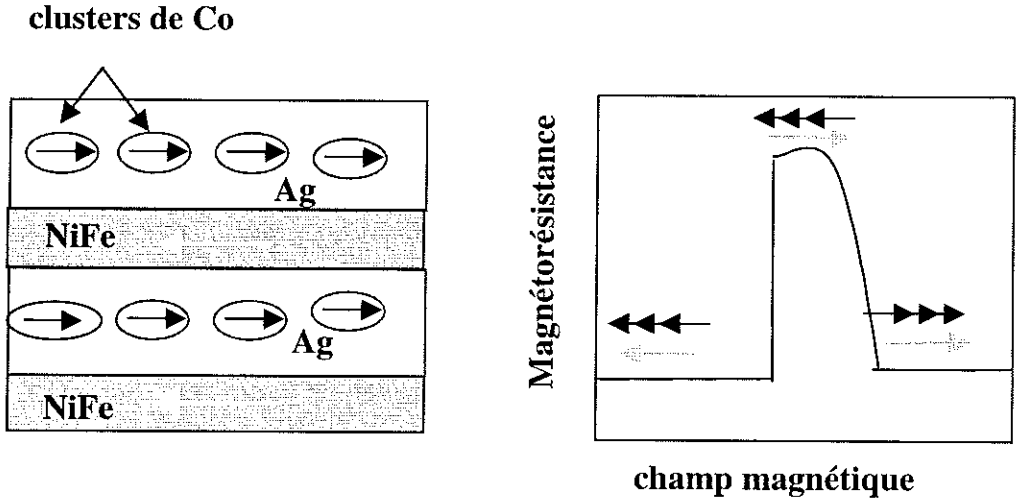


Figure 1.20 : *Structure hybride clusters/couche mince continue.* [Steren 95]

Ce système vise la réalisation d'un matériau à couplage antiferromagnétique avec diminution de la propagation latérale des effets de « pinholes » (le découplage entres les grains magnétiques va annihiler l'extension de ces ponts ferromagnétiques) et, d'autre part, cherche à utiliser la double coercitivité du matériau pour retourner l'aimantation à bas champ typiquement de l'ordre de ≈5 Oe, ce qui produira une bonne sensibilité en champ. Autrement dit, ce système conjugue à la fois un matériau à double coercitivité et un système magnétique granulaire.

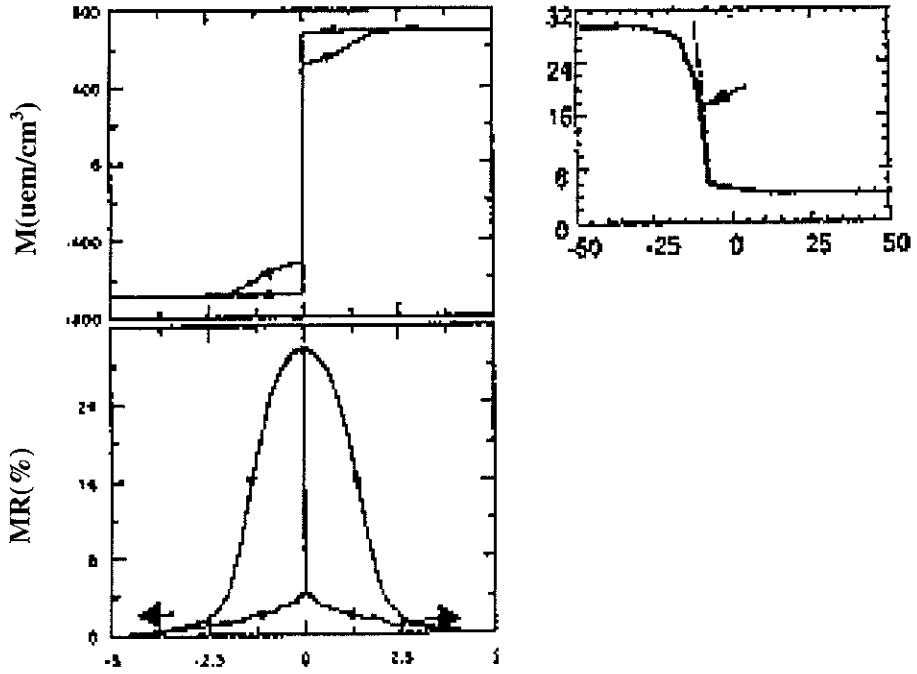


Figure 1.21 : *Courbe de magnétorésistance et cycle d'hystérésis pour le système NiFe/Co. Zoom sur la partie bas champ* [Holody 94].

Le système NiFe/Co avec comme matrice non magnétique l'argent donne une sensibilité de l'ordre de 6.5% par Oe [Holody 94].

I.E- Conclusion

Après la découverte en 1988 de matériaux magnétiques présentant de la magnétorésistance géante, un très grand nombre de systèmes ont été élaborés par différentes techniques de préparation. Plus récemment, l'intérêt s'est renouvelé par la découverte de magnétorésistance dans des matériaux granulaires.
L'objectif de notre travail est d'explorer la faisabilité d'élaboration de matériaux granulaires (système Co-Ag) par la technique du dépôt électrolytique, qui présente de grands avantages pour la préparation de matériaux à l'échelle industrielle.
Notre étude porte sur le système Co-Ag et vise à rechercher les meilleures performances pour réaliser un matériau utilisable pour une tête de lecture.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.A- Méthodes électrochimiques **(46)**

II.A.1- Dispositif expérimental (46)

II.A.2- Etudes électrochimiques (49)

II.A.3- La microgravimétrie couplée (52)

II.B- Méthodes Physiques **(56)**

II.B.1- Technique de préparation des substrats (56)

II.B.2- Techniques de caractérisation structurale (58)

II.B.3- Techniques de caractérisation chimique (58)

II.B.4- Technique de Mesure d'aimantation (60)

II.C- Discussion du procédé électrochimique **(63)**

II.D- Conclusion **(64)**

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

L'objectif essentiel de ce travail est de montrer qu'il est possible d'élaborer des matériaux granulaires par la technique de dépôt électrolytique.
Nous présentons donc d'abord dans ce chapitre ce procédé d'élaboration en décrivant le dispositif experimental et les techniques de caractérisation électrochimique.
Puis nous décrivons succinctement les techniques de caractérisation, tant structurales que magnétiques que nous avons été amenés à utiliser : diffraction de rayons X, rétrodiffusion Rutherford, magnétomètre...

II.A- Méthodes électrochimiques

Le procédé de dépôt électrolytique a fait ses preuves pour l'obtention de matériaux magnétiques en multicouches. En effet, la méthode en elle même est très simple : elle est basée sur l'utilisation d'un même électrolyte avec sauts périodiques du potentiel de la zone de réduction correspondant au métal le plus noble (dans notre cas l'argent) à une valeur de potentiel correspondant à la réduction du métal magnétique (le cobalt).

La méthode a été proposée par Brenner en 1949 [Brenner 63] il obtint ainsi des multicouches Cu/Ni de l'ordre de 500 nm. En 1983, le même procédé a été utilisé par Cohen et Coll [Cohen 83, 87] pour réaliser des couches alliées Ag/Pd d'épaisseur dix fois plus faible. Depuis cette technique s'est considérablement developpée pour préparer des matériaux en couche minces et en particulier pour les couches magnétiques.

Le premier brevet a été déposé par Yahalom et Zadok [Yahalom 87] en 1987 et repose sur l'utilisation d'un bain contenant les ions du métal noble en très faible concentration de sorte que pendant la phase la plus cathodique, le métal le moins noble est déposé à l'état pratiquement pur.

Il a été appliqué au système Cu/Ni par de nombreuses équipes (Tench 84, Menezes 90) pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Depuis, ce sont essentiellement les propriétés magnétiques des systèmes Cu/Ni (Bennett 87, Bennett 89) et Cu/Co (Dariel 87, McMichael 92) qui sont recherchées.
Nous avons donc utilisé cette technique pour préparer le matériau magnétique granulaire Co-Ag. Nous décrivons dans ce qui suit toutes les méthodes électrochimiques auxquelles on a eu recours pour l'analyse électrochimique de l'électrolyte avec lequel on a réalisé le système Co-Ag.

II.A.1- Dispositif expérimental

A.1.1- Cellule électrochimique

Nos mesures ont été réalisées dans une cellule en verre Pyrex à double paroi (fig. 2.1) dont le volume réactionnel a été fixé à 250 cm^3, suffisamment important pour que les concentrations ne varient pas pendant l'électrolyse. La régulation de la température de l'électrolyte est assurée grâce à un thermostat à circulation d'eau.

Notre cellule est munie d'un couvercle en Pyrex à cinq orifices (figure 2.1) : trois d'entre eux permettent le passage des électrodes : électrode de travail, contre électrode et électrode de référence, les deux autres ouvertures étant destinées aux tubes d'arrivée et de sortie du gaz argon utilisé pour le dégazage de la solution électrolytique. Le couvercle est fixé par deux ressorts au corps de la cellule. L'étanchéité est assurée par un joint pour le couvercle et des raccords SVL pour les passages.
En électrochimie, il est habituel d'utiliser une électrode de référence qui présente un potentiel parfaitement défini ; la nature des réactions électrochimiques est ainsi précisément contrôlée par la maîtrise du potentiel appliqué à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence choisie. Une troisième électrode appelée contre-électrode est nécessaire pour le passage du courant dans le circuit extérieur à la cellule d'électrolyse ; la réaction électrochimique correspond pour un dépôt métallique à l'oxydation de l'électrolyte support : elle dépend donc de sa nature (sulfate ou chlorure).

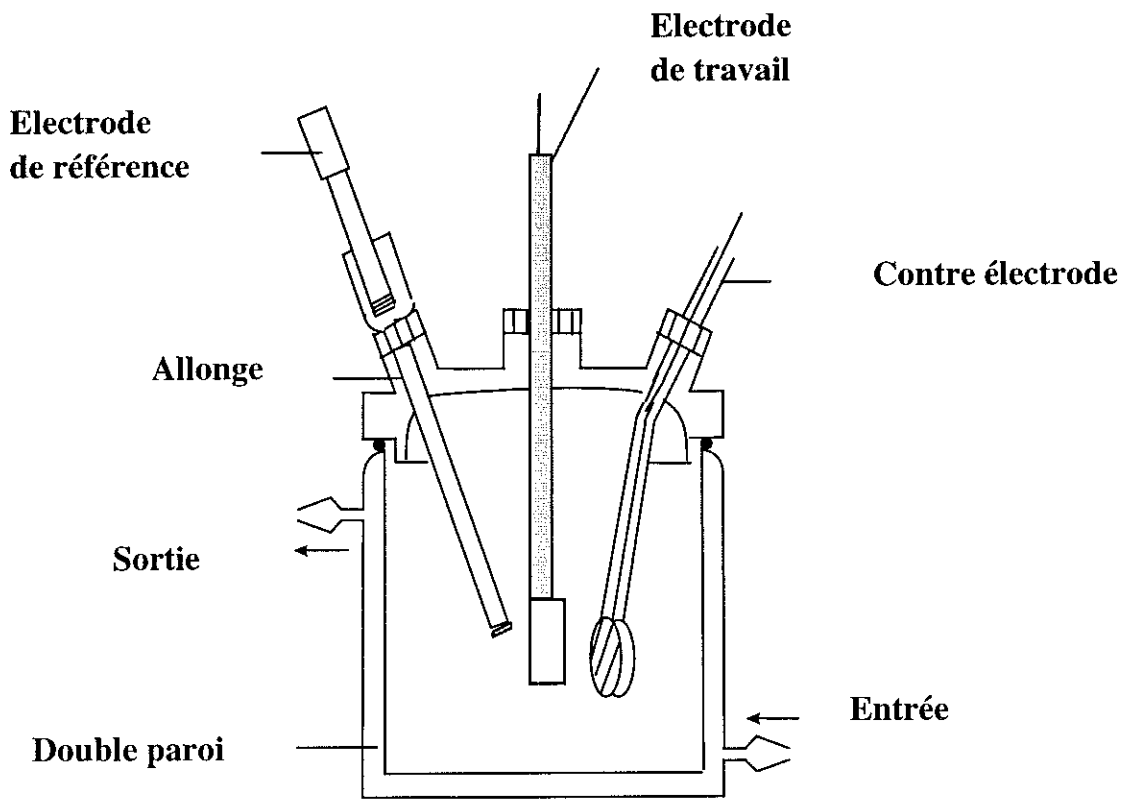


Figure 2.1 : *Cellule d'électrolyse*

A.1.2- Electrodes

a- Electrode de travail

Dans notre étude trois types d'électrodes ont été mises en œuvre : l'électrode d'or à disque tournant, le cristal de quartz doré de la microbalance, et un substrat de Si sur lequel est déposée une couche d'or par pulvérisation avec dépôt d'une couche de tungstène servant de barrière de diffusion entre l'or et le silicium.

L'utilisation de l'électrode à disque tournant nous permet de contrôler le régime hydrodynamique et ainsi maîtriser quantitativement la cinétique des réactions sous contrôle diffusionnel. Celle ci est constituée d'un barreau d'or (99.99% de pureté) de 2 mm de diamètre enrobé dans du Téflon pour constituer un embout compatible avec l'électrode à disque tournant Radiometer TACUSSEL, type EDI 101T ; la vitesse de rotation est contrôlée par une unité d'asservissement type CONTROVIT.
Dans le cas du cristal de quartz, l'électrode de travail est alors constituée par la face dorée de ce cristal de quartz en forme de disque (S=1,37 cm^2), une couche intermédiaire entre le quartz et l'or (du chrome) a été déposée pour avoir une bonne adhérence du dépôt d'or.
La troisième électrode est destinée à l'élaboration du matériau et à l'étude de ses propriétés physiques. Le dépôt du matériau magnétique est réalisé sur une couche d'or de 500 Å d'épaisseur, déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium. Le tungstène est utilisé comme barrière de diffusion entre l'or et le silicium (épaisseur ~ 250 Å). Les détails de la préparation seront donnés au § II.B.1.

b- Contre-électrode

La contre électrode (ou électrode auxilliaire) est un fil de platine placé dans un compartiment séparé de la solution d'élaboration par un verre fritté. On évite de cette manière la diffusion dans le bain électrolytique des produits de la réaction d'oxydation de l'électrolyte support lors de la réaction de réduction de l'argent et du cobalt à l'électrode de travail. La paroi de verre fritté est placé parallèlement à la surface de l'électrode de travail afin d'obtenir une bonne répartition des lignes de courant sur celle-ci. Le platine a été choisi car il constitue un matériau inattaquable vis-à-vis des réactions électrochimiques (oxydation de l'électrolyte support).
De manière générale, les dépôts ont toujours été réalisés sous contrôle du potentiel cathodique par rapport à une électrode de référence.

c- Electrode de référence

Le potentiel de l'électrode de travail tout au long des essais effectués est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé en chlorure de potassium (ECS). Cette dernière est séparée de la solution électrolytique par une allonge terminée par un verre fritté ; elle contient l'électrolyte support de la solution électrolytique afin d'éviter la migration des ions argent et cobalt à l'intérieur de l'électrode de référence.

II.A.2- Etudes électrochimiques

Pour déterminer les caractéristiques des régimes de potentiel pulsé adaptés à l'élaboration du matériau granulaire Ag(Co), nous avons mis en œuvre un dispositif de mesures électrochimiques et microgravimétriques couplées in situ ; il nous permet d'analyser les données cinétiques en distinguant les processus de dépôt (masse d'argent et de cobalt) d'autres processus simultanés (dégagement d'hydrogène notamment).

A.2.1- La voltampérométrie

L'analyse voltampérométrique consiste en un balayage de potentiel E(t) et un relevé de la réponse du courant. Les essais réalisés sur électrode à disque tournant permettent l'étude des effets hydrodynamiques ; si la vitesse de balayage est suffisamment faible le régime stationnaire peut être considéré comme atteint en tout point du tracé. En revanche, à vitesse de balayage plus élevée, la réponse en courant permet de détecter certaines étapes du processus réactionnel.

A.2.2- La chronoampérométrie

Dans son principe la chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant I en fonction du temps, lorsque l'on impose un saut de potentiel à l'électrode de travail. L'application d'une marche de potentiel permet d'étudier la germination et la croissance des métaux. Des modèles théoriques permettent de confronter les courbes I(t) pour la détermination des modes de germination-croissance et du nombre de germes dans la mesure où l'activité de surface est parfaitement contrôlée. Cette première condition est souvent difficile à réaliser.

Nous verrons que lors de notre étude, nous avons été amenés à utiliser cette technique pour obtenir des informations sur l'analyse des différents processus réactionnels concurrents (dégagement d'hydrogène et dépôt métallique) à la fois au cours de régimes transitoires et en régime stationnaire pendant les électrolyses.

Une étude systématique des courbes I(t) à différents sauts de potentiel pour la nucléation du cobalt comparées aux lois théoriques nous a permis d'avoir une connaissance du mode de germination-croissance et une estimation du nombre de germes de cobalt sur une surface d'argent.

A.2.3- Choix du régime électrique modulé

L'élaboration de nos films granulaires sera faite en mode pulsé qui consiste en un ensemble de sauts de potentiel appliqués à l'électrode sur laquelle est réalisé le dépôt granulaire. Sur la figure 2.2 est schématisée la modulation mise en œuvre pour l'élaboration du matériau magnétique granulaire Ag(Co) :

Le potentiel E_1 correspond au dépôt d'argent seul pendant la phase de durée t_1. Les ions de cobalt ne peuvent pas se réduire pendant cette phase. Les potentiels E_2 et E_3 correspondent respectivement à la formation et croissance des germes de cobalt. Le temps t_2 et t_3 doivent être optimisés pour obtenir la germination et la croissance des grains de cobalt à la dimension voulue. Pendant les temps t_2 et t_3 les ions argent de la solution continuent à se réduire. Si les concentrations de cobalt et d'argent sont convenablement choisies, la vitesse de réduction de l'argent peut être négligeable vis-à-vis de celle du cobalt. Les germes de cobalt sont en conséquence pratiquement purs.
La répétition de ce cycle comprenant la formation d'une couche d'argent suivie de la germination de cobalt au-dessus conduit à la réalisation d'un matériau granulaire Ag(Co).
Pour fixer les six paramètres potentiels et temps, l'analyse de la cinétique de formation des dépôts est incontournable. Elle fait l'objet du chapitre III.

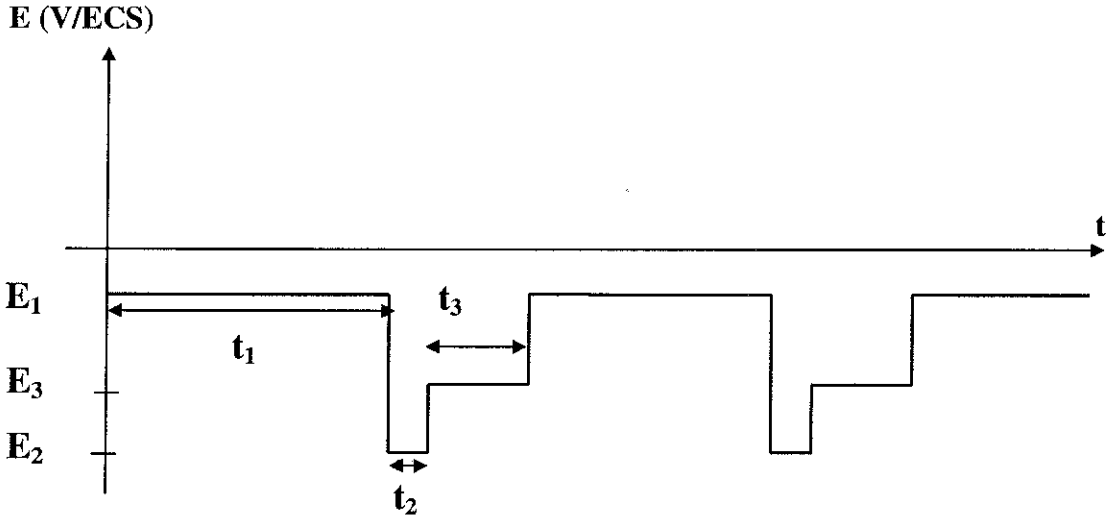


Figure 2.2 : *Mise en œuvre de la modulation utilisée pour l'élaboration du matériau granulaire Ag(Co)*

A.2.4- Dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques

La figure 2.3 donne le schéma du dispositif expérimental mis en œuvre pour les mesures électrochimiques et pour l'élaboration des matériaux. Il comporte une cellule électrochimique reliée à un Potentiostat/Galvanostat PAR 273 de marque EGG INSTRUMENT piloté par un ordinateur par l'intermédiaire d'une interface IEEE. Les électrodes de la cellule d'électrolyse sont connectées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre.

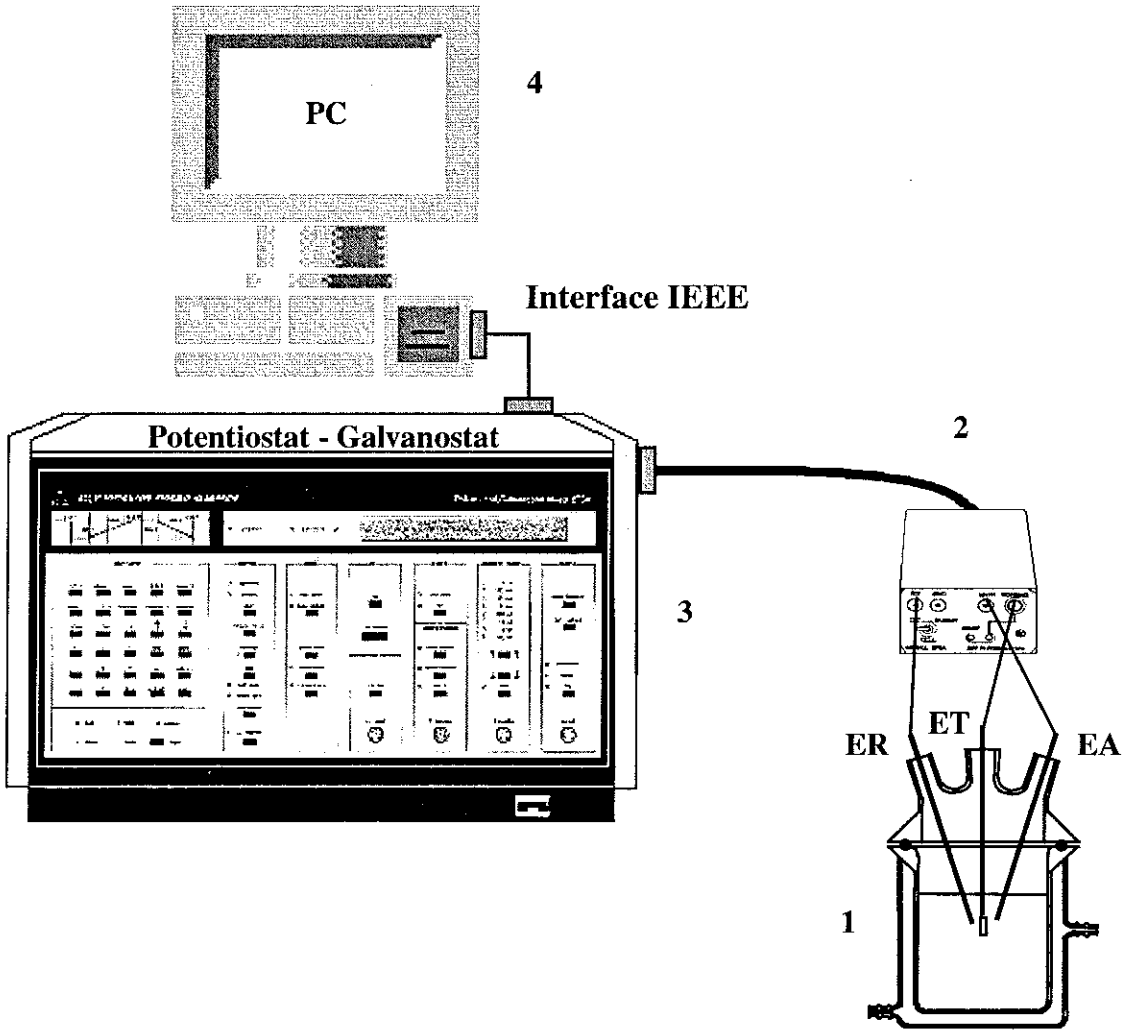


Figure 2.3 : *Montage expérimental*

1: Cellule de travail

2: Interface électromètre

3: PAR 273

4: Micro ordinateur

II.A.3- La microgravimétrie couplée

A.3.1- La microbalance à cristal de quartz (MBCQ)

La technique de la microbalance à cristal de quartz est basée sur les propriétés piézo-électriques du quartz, coupé en forme de pastille mince comme indiqué sur la figure 2.4.
Le quartz est pris en sandwich entre deux électrodes de métal (en or dans notre cas) ; l'application d'une différence de potentiel alternative entre ces électrodes produit un champ électrique sinusoïdal dans le cristal entraînant un mouvement de vibration du quartz en cisaillement. Le mode de vibration dépend de l'orientation du quartz et la fréquence de vibration est fonction de son épaisseur et de son orientation. Pour f_0 =5 MHz, l'épaisseur du quartz est de 334 μm.
Elle est sensible, entre autres aux variations de masse du quartz et des électrodes.

A.3.2- Exploitation des mesures de la MBCQ

Les deux faces de la rondelle de quartz (fig. 2.5) sont recouvertes d'une fine couche d'or (où est intercalée une couche de titane ou de chrome pour assurer l'adhérence de l'or) par l'intermédiaire desquelles est appliqué le champ électrique responsable de la torsion mécanique du quartz.
Pour un système électrochimique, la face avant métallisée du cristal de quartz constitue l'électrode de travail (fig. 2.5) ; toute formation de couche à sa surface se traduit par une variation de fréquence proportionnelle à la masse déposée. On peut ainsi suivre in situ la formation et la croissance de la couche selon l'équation de Sauerbrey (2.1) :

$$\Delta f = -k\Delta m / k'S \qquad (2.1)$$

$$\text{avec} \quad k = 2nf_o^2$$

$$k' = (\mu_p \rho_p)^{1/2}$$

n : ordre de l'harmonique (n = 1 généralement)
f_o : fréquence fondamentale
S : surface de l'électrode
μ_p : module de cisaillement de la pastille de quartz ($2{,}947.10^{11}$ $g.cm^{-1}.s^{-2}$)
ρ_p : densité de la pastille de quartz (2.642 $g.cm^{-3}$)

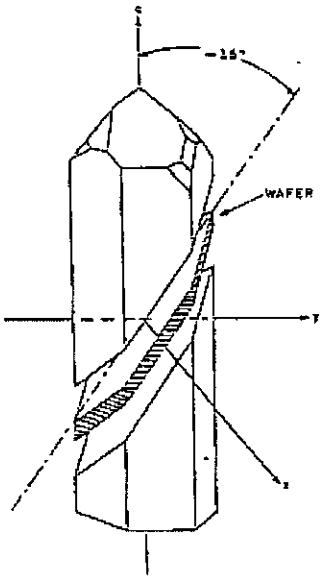


Figure 2.4 : *Cristal de quartz dans lequel il a été coupé une pastille suivant la technique AT d'après* [Glang 70]

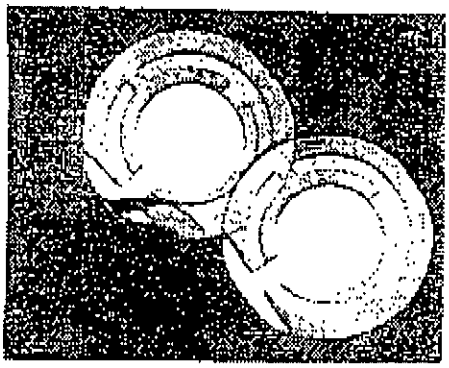


Figure 2.5 : *Pastille de quartz utilisée pour les mesures électrochimiques in situ*

L'électrogravimétrie permet la détermination rapide des rendements des réactions électrochimiques dans le cas de la réduction des métaux.

Par définition, le rendement faradique d'une réaction électrochimique est défini par le rapport entre la charge faradique utile et la charge totale. Ainsi, le rendement est donnée par :

$$R_f = Q_m/Q_f \qquad (2.2)$$

où,

Q_f : représente le nombre total de coulombs qui sont passés lors de la réaction de réduction de l'espèce métallique considérée.

Q_m : représente la charge massique correspondant au nombre de moles réduites qu'on peut déterminer grâce aux mesures gravimétriques.

La quantité de coulombs est déterminée par la charge qui est fournie par le générateur pour l'électrolyse. Elle est donnée par :

$$Q_f = \int_{ti}^{tf} I(t).dt \qquad (2.3)$$

Avec t_i et t_f : temps initial, et final de la réaction d'électrolyse
I(t) : représente la variation du courant en fonction du temps

La quantité de coulombs massiques est donnée par :

$$Q_m = N.n.F \qquad (2.4)$$

n représente le nombre d'électrons échangés lors de la réaction de réduction,
N est le nombre de moles réduites au cours de l'expérience donné par le rapport, de la masse déposée sur la masse molaire du métal, et
F : la constante de Faraday (96500 C)

Ainsi, en couplant les mesures électrochimiques, aux mesures microgravimétriques, on peut obtenir le rendement faradique. De cette façon nous avons pu estimer le rendement faradique du dépôt d'argent et de cobalt.

A.3.3- Dispositif expérimental pour les mesures électrogravimétriques

Le montage utilisé pour les mesures électrochimiques couplées avec la MBCQ est schématisé sur la figure 2.6. La microbalance est constituée d'un boîtier de commande (2), les données (fréquence du quartz, vitesse et épaisseur du dépôt) étant recueillies par un micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une interface RS232. Une carte d'acquisition permet de recueillir la sortie trigger du potentiostat pour synchroniser les deux fichiers de données.
L'électrode de travail est reliée au potentiostat PAR 273 par l'intermédiaire de l'électromètre (3) pour les mesures voltampérométriques.

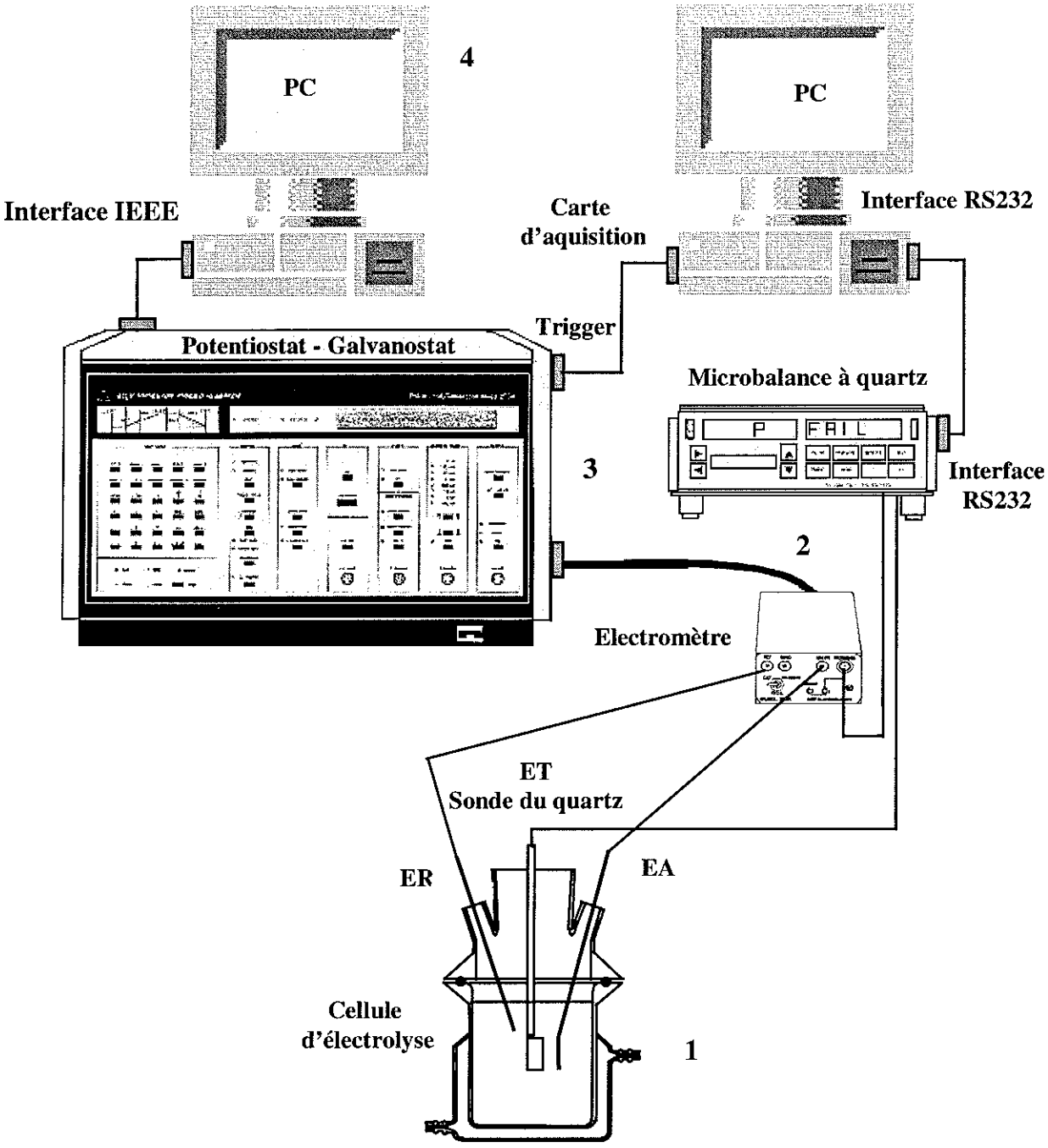


Figure 2.6 : *Montage utilisé pour les mesures électrochimiques et microgravimétriques couplées*

II.B- Méthodes Physiques

II.B.1- Technique de préparation des substrats

Les substrats utilisés pour les dépôts par électrolyse sont des plaques de silicium recouvertes d'or et de tungstène déposés par pulvérisation cathodique.
Le laboratoire est doté d'une machine de pulvérisation cathodique dont le principe est présenté sur la figure 2.7 (procédé magnétron) équipée de cibles face à face (figure 2.8). La chambre de dépôt contient quatres emplacements de paires de cibles, chaque paire est constituée de deux cibles identiques disposées face à face et distantes de 3 cm environ. Lors du dépôt, les substrats sont placés 5 cm au-dessus des cibles et un vide initial de l'ordre de 5.10^{-8} mbar est établi dans la chambre avant de commencer le processus de pulvérisation.
Pour amorcer le processus de dépôt, on introduit dans la chambre de dépôt un gaz inerte, dans notre cas de l'argon, qui est ionisé par application d'une forte tension. Les ions argon sont accélérés et viennent arracher les atomes de la cible du matériau à déposer sur le substrat (figure 2.8). Lors du dépôt la pression d'argon est régulée à $3\ 10^{-3}$ mbar.
Avec cette méthode, une couche mince d'or de 500 Å d'épaisseur a été déposée à température ambiante sur des substrats de silicium (100) dopé p d'épaisseur 300 µm et de résistivité 5 Ω.cm avec préalablement 250 Å de tungstène comme barrière de diffusion.
Tous les échantillons (Si/W/Au) utilisés pour l'électrodéposition ont été élaborés au laboratoire. Ils se présentent sous forme de morceaux rectangulaires ($2x1cm^2$) découpées de la plaquette de silicium ; ceux-ci ont subi la procédure de nettoyage classique dans un bain à ultrason (dégraissage à l'acétone et à l'alcool éthylique les substrats sont mis par la suite dans le four pendant 15 mn avant leur installation dans le bâti de pulvérisation). Les conditions de dépôts sont résumées dans le tableau suivant :

Mode de fabrication	Pulvérisation cathodique
Cibles	- Au - W
Température de dépôt	300 K
Le Vide	- Pression de base : 2.10^{-8} mbar - Pression de dépôt : 3.10^{-3} mbar
Epaisseurs des dépôts	Ep(W)~ 250 Å Ep(Au)~500 Å

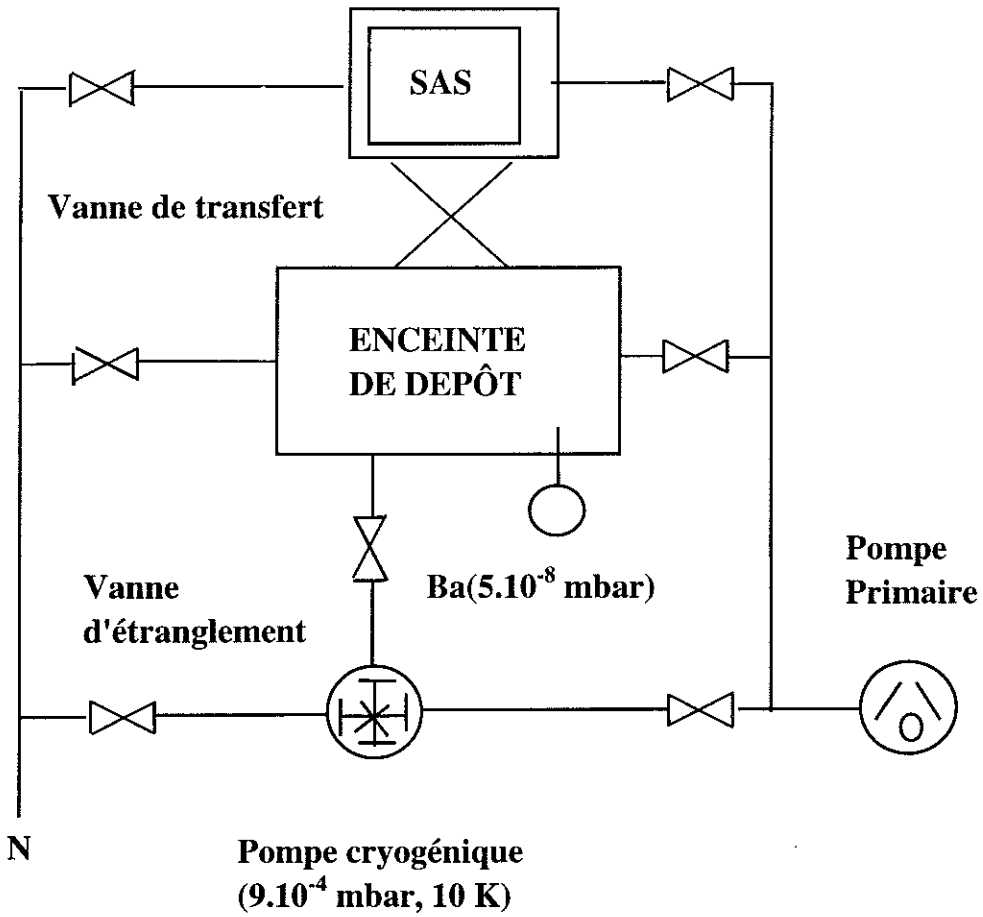


Figure 2.7 : *Représentation schématique de l'appareil de pulvérisation cathodique*

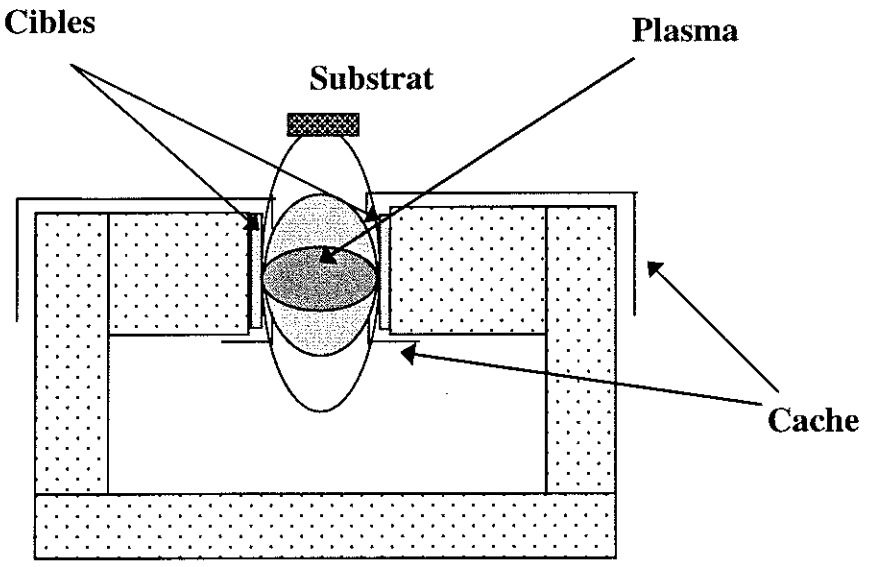


Figure 2.8 : *Ensemble cible-substrat-plasma*

II.B.2- Techniques de caractérisation structurale

B.2.1- Diffraction des rayons X

Pour connaître la phase cristalline du cobalt et de l'argent, on a analysé nos échantillons au laboratoire par diffraction de rayons X en configuration θ-2θ. Le diffractomètre utilise une anode en cuivre de longueur d'onde λ=1.5405Å. La résolution en θ-2θ peut atteindre au minimum 0.01°.

