

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Liste des acronymes utilisés</b>	<b>v</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Contexte</b>	<b>3</b>
1.1 Les matériaux à effet magnétocalorique . . . . .	3
1.1.1 Introduction : bref historique . . . . .	3
1.1.2 L'effet magnétocalorique . . . . .	4
1.1.3 Réfrigération magnétique . . . . .	5
1.1.4 Aspects thermodynamiques et estimation de variation d'entropie isotherme . . . . .	7
1.1.5 Les transitions de phase . . . . .	9
1.1.5.1 Transition de phase de deuxième ordre . . . . .	9
1.1.5.2 Transition de phase de premier ordre . . . . .	11
1.1.5.3 Définir expérimentalement l'ordre d'une transition de phase (Courbes d'Arrott) . . . . .	12
1.1.6 Influence de l'ordre de la transition de phase sur la variation d'entropie isotherme . . . . .	13
1.1.7 Méthodes appliquées pour palier les limites des matériaux à effet magnétocalorique géant . . . . .	15
1.2 Modifications des propriétés des matériaux avec des ions lourds de basse vitesse . . . . .	17
1.2.1 Effet du dépôt de l'énergie potentielle . . . . .	18
1.2.2 Modifications du matériau induites par le dépôt d'énergie cinétique . . . . .	19
1.2.3 Transformation de phase . . . . .	23
1.2.4 Estimation de l'élévation de la température . . . . .	24

<b>2</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>27</b>
2.1	Installation SIMPA . . . . .	27
2.1.1	Production d'ions lourds multichargés de basse vitesse . . .	28
2.1.2	Irradiation des échantillons . . . . .	30
2.1.2.1	Présentation . . . . .	30
2.1.2.2	Calcul de la fluence . . . . .	31
2.1.2.3	Estimation des grandeurs caractéristiques de l'irradiation : profondeur de pénétration des ions, pouvoir d'arrêt, densité des ions implantés et des collisions élastiques . . . . .	32
2.2	Caractérisation des propriétés des matériaux . . . . .	35
2.2.1	Propriétés structurales . . . . .	36
2.2.1.1	Paramètre de maille et paramètre d'ordre . . . . .	36
2.2.1.2	Estimation de l'épaisseur . . . . .	38
2.2.2	Propriétés magnétiques . . . . .	39
2.2.2.1	Propriétés magnétiques locales . . . . .	39
2.2.2.2	Mesures du moment magnétique, de l'aimantation . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Modification des propriétés de l'arséniure de manganèse</b>	<b>49</b>
3.1	Quelques données sur le composé massif . . . . .	49
3.2	Les couches minces . . . . .	52
3.2.1	Élaboration . . . . .	52
3.2.2	Différences avec le composé massif . . . . .	53
3.2.2.1	Propriétés structurales . . . . .	53
3.2.2.2	Topographie de la surface . . . . .	55
3.2.2.3	Propriétés magnétiques locales . . . . .	56
3.2.2.4	Propriétés magnétiques moyennes . . . . .	57
3.3	Études antérieures sur les couches minces irradiées . . . . .	58
3.4	Conditions d'irradiation . . . . .	60
3.5	Présentation des résultats . . . . .	64
3.5.1	Étude en fonction de la masse des ions incidents . . . . .	64
3.5.1.1	Aimantation en fonction de la température . . . . .	64
3.5.1.2	Variation d'entropie magnétique . . . . .	68
3.5.1.3	Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué . . . . .	69
3.5.1.4	Ordre de la transition de phase . . . . .	72
3.5.1.5	Propriétés structurales . . . . .	73
3.5.2	Étude en fonction de la fluence reçue par les couches minces . . . . .	74
3.5.2.1	Aimantation en fonction de la température . . . . .	74
3.5.2.2	Variation d'entropie magnétique . . . . .	77

3.5.2.3	Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué . . . . .	78
3.5.2.4	Ordre de la transition de phase . . . . .	81
3.5.2.5	Propriétés structurales . . . . .	82
3.5.3	Corrélation entre la masse des ions et la fluence dans la suppression de l'hystérésis . . . . .	83
3.5.3.1	Densité d'ions implantés . . . . .	83
3.5.3.2	Densité de collisions . . . . .	84
3.5.4	Impact de la densité de collisions sur la structure . . . . .	85
3.5.5	Propriétés structurales en fonction de la température . . . . .	87
3.5.6	Propriétés magnétiques locales . . . . .	89
3.5.7	Irradiation de surface par rapport à une irradiation de volume . . . . .	91
3.5.8	Recuit d'un échantillon après irradiation . . . . .	92
3.6	Récapitulatif des résultats . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Modification des propriétés du fer-rhodium</b>	<b>95</b>
4.1	Quelques données sur le composé massif . . . . .	95
4.2	Les couches minces . . . . .	100
4.2.1	Élaboration . . . . .	100
4.2.2	Les propriétés magnétiques . . . . .	101
4.3	Conditions d'irradiation . . . . .	103
4.4	Présentation des résultats . . . . .	105
4.4.1	Quand l'ion s'arrête dans la couche mince . . . . .	105
4.4.1.1	Aimantation en fonction de la température . . . . .	105
4.4.1.2	Variation d'entropie magnétique . . . . .	106
4.4.1.3	Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué . . . . .	108
4.4.1.4	Évolution de la structure en fonction de la fluence . . . . .	109
4.4.1.5	Évolution des propriétés magnétiques locales . . . . .	113
4.4.2	Quand l'ion s'arrête dans le substrat . . . . .	115
4.4.2.1	Aimantation en fonction de la température . . . . .	115
4.4.2.2	Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué . . . . .	115
4.4.2.3	Modification de la structure cristalline . . . . .	117
4.5	Récapitulatif des résultats . . . . .	119
<b>5</b>	<b>Comportement sous irradiation des matériaux à effet magnétocalorique géant</b>	<b>121</b>
5.1	Effets des ions lourds dans le MnAs : processus de nucléation . . . . .	121
5.1.1	Deux régimes d'irradiation . . . . .	122
5.1.1.1	Régime 1 : origine de la suppression de l'hystérésis . . . . .	122

5.1.1.2	Régime 2 : phénomène de saturation . . . . .	126
5.1.2	Stabilité en température et stabilité dans le temps . . . . .	128
5.1.3	Origine de l'inversion de l'hystérésis thermique . . . . .	128
5.2	Effets des ions lourds dans le FeRh . . . . .	131
5.2.1	Préambule . . . . .	132
5.2.2	Variation de l'aimantation . . . . .	132
5.2.3	Variation de la température de transition de phase . . . . .	134
5.3	Interprétations communes aux deux matériaux magnétocaloriques et résultats préliminaires . . . . .	137
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>141</b>
<b>Contexte et contributions personnelles</b>		<b>145</b>



# Remerciements

Les remerciements sont les pages que j'ai plusieurs fois imaginées écrire sans jamais être sûre de trouver les mots justes. C'est un exercice particulier permettant de faire le bilan scientifique et personnel de ce que notre entourage nous a apporté pendant ces trois années de travail. J'espère au cours de ces pages arriver à faire ressortir le plaisir que j'ai eu de travailler et d'échanger avec vous.

Tout d'abord, je souhaite remercier les directeurs de l'Institut des NanoSciences de Paris qui se sont succédés Bernard PERRIN et Christophe TESTELIN pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je n'aurai jamais effectué ces travaux sans le financement accordé par le labex MATISSE que je remercie.

Je suis très reconnaissante également pour les discussions que nous avons pu avoir avec les membres du jury au cours de la soutenance. Je remercie en particulier Hermann ROTHARD et Valérie PAUL-BONCOUR d'avoir accepté d'effectuer un rapport de ces travaux, ainsi que Vittorio BASSO et Giancarlo RIZZA pour l'avoir examiné.

Je tiens à remercier Frédéric DECREMPS pour son investissement dans son rôle de président de jury mais pas uniquement. Je vous remercie, Frédéric et Daniele ANTONANGELI pour votre soutien sans faille pendant et après le stage de master 2 ; vous avez toujours été présents et disponibles pour me conseiller et m'encourager. D'un point de vue plus scientifique vous avez initié ma formation à la recherche « comme un bébé », vous avez « formé ma pupille à voir en 3D ». Beaucoup de vos phrases, conseils et expériences m'ont accompagné pendant ces trois années de thèse.

Je ne peux pas poursuivre ces remerciements sans évoquer Michel GAUTHIER, Simon AYRINHAC et Guillaume MORARD que je croise toujours avec plaisir au détour d'un couloir ou sur le parvis.

Le travail expérimental effectué pendant ces trois années a également été accompagné par les personnes impliquées dans le bon fonctionnement des plateformes de mesures ; je pense à Yannick KLEIN, Yanling LI et David HRABOVSKY pour les mesures physiques à basse température ainsi qu'à Sarah HIDKI pour les mesures de diffraction des rayons X et Olivier ROULEAU pour l'assistance technique

lors de nos mesures de diffraction des rayons X à différentes températures.

Cette thèse m'a amené à interagir avec des personnes appartenant à différentes équipes du laboratoire.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Bernard PERRIN et à Jean-Yves DUQUESNE pour le temps qu'ils ont accordé aux mesures acoustiques préliminaires sur l'un de nos échantillons irradié.

Je remercie également Geoffroy PREVOT pour avoir veillé à mon épanouissement et suivi l'évolution de ces travaux dans son rôle de parrain au sein du laboratoire.

Je remercie Yunlin ZHENG pour l'intérêt qu'il a porté à nos travaux, pour son expertise dans les couches minces de MnAs et de FeRh ainsi qu'en diffraction des rayons X, qui nous a permis d'éviter certaines mauvaises interprétations. Au delà de l'apport scientifique et des discussions toujours enrichissantes merci pour ta bonne humeur et ton humour !

J'ai également beaucoup apprécié discuter avec Lounès LOUNIS. Étant tous les deux doctorants, étudiant les deux mêmes systèmes le MnAs et le FeRh, nos discussions étaient sans complexe et m'ont permis de développer des idées.

Ce projet, comme je le souligne à la fin de ce manuscrit ne serait pas ce qu'il est sans nos collaborations.

Je pense en premier lieu à Vincent GARCIA qui nous a permis de débiter l'étude sur le FeRh et a initié des discussions autour de notre interprétation des résultats.

Je remercie également Martino LO BUE et Andras BARTOK pour leur implication scientifique et l'intérêt qu'ils ont porté à nos travaux. Les échanges que nous avons eu tout au long de ces trois années nous ont permis à Martino TRASSINELLI et moi de murir certaines notions relatives aux matériaux magnétocaloriques et à leur transition de phase pas si simple à comprendre. Je suis infiniment reconnaissante à Martino LO BUE d'avoir partagé son savoir, sans cela ce manuscrit serait bien différent.

Le troisième collaborateur, et non pas des moindre est Massimiliano MARANGOLO qui a participé activement à toutes les discussions des résultats obtenus en proposant toujours des idées et interprétations pertinentes et souvent originales. Je me suis souvent demandée si comme Martino (Trassinelli) tu n'avais pas un côté artistique... ou alors cette originalité est purement Italienne ! Merci pour ta bonne humeur et ton humour.

Maintenant le moment le plus difficile, le paragraphe dédié à l'équipe ASUR. Je ne suis pas sûre de trouver des mots assez forts pour exprimer ma gratitude et le plaisir d'effectuer ces trois années avec vous. Mon environnement scientifique a été extraordinaire puisque tout le monde est toujours disponible pour discuter de

physique, apporter un regard critique sur une nouvelle interprétation ou donner des conseils.

Je tiens à remercier dans un premier temps deux doctorants, Vasilica Gafton et Louis Bernard-Carlsson, qui ont marqué le début de ma thèse. Je remercie également Manuel De Anda Villa et Ajit Kumar qui sont arrivés dans l'équipe il y a environ un an.

Stéphane et Sébastien, je n'oublierai pas ces journées à serrer des boulons dans des positions pas toujours confortables, nos discussions soit le matin soit sur le chemin du retour après le repas.

Jean-Pierre, je te remercie pour l'intérêt que tu as porté à ces travaux et ton soutien tout au long de ces trois années.

Merci à Anna, Emily, Dominique, Martino et Christophe pour toutes vos lectures et vos participations aux répétitions orales qui m'ont permis certaines fois de prendre du recul et de mieux appréhender la présentation des résultats. Je vous remercie aussi pour le temps que vous avez accordé à toutes mes petites questions inopinées.

Je vous remercie TOUS pour votre bonne humeur, l'ambiance que vous maintenez au sein de cette équipe et votre disponibilité. Cette ambiance est chaleureuse presque familiale, on s'y sent protégé, entouré et toujours soutenu.

Je garderai en tête nos déjeuners, les discussions philosophiques et parfois plutôt « ras des pâquerettes » déclenchant souvent les éclats de rire voire les larmes (de rire) de Christophe et Emily. Souvent s'ensuit un échange de regards complices, signifiant « ça y est, on les a perdus » avec le reste de la table. En pensant à ces déjeuners je n'oublie pas Emrick, Didier, Julius, Marie et Bernard qui nous accompagnent la plupart du temps.

Je ne peux pas finir ces remerciements sans faire de mention spéciale à Dominique, Martino, mes directeurs de thèse et à Christophe mon cher collègue de bureau. Je n'ai pas su vous remercier convenablement à l'oral, j'espère ici me rattraper.

L'encadrement de cette thèse a été effectué par Dominique et Martino dont les compétences et les qualités se complètent très bien.