B.2.2- Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Depuis une dizaine d'années, la RMN est devenue un nouvel outil pour la caractérisation structurale des matériaux magnétiques et surtout des multicouches. Cette technique est basée sur les valeurs des champs hyperfins à partir desquelles on peut identifier la phase cristalline dans laquelle le matériau magnétique cristallise. Par ailleurs, la variation du champ hyperfréquence appliqué appelé champ de rappel permet de différencier un matériau magnétiquement dur d'un matériau doux. Néanmoins, cette technique est limitée par la concentration en élément magnétique pour avoir un bon rapport signal/bruit. Nous avons effectué les mesures RMN pour un ensemble d'échantillons à concentration en cobalt croissante. Ces mesures ont été faites en collaboration avec Christian Meny à l'IPCMS de Strasbourg.

II.B.3- Techniques de caractérisation chimique

Afin d'analyser les propriétés magnétiques, il est indispensable de bien connaître les paramètres géométriques et chimiques qui caractérisent un échantillon. Les propriétés magnétiques et les propriétés de transport d'un matériau magnétique granulaire dépendent fondamentalement de la composition et de l'épaisseur des couches constitutives.

B 3.1- Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La technique de retrodiffusion des particules chargées (Rutherford backscattering ou RBS) est particulièrement performante pour obtenir la composition et l'épaisseur des couches minces déposés.

Dans son principe, la technique RBS consiste en la mesure de l'énergie d'une particule incidente de masse M_1 après collision élastique avec un atome-cible de masse M_2 (Schéma 2.1) ; autrement dit, si on connaît la masse de la particule incidente M_1, son énergie avant la collision et si l'on mesure l'énergie après

collision, on peut déduire la masse de l'atome M_2 et identifier l'élément dans la couche.
Le facteur cinématique K, reliant l'énergie (E_0) de l'ion avant le choc et après (E_1), ne dépend que de l'angle de diffusion θ et du rapport M_1/M_2. Pour $\theta = 180°$, la différence ΔM_2 entre les masses des atomes dans l'élément cible produit la variation maximale de K, d'où une meilleure résolution en énergie.

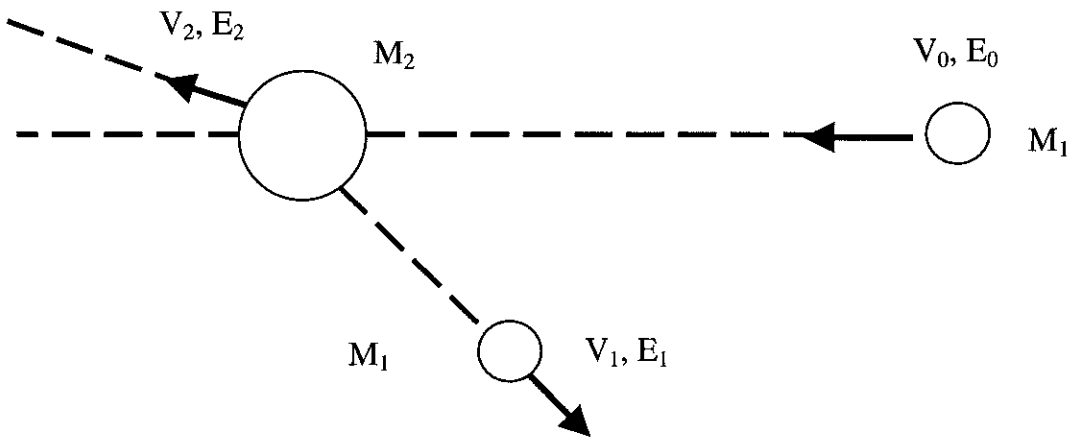


Schéma 2.1 : *Schéma d'une collision avec rétrodiffusion de la particule incidente*

L'analyse de la composition du dépôt est liée à la probabilité de collision, qui dépend de la section efficace différentielle de diffusion élastique donnée par la formule de Rutherford. Le nombre de particules détectées dépend de l'angle solide Ω donné par le détecteur, du nombre de particules incidentes, et de la densité surfacique d'atomes dans le dépôt. La densité surfacique du matériau à une profondeur donnée peut être déduite de l'énergie perdue par collision à cette profondeur. Pour des couches suffisamment minces inferieures au micron, on peut admettre que la relation entre perte d'énergie et épaisseur est linéaire. La perte d'énergie des particules α ne dépend pas directement de l'épaisseur traversée, mais du nombre d'atomes par unité de surface. La probabilité de collision est pour chaque profondeur proportionnelle au nombre d'atomes à cette profondeur. Le nombre de particules rétrodiffusées indique donc le nombre d'atomes par unité de surface. La conversion est directe, si la densité de la cible est connue.
Les expériences ont été réalisées sur le matériau Ag(Co). La résolution en énergie ne permet pas de séparer l'or, l'argent, et le tungstène dont les masses atomiques sont très proches ; par contre on sépare nettement le cobalt des autres éléments.

La densité des éléments constituant le matériau a été prise égale à celle correspondant au massif. Ces expériences ont été réalisées sur l'accélérateur Acadi du CENG avec des particule α d'énergie incidente $E_0 = 2$ MeV et un angle de détection $\theta = 165°$.

B.3.2- Microanalyse X (WDS)

L'analyse du rayonnement X de fluorescence émis par un matériau massif sous l'effet d'un faisceau d'électrons permet en principe de déterminer la composition chimique de celui-ci. Le volume sondé est de l'ordre de 1 μm^3. Cependant, cette technique n'est pas adaptée pour l'analyse des films minces. Nous n'avons eu recours à cette technique que pour compléter les mesures de Rétrodiffusion Rutherford qui ne permettaient pas de distinguer le pic de cobalt pour les échantillons à faible concentration en atomes de cobalt. Par ailleurs, les résultats des compositions chimiques en cobalt et en argent pour les échantillons les plus concentrés (13%, 20% et 40% en atomes de cobalt) obtenus par les deux techniques (WDS) et (RBS) sont tout à fait en accord. Ces analyses ont été effectuées par Florence Robault au CMTC (Consortium des Moyens Techniques communs) de Grenoble.

II.B.4- Technique de Mesure d'aimantation

B.4.1- Magnétomètre à échantillons vibrant (VSM)

Une part importante des résultats expérimentaux présentés dans le cadre de cette étude a été obtenue avec le magnétomètre haute sensibilité construit en 1994 par Philippe Lethuillier et Didier Dufeu.
Ce magnétomètre a une résolution de l'ordre de 2.10^{-7} uem et permet d'effectuer des mesures pour des températures entre 1.5 K et 300 K dans des champs appliqués de 2,1 Tesla.

Le schéma de principe du dispositif de mesure est présenté sur la figure 2.9. Il est composé principalement de :

- le système de détection constituées de bobines.
- la détection synchrone qui amplifie le signal de mesure reçu par les bobines de détection.

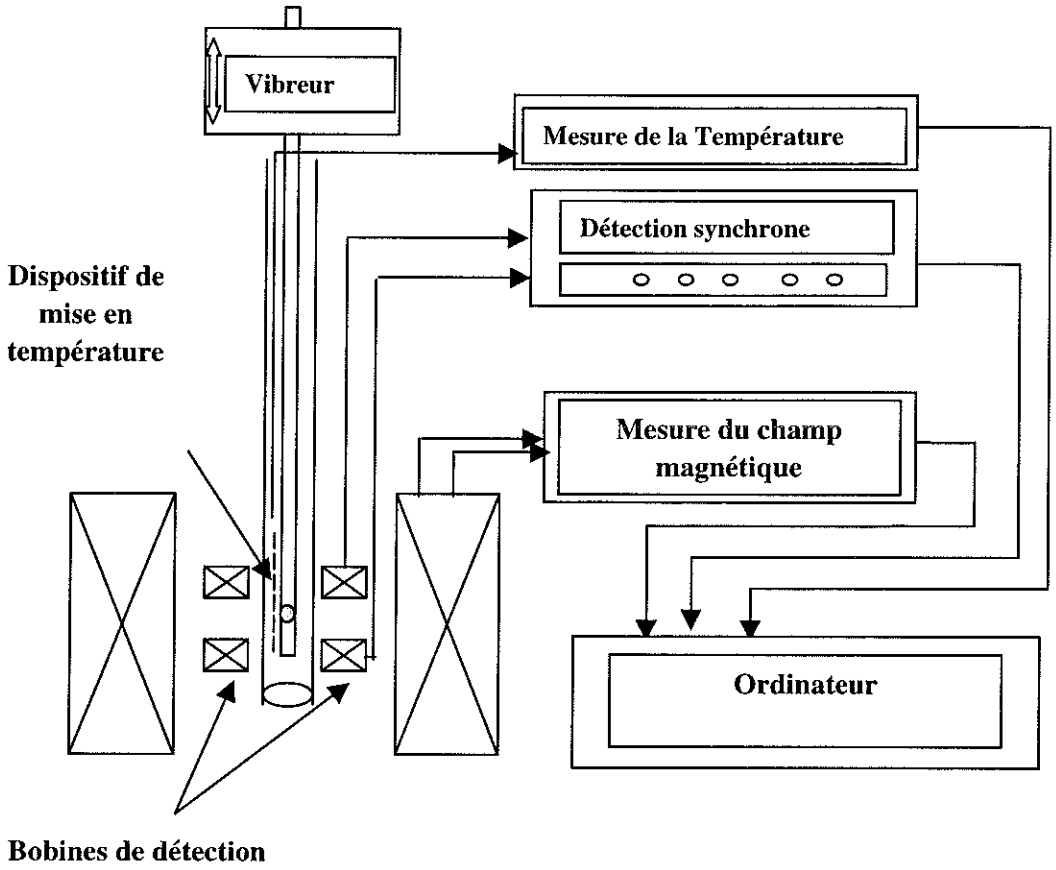


Figure 2.9 : *Montage expérimental du magnétomètre à échantillons vibrant*

Le système de détection utilise un ensemble de deux bobines en série opposition. Lors de la vibration de la canne contenant à son extrémité l'échantillon à mesurer, la variation de flux induit une tension alternative dont l'amplitude est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon et qui est mesurée au moyen d'un amplificateur à détection synchrone. Une bobine supraconductrice permet de fournir un champ magnétique maximum de 2.1 T, homogène sur une zone de 2 cm supérieure au déplacement maximum de l'échantillon pendant sa vibration. La mesure du courant injecté à la bobine permet de contrôler la valeur du champ appliqué.

Tout le dispositif de mesure est plongé dans un cryostat à hélium liquide. L'échantillon à mesurer est placé dans un anticryostat au milieu de la bobine de champ et des bobines de mesures. L'enceinte intérieure de l'anticryostat, dans laquelle se trouve l'échantillon est maintenue en dépression par un pompage primaire. L'enceinte est reliée au bain d'hélium (à 4.2 K) par un tube capillaire qui permet par détente de l'hélium d'atteindre des températures de 1.5 K. La température de l'échantillon peut varier entre 1.5 K et 300 K.

B.4.2- Technique de mesure de magnétorésistance

Pour les besoins de cette étude, une canne de mesure de résistivité a été montée sur le site champ fort du laboratoire (16 Tesla) et permettant des mesures entre 1.5 K et 300 K. La technique de mesure de la résistance électrique est une technique à quatre fils (2 amenées de courant, 2 prises de tension) en courant alternatif. La mesure de la tension est effectuée au moyen d'un amplificateur à detection synchrone. Les contacts électriques sur l'échantillon sont réalisés par microsoudures.

II.C.- Discussion du procédé électrochimique

On peut résumer les avantages et les inconvénients du procédé électrochimique comme suit :

- contrôle possible de la nature de la réaction électrochimique par régulation du potentiel et/ou du courant.
- possibilité d'obtention de structures allotropiques dans différentes phases en jouant sur les conditions opératoires, par exemple le pH de la solution pour élaborer du Co(α) ou du Co(β).
- procédé relativement simple technologiquement.
- caractéristiques physiques des premiers matériaux élaborés comparables à celles des multicouches obtenues en phase vapeur.
- perspectives d'autres couples d'éléments possibles à déposer, compte tenu de la possibilité de modifier les potentiels d'équilibre par complexation.
- procédé économiquement fort prometteur. Néanmoins, ce procédé n'exclut pas certains inconvénients :

1- Le procédé conduit inévitablement à une inclusion d'impuretés avec les métaux magnétiques (faible teneur en métal noble). En effet, lors de la réduction du cobalt il se dépose en même temps une faible quantité d'argent. Si l'argent s'insère comme impureté dans les particules de cobalt, il peut modifier les propriétés magnétiques et les propriétés de transport. Enfin, vu que le procédé électrochimique est basé sur l'électrodéposition en milieu aqueux, on ne peut éviter l'adsorption d'espèces non électroactives (H_2O, anion, tensioactifs) au niveau des interfaces pendant l'élaboration. Il reste à préciser, dans chaque cas, leur influence sur la qualité des dépôts obtenus.

2- L'élaboration de multicouches ou de matériaux granulaires par voie électrochimique en phase aqueuse limite le choix des couples métalliques ; par exemple, les multicouches faisant intervenir des terres rares sont quasiment impossible à obtenir par cette technique.

II.D- Conclusion

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties :
nous avons dans un premier temps décrit toutes les méthodes électrochimiques que nous avons été amenés à utiliser lors de l'élaboration du matériau magnétique granulaire Ag(Co). Dans la deuxième partie sont décrites toutes les techniques de caractérisation (RX, RMN, RBS, WDS, VSM,...) avec lesquelles on a étudié nos échantillons.
Enfin, nous avons fait un bilan rapide des avantages de la technique de dépôt électrolytique en la situant par rapport à d'autres techniques d'élaboration.

Chapitre III

ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEPÔT DE L'ARGENT ET DU COBALT

Chapitre III

ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEPÔT DE L'ARGENT ET DU COBALT

III.A- Choix et mise au point de l'électrolyte **(68)**

III.A.1- Milieu sulfate (68)

III.A.2- Milieu chlorure (76)

III.B- Analyse gravimétrique couplée aux méthodes électrochimiques **(87)**

III.B.1- Analyse en mode voltampérométrique (87)

III.B.2- Etude en mode potentiostatique (89)

III.C- Etude de l'électrocristallisation du cobalt sur l'argent **(92)**

III.C.1- Nucléation (92)

III.D- Caractérisations chimiques et électrochimiques **(100)**

III.D.1- Choix du régime électrique modulé (100)

III.D.2- Caractérisations chimiques (RBS et WDS) (101)

III.E- Conclusion **(103)**

Chapitre III

ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEPÔT DE L'ARGENT ET DU COBALT

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous analysons tous les processus de réduction des espèces métalliques à partir des techniques électrochimiques. Les méthodes d'analyses électrochimiques (voltampérométrie, chronoampérométrie) ont été couplées à des mesures gravimétriques pour suivre l'évolution de la masse déposée sur l'électrode en fonction du temps et du potentiel. Les études ont été menées à partir de deux bains de natures différentes : le premier en milieu sulfate et le second avec des chlorures. L'analyse comparative des résultats obtenus nous a permis d'établir un choix adapté à l'élaboration des différents matériaux granulaires Co-Ag. Enfin, une étude d'électrocristallisation a été nécessaire pour préciser les conditions opératoires en vue d'obtenir les propriétés magnétiques et de transport désirées.

III.A- choix et mise au point de l'électrolyte

Les dépôts électrochimiques d'argent sont réalisés de manière générale en milieu cyanure : à la base, la composition des bains comprend du cyanure d'argent avec du cyanure de potassium en excès.
Les bains sont en conséquence alcalins et permettent des dépôts de bonne qualité (orfèvrerie par exemple) notamment après l'ajout d'additifs. Toutefois, la manipulation de bains cyanurés présente une certaine dangerosité. Par ailleurs, nous avons besoin de milieux électrolytiques où la réduction de l'argent et du cobalt soit suffisamment séparée en potentiel. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'orienter nos recherches vers des bains où les ions argent sont plus faiblement complexés.
La mise au point du bain électrolytique se révèle d'une importance capitale quant à la réalisation de nos films granulaires. Notre objectif vise en effet à obtenir, en fonction des conditions opératoires, des germes de cobalt en nombre suffisant bien dispersés dans le matériau granulaire et de taille convenablement définie. Nous nous devons donc de rechercher des conditions d'électrocristallisation du cobalt favorables à la germination 3D de préférence avec une nucléation instantanée. Du point de vue de la solution, il sera recherché une solution avec une concentration de cobalt pas trop importante afin que le nombre de germes reste faible et que l'électrode ne se recouvre pas trop vite par une couche continue de cobalt. La concentration d'argent sera nécessairement plus faible que celle du cobalt de manière à éviter de former des phases métastables Co-Ag comme germes. La solution électrolytique à mettre en œuvre doit donc en tout premier lieu respecter ces impératifs. Enfin, l'argent étant plus noble que le cobalt, le dépôt terminal sera nécessairement un film d'argent de manière à éviter la cémentation (dépôt par déplacement) électrochimique de l'argent sur le cobalt ; la couche d'argent protégera par ailleurs le matériau granulaire pendant les caractérisations physiques.
Dans le cadre de notre étude, les bains avec des ions sulfates ont fait l'objet de nos premiers essais ; ils ont été remplacés par la suite par des chlorures. Les raisons de ce choix seront discutées. Historiquement et par souci de clarté, le bain sulfate sera désigné par le bain I et le bain chlorure, par le bain II.

II.A.1- Milieu sulfate

L'utilisation usuelle du bain sulfate pour le dépôt de cobalt, nous a conduit dans un premier temps à choisir ce milieu ; plus encore, il offre l'avantage d'être un bain relativement simple du point de vue chimique. En revanche, le sulfate d'argent est peu soluble ce qui limite la concentration d'argent autorisée ; ce type de bain a toutefois été utilisé [Zaman 97].

Nous avons réalisé le début de notre étude pour l'élaboration de matériaux granulaires avec cette nature de bain (tableau 3.1) ; le pH du milieu a été ajusté à 2,5 par addition d'une faible quantité d'acide sulfurique et la température du bain a été fixée à 30°C. Le sulfate de magnésium est utilisé comme électrolyte support afin d'assurer la bonne conductivité du bain : les effets de migration des espèces sont ainsi négligeables. Ce bain sera appelé par la suite bain I.

Composition	Concentration (g/l)	Concentration (mol/l)
Ag_2SO_4, Prolabo, RPNOrmapur	1.6	0.0005
$CoSO_4$, $7H_2O$, Prolabo RPNOrmapur	2.81	0.01
Sulfate de magnésium $MgSO_4$, $7H_2O$, Prolabo RPNOrmapur	246.47	1

Tableau 3.1 : *Composition du bain sulfate*

A.1.1- Solubilité

Pour fixer les concentrations de chaque produit qui composera la solution électrolytique, un calcul préalable de solubilité est nécessaire. Pour les concentrations considérées (tableau 3.1), le sulfate de cobalt et le sulfate de magnésium sont dans leur domaine de solubilité. Seul le sulfate d'argent peut poser un problème, d'autant que la concentration en sulfate de l'électrolyte support est importante.

Soit A_nB_m un composé ; l'équilibre entre le solide et la solution est défini par sa constante de solubilité :

$$A_nB_m \rightleftharpoons nA^{m+} + mB^{n-}$$

$$K_s(A_nB_m) = [\,A^{m+}\,]^n . [\,B^{n-}\,]^m$$

La constante de solubilité du sulfate d'argent à 25°C est [Inorganic Ligands, p175] : $K_s(Ag_2SO_4) = 1.44.10^{-5}$. En prenant pour hypothèse que la concentration en ions sulfates libres dans notre bain est de l'ordre de 1 M

(celle donnée par l'électrolyte support), la limite de solubilité pour les ions Ag^+ est donnée par : $[Ag^+]= (K_s(Ag_2SO_4)/[SO_4^{2-}])^{1/2}=3.8.10^{-3}$ M.
La concentration du bain en argent que nous avons choisie se situe donc dans le domaine de solubilité du sulfate d'argent. En réalité, une part des sulfates se trouvent sous la forme d'espèces HSO_4^-, le pH de notre solution étant proche du pK_{a2} de l'acide sulfurique ; la limite de solubilité des ions argent est, par voie de conséquence, légèrement supérieure à celle donnée par le précédent calcul.

A.1.2- Echelle des potentiels thermodynamiques

Les potentiels d'équilibre thermodynamiques des différentes espèces Ag^+, Co^{2+}, H^+ sont calculés grâce à la loi de Nernst et sont reportés sur un axe des potentiels.

Loi de Nernst

Soit la réaction de réduction : $A^{n+} + ne^- \rightarrow A$

Le potentiel thermodynamique d'équilibre du couple A^{n+}/A est donné par la loi de Nernst :

$$EA^{n+}/A = E^0A^{n+}/A + (RT/nF).Ln([A^{n+}]/a_A)$$

E^0A^{n+}/A : potentiel standard du couple A^{n+}/A
F : constante de Faraday
R : constante des gaz parfaits
T : température
n : nombre d'électrons échangés
$[A^{n+}]$: concentration en ions A^{n+} de la solution
a_A : activité de l'espèce A ; elle est supposée égale à l'unité pour un métal.

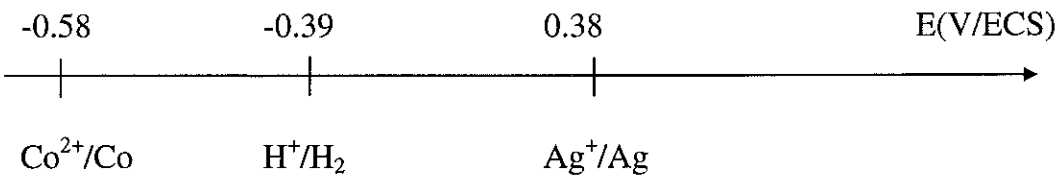
Nous avons à partir de la loi de Nernst calculé les potentiels thermodynamiques d'équilibre : Ag^+/Ag, Co^{2+}/Co, H^+/H_2

$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$ $\quad E^0Ag^+/Ag = 0.8/ENH$ [Handbook 71-72]

$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$ $\quad E^0Co^{2+}/Co=-0.28$ V/ENH [Handbook 71-72]

$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ $\quad E^0H^+/H_2 = 0$ V/ENH [Handbook 71-72]

ce qui donne, pour le bain du tableau 3.1, les potentiels d'équilibre suivants :



Dans cette solution électrolytique à pH=2.5, les ions argent se réduisent à un potentiel au-dessus de la réduction des ions Co^{2+}. Thermodynamiquement, la production d'hydrogène est présente avant la réduction des ions de cobalt ce qui constitue une réaction électrochimique parasite.
Nous allons dans une deuxième étape commencer l'étude électrochimique du bain I à partir des mesures électrochimiques en mode voltampérométrique et potentiostatique.

A.1.3- Etude en balayage de potentiel

Dans un premier temps, notre étude a porté sur l'analyse de la réduction des ions argent dans une solution ne contenant pas d'ions cobalt. La figure 3.1 montre une courbe de voltampérométrie obtenue à vitesse de balayage constante v_b=10 mV/s sur une électrode d'or.

La figure 3.1 appelle plusieurs remarques préliminaires :

On observe dans l'intervalle [0.34 -0.5] V/ECS un palier de courant qui est dû à la réduction des ions d'argent. Au-delà de -0.5 V/ECS une augmentation importante du courant est perçue jusqu'à arriver à un courant limite. Cette augmentation peut être attribuée à la réduction de l'hydrogène qui vient se rajouter à la réduction de l'argent ; on atteint rapidement un régime stationnaire pour E=-0.9 V/ECS. Au balayage retour par potentiels croissants, on continue à réduire de l'hydrogène avant de revenir finalement sur le palier de courant de l'argent. Le pic cathodique important observé en début de cycle est reproductible ; le potentiel de départ du voltampérogramme correspond au potentiel d'abandon de l'électrode d'or dans la solution. Le pic cathodique enregistré en début de cycle pourrait correspondre à la réduction d'un précipité d'Ag_2SO_4 dû à la concentration interfaciale en sulfate sur l'or qui conduirait à la formation de ce dernier.

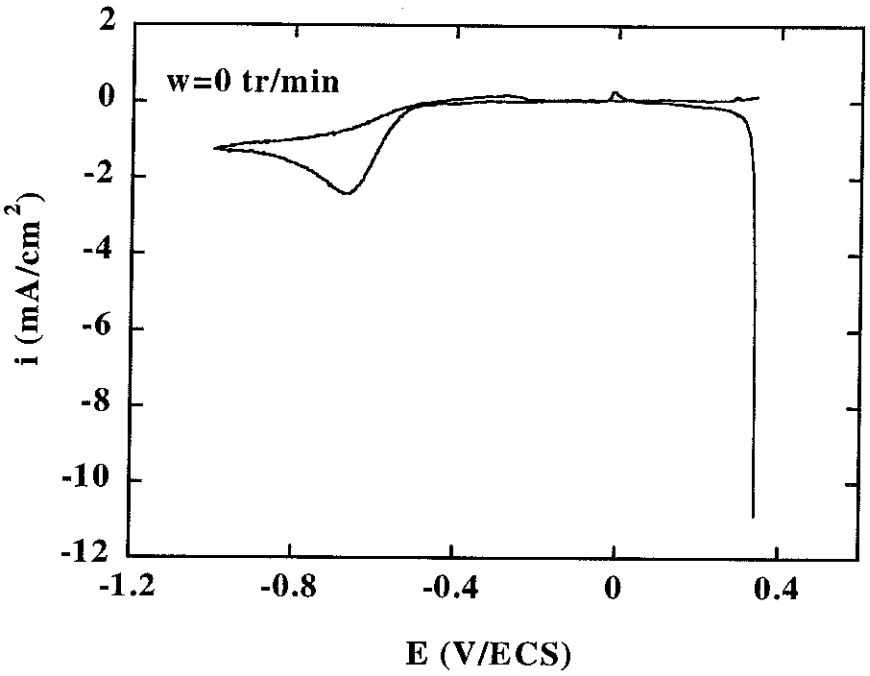


Figure 3.1 : *Analyse voltampérométrique de la réduction de l'argent en milieu sulfate. [$MgSO_4$]=1 mole/l, [Ag_2SO_4]=5.10^{-4} mole/l, pH=2.5, T=30°C, électrode en or, V_b=10 mV/s*

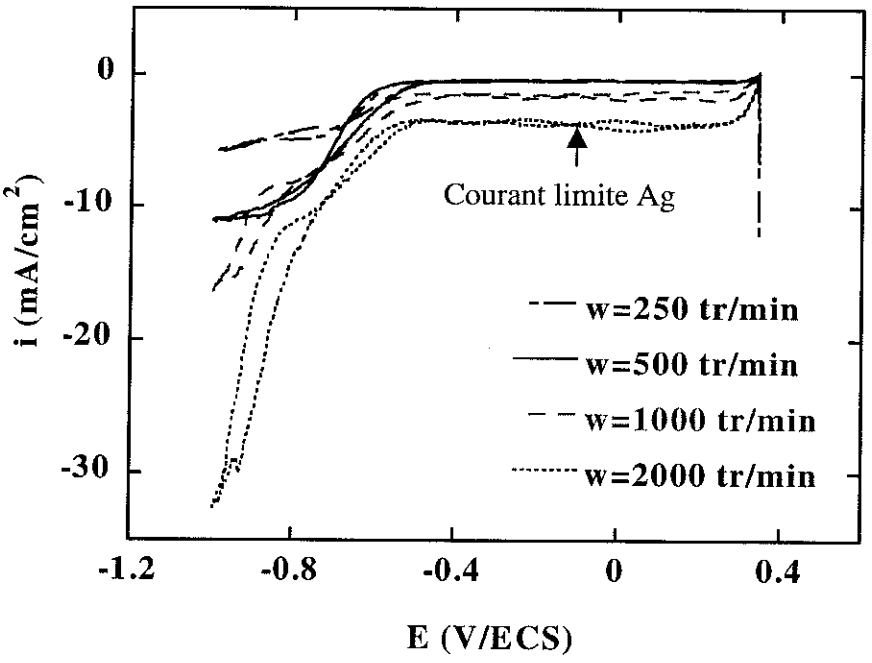


Figure 3.2 : *Cycles voltampérométriques à différentes vitesses de rotation de l'électrode, V_b=10 mV/s*

D'autre part, pour obtenir des informations sur le mode de transport de matière de l'argent, nous avons utilisé une électrode à disque tournant d'or et analysé les variations du courant d'argent en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation w de l'électrode. Les cycles voltampérométriques réalisés à différentes vitesses de rotation w (w=250 tr/min jusqu'à w=2000 tr/min) de l'électrode tournante d'or sont donnés sur la figure 3.2.

On retrouve systématiquement un pic de réduction au démarrage du voltampérogramme, comme sur l'électrode non tournante. Puis, à potentiel plus cathodique, un palier de réduction de l'argent est observé qui augmente à vitesse de rotation w de l'électrode croissante. Pour E=-0.5 V/ECS, on peut observer le début de la réduction des espèces H^+ qui, de la même façon, croît avec w mais avec des valeurs plus importantes.

Par ailleurs, l'analyse de la variation du courant limite d'argent en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode permet la vérification du critère de Levich. Le transport de matière est donc limité par la diffusion des espèces Ag^+. La pente de la droite nous donne un coefficient de diffusion pour Ag^+ de $D_{Ag+}=1.17.10^{-5}$ cm^2/s, en bon accord avec ceux publiés [Usuel de chimie p298].

Par la suite, nous avons ajouté du sulfate de cobalt dans la solution électrolytique et repris la même démarche dans l'analyse de la réduction de l'argent et du cobalt à partir d'une solution unique (fig. 3.3).

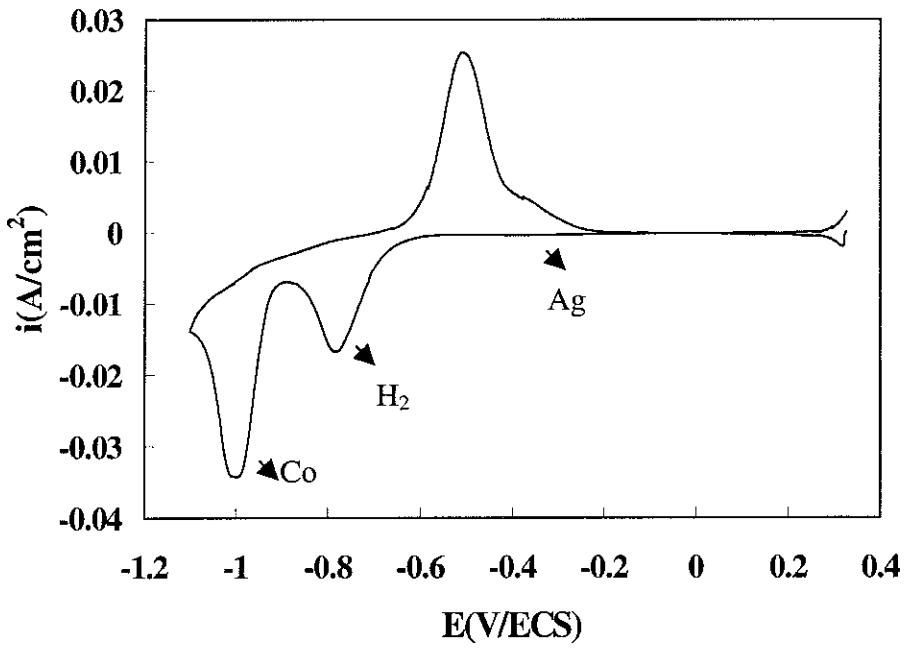


Figure 3.3 : *Analyse voltampérométrique de la réduction de l'argent et du cobalt en milieu sulfate, bain I, T=30°C, électrode en or, V_b=10 mV/s*

On observe la réduction du précipité superficiel Ag_2SO_4 à partir de E=0.38 V/ECS, valeur du potentiel d'abandon de l'électrode d'or dans ce milieu. Au-dessous de 0.3 V/ECS, il apparaît un palier de réduction de l'argent ; aux potentiels plus faibles, au-dessous de -0.5 V/ECS on remarque l'apparition de deux pics successifs qui correspondent à la réduction successivement de l'hydrogène et du cobalt.

Dans le sens du balayage retour par potentiels croissants, la courbe de polarisation présente un pic d'oxydation qui traîne avant de revenir sur la réduction de l'argent ce qui laisse supposer une passivation du cobalt. Au delà de 0.38 V/ECS, on peut observer le début de la dissolution de l'argent.
Nous avons effectué divers dépôts en mode potentiostatique à différents potentiels. Dans tous les cas, le dépôt métallique n'est pas brillant (gris) et présente une certaine rugosité, quelque soit le potentiel. Par ailleurs, notre méthode de dépôt consiste à faire alternativement un dépôt d'argent et un dépôt de cristallites de cobalt (avec réduction simultanée d'argent). Après la phase d'élaboration du cobalt, le potentiel de retour pour la couche d'argent doit éviter la dissolution des germes de cobalt. Le voltampérogramme de la figure 3.3 nous montre qu'il existe une plage de potentiel très réduite pour suivre le dépôt d'argent sans dissoudre quantitativement le cobalt.

A.1.4- Etude en mode potentiostatique de la germination du cobalt

Dans cette étude, nous cherchons à analyser le mode de formation du dépôt de cobalt sur l'argent en mode potentiostatique, c'est-à-dire trouver les conditions de préparation des matériaux granulaires Ag-Co.
L'électrode d'or a été recouverte d'une précouche d'argent déposée électrochimiquement à -0.3 V/ECS, puis soumise à une impulsion potentiostatique à -1 V/ECS dans la zone de réduction du cobalt.

La réponse en densité de courant i(t) (figure 3.4) commence par un pic cathodique correspondant à la charge de la double couche ; puis le courant croît et passe par un maximum qui traduit la germination des grains de cobalt sur l'argent. Lors de la croissance des cristallites, les couches de diffusion s'étendent à partir des grains de cobalt, coalescent, ce qui conduit à un régime de diffusion équivalent à celui rencontré sur une électrode plane. On observe alors une décroissance du courant selon la loi de Cottrell avant d'obtenir un courant constant représentant le régime stationnaire de la croissance du cobalt.

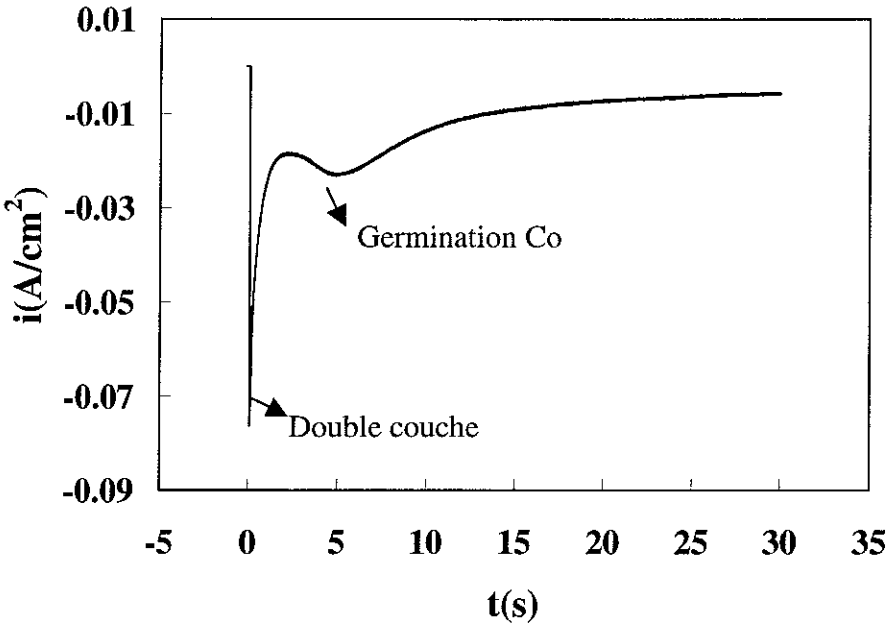


Figure 3.4 : *Analyse en mode potentiostatique du courant de réduction du cobalt sous l'application d'une impulsion potentiostatique à -1 V/ECS dans le bain I, T=30°C, électrode d'or revêtue d'une précouche d'argent.*

Malgré une forte surtension cathodique, le cobalt a visiblement beaucoup de difficulté à former des germes sur l'argent dans ce milieu. Le maximum de courant de la courbe de germination (fig. 3.4) se situe vers 5 secondes après le saut de potentiel ; le courant est relativement intense ce qui peut présager d'un recouvrement rapide de la surface par du cobalt.

A.1.5- Conclusion

La mise au point de la solution électrolytique I impose que la concentration en cobalt ne soit pas trop importante ; elle a été fixée à 10^{-2} M pour ne pas produire un recouvrement sous la forme d'une couche mince de cobalt trop rapidement. La concentration d'argent a été choisie quant à elle à posteriori à 10^{-3} M en Ag^+ pour éviter une teneur en argent trop importante dans les grains de cobalt ; après analyse du bain sulfate, elle se situe légèrement inférieure à la limite de solubilité d'Ag_2SO_4. Hormis l'électrolyte support, le bain I est sans autre additif pouvant jouer un rôle soit comme tampon de pH interfacial, soit sur la morphologie des dépôts.

L'étude électrochimique menée à partir du bain I montre que le dépôt d'argent n'est pas de très bonne qualité : d'un aspect peu métallique, il présente une certaine rugosité. Nous avons mis en évidence que la cinétique de dépôt d'argent à partir d'un milieu non complexant est limitée par le transport de matière ; généralement, il est reconnu que les dépôts effectués à forte surtension en régime limite de diffusion avec des ions non complexés en solution n'offrent pas de bonne qualité morphologique. Dans la perspective d'une application dans le domaine des têtes de lecture, il est nécessaire de rechercher à obtenir une rugosité faible du dépôt car la distance tête de lecture-support d'enregistrement à haute densité est typiquement inférieure au micron. Enfin, la plage de potentiel où le dépôt peut être produit à partir du bain I qui est compatible avec la stabilité du cobalt est très faible.
En vue d'améliorer à la fois la qualité du dépôt et de mieux séparer la dissolution du cobalt du dépôt de l'argent, nous avons recherché une mise au point d'un bain argent-cobalt en milieu chlorure.

III. A.2- Milieu chlorure

Ce milieu n'a pratiquement jamais été utilisé pour des dépôts d'argent du fait des risques de formation du précipité AgCl, l'argent étant très peu soluble en milieu chlorure peu concentré. Nous avons cherché à éviter ce problème en concentrant en chlorure ce qui induit la formation de chlorocomplexes solubles. Nous donnerons par la suite le diagramme de prédominance des chlorocomplexes d'argent.

La composition retenue est présentée sur le tableau 3.2, le pH a été fixé à 2 par l'addition d'une faible quantité d'acide chlorhydrique. La température de travail a été fixée à 25°C après divers essais : elle correspond à un dépôt brillant d'argent. Ce bain sera appelé bain II dans la suite de notre étude.

Composition	Concentration(g/l)	Concentration(mol/l)
$AgNO_3$, Prolabo, RPNormapur	0.17	0.001
$CoCl_2$, $6H_2O$, Fluka	2.38	0.01
NaCl, produit Stock	141.42	2.42

Tableau 3.2 : *Composition du bain chlorure.*

A.2.1- Répartition des différents chlorocomplexes de l'espèce Argent (I) et de Cobalt (II)

En présence d'ions chlorures, l'argent peut se trouver sous forme de différents complexes solubles ; le problème majeur intervenant dans le bain chlorure est la solubilité de l'espèce AgCl.
Les différents chlorocomplexes possibles et les constantes d'équilibre correspondantes [J. Tonneau] sont données ci-dessous :

$AgCl,\ AgCl_2^-,\ AgCl_3^{2-},\ AgCl_4^{3-}$

$(AgCl)_{dissous} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ $\quad Kd_1 = 10^{-2.9}$; $Kd_1 = (aAg^+.aCl^-)/aAgCl$

$AgCl_2 \rightleftharpoons Ag^+ + 2Cl^-$ $\quad \beta_2 = 10^{-4.7}$; $\beta_2 = (aAg^+.a^2Cl^-)/aAgCl_2^-$

$AgCl_3^{2-} \rightleftharpoons Ag^+ + 3Cl^-$ $\quad \beta_3 = 10^{-5}$; $\beta_3 = (aAg^+.a^3Cl^-)/aAgCl_3^{2-}$

$AgCl_4^{3-} \rightleftharpoons Ag^+ + 4Cl^-$ $\quad \beta_4 = 10^{-5.9}$; $\beta_4 = (aAg^+.a^4Cl^-)/aAgCl_4^{3-}$

Nous avons recherché à déterminer dans un premier temps le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pCl^-. Nous avons choisi de fixer la concentration d'argent à 10^{-3} mol/l suite à l'étude conduite sur le bain I.
Le pourcentage molaire de l'espèce Ag^+ rapporté à la totalité de l'espèce Ag(I) s'écrit :

$$[Ag^+]mole\% = 100/(1+\sum_{n=1}^{4}[aCl^-]^n/\beta_n)$$

Il en découle l'expression du pourcentage molaire du chlorocomplexe d'ordre n :

$$[AgCl_n^{n-1}]mole\% = [aCl^-]^n 100/(K_d(1+\sum_{n=1}^{4}[aCl^-]^n/\beta_n))$$

On obtient ainsi la répartition des complexes de Ag(I) à 25°C à l'équilibre thermodynamique (fig. 3.5). Nous avons par ailleurs déterminé la solubilité des ions d'argent Ag^+ libres en fonction de pCl (courbe en pointillés). Le produit de solubilité de AgCl donné par $K_s = aCl^- * aAg^+$ a pour valeur $K_s = 10^{-9.75}$ [J. Tonneau].
Pour être en dehors de la zone où les ions argent libres précipitent, il convient de se trouver soit en milieu très dilué en chlorure (milieu non complexant), soit en milieu concentré ($pCl^- < -0.28$) pour lequel l'espèce $AgCl_4^{3-}$ est prédominante.

Pour évaluer la concentration en ions chlorure nécessaire, nous avons pris le coefficient d'activité de cet ion dans la zone de concentration étudiée (> 1mol/l) égal à 0.79 [R.DmcMichael].

La teneur minimale en Cl^- est donc de l'ordre de 2.42 mol/l pour une concentration d'argent égale à 10^{-3} mol/l. Le tableau 3.3 donne le pourcentage des différents chlorocomplexes d'argent, l'activité des ions Ag(I) étant supposée correspondre à la concentration.

$[Cl^-]$	2.42 mol/l
$[Ag^+]$	$8.7.10^{-6}$ mole%
[AgCl]	0.013 mole%
$[AgCl_2^-]$	1.59 mole%
$[AgCl_3^{2-}]$	6.08 mole%
$[AgCl_4^{3-}]$	92.3 mole%

Tableau 3.3 : *Répartition des différents chlorocomplexes d'argent*

Les ions chlorures sont aussi complexants du cobalt notamment en milieu concentré. Les constantes de complexations des différentes espèces sont les suivantes :

$$Co^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CoCl^+ \qquad Kd_1=10^{0.04}$$

$$Co^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons CoCl_2 \qquad \beta_2=10^{-0.62}$$

$$Co^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons CoCl_3^- \qquad \beta_3=10^{-1.4}$$

La concentration des ions cobalt a été fixée à 10^{-2} mol/l. La répartition des différentes espèces en fonction de pCl^- est donnée sur la figure 3.6. Il apparaît que pour un pCl^-=-0.28, l'espèce majoritaire est alors $CoCl_3^-$. Le tableau 3.4 donne le pourcentage des différents chlorocomplexes de cobalt.

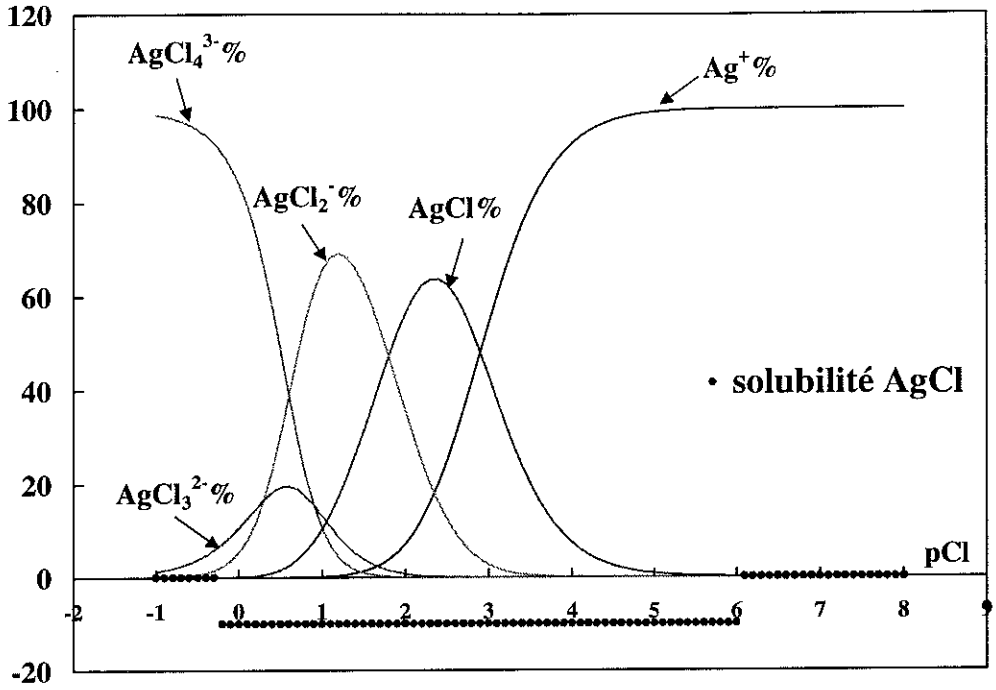


Figure 3.5 : *Répartition des différents chlorocomplexes d'argent*

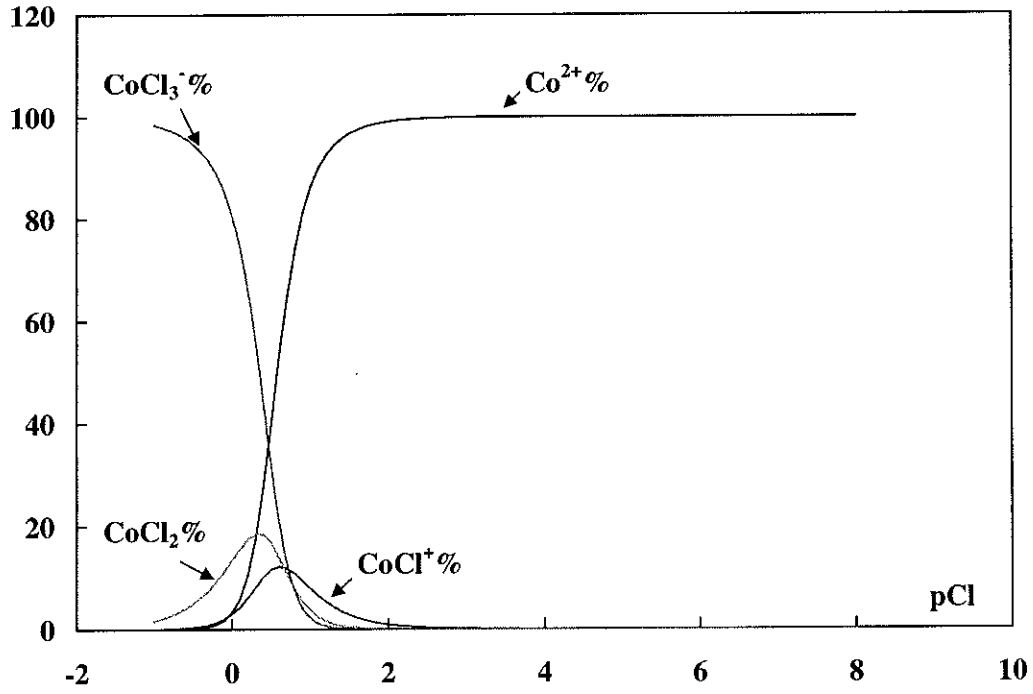


Figure 3.6 : *Répartition des chlorocomplexes de cobalt*

$[Cl^-]$	2.42 mol/l
$[Co^{2+}]$	0.51 mole%
$[CoCl^+]$	0.9 mole%
$[CoCl_2]$	7.87 mole%
$[CoCl_3^-]$	90.7 mole%

Tableau 3.4 : *Répartition des différents chlorocomplexes de cobalt*

A.2.2- Echelle des potentiels thermodynamiques

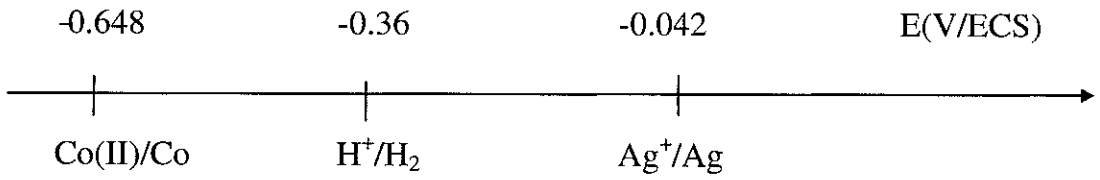
En partant des conditions définies ci-dessus, le potentiel d'équilibre de l'argent et du cobalt est donné par :

$$EAg(I)/Ag = E^0Ag^+/Ag + (RT/F)Ln[Ag(I)]_{totale} - (RT/F)Ln(1+\sum_{n=1}^{4}(a^nCl^-/\beta_n))$$

$$ECo(II)/Co = E^0Co^{2+}/Co + (RT/2F)Ln[Co(II)]_{totale} - (RT/2F)Ln(1+\sum_{n=1}^{3}(a^nCl^-/\beta_n))$$

Où;
$[Ag(I)]_{totale}$ la concentration totale en ions Ag(I) et,
$[Co(II)]_{totale}$ la concentration totale en ions Co(II)
E^0Ag^+/Ag le potentiel standard de l'argent, E^0Ag^+/Ag=0.8 V/ENH, et
E^0Co^{2+}/Co le potentiel standard du cobalt, E^0Co^{2+}/Co=-0.28 V/ENH

Les potentiels thermodynamiques de l'argent, du cobalt et de l'hydrogène dans la solution sont représentés sur l'échelle des potentiels ci-dessous.



Bien que l'argent soit complexé dans le milieu chlorure, son potentiel d'équilibre thermodynamique demeure bien au-dessus de celui du dégagement d'hydrogène. La réduction des ions argent et cobalt se trouve être suffisamment séparée pour le principe d'élaboration que nous avons présenté précédemment pour les matériaux granulaires.

A.2.3- Analyse voltampérométrique

De la même manière que dans le cas du bain I, nous avons procédé à l'analyse de la réduction de l'argent dans un bain ne contenant pas d'ions cobalt (figure 3.7).
Les études ont été menées sur une électrode d'or à disque tournant avec un dépôt préalable d'argent. Le potentiel d'abandon de cette électrode dans la solution du bain II sans cobalt correspond au potentiel d'équilibre des espèces Ag(I) en solution. Au démarrage des cycles voltampérométriques réalisés en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, un pic important de réduction d'AgCl est systématiquement présent ; son amplitude ne dépend pas de la vitesse de rotation. La présence de ce précipité s'explique par le fait que la concentration de la solution se situe à la limite de solubilité d'AgCl.
A des potentiels plus cathodiques, on observe un palier de réduction des espèces Ag(I) qui varie en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. La variation du courant limite d'argent en fonction de la racine carrée de w est donnée sur la figure 3.8.
On observe bien une droite qui passe par l'origine vérifiant ainsi la relation de Levich. Le transport de matière est en conséquence, comme dans le cas du bain I, limité par la diffusion des espèces Ag(I). Cependant, on notera des valeurs de courant limite un peu plus faibles qu'en milieu sulfate, ce qui pourrait traduire une diffusion plus lente des chlorocomplexes d'argent comparée à celle de l'argent libre. Le calcul du coefficient de diffusion moyen des espèces Ag(I) à partir de la pente de la droite de la figure 3.8 donne $< D_{Ag(I)} >= 9.33.10^{-5} cm^2/s$, un peu plus faible qu'en milieu sulfate.
On remarque toutefois que le palier n'est pas véritablement un plateau. On pourrait penser au premier abord que la rugosité du dépôt croît en allant vers des potentiels plus cathodiques, mais le courant retour devrait continuer à croître ou tout au moins rester constant. Il semble que l'augmentation du courant soit due à la réduction des protons sur l'argent car, thermodynamiquement, elle est possible à partir de -0.36 V/ECS.

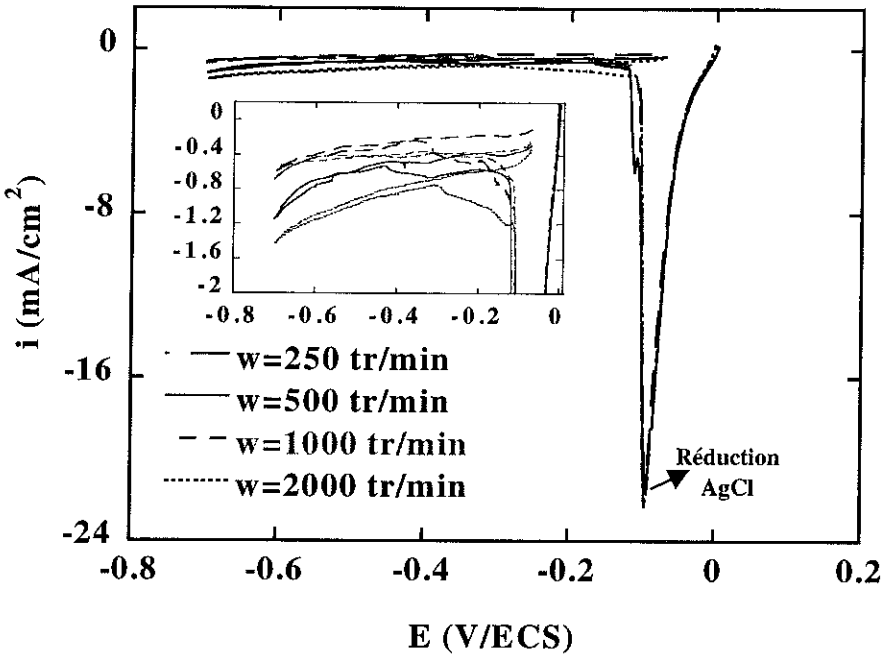


Figure 3.7 : *Analyse voltampérométrique de la réduction de l'argent. [NaCl]=2.42 mole/l, [$AgNO_3$]=10^{-3} mol/l, pH=2, T=30°C, électrode en or recouverte d'argent, V_b=10 mV/s*

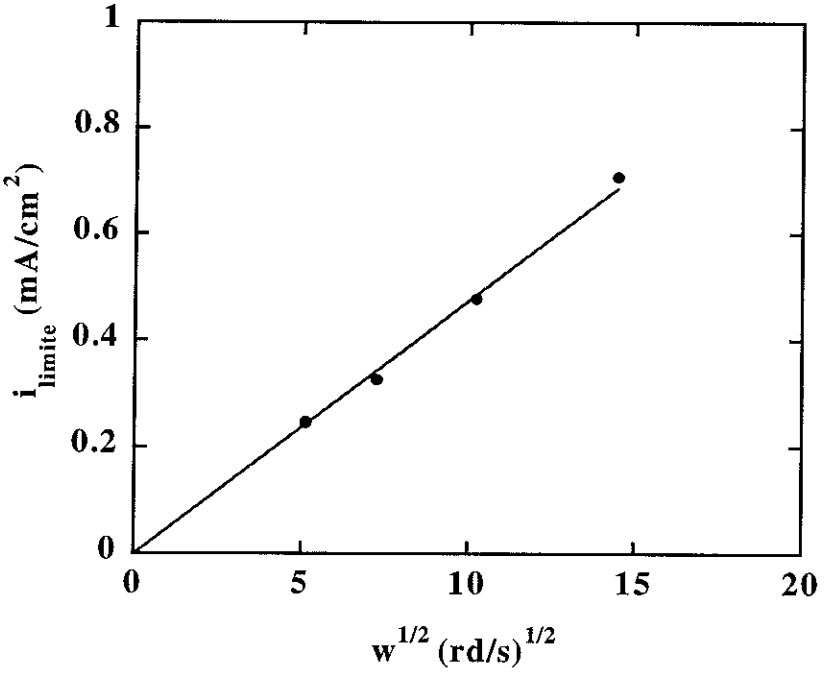


Figure 3.8 : *Variation du courant limite de l'argent en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant en milieu chlorure (même solution que la figure 3.7).*

Dans un second temps, nous avons étudié la réduction de l'argent en présence des ions cobalt que nous avons rajoutés dans la solution sous la forme de chlorure de cobalt.
Le voltampérogramme de la figure 3.9 réalisé après une préimpulsion à -0.1 V/ECS conduit aux observations suivantes :

Le courant d'argent se fait à courant faible, sur un palier allant jusqu'à -0.7 V/ECS. Au delà dans le sens cathodique, il apparaît, dans un premier temps, un faible courant cathodique avant un pic de réduction important. Dans le sens de balayage retour, il semble qu'on atteigne un régime stationnaire dont le courant correspond à la réduction des espèces Ag(I) (courant faible), des espèces Co(II) et des protons.
Au-dessus de -0.3 V/ECS, le cobalt s'oxyde et présente un pic de dissolution plutôt fin. Il apparaît immédiatement que la gamme de potentiel pour le choix du dépôt d'argent après la nucléation de germes de cobalt est élargie comparée à celle du bain I.

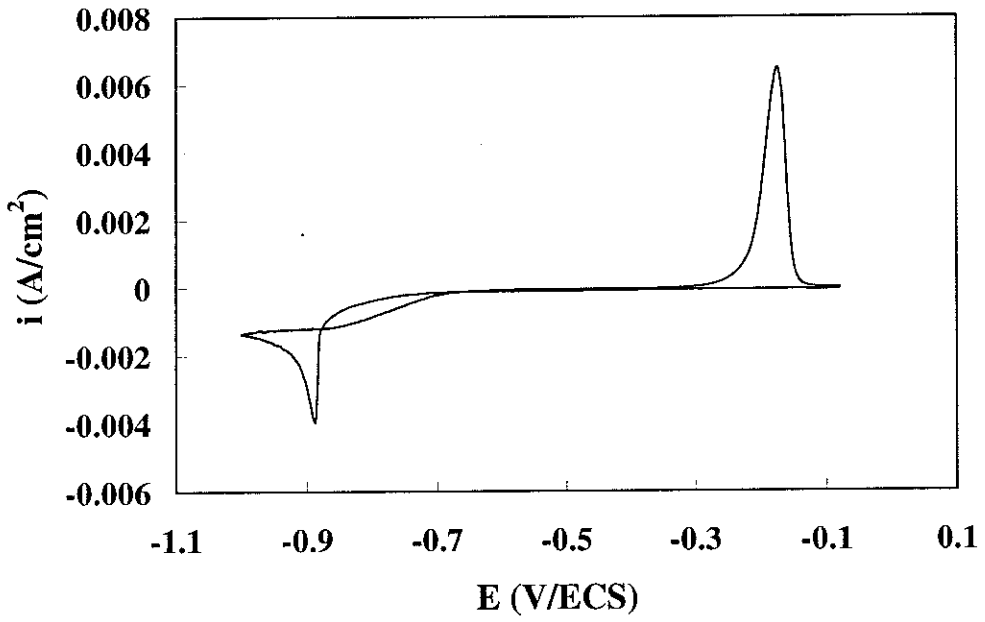


Figure 3.9 : *Analyse voltampérométrique de la réduction de l'argent et du cobalt dans le bain II, T=25°C, électrode en or, V_b=10 mV/s*

Par ailleurs, au niveau du dépôt de cobalt, le voltampérogramme traduit la difficulté à former des germes de cobalt sur une surface d'argent en cours de croissance. L'importance de la surtension de cristallisation est mise en évidence par la différence entre le balayage aller et retour correspondant à la réduction des espèces Co(II).

A.2.4- Etude en mode potentiostatique

Cinétique de la réduction de l'argent

L'analyse de la cinétique de réduction de l'argent a été menée en mode potentiostatique ; elle correspond de cette manière à la méthode d'élaboration choisie pour le dépôt granulaire.
La figure 3.10 représente l'évolution de la densité de courant après un saut à -0.5 V/ECS appliqué à l'électrode. Après le pic correspondant à la charge de la double couche, la densité de courant atteint très rapidement une valeur constante, même sur des temps longs (~900 s). Ceci démontre que le dépôt d'argent croît sans augmentation de la rugosité de l'électrode. La vitesse de croissance estimée à partir de la loi de Faraday est de l'ordre de 0.2 Å/s, ce qui correspond typiquement à une cinétique de croissance avec une méthode MBE (Molecular Beam Epitaxy).

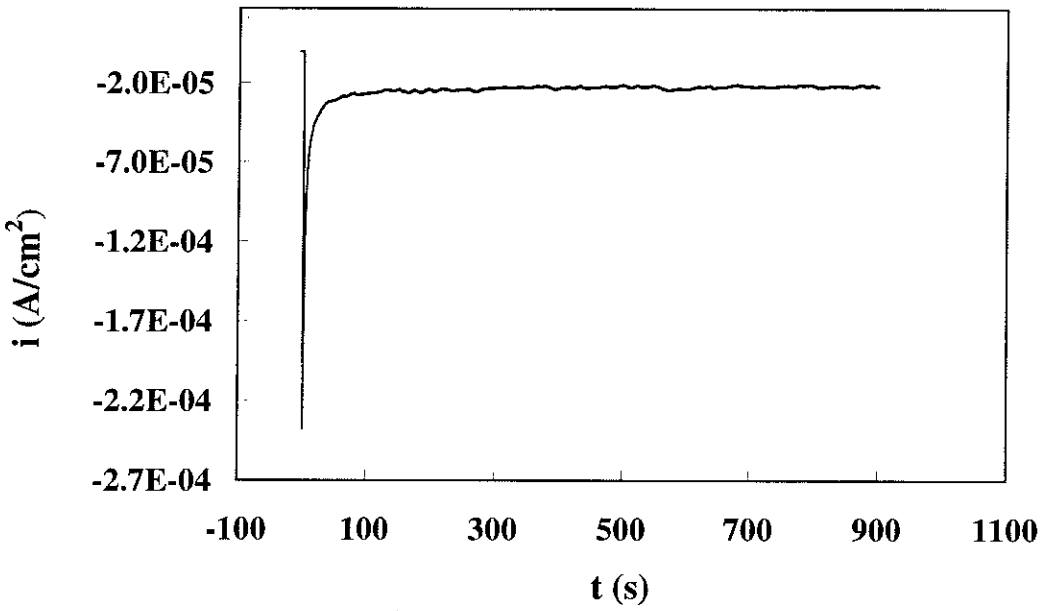


Figure 3.10 : *Analyse en mode potentiostatique du courant de réduction de l'argent sous l'application d'une impulsion potentiostatique à -0.5 V/ECS dans le bain II, T=25 °C, électrode en or.*

A remarquer que nous n'observons pas de phénomène de nucléation dans les premiers instants de dépôt, probablement à cause du nombre important de germes d'argent sur la surface d'or et de la forte surtension utilisée.

Analyse de la réduction du cobalt sur l'argent

D'une façon analogue, nous avons procédé à l'analyse du courant cathodique du cobalt en appliquant une impulsion potentiostatique égale à -0.9 V/ECS. La figure 3.11 représente la réponse i(t) de l'électrode d'or sur laquelle a été effectué un prédépôt d'argent à -0.5 V/ECS.

La réponse en densité de courant i(t) commence par un pic cathodique qui correspond à la charge de la double couche lors du saut de -0.5 V/ECS à -0.9 V/ECS. Après une rapide décroissance, la densité de courant cathodique croît de nouveau (phase de nucléation et/ou de croissance des germes), passe par un maximum (superposition des zones de diffusion situées autour des germes) et décroît pour atteindre un régime permanent décrit par la loi de Cottrell correspondant à l'évolution transitoire du courant avec une réaction limitée par la diffusion.

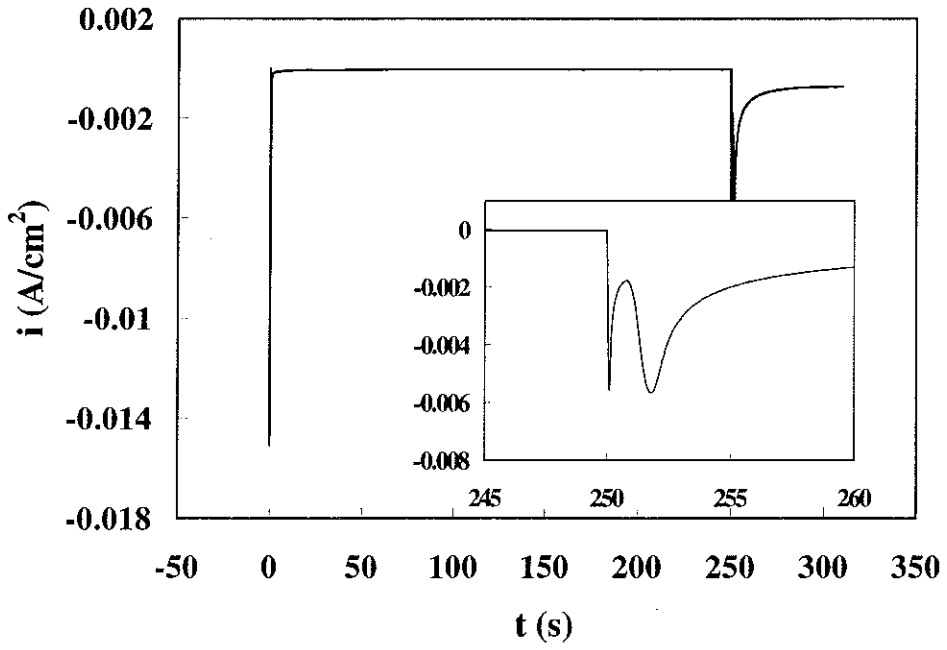


Figure 3.11 : *Suivi de l'évolution du courant de cobalt à -0.9 V/ECS. Bain II, quartz avec prédépôt d'argent déposé à -0.5 V/ECS, pH=2, T=25 °C*

A partir de la densité de courant du régime permanent, la vitesse de dépôt de cobalt peut être estimée à 3.2 Å/s.

Si l'on compare la formation de germes à partir du bain I et du bain II, il apparaît que la nucléation est plus facile en milieu chlorure : sur la figure 3.11 la densité de courant maximale correspondant au chevauchement des zones de diffusion autour des germes est atteinte en deux secondes pour un saut de potentiel à -0.9 V/ECS alors qu'en bain sulfate (figure 3.4), il faut environ 5 s pour un saut de potentiel à -1 V/ECS.

III.B- Analyse gravimétrique couplée aux méthodes électrochimiques

III.B.1- Analyse en mode voltampérométrique

Le tracé de la figure 3.12 représente un voltampérogramme (courbe en trait plein) qui a été réalisé à partir d'un quartz de la microbalance recouvert d'un film mince d'or ; parallèlement la courbe en trait en pointillé représente le suivi in situ de la variation de fréquence en fonction de la tension appliquée à l'électrode.

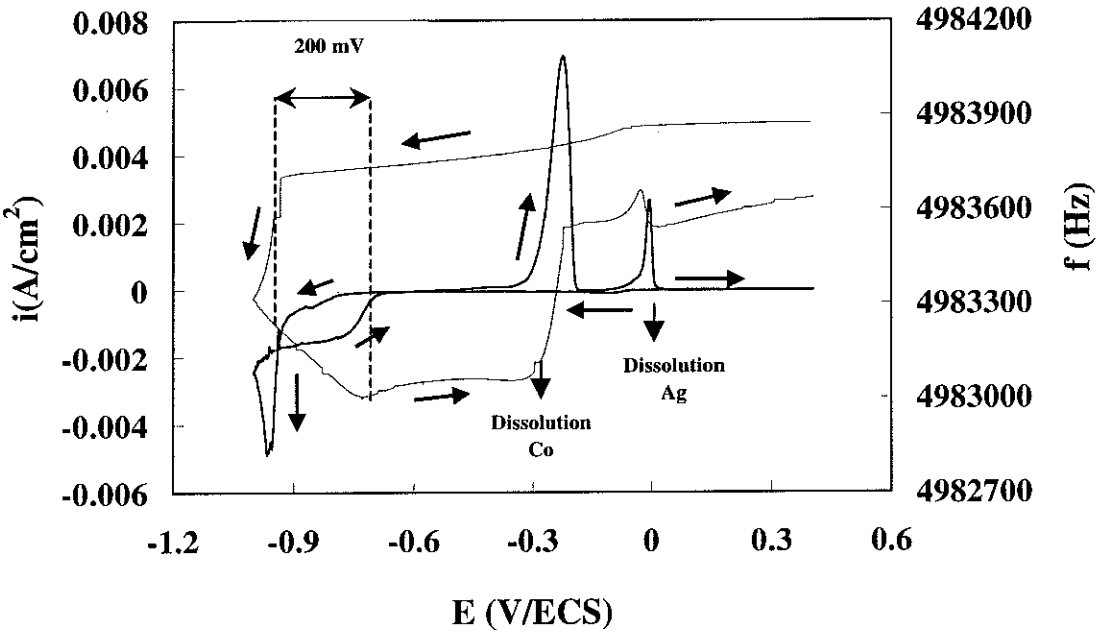


Figure 3.12 : *Analyse gravimétrique couplée avec les mesures voltampérométriques de la réduction des ions Ag(I) et Co(II) dans le bain II. T=25 °C, quartz recouvert d'or, V_b=10 mV/s*

En partant du potentiel d'abandon de l'électrode d'or et en balayant dans le sens cathodique, on retrouve les mêmes caractéristiques voltampérométriques que sur l'électrode à disque tournant.

Au-dessous de 0 V/ECS, la fréquence enregistrée sur la microbalance diminue avant d'atteindre une vitesse constante : le dépôt d'argent est alors limité par la diffusion des espèces Ag(I) vers la surface. La vitesse moyenne de croissance est de 0.13 Å/s, calculée en utilisant la loi de Sauerbrey reliant la variation de fréquence à la variation de masse.

A partir de -0.9 V/ECS, le cobalt se réduit significativement sur le dépôt d'argent. Après le passage par un régime transitoire correspondant à l'établissement du profil de concentration en Co(II) à l'interface, un régime stationnaire est atteint

notamment lors du balayage retour ; la réponse en fréquence de la microbalance reflète les mêmes phénomènes que ceux traduits sur le voltampérogramme. En particulier, on observe une forte surtension de cristallisation du cobalt sur l'argent d'au moins 200 mV, qui correspond à la différence entre le balayage aller et retour. Nous avons choisi de prendre une concentration en cobalt dans la solution pas trop importante afin de limiter la sursaturation à l'électrode. De cette manière, nous limitons le nombre de germes nucléés et évitons d'obtenir une couche continue de cobalt trop rapidement. Ces conditions opératoires visent à obtenir, lors de l'élaboration du matériau granulaire, une bonne dispersion des grains en absence de percolation, tout en leur assurant un temps de croissance suffisant pour obtenir un matériau avec des grains ferromagnétiques monodomaines.

La nucléation et la croissance du dépôt de cobalt enregistrées à partir de la microbalance mettent en conséquence en évidence un régime transitoire relativement long avant d'atteindre un régime permanent. Lors de la réduction du cobalt se produit par ailleurs la réduction de l'eau : la présence du cobalt sur l'électrode tend toutefois à repousser le dégagement d'hydrogène. La vitesse de réduction du cobalt est de 1.2 Å/s vitesse calculée après avoir pris en compte la réduction de l'argent qui se poursuit dans cette gamme de potentiel.

Lors du balayage retour, au-dessus du potentiel d'équilibre du cobalt et avant son oxydation, le voltampérogramme traduit la réduction de l'argent seul en régime limite de diffusion. La réponse de la microbalance met en évidence une remontée en fréquence avant de retrouver la vitesse de croissance de l'argent. La perte de masse enregistrée ne semble pas correspondre à un phénomène faradique : il est possible que le pH interfacial dans la solution non tamponnée remonte suffisamment pour la formation d'un précipité d'hydroxyde de cobalt, étape chimique intermédiaire avant la réduction en cobalt métal. Cette interprétation est compatible avec les faits expérimentaux observés. En effet, pour la production de matériaux granulaires Co-Ag, les mesures d'aimantation mais aussi celles en microanalyse X (WDS) et RBS traduisent une quantité de cobalt systématiquement inférieure à celles prévues.

Puis, pour des potentiels supérieurs à -0.4 V/ECS, on observe dans un premier temps la dissolution du cobalt puis celle de l'argent vers 0 V/ECS. La réponse gravimétrique nous apporte ici encore un complément indispensable sur les mécanismes de dissolution de l'argent dans notre solution électrolytique. En particulier au-dessus de 0 V/ECS, le courant chute à zéro ; la micogravimétrie nous informe que la dissolution de l'argent se poursuit limitée visiblement par la formation d'un précipité AgCl à la surface de l'électrode. On comprend qu'un temps de polarisation anodique long soit nécessaire pour l'oxydation complète de l'argent sur l'électrode.

III.B.2- Etude en mode potentiostatique

Analyse microgravimétrique de l'argent

Pour étalonner la vitesse de dépôt de l'argent, nous avons choisi de travailler en mode potentiostatique. Le tracé de la figure 3.13 représente d'une part la réponse i(t) de l'électrode de la microbalance soumise à l'application d'une impulsion potentiostatique de -0.5 V/ECS (courbe trait plein) et d'autre part la réponse de la variation en fréquence du quartz (courbe en pointillé).
Le mode potentiostatique avec des temps très longs (1/2 heure) permet de vérifier que la rugosité du dépôt évolue peu ; le dépôt commence sur une surface d'or polie avant d'être recouvert par une couche d'argent.

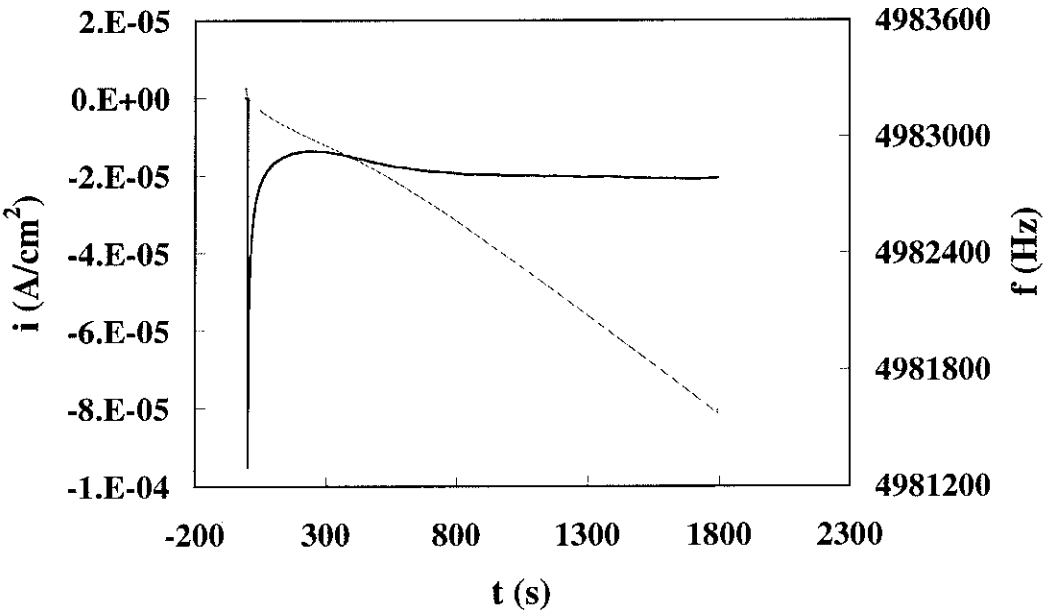


Figure 3.13 : *Analyse gravimétrique couplée avec les mesures chronoampérométriques pour évaluer l'épaisseur d'argent déposée pendant un temps t= 1800s, bain II, quartz recouvert d'or, T=25°C.*

A partir des données de la figure 3.13, nous avons évalué la vitesse de dépôt de l'argent à partir du courant i(t) (loi de Faraday) et de la variation de fréquence (équation Sauerbrey). Nous avons obtenu une vitesse de déposition de l'argent de l'ordre de 0.12 Å/s (MBCQ). Le calcul du rendement faradique de dépôt d'argent montre que ~ 46% du courant total est du à la réduction de l'hydrogène. Cette

mesure de vitesse de dépôt est compatible avec les épaisseurs d'argent mesurées par RBS.

Analyse microgravimétrique du cobalt

De la même manière, nous avons analysé l'évolution du courant de cobalt avec la MBCQ couplée pour étalonner sa vitesse de dépôt et évaluer la contribution du courant d'hydrogène.

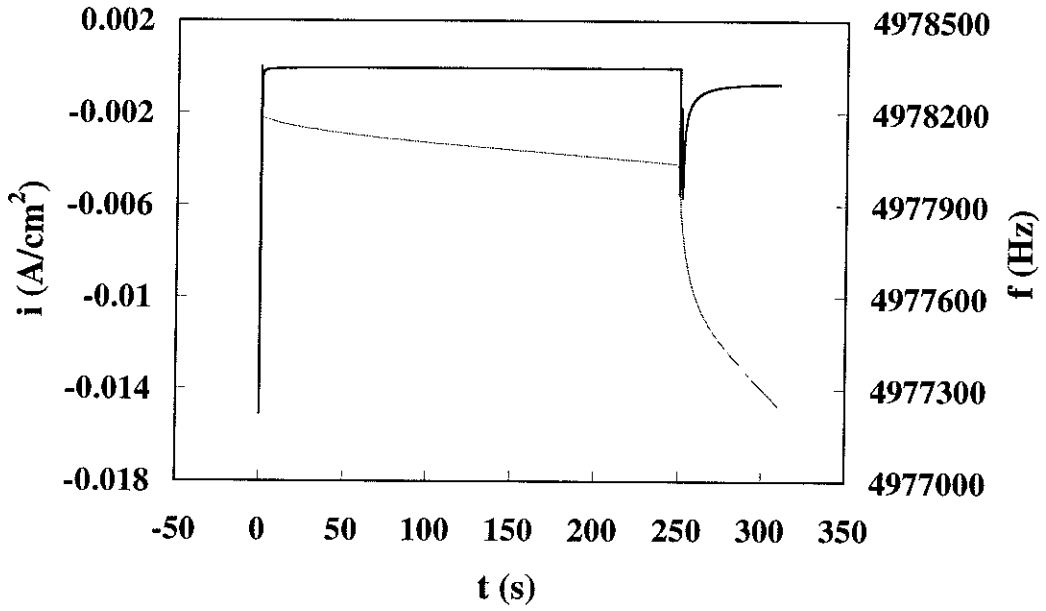


Figure 3.14 : *Analyse gravimétrique couplée avec les mesures chronoampérométriques. Bain II, quartz recouvert d'or, T=25°C.*

Sur la figure 3.14, on avons appliqué le créneau suivant à l'électrode :
on applique un potentiel de -0.5 V/ECS pour déposer l'argent pendant 250 s. Puis l'électrode subit un saut de potentiel à -0.9 V/ECS dans la zone de réduction du cobalt, et est enregistrée la variation de fréquence correspondant au dépôt. Dès que le régime stationnaire est établi, on mesure une vitesse moyenne de déposition égale à 1.2 Å/s ; nous avons également estimé la contribution de l'hydrogène qui est de l'ordre de 60%.

Le tableau 3.5 donne les vitesses de dépôts de l'argent et du cobalt calculées à partir du courant faradique et celles données par la MBCQ.

	MBCQ	Loi de Faraday
Vitesse de dépôt de l'argent	0.12-0.13 Å/s	0.2 Å/s
Vitesse de dépôt du cobalt	1-1.2 Å/s	3 Å/s

Tableau 3.5 : *Vitesses de dépôt calculées à partir des mesures électrochimiques et gravimétriques couplées.*

Les vitesses calculées à partir de la loi de Faraday sont systématiquement supérieures à celles mesurées par la gravimétrie.

III.C- Etude de l'électrocristallisation du cobalt sur l'argent

Le développement d'un germe caractérisé par l'insertion d'atomes dans son réseau cristallin nécessite un accroissement d'énergie de la particule, à la fois due à la variation d'énergie du volume (énergie de condensation) et à la variation de son énergie superficielle. Ces deux énergies variant en sens opposé, il existe une taille critique au-dessus de laquelle le germe est thermodynamiquement stable ; au-dessous le germe va se redissoudre.
Dans le cas de la croissance bidimensionnelle ou tridimensionnelle, l'énergie nécessaire à la création de germes de taille critique est une fonction de $1/\eta$ ou $1/\eta^2$ respectivement, où η caractérise la surtension de l'électrode pour le dépôt de cobalt et représente l'écart entre le potentiel appliqué et le potentiel d'équilibre qui définit l'état de la sursaturation à l'électrode.
Pour le cobalt, nous avons vu que le dépôt ne commence qu'avec de fortes surtensions ; la conséquence directe est que la probabilité d'avoir une croissance tridimensionnelle est d'autant plus grande.
Les études portant sur les mécanismes d'électrocristallisation d'un métal sur un substrat de nature différente distinguent deux étapes : la phase de production des germes isolés (nucléation) et la phase de croissance de ces germes. La phase de nucléation est décrite habituellement par deux cas suivant la fréquence de germination :

- si la fréquence de germination est grande, tous les sites actifs de germination de la surface sont remplis dès l'application du saut de potentiel à l'électrode : on parle alors de germination instantanée.
- si la fréquence de germination est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps ; la nucléation est dite progressive.