Dominique, merci pour tes conseils, ton regard scientifique critique et constructif qui m'a guidé au cours de ces trois années et pour les discussions que nous avons pu avoir quelques fois le soir avant de rentrer. D'un point de vue plus humain, j'ai apprécié tous nos échanges qui généralement déclenchent une réflexion a posteriori et ton engagement à défendre des valeurs qui te sont chères.

Martino, mon encadrant officiel qui m'a formé au final, ou « in fine » pour reprendre l'expression de certaine, à toutes les techniques expérimentales et à l'analyse des résultats. J'ai lu les remerciements que tu as écrit dans ta thèse pour m'inspirer, ce qui n'a pas été utile puisque chaque expérience est unique, tu parles

de ton directeur de thèse en disant qu'il possède « une double casquette de chercheur en physique théorique et en physique expérimentale » que devrais-je dire de toi ! J'ai arrêté de compter les casquettes que tu portes mais je sais que tu les portes dignement et pas à moitié ! J'ai toujours été impressionnée par les sujets de recherche variés que tu mènes ; cela est dû à tes collaborations mais pas uniquement et là je pense bien sur à ton article sur le dauphin ou même à ton intérêt pour la statistique bayésienne. Au delà de tes qualités scientifiques, il y a quelques anecdotes que je n'oublierai pas : mes premiers jours dans l'équipe où j'ai trouvé le moyen de coincer ta main sous la fenêtre... je pense que je m'en suis voulu quelques mois, mais également nos bilans après les réunions avec Martino Lo Bue et Max qui débutaient généralement par moi qui disais « j'ai pas tout compris » et toi qui me répondais « oui, moi non plus ». Au fil du temps, le bilan était de plus en plus positif et notre compréhension a évolué en parallèle et de façon complémentaire. Je te remercie pour tout ce que tu m'as apporté scientifiquement et personnellement, ta patience lorsque je n'étais pas convaincue et ta bonne humeur.

Tout le monde connaît l'importance du collègue de bureau lors d'une thèse, dans ce rôle Christophe a été exemplaire : toujours disponible pour discuter des résultats, expliquer une notion, pointer les points faibles d'un raisonnement, me soutenir ou m'encourager dans tout. Ton soutien et ton implication lors des périodes de concours de Romain m'ont beaucoup touché et permis de relativiser et d'encaisser les échecs. Ta culture scientifique et générale est énorme et m'a toujours impressionnée. Je garderai en tête nos discussions interminables et enrichissantes sur la société, la politique, sur l'avenir, les méthodes d'enseignement, les étudiants... enfin sur tout ! J'ai beaucoup apprécié les échanges de pensée que nous avons pu avoir sur divers sujets car tu es ouvert d'esprit même si tu es convaincu d'une idée, tu écoutes les arguments de ton interlocuteur. Et bien sur ! on ne peut pas finir un paragraphe sur toi sans parler de tes délires, éclats de rire et la multitude de chansons que tu as dans la tête et qui ont rythmé le quotidien avec toi.

Toute l'équipe, et en particulier vous trois, vous avez créé un environnement propice pour que je puisse m'épanouir et pour cela merci beaucoup.

Je fini ces remerciements en ayant une pensée pour mes amis et ma famille pour leur soutien et leur compréhension vis à vis de mon implication dans les études et de la distance qui nous a séparé. Bien sur, je n'oublie pas Romain qui m'a accompagné et soutenu tout au long de cette thèse, je ne développe pas plus car tu sais déjà tout.

# Liste des acronymes utilisés

AF	Antiferromagnétique
AFM	Microscope à force atomique
CC	Cubique centré
CFC	Cubique faces centrées
CS	Cubique simple
DRX	Diffraction des rayons X
F	Ferromagnétique
FeRh	Fer-rhodium
GaAs	L'arséniure de gallium
MFM	Microscope à force magnétique
MnAs	L'arséniure de manganèse
P	Paramagnétique
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
VSM	Magnétomètre à échantillon vibrant



# Introduction

Ce travail de thèse porte sur les modifications des propriétés des matériaux à effet magnétocalorique géant par l'impact d'ions lourds. Ces matériaux sont caractérisés par la variation de leur température lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Cet effet est présent dans tous les matériaux magnétiques. Il est plus important proche d'une transition de phase magnétique et exacerbé lorsqu'elle est de premier ordre. Il est alors désigné sous le nom d'effet magnétocalorique géant. Si la transition de phase a lieu à une température proche de l'ambiante alors ces matériaux peuvent être exploités dans des cycles de réfrigération pour des applications quotidiennes. Ce type de réfrigération magnétique présente l'avantage d'être plus respectueux de l'environnement que les systèmes communément utilisés, basés sur la compression et la détente de gaz frigorigène. La situation environnementale actuelle plébiscite le développement de ces systèmes de refroidissement novateurs.

C'est dans ce cadre que les études sur les matériaux à effet magnétocalorique géant se multiplient depuis 1997 en faisant l'objet de nombreuses études aussi bien fondamentales [1, 2, 3] qu'appliquées [4, 5, 6, 7, 8]. Cependant, deux caractéristiques associées à la transition de phase de premier ordre limitent leur utilisation dans des dispositifs de réfrigération : l'hystérésis thermique et l'étroite gamme de température sur laquelle les propriétés magnétocaloriques sont maximales. La suppression de ces limites ou leur contournement, tout en conservant l'effet magnétocalorique géant, constituent alors un défi pour la communauté scientifique. Dans ce sens, principalement deux approches ont été explorées : l'application de contraintes externes [9, 10, 11] ou le dopage [12, 13, 14]. Ces études mènent à des résultats partiels car si, dans certains cas, l'amélioration des propriétés a été atteinte, c'est au détriment de la capacité du matériau à réfrigérer.

Ces travaux de thèse utilisent une autre approche qui consiste à créer des défauts par l'impact d'ions lourds dans des couches minces de matériaux à effet magnétocalorique géant. Ces défauts ainsi créés ont déjà permis de mettre en évidence, en 2014, la suppression de l'hystérésis thermique des couches minces d'arséniure de manganèse (MnAs) [15], un matériau à effet magnétocalorique géant proche de la température ambiante. Ces résultats prometteurs ont motivé la

réalisation de cette thèse, d'une part, pour comprendre les mécanismes à l'origine de cette suppression et, d'autre part, pour les élargir à d'autres matériaux à effet magnétocalorique géant. Pour répondre à ces problématiques une étude fondamentale et systématique sur des couches minces d'arséniure de manganèse et de fer-rhodium (FeRh), irradiées dans différentes conditions (masse et fluence), a été menée. La caractérisation des propriétés magnétiques et structurales a permis d'aboutir à la compréhension des mécanismes physiques et du type de défauts responsables des modifications des propriétés magnétiques.

Le manuscrit s'articule de la façon suivante :

Dans le **chapitre 1**, le contexte scientifique dans lequel se positionnent ces travaux de thèse sera décrit. Les propriétés des matériaux magnétocaloriques et leurs limites d'utilisation seront présentées avant de poursuivre sur l'intérêt d'utiliser des ions lourds pour modifier leurs propriétés.

Le **chapitre 2** introduira les méthodes expérimentales utilisées ainsi que les démarches suivies pour extraire les grandeurs physiques et leurs incertitudes.

La présentation des résultats se divise en deux **chapitres 3** et **4** dont l'organisation est similaire. Ces chapitres seront dédiés chacun à l'étude d'un matériau magnétocalorique : le MnAs et le FeRh. Dans un premier temps les propriétés des composés massifs et en couches minces seront introduites avant de présenter nos résultats obtenus après irradiation dans différentes conditions.

La discussion des résultats se fera dans le **chapitre 5** pour chacun des systèmes de façon indépendante dans un premier temps, pour finir par une interprétation commune de l'effet des ions sur les matériaux à effet magnétocalorique géant.

Ce manuscrit se terminera par le **chapitre : Conclusion et perspectives**.



# Chapitre 1

## Contexte

*Ce chapitre permet d'introduire les deux domaines de la physique impliqués dans ce sujet : la physique de la matière condensée liée aux matériaux à effet magnétocalorique et la physique des collisions ion-solide. Dans un premier temps, les propriétés des matériaux magnétocaloriques et quelques généralités sur les transitions de phases seront présentées. Par la suite, les limites d'utilisation de ces matériaux dans des applications comme la réfrigération magnétique seront introduites. Nous verrons dans cette section que des études antérieures ont été menées dans le but de surmonter ces limites, en les contournant ou en modifiant les propriétés de ces matériaux. C'est dans le contexte de la modification des propriétés des matériaux magnétocaloriques par irradiation d'ions que nous aborderons des notions sur l'interaction des ions lourds de basse vitesse avec la matière. Les effets du dépôt des énergies potentielle et cinétique des ions incidents dans la matière seront détaillés. Enfin, une étude bibliographique non exhaustive sera présentée afin de mettre en évidence le large panel des propriétés modifiées par l'impact d'ions lourds.*

## 1.1 Les matériaux à effet magnétocalorique

### 1.1.1 Introduction : bref historique

L'effet magnétocalorique correspond à un changement de la température du matériau magnétique lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. Il a été révélé il y a un siècle, en 1917, par P. Weiss et A. Piccard [16] dans le nickel lors de son aimantation autour de sa température de transition de phase (627 K). Quelques années plus tard, l'utilisation de ces matériaux dans des systèmes de réfrigération a été suggérée par P. Debye et W. F. Giaque [17, 18], avant d'être réalisée en 1933 par W. F. Giaque [19]. Ce système novateur, à l'époque, a été récompensé par le

prix Nobel en 1949 car il a permis d'atteindre, pour la première fois des températures sub-kelvin. Il faudra ensuite attendre 43 années avant la réalisation d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique et fonctionnant à température ambiante [20]. Cette pompe à chaleur est composée de 157 g d'un matériau magnétocalorique, le gadolinium, qui permet d'obtenir un changement de température de 47 K. L'intérêt porté à ces matériaux a augmenté fortement depuis la découverte en 1997 par Pecharsky et Gschneidner [21] de l'effet magnétocalorique géant du  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , à température ambiante. En effet, ce type de matériau a une capacité à réfrigérer potentiellement plus importante que les matériaux à effet magnétocalorique et donc présente un intérêt particulier du point de vue du développement d'applications pour la vie courante.

### 1.1.2 L'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique, présent dans tous les matériaux ayant des propriétés magnétiques, se décrit simplement à l'aide d'une transformation adiabatique. Lors de cette transformation, le matériau n'échange pas de chaleur avec l'extérieur et l'entropie du système  $S$  reste constante. Cette entropie peut s'exprimer comme la somme de deux termes, l'un relié à l'ordre des moments magnétiques locaux ( $S_m$ )

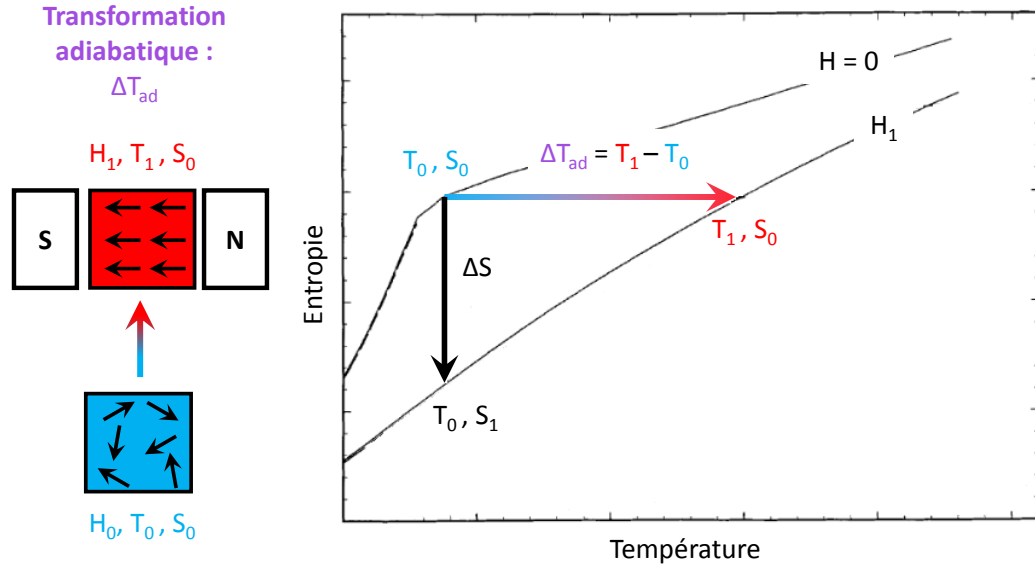


FIGURE 1.1 – À gauche, transformation adiabatique dans un matériaux magnétique représentée schématiquement. À droite, courbe arbitraire de l'entropie en fonction de la température[4].

et l'autre à l'ordre du réseau cristallin ( $S_r$ ).

$$S = S_m(H, T, P) + S_r(T, P) \quad (1.1)$$

À l'état initial, le composé non aimanté est à une température  $T_0$ , comme représenté schématiquement sur la figure 1.1. Lorsqu'un champ magnétique lui est appliqué, les moments magnétiques locaux s'alignent, engendrant une diminution de l'entropie magnétique du système,  $S_m$ . Cette diminution est contrebalancée par l'augmentation de l'entropie du réseau,  $S_r$ , puisque  $S$  est constante lors de la transformation adiabatique. L'augmentation de  $S_r$  correspond à une élévation de la température du matériau. En conséquence, l'aimantation adiabatique d'un matériau magnétocalorique engendre une variation de température, appelée  $\Delta T_{ad}$ , indiquée sur la courbe de la figure 1.1. Cette transformation est réversible, donc, lors de la désaimantation, la température du matériau retourne à  $T_0$ .