La fréquence de germination est liée à la surtension appliquée à l'électrode : plus la surtension est grande, plus la fréquence de germination est importante.

III.C.1- Nucléation

L'analyse électrochimique de la nucléation du cobalt sur l'argent a été examinée par chronoampérométrie sur une large gamme de potentiels. C'est de loin la technique la plus couramment utilisée pour l'étude quantitative des processus de germination. La densité des grains, la vitesse de nucléation et le temps d'induction sont déterminés par l'analyse du courant à potentiel fixé. Les études menées en électrocristallisation concernent essentiellement des mécanismes simples de réduction d'ions métalliques. Dans le cas présent, la densité de courant au niveau de la réduction du cobalt est la somme de trois contributions :

- la première est la réduction des espèces argent de manière concomitante. Comme nous l'avons vu précédemment, la densité de courant de réduction des espèces Ag(I) est un terme constant qu'il conviendra de retrancher pour l'analyse du dépôt de cobalt.

- la seconde est la réduction des protons. Elle est incontournable et conduit à une diminution du rendement de dépôt de cobalt en régime stationnaire. Il conviendra d'affiner les mesures en régime transitoire où les profils de concentrations des espèces ne sont pas en régime établi.

- la troisième concerne la réduction des espèces Co(II) complexées en milieu chlorure.

La réponse expérimentale en courant à un échelon de potentiel est donnée sur la figure 3.15. On peut distinguer trois régimes définies dans le chronoampérogramme :

La région A de la figure 3.15 est appelée période d'induction ; celle-ci correspond essentiellement à la formation des germes sur des sites ou centres de nucléation.

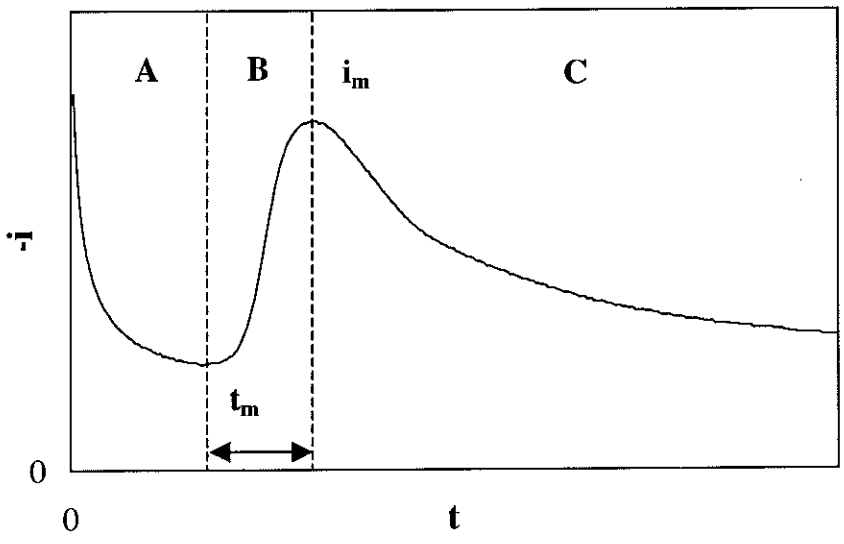


Figure 3.15 : *Réponse en courant lors de l'application d'une impulsion potentiostatique à -0.86 V/ECS dans la zone de réduction du cobalt sur une électrode de quartz recouverte d''un prédépot d'argent réalisé à -0.5 V/ECS, bain II, T=25°C*

La région B correspond à la croissance des germes. Autour de chaque germe, en croissance on suppose que l'apport de matière se fait par diffusion des espèces ioniques ; il existe donc une zone de concentration associée à chaque cristallite. Le courant est proportionnel à l'aire électroactive de l'électrode et traduit d'une part l'expansion des germes existant ainsi que la nucléation-croissance en cas d'une germination progressive. Au bout d'un certain temps, les zones de diffusion vont coalescer. Des travaux théoriques [Scharifker 83] ont été faits dans lesquels ces auteurs ont calculé la densité des grains à 95% de leur valeur finale au temps t_m qui correspond à la valeur maximale du courant.

Enfin dans la région C, les zones de diffusion se recouvrent et la diffusion est identique à celle rencontrée sur une électrode plane.

Nous allons présenter une famille de courants potentiostatiques enregistrés sur l'électrode de la MBCQ recouverte au préalable d'un film mince d'argent, en appliquant une large gamme de potentiels à impulsion unique. Nous ferons une comparaison avec le modèle de germination-croissance présenté en annexe. Dans la deuxième partie nous analysons une autre famille de courants potentiostatiques pour lesquels on a appliqué une double impulsion ; nous confronterons alors les résultats au modèle de germination-croissance.

Série à simple impulsion

La figure 3.16 montre une famille de courants qui représentent les réponses de l'électrode soumise à une série d'impulsions potentiostatiques par pas de 10 mV.

L'effet de la surtension est double : d'un côté, on a un accroissement du courant maximum et, en même temps, une diminution du temps d'induction. Pour des temps longs de polarisation, les courants transitoires convergent vers le courant limite correspondant à une diffusion linéaire, celle-là même enregistrée par voltampérométrie.
Pour identifier le mécanisme de nucléation, nous avons tracé les courbes $(i/i_m)^2$ des courants transitoires en fonction de t/t_m pour différents potentiels. Toutes les courbes ($-E \geq -0.86V$) présentent le même comportement. On a illustré l'une d'elle sur la figure 3.17a.
La confrontation de la courbe expérimentale normalisée et du modèle montre que la germination du cobalt sur l'argent se fait par des germes tridimensionnels, suivant un mécanisme de germination progressive.
Toutefois une partie intermédiaire de la courbe normalisée ne correspond pas à la prédiction du modèle. Nous avons recherché à comprendre les raisons de ce désaccord.

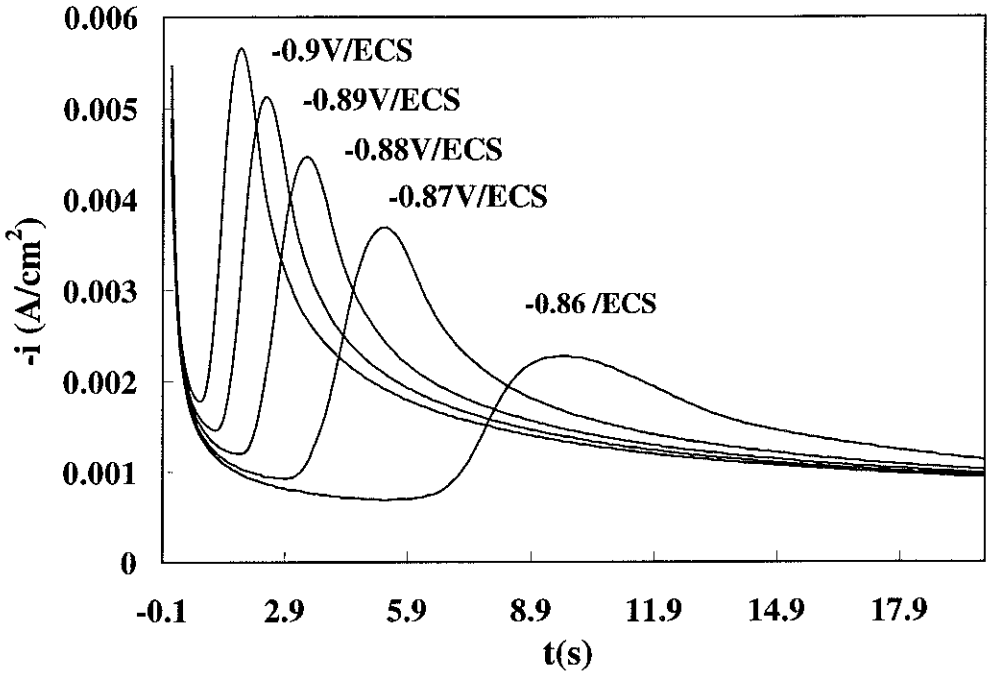


Figure 3.16 : *Réponse en courant transitoire sur une électrode de la MBCQ pour différentes impulsions potentiostatiques. Bain II, T=25°C, électrode de la MBCQ recouverte d'une couche mince d'argent.*

L'intérêt de la microbalance réside dans l'enregistrement des variations de fréquence de l'électrode en fonction du temps. Les variations de fréquences ont été traduites en variations de masse, puis en nombre de moles de cobalt réduites, en tenant compte de celles de l'argent. Disposant de la variation du nombre de moles de cobalt pendant l'expérience, il est possible d'obtenir le courant massique de cobalt. Ce dernier est représenté sur la figure 3.17b ; il est bruité à cause de la différentiation du nombre de moles en fonction du temps. Nous observons cependant qu'il existe un bon accord entre le courant faradique et massique pour des temps inférieurs à 10 s. Ensuite, le courant de dégagement d'hydrogène intervient de façon plus importante dans le courant total. Le dégagement d'hydrogène sur la surface apparaît donc comme un phénomène lent comparé à celui de la germination du cobalt. Les résultats sur la série de courbes obtenues à différents potentiels montrent la même tendance, mais dépendent de la surtension ; par exemple pour E=-0.9 V/ECS, les courbes de courants massiques et faradique coïncident pour des temps inférieurs à 6 s.

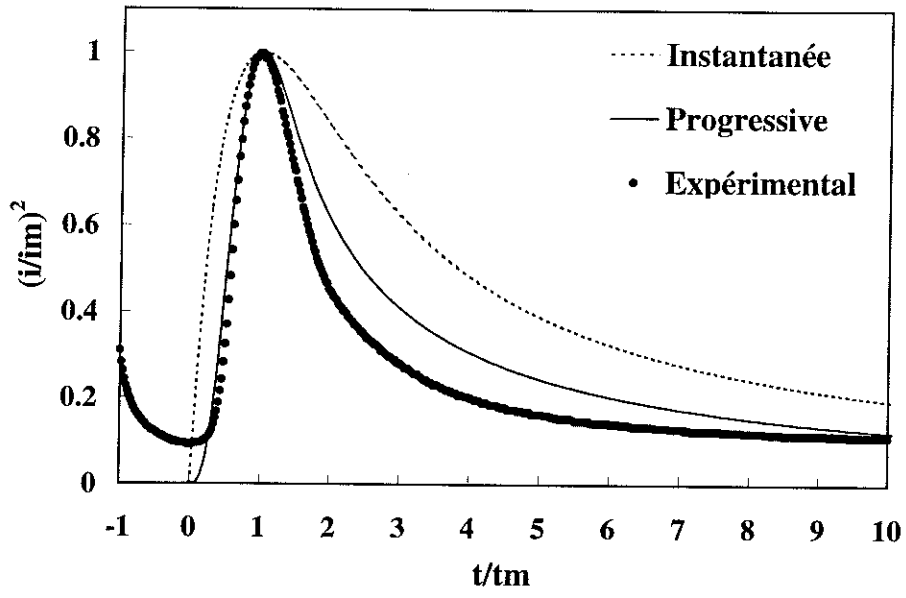


Figure 3.17a : *Confrontation au modèle de germination 3D de la réponse de l'électrode d'argent soumise à une impulsion E = -0.86 V/ECS*

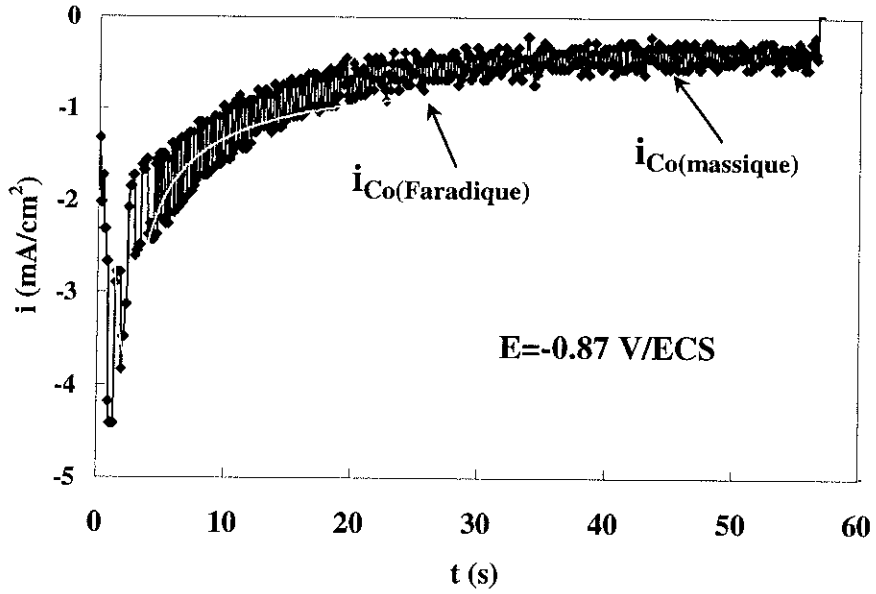


Figure 3.17b : *Courant massique déterminé à partir de la variation de fréquence relevée sur la MBCQ à -0.87 V/ECS*

Série à double impulsion

Nous avons vu précédemment que le mode de germination du cobalt sur l'argent est progressif ce qui est défavorable pour les propriétés magnétiques et de transport souhaitées car ce mécanisme induit nécessairement une distribution de taille dans les particules de cobalt. Pour limiter cet effet, nous avons appliqué une préimpulsion à -1 V/ECS afin de forcer une germination du cobalt plus importante sur l'électrode d'argent avant de passer à un potentiel moins cathodique pour assurer la croissance des germes créés.

Nous avons procédé expérimentalement à une série de dépôt d'une couche d'argent sur laquelle est appliquée une impulsion potentiostatique variant par pas de 10 mV avec une préimpulsion de -1 V/ECS pendant un temps très court de l'ordre de 0.2 s.
La figure 3.18 montre les courbes originales avec une augmentation du courant i_m à potentiel appliqué croissant en valeur absolue et des temps d'induction de plus en plus petits, ce qui démontre le rôle joué par la préimpulsion à -1 V/ECS. Des germes sont générés pendant la préimpulsion ce qui diminue d'autant le temps de croissance des germes lors de la seconde étape.

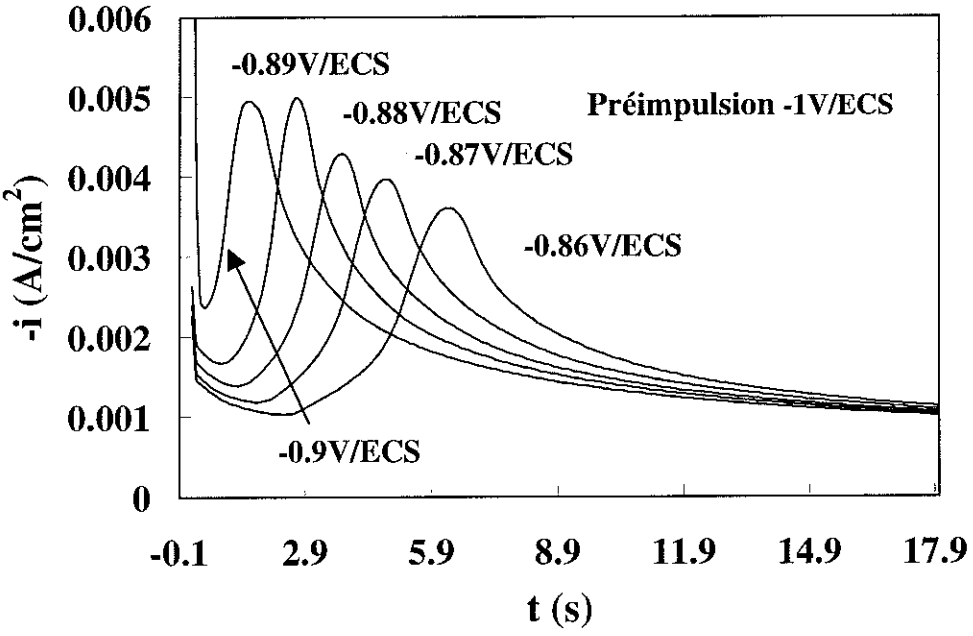


Figure 3.18 : *Réponse en courant transitoire sur une électrode de la MBCQ pour différentes impulsions potentiostatiques. Bain II, quartz recouvert d'une précouche d'argent, T=25°C*

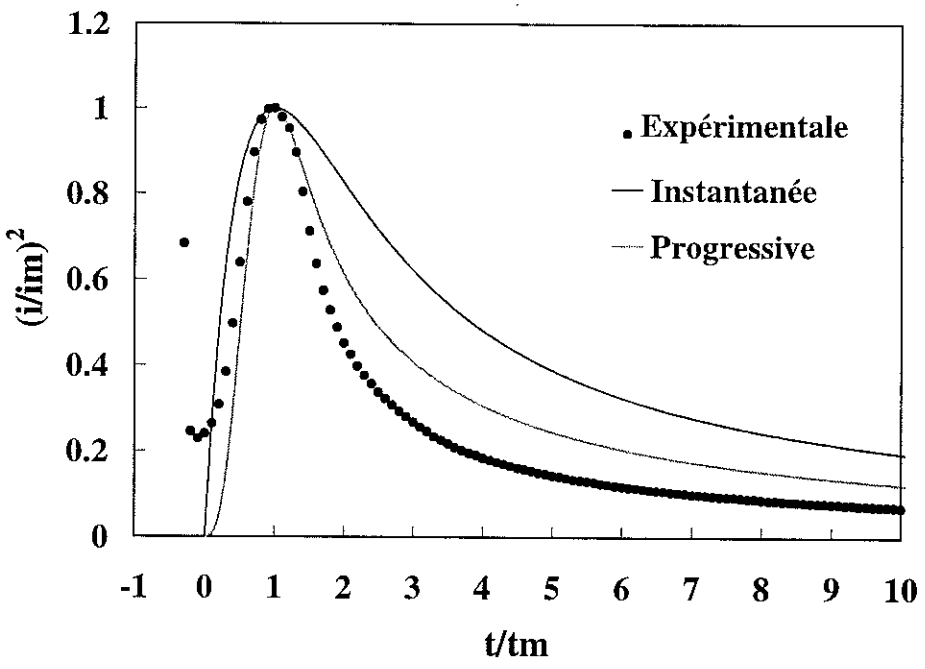


Figure 3.19a : *Confrontation au modèle pour l'impulsion E = -0.9V/ECS*

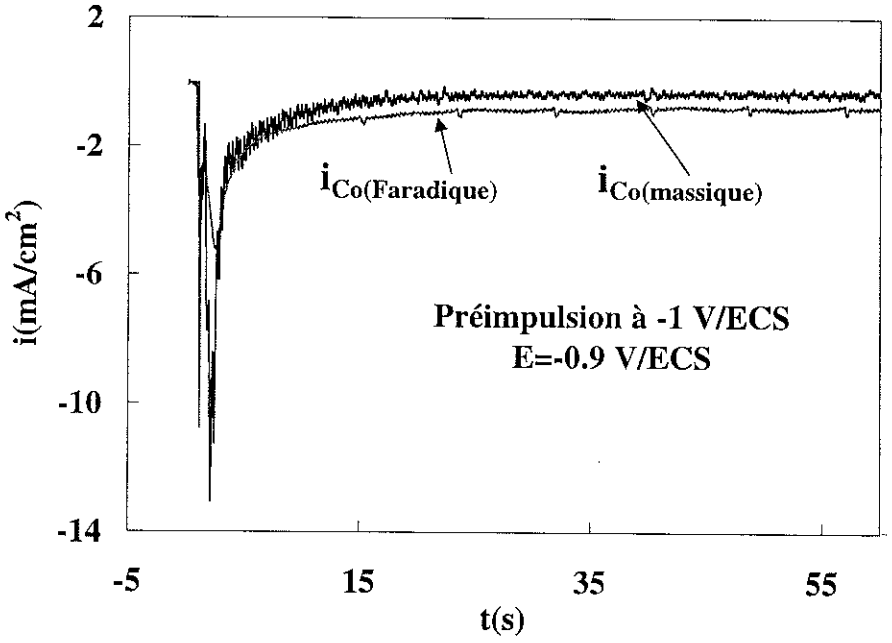


Figure 3.19b : *Courant massique déterminé à partir de la variation de fréquence relevée sur la MBCQ à -0.9 V/ECS*

De la même façon que précédemment, nous avons tracé les courbes normalisées des courants transitoires $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m, par exemple pour E=-0.9 V/ECS (figure 3.19a). De part l'effet de la préimpulsion, la montée de la courbe expérimentale est un peu affectée et se rapproche d'un mode de nucléation instantanée sans toutefois y correspondre totalement. Le calcul du courant massique à partir de la variation de fréquence du quartz de la MBCQ est donné figure 3.19b. Le mode dérivée amplifiant considérablement les variations rapides, le maximum du courant massique ne correspond pas à celui du courant faradique. On constate que le courant faradique et massique se sépare nettement après 5 s montrant ainsi que la réaction de dégagement de l'hydrogène est lente vis-à-vis de celle du cobalt. Le rendement en régime stationnaire reste de l'ordre de 60%.

III.D- Caractérisations chimiques et électrochimiques

III.D.1-Choix du régime électrique modulé

Pour effectuer la mise au point du régime électrique qui servira à l'élaboration du matériau Co-Ag, nous avons exploité en premier lieu les résultats électrochimiques et microgravimétriques ce qui nous a permis de déterminer le potentiel optimal de dépôt de l'argent ; par ailleurs, l'étude de l'électrocristallisation du cobalt nous a révélé non seulement qu'on a une germination tridimensionnelle mais encore progressive. La confrontation entre l'approche électrochimique et les résultats des différentes caractérisations magnétiques et de transport nous a amené au choix du régime des impulsions.

Nous appliquons d'abord une impulsion potentiostatique à -0.5 V/ECS pour effectuer un prédépôt d'argent sur lequel le dépôt du matériau granulaire sera effectué sans relâchement du potentiel. La figure 3.20 décrit les différentes étapes du régime pulsé.
La partie 1 correspond à l'application d'une impulsion cathodique à -1 V/ECS pour forcer la germination du cobalt.
Dans la zone 2 est appliqué un potentiel moins cathodique, pendant un temps t_1 qui servira à la croissance des germes ; par la suite, on recouvre les grains de cobalt ainsi formés en appliquant une impulsion à -0.5 V/ECS pendant un temps suffisamment long. On répète alors n fois ce créneau pour obtenir le matériau Co-Ag. L'élaboration du matériau se termine sur une couche d'argent.

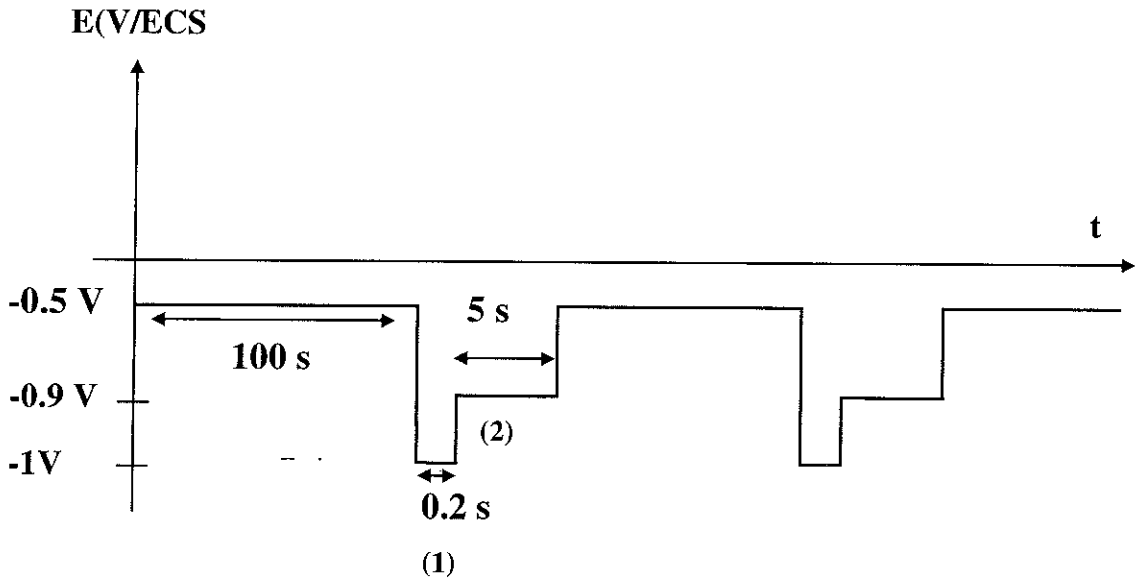


Figure 3.20 : *Mise en œuvre de la modulation utilisée pour l'élaboration du matériau granulaire Co-Ag.*

En parallèle, on enregistre la réponse en courant due à la réduction simultanée de l'argent et du cobalt.

En couplant les mesures avec la microbalance, on relève la variation de fréquence correspondant aux épaisseurs d'argent et de cobalt déposées successivement lors de l'application des différentes impulsions. Un exemple est donné sur la figure 3.21.

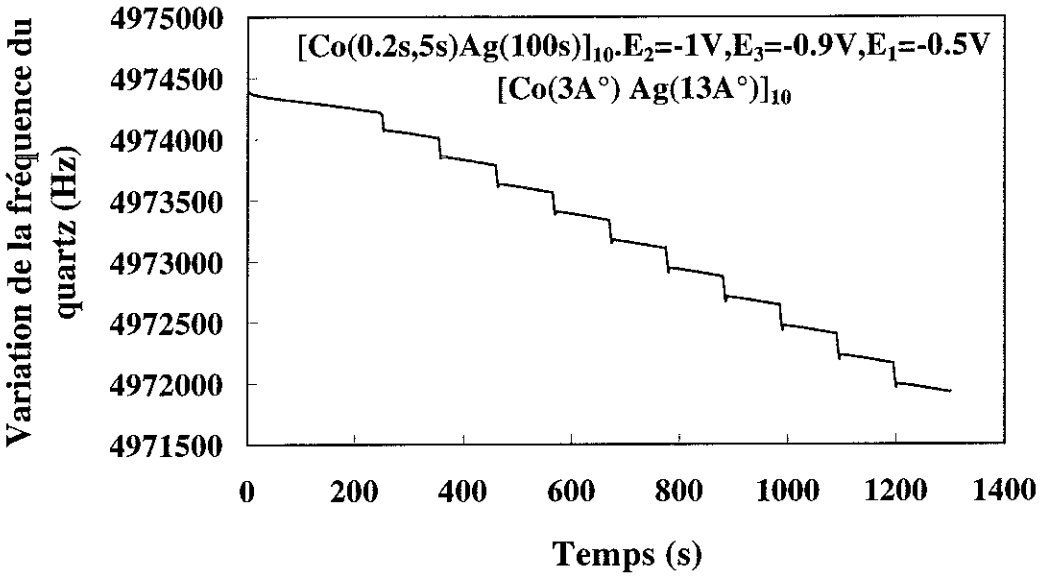


Figure 3.21 : *Réponse de la microbalance à quartz pour le créneau.*

De cette façon, on a pu étalonner les vitesses des dépôts de l'argent et du cobalt. On notera une légère dissolution du cobalt en repassant au potentiel de dissolution de l'argent, celle-ci sera prise en compte dans l'interprétation de nos résultats.

III.D.2- Caractérisations chimiques (RBS et WDS)

L'étude électrochimique couplée aux mesures gravimétriques nous a permis d'estimer les épaisseurs d'argent et de cobalt ; nous avons observé une légère dissolution du Co qui se produit en régime non stationnaire. C'est pourquoi des mesures RBS ont été effectuées pour connaître la composition du matériau Co-Ag et ainsi pouvoir comparer avec la méthode électrochimique. Nous présentons sur la figure 3.22 une mesure par RBS sur un échantillon $Co_{40}Ag_{60}$ avec des épaisseurs d'Au (600 Å) et de W (300 Å). La concentration atomique de Co donnée par la MBCQ ne concorde pas avec les mesures RBS, pour cela nous avons utilisé la technique de la microanalyse X (WDS) pour compléter nos

résultats. Le tableau 3.6 donne les résultats des mesures donnés par les trois techniques sur l'échantillon.

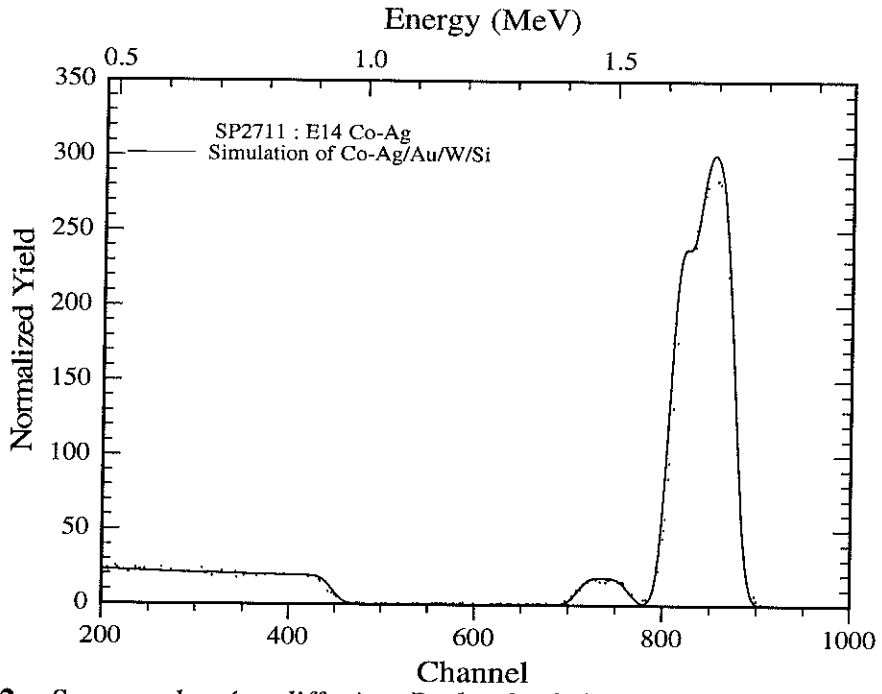


Figure 3.22 : *Spectre de rétrodiffusion Rutherford d'un échantillon $Co_{40}Ag_{60}$ de 800 Å d'épaisseur. Le dépôt est réalisé à partir d'un substrat de Si sur lequel on a successivement déposé du W (300 Å) et de l'Au (600 Å)*

E142	MBCQ	RBS	WDS
C_{Co} (%at)	60%	41%	39%
C_{Ag} (%at)	40%	59%	61%
E_{Au} (Å)		500 Å	450 Å
E_W (Å)		250 Å	223 Å

Tableau 3.6 : *Comparaison des résultats donnés par les différentes techniques pour un échantillon $Co_{40}Ag_{60}$*

III.E- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montrer comment l'étude électrochimique menée sur les bains I et II nous a permis de mettre au point l'électrolyte final servant à la préparation des échantillons Co_XAg_{1-X}.
Une analyse gravimétrique couplée aux mesures électrochimiques nous a permis d'étudier d'une façon quantitative les processus de germination du cobalt sur l'argent.
Enfin nous avons comparé les résultats gravimétriques pour un échantillon Co_XAg_{1-X} aux résultats déterminés par les deux techniques RBS et WDS. Les valeurs de concentrations obtenues par gravimétrie sont plus importantes que celles données par RBS et WDS. Cette différence est attribuée à la dissolution d'une proportion de cobalt lors de l'élaboration. Effectivement, les mesures gravimétriques en mode balayage laisse apparaître une légère remontée du courant qui traduit bien une dissolution du cobalt.

Chapitre IV

CARACTERISATION STRUCTURALE DES ALLIAGES Co_XAg_{1-X}

Chapitre IV

CARACTERISATION STRUCTURALE DES ALLIAGES Co_XAg_{1-X}

IV.A- Diffraction X **(108)**

IV.A.1- Diffraction aux grands angles (108)

IV.A.2- Estimation de la taille des grains de cobalt (114)

IV.B- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) **(115)**

IV.B 1. Couches épaisses (115)

IV.B 2. Composés granulaires (117)

IV.C- Conclusion **(119)**

Chapitre IV

CARACTERISATION STRUCTURALE DES ALLIAGES Co_XAg_{1-X}

INTRODUCTION

Afin de compléter notre étude sur les alliages Co_XAg_{1-X}, une analyse structurale s'est révélée nécessaire pour comprendre les propriétés magnétiques et de transport de ces systèmes. A cette fin, nous avons utilisé les deux techniques : diffraction X et résonance magnétique nucléaire (RMN).

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les différents spectres de diffraction X pour un ensemble d'échantillons (x allant de 5% à 40% de cobalt) à l'état brut ; ces échantillons ont été choisis car ils ont donné lieu à un ensemble de caractérisations magnétiques (cf chap. V). Par ailleurs, nous avons cherché à suivre l'évolution des propriétés magnétiques et de transport en fonction de recuits réalisés sur l'échantillon $Co_{17}Ag_{83}$. L'analyse par diffraction X nous a permis d'estimer l'évolution de la taille des grains, analyse complémentaire à celles menées sur les propriétés magnétiques et de transport.

Dans la deuxième partie, nous verrons comment les mesures RMN ont pu nous donner une information complémentaire sur les deux structures allotropiques du cobalt ainsi que sur le mélange des deux phases.

Dans ce chapitre, les échantillons analysés par diffraction de rayons X et par RMN ont été élaborés à partir du bain avec chlorure et les conditions d'opération sont résumées dans le tableau suivant :

	Co_5Ag_{95}	Co_7Ag_{93}	$Co_{13}Ag_{87}$	$Co_{17}Ag_{83}$	$Co_{20}Ag_{80}$	$Co_{40}Ag_{60}$
t_1	120s	120s	120s	120s	80s	120s
t_2	0.2s	0.2s	0.2s	0.2s	0.2s	0.2s
t_3	1s	1s	2s	3s	2s	5s
E_1	-0.5 V/ECS	-0.5 V/ECS	-0.5 V/ECS	-0.5 V/ECS	-0.5 V/ECS	-0.5 V/ECS
E_2	-1 V/ECS	-1 V/ECS	-1 V/ECS	-1 V/ECS	-1 V/ECS	-1 V/ECS
E_3	-0.9 V/ECS	-0.89 V/ECS	-0.89 V/ECS	-0.89 V/ECS	-0.89 V/ECS	-0.89 V/ECS

Tableau 4. 1 : *Les différents créneaux appliqués lors de l'élaboration de nos systèmes*

IV.A- Diffraction X

IV.A.1-Diffraction aux grands angles

Les spectres de diffraction devraient nous donner des informations sur la phase cristallographique du cobalt et l'orientation cristalline préférentielle des dépôts électrochimiques en fonction des conditions d'électrolyse.

Pour une meilleure analyse des spectres de diffraction expérimentaux, il est intéressant de faire une comparaison avec les spectres d'un matériau parfaitement cristallin. En effet, certaines différences peuvent apparaître :

- Un élargissement des raies et une intensité moindre donnent des indications sur la qualité cristalline.

- Un décalage des positions angulaires des pics de diffraction par rapport au matériau massif correspondant indique une variation du paramètre de maille, qui peut provenir de contraintes aux interfaces entre les deux phases ou d'un effet d'alliage.

A.1.1- Série de dépôts à faible concentration en cobalt

Nous avons reporté sur la figure 4.1 et 4.2, les différents spectres de diffraction obtenus sur cette série d'échantillons (x allant de 5% à 13% de cobalt). On observe en tout premier lieu la raie du Si(100) qui nous sert de substrat pour nos matériaux. Du point de vue du dépôt d'argent, celui-ci laisse apparaître un fort effet de texture avec des réflexions de types (111) et (222) qui sont caractéristiques du réseau cfc de l'argent. Cependant, l'or diffracte exactement au même angle θ que l'argent. En effet, l'or et l'argent sont deux métaux à structure cfc avec un paramètre de maille pratiquement identique (a_{Au}=4.08 Å et a_{Ag}=4.09 Å). De plus la teneur en argent dans nos systèmes est deux fois plus importante que celle de l'or, il est donc cohérent de penser que les pics de diffraction observés sont caractéristiques à la fois du réseau cfc de l'argent et de l'or. Le dépôt d'or par pulvérisation est orienté préférentiellement dans la direction (111), tout comme le dépôt d'argent élaboré par voie électrochimique. La texturation forte du dépôt d'argent dans cette direction peut être induite par l'orientation du film d'or.

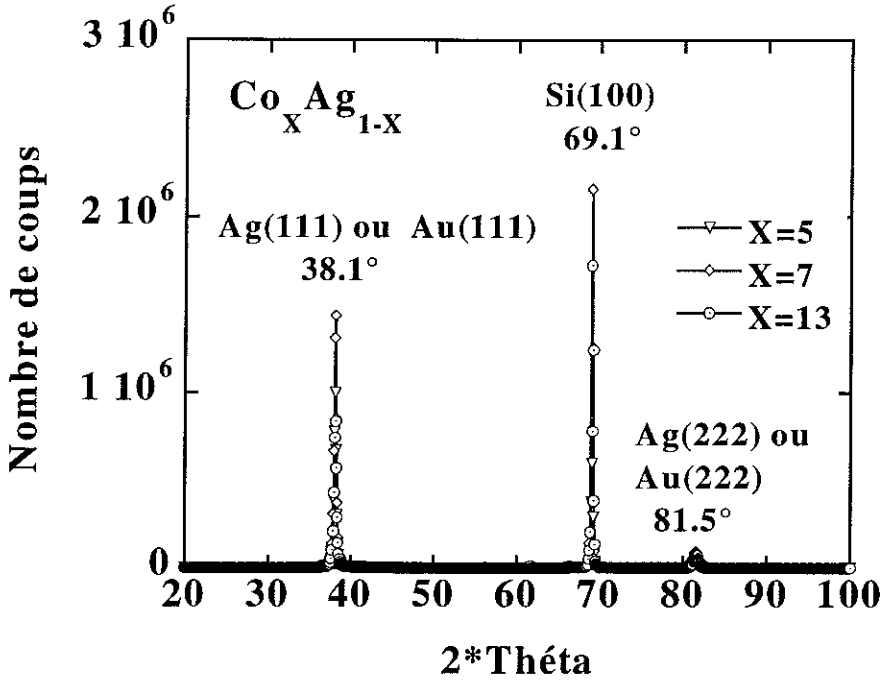


Figure 4.1 : *Spectre de diffraction X réalisé en θ-2θ pour la série d'échantillons à 5%at, 7%at et 13%at. Le temps de comptage est de 10s, le pas de 0.1°*

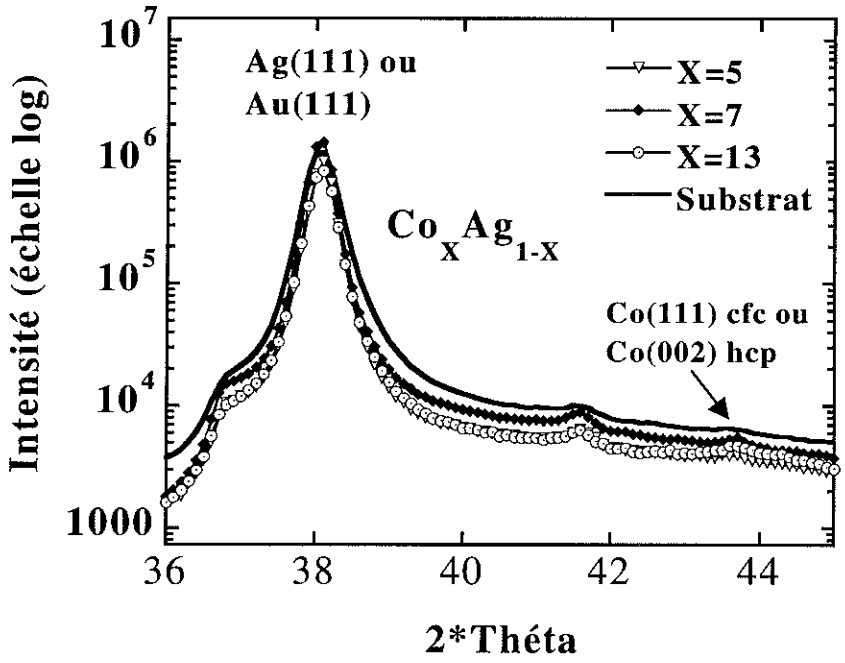


Figure 4.2 : *Spectre de diffraction X réalisé en θ-2θ pour la série d'échantillons à 5%at, 7%at et 13%at. Le temps de comptage est de 10s, le pas de 0.1°*

A noter l'absence dans le spectre de pic de diffraction correspondant au cobalt et ceci à cause de la faible concentration de cet élément et de sa dispersion dans la matrice d'argent.