Si une transformation isotherme est considérée, l'aimantation du matériau se fait à une température constante et  $S$  peut varier (flèche noire sur la figure 1.1). Lorsque le champ magnétique est appliqué, l'alignement des moments magnétiques cause une diminution de l'entropie. Cette variation d'entropie isotherme est alors nommée  $\Delta S$  ou  $\Delta S_m$  car, dans ce cas particulier,  $\Delta S = \Delta S_m$ . Nous verrons la raison en détail dans la sous-section 1.1.4.

L'effet magnétocalorique direct qui vient d'être décrit est illustré dans la figure 1.1. Cependant, dans certains matériaux cet effet est inversé. L'aimantation du matériau engendre alors une diminution de la température lors d'une transformation adiabatique ou une augmentation de l'entropie lors d'une transformation isotherme.

Les deux grandeurs  $\Delta T_{ad}$  et  $\Delta S$  permettent de caractériser et de comparer les matériaux à effet magnétocalorique. Ces deux grandeurs sont maximales à proximité de la température de transition de phase ( $T_c$ ) car c'est à cette température que les deux courbes isochamp, représentées sur la figure 1.1, sont les plus éloignées l'une de l'autre.

### 1.1.3 Réfrigération magnétique

L'une des applications, couramment mise en avant dans la littérature des matériaux à effet magnétocalorique, est la réfrigération magnétique [4, 6, 7, 8, 22, 23]. Si l'on s'intéresse au développement de nouveaux systèmes de réfrigération, les matériaux qui présentent une transition de phase proche de la température ambiante sont les plus prometteurs. Les dispositifs de réfrigération magnétique sont basés sur un cycle comparable à ceux des systèmes actuels utilisant la compression et l'expansion de gaz (voir figure 1.2). Le cycle de Brayton, illustré sur la figure 1.2, a été choisi comme exemple car il est le plus intuitif. La première étape du cycle

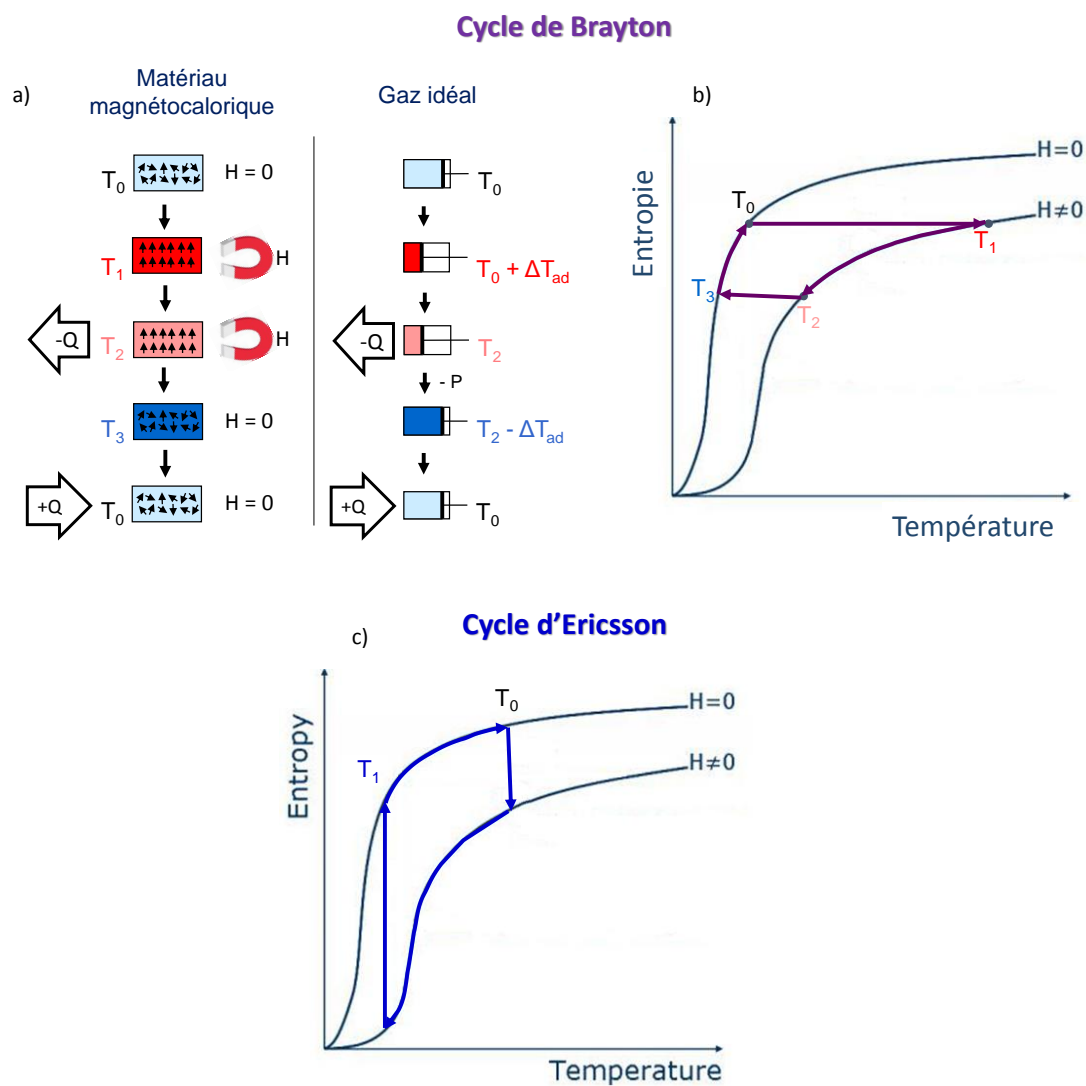


FIGURE 1.2 – a) Cycle de réfrigération utilisant un matériau à effet magnétocalorique et un autre utilisant un gaz. b) Cycle de réfrigération de type Brayton représenté sur la courbe de l'entropie en fonction de la température. c) Cycle entropie/température de type Ericsson.

consiste à aimanter adiabatiquement le matériau dont la température augmente de  $T_0$  à  $T_1$ . Tout en gardant le champ magnétique constant (transformation iso-champ), le matériau est mis en contact avec un réservoir thermique qui abaisse sa température à la valeur  $T_2$ . Ensuite, une désaimantation adiabatique diminue la température du matériau à  $T_3$ . Enfin, il revient à sa température initiale  $T_0$  lorsqu'il est mis en contact avec un réservoir froid. Dans cet exemple, nous remarquons que la maximisation de la valeur de  $\Delta T_{ad}$  permettrait d'atteindre une température minimale plus basse.

D'autres cycles existent. Par exemple, le cycle d'Ericsson est différent de celui de Brayton, car, au lieu de posséder deux transformations adiabatiques il possède deux transformations isothermes (voir figure 1.2). Ce type de cycle fait intervenir principalement  $\Delta S$  alors que c'est  $\Delta T_{ad}$  qui est favorisé dans le cycle Brayton.

Depuis la découverte des matériaux à effet magnétocalorique, la communauté scientifique cherche à augmenter l'aire des cycles de réfrigération en maximisant les valeurs de  $\Delta T_{ad}$  et  $\Delta S$  afin d'optimiser leur capacité à réfrigérer. En effet, prenons l'exemple du cycle d'Ericsson, le pouvoir réfrigérant,  $P_r$ , est l'intégrale de la courbe  $\Delta S = f(T)$  [24, 25] :

$$P_r = \int_{T_{froid}}^{T_{chaud}} \Delta S(T) dT \quad (1.2)$$

avec  $T_{froid}$  et  $T_{chaud}$  respectivement les températures du réservoir froid et chaud qui interviendraient dans une machine thermique. Pour un intervalle de température  $[T_{froid}, T_{chaud}]$  donné, nous voyons sur la représentation du cycle d'Ericsson de la figure 1.2 que plus  $\Delta S$  est élevée, plus l'aire du cycle et donc le pouvoir réfrigérant le sera aussi. C'est pour cette raison que les matériaux à effet magnétocalorique géant, caractérisés par des valeurs élevées de  $\Delta T_{ad}$  et  $\Delta S$ , ont été l'objet d'un intérêt vif et croissant depuis la découverte de leur existence [21].

#### 1.1.4 Aspects thermodynamiques et estimation de variation d'entropie isotherme

$\Delta S$  et  $\Delta T_{ad}$ , les deux grandeurs caractéristiques des matériaux magnétocaloriques sont mesurables de façon directe et indirecte. La méthode directe consiste à faire des mesures de calorimétrie ou plus particulièrement, dans le cas de couches minces, de nano-calorimétrie. Étant donné que le laboratoire n'est pas équipé de ce type de système, nous avons privilégié la mesure indirecte de  $\Delta S$ . Cette méthode implique des mesures magnétiques et des considérations thermodynamiques. Commençons par l'énergie de Gibbs du système qui peut être exprimée comme suit :

$$\mathcal{G}(P, H, T) = \mathcal{U} + PV - T\mathcal{S} - \mu_0 H\mathfrak{M} \quad (1.3)$$

avec  $\mathcal{U}$  l'énergie interne du système,  $P$  la pression,  $\mathcal{V}$  le volume,  $T$  la température,  $\mathcal{S}$  l'entropie totale,  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide,  $H$  le champ magnétique et  $\mathfrak{M}$  le moment magnétique. L'énergie de Gibbs, telle qu'elle est écrite ci-dessus, dépend de trois variables intensives, la pression, la température et le champ magnétique. Les cycles de réfrigération, détaillés dans la section précédente (1.1.3), sont basés sur la variation de ces trois variables. La différentielle de l'énergie de Gibbs s'exprime alors :

$$d\mathcal{G} = d\mathcal{U} - Td\mathcal{S} - \mathcal{S}dT - \mu_0 Hd\mathfrak{M} - \mu_0 \mathfrak{M}dH$$

En utilisant le premier principe de la thermodynamique,  $d\mathcal{U} = \delta Q + \delta W$ , avec  $Q$  la chaleur et  $W$  le travail, et en considérant une transformation réversible c'est à dire que  $\delta Q = Td\mathcal{S}$  et  $\delta W = \mu_0 Hd\mathfrak{M}$  nous obtenons :

$$\begin{aligned} d\mathcal{G} &= Td\mathcal{S} + \mu_0 Hd\mathfrak{M} - Td\mathcal{S} - \mathcal{S}dT - \mu_0 Hd\mathfrak{M} - \mu_0 \mathfrak{M}dH \\ &= -\mathcal{S}dT - \mu_0 \mathfrak{M}dH. \end{aligned} \quad (1.4)$$

On peut également exprimer  $d\mathcal{G}$  de la façon suivante :

$$d\mathcal{G} = \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial H} \right)_T dH. \quad (1.5)$$

Par identification nous obtenons :

$$-\mathcal{S} = \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_H \quad \text{et} \quad -\mathfrak{M} = \frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial H} \right)_T. \quad (1.6)$$

En considérant que les dérivées secondes croisées sont identiques :

$$\frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right) = \mu_0 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial H} \right) \quad \text{on obtient} \quad \left( \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \left( \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial T} \right)_H. \quad (1.7)$$

Cette dernière égalité peut être écrite en utilisant l'aimantation du matériau étudié  $M$ , communément utilisée pour définir les propriétés magnétiques. Cette variable est intensive et homogène à un moment magnétique par unité de volume. Toutes les variables extensives de l'expression deviennent alors volumiques, comme l'entropie qui sera notée  $S$ , la variable volumique, au lieu de  $\mathcal{S}$ , la variable extensive. Nous introduisons la masse volumique du matériau,  $\rho$ , dans l'équation (1.7) qui s'exprime alors de la façon suivante :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0}{\rho} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (1.8)$$

Notons que d'après l'équation (1.1)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial S_m}{\partial H}\right)_T \quad (1.9)$$

d'où l'égalité  $\Delta S = \Delta S_m$ . Ces considérations permettent d'aboutir à l'équation de « Maxwell-Weiss » :

$$\Delta S = \frac{\mu_0}{\rho} \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (1.10)$$

qui est couramment utilisée dans la littérature pour caractériser les matériaux magnétocaloriques. D'après l'équation (1.10),  $\Delta S$  dépend de la dérivée des courbes de l'aimantation en fonction de la température du matériau considéré. Cela signifie qu'une variation de la pente de cette courbe correspond à un  $\Delta S$  non nul. En conséquence, plus la transition de phase magnétique est abrupte, plus la valeur de  $\Delta S$  sera élevée. Comme nous allons le voir dans la section suivante, cela est relié à l'ordre de la transition de phase.

### 1.1.5 Les transitions de phase

La découverte de l'effet magnétocalorique géant [21] dans un matériau présentant une transition de phase de premier ordre a permis d'établir le lien entre l'ordre de la transition de phase et des valeurs élevées de  $\Delta T_{ad}$  et  $\Delta S$ . Dans cette sous-section, la thermodynamique associée aux transitions de phase des matériaux magnétocaloriques va brièvement être expliquée. La théorie de Landau est l'une des approches théoriques qui permet de modéliser les transitions de phase [25]. Elle est basée sur le développement de l'énergie libre de Gibbs,  $\mathcal{G}$ , (1.3) en série de Taylor du paramètre d'ordre au voisinage de  $T_c$ . Dans le cas particulier des matériaux magnétocaloriques, le paramètre d'ordre est le moment magnétique,  $\mathfrak{M}$ .  $\mathcal{G}$  s'exprime alors de la façon suivante [25, 26] :

$$\mathcal{G}(P, H, T) = \mathcal{G}_0 + a(T - T_0)\mathfrak{M}^2 + b\mathfrak{M}^4 + c\mathfrak{M}^6 - \mu_0 H \mathfrak{M} + \dots \quad (1.11)$$

avec  $a$ ,  $b$  et  $c$  les coefficients du développement, appelés les coefficients de Landau. Ici, nous considérerons uniquement le développement jusqu'à l'ordre 6. Les coefficients de Landau  $a$  et  $c$  sont positifs et dépendent de la pression et de la température. Le coefficient  $b$  possède la même dépendance mais son signe change avec l'ordre de la transition de phase. Il est positif pour une transition de deuxième ordre et négatif pour une transition de premier ordre.