A.1.2- Série de dépôt à plus forte concentration

De la même manière, nous avons reporté sur la figure 4.3 les spectres de diffraction X de l'alliage Co_XAg_{1-X} avec x=20% et 40% de cobalt, ainsi que celui correspondant à une couche de cobalt d'épaisseur 700 Å. Cette couche de cobalt a été élaborée à partir du bain d'électrolyse contenant les ions argent : elle contient en conséquence un peu d'argent mais nous sert de référence pour la structure du dépôt de cobalt des matériaux granulaires. Le potentiel de dépôt est -0.87 V/ECS. En ce qui concerne la structure cristalline de l'argent, les conclusions sont les mêmes que précédemment (l'argent cristallise dans la phase cfc). En revanche, la raie (111) de diffraction du cobalt cfc pour le film d'épaisseur 700 Å de cobalt est bien mise en évidence.
Pour les échantillons à 20% et 40% de cobalt, une légère bosse apparaît vers 44° et on n'observe pas de raies supplémentaires pour ces échantillons. Il semble donc difficile de conclure sur la structure cristalline du cobalt sous la forme cfc ou hcp pour ces échantillons (x=20% et x=40% de cobalt). Nous verrons ultérieurement comment à partir des mesures RMN on pourra répondre à cette question.
Nous avons exploré par ailleurs, une gamme d'angles plus étendue pour vérifier l'existence de raies supplémentaires liées au cobalt. Entre 96° et 100°, le spectre de diffraction de la figure 4.4 laisse apparaître une légère bosse pour l'échantillon correspondant à une couche de cobalt. Sa position peut correspondre soit à la raie (400) de l'argent, soit à la raie (222) du cobalt cfc. En raison de la forte texture de l'argent et de la faible teneur en argent dans ce système, ce pic est sans doute lié au Co cfc. Des résultats similaires ont été déjà obtenus sur le système CoAg élaboré par la technique de pulvérisation cathodique où le cobalt est texturé [111] [van Alphen 95].

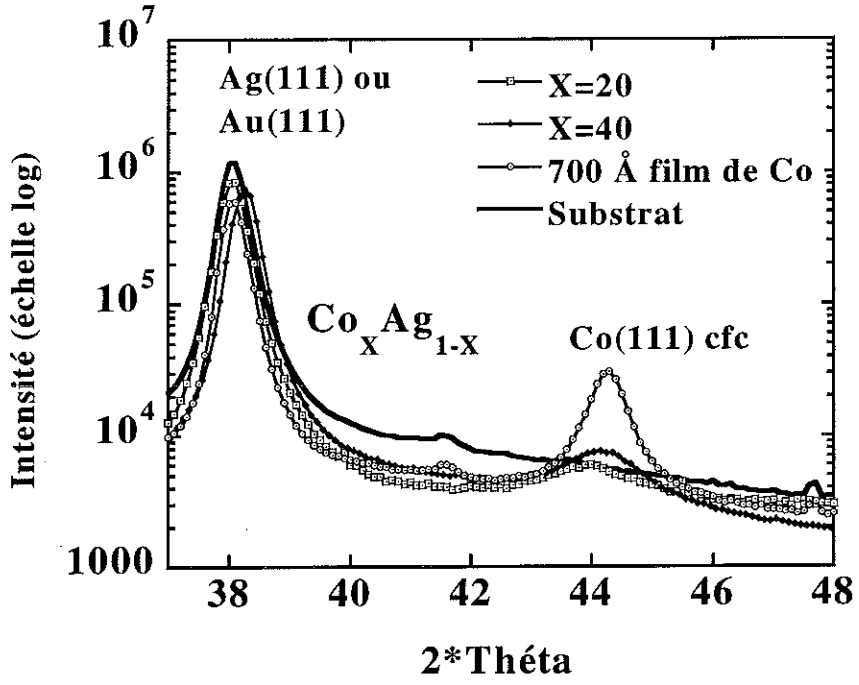


Figure 4.3 : *Spectre de diffraction X réalisé en θ-2θ pour la série d'échantillons à 20%at, 40%at et 700 Å.*

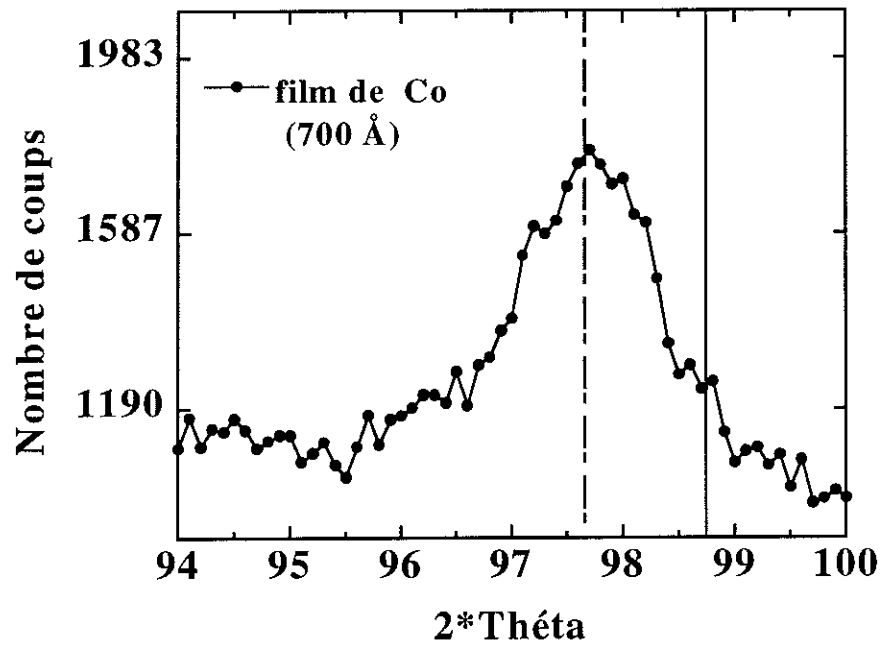


Figure 4.4 : *Spectre de diffraction X réalisé en θ-2θ pour l'échantillon de 700 Å d'épaisseur de cobalt*

A.1.3- Effet du recuit

La figure 4.5 montre les pics relatifs à l'argent, l'or et le cobalt pour un échantillon granulaire $Co_{17}Ag_{83}$. Comme précédemment, on note un fort effet de texture de l'argent avec uniquement des réflexions du type (111). Les raies (111) de l'argent sont relativement larges suggérant une forte concentration de défauts. Sous l'effet du recuit les raies s'affinent, cela est sans doute lié à une diminution de défauts. On observe dans ce cas aussi un léger décalage angulaire de la raie (111) de l'argent pour l'échantillon recuit à 150°C de l'ordre de 0.1°, il s'agit sûrement d'un artefact de mesure et ceci compte tenu de la précision absolue sur la position des pics (0.1°). D'autre part, la position angulaire du pic de cobalt pour le système $Co_{17}Ag_{83}$ brut, et recuit à 150°C, est décalée vers les petits angles. (43.7° pour l'échantillon $Co_{17}Ag_{83}$ recuit à 150°C et 43.9° pour celui recuit à 400°C) (figure 4.7), ceci ne peut pas être attribué à un artefact de mesure le décalage est de l'ordre de 0.5°.

Ce décalage vers les petits angles de la position angulaire du pic de cobalt est lié probablement à une augmentation du paramètre de maille du cobalt. En effet, nous avons vu dans le chapitre II. §. II.A que lors de la croissance des grains de cobalt, l'argent continue à se réduire également. Pour des tailles de grains de l'ordre de quelques nanomètres il doit probablement exister une proportion non négligeable d'atomes d'argent incorporés dans le cobalt induisant ainsi une augmentation du paramètre de maille du cobalt que nous avons estimée à ~1.5%. A température de recuit croissante, le pic de diffraction du cobalt s'affine et on retrouve la position angulaire du cobalt massif. En effet, le recuit a pour effet une augmentation de la taille des particules de cobalt induisant une démixtion entre l'argent et le cobalt. Nous verrons grâce à une estimation de la taille des particules à partir de la relation de Scherrer comment le recuit agit effectivement sur la taille des grains de cobalt.

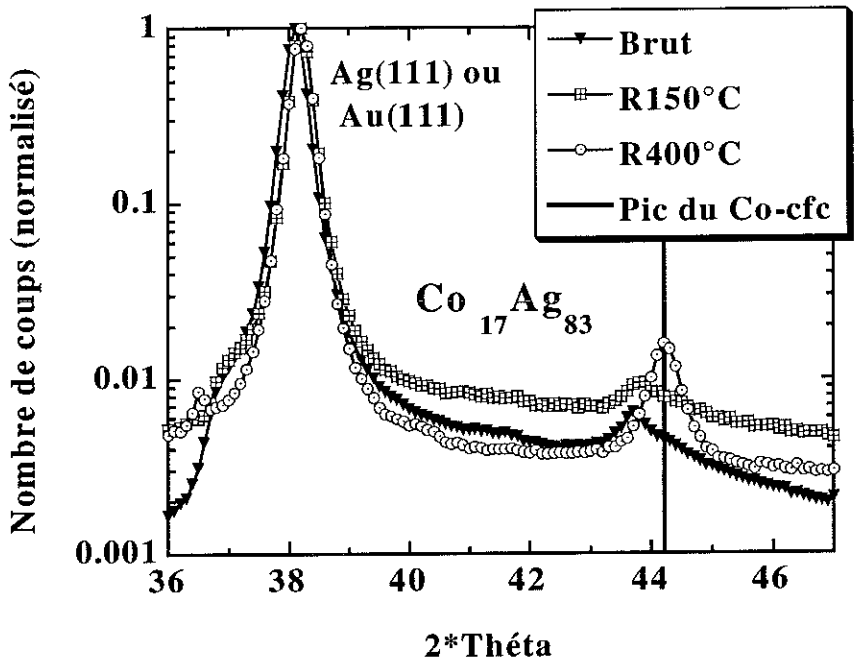


Figure 4.5 : *Spectre de diffraction X de l'échantillon $Co_{17}Ag_{87}$ brut, recuit à 150°C et à 400°C.*

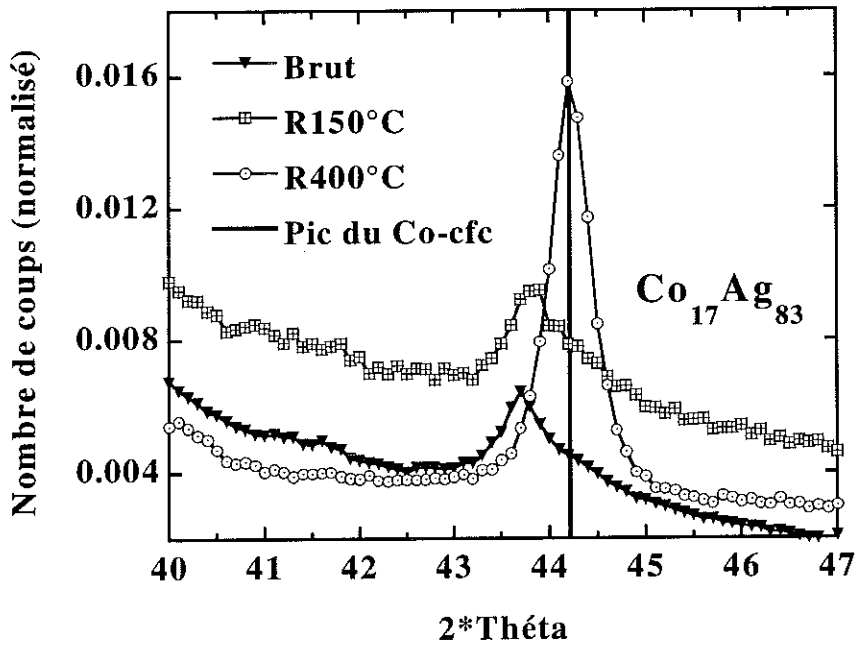


Figure 4.6 : *Spectre X de l'échantillon $Co_{17}Ag_{87}$ brut et recuit à 150°C et 400°C*

IV.A.2- Estimation de la taille des grains de cobalt

Pour estimer la taille d des cristallites de cobalt, nous avons utilisé la relation (4.1) de Scherrer [Guinier, 1964].

$$d \cong \frac{\lambda}{\Delta 2\theta . \cos\theta_B}, \text{ avec } \Delta 2\theta \text{ en radians} \qquad (4.1)$$

λ représente la longueur d'onde des rayons X utilisée, et θ_B l'angle de Bragg. En principe, la largeur à mi-hauteur $\Delta 2\theta$ du pic traduit la taille finie des cristallites. En réalité, la largeur à mi-hauteur expérimentale $\Delta 2\theta$ doit être corrigée de la résolution instrumentale $\Delta 2\theta_i$. Celle-ci peut être relevée à partir du pic de diffraction relatif au substrat (le Si dans notre cas), considéré comme un cristal parfait. Si l'on suppose que le profil des pics de Bragg est gaussien, la largeur de la raie corrigée de la résolution instrumentale est donnée par :

$$\Delta 2\theta \approx \sqrt{\Delta 2\theta^2_{\text{exp érimental}} - \Delta 2\theta_i^2}, \text{ [Segmüller 89]} \qquad (4.2)$$

Le tableau 4.1 donne les résultats des estimations obtenues pour les différents systèmes.

Systèmes	$\Delta 2\theta_{Corr}$ (radian)	θ_B (degré)	taille des grains (nm)
$Co_{20}Ag_{80}$	0.021	44	< 7
$Co_{40}Ag_{60}$	0.017	44.1	< 9
$Co_{17}Ag_{83}$ brut	0.013	43.7	< 12
$Co_{17}Ag_{83}$ recuit à 150°C	0.011	43.9	< 14
$Co_{17}Ag_{83}$ recuit à 400°C	0.0047	44.2	< 33

Tableau 4.1 : *Taille des cristallites de cobalt évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction*

IV.B- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les expériences de RX ne donnent que difficilement une information très explicite sur les phases de cobalt déposées soit à cause de leur dilution, soit à cause des mélanges entre les phases cfc et hcp. Nous avons donc entrepris des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) pour obtenir des informations plus précises sur la structure cristalline du cobalt déposé par notre technique. En effet, la technique de RMN permet une mesure du champ hyperfin au niveau des noyaux de cobalt. Le champ hyperfin est sensible à l'environnement local et, en conséquence à la structure cristallographique locale. L'analyse des spectres permet de plus de chiffrer le pourcentage d'atomes dans chacun des environnements possibles.

Nous avons donc effectué à l'IPCMS (Strasbourg) en collaboration avec Christian Meny des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) sur nos systèmes. Nous avons d'abord effectué des expériences sur des couches épaisses de cobalt préparées par la technique de dépôt électrolytique et déposées à deux potentiels différents de façon à étudier l'influence du potentiel de dépôt sur la phase cristallographique déposée. Puis, nous avons commencé une étude de RMN sur nos échantillons granulaires et nous présentons ici les premiers résultats. Les mesures présentées ont été obtenues à basse température (1,5 K).

IV.B 1. Couches épaisses

Les couches étudiées ont été déposées à des tensions de –870 mV/ECS et -1200 mV/ECS et leurs épaisseurs étaient respectivement de 700 Å et 230 Å. Les épaisseurs de ces dépôts ont été déterminées par RBS et confirmées par les mesures de microanalyse X (WDS). La figure 4.7 présente les spectres RMN expérimentaux obtenus sur ces deux échantillons ainsi que la position des raies attendues (Fig. 4.7 a) pour chacune des phases hcp (226-228 MHz) et cfc (216-217 MHz) du cobalt. Les raies indiquées à 216.5 MHz, 220 MHz, 223.5 MHz et 227 MHz correspondent également à des structures ayant des fautes d'empilement de type hcp dans la phase cfc ou des fautes d'empilement de type cfc dans la phase hcp.

Les deux spectres expérimentaux sont caractéristiques de matériaux comprenant les deux phases pures et des phases avec fautes d'empilement. De plus, il existe une contribution à des fréquences inférieures à celle du Co cfc (entre ~200 et 210 MHz). Cette queue de raie est attribuée à des atomes de cobalt dans les joints de grains.

La modélisation des spectres (Fig. 4.7 b) a été réalisée en tenant compte des contributions :

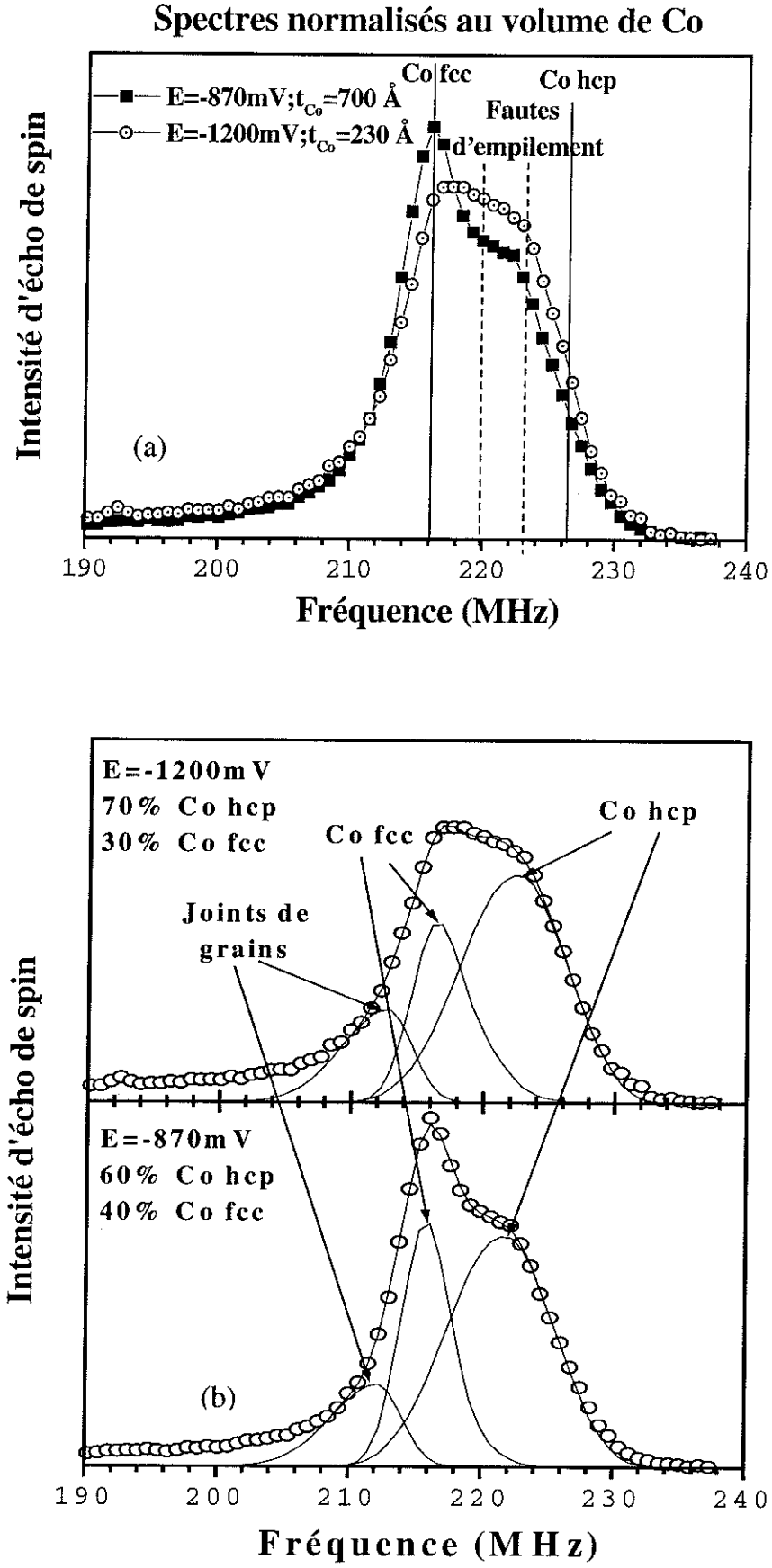


Figure. 4.7 : *Spectre RMN* (a) *et exemples de modélisation* (b). *Dans tous les cas 15% de Co dans les joints de grains.*

- des atomes dans les joints de grains
- des atomes dans la phase hcp (avec ou sans fautes d'empilement)
- des atomes dans la phase cfc (avec ou sans fautes d'empilement)

Pour chaque échantillon, la contribution attribuée aux joints de grains est la même (15%). Il semblerait, d'après ces mesures, que le potentiel de dépôt présente peu d'influence sur la taille et le nombre de grains.
Pour l'échantillon (E=-870 mV/ECS) la proportion (hors joints de grains) entre les deux phases est de 60% Co hcp et 40% Co cfc. Le fait que la raie cfc soit bien résolue est caractéristique d'une phase cubique ayant assez peu de fautes d'empilement. La phase hcp présente quant à elle beaucoup de fautes d'empilement. Pour l'échantillon (E=-1200 mV/ECS) la proportion des deux phases est de 70% Co hcp et 30% Co cfc. En revanche le maximum d'intensité de la raie hcp est aux environs de 223 MHz (au lieu de 227 MHz), ce qui est le signe d'un grand nombre de fautes d'empilement. Cette différence de pourcentages des deux phases pour les deux échantillons montre l'influence de la tension de dépôt sur la phase déposée : ce résultat est en accord avec ceux obtenus récemment par Bubendorff et al [Bubendorff 99].

IV.B 2. Composés granulaires

Nous présentons maintenant sur la figure 4.8 les spectres RMN pour les échantillons granulaires à 20% et 40% at de cobalt.

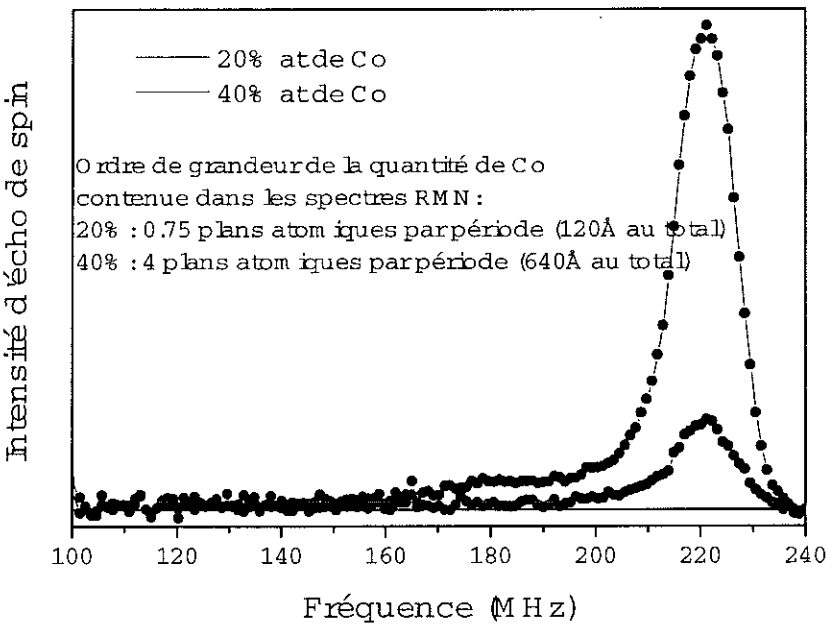


Figure 4.8 : *Spectres RMN pour les échantillons $Co_{20}Ag_{80}$ et $Co_{40}Ag_{60}$. Spectre normalisé à l'aire « d'interface »*

Le rapport des intensités des spectres des échantillons à 40% et 20 % de cobalt est de l'ordre de 5 alors que le rapport des concentrations est de 2. Cependant, il ne faut pas oublier que la fraction de cobalt non ferromagnétique n'est pas visible par la technique de RMN. Or l'échantillon à 20% at de cobalt possède un plus grand nombre de particules superparamagnétiques (à 1.5 K) que l'échantillon plus concentré. Ce résultat pourrait donc s'expliquer par les larges distributions de tailles de particules montrées par les mesures magnétiques. Par ailleurs, on observe sur la figure 4.8 que les parties basses fréquences des spectres correspondant respectivement aux deux échantillons (20% et 40% de cobalt) ne se superposent pas. Cela montre que les couches du 20% ne sont pas continues. Pour l'échantillon à 40% at de cobalt il faudrait des concentrations intermédiaires pour voir si cet échantillon est continu ou non.

VI. C- Conclusion

Les résultats des mesures de diffraction X nous ont permis de mettre en évidence la texture (111) de l'argent pour l'ensemble des échantillons présentés. A concentration de cobalt croissante un pic de cobalt (111) de type cfc semble apparaître pour les concentrations (x=20% et x=40%). Pour des couches épaisses de cobalt de l'ordre de ~700 Å, on a pu observer deux raies (111) et (222) correspondant au cobalt cfc ce qui laisse apparaître une forte texture du Co.
Sur les composés granulaires les résultats de la diffraction X donnent peu d'informations sur la structure cristalline du cobalt. Cependant, pour l'échantillon $Co_{17}Ag_{83}$ recuit à 400°C la raie (111) du cobalt cfc est bien mise en évidence.

Les mesures RMN se sont révélées très intéressantes. Celles-ci indiquent la présence des deux phases allotropiques du cobalt avec du cobalt qui cristallise dans la phase hexagonale prédominante. De plus, celles-ci nous ont confirmé l'existence d'une proportion de petites particules plus importantes dans les échantillons à faible concentration de cobalt.

Chapitre V

PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE TRANSPORT

Chapitre V

PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE TRANSPORT

V.A- Propriétés magnétiques **(124)**

V.A.1- Cycles d'hystérésis (124)

V.A.2- Estimation de la taille des particules de cobalt (132)

V.A.3- Variation thermique de l'aimantation en champ faible (135)

V.B- Propriétés de transport **(141)**

V.B.1- Mesure de magnétorésistance (142)

V.B.2- Discussion des résultats de magnétorésistance (146)

V.C- Aimantation et magnétorésistance géante **(155)**

V.D- Influence du substrat sur l'amplitude de magnétorésistance **(157)**

V.E- Conclusion **(159)**

Chapitre V

PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE TRANSPORT

INTRODUCTION

L'analyse de l'électrocristallisation du cobalt sur l'argent nous a permis de mettre en évidence le mode de germination progressive du cobalt. Comme nous recherchons à obtenir une distribution en tailles des grains de cobalt pas trop importante, nous avons été conduit à utiliser une double impulsion potentiostatique. Une courte impulsion de durée t_2 à fort potentiel cathodique, nous permet de générer un grand nombre de germes sur la surface avant de les faire croître pendant la phase t_3 à un potentiel E_3 où la germination du cobalt est plus faible. Cette technique nous a donc demandé une optimisation d'un plus grand nombre de paramètres : 3 paramètres pour les temps d'électrolyse, 3 pour les potentiels sans compter la nature de la solution électrolytique, son pH et sa température notamment pour rechercher un dépôt métallique d'argent peu rugueux.

Parmi les échantillons que nous avons préparés et étudiés, nous avons choisi de présenter dans ce chapitre les propriétés magnétiques d'une série de seulement cinq échantillons dont la concentration en cobalt varie de 5% à 40% en atomes de Co. Ce sont également ceux qui présentent les propriétés de magnétorésistance les plus intéressantes et qui sont caractéristiques de l'ensemble des échantillons.

Le tableau. 5.1 montre les paramètres du dépôt électrochimique que nous avons utilisés pour réaliser ces échantillons.

	Co_5Ag_{95}	Co_7Ag_{93}	$Co_{13}Ag_{87}$	$Co_{20}Ag_{80}$	$Co_{40}Ag_{60}$
t_1 : temps de dépôt de l'Ag	120s	120s	120s	80s	120s
t_2 : temps de nucléation du Co	0.2s	0.2s	0.2s	0.2s	0.2s
t_3 : temps de croissance du Co	1s	1s	2s	2s	5s
E_1 : Potentiel de dépôt de l'Ag	-0.5 V/ECS	-0.5 V/ECS	-0.5 V/ECS	-0.5 V/ECS	-0.5 V/ECS
E_2 : Potentiel de nucléation du Co	-1 V/ECS	-1 V/ECS	-1 V/ECS	-1 V/ECS	-1 V/ECS
E_3 : Potentiel de croissance du Co	-0.9 V/ECS	-0.89 V/ECS	-0.89 V/ECS	-0.89 V/ECS	-0.89 V/ECS

Tableau 5.1 : *Les différents créneaux de tension appliqués lors de l'élaboration de nos systèmes*

On remarque que seul le paramètre t_3 (ou plutôt t_3/t_1) varie. Il correspond au temps de croissance des grains de Co et permet de contrôler le pourcentage atomique de Co dans l'échantillon et la taille des grains qui lui est corrélée.

V.A- Propriétés magnétiques

V.A.1- Cycles d'hystérésis

Nous avons effectué diverses mesures d'aimantation au magnétomètre à échantillon vibrant pour caractériser les propriétés magnétiques de nos échantillons.
Dans une première partie, nous présentons les cycles d'hystérésis effectués à différentes températures pour obtenir des informations sur le comportement magnétique global (comportement ferromagnétique ou superparamagnétique), sur l'aimantation à saturation, la coercitivité...
Puis dans une deuxième étape sont présentées les mesures de variation thermique de l'aimantation selon que l'échantillon a été refroidi en champ nul ou sous champ appliqué de façon à mettre en évidence la température de passage d'un état bloqué ferromagnétique à basse température à un comportement superparamagnétique à haute température. Cette analyse est indispensable pour des systèmes constitués de grains magnétiques de différentes tailles.

a- Alliages Co_5Ag_{95} et Co_7Ag_{93}

Les figures 5.1 et 5.2 présentent les cycles d'aimantation obtenus à différentes températures entre 10 K et 300 K respectivement pour les échantillons ayant 5% et 7% de cobalt dans l'argent. Ces mesures appellent plusieurs remarques préliminaires.

Ces courbes d'aimantation sont caractérisées par une approche relativement lente de l'aimantation à saturation. En effet, même à basse température les courbes d'aimantation présentent des courbures relativement importantes surtout en champ faible. On observe une dépendance importante de l'aimantation à saturation en fonction de la température, cette variation étant plus marquée pour l'échantillon Co_5Ag_{95} que pour l'échantillon Co_7Ag_{93}. Enfin, toutes ces courbes présentent de l'hystérésis, en particulier à basse température.

Ces courbes font penser à l'existence d'une loi d'échelle en H/T ; aussi, nous avons reporté sur les figures 5.3 et 5.4 l'aimantation en fonction de H/T pour chaque échantillon.

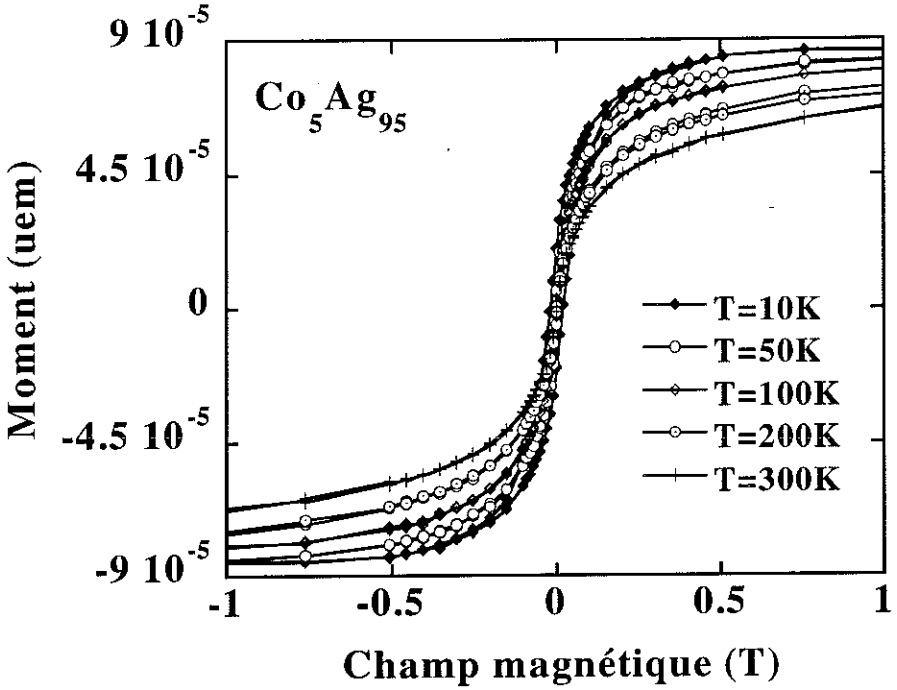


Figure 5.1 : *Courbes d'aimantation obtenues en champ appliqué parallèlement au plan de l'échantillon Co_5Ag_{95} en fonction de la température.*

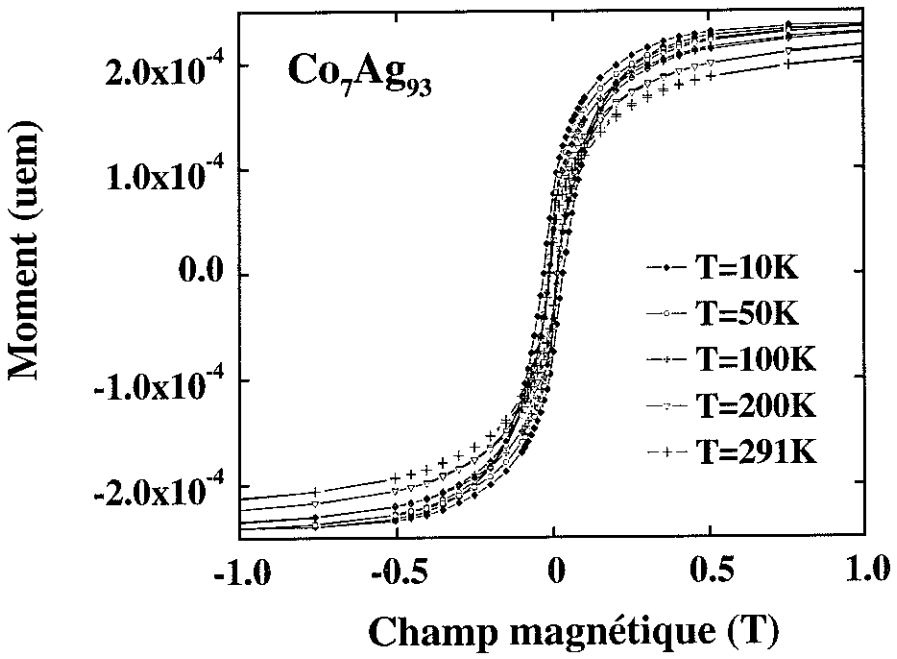


Figure 5.2 : *Courbes d'aimantation obtenues en champ appliqué parallèlement au plan de l'échantillon Co_7Ag_{93} en fonction de la température.*

La figure 5.3 laisse apparaître une bonne superposition des courbes entre 50 K et 300 K pour l'échantillon Co_5Ag_{95}. Ce comportement est caractéristique d'un état superparamagnétique avec une température de blocage en dessous de 50 K qui sera précisée par des mesures de variation thermique de l'aimantation en champ faible. Pour l'échantillon à 7% de cobalt, la superposition des courbes n'est bonne que pour 200 K et 300 K. Ces courbes suggèrent une distribution de températures de blocage et donc de tailles de particules beaucoup plus importante que pour l'échantillon à 5% de cobalt. Des courbes de variation thermique de l'aimantation sont nécessaires pour préciser ce point.

b- Alliages $Co_{13}Ag_{87}$, $Co_{20}Ag_{80}$ et $Co_{40}Ag_{60}$

De la même façon, nous avons reporté sur les figures (fig. 5.5(a), fig.5.5(b), et fig.5.5(c)), les courbes d'aimantation des systèmes : $Co_{13}Ag_{87}$, $Co_{20}Ag_{80}$, et $Co_{40}Ag_{60}$.

L'ensemble des cycles présentés sur cette figure met bien en évidence l'évolution des propriétés magnétiques du système Co_XAg_{1-X} lorsque la concentration en cobalt augmente entre 13% et 40% de cobalt.
On remarque d'abord que la largeur des cycles diminue lorsque la concentration en cobalt augmente. De fait on observe que parmi tous les échantillons ($5\%<x<40\%$) l'échantillon à 13% de cobalt a le champ coercitif maximum. De plus le retournement de l'aimantation se fait dans une plage de champ appliqué de plus en plus faible avec le pourcentage croissant du cobalt. Autrement dit, l'approche à la saturation est plus rapide pour l'échantillon le plus concentré en cobalt.
On observe également que la variation thermique de l'aimantation en champ fort est plus faible que pour les échantillons à plus faible concentration (5% et 7%) et diminue encore jusqu'à la concentration maximum de 40% de cobalt.
Ces comportements s'expliquent par le fait que la concentration en cobalt augmentant, il existe des tailles de grains de plus en plus grandes et de ce fait une distribution de tailles plus large également (en particulier pour le 13% de Co). Aux plus fortes concentrations en cobalt, le phénomène de percolation se produit et le système se comporte de plus en plus comme des couches continues de Co.
L'échantillon à 13% de Co présente encore un grand nombre de particules ayant un comportement superparamagnétique alors que le $Co_{40}Ag_{60}$ a un plus grand nombre de particules vraiment ferromagnétiques.

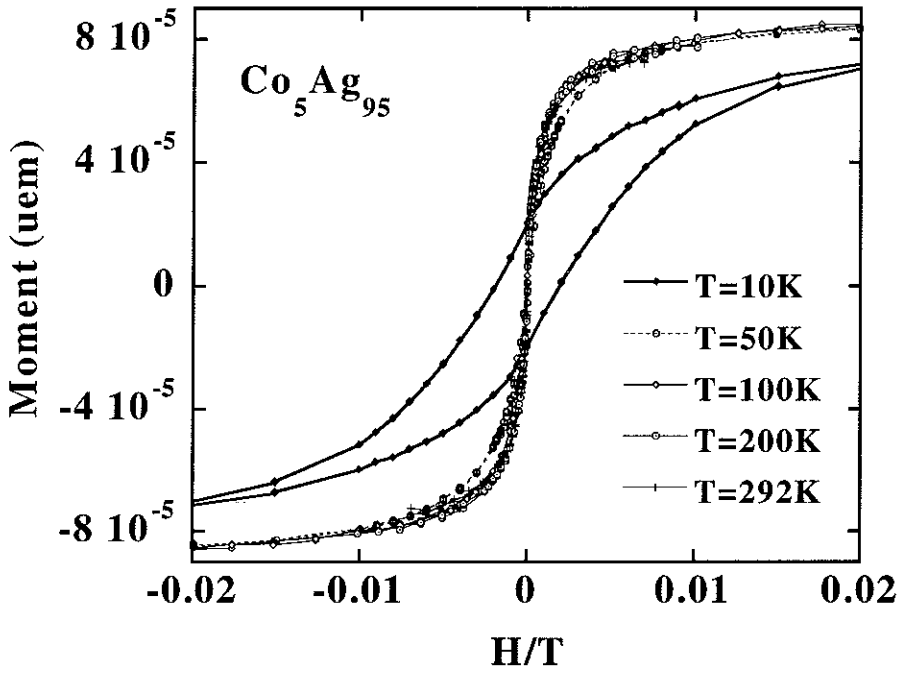


Figure 5.3 : *Cycles d'hystérésis tracés en H/T pour l'échantillon Co_5Ag_{95}*

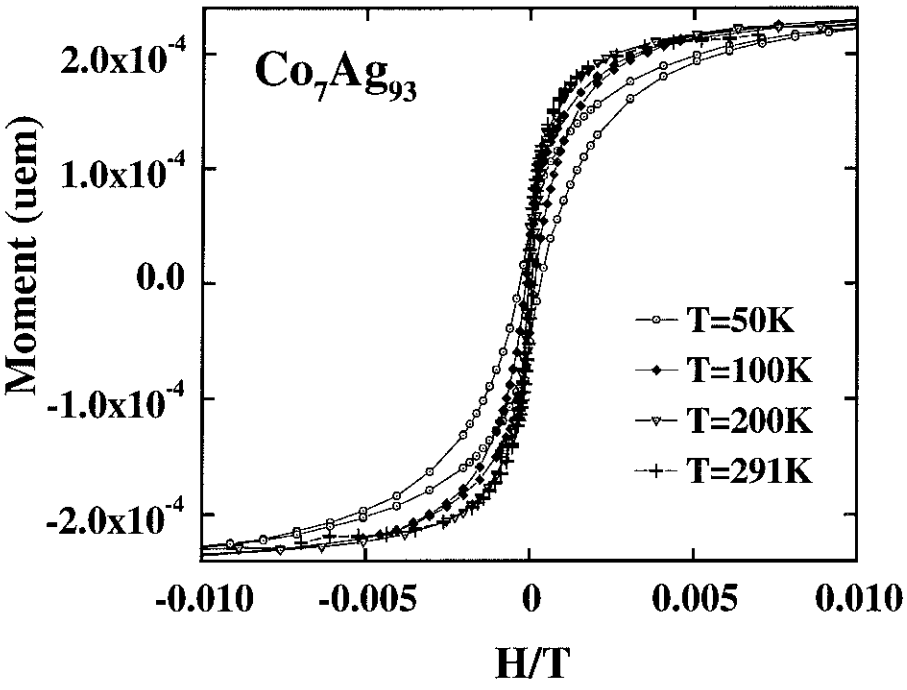


Figure 5.4 : *Cycles d'hystérésis tracés en H/T pour l'échantillon Co_7Ag_{93}*

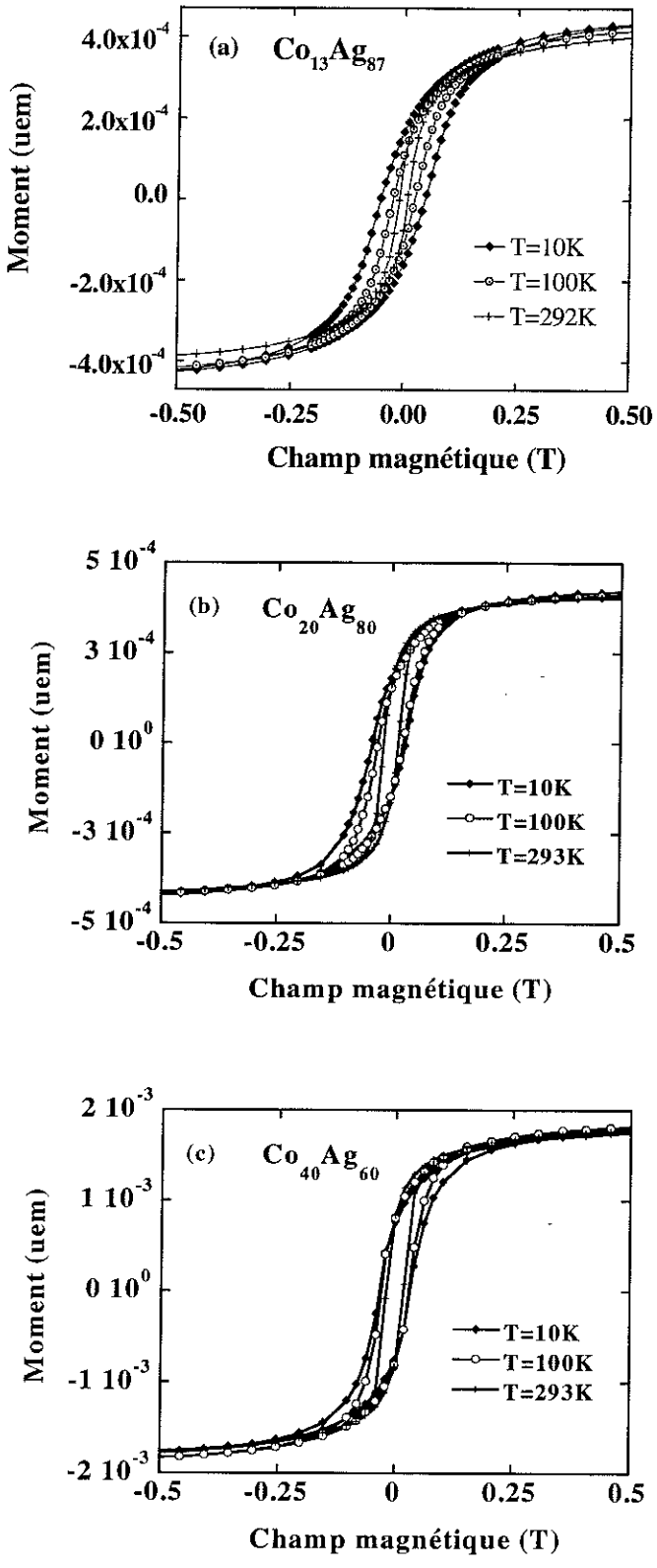


Figure 5.5 : *Courbes d'aimantation obtenues en champ appliqué parallèlement au plan de l'alliage Co_XAg_{1-X} pour diverses valeurs x de la concentration en atomes de cobalt x=13%(a), x=20%(b), et x=40%(c) entre 10 K et 300 K*

V.A.1.1- Variation thermique de l'aimantation en champ fort

Pour mieux analyser la variation thermique de l'aimantation, nous avons reporté sur la figure 5.6, l'aimantation mesurée à 2 Tesla pour les différents échantillons en fonction de la température. On peut ainsi clairement observer deux types de comportement de l'aimantation.

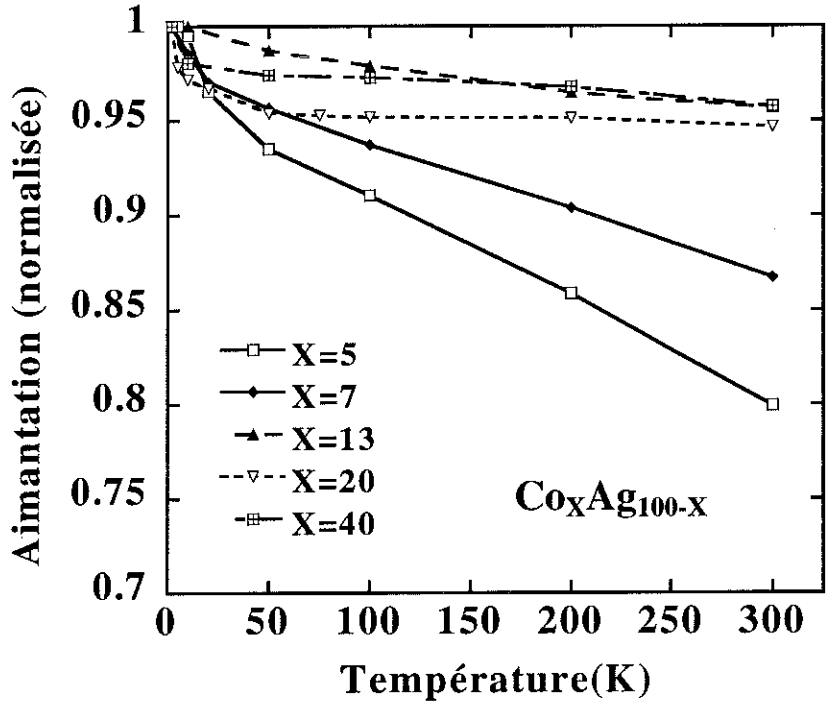


Figure 5.6 : *Variation thermique de l'aimantation dans un champ de 2 T de l'alliage Co_XAg_{100-X} pour les diverses valeurs x de la concentration de cobalt.*

L'aimantation des échantillons à faible teneur en cobalt (Co_5Ag_{95} et Co_7Ag_{93}) fortement dépendante de la température est le signe de leur caractère superparamagnétique. D'autre part, pour les systèmes les plus concentrés ($Co_{13}Ag_{87}$, $Co_{20}Ag_{80}$, et $Co_{40}Ag_{60}$), la variation thermique de l'aimantation y est très faible comme pour un matériau ferromagnétique à température de Curie bien au-dessus de 300 K. En effet, plus la concentration de cobalt augmente, plus le volume des particules est grand et plus le temps de relaxation est grand. La variation thermique de l'aimantation est celle d'un matériau ferromagnétique.

V.A.1.2- Evolution thermique du champ coercitif

Nous avons reporté sur la figure 5.7 la variation thermique du champ coercitif de chaque échantillon. Là encore, deux comportements assez différents sont observés. Les échantillons à faible concentration en cobalt (x=5%, 7%, et 13% de cobalt) présentent une diminution assez rapide de leur champ coercitif lorsque la température augmente, alors que les échantillons à plus forte concentration en atomes magnétiques (x=20% et 40% de cobalt) ne montrent qu'une assez faible décroissance de leur champ coercitif.

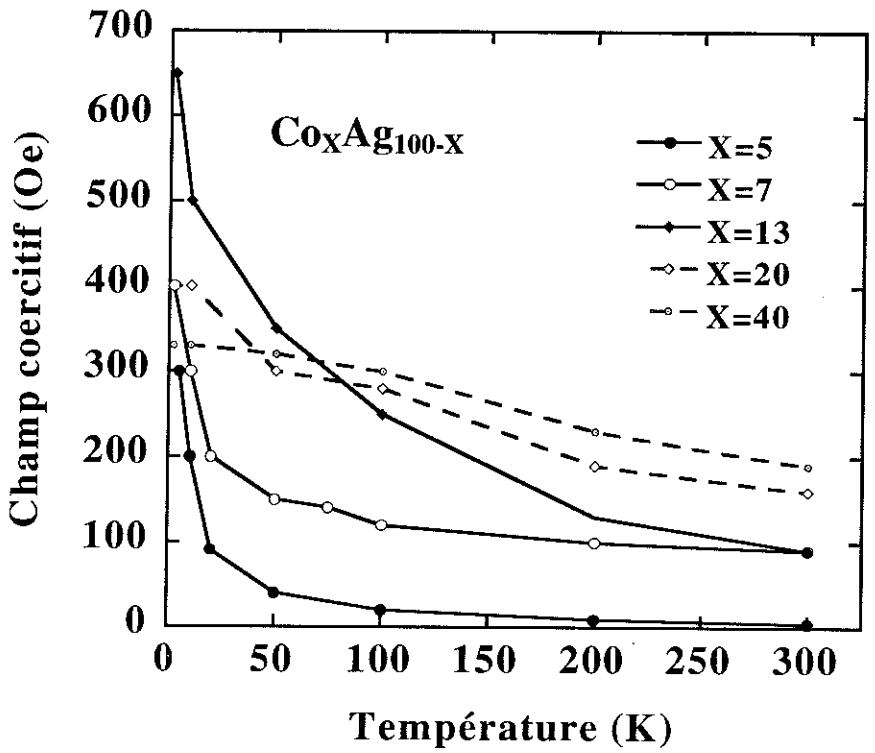


Figure 5.7 : *Variation thermique du champ coercitif pour l'alliage Co_XAg_{100-X} pour diverses valeurs x de la concentration en pourcentage atomique de cobalt.*

Quelques modèles simples ont été proposés pour décrire la variation thermique du champ coercitif de particules monodomaines au-dessous de leur température de blocage. Des lois du type $H_c=H_c(T=0)[1-(T/T_b)^{\alpha}]$ ont été obtenues, avec $\alpha=1/2$ dans le cas du modèle de Stoner-Wohlfarth de renversement cohérente de l'aimantation ou bien $\alpha=2/3$ pour une assemblée de particules identiques dont les directions d'anisotropie sont distribuées aléatoirement.

Seul l'échantillon à 5% de cobalt possède un comportement approchant cette loi dans la mesure où son champ coercitif devient très faible au voisinage de la température de blocage (T_b~50 K) estimée à partir des seules mesures d'aimantation présentées. La décroissance de H_c est cependant beaucoup plus rapide qu'une loi puissance en $T^{1/2}$.
Les échantillons un peu plus concentrés en cobalt ont également une décroissance assez rapide de leur champ coercitif à basse température mais ce champ reste de l'ordre d'une centaine d'oersteds jusqu'à température ambiante, ce qui traduit une distribution de taille de grains importante.
Enfin, la faible variation thermique du champ coercitif des échantillons les plus concentrés en cobalt (x=20% et 40%) traduit l'existence d'une majorité de grains de volume important et dont la température de blocage est supérieure à 300 K.

- Effet de la concentration

D'après les mesures d'aimantation présentées précédemment, le champ coercitif à basse température (T=10 K) varie en fonction de la concentration en cobalt et passe par un maximum pour l'échantillon à 13% de cobalt (figure 5.8).

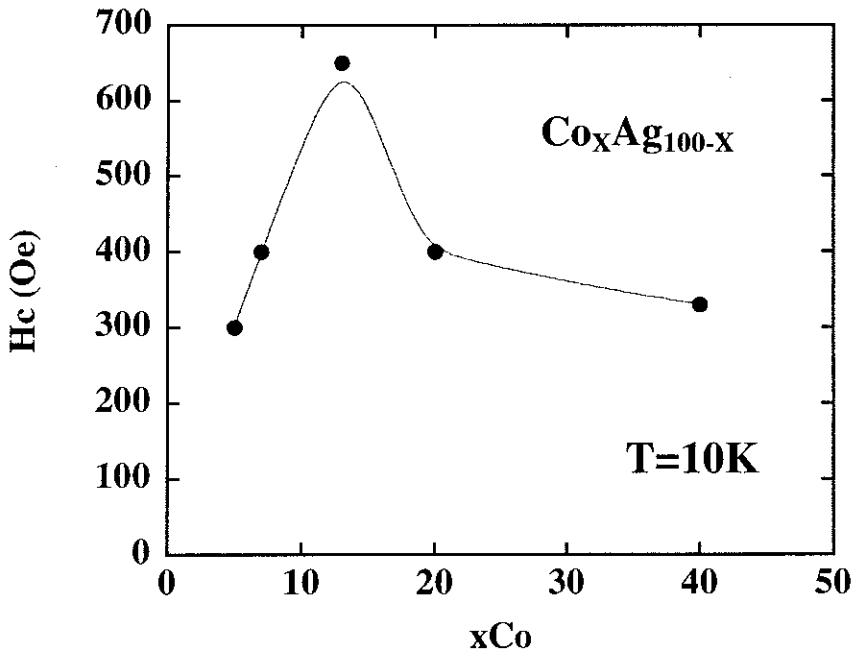


Figure 5.8 : *Variation du champ coercitif à 10 K pour l'alliage Co_XAg_{100-X} pour diverses valeurs x de la concentration en pourcentage atomique de cobalt.*

Ce comportement est caractéristique d'un système de particules de tailles diverses comme cela a, par exemple, été observé pour des particules de cobalt ou de fer [Luborsky 61]. Pour les particules les plus grosses, les grains se comportent comme dans un matériau massif où le retournement de l'aimantation se fait par des processus de nucléation. Dans ce cas, le champ coercitif correspondant est bien inférieur au champ d'anisotropie qui ne dépend lui que de la nature du matériau. Lorsque les particules ont des dimensions de plus en plus petites, chaque grain a tendance à devenir monodomaine et le retournement de l'aimantation se fait de plus en plus de façon cohérente (modèle de stoner-Wohlfarth). Le champ coercitif augmente jusqu'à atteindre le champ d'anisotropie. La technique des microsquids [Wernsdorfer 97] a d'ailleurs permis de vérifier expérimentalement ce comportement par la mesure du cycle d'aimantation d'une seule particule monodomaine. Mais pour des grains de tailles plus petites, la limite superparamagnétique est atteinte et le champ coercitif tend vers zéro.

V.A.2- Estimation de la taille des particules de cobalt

La loi de Langevin permet de bien décrire un ensemble de petites particules identiques sans interactions ayant un comportement superparamagnétique. Dans ce cas chaque grain se comporte comme un seul spin de moment magnétique M_sV avec une aimantation donnée par la loi de Langevin :

$$M = M_s L\left(\frac{M_s VH}{k_B T}\right) \tag{5.1}$$

où M_s représente l'aimantation à saturation du matériau magnétique,
V le volume de chaque particule,
k_B la constante de Boltzmann et
L() la fonction de Langevin

L'ajustement des courbes d'aimantation à différentes températures tracées en fonction de H/T permet d'en déduire le volume de ces particules.

Cette loi s'applique très bien à l'échantillon Co_5Ag_{95} pour toutes les températures au-dessus de 50 K (figure 5.9(a)). Pour l'échantillon Co_7Ag_{93} (figure 5.9(b)), l'ajustement se fait sur les courbes à T=200 K et 300 K qui sont assez bien superposées. Les échantillons les plus concentrés en cobalt ont des températures de blocage au voisinage ou au-dessus de la température ambiante et la loi ne s'applique plus.
Nous présentons tout de même la courbe à 300 K du $Co_{13}Ag_{87}$ (figure 5.9(c)) et l'ajustement correspondant.

Nous avons reporté dans le tableau 5.2 les diamètres des particules de cobalt déduites des ajustements des courbes d'aimantation au moyen de la loi de Langevin. On observe des tailles de grains augmentant de 3.4 nm à 4.8 nm pour une concentration en cobalt variant de 5% à 13%. Cette évaluation permet en tout cas de montrer que les particules obtenues par notre méthode de dépôt peuvent être très petites et que leur dimension peut être facilement contrôlée au moyen du temps de croissance des grains (temps t_3) lors du dépôt.

	Co_5Ag_{95}	Co_7Ag_{97}	$Co_{13}Ag_{87}$
Diamètre des grains	D ~ 3.4nm	D ~ 3.7nm	D ~ 4.8nm

Tableau 5.2 : *Tailles des particules évaluées à partir des courbes d'aimantation au moyen de la loi de Langevin*

Les deux échantillons de Co_XAg_{1-X} les plus concentrés en cobalt (x=20% et x=40% de cobalt) ont des courbes d'aimantation présentant de l'hystérésis même à température ambiante. Nous avons donc renoncé à décrire ces courbes au moyen de la loi de Langevin. L'estimation de la taille des particules de ces échantillons sera discutée à partir des températures de blocage obtenues au moyen des courbes de variation thermique de l'aimantation en champ faible.

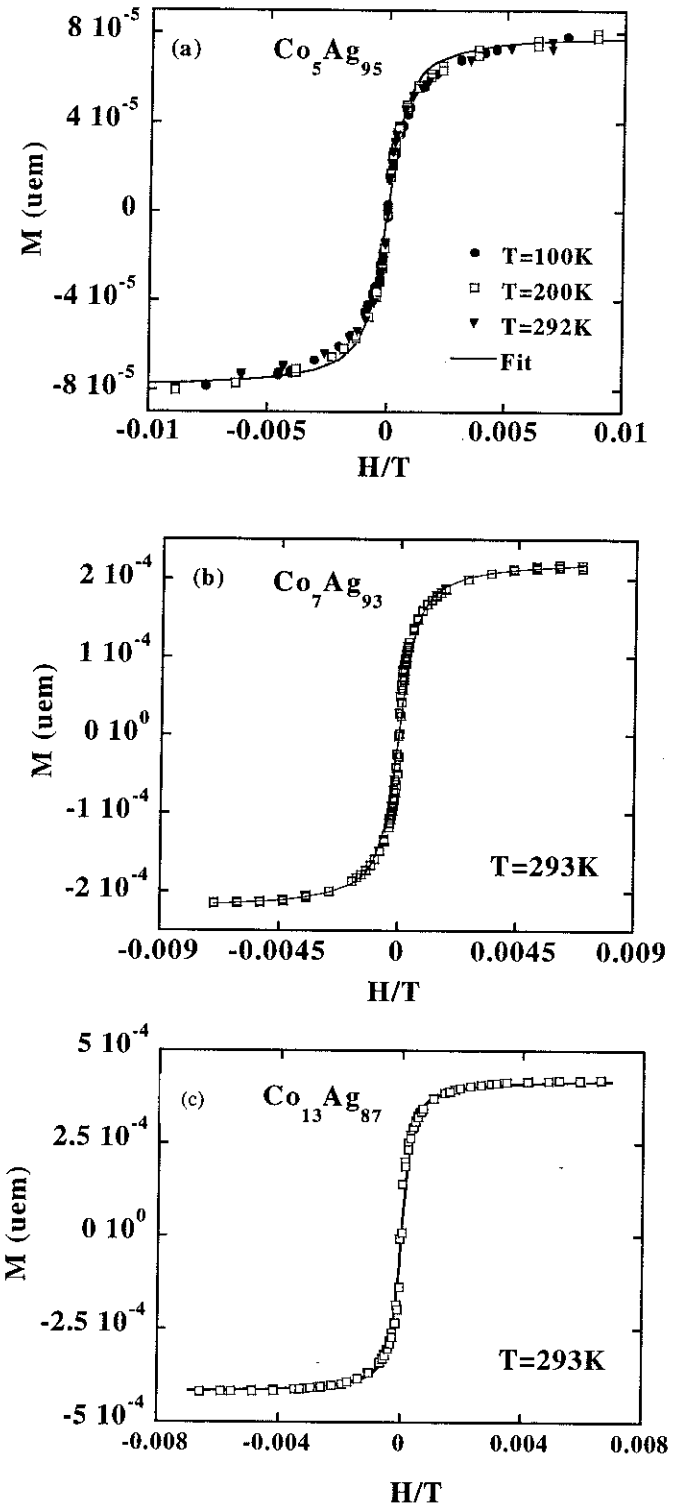


Figure 5.9 : *Cycles d'hystérésis expérimentaux (symboles) obtenus au-dessus de la température de blocage sur les échantillons Co_XAg_{100-X} (x=5%, 7% et 13%) et ajustements (traits pleins)*

V.A.3- Variation thermique de l'aimantation en champ faible

a)- Protocole de mesures "ZFC-FC"

Nous avons effectué sur nos échantillons des mesures d'aimantation en fonction de la température en présence d'un faible champ magnétique (quelques centaines d'oersteds) d'une part après refroidissement en champ nul (nommé ZFC, zero field cooled), d'autre part lors du refroidissement sous champ (FC, field cooled). Les mesures ont été faites entre 2 K et 300 K dans un champ de 300 Oe.

L'intérêt de ce type de mesures est de mettre en évidence le passage d'un état magnétique ferromagnétique stable à un état instable superparamagnétique et de montrer l'existence d'une distribution de tailles de particules magnétiques. En effet, le refroidissement en champ nul depuis la température ambiante jusqu'à la plus basse température a pour effet de geler la configuration des moments magnétiques dans un état désordonné de faible aimantation résultante. Un faible champ magnétique appliqué à basse température n'est pas suffisant pour vaincre la barrière d'énergie d'anisotropie et aligner sensiblement les moments dans la direction du champ appliqué. En revanche, l'augmentation de la température permet, grâce à l'activation thermique, d'aligner progressivement l'aimantation dans la direction du champ, ce qui conduit à l'augmentation de l'aimantation mesurée jusqu'au déblocage complet des moments magnétiques à la température de blocage T_b. Au-dessus de cette température, l'aimantation suit une loi de Curie. Lors d'un refroidissement sous champ depuis une température supérieure à la température T_b, les moments magnétiques sont figés dans la direction préférentielle du champ magnétique et au-dessous de T_b, l'aimantation mesurée est supérieure à ce qu'elle était dans le cas de la mesure après refroidissement en champ nul. Au dessus de T_b les parties « ZFC » et « FC » des courbes coincïdent. Cela conduit au schéma typique de courbes M(T) représentées sur la figure 5.10(a) dans le cas d'un système de particules sans interactions de tailles identiques conduisant à une seule température de blocage. L'existence d'une distribution de taille des particules magnétiques conduit à l'élargissement du maximum d'aimantation (courbe ZFC) et à l'existence d'hystérésis au-dessus de ce maximum.
Les courbes ZFC et FC ne se rejoignent qu'à une température supérieure à celle du maximum correspondant en fait à la température de blocage des grains les plus gros (figure 5.10(b)).

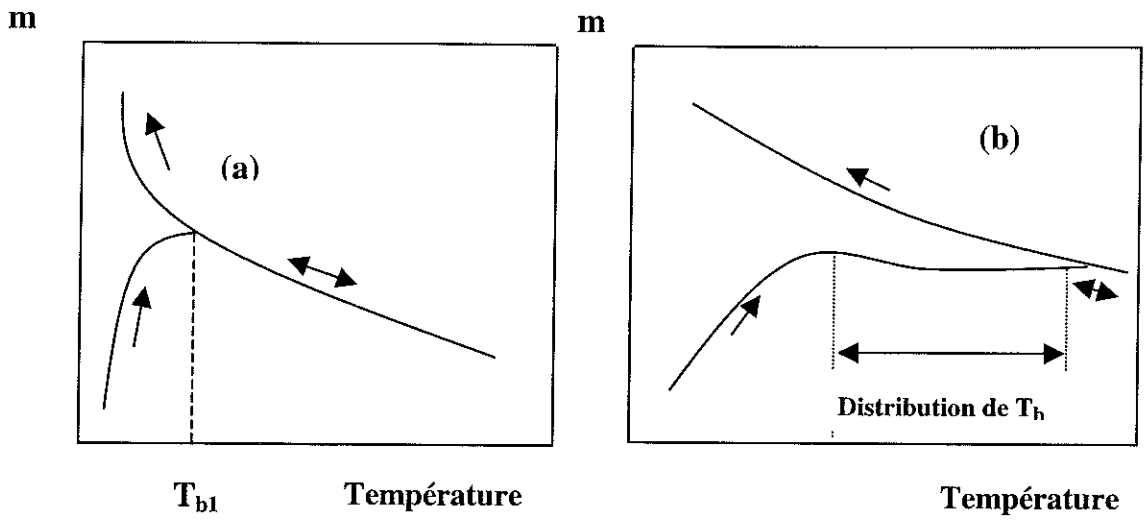


Figure 5.10 : *Schéma des courbes ZFC-FC dans le cas :*
(a) température de blocage bien définie (particules de même taille)
(b) distribution de températures de blocage (distribution de taille)

b)- Résultats des mesures de variation thermique de l'aimantation

Nous présentons sur les figures 5.11, 5.12 et 5.13 les courbes de variation thermique de l'aimantation obtenues par le protocole « ZFC-FC » sur notre série d'échantillons de Co_xAg_{1-x} (5%<x<40%).

Les courbes relatives à l'échantillon Co_5Ag_{95} (fig. 5.11) sont caractéristiques d'un matériau superparamagnétique au-dessus d'une faible température (~35 K) et présentant une assez faible distribution de températures de blocage. Ce comportement est cohérent avec la description très satisfaisante des courbes d'aimantation au moyen d'une seule fonction de Langevin dans une large gamme de température (50 K à 300 K). Cet ajustement avait conduit à des tailles de particules d'environ 3.4 nm (§. V.A.2).
La distribution des tailles de grains de cobalt peut être évaluée à partir des distributions de températures de blocage au moyen de la célèbre formule de Bean et Livingston :

$$KV=25k_BT_b \qquad (5.2)$$

En prenant pour constante d'anisotropie K celle du cobalt massif (~7.10^6 erg/cm^3) [Barnier 62], on obtient une taille moyenne de particules de 3.1 nm correspondant à la température de blocage T_b~32 K correspondant au maximum de la courbe $M_{ZFC}(T)$. Le bon accord obtenu avec la valeur de 3.4 nm à partir de la loi de Langevin justifie la valeur de l'énergie d'anisotropie K prise pour appliquer la formule.

Pour cet échantillon l'hystérésis est présente et donc des températures de blocage existent jusqu'à des valeurs de l'ordre de 80 K correspondant à des tailles de grains jusqu'à 4.2 nm.
Les courbes présentées sur la figure 5.11 pour l'échantillon Co_7Ag_{93} montrent une distribution de taille de particules beaucoup plus grande, avec une taille moyenne de 3.5 nm (à comparer au 3.7 nm obtenue à partir de la loi de Langevin). Compte tenu de la distribution des températures de blocage, on peut évaluer qu'un certain nombre de grains de cobalt ont des diamètres jusqu'à 6.2 nm.

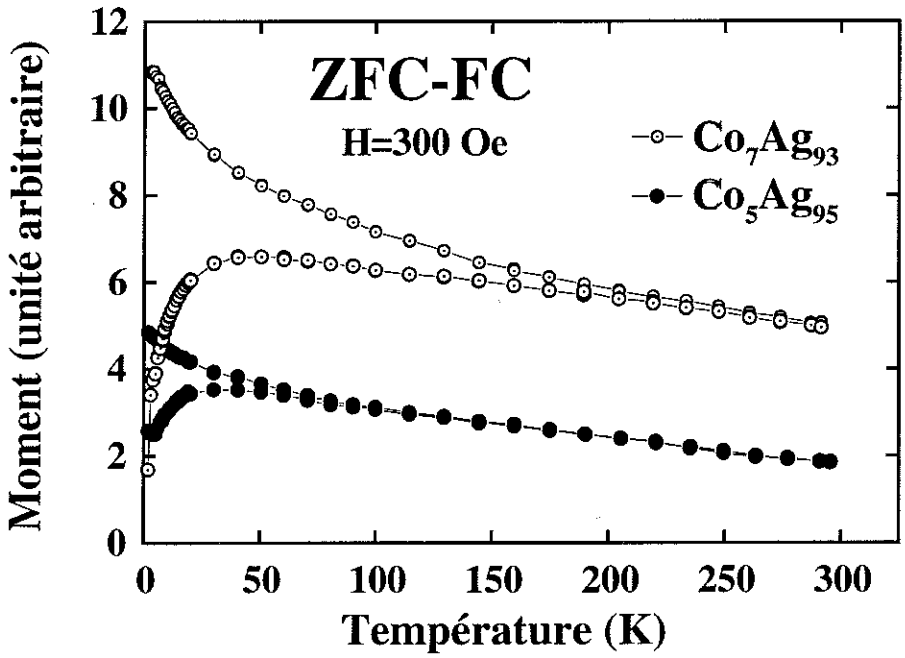


Figure 5.11 : *Courbes "ZFC-FC" des alliages Co_5Ag_{95} et Co_7Ag_{93}*

Pour ces deux échantillons ayant les plus faibles concentrations en atomes de cobalt, la décroissance continue de l'aimantation $M_{FC}(T)$ est cohérent avec un comportement superparamagnétique. En ce qui concerne les paramètres de dépôt électrolytique, on peut remarquer que les temps de dépôt (t_2 et t_3) du cobalt étaient les mêmes, mais que les potentiels dits « de croissance » E_3 étaient un peu différents (-0.9 V/ECS pour le Co_5Ag_{95} et –0.89 V/ECS pour le Co_7Ag_{93}). Le potentiel le moins négatif (-0.89 V/ECS) pour l'échantillon à 7% de cobalt entraîne une germination plus progressive des grains et donc une distribution plus large des tailles.

Les courbes présentées sur les figures 5.12 et 5.13 pour les échantillons à forte concentration en cobalt montrent un comportement magnétique très différent. Les parties ZFC des courbes de variation thermique ne présentent plus de maximum d'aimantation. Il n'existe plus (au-dessous de la température ambiante) de plage de température où un comportement de type Curie-Weiss est observé. Une grande partie des températures de blocage sont repoussées au-dessus de 300 K.
Ce comportement est la signature de l'existence d'un grand nombre de particules de taille suffisamment importante pour être dans un état d'aimantation bloqué. Cet état est bien mis en évidence par la partie FC des courbes de variation thermique de l'aimantation. Les courbes FC des échantillons $Co_{13}Ag_{87}$ et $Co_{20}Ag_{80}$ ne présentent qu'une très faible décroissance à basse température alors que pour l'échantillon $Co_{40}Ag_{60}$ l'aimantation $M_{FC}(T)$ a même tendance à augmenter avec la température. Dans ce dernier cas, pratiquement toutes les particules sont bloquées dans leur état de haute aimantation.

Le tableau 5.3 résume les informations que l'on a pu obtenir à partir des ajustements des courbes d'aimantation (loi de Langevin) et des variations thermiques de l'aimantation (températures de blocage).

Co_XAg_{1-X}, avec x=	Tailles obtenues à partir de la loi de Langevin	Tailles estimées à partir des températures de blocage
5%	3.4 nm	~3.1 à 4.2 nm
7%	3.7 nm	~3.5 à 6.2 nm
13%	4.8 nm	> 6.5 nm
20%		> 6.5 nm
40%		>> 7 nm

Tableau 5.3 : *Estimation de tailles obtenues par les ajustements des courbes d'aimantation (loi de Langevin) et à partir des mesures « ZFC-FC » (températures de blocage)*

Une remarque s'impose en ce qui concerne l'éventail relativement large de tailles de particules obtenues sur nos échantillons.

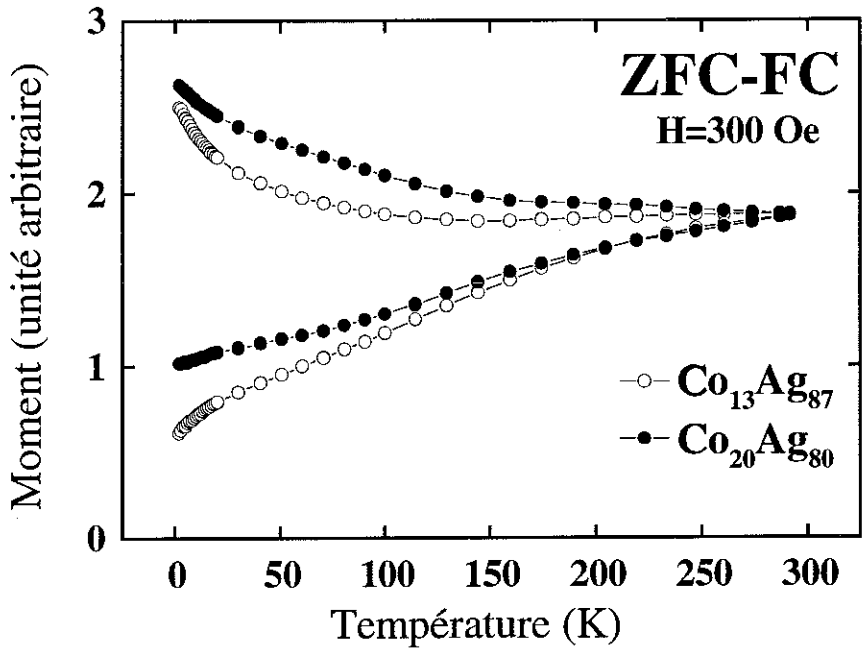


Figure 5.12 : *Courbes "ZFC-FC" des alliages $Co_{13}Ag_{87}$ et $Co_{20}Ag_{80}$*

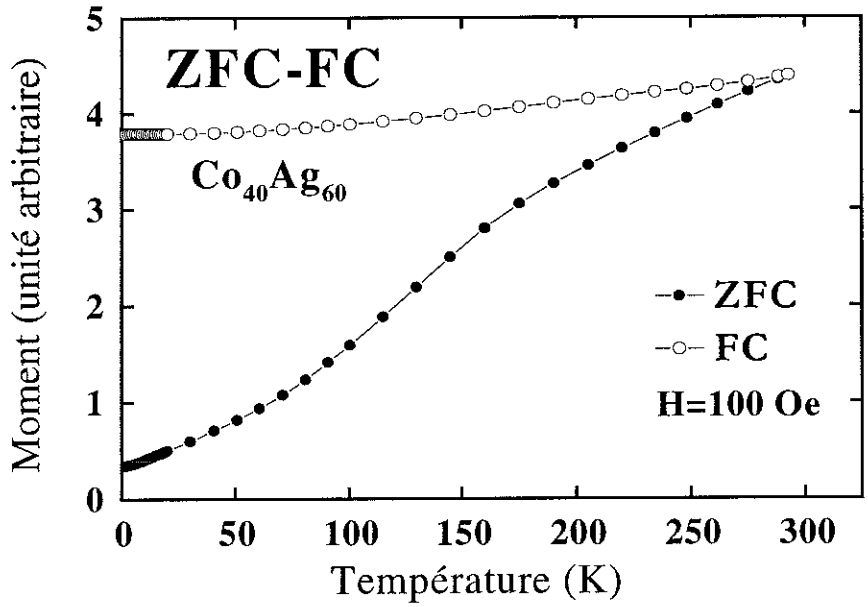


Figure 5.13 : *Courbes "ZFC-FC" de l'alliage $Co_{40}Ag_{60}$*

Pour le dépôt de cobalt nous avons appliqué deux potentiels différents :
E_2 pour la nucléation et E_3 pour la « croissance » des grains de cobalt. Il faut se rendre à l'évidence que lors du temps t_3, d'application du potentiel E_3, il n'y a pas uniquement croissance des particules nucléées lors du potentiel E_2 mais simultanément croissance et nucléation de nouveaux grains, ce qui conduit aux distributions de taille observées.
Notons enfin que l'ordre de grandeur des tailles de particules est en accord avec celui que l'on rencontre typiquement dans les alliages Co_XAg_{1-X} élaborés par d'autres techniques telles que la pulvérisation cathodique après avoir effectué des recuits [Conde 94, Li 93, Berkowitz 93],

V.B- Propriétés de transport

Introduction

La résistivité électrique de la plupart des métaux est due principalement d'une part aux collisions des électrons de conduction avec les phonons, et d'autre part aux collisions avec les atomes d'impuretés et les défauts du réseau. La résistivité totale est donnée par la loi de Matthiessen :

$$\rho = \rho_{Ph} + \rho_i \qquad (5.3)$$

où ρ_{Ph} est la résistivité due aux phonons thermiques et ρ_i est la résistivité due à la diffusion des ondes d'électrons par les défauts statiques qui perturbent la périodicité du réseau. La loi de variation de ρ_{Ph} en fonction de la température a été établie par Bloch et Grüneisen ; d'après cette loi, ρ_{Ph} est proportionnelle à la température pour les hautes températures.
La présence d'une espèce magnétique dans le réseau métallique revient à ajouter un terme de résistivité supplémentaire ρ_m dans la formule de Matthiessen qui tient compte de la diffusion des électrons par les spins des atomes magnétiques.
La formule (5.3) s'écrit alors :

$$\rho = \rho_{Ph} + \rho_i + \rho_m \qquad (5.4)$$

La dépendance de la résistivité en température est liée au terme ρ_{Ph}, dont la contribution tend vers zéro à basse température. La diffusion des électrons sur les phonons devient négligeable. Par ailleurs la résistivité ρ_i est dans une large mesure indépendante de la température.

Tous nos échantillons ont un comportement métallique et nous présentons à titre d'exemple sur la figure 5.14 la variation thermique de la résistance mesurée sur l'échantillon $Co_{13}Ag_{87}$.

C'est la contribution magnétique ρ_m qui nous intéresse dans ce paragraphe et pour la caractériser nous définissons le rapport de magnétorésistance :

$$\Delta\rho/\rho = (\rho_m (H_c) - \rho_m (H=H_{max}))/\rho (H=H_{max}) \qquad (5.5)$$

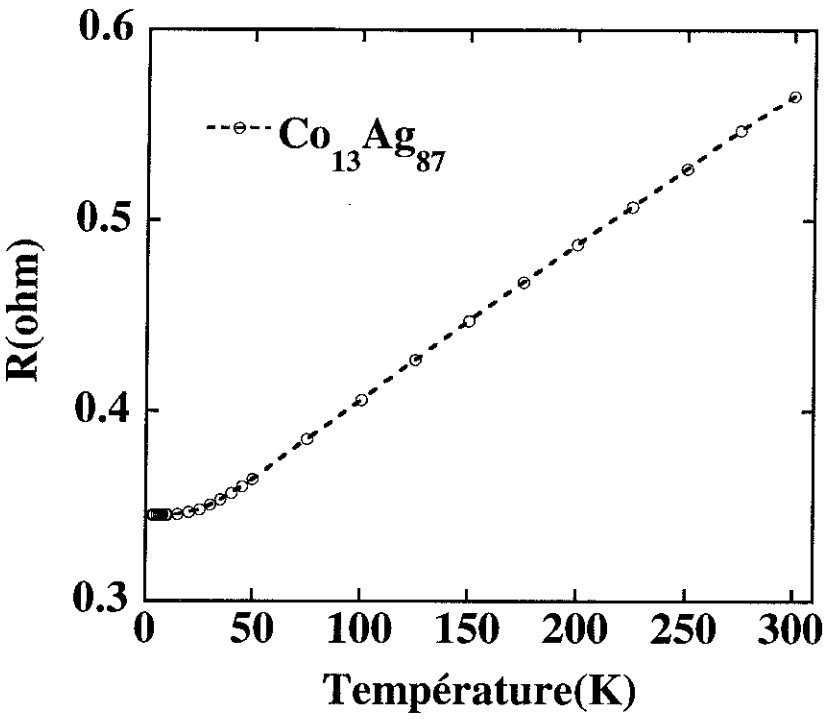


Figure 5.14 : *Variation de la résistance de l'alliage $Co_{13}Ag_{87}$ mesurée en fonction de la température*

V.B.1- Mesure de Magnétorésistance

Nous avons procédé à des mesures de magnétorésistance sur un grand nombre d'échantillons Co_XAg_{1-X}, ayant des concentrations variant de 2% à 40% atomique de cobalt. Les mesures ont été faites à différentes températures entre 10 K et 300 K, jusque dans des champs magnétiques de 4 Tesla.