#### 1.1.5.1 Transition de phase de deuxième ordre

La définition la plus courante de l'ordre de la transition de phase renvoie à l'expression de l'énergie de Gibbs classique écrite dans l'équation (1.3). Un matériau

possédant une transition de phase de deuxième ordre présente une dérivée première continue de son énergie de Gibbs en fonction de l'une des variables thermodynamiques et une dérivée seconde discontinue. Dans le cas des matériaux magnétiques, la dérivée première peut être l'une des deux dérivées écrites dans l'équation (1.6) qui correspondent à l'entropie et au moment magnétique du système. Cela signifie que les évolutions de  $\mathfrak{M}$  et  $\mathcal{S}$  sont continues en fonction du champ magnétique et de la température.

L'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction du moment magnétique du matériau est présentée sur les figures 1.3. L'une représente l'influence de la variation de la température du système et l'autre celle du champ magnétique appliqué. Ces courbes ont été calculées arbitrairement à partir de l'équation (1.11) avec un coefficient de Landau  $b$  positif. Selon la définition de l'énergie de Landau donnée dans la référence [25], la température de transition de phase  $T_c$  est égale à la température  $T_0$  de la relation (1.11). Les variations de la température et du champ magnétique autour des conditions de transition de phase permettent d'observer l'évolution de l'état d'équilibre. Rappelons que l'équilibre thermodynamique est défini par la valeur minimale de la courbe  $\mathcal{G} = f(\mathfrak{M})$ , c'est à dire les solutions de l'équation  $\partial\mathcal{G}/\partial\mathfrak{M} = 0$ . La solution de cette équation correspond au moment magnétique du matériau à l'équilibre. Dans le cas d'une transition de phase de deuxième ordre, une seule solution existe, comme nous le voyons sur les courbes de la figure 1.3. Cette solution se déplace continument de  $\mathfrak{M} = 0$  à  $\mathfrak{M} \neq 0$  lorsque la température et/ou le champ magnétique varie. Cela signifie que le système se trouve toujours dans une phase unique et qu'il n'y a pas d'état métastable.

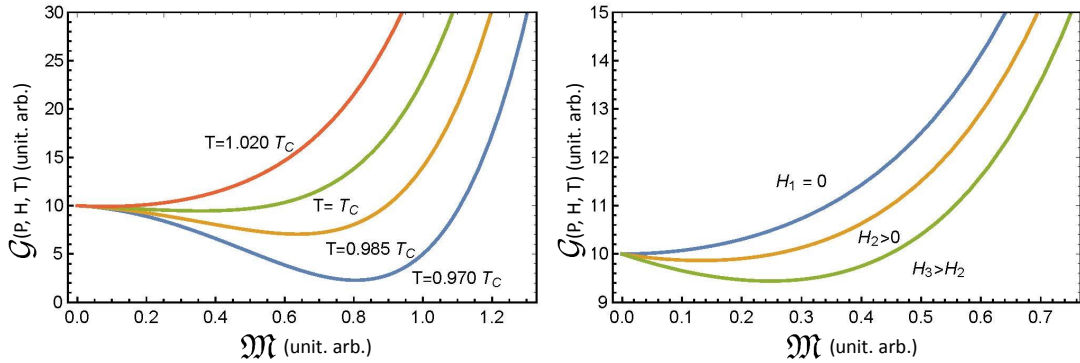


FIGURE 1.3 – Évolution de l'énergie de Gibbs en fonction du moment magnétique pour différentes températures du système à gauche et différents champs magnétiques appliqués, à droite. Dans ces calculs arbitraires les trois coefficients de Landau  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont positifs.



### 1.1.5.2 Transition de phase de premier ordre

Une transition de phase de premier ordre, quant à elle, est caractérisée par une discontinuité de la dérivée de l'énergie libre en fonction d'une des variables thermodynamiques et par la présence d'une chaleur latente. En suivant le même raisonnement que pour les transitions de phase de deuxième ordre, cela signifie que les dérivées de l'équation (1.6) sont discontinues et donc que les évolutions de  $\mathfrak{M}$  et  $\mathcal{S}$  sont également discontinues en fonction du champ magnétique et de la température.

Les courbes de la figure 1.4, représentant l'énergie de Gibbs en fonction du moment magnétique, permettent de comprendre l'origine de cette discontinuité. Cette énergie est calculée ici avec un paramètre de Landau  $b$  négatif, caractéristique d'une transition de premier ordre. Les différentes courbes représentent l'évolution de  $\mathcal{G} = f(\mathfrak{M})$  en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. Notons que dans le cas d'une transition de phase de premier ordre,  $T_c = T_0 + b^2/4ac$  [25]. Pour les courbes de la figure 1.4, l'équation  $\partial\mathcal{G}/\partial\mathfrak{M} = 0$  possède deux solutions. Ces solutions se traduisent par la présence de deux minima locaux, pour certaines valeurs de  $T$  et  $H$ , qui définissent deux états d'équilibre possibles : un premier, proche de  $\mathfrak{M} = 0$ , et un deuxième, à une valeur plus élevée de  $\mathfrak{M}$ . Le système saute d'un état à l'autre, provoquant la discontinuité (et donc un changement brutal) du moment magnétique  $\mathfrak{M}$  et de l'entropie  $\mathcal{S}$  en fonction de la température ou du champ magnétique. Ce changement brutal d'aimantation traduit une variation d'entropie  $\Delta S$  élevée lors de la transition de phase. D'autre part, les deux minima attestent de la présence éventuelle d'une coexistence de phase lors de la transition et de la possibilité qu'a le système de se trouver dans un

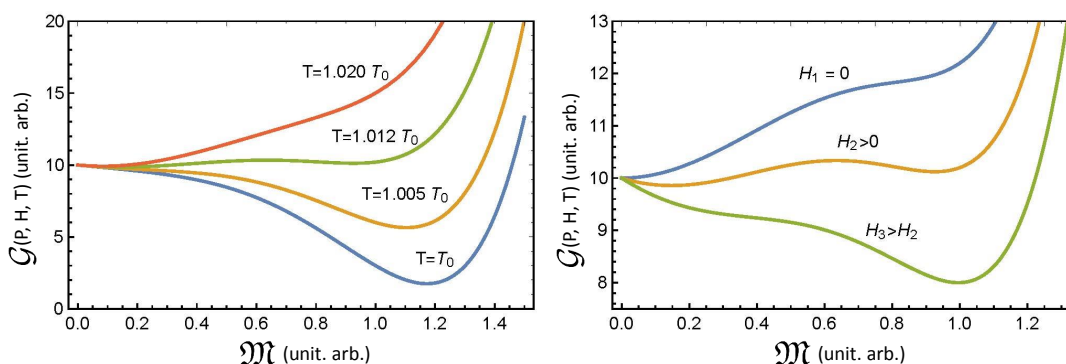


FIGURE 1.4 – Évolution de l'énergie de Gibbs en fonction du moment magnétique pour différentes températures du système à gauche et différents champs magnétiques appliqués, à droite. Dans ces calculs arbitraires les coefficients de Landau  $a$  et  $c$  sont positifs et  $b$  est négatif.

état métastable. Les transitions de phases de premier ordre sont souvent associées à une hystérésis qui est engendrée par des retards lors du changement de phase, eux mêmes favorisés par la présence d'états métastables.

### 1.1.5.3 Définir expérimentalement l'ordre d'une transition de phase (Courbes d'Arrott)

L'ordre d'une transition de phase est généralement déterminé en utilisant la classification d'Ehrenfest, c'est à dire, la continuité ou la discontinuité des dérivées premières ou secondes de l'énergie libre en fonction d'une des variables thermodynamiques. Cependant, dans certains cas, l'ordre de la transition de phase peut être controversé, par exemple dans cette référence étudiant les perovskites [27]. Des méthodes alternatives, comme les courbes d'Arrott [27, 28, 29], sont alors utilisées. Ces courbes, permettant de caractériser la transition de phase expérimentalement et de façon purement magnétique, possèdent le nom de l'un des premiers scientifiques, Anthony Arrott, à les avoir utilisées, en 1957 [30]. Elles sont aussi appelées courbes d'Arrott-Belov car, en 1956, elles ont été utilisées par KP. Belov [31]. Les arguments d'A. Arrott sont basés sur l'énergie libre de Gibbs développée en série de Taylor (voir l'équation(1.11)). Pour faciliter la compréhension de ces équations, nous avons choisi de les exprimer avec l'aimantation,  $M$ , qui comme nous l'avons vu, engendre le passage des variables extensives en variables volumiques. Lorsque

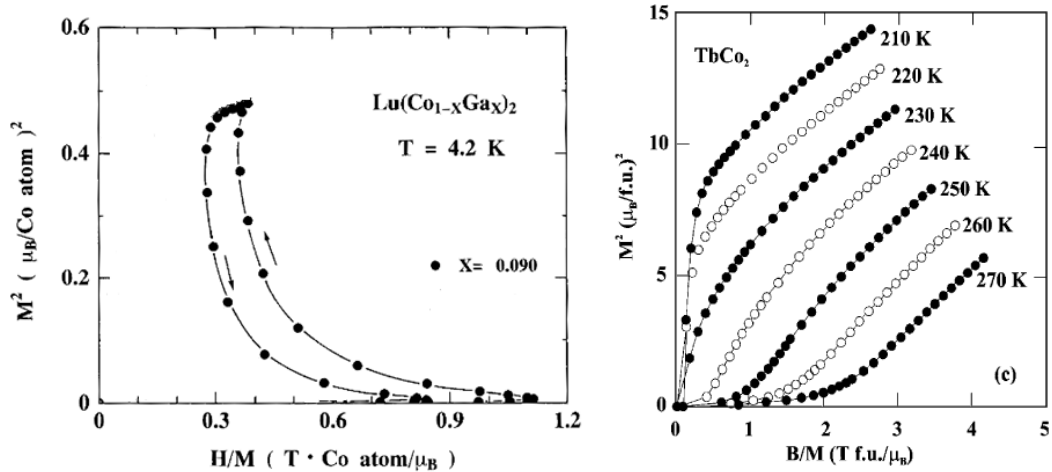


FIGURE 1.5 – À gauche, courbe d'Arrott d'un composé  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  avec  $x = 0.09$  caractérisé par une transition de premier ordre [28]. À droite, courbes d'Arrott d'un composé  $\text{TbCo}_2$  qui possède une transition de phase de deuxième ordre [29].

le système est à l'équilibre thermodynamique ( $\partial G/\partial M = 0$ ) on obtient alors :

$$\begin{aligned} 2a(T - T_c)M + 4bM^3 + 6cM^5 - \mu_0 H &= 0 \\ \Rightarrow 2a(T - T_c) + 4bM^2 + 6cM^4 &= \mu_0 H/M. \end{aligned} \quad (1.12)$$

À partir de cette relation, les transitions de phase de premier et deuxième ordre peuvent être différenciées [30, 32]. En effet, comme nous l'avons vu, le coefficient  $b$  est positif ou négatif lorsque la transition de phase est respectivement, de deuxième ou de premier ordre. Autour de la température de transition de phase, les mesures isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué peuvent être tracées sous la forme de  $M^2$  en fonction de  $H/M$ . D'après l'équation (1.12) pour de faibles valeurs de  $M$ , une transition de phase de premier ordre devrait présenter une pente négative. À titre d'exemple, la figure 1.5 représente la courbe d'Arrott d'un composé de type  $\text{Lu}(\text{Co}_{0.91}\text{Ga}_{0.09})_2$ , mesurée à une température proche de la température de transition de phase [28]. Cette courbe affiche une pente négative à basse aimantation attestant de la présence d'une transition de phase de premier ordre. À l'inverse dans les mêmes conditions et dans le cas d'une transition de phase de deuxième ordre, d'après l'équation (1.12), la pente de la courbe est positive. Pour illustrer ce cas, des courbes d'Arrott d'un composé  $\text{TbCo}_2$ , à droite de la figure 1.5, ont été extraites de la littérature [29]. Ces courbes ont été mesurées à des températures différentes, proches de la température de transition de phase. Leurs allures sont linéaires pour des valeurs de  $H$  et  $M$  élevées. Lorsque celles-ci sont plus faibles, la pente des courbes est toujours positive, ce qui atteste de la présence d'une transition de phase de deuxième ordre.

### 1.1.6 Influence de l'ordre de la transition de phase sur la variation d'entropie isotherme

La dépendance de la variation d'entropie isotherme en fonction de la température est différente lors d'une transition de phase de premier et de deuxième ordre.

En effet, d'après l'équation (1.10),  $\Delta S$  dépend de la dérivée de l'aimantation par rapport à la température. Dans le cas d'une transition de phase de premier ordre, l'aimantation chute brutalement à la température de transition de phase, comme nous le voyons sur la figure 1.6. Cette chute brutale est liée à la présence de deux états d'équilibre, sur les courbes  $\mathcal{G} = f(\mathfrak{M})$  (figure 1.4), correspondant à deux valeurs d'aimantation différentes. Lors d'une transition de deuxième ordre, un seul minimum existe dans les courbes  $\mathcal{G} = f(\mathfrak{M})$ . Ce minimum évolue continuellement en fonction de la température et du champ magnétique, ce qui correspond à une aimantation qui décroît doucement avec la température (figure 1.6).