Nous présentons les courbes de magnétorésistance de six échantillons sur les figures 5.15 (x=2%, 5% et 7 % atomes de cobalt) et 5.16 (x=13%, 20%, et 40% atomes de cobalt).
Aux basses températures des amplitudes allant de 3% à 15% ont été obtenues alors qu'à température ambiante une amplitude maximale de 4% a été observée pour l'échantillon à 20% atomique de cobalt.

On observe d'abord que l'amplitude de la magnétorésistance à basse température (T=10 K) augmente avec la concentration en atomes magnétiques de cobalt, atteint un maximum pour x=13% et décroît ensuite très légèrement pour les concentrations supérieures.
Un autre comportement apparaît immédiatement à l'observation de ces courbes de magnétorésistance en fonction du champ appliqué. Le champ de saturation de la magnétorésistance est assez important pour les faibles concentrations en cobalt et décroît lorsque la concentration en élément magnétique augmente. De la même façon, les maximums de magnétorésistance apparaissent comme des « pics » de plus en plus étroits, conduisant à une augmentation importante de la sensibilité en champ faible.

L'analyse de ces résultats doit se faire en tenant compte de la structure en petites particules des échantillons étudiés, en particulier l'existence de grains de plus en plus gros en moyenne lorsque la concentration en cobalt augmente et l'existence dans la plupart des cas de fortes distributions de tailles de particules. Compte tenu de cette dispersion en taille, les échantillons sont constitués de particules superparamagnétiques donnant une contribution à la magnétorésistance en champ fort et de particules ferromagnétiques bloquées contribuant plutôt en champ faible.

Les particules superparamagnétiques nécessitent des champs appliqués importants pour être saturées. Une grande proportion de ces grains superparamagnétiques expliquent les « queux de magnétorésistance » observées pour les échantillons de faible concentration en cobalt.

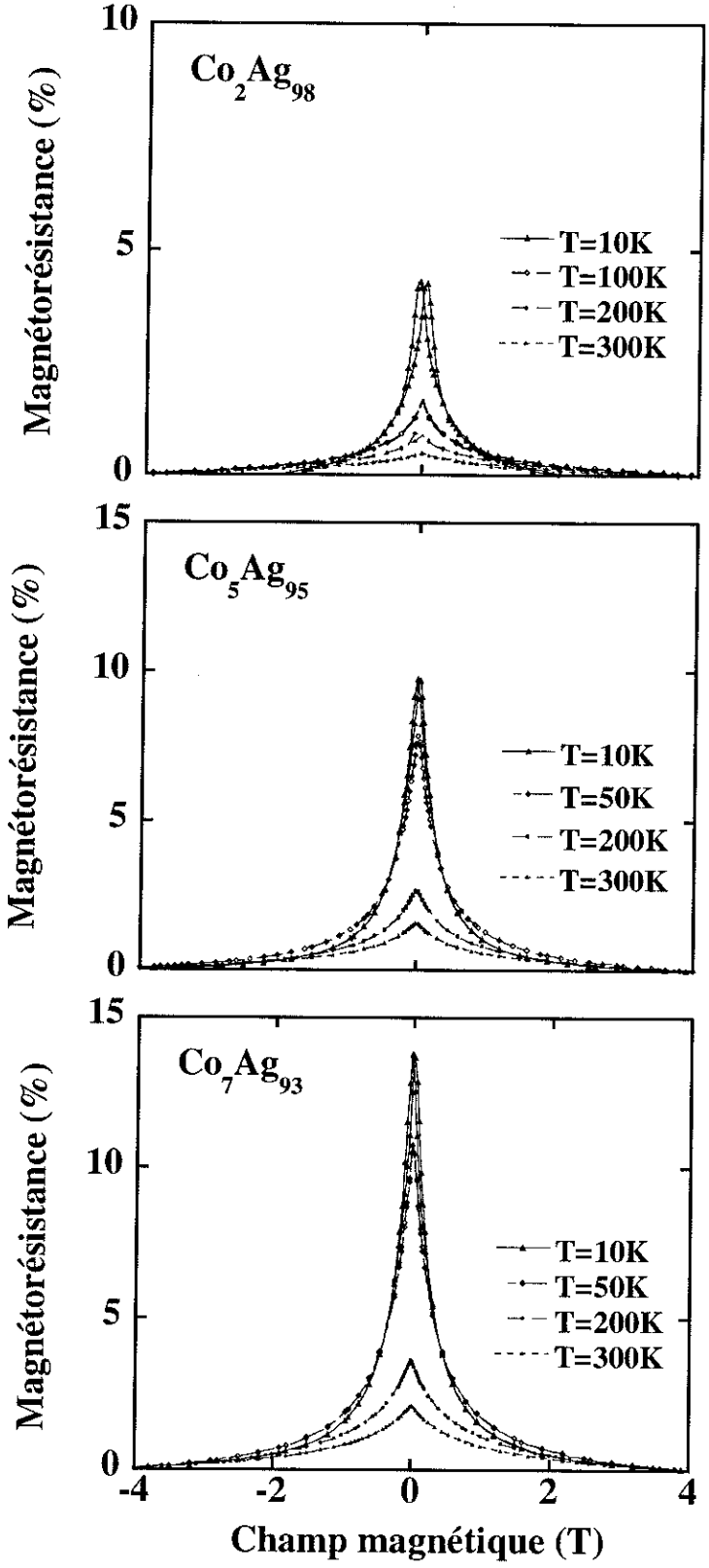


Figure 5.15 : *Mesures de magnétorésistance des alliages Co_XAg_{100-X} à différentes températures de mesure pour les concentrations en cobalt x=2%, 5%, 7%.*

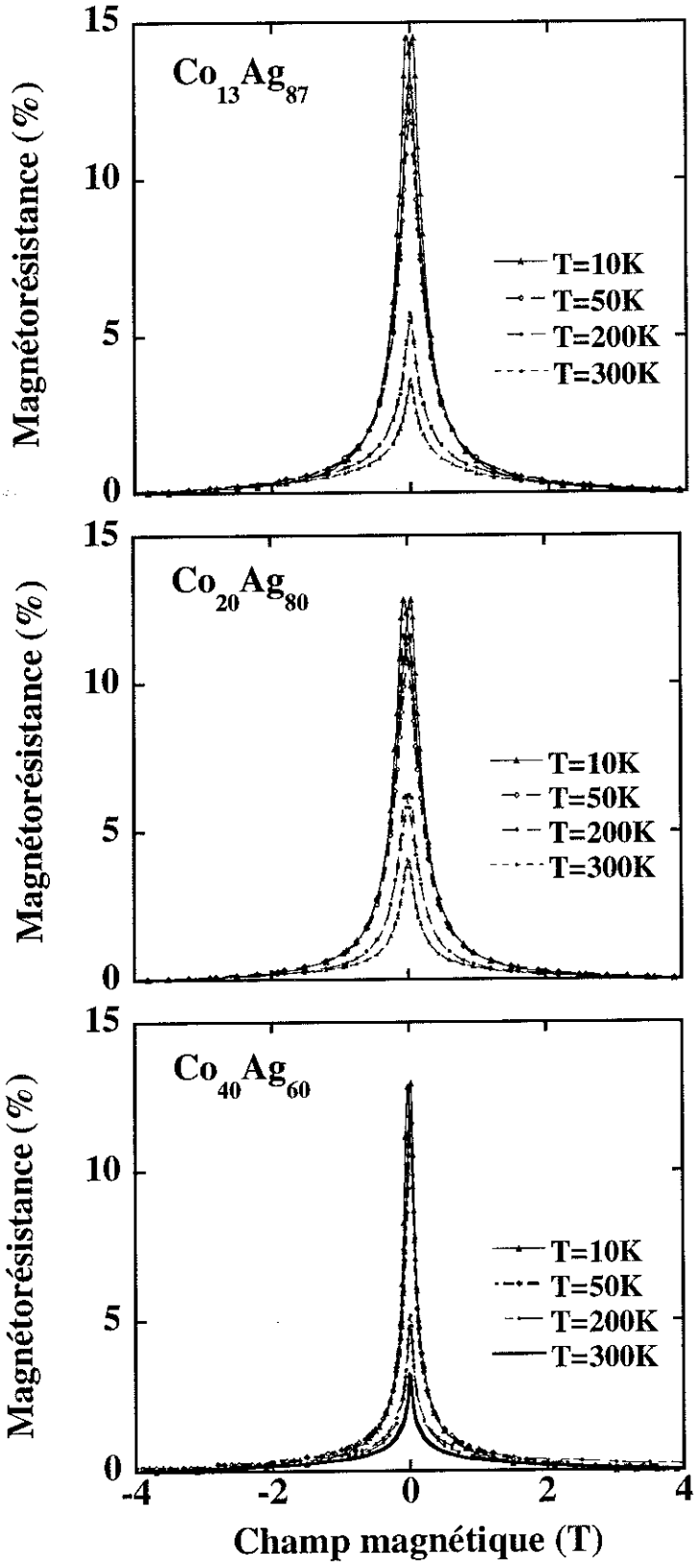


Figure 5.16 : *Mesures de magnétorésistance de l'alliage Co_XAg_{100-X} à différentes températures de mesure pour les concentrations en cobalt x=13%, 20%, 40%*

V.B.2- Discussion des résultats de magnétorésistance

a)- Influence de la concentration en cobalt

Nous avons reporté sur les figures 5.17 et 5.18 les amplitudes de magnétorésistance pour un ensemble d'échantillons (x allant de 2% à 40% atomes de cobalt) mesurés dans un champ de 4 T à 10 K et à 300 K.
A 10 K (fig. 5.17), le maximum de rapport de magnétorésistance est obtenu pour environ 13% de cobalt, sachant qu'aux plus fortes concentrations (jusqu'à 40%) la GMR ne diminue que très faiblement. A température ambiante (T=300 K) (fig. 5.18), il existe également un maximum de GMR, qui se situe plutôt autour de 22% atomique de cobalt.
De nombreuses études théoriques de la magnétorésistance géante ont été effectuées pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus sur les matériaux granulaires [Zhang 92, Zhang 93, Rubinstein 94, Gu 96, Sheng 96, Ferrari 99]. Pour ces auteurs il est généralement admis que l'origine de la magnétorésistance provient comme dans les multicouches principalement de la diffusion des électrons dépendant du spin à l'interface entre les grains magnétiques et la matrice non magnétique et dans une moindre mesure de la diffusion dépendant du spin à l'intérieur des grains magnétiques. Les modèles tiennent compte de la concentration en particules magnétiques, de leur taille et du libre parcours moyen électronique. Plusieurs modèles montrent une dépendance intrinsèque de la magnétorésistance géante qui passe par un maximum en fonction du diamètre des grains supposés sphériques. Il est difficile de comparer quantitativement ces modèles aux résultats expérimentaux à cause des distributions plus ou moins larges des tailles de grains, malgré les tentatives de quelques auteurs pour introduire des distributions de tailles.
Les figures 5.17 et 5.18 montrent qu'aux faibles concentrations en cobalt ($x<0.10$), la GMR augmente pratiquement proportionnellement à la concentration en atome de cobalt en accord par exemple avec le modèle de Zhang et al [Zhang 92, Zhang 93]. Pour cette gamme de concentration, les mesures magnétiques ont montré que les échantillons étaient constitués de particules assez petites pour être pour la plupart superparamagnétiques, avec une distribution de tailles de plus en plus large avec le pourcentage de cobalt.
Chaque particule contribue à la magnétorésistance suivant une loi du type [Zhang 92] :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\rho_2^2}{\rho_1^2 - \rho_2^2}\left[1 - \left(\frac{M(H)}{M_s}\right)^2\right] \qquad (5.6)$$

où ρ_1 et ρ_2 représentent respectivement les résistivités des canaux de spin ↑ et ↓.

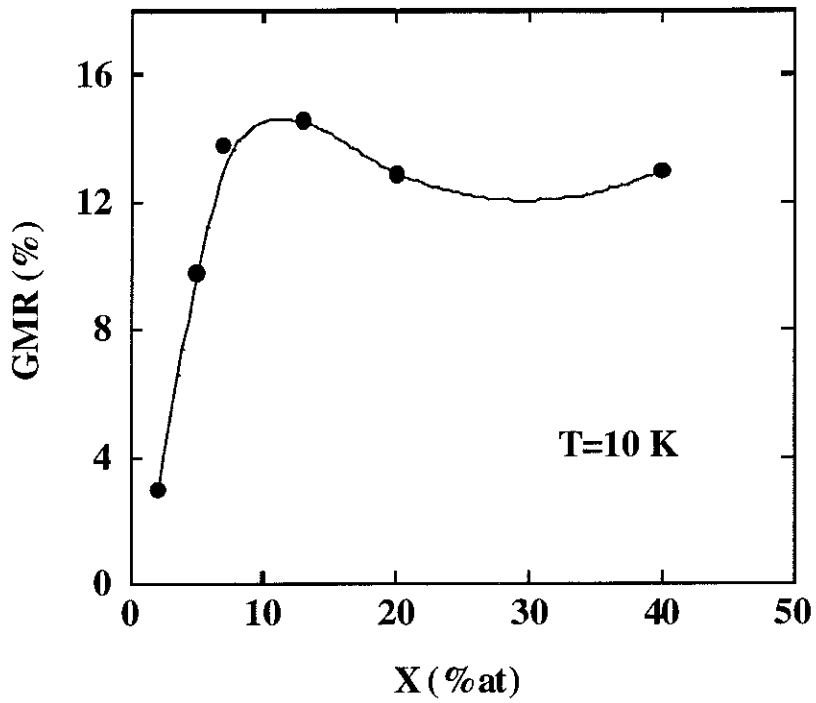


Figure 5.17 : *Evolution de la GMR à 10 K en fonction de la concentration en cobalt*

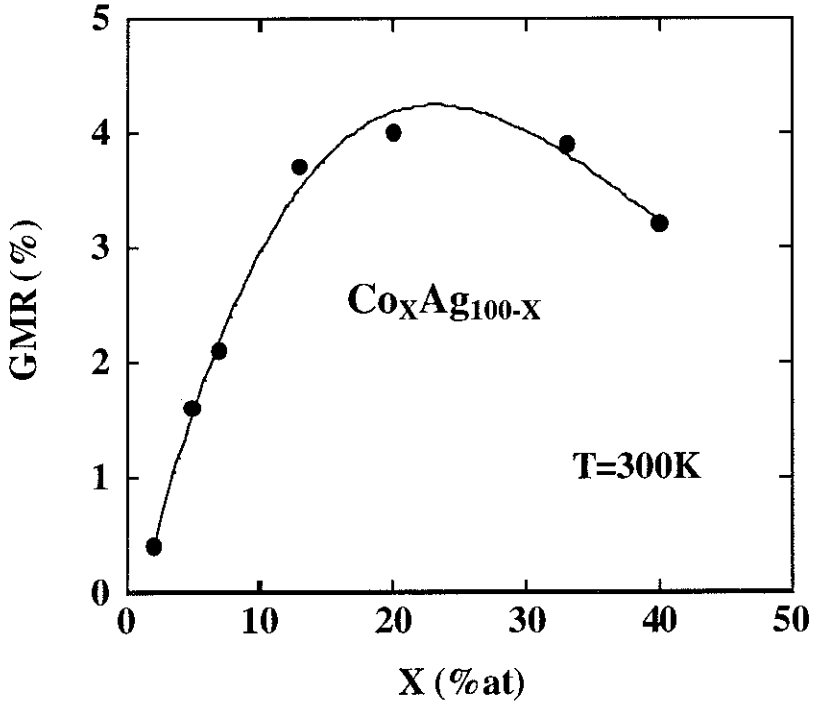


Figure 5.18 : *Evolution de la GMR à 300 K en fonction de la concentration en cobalt*

Cette loi explique que les pics de magnétorésistance en fonction du champ magnétique appliqué sont larges et que les courbes ne présentent pas de saturation dans des champs de 4 Tesla (figure 5. 19).
Pour les concentrations en cobalt plus importantes, les échantillons sont constitués de grains de dimension moyenne plus grande avec une large distribution de tailles. Les particules sont soit ferromagnétiques soit superparamagnétiques. Plusieurs facteurs induisent des diminutions de magnétorésistance. La magnétorésistance, ayant son origine dans les diffusions des électrons à la surface des grains, varie avec le rapport S/V, de la surface S du grain à son volume V. Ce rapport varie donc en 1/D où D est le diamètre du grain ferromagnétique (supposé sphérique). Donc plus la taille du grain augmente, plus la magnétorésistance diminue. De plus les modèles supposent des grains monodomaines. Une configuration multidomaines conduit également à une dégradation de la magnétorésistance.
Finalement pour des concentrations d'éléments magnétiques plus grandes encore, le système se rapproche de la concentration critique correspondant à la coalescence des grains. A l'approche de cette concentration critique, des zones ferromagnétiques de plus en plus larges de l'échantillon existent conduisant à une suppression progressive de la magnétorésistance. Cette concentration critique est au voisinage de 50% atomique de cobalt pour le système CoAg.
Ces considérations nous conduisent à prévoir une variation de la magnétorésistance passant par un maximum en fonction de la concentration x de cobalt, comme observée sur nos échantillons, aussi bien à 10 K qu'à 300 K (et aux températures intermédiaires). Remarquons d'ores et déjà que le maximum de magnétorésistance ne se produit pas pour la même concentration à 10 K et 300 K. Cela provient du fait que le comportement magnétique des particules participant à la magnétorésistance change avec la température.
Pour des applications, ce qui est intéressant c'est la variation de magnétorésistance à température ambiante mesurée en champ faible. La figure 5.19 présente la magnétorésistance à 300 K jusque dans un champ de 0.5 Tesla ; à partir de ces données nous en avons déterminé la sensibilité moyenne obtenue dans un champ de 0.1 Tesla en fonction de la concentration en cobalt. La figure 5.20 montre un maximum de sensibilité au voisinage de x=33% avec une valeur d'environ 2% par kOe.

Les échantillons à faible teneur en cobalt (5% et 7% de cobalt) qui sont superparamagnétiques donne une contribution importante à la magnétorésistance en champ fort de type « MRDS » (magnétorésistance de désordre de spin) alors que les échantillons ayant un comportement essentiellement ferromagnétique donnent lieu à une magnétorésistance importante à champ faible de type « SVMR » (magnétorésistance de type spin valve).

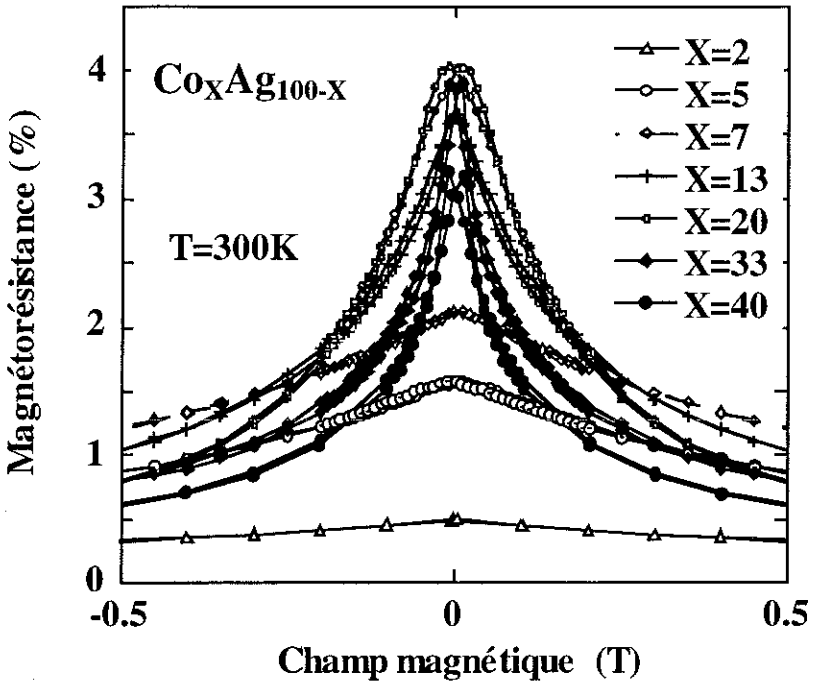


Figure 5.19 : *Courbes de magnétorésistance obtenues à 300K des alliages Co_XAg_{100-X} pour différentes valeurs de x*

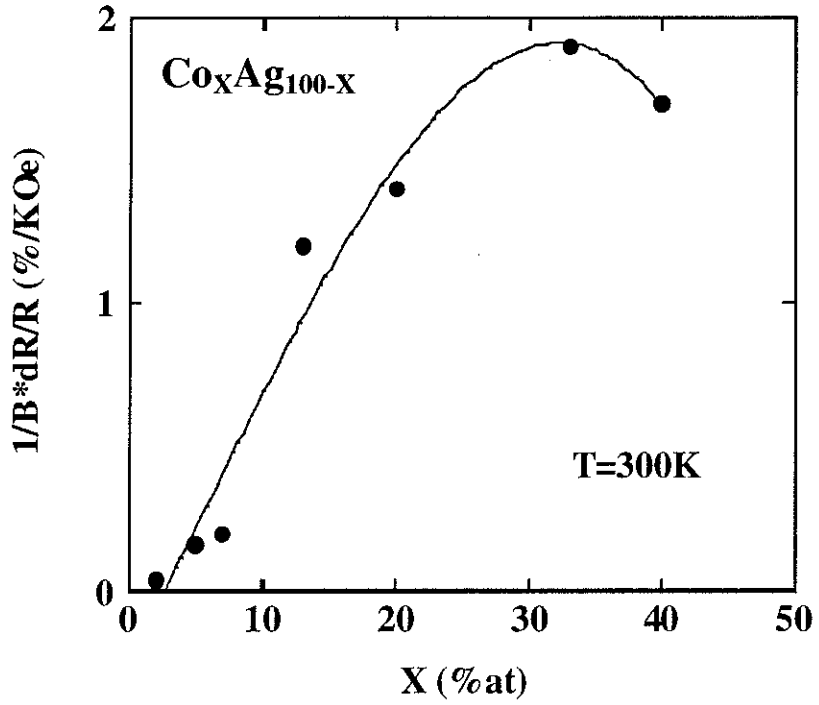


Figure 5.20 : *Evolution de la sensibilité à 300 K en fonction de la concentration en cobalt.*

b- Influence de la température

Nous avons rassemblé sur la figure 5.21 la variation thermique de la magnétorésistance de l'alliage Co_XAg_{1-X} pour diverses valeurs x de la concentration en atomes de cobalt. On observe que la GMR de l'ensemble des échantillons est une fonction décroissante de la température de mesure.

Ce résultat est attendu dans les modèles attribuant la magnétorésistance à la diffusion des électrons dépendant du spin. En effet, alors qu'à basse température les processus de diffusion avec renversement de spin (collisions électrons-phonons, électrons-magnons) sont gelés, à haute température ces processus tendent à égaliser les deux canaux de diffusion et donc à diminuer la magnétorésistance.
On constate également que l'amplitude de la magnétorésistance pour les échantillons à 5% et 7% de cobalt varie d'une façon brutale (on passe d'une amplitude de magnétorésistance (de ~14% à 10 K à ~5% à 100 K) alors que les échantillons à 13%, 20% et 40% de cobalt donnent une variation relativement faible (on passe d'une amplitude de magnétorésistance (de ~13% (10 K) à 10% (100K)).
La dépendance en température de la magnétorésistance des échantillons à 5% et 7% de cobalt est plus forte que celle des alliages Co_XAg_{1-X} (X=13%, 20% et 40% de cobalt) ; ceci nous amène à distinguer deux séries de matériaux différents :

- les échantillons Co_5Ag_{95} et Co_7Ag_{93} qui présentent une proportion relativement importante de petites particules superparamagnétiques sujettes aux fluctuations thermiques responsables de la décroissance rapide de la GMR avec la température.
- les échantillons à 13%, 20% et 40% de cobalt constitués de grains de plus en plus gros donnant lieu à un comportement de plus en plus ferromagnétique.

c- Influence des recuits

Les recuits constituent dans la plupart des études sur la magnétorésistance géante une étape importante pour l'amélioration des performances [Teixeira 94]. Le traitement thermique a pour conséquence un changement microstructural du système (réduction du désordre structural, croissance de la taille des particules, diminution des défauts).

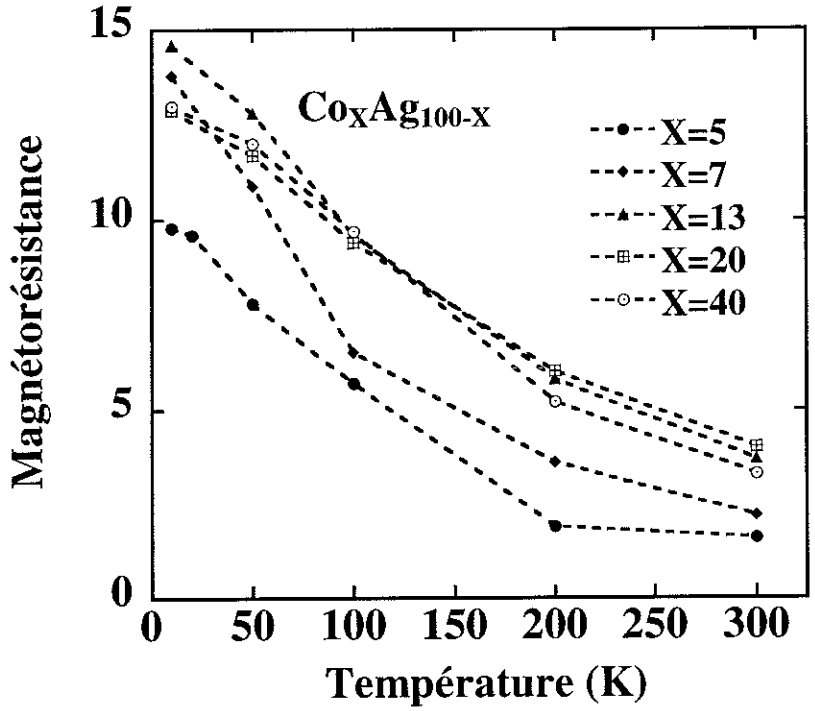


Figure 5.21 : *Variation thermique de la GMR de l'alliage Co_XAg_{100-X} pour diverses valeurs x de la concentration*

Les nombreuses études effectuées à différentes températures de recuit montrent qu'il existe une température de recuit T_{recuit} optimale pour chaque système. Par exemple, T_{Recuit} varie entre 330°C (particules dans une matrice d'argent, [Xiong 92]) et 484°C (particules dans une matrice de cuivre, [Berkowitz 92]).
En ce qui concerne les alliages Co_XAg_{1-X}, la température de recuit optimale est de l'ordre de 400°C. Si dans les matériaux granulaires réalisés par pulvérisation cathodique les recuits améliorent considérablement l'amplitude de la magnétorésistance et le champ de saturation, la situation semble différente pour les matériaux préparés par électrolyse.
En effet, Zaman et al [Zaman 98] ont observé une dégradation de la magnétorésistance d'un échantillon de $Co_{32}Ag_{68}$ préparé à l'aide de cette technique et recuit à une température de 250°C. Un des intérêts de la technique de dépôt électrolytique pourrait être de contrôler au moyen des paramètres d'électrolyse la nucléation et la croissance des grains, rendant ainsi inutile le recours à des recuits après dépôt.

Pour vérifier cette observation, nous avons effectué sur un de nos échantillons ($Co_{17}Ag_{83}$) un recuit à 150°C puis un recuit à 400°C et étudié l'évolution des propriétés magnétiques et de transport en fonction de la température de recuit.

- Cycles d'hystérésis et variation thermique de l'aimantation

La figure 5.22 présente les cycles d'hystérésis obtenus à 10 K et 293 K sur l'échantillon avant recuit et sur l'échantillon après chacun des recuits. Nous avons reporté sur la figure 5.23 les résultats des mesures de variations thermiques de l'aimantation dans le protocole (ZFC-FC) après chaque étape de recuit.
Les cycles d'hystérésis ne présentent aucune évolution entre l'échantillon brut et l'échantillon recuit à 150°C, alors qu'après le recuit à 400°C, le champ coercitif a très nettement augmenté que ce soit à 10 K ou à 293 K.
Après le dernier recuit, le comportement magnétique est très nettement ferromagnétique, indiquant une augmentation de la taille des grains, c'est-à-dire une diminution du nombre de particules superparamagnétiques et une augmentation des particules ferromagnétiques.

Les courbes M(T) (ZFC-FC) confirment ce résultat. La diminution de l'hystérésis indique une distribution de tailles de particules plus réduite et un grand nombre de particules ayant des températures de blocage bien au-dessus de l'ambiante.

- Mesures de magnétorésistance

La figure 5.24 résume l'effet du recuit sur les valeurs de magnétorésistance reportée en fonction de la température pour l'échantillon $Co_{17}Ag_{83}$ après chaque étape de recuit. La diminution sensible de la magnétorésistance après le recuit à 150°C reflète bien la modification de la distribution des tailles de grains de cobalt comme cela a été mis en évidence par les courbes M(T). La chute brutale à toute température de la magnétorésistance après le recuit à 400°C est en accord avec le comportement fortement ferromagnétique indiqué par les cycles d'hystérésis. Nous attribuons cette forte chute de magnétorésistance à une forte augmentation de la taille des grains de cobalt et donc à une diminution du nombre de particules. De plus, la distance entre particules peut également devenir supérieure au libre parcours moyen des électrons entraînant une décroissance supplémentaire de la magnétorésistance.

Cette chute de la magnétorésistance que nous avons observée après recuit est donc en accord avec l'effet des recuits observés par Zaman et al pour des échantillons préparés par voie électrochimique.

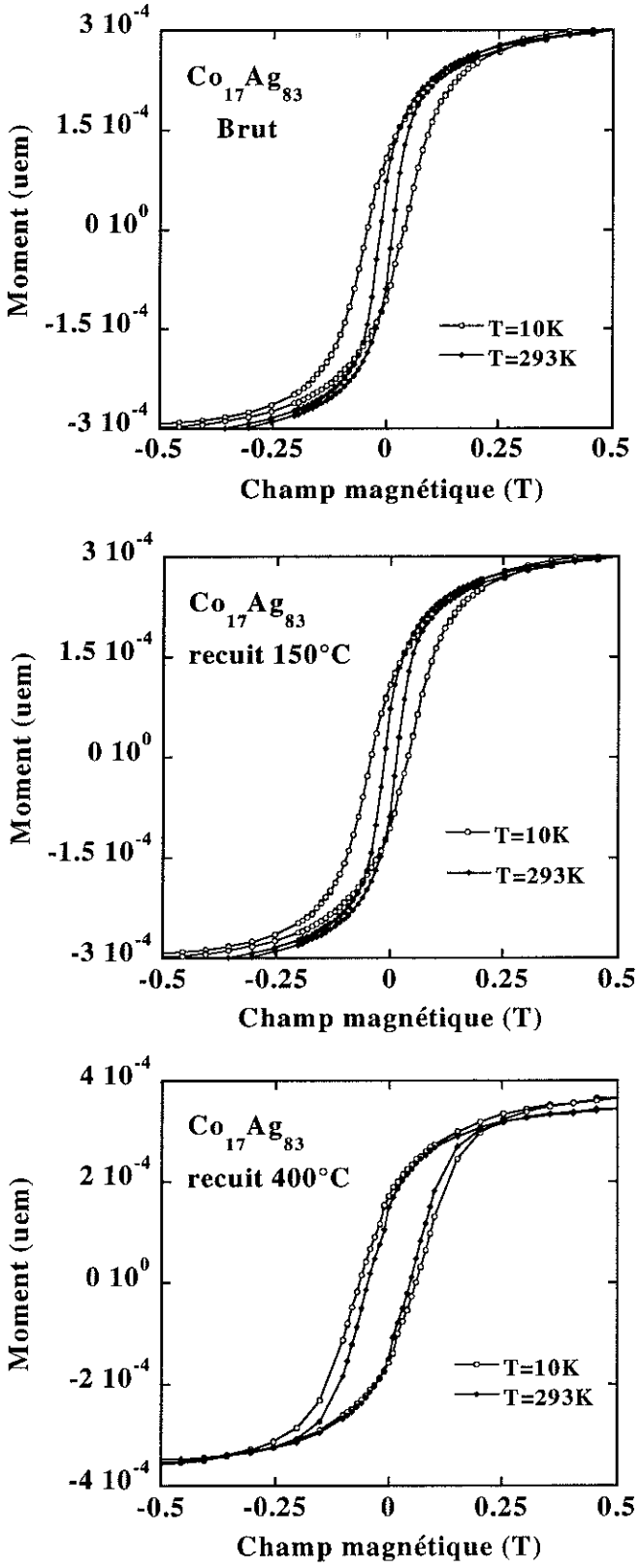


Figure 5. 22 : *Courbes d'aimantation à 10 K et 293 K des alliages $Co_{17}Ag_{83}$ brut et recuits.*

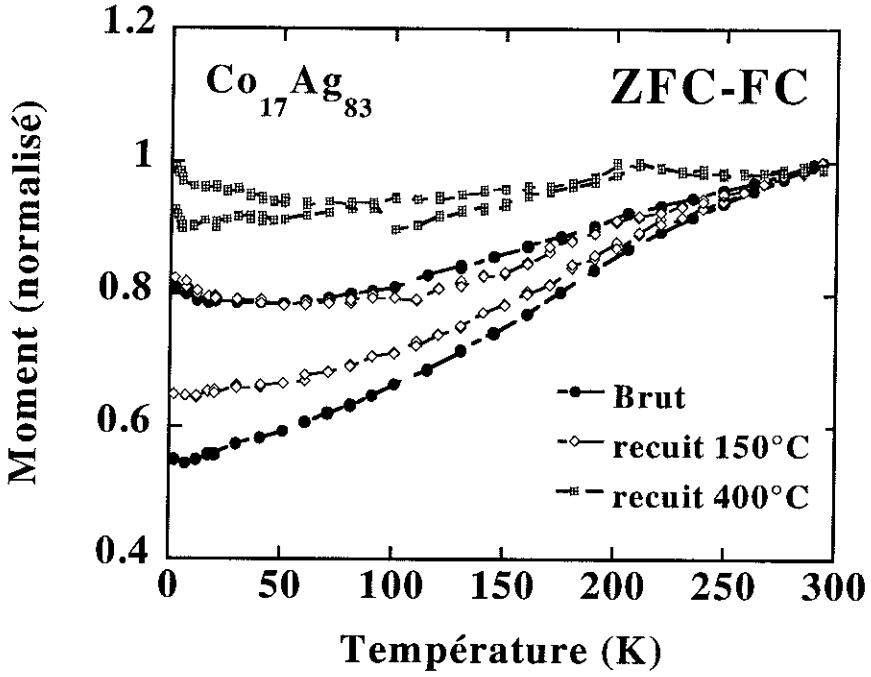


Figure 5.23 : *Variation thermique de l'aimantation de l'échantillon $Co_{17}Ag_{83}$ après chaque étape de recuit.*

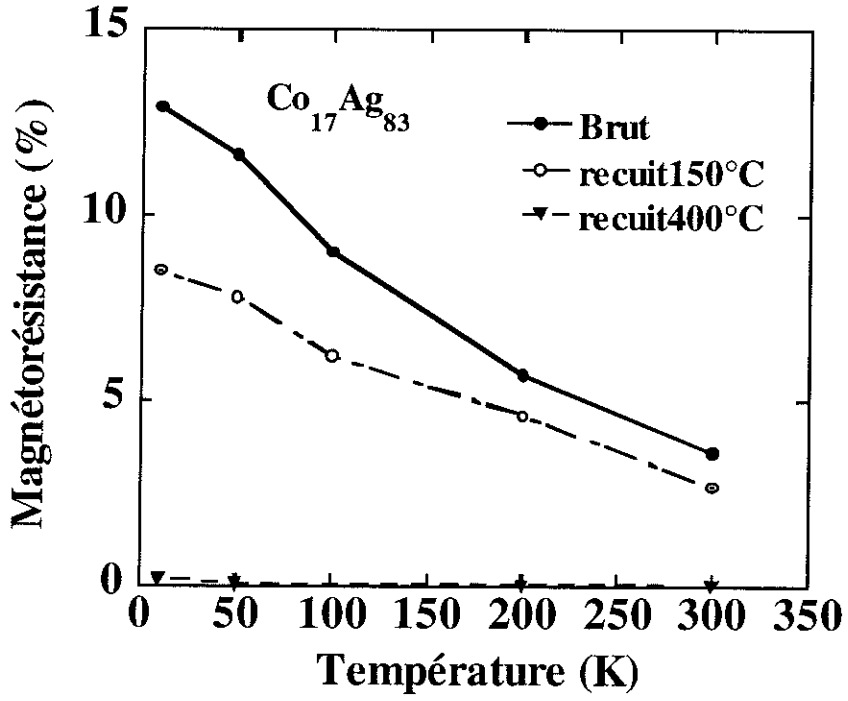


Figure 5.24 : *Variation de la GMR en fonction de la température pour les échantillons : brut, recuit à 150°C, et recuit à 400°C*

V.C- Aimantation et magnétorésistance géante

La diffusion des électrons dépendant du spin est à l'origine de la magnétorésistance géante aussi bien dans les systèmes de multicouches que dans les matériaux granulaires. Mais pour mettre en évidence l'origine microscopique de cette magnétorésistance, il est nécessaire dans un système de multicouches couplées antiferromagnétiquement d'aligner les moments de toutes les couches par application d'un champ magnétique suffisant. De la même façon, dans les matériaux granulaires la magnétorésistance est obtenue entre un état en champ nul où des particules de cobalt monodomaines sans interactions ont leurs aimantations orientées au hasard et un état où toutes ces aimantations sont alignées par application d'un champ magnétique. La magnétorésistance dépend ainsi du champ magnétique appliqué et est liée à l'aimantation du système. La valeur de la magnétorésistance associée à deux particules dont les aimantations font un angle Φij dépend de cos Φ_{ij}. Pour le système de particules, cette amplitude est fonction de la moyenne $<\cos \Phi_{ij}>$ sur l'ensemble des particules. Dans la mesure où il n'y a pas d'interactions entre particules, on peut montrer que :

$$<\cos \Phi_{ij}> = <\cos \Phi_j>^2 = (M/Ms)^2 \qquad (5.7)$$

où Φ_j représente l'angle entre l'aimantation de la particule et le champ magnétique appliqué.
Plus généralement, on peut exprimer la magnétorésistance sous la forme
[Xiao 92], [Chien 93] :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(H,T) - \rho(H_s,T)}{\rho(H_s,T)} = AF[(M/Ms)^2] \qquad (5.8)$$

où H_s est le champ de saturation de l'aimantation et F(x) est une fonction monotone et paire de $x=M/M_s$.

La forme la plus simple de F(x) est $F(x)=1-x^2=1-(M/Ms)^2$

Pour tester le comportement de nos échantillons concernant la relation entre la magnétorésistance et l'aimantation, nous avons reporté sur la figure 5.25 la variation de magnétorésistance à température ambiante en fonction de $(M/Ms)^2$

pour les échantillons de Co_XAg_{100-X} avec x=5%, 7%, 13% et 20%. Les courbes obtenues s'écartent notablement de la droite obtenue dans le cas de particules identiques sans interactions. La valeur non nulle de la magnétorésistance normalisée pour $M/M_s=1$, en particulier pour les échantillons de faible concentration en cobalt (x=5%, 7% et 13%), provient du fait que le champ maximum de mesure est encore inférieur au champ de saturation.

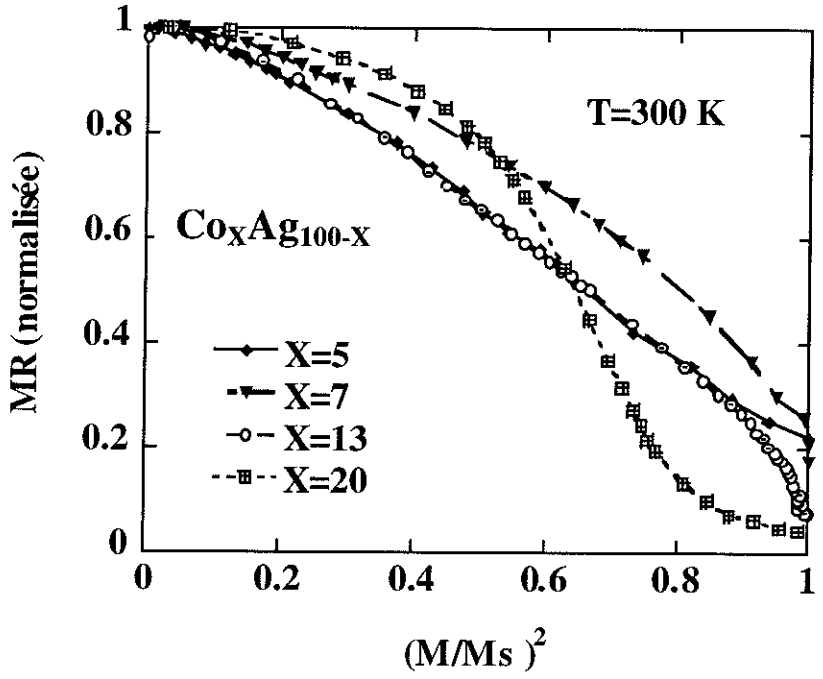


Figure 5.25 : *Magnétorésistance normalisée en fonction de $(M/Ms)^2$ pour les échantillons à 5%, 7%, 13%, et 20% at de cobalt*

Sinon, la distribution de tailles des particules dans notre système, l'existence possible d'interactions entre particules et de larges zones ferromagnétiques pour les fortes concentrations en cobalt (x=20%) expliquent sans doute la variation de magnétorésistance en fonction de l'aimantation [Ferrari 97].