Ces deux évolutions de  $M = f(T)$  engendrent une allure différente de la dérivée  $\partial M/\partial T$ , et donc, de la variation d'entropie isotherme calculée en fonction de la

température (voir figure 1.6). Dans le cas d'une transition de phase de premier ordre, le pic de  $\Delta S$  est intense et étroit en température. À l'inverse, lors d'une transition de phase de deuxième ordre, le pic est peu intense et large en température. L'autre caractéristique qui différencie les deux ordres est l'évolution de ce pic lors de l'augmentation du champ magnétique appliqué. Pour une transition de phase de premier ordre, l'intensité du pic s'élève et sa largeur augmente de façon non symétrique (avec un élargissement du côté des hautes températures), alors que pour une transition de phase de deuxième ordre son intensité et sa largeur augmentent comme schématisé sur la figure 1.6.

Pour le même champ appliqué, la valeur maximale de la variation d'entropie isotherme est plus élevée dans les matériaux présentant une transition de phase de premier ordre que dans ceux présentant une transition de phase de deuxième ordre. C'est de cette valeur maximale élevée que provient l'appellation « effet magnétocalorique géant ».

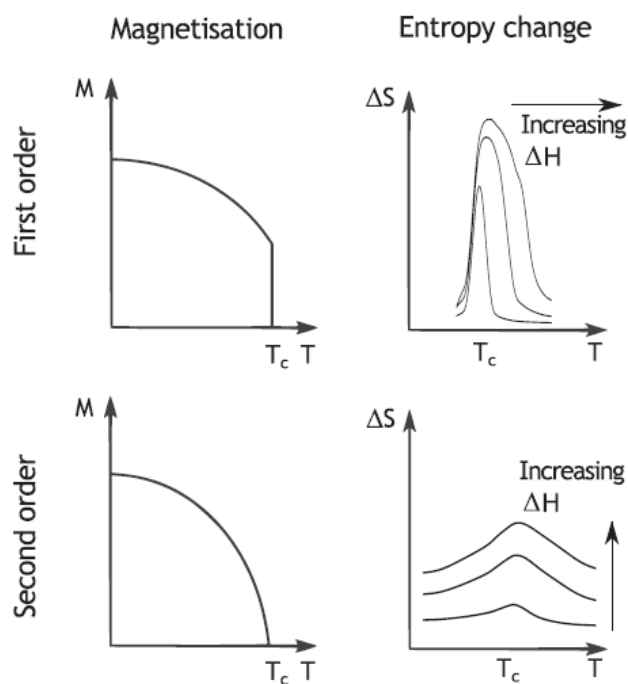


FIGURE 1.6 – Courbes de l'aimantation et de la variation d'entropie isotherme pour différents champs magnétiques appliqués en fonction de la température dans le cas d'une transition de phase de premier ordre, en haut, et deuxième ordre, en bas [8].

### 1.1.7 Méthodes appliquées pour palier les limites des matériaux à effet magnétocalorique géant

Commençons par décrire les limites de ces matériaux en termes d'application à la réfrigération magnétique. Comme nous l'avons vu, les matériaux à effet magnétocalorique géant possèdent une large variation d'entropie isotherme intéressante du point de vue des applications. Cependant, leur utilisation est limitée par certaines propriétés :

- Les transitions de phase de premier ordre sont fréquemment associées à une hystérésis thermique. Cette hystérésis entraîne des apports de chaleur lorsque les cycles de réfrigération sont effectués, diminuant le pouvoir réfrigérant associé et donc leur efficacité [33, 34, 35].
- L'aimantation chute brutalement en température lors d'une transition de phase de premier ordre (cf figure 1.6). C'est cela qui est à l'origine de l'intensité du pic de  $\Delta S$  mais aussi de sa faible largeur en température. Cette largeur faible signifie que le matériau possède des propriétés magnétocaloriques très intéressantes mais qui sont limitées à une gamme de température restreinte. C'est une limitation importante du point de vue des applications puisque, idéalement, les dispositifs devraient être capables de fonctionner sur une plage de plusieurs dizaines de degrés.

La modification des matériaux pour l'amélioration de leurs propriétés magnétocaloriques a fait l'objet de nombreuses études qui sont résumées dans le paragraphe suivant.

Le dopage est une des approches largement étudiée dans la littérature pour tenter d'éliminer l'hystérésis associée à la transition de phase de premier ordre. Par exemple, dans le composé  $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ , le dopage a mené à la diminution de l'hystérésis [12, 13, 14], comme nous le voyons sur les courbes de l'aimantation en fonction de la température reportées sur la figure 1.7 a). Le même type d'observation a été effectué dans l'arséniure de manganèse dopé avec du silicium [36] (voir la figure 1.7 b)). Dans les deux cas pris en exemple dans la figure 1.7, ces changements sont accompagnés d'une modification de la température de transition de phase. Avec ces techniques, la diminution de l'hystérésis thermique d'un composé est associée à des effets pouvant être indésirables ; comme la chute de l'intensité du pic de variation d'entropie isotherme et/ou le changement de température de transition de phase du composé.

La gamme de température utile étroite, qui constitue la deuxième limite identifiée, a été surmontée en assemblant plusieurs matériaux magnétocaloriques possédant des températures de transition de phase légèrement différentes les unes des autres [7, 37]. La figure 1.8 illustre cet assemblage qui est idéal lorsque la température du fluide à refroidir correspond à la température de transition de phase

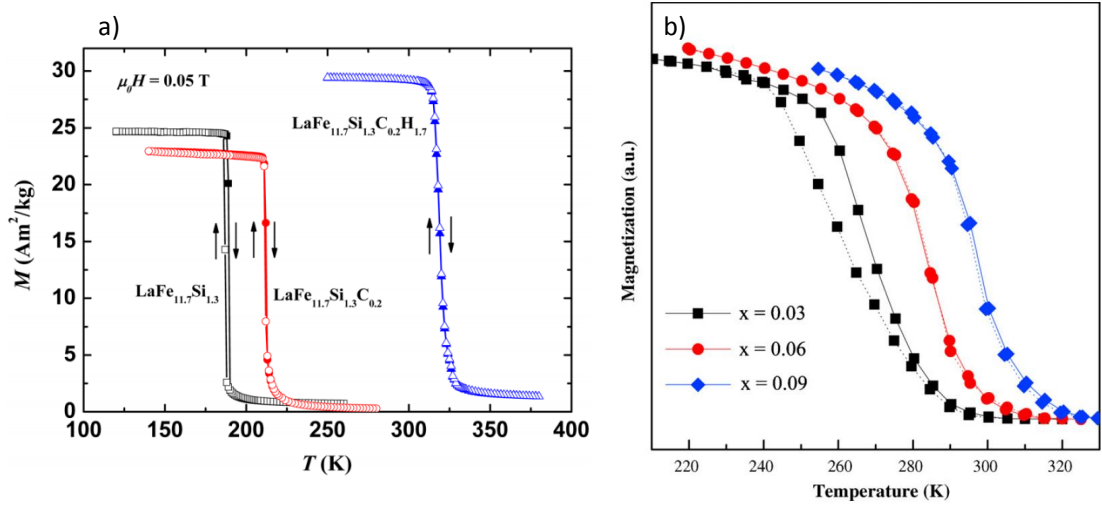


FIGURE 1.7 – Courbes de l'aimantation en fonction de la température de  $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ ,  $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}$  et  $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$  [14] a). Courbes de l'aimantation en fonction de la température de différents composés  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Si}_x$  avec  $x=0.03$ ,  $0.06$ ,  $0.09$  [36] b).

du matériau magnétocalorique qui l'entoure. Ce type d'assemblage permet d'augmenter la plage de température utile du dispositif. En effet, comme nous le voyons sur la courbe de la figure 1.8 les pics de variation d'entropie isotherme des différents matériaux magnétocaloriques, assemblés dans le schéma, se chevauchent. Cela permet d'utiliser des réservoirs chauds et froids ayant des températures plus éloignées et ainsi d'agrandir l'aire du cycle de réfrigération (voir la figure 1.2 c)). Cependant, cette solution est limitée par la qualité des contacts thermiques entre chaque matériau et par la nécessité de synthétiser individuellement chacun d'eux.

Une activité de recherche importante est menée dans le but d'améliorer et de rendre les propriétés des matériaux magnétocaloriques optimales en vue d'applications plus respectueuse de l'environnement, comme des systèmes de réfrigération [8, 20, 22, 23, 38] ou des générateurs électriques [39, 40]. Le travail, qui va être présenté dans ce manuscrit, porte sur une approche alternative, qui consiste à changer les propriétés des matériaux par l'impact d'ions lourds. Dans la section suivante, nous allons voir les différents processus mis en jeu lors de ces irradiations et présenter des exemples bibliographiques qui traitent des modifications des propriétés des matériaux obtenues avec cette technique.

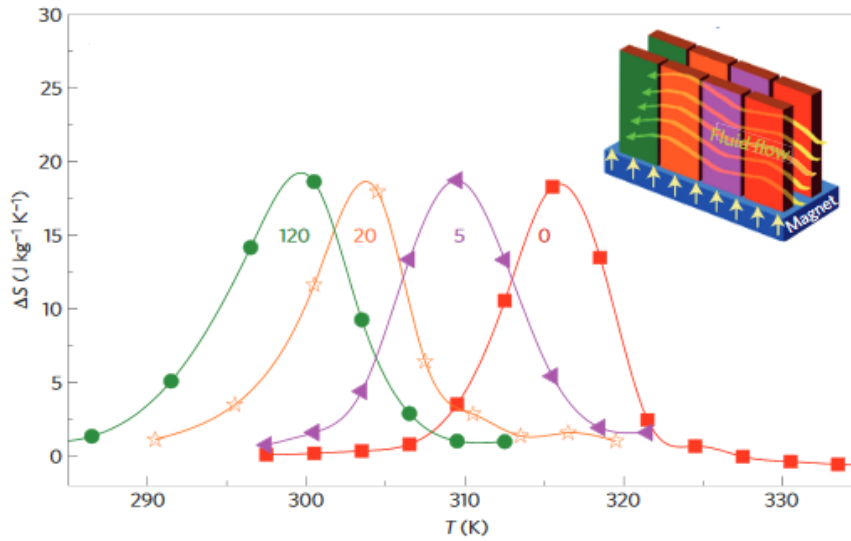


FIGURE 1.8 – Variation d'entropie isotherme en fonction de la température pour des échantillons possédant des températures de transition de phase différentes [37].

## 1.2 Modifications des propriétés des matériaux avec des ions lourds de basse vitesse

L'utilisation la plus courante des ions lourds est la gravure ou le dépôt de matière à l'échelle nanométrique réalisés à l'aide d'un faisceau d'ion focalisé plus communément appelé « Focused Ion Beam » (FIB). Cette technique, largement commercialisée de nos jours, a été développée dans les années 70 [41]. Par ailleurs, les ions lourds ont aussi été utilisés avec succès pour modifier les propriétés des matériaux magnétiques. Ils se sont révélés être un outil judicieux dans la modification des propriétés physiques des matériaux telles que la température de transition de phase, la densité de courant des supraconducteurs [42, 43, 44] ou la densité de porteurs des semiconducteurs [45]. Les propriétés magnétiques ont également pu être modifiées par cette technique. Par exemple, le champ coercitif d'un matériau ferromagnétique a été diminué dans des couches minces de cobalt [46, 47]. Dans d'autres études, les auteurs ont montré que les ions incidents pouvaient engendrer la disparition des propriétés ferromagnétiques du composé irradié [48] ou alors modifier l'anisotropie magnétique [49, 50, 51]. Ces citations ne sont pas exhaustives mais permettent de mettre en évidence la possibilité de modifier un panel large de propriétés magnétiques par l'impact d'ions lourds, en particulier, dans des matériaux présentant une transition de phase de deuxième ordre.

La plupart des mécanismes mis en jeu lors de l'impact des ions dans des solides

ont été largement étudiés et sont maintenant connus de la communauté [52] et en particulier de l'équipe dans laquelle ce travail a été réalisé [53, 54, 55]. Ces mécanismes dépendent principalement de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique portées par les ions incidents. Nous nous attarderons principalement sur l'impact des ions lourds de basse vitesse. Ce chapitre se terminera sur la modification de la phase cristalline et l'estimation de l'élévation de la température du matériau irradié.

### 1.2.1 Effet du dépôt de l'énergie potentielle

L'énergie potentielle d'un ion incident lourd à basse vitesse, qui est la somme des énergies d'ionisation, est rapidement perdue lorsque l'ion pénètre dans le matériau. En effet, l'ion capture les électrons du matériau qui se désexcitent en émettant à leur tour des électrons ou des photons, engendrant ainsi une élévation de la température locale de l'échantillon. À basse énergie, ce phénomène se produit sur de faibles épaisseurs, de l'ordre de quelques nanomètres et peut induire des phénomènes d'amorphisation, de pulvérisation ou de réarrangement du matériau sous forme d'ilots ou de creux topographiques, généralement visibles à l'aide de microscopie à sonde locale. Ces types de défauts ont déjà été effectués sur des matériaux isolants irradiés avec des ions hautement chargés [56, 57]. Sur la figure 1.9 a), l'évolution de la quantité de défauts topographiques sur un monocristal isolant de  $\text{CaF}_2$  est tracée en fonction de l'énergie potentielle des ions incidents. Les défauts commencent à se créer pour des valeurs d'énergie potentielle supérieures à 12 keV. Dans les cas que nous allons étudier par la suite, nous ne dépasserons pas les 5 keV. En conséquence, ce type de défauts topographiques ne sera pas créé.

La charge de l'ion incident peut être à l'origine d'un second effet qui peut jouer un rôle, en particulier lorsque le matériau irradié est conducteur. À proximité de la surface métallique, l'ion favorise le déplacement et le regroupement des électrons contenus dans le solide. Ce regroupement, nommé « charge image », induit une différence de potentiel entre l'ion, qui possède une charge positive, et la « charge image » négative, ayant pour conséquence l'accélération de l'ion. L'énergie potentielle est alors convertie en énergie cinétique. Ce gain d'énergie cinétique a été évalué pour un ion de charge  $q$  arrivant sur une surface d'or [58]. Il est représenté en fonction de la charge de l'ion incident sur la figure 1.9 b). La valeur de ce gain sera discutée dans les chapitres 3 et 4, dans les sous-sections nommées « conditions d'irradiation » (3.4 et 4.3). Nous verrons dans nos études, qu'il est négligeable par rapport à l'énergie cinétique initiale des ions incidents.



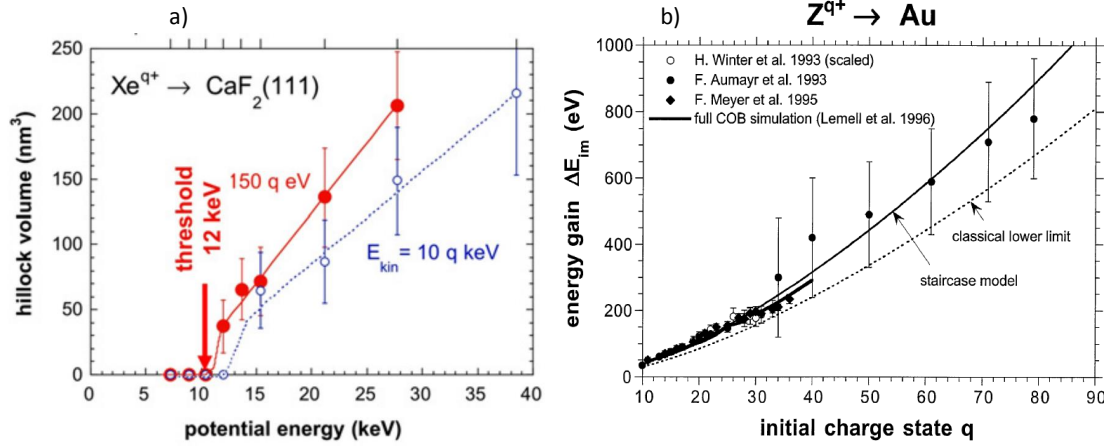


FIGURE 1.9 – Évolution de la quantité de défauts de type ilot en fonction de l'énergie potentielle des ions incidents [57] a). Gain en énergie cinétique en fonction de la charge de l'ion incident [58] b).

### 1.2.2 Modifications du matériau induites par le dépôt d'énergie cinétique

Les ions incidents possèdent également une énergie cinétique qui est, avec notre système (cf section 2.1), le produit de la tension, qui a été utilisée pour les accélérer, et leur charge  $q$ . Quand l'ion interagit avec la matière, il perd son énergie cinétique tout au long de son parcours. Ces pertes sont engendrées par des collisions avec les noyaux et les électrons des atomes du matériau. Elles sont responsables du pouvoir d'arrêt  $dE/dx$ . Les principales grandeurs physiques faisant varier la valeur du pouvoir d'arrêt sont : l'énergie cinétique initiale, le numéro atomique de l'ion incident et le numéro atomique des atomes composant le matériau irradié. Dans ce pouvoir d'arrêt, deux contributions peuvent être distinguées ; celle des collisions nucléaires, où l'énergie cinétique de l'ion est transmise à un noyau atomique, et celle des collisions électroniques dans lesquelles l'énergie cinétique est transférée aux électrons atomiques qui s'excitent ou sont éjectés du noyau (ionisation). Le pouvoir d'arrêt peut alors s'écrire sous la forme de la somme de deux termes :

$$\frac{dE}{dx} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{nucl.} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{elec.} \quad (1.13)$$

avec les indices *nucl.* et *elec.* indiquant respectivement les contributions nucléaire et électronique dans l'arrêt de l'ion pour une cible donnée. L'importance relative de ces deux contributions varie avec l'énergie et le numéro atomique de l'ion incident. Le pouvoir d'arrêt nucléaire prédomine lorsque l'énergie cinétique est basse et que le numéro atomique du projectile est élevé. Dans ce cas, les ions interagissent

principalement avec les noyaux des atomes cibles. Les collisions sont élastiques et la trajectoire de l'ion est fortement modifiée. À l'inverse, le pouvoir d'arrêt électronique prédomine si l'énergie cinétique du projectile est élevée et que le numéro atomique de l'ion est faible. Les ions incidents interagissent alors principalement avec les électrons de la matière. Ces collisions sont inélastiques et la trajectoire de l'ion est faiblement modifiée.

Les effets des ions dans chacun des deux régimes sont schématisés sur la figure 1.10. Dans le cas de droite, les collisions électroniques sont prédominantes, l'ion est peu dévié de sa trajectoire initiale et son énergie cinétique est transférée aux électrons, ce qui engendre une élévation de la température du matériau dans un cylindre de quelque nanomètre de diamètre autour de la trajectoire de l'ion. Ce phénomène se déroule lorsque l'énergie cinétique des ions est comprise entre le MeV et le GeV [57]. Cette gamme d'énergie correspond à des longueurs de pénétration de l'ion allant typiquement du micromètre au millimètre. Pour les cas étudiés dans ce manuscrit, les énergies cinétiques sont situées entre le keV et le MeV impliquant majoritairement des collisions nucléaires. Ce régime est schématisé à gauche sur la figure 1.10. Les ions incidents dans cette gamme d'énergie peuvent pénétrer sur des épaisseurs allant de quelques nanomètres jusqu'à quelques micromètres au maximum et générer des perturbations à cette échelle au sein du matériau.

Ces collisions nucléaires étant élastiques, elles engendrent un transfert partiel de l'énergie cinétique de l'ion incident aux atomes cibles. Si l'énergie transférée à l'atome cible dépasse l'énergie critique de déplacement, celui-ci peut être expulsé de

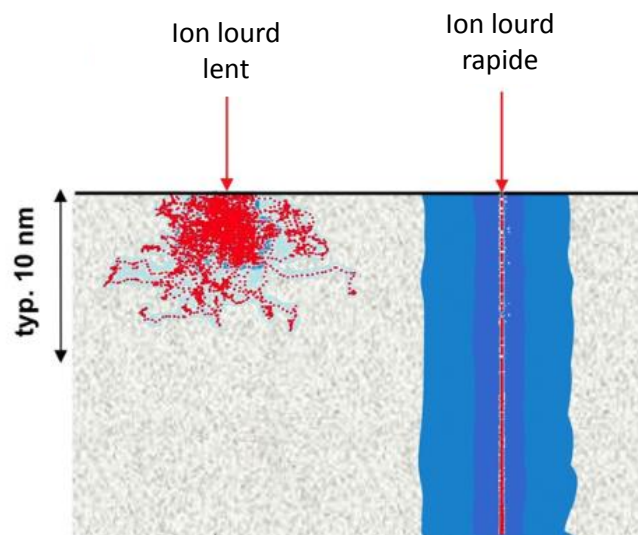


FIGURE 1.10 – Schéma représentant les effets des ions lourds lents à gauche et des ions lourds rapides dans la matière [57].

son site initial en créant généralement une paire de défauts ponctuels de type lacune et atome interstitiel (cf figure 1.11) [59]. Le premier atome en mouvement peut posséder une énergie suffisante pour engendrer à son tour, par collision élastique, le déplacement de plusieurs autres atomes du matériau. Ces collisions sont qualifiées de secondaires et sont représentées sur le schéma de la figure 1.11. Nous parlons alors de cascades de collisions au sein du matériau irradié générant un volume dans lequel les atomes ont été déplacés. Si ces cascades de collisions ont lieu à proximité de la surface du matériau les atomes peuvent être pulvérisés (figure 1.11). Néanmoins, nous verrons dans le chapitre 2 que la pulvérisation est très faible dans nos conditions d'irradiation.

Les défauts ponctuels créés par l'impact des ions lourds ne se limitent pas à des paires de lacune et d'atome interstitiel. Les différents de défauts ponctuels envisageables dans un matériau binaire sont schématisés sur la figure 1.12. Si l'on résume :

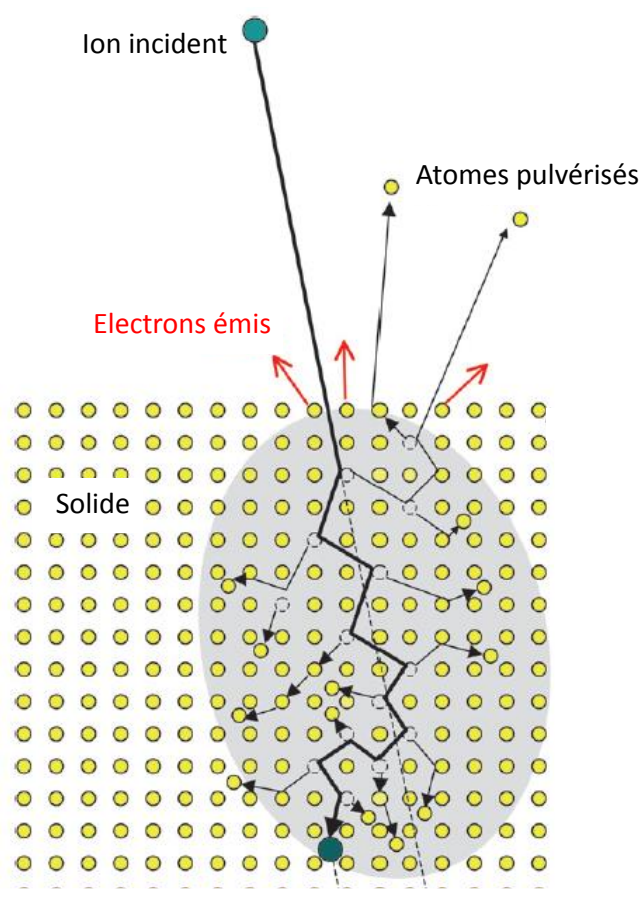


FIGURE 1.11 – Schéma représentant une cascade de collisions élastiques [59].

- Les atomes éjectés de leurs sites atomiques sans être remplacés donnent lieu à des sites atomiques inoccupés. Ce sont des lacunes.
- Ces atomes peuvent arrêter leur parcours au sein du matériau dans des sites interstitiels ou remplacer un atome de la deuxième espèce chimique, présente dans le matériau binaire, en formant respectivement un atome interstitiel ou un anti-site.
- De la même façon les ions peuvent s'implanter dans le matériau irradié dans un site interstitiel (atome étranger interstitiel) ou en prenant la place d'un atome du matériau, ce défaut est alors nommé atome étranger en substitution.

La connaissance actuelle de la physique des interactions des ions avec la matière a permis, à la communauté scientifique, d'effectuer des prédictions fiables en simulant les cascades de collisions ainsi que le parcours des ions dans la matière. Les simulations les plus courantes utilisent la méthode de Monte Carlo. Ces simulations sont des outils permettant d'estimer de façon fiable la densité de collisions élastiques, la densité de défauts ponctuels ou d'ions implantés ainsi que la contribution du pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique dans des conditions d'irradiation fixées. Les méthodes suivies pour extraire ces grandeurs à partir des résultats des simulations seront détaillées dans le chapitre 2. Ces calculs sont généralement effectués en considérant la température de l'échantillon à 0 K. Les résultats obtenus ne tiennent alors pas compte de la réparation des défauts ponctuels, ainsi que de

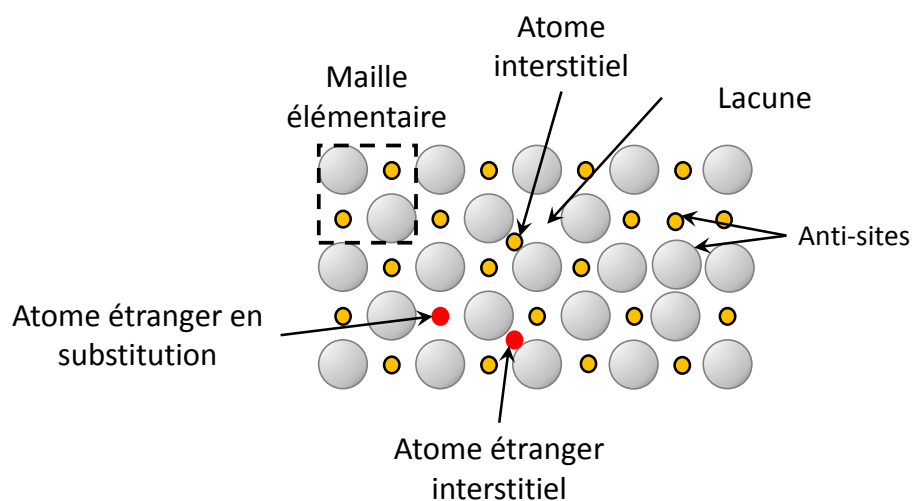


FIGURE 1.12 – Schéma des défauts ponctuels qui peuvent être engendrés par des collisions élastiques dans un matériau binaire.

leur diffusion favorisée par l'agitation thermique. Certaines simulations, basées sur des calculs de dynamique moléculaire [60, 61] considérant les interactions électroniques et nucléaires des ions tout au long de leur parcours, rendent compte de la diffusion et prévoient une organisation des défauts ponctuels sous forme d'amas de type de défauts (par exemple des amas de lacunes et des amas d'atomes interstitiels voir figure 1.13). Cela a été confirmé expérimentalement par des mesures de microscopie électronique [62, 63].