V.D- Influence du substrat sur l'amplitude de magnétorésistance

Le dépôt électrolytique des matériaux se fait généralement sur des substrats de cuivre, d'or ou de platine de quelques centaines d'angströms d'épaisseurs. Le choix du substrat dépend de nombreux facteurs ; d'une part, il est important d'avoir un matériau bon conducteur qui ne se corrode pas dans la solution électrolytique et par ailleurs, il faut tenir compte de la cinétique de réduction de l'hydrogène qui peut être néfaste pour les qualités structurales du matériau obtenu par électrodéposition. Pour toutes ces raisons, nous avons opté pour de l'or. La technique de pulvérisation cathodique (cf. chap.2 §.5), nous a permis de déposer sur un substrat de Si un film d'or utilisé comme électrode. Afin d'éviter la diffusion de l'or dans le silicium, une couche préalable de tungstène a été déposée.
L'épaisseur de l'or a été réduite à 500 Å pour avoir un substrat stable présentant une bonne conduction. L'épaisseur de la couche de tungstène est de l'ordre 250 Å, ce qui est suffisant pour éviter toute diffusion.
La figure 5.26 donne une représentation schématique de la structure des échantillons obtenus par la technique d'électrodéposition.

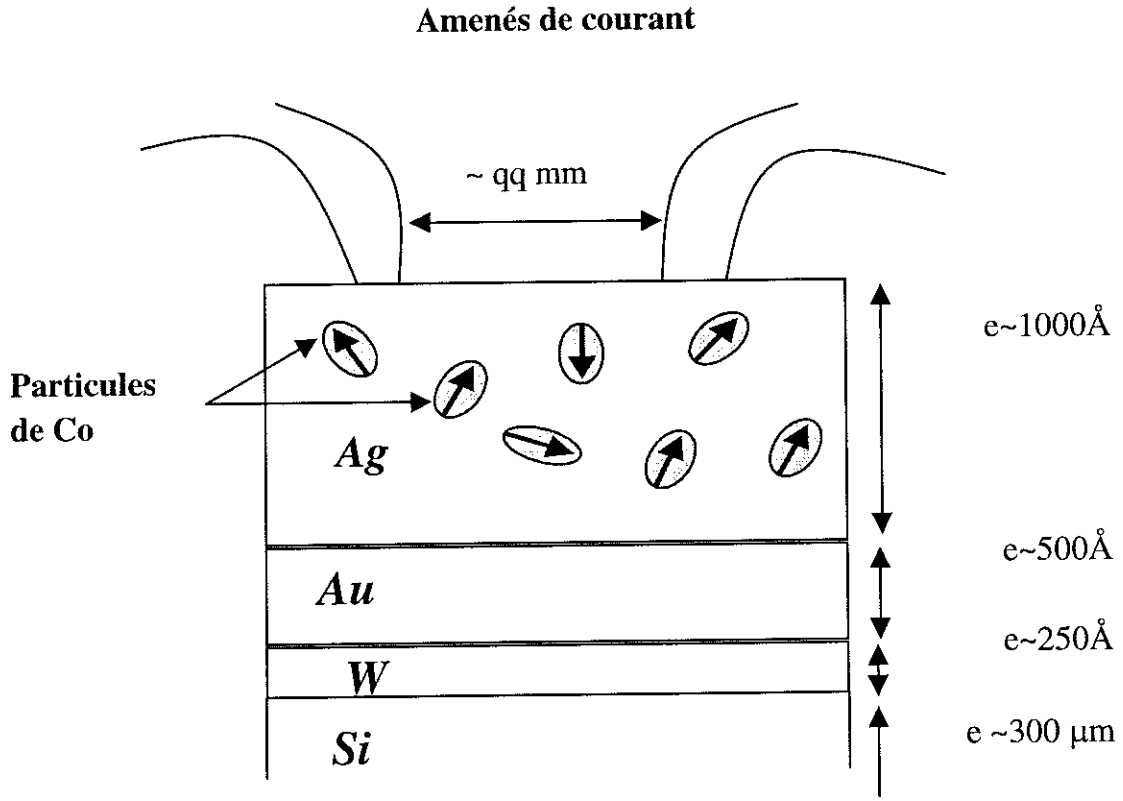


Figure 5.26 : *Illustration du matériau final obtenu par électrodéposition*

Dans l'analyse des résultats de mesures de transport, on a négligé l'influence du substrat. Il est en effet très difficile d'évaluer la contribution du substrat et d'avoir une idée sur la proportion de courant le traversant [Araki 93].
Toutefois remarquons que les contacts électriques réalisés par microsoudure ont été déposés sur la partie Co-Ag de l'échantillon et donc que les couches d'or et de tungstène ne sont pas montées directement en parallèle avec la couche de Co-Ag.
Une façon d'évaluer l'influence de l'épaisseur du substrat serait de préparer une série d'échantillons ayant une épaisseur d'or variable, pour le même dépôt de Co-Ag. La prise en compte du courant dans le substrat (Au, W,..) ne pourrait qu'augmenter les valeurs de magnétorésistance. Toutefois, elle demande une étude approfondie sur la répartition des courants dans des couches minces, ce qu'il n'a pas été possible de mener dans ce travail.

V. E- Conclusion

Nous avons étudié les propriétés magnétiques et de transport d'une série d'alliages $Co_X Ag_{1-X}$ élaborés par la technique du dépôt électrolytique et dont la concentration en cobalt varie de 5 à 40 %. L'analyse des propriétés magnétiques permet de confirmer le caractère granulaire des échantillons : des particules assez petites ont été obtenues (~ 3 nm en moyenne pour l'échantillon le moins concentré). Les mesures d'aimantation montrent aussi bien l'existence de particules ferromagnétiques stables que de particules superparamagnétiques et mettent en évidence un large éventail de températures de blocage associées à une distribution étendue de taille de particules.

Les courbes de variation de l'amplitude de magnétorésistance à 10 K et 300 K présentent des maximum étalés en fonction de la concentration en cobalt. Cela est également en accord avec la large distribution de dimensions de grains magnétiques et explique les amplitudes moyennes observées de magnétorésistance (~14% à 10 K et ~4% à 300 K) car toutes les particules ne contribuent pas également.

Cet éventail de tailles de particules dépend bien sûr de la préparation des échantillons. Le procédé de dépôt électrolytique avec deux créneaux de potentiel, un pour la nucléation de grains et l'autre pour leur croissance n'a pas donné les résultats escomptés. En fait, pendant la phase dite « de croissance » il y a effectivement croissance des grains existants mais également nucléation continue de nouveaux grains de cobalt, ce qui conduit à créer des particules de tailles différentes. Cela est cohérent avec le mode de germination progressive observé lors de l'étude d'électrocristallisation du cobalt sur l'argent.
Remarquons enfin que les recuits n'améliorent pas les propriétés de magnétorésistance mais induisent au contraire une détérioration rapide de la magnétorésistance avec la température de recuit.

CONCLUSION

Conclusion générale

La technique de dépôt électrolytique s'est avérée très intéressante. En effet, à partir d'un électrolyte contenant des ions d'argent en très faible concentration par rapport aux ions de cobalt on a pu préparer des films granulaires de cobalt et ceci par l'application d'un créneau potentiostatique convenablement choisi.

Les études électrochimiques couplées aux mesures gravimétriques nous ont permis de mettre au point un double créneau de tension pour arriver à obtenir un système granulaire avec une distribution de tailles de grains la plus faible possible (germination instantanée).

La caractérisation structurale que nous avons réalisée (diffraction de rayons X et résonance magnétique nucléaire) nous a permis de connaître à la fois la structure cristalline de l'argent et du cobalt et nous a donné une estimation de la taille des particules de cobalt.

Les mesures magnétiques ont montré que nos échantillons étaient constitués à la fois de grains superparamagnétiques et de grains ferromagnétiques, la proportion de particules ferromagnétiques augmentant avec la concentration en cobalt.

La magnétorésistance observée sur nos échantillons est encourageante, on a obtenu des courbes de magnétorésistance très pointues avec des champs de saturation inférieurs à 10 KOe et une sensibilité maximum de 2%/KOe a été déterminée. Cependant les amplitudes de magnétorésistance restent encore inférieures aux amplitudes observées par ailleurs pour le système Co-Ag. Nous pensons que cela est lié à l'existence d'une large distribution de tailles des grains dans nos systèmes.

Les étapes de recuits effectués sur le composé granulaire $Co_{17}Ag_{83}$ ont montré une sensible diminution de la GMR à 150°C. Celle-ci disparaît complètement à 400°C. Ce résultat est directement lié à la distribution de tailles de grains existant dans les échantillons granulaires préparés par électrolyse. A température de recuit croissante la taille des particules les plus grosses augmente considérablement jusqu'à devenir multidomaine. Les grains les plus petits croissent de la même façon cependant il doit exister une proportion de grains ferromagnétiques plus importante. Ainsi le nombre de particules contribuant à la magnétorésistance chute considérablement.

Finalement on peut conclure que la technique de dépôt électrolytique présente un avantage certain dans la réalisation de matériaux magnétiques granulaires. De part sa simplicité dans la fabrication de ces matériaux, celle-ci offre l'avantage d'éviter l'étape de recuit ce qui est très important à l'échelle industrielle. Néanmoins, la large distribution de tailles qui est intrinsèque à cette

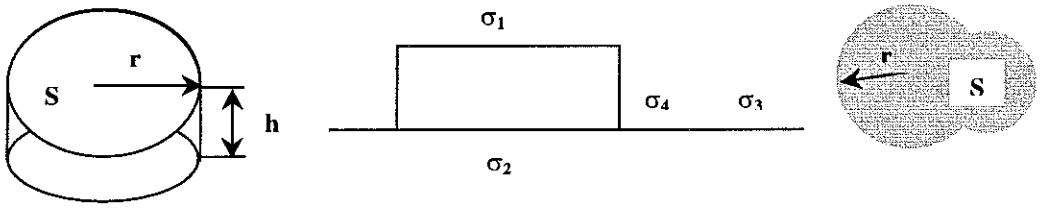
technique limite les amplitudes de magnétorésistance obtenues. Il serait intéressant de compléter l'étude d'électrocristallisation pour essayer d'arriver à une phase de nucléation instantanée du cobalt. Par ailleurs, les paramètres de pH de la solution et la température de bain peuvent être changés pour tester leur influence sur les propriétés du matériau granulaire Co-Ag. On peut aussi changer la concentration du cobalt dans le bain pour faire germer le cobalt plus facilement sur l'argent. On pourrait enfin mettre au point de nouvelles solutions électrolytiques.

ANNEXE

A- Modèles de germination-croissance

Dans de nombreux travaux sur les processus de germination (bi-dimensionnelle ou tridimensionnelle) lors du dépôt d'ions métalliques sur un substrat quelconque, il a été observé que l'étape initiale d'électrocristallisation à surtension négative ($\eta<0$) est contrôlée par un processus de germination bi-dimensionnelle (ions déposés sur un substrat de même nature) [Budevski 66]. Par ailleurs, d'autres travaux semblent montrer que la croissance du cristal est contrôlée par une nucléation tridimensionnelle [Bewick 77, Juttner 78).

A.1- Germination bidimensionnelle.



(a) (b) (c)

Figure 1 : Modèle de germination bidimensionnelle

(a) *Germe isolé ;* (b) *Différentes énergies superficielles σ mises en jeu ;*
(c) *Chevauchement de germes cylindriques*

Pour simplifier l'analyse mathématique, on considère généralement [Harrison 71] des germes en forme de disque de rayon r et de hauteur h (fig. 1a) ; on note ρ et M les masses spécifique et molaire du dépôt, et σ les tensions interfaciales mises en jeu (fig. 1b) entre le germe et la solution (σ_1), germe et substrat (σ_2), substrat et solution (σ_3), et marche et solution (σ_4), supposées indépendantes de la surtension.

- Rayon critique

L'enthalpie libre de formation à une surtension η est donnée pour une mole de germe par :

$$\Delta G = N_A = \left(\frac{\pi r^2 h \rho n F}{M} \eta + 2\pi r h \sigma_4 + \pi r^2 (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3) \right)$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro

L'énergie libre est composée de deux termes d'énergie : le premier terme représente l'énergie libérée par la condensation, celui-ci est négatif pour $\eta<0$, les termes restants représentent l'énergie superficielle mise en jeu et sont positifs.
Si l'on trace la variation de ΔG en fonction de r on observe que celle-ci passe par un maximum pour un rayon critique r_c. Celui-ci correspond au rayon minimum pour lequel le germe formé devient stable c'est-à-dire susceptible de croître. Il est obtenu en annulant la dérivée de ΔG.

$$r_c = \frac{h\sigma_4}{-\frac{h\rho nF}{M}\eta - (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3)}$$

L'enthalpie libre maximale pour la formation d'un germe stable s'écrit alors :

$$\Delta G_{max} = \frac{\pi h^2 N_A \sigma^2{}_4}{-\frac{\rho hnF}{M}\eta - (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3)}$$

Après un temps t suffisant pendant lequel des couches ont été déposés, la quantité $(\sigma_1+\sigma_2-\sigma_3)$ devient faible et ΔG_{max} peut se mettre sous la forme :

$$\Delta G_{max} \cong -\frac{\pi h^2 N_A \sigma^2{}_4}{\rho nF\eta}$$

Quand le germe possède une énergie supérieure l'énergie de barrière ΔG_{max}, la croissance est énergétiquement favorable et se fait d'une façon spontanée. On peut noter que ΔG_{max} et r_c sont inversement proportionnels à η.

En supposant le processus stationnaire, on montre [Volmer 26] que la vitesse de formation du germe varie avec η selon :

$$\frac{dN}{dt} = K\exp\left(\frac{\Delta G_{max}}{RT}\right) = K\exp\left(\frac{K'}{\eta}\right)$$

où N représente le nombre de germes, K et K' sont des termes indépendants de η.

En supposant que la cinétique de germination est du premier ordre par rapport au nombre de sites de nucléation favorables, on peut écrire :

$$\frac{dN}{dt} = A(N_0 - N)$$

A est la constante de nucléation et N_0 le nombre de sites favorables. On obtient d'après [Harrison 71] :

$$N = N_0[1 - \exp(-At)]$$

Finalement si la germination est instantanée (A grand), on obtient :
$N \sim N_0$

Pour une germination progressive (A petit), on a :
$N \sim N_0 t$

- Vitesse de croissance des germes

On suppose que la vitesse du processus de nucléation n'est pas contrôlée par la diffusion des espèces. Le courant obtenu lors d'une impulsion potentiostatique est dans le cas simple (grains bien isolés) le produit du courant correspondant à la croissance de chaque grain par le nombre de grains. Néanmoins, la dispersion des germes n'est pas contrôlée, il existe sûrement des chevauchements entre germes. On montre dans ce cas, d'après [Harrison 71], que la surface effective S du germe est donnée en fonction de la surface S_1 des germes isolés par :

$$S = 1 - \exp(-S_1)$$

Ainsi dans le cas d'une germination instantanée, en régime potentiostatique le courant est donné [Harrison 71] par :

$$i = -\frac{2nF\pi Mh}{\rho} N_0 k^2 \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k^2 t^2}{\rho^2}\right)$$

où k est la vitesse de croissance rapportée à l'unité de surface active d'un germe.

D'autre part, pour une nucléation progressive, les processus de germination-croissance ont lieu simultanément, le courant est alors calculé avec la relation :

$$i = \int_0^t i(u)\left(\frac{dN}{dt}\right)_{t-u} du$$

où u représente l'âge du germe ; le courant résultant s'écrit [Harrison 71] donc :

$$i = -\frac{n\pi FM}{\rho} hN_0 Ak^2 t^2 \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 Ak^2 t^3}{3\rho^2}\right)$$

Après un temps t, chaque grain est entouré d'une zone de diffusion limitant ainsi la cinétique de croissance, le rayon du germe est alors fonction de $t^{1/2}$ selon [Armstrong 69] :

$$r = B\sqrt{Dt}$$

où D est le coefficient de diffusion, et B un terme fonction uniquement de la nature du métal et de la différence des concentrations en espèces actives à l'électrode et au cœur de la solution.

Enfin, l'expression du courant va se mettre sous la forme [Harrison 71] :

germination instantanée

$$i = -\Delta Q_{max}\pi B^2 DN_0 \exp(-\pi B^2 DN_0 t)$$

germination progressive

$$i = -\Delta Q_{max}\pi B^2 DN_0 At \exp\left(-\frac{\pi B^2 DAN_0 t^2}{2}\right)$$

où ΔQ_{max} est la charge correspondant à la formation d'une monocouche.

Germination tridimensionnelle.

La vitesse de nucléation varie avec la surtension selon [Volmer 26] :

$$\frac{dN}{dt} = K\exp\left(-\frac{K'}{\eta^2}\right)$$

Comme précédemment on distingue deux types de germinations : l'une est instantanée et l'autre progressive, dans le cas d'une cinétique de croissance contrôlée par une diffusion linéaire. Autrement dit, les ions de la solution sont amenés vers le germe par diffusion linéaire. Le courant sur un germe hémisphérique s'écrit d'après [Astley 68].

$$i = -nFSC\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2}$$

Ce qui donne dans le cas d'une :

Germination instantanée [Astley 68]

$$i = -\frac{8nFM^2C^3D^{3/2}}{\pi^{1/2}\rho^2}N_0t^{1/2}$$

Germination progressive [Thomson 72]

$$i = -\frac{16nFM^2C^3D^{3/2}}{3\pi^{1/2}\rho^2}AN_0t^{3/2}$$

Dans le cas où la croissance du germe est limité par une diffusion hémisphérique autour de celui-ci, le courant est donné par :

Germination instantanée [Thomson 72]

$$i = -\frac{n\pi FM^{1/2}C^{3/2}(2D)^{3/2}}{\rho^{1/2}}N_0t^{1/2}$$

Cette relation est vérifiée dans le cas du dépôt d'argent sur platine en milieu KNO_3 fondu [Lepinay]

Germination progressive [Thomson 72]

$$i = -\frac{4\pi nFM^{1/2}C^{3/2}D^{3/2}}{3\rho^{1/2}}AN_0t^{3/2}$$

Par ailleurs, on peut remarquer qu'une incertitude, par exemple sur le coefficient de diffusion D induirait des conclusions erronées sur la comparaison des résultats avec ces modèles théoriques. B. Scharifker et G. Hills ont proposé de mettre les réponses en courant sous une forme sans dimension et de les comparer aux expressions théoriques :

Instantanée $\quad i^2/i_m^2=1.9542/(t/t_m)\{1-\exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$

Progressive $\quad i^2/i_m^2=1.2254/(t/t_m)\{1-\exp[-2.3367(t/t_m)]\}^2$

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

[Agostinelli 98] E. Agostinelli, S. Alessandrini, D. Fiorani, A. Garcia Santiago, A. M. Testa, M. Angiolini et M. Vittori-Antisari, Appl. Organometallic Chemistry, Vol. 12, 1-5 (1998)

[Alphen 95] E. A. M. van Alphen et W. J. M. de Jonge, Phys. Rev. B, 51, 8182 (1995)

[Araki 90] S. Araki et T. Shinjo, Jpn. J. Appl. Phys. 29, L621 (1990)

[Araki 91] S. Araki, K. Yasui, et Y. Narumiya, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 2827 (1991)

[Araki 93] S. Araki, Y. Narumiya, J. Magn. Magn. Mater., 126, 521 (1993)

[Armstrong 69] R. D. Armstrong, J. A. Harrison, J. Electrochem. Soc. , 116 (1969) 328.

[Asano 94] Y. Asano, A. Oguri, J. Inoie and S. Maekawa, Phys. Reb B49, 12831 (1994)

[Astley 68] D. J. Astley, J. A. Harrison et H. R. Thirsk, Trans. Faraday Soc. , 64 (1968) 192.

[Auric 95] P. Auric, S. R. Texeira, B. Diény, A. Chamberod, O. Redon, J. Magn. Magn. Mat. 146, 153, (1995)

[Baibich 88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Pettrof, P. Etienne, G.Creuzet, A.friederich, J. Chazela, Phys. Rev. Lett., 61 (1988) 2472

[Barnas 90] J. Barnas, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grunberg, et W. Zinn, Phys. Rev. B42, 8110 (1990)

[Barnier 62] Y. Barnier, R. Pauthenet, G. Rimet, Cobalt 15, 14 (1962)

[Barthelemy 90] A. Barthelemy, A. Fert, M. N. Baibich, S. Hadjoudj, F. Petroff, P. Etienne, R. Cabanel, S. Lequien, F. Nguyen Van Dau, et G. Creuzet, J. Appl. Phys. 67, 5908 (1990)

[Bean 59] C. P. Bean, J. D. Livingston, J. Appl. Phys. 30 n^0 4 (1959) 120S

[Bennet 89] L. H. Bennet, L. J. Swartzendruber, D. S. Lashmore, R. Oberle, U. Atzmony, Phys. Rev B, 13, 4067 (1989),

[Bennett 87] L. H. Bennett, D. S. Lashmore, M. P. Dariel, M. J. Kaufman, M. Rubinstein, P. Lubitz, O. Zadok et J. Yahalom, J. Magn. Mat, 67, 239, (1987),

[Berkowitz 92] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, et G. Thomas, Phys. Rev. Lett., 68, 3745 (1992)

[Berkowitz 93] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, D. Rao, A. Starr, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, J. Appl. Phys. 73, 5320 (1993)

[Bewick 77] A. Bewick, J. Jovicevic et B. Thomas, Faraday Symposium n° 12, Southampton (1977).

[Blondel 94] A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin, J-Ph Ansermet, Appl. Phys. Lett. 65, 3019 (1994)

[Brener 63] A. Brener, "Electrodeposition of alloys principles and practice,"1; (1963)

[Brown 63] W. F. Brown, Phys. Rev. 130, 1677 (1963)

[Brubaker 91] M. E.Brubaker, J. E. Mattson, C. H. Sowers, et S. D. Bader, Appl. Phys. Lett. 58, 2306 (1991)

[Bruno 91] P. Bruno, C. Chappert, Phys. Rev. Lett., 67, 1602, (1991)

[Bubendorff 99] J. L. Bubendorff, C. Mény, E. Beaurepaire, P. Panissod et J. P. Bucher (en cours de publication)

[Camley 89] R.E. Camley and J. Barnas, Phys. Rev. Lett. 63, 664 (1989)

[Carbone 87] C. Carbone et S. F. Alvarado, Phys. Rev. B 36, 2433 (1987)

[Carey 92] M. J. Carey, A. P. Young, A. Starr, D. Rao, A. E. Berkovitz, Appl. Phys. Lett. 61, 2935 (1992)

[Chaiken 90] A. Chaiken, G. A. Printz, J. J. Krebs, J. Appl. Phys. 67, 4892 (1990)

[Chantrell 83] R. W. Chantrell, E. P. Wolfarth, J. Magn. Magn. Mater. 40, 1 (1983)

[Chien 91] C. L. Chien, J. Appl. Phys. 69, 5267 (1991)

[Chien 93] C. L. Chien, J. Q. Xiao, J. S. Jiang, J. Appl. Phys. 73, 5309 (1993)

[Childress 90] J. R. Childress, C. L. Chien, et M. Nathan, Appl. Phys. Lett. 56, 95 (1990)

[Childress 91 a] J. R. Childress, C. L. Chien, J. Appl. Phys. 70, 5885 (1991)

[Childress 91 b] J. R. Childress, C. L. Chien, Phys. Rev. B Vol. 43, 8089 (1991)

[Coehoorn 91] R. Coehoorn, Phys. Rev. B 44 , 9331 (1991)

[Cohen 83, 87] U. Cohen, F. B. Koch et R. Sard, Electrochem. Soc, 130, (1983), (1987)

[Conde 94] F. Conde, C. Gomez-polo, A. Henando, J. Magn. Magn. Mat. 138, 123 (1994)

[Dariel 87] P. M. Dariel, L. H. Bennett, D. S. Lashmore, P. Lubitz, M. Rubinstein, W. L. Lechter et M. Z. Harford, J. Appl. Phys, 60, 4067 (1987)

[Dauguet 96] P. Dauguet, P. Gandit, J. Chaussy, J. Appl. Phys. 79, 5823 (1996)

[De Gennes 58] P. G. De Gennes, J. Friedel, J. Phys. Chem. Solids 4, 71 (1958)

[Diény 91] B. Diény, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, D. Mauri, Phys. Rev. B 43, 1297 (1991)

[Dieny 93] B. Dieny, V. S. Speriosu, J. P. Nozière, B. A. Gurney, A. Vedyayev, N Ryzhanova, dans "Magnetism and structure in systems of reduced dimension", édité par R. Farrow et col, NATO ASI series, serie B : Physics Vol. 309, plenum Press (1993)

[Doudin 97] B.Doudin, J-Ph. Ansermet., Europhysics News 28, 14 (1997)

[Dupas 90] Dupas et al., P. Beauvillain, C. Chappert, J. P. Renard, F. Trigui, P. P. Veillet, E. Velu, D. Renard, J. Appl. Phys. 67, 5680 (1990)

[Ferrari 97] E.F. Ferrari, F. da Silva and M. Knobel, Rev. B 56 (1997) 6086

[Ferrari 99] E.F. Ferrari, F. da Silva and M. Knobel, Rev. B 59 (1999) 8412

[Fert 68] A. Fert, I. A. Campbell, Phys. Rev. Lett 21, 1190 (1968).

[Fert 76] A. Fert, I. A. Campbell, J. Phys.F6, 849 (1976)

[Fert 99] A. Fert, L. Piraux, JMMM 200 (1999) 338

[Fry 91] J. L. Fry 91, E. C. Ethridge, P. M. Levy, et Y. Wang, J. Appl. Phys. 69, 4780 (1991)

[Fullerton 93] E. Fullerton, M. J. Conover, J. E. Mattson, C. H. Sowers, S. D. Bader, Appl. Phys. Lett., 63, 1699 (1993)

[Gavrin 96] A. Gavrin, H. Kelley, J.Q. Xiao and C.L. Chien, J. Appl. Phys. 79, 5306 (1996)

[Gerber 97] A. Gerber, A. Milner, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh and A. Sulpice, Phys. Rev. B 55, 6446 (1997)

[Gijs 93] M. A. M. Gijs, J. B. Giesbers, S. K. J. Lenczowski, Phys. Rev. Lett. 70, 3343 (1993)

[Gijs 95] M. A. M. Gijs, M. T. Johnson, A. Reinders, P. E. Huisman, R. J. M. van de Gansewinkel, Appl. Phys. Lett. 66, 1839 (1995)

[Glang 70] R. Glang, A. Holmwood et A. J. Kurtz, Handbook of thin film technology New York, Mc Graw-Hill book Company (1970)

[Gu 96] R.Y. Gu, L. Sheng, D.Y. Xing, Z.D. Wang and J.M. Dong, Phys. Rev. B 53 (1996) 11685

[Gurney 93] B. A. Gurney, V. S. Speriosu, J. P. Nozière, H. Lefakis, D. R. Wilhoit, O. U. Need, Phys. Rev. Lett., 71, 4023 (1993)

[Handbook 71-72] Handbook of Chemistry and Physics, 52nd, Edition 1971-1972

[Harrison 71] J. A. Harrison et H. R. Thirsk, Electroanalytical Chemistry, V. 5, Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, INC, New York (1971).

[Hasegawa 90] H. Hasegawa, Phys. Rev. B42, 2368 (1990)

[Hickey 95] B. J. Hickey, M. A. Howson, S. O. Musa, N. Wiser, Phys. Rev. B 51, 667 (1995)

[Hickey 96] B. J. Hickey, M. A. Hawson, D. Greig et N. Wiser, Phys. Rev. B 53, 32 (1996)

[Holody 94] P. Holody, L. B. Stern, R. Morel, et A. Fert, R. Loloee et P. A. Schroeder, Phys. Rev. B50, 12999 (1994).

[Hosoito 92] N. Hosoito K. Mibu,, S. Araki, et T. Shinjo, S. Itoh, et Y. Endo, J. Phys. Soc. Jpn, 61, 300 (1992)

[Inoue 91] J. Inoue, A. Oguchi, et S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn. 60, 376 (1991)

[Jacobs 63] Jacobs, I. S. et Bean, C. P., "Fine particles, Thin Films and Exchange Anisotopy," pp. 271-350 Vol. 3 [G22]Cullity648

[Juttner 78] K. Juttner, W. J. Lorenz, G. Staikov et E. Budevski, Electrochim. Acta, 23 (1978) 741.

[Lee 92] S. F. Lee, W. P. Pratt Jr, R. Loloee, P. A. Shroeder, J. Bass, Phys. Rev., B46, 548 (1992)

[Lepinay] J. de Lepinay, Communication privée.

[Levy 90] P.M. Levy, S. Zhang and A. Fert, Phys. Rev. Lett. 65, 1643 (1990)

[Li 93] Z. G. Li, H. Wan, J.Liu, A. Toutsakatos, G. C. Hadjipanayis, L. Liang, Appl. Phys. Lett. 63, 3011 (1993)

[Liu 85] K. Liu, K. Nagodawithana, P. C. Searson, C. L. Chien, Phys. Rev 51, 7381 (1985)

[Luborsky 66] Fred E. Luborsky, Journal of Applied Physics. 32 N° 3 Mars 1961

[McMichael 92] R. D. McMichael, Uatzmony, Cbeauchamp, L. H. Bennett, L. J. Swartzendruber, D. S. Lashmore, et L. T. Romankin, J. Magn. Magn. Mat, 113, 149 (1992)

[Menezes 90] S. Menezes, et D. P. Anderson, J. Electroche. Soc, 137, 440 (1990)

[Mitchell 94] J. R. Mitchell and A.E. Berkowitz, J. Appl. Phys. 75, 6912 (1994)

[Mosca 91] D. H. Mosca, F. Pettrof, A. Fert, P. A. Scroeder, W. P. Pratt, R. Loloe, J. Magn. Magn. Mater., 94 , L-1 (1991)

[Mott 64] W.F. Mott, Adv. Phys 13, 325 (1964).

[Nakatani 92] R. Nakatani, T. Dei et Y. Sujita, IEEE Trans. Magn. 28, 2668 (1992)

[Néel 49] L. Néel, Ann. Geophys. 5, 99 (1949)

[Ono 95] T. Ono, T. Shinjo, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 363 (1995)

[Panagiotopoulos 97] I. Panagiotopoulos, X. Meng-Burany, G. C. Hadjipanayis, J. Magn. Magn. Mat. 172, 225 (1997)

[Parkin 90] S. S. P. Parkin, N. More, et K. P. Roche, Phys. Rev. Lett. 64, 2304 (1990)

[Parkin 91 a] S. S. P. Parkin, R. Bhadra, K. P. Roche, Phys. Rev. Lett., 66 (1991) 2152.

[Parkin 91 b] S. S. P. Parkin, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 3598

[Parkin 92] S. S. P. Parkin, Appl. Phys. Lett. 60, 512 (1992)

[Parkin 93] S. S. P. Parkin, A. Modak and D.J. Smith, Phys. Rev. B47, 9136 (1993)

[Petroff 91] F. Petroff, A. Barthelemy, D. H. Mosca, D. K. Lottis, A. Fert, P. A. Shroeder, W. P. Pratt, Jr., R. Loloee, et S. Lequien, Phys. Rev. B44, 5355 (1991)

[Piraux 93] L. Piraux et M. Cassart, J. Samuel Jiang, John Q. Xiao, et C. L. Chien, Phys. Rev. B 48, 638 (1993)

[Piraux 94] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, A. Fert, Appl. Phys. Lett. 65, 2488 (1994)

[Pratt 91] W. P. Pratt Jr., S. F. Lee, J. M. Slaughter, R. Loloee, P. A. Scroeder, J. Bass, Phys. Rev. Lett. 66, 3060 (1991)

[Redon 94] O. Redon, J. Pièrre, B. Rodmacq, B. Diény, B. Mevel, Proceedings of ICMFS 94, Dusseldorf, 28/8-2/9/94

[Rivas 94] J. Rivas, R. D. Sanchez, A. Fondado, C. Izco, A. J. Garcia-Bastida, J. Garcia-Otero et al., J. Appl. Phys. 76, 6564 (1994)

[Rodmacq 93] B. Rodmacq, G. Palumbo, Ph. Gérard, J. Magn. Magn. Mater., 118, L 11 (1993)

[Rodmaq 91] B. Rodmaq, Ph. Mangin, et Chr. Vettier, Euro. Phys. Lett. 15, 503 (1991)

[Rossiter 87] P. L. Rossiter, "The Electrical Resistivity of Metals and Alloys", Solid State Science Series (Cambridge University Press, Cambridge, 1987)

[Rubin 98] Eur. Phys. J., B 5, 23 (1998)

[Rubinstein 94] M. Rubinstein, Phys. Rev. B 50 (1994) 3830

[Saito 91, 92] Y.Saito et K. Inomata, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1733 (1991) ; Y. Saito, S. Hashimoto, et K. Inomata, Appl. Phys. Lett. 60, 2436 (1992)

[Satomi 93] M. Satomi, H. Sakakima, J. Magn. Magn. Mater. 126, 504 (1993)

[Schad 94] Schad et al.; Appl. Phys. Lett. 64, 3500 (1994).

[Scharifker 83]	B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta, 28 (1983) 879
[Schroeder 95]	R. Loloee, P.A. Schroeder, W.P. Pratt Jr, J. Bass, A. Fert, .Physica B204, 274 (1995)
[Segmuller 89]	A. Segmüller, I.C. Noyan, V.S. Speriosu, Prog. Crystal Growth and Charact. 18 (1989) 21.
[Sheng 96]	L. Sheng, Z.D. Wang, D.Y. Xing and J-X Zhu, Phys. Rev. B 53 (1996) 8203
[Shintaku 93]	K. Shintaku, X. Ohnishi et T. shinjo, Phys. Rev. B 47, 14584 (1993)
[Shtrikman 81]	S. Shtrikman, et E. P. Wolfarth, Phys. Lett. 85A, 467 (1981)
[Slade94]	S. B. Slade, F. T. Parker et A. E. Berkowitz, J. Appl. Phys. 75, 6613 (1994)
[Slonczewski 94]	Slonczewski; J.Magn.Magn.Mat., 129, L123 (1994)
[Stearns 93]	M. B. Stearns, J. Appl. Phys., 73, 6396 (1993)
[Steren 95]	L.B. Steren , R. Morel, A. Barthélémy, F. Petroff, A. Fert, P. Holody, R. Loloee, P.A. Schroeder , J. Magn. Magn. Mater. 140-144, 495 (1995)
[Teixeira 94]	S. R. Teixeira, B. Diény, A. Chamberod, B. Rodmacq, S. Auffret, O. Redon, J. Pierre, J. Phys. Condens. Matter 6, 5545 (1994)
[Tench 84]	D. Tench, et J. White, Met. Trans, 15 A, 2039,(1984)
[Thangaraj 94]	N. Thangaraj, C. Echer, et Kannan M. Krishnan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, et S. S. P. Parkin, J. Appl. Phys., 75,609 (1994)
[Tholence 80]	J. L. Tholence, Solid. State Commun. 35, 113 (1980)
[Thompson 93]	S. M. Thompson, J. F. Gregg, C. R. Staddon, D. Daniel, K. Ounadjela, J. Hamman, C. Fermon, G. Saux, K. O,Grady, J. M. D. Coey, A. Fagan, Phil. Mag. B 68 (1993) 923
[Thomson 72]	J. Thomson, Ph. D. Thesis, Southampton (1972).
[Tonneau]	J. Tonneau, Table de chimie, un memento pour le laboratoire, Acces Science, de Boeck Université, Edition Universitaire
[Tsoukatos 92]	A. Tsoukatos, H. Wan, et G. C. Hadjipanayis, Z. G. Li, Appl. Phys. Lett. 61, 3059 (1992)
[Usuel de chimie]	M. Bernard, F. Busnot, Usuel de chimie générale et minérale Dunod p298, 1984
[Valet 93]	T. Valet, A. Fert, Phys. Rev. B45, 8689 (1993)
[Vedyayev 94]	A. Vedyayev, B. Diény, N.Ryzhanova, J. B. Genin, C. Cowache Europhys. Lett., 25, 465 (1994)
[Volmer 26]	O. Volmer, Z. Phys. Chem. ,119 (1926) 277.
[Wang 90]	Y. Wang, P. M. Levy, J. L. Fry, Phys. Rev. Lett., 65, 2732 (1990)

[Wang 94]	Jian-Qing Wang, Edward Price, et Gang Xiao, J. Appl. Phys. 75 , 6903 (1994)
[Xiao 92 a]	J. Q. Xiao, J. S. Jiang, et C. L. Chien, Phys. Rev. B 46, 9266 (1992)
[Xiao 92 b]	J. Xiao, J. S. Jiang, et C. l. Chien, Phys. Rev. Lett. 68, 3749 (1992)
[Xiong 92]	P. Xiong, Gang Xiao, et J. Q. Wang, J.Q. Xiao, J. Samuel Jiang, et C. L. Chien, Phys. Rev. Lett., 69, 3220, (1992)
[Yafet 87]	Y.Yafet, J. Appl. Phys. 61, 4058, (1987)
[Yahalom 87]	J. Yahalom, O. Zadok, Formation of composition, modulated alloys by electrodeposition, Journal of Material Science 22, 499 (1987)
[Yamamoto 91]	Yamamoto et al., J. Magn. Magn. Mater. 99, 243 (1991)
[Zaman 97]	H. Zaman, S. Ikeda et Y. Ueda, IEEE Transaction on Magnetics. Vol 33, N0 5. Septembre 1997
[Zaman 98]	H. Zaman, A. Yamada, H. Fukuda, et Y.Ueda, J. Electrochem. Soc., 145, 565,(1998)
[Zhang 92 a]	S. Zhang, Appl. Phys. Lett. 61, 1855 (1992)
[Zhang 92 b]	S. Zhang, P.M. Levy and A. Fert, Phys. Rev. B45, 8689, (1992)
[Zhang 93]	S. Zhang, and P.M. Levy, J. Appl. Phys., 73 5315 (1993)

Résumé

Pour l'élaboration de films magnétiques granulaires Co-Ag, une solution électrolytique a été développée contenant à la fois des ions argent et cobalt. Sa mise au point a nécessité une étude approfondie tant chimique qu'électrochimique. Les cinétiques de réduction électrochimiques de l'argent et du cobalt ont été analysées grâce à des mesures électrogravimétriques in-situ.
Les mesures magnétiques ont mis en évidence le caractère superparamagnétique de nos échantillons à faible concentration en cobalt et un comportement ferromagnétique aux plus fortes concentrations. Des mesures de transport ont permis d'observer des courbes de magnétorésistance très pointues avec des champs de saturation inférieurs à 10 kOe et une sensibilité maximale de 2%/kOe a été déterminée.
Enfin, les étapes de recuits effectuées sur l'alliage $Co_{17}Ag_{83}$ montrent une détérioration de la magnétorésistance à température de recuit croissante.

ABSTRACT

In order to elaborate Co-Ag granular thin films, a novel electrolyte has been developed during this thesis containing both silver and cobalt ions. Its development has required a thorough study based on chemistry and electrochemistry. Research on electrocrystallization of cobalt on silver revealed a progressive nucleation of cobalt.
Nuclear magnetic resonance showed the mixture of the two allotropic phases of cobalt : fcc and hcp.
Magnetic measurements have revealed the superparamagnetic behaviour of our samples for low cobalt content. A ferromagnetic behaviour has been observed in the cobalt rich systems. Giant magnetoresistance (GMR) has been observed in these samples. Very sharp magnetoresistance curves have been obtained with saturation fields less than 10 kOe. A maximum sensitivity of 2%/kOe was determined.
Finally, we have observed a decrease of GMR with annealing, probably due to an increase in the size distribution of cobalt particles.

Mots Clés

Cobalt	Microgravimétrie	Magnétorésistance géante
Argent	Superparamagnétisme	Sensibilité
Electrodéposition	Clusters	Recuits