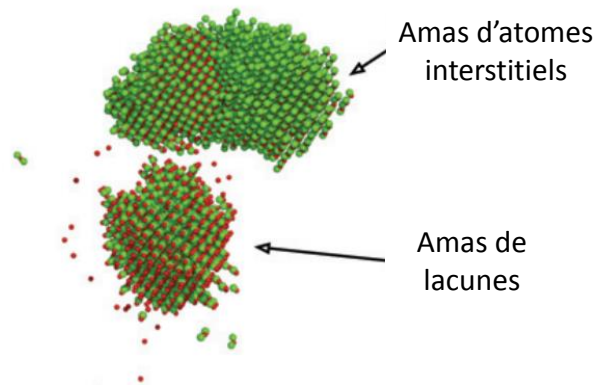


FIGURE 1.13 – Simulation par dynamique moléculaire de la diffusion des défauts [61].

### 1.2.3 Transformation de phase

La structure cristalline d'un matériau sous irradiation est amenée à être modifiée, par la création de défauts, engendrant ainsi un changement de paramètre de maille, de phase cristalline voir une amorphisation du matériau. Les phases cristallines créées par l'impact d'ions peuvent être métastables ou à l'équilibre.

Prenons l'exemple d'un composé métallique binaire A-B dont le diagramme de phase est reproduit schématiquement sur la figure 1.14 a). A et B sont deux composés métalliques de structure cubique faces centrées (CFC). En fonction de sa composition, l'alliage peut être dans différentes phases structurales  $\alpha$  (CFC), AB de structure CsCl et  $AB_3$ . Les énergies de Gibbs correspondant à ces phases, tracées sur la figure 1.14 b) en fonction de la composition, exhibent deux allures différentes. Les courbes des phases  $\alpha$  et AB présentent un minimum qui s'étale sur une large gamme de concentration de l'élément B dans le composé. Ce minimum large, relié à un vaste champ d'existence de la phase dans le diagramme de phase, signifie que les modifications structurales locales induites par les ions ne peuvent pas augmenter significativement l'énergie de Gibbs du composé. À l'inverse, la

phase  $AB_3$ , possédant un champ d'existence peu étendu, correspond à une courbe de l'énergie de Gibbs qui présente un minimum localisé. Ce minimum localisé signifie qu'un faible changement de structure ou de concentration de défauts peut produire une augmentation importante de l'énergie de Gibbs. Sur la figure 1.14 c) un grossissement de la courbe de l'énergie de Gibbs autour de la phase  $AB_3$  est tracé ainsi que les courbes correspondant à l'énergie de Gibbs nécessaire pour passer dans un état métastable ou amorphe. L'impact des ions peut générer, par l'intermédiaire de cascades de collisions, des sauts en énergie (représentés par les petites flèches noires sur la figure 1.14 c)) qui en s'additionnant, peuvent mener le composé à une phase métastable ou amorphe. Les ions incidents peuvent ainsi engendrer, en modifiant l'énergie de Gibbs, une transformation de la phase cristalline en une autre phase cristalline à l'équilibre ou métastable ou en une phase amorphe.

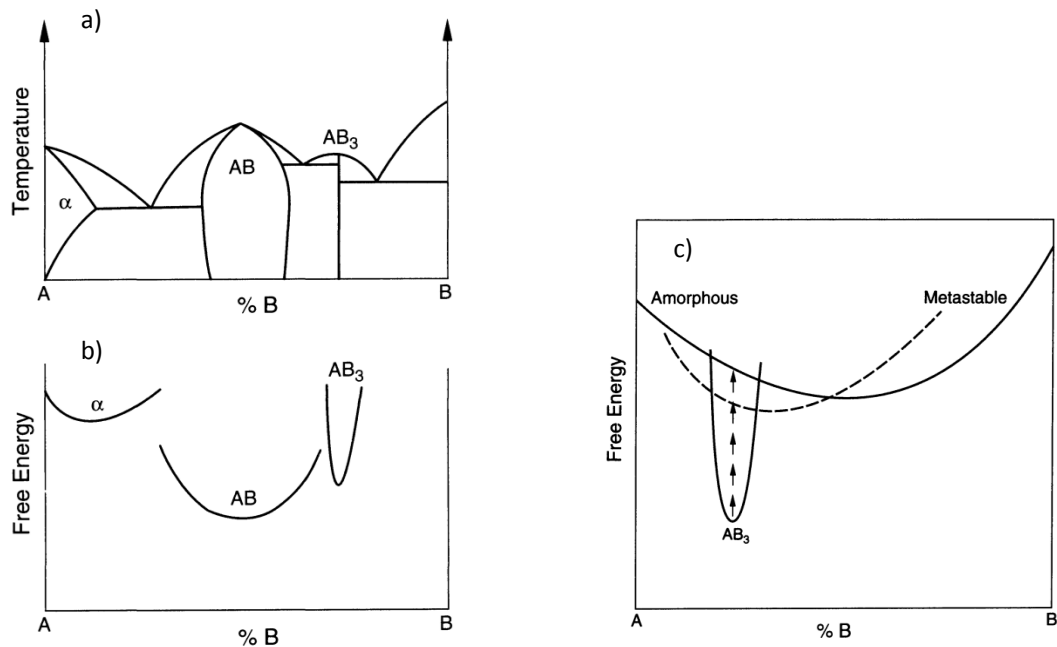


FIGURE 1.14 – Diagramme de phase schématique a) et l'énergie libre de Gibbs b) en fonction de la composition d'un composé binaire A-B. Zoom de l'énergie libre de Gibbs du composé  $AB_3$ , amorphe (en ligne continue) et du composé métastable cristallin c). Ces figures sont extraites de la référence [52].

### 1.2.4 Estimation de l'élévation de la température

Pendant l'irradiation, l'énergie cinétique des ions incidents a la possibilité d'être convertie en chaleur et donc d'élérer la température du matériau cible. La valeur

de cette élévation dépend de la puissance du faisceau incident  $\mathcal{P}$ , de la capacité thermique massique du matériau considéré  $\kappa$  ainsi que de sa masse  $m$ . L'estimation de cette élévation de température des échantillons dans nos études a été effectuée à l'aide de valeurs, choisies pour correspondre au cas où elle serait la plus élevée. En conséquence, nous avons pris les conditions de l'irradiation effectuée avec des ions  $\text{Kr}^{17+}$ , d'énergie cinétique de l'ordre de 300 keV soit  $5 \times 10^{-14}$  J par ion. Le faisceau d'ions a une intensité qui est de l'ordre de  $2 \mu\text{A}$  correspondant à  $7 \times 10^{11}$  ions par seconde. Dans ces conditions, la puissance du faisceau s'élève à 50 mW. Pour calculer la chaleur induite par cette puissance, nous avons considéré que l'échantillon était isolé, ce qui n'est pas le cas puisqu'il est collé sur un support métallique, comme nous le verrons dans le chapitre 2 sur la figure 2.4. L'augmentation de température a alors été calculée à l'aide de la relation  $\Delta T = Q/(m\kappa)$  avec  $Q$  la chaleur. En prenant une capacité thermique massique de l'arséniure de manganèse  $\kappa = 0.5 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$  (celle du fer-rhodium étant plus grande le  $\Delta T$  sera plus petit) et la masse de notre échantillon le plus petit  $m = 0.05 \text{ g}$ . Nous obtenons que l'élévation de la température du matériau exposé pendant une seconde est de l'ordre du kelvin.

Cette élévation de température est petite devant les effets recherchés et sera négligée dans la suite de ce manuscrit. Le calcul précis de l'élévation de la température locale de l'échantillon nécessite des simulations plus complexes qui ne seront pas effectuées dans cette étude. En fait, aucune indication expérimentale ne semble traduire une augmentation de la température locale de nos échantillons.





# Chapitre 2

## Méthodes expérimentales

*Ce chapitre présente les techniques expérimentales de base qui seront utilisées pour l'étude des effets de l'impact d'ions lourds sur des matériaux magnétocaloriques. Dans une première partie le fonctionnement de l'installation permettant l'irradiation des couches minces est présenté, ainsi que, les instruments de mesures permettant de contrôler la quantité d'ions reçue par les échantillons. Une seconde partie présente les différents instruments de mesures et les méthodes suivies pour extraire des grandeurs physiques caractéristiques des propriétés magnétiques et structurales des matériaux, à partir des données mesurées sur les échantillons avant et après irradiation, telles que l'aimantation ou la position et l'intensité des pics de diffraction des rayons X.*

### 2.1 Installation SIMPA

Pour irradier nos échantillons nous avons utilisé la Source d'Ions Multichargés de Paris (d'où son acronyme SIMPA). Cette source de type ECR (« Electron Cyclotron Resonance ») développée par la société Pantechnik est partagée entre deux équipes de deux laboratoires : l'Institut des NanoSciences de Paris et le Laboratoire Kastler Brossel, l'une étudiant la dynamique d'interaction des ions avec la matière (jet supersonique d'agrégats, couches minces et poudres) et l'autre étudiant la structure des ions multichargés par spectroscopie X du plasma. Dans cette section, le principe de fonctionnement de la source d'ion sera brièvement expliqué ainsi que le fonctionnement des différents éléments présents sur la ligne de transport permettant de moduler la forme et l'intensité du faisceau d'ions. Enfin, les systèmes de mesure utiles pour l'irradiation de matériaux tels que les couches minces et les poudres seront présentés.

### 2.1.1 Production d'ions lourds multichargés de basse vitesse

La plateforme SIMPA est divisée en trois parties : la création et le confinement des ions dans la chambre plasma, la ligne de transport qui permet de les trier et de les guider jusqu'à la chambre d'irradiation, qui est la troisième partie. Toute l'installation est sous un vide secondaire, cela signifie que la pression se situe entre  $10^{-7}$  mbar et  $10^{-9}$  mbar, évitant l'interaction des ions avec des gaz résiduels.

Les ions sont générés dans la chambre plasma de la source. Un gaz principal y est injecté et chauffé par des micro-ondes de façon à former un plasma, qui est un mélange d'ions et d'électrons. Ce plasma est confiné, au centre de la chambre, à l'aide d'un hexapôle magnétique et de deux aimants permanents (représentés en vert et en bleu sur la figure 2.1). Les électrons tournent autour des lignes de champ et sont accélérés par résonance lors de l'injection des micro-ondes électromagnétiques à une fréquence de 14.5 GHz. Le plasma, une fois créé, s'auto-entretient grâce à cette résonance. En effet, les électrons ayant acquis une certaine énergie cinétique, ionisent les atomes du gaz principal, injecté, pour former des ions. Le gaz principal peut être de différente nature, typiquement dans cette thèse, nous avons utilisé de l'hélium de l'oxygène, du néon, de l'argon et du krypton. Pour favoriser la formation d'ions hautement chargés, le plasma peut être dopé en électrons à l'aide

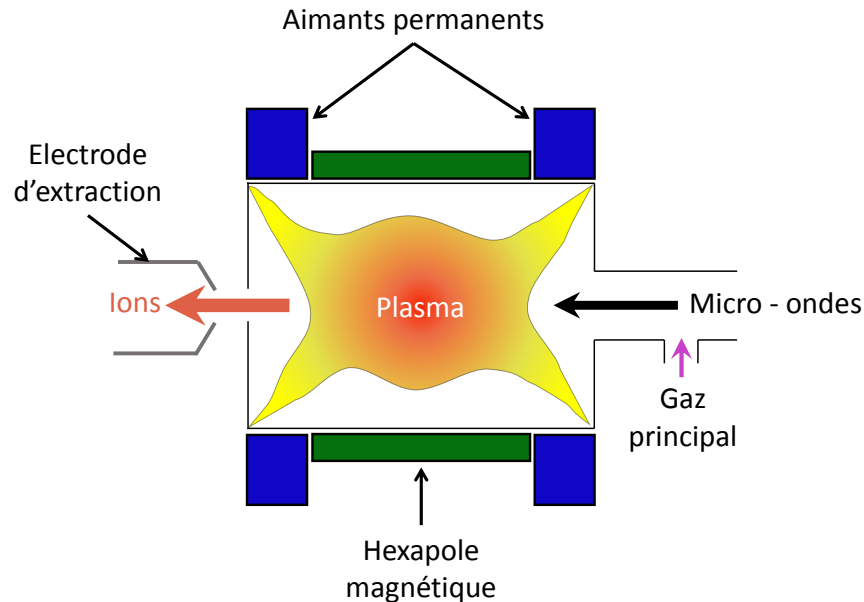


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la chambre plasma en fonctionnement.

de l'électrode de polarisation. Dans le même but, un gaz porteur peut aussi être utilisé. Ces ions sont ensuite extraits par l'intermédiaire d'une lentille d'extraction, positionnée à la sortie de la chambre plasma, qui est à un potentiel différent de celui du plasma. Cette différence de potentiel est de l'ordre de la dizaine de kilovolt. Les ions présents dans le plasma sont accélérés et extraits de ce dernier. La charge de l'ion et la haute tension d'extraction déterminent l'énergie cinétique acquise par l'ion accéléré. La source SIMPA produit des ions, dits lents, ayant une énergie cinétique de l'ordre du keV. Dans notre cas, les ions sont accélérés qu'une seule fois avec la lentille d'extraction, contrairement à d'autres accélérateurs qui possèdent plusieurs étages d'accélération permettant d'atteindre des énergies cinétiques de l'ordre du MeV ou plus, on parle alors d'ions rapides. Une fois ces ions extraits de la chambre plasma (indiquée en rouge sur la figure 2.2), ils parcourent la ligne de transport, dont les différents éléments sont indiqués en bleu sur la figure 2.2.

Le solénoïde, positionné juste après la chambre plasma, permet la focalisation du faisceau d'ions et le dipôle magnétique les trie selon le rapport de leurs masses atomiques sur leurs charges. Dans la dernière partie de la ligne de transport, celle

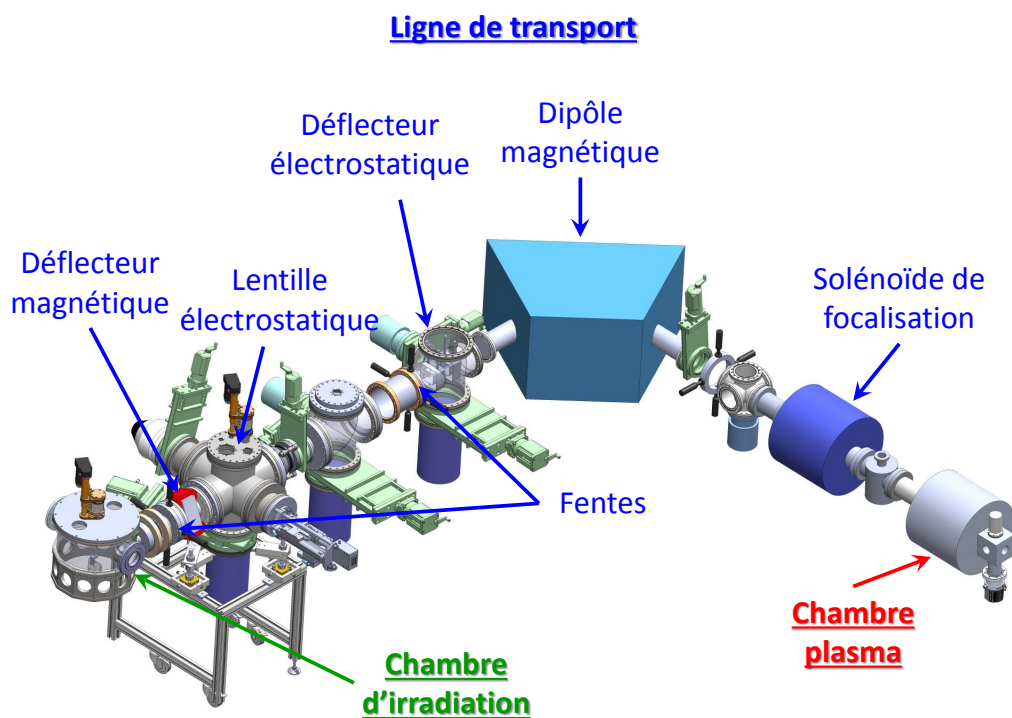


FIGURE 2.2 – Plan de la plateforme SIMPA.

se situant entre le dipôle et la chambre d'irradiation, des déflecteurs, lentilles électrostatiques et magnétiques ainsi que des fentes permettent de faire les réglages fins du faisceau et notamment de modifier la forme, la direction et la focalisation de ce dernier avant d'être introduit dans la chambre d'irradiation. Dans le cas des irradiations, l'homogénéité du faisceau d'ion est un facteur important, comme nous le verrons par la suite, car les caractérisations effectuées sont des mesures moyennées sur une surface ou le volume de l'échantillon.

## 2.1.2 Irradiation des échantillons

Après avoir traversé les différents éléments magnétiques et électrostatiques présents sur la ligne de transport, les ions d'une charge et d'une énergie cinétique connues pénètrent dans la chambre d'irradiation. Cette dernière partie de l'installation est mobile et peut être changée en fonction du but de l'expérience.

### 2.1.2.1 Présentation

La chambre d'irradiation qui a été utilisée est couplée à une deuxième expérience utilisant un jet d'agrégat. Dans cette partie nous ne détaillerons que les éléments de la chambre utiles à l'irradiation d'échantillons qui sont tous représentés et indiqués sur la figure 2.3. Un porte échantillon mobile permet d'introduire ou de retirer les échantillons du faisceau d'ions. Il possède 3 supports qui sont orientés de façon à avoir un angle entre la normale de l'échantillon et le faisceau d'ions de 0 ou 60°. Ce sont les deux angles d'incidences qui seront utilisés par la suite.

Une caméra CCD image et repère la position de l'échantillon à irradier et celle du faisceau d'ions dans la chambre d'irradiation. Ces deux images permettent, dans un premier temps, de superposer ces positions et de régler la forme et l'intensité du faisceau d'ions de façon à ce qu'il soit homogène sur toute la surface de l'échantillon à irradier.

Un réglage plus fin de l'homogénéité de l'intensité du faisceau est obtenu par un système de cage de Faraday rétractable [64] (figure 2.3), qui mesure un courant électrique proportionnel au nombre d'ions reçus par seconde. Ce système est équipé d'un moteur permettant la translation verticale des 45 cages de Faraday qui le compose. L'une des cages, représentée en bleu foncé sur le schéma de la figure 2.3, possède un diamètre de 22.8 mm. En dessous de cette cage, se situe une surface composée de 44 cages de Faraday de diamètre inférieur (0.3 mm), réparties sur quatre lignes horizontales (la surface est représentée en marron et les cages de Faraday en noir sur la figure 2.3). Cette surface, à une position verticale donnée, peut acquérir 44 mesures de courant électrique en différents points de l'espace. Ainsi, en effectuant des mesures pas à pas, lors d'une translation verticale en

direction du faisceau d'ion, le système de petites cages de Faraday peut établir un profil en courant électrique du faisceau. Ce type de mesure permet d'avoir une estimation de l'homogénéité du faisceau d'ions plus précise que celle obtenue par la caméra CCD et ainsi d'optimiser les réglages de la source d'ions avant l'irradiation.

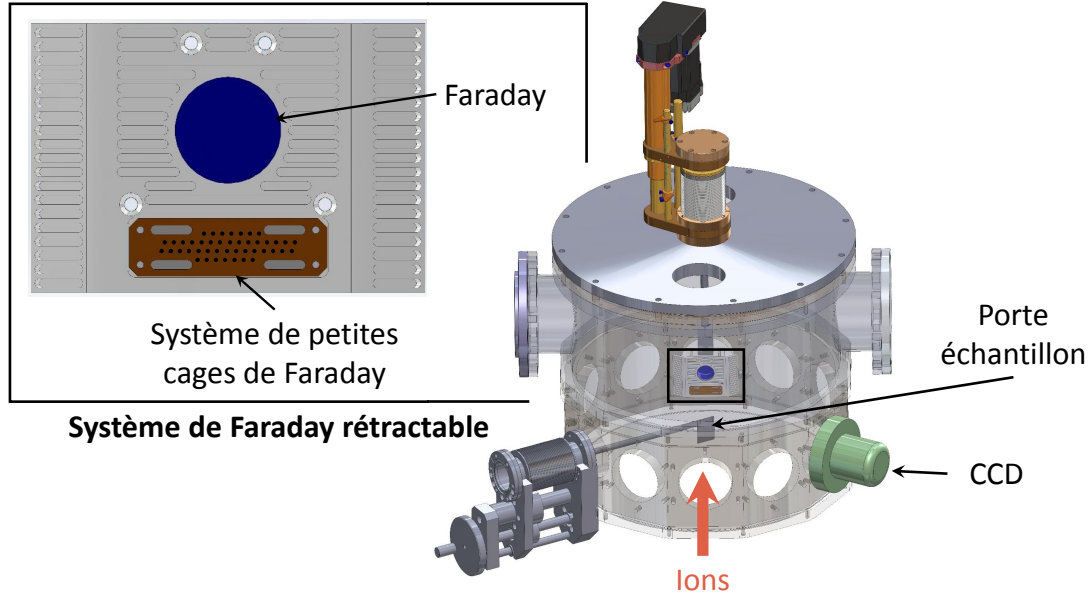


FIGURE 2.3 – Chambre d'interaction positionnée au bout de la ligne de transport et le système rétractable de Faraday agrandi dans l'encadré.

### 2.1.2.2 Calcul de la fluence

La quantité d'ions reçue par l'échantillon, durant l'irradiation, est un paramètre important que nous souhaitons contrôler de la façon la plus précise possible. La surface équipée de cage de Faraday rend accessible ce contrôle de par sa cartographie en courant. À partir des courants mesurés par chacune des 44 cages de Faraday, la quantité d'ions reçue par unité de surface, nommée la fluence, peut être estimée. En effet, le nombre d'ions reçus par une petite cage de Faraday pendant le temps d'irradiation ( $t_{irradiation}$ ) est égal au produit du courant mesuré ( $I_{Faraday}$ ) et du temps divisé par le produit de la charge de l'ion considéré ( $q$ ) et de la charge élémentaire ( $e$ ). Ce nombre d'ions reçus divisé par la surface d'une cage de Faraday donne la fluence reçue par cette cage (voir la formule (2.1)). Elle est généralement exprimée en ions/cm<sup>2</sup>.

$$F = \frac{I_{Faraday} t_{irradiation}}{q e S_{Faraday}} \quad (2.1)$$

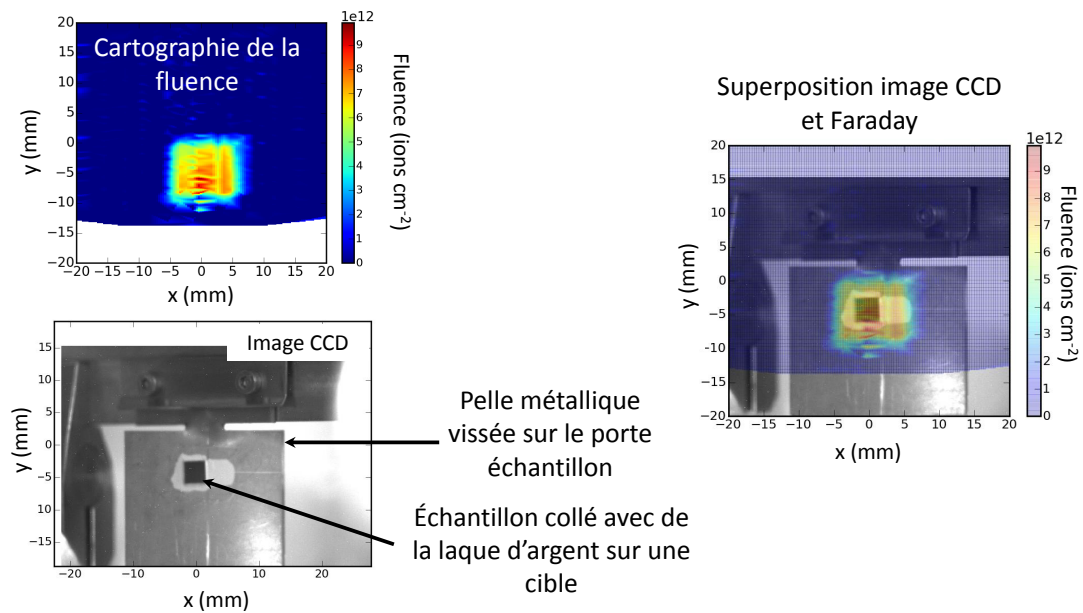


FIGURE 2.4 – Sur cette figure la cartographie de la fluence et l'image CCD d'un échantillon irradié sont présentées de façon indépendante, à gauche et superposées, à droite.

En conséquence, à partir du profil en intensité du faisceau initialement mesurée, la cartographie en fluence peut être déterminée. Avant l'irradiation des échantillons, ce calcul permet d'estimer le temps d'irradiation nécessaire pour atteindre la fluence souhaitée. Après l'irradiation, ce profil de faisceau superposé à l'image de l'échantillon acquise par la caméra CCD mène à une cartographie de la fluence reçue par l'échantillon (comme le montre la figure 2.4) avec une précision de l'ordre de 10%.

### 2.1.2.3 Estimation des grandeurs caractéristiques de l'irradiation : profondeur de pénétration des ions, pouvoir d'arrêt, densité des ions implantés et des collisions élastiques

Comme nous l'avons vu dans la sous-section 1.2.2, la connaissance actuelle de l'interaction ion-solide a permis de développer des méthodes de calcul prévoyant de façon fiable les effets de l'impact des ions dans la matière. Le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [65], utilisant la méthode de Monte Carlo, est l'une d'elles. Les résultats obtenus par ces calculs nous ont permis de choisir des conditions optimales pour irradier des couches minces et estimer des grandeurs caractéristiques des irradiations effectuées.

Pour une cible donnée, avant toutes irradiations, l'énergie cinétique et l'angle

d'incidence des ions sont choisis à l'aide des résultats des simulations. La composition chimique de l'échantillon, les épaisseurs des différentes couches qui le composent, l'angle d'incidence et l'énergie cinétique des ions incidents sont des variables du logiciel. Pour un échantillon et une espèce d'ion incident donnés, la modification de l'angle d'incidence et de l'énergie cinétique permet de régler la longueur de pénétration moyenne des ions. Notre objectif est de fixer cette longueur moyenne au centre de la couche mince étudiée, sans endommager le substrat. De cette façon, les ions interagissent majoritairement avec les atomes de la couche étudiée. Pour chaque numéro atomique de l'ion incident et pour chaque composition différente d'échantillon, les prédictions obtenues par calculs permettront de définir les conditions optimales pour respecter nos exigences. À titre d'exemple, sur la figure 2.5, les résultats d'une simulation effectuée avec des ions incidents néon de 90 keV et un angle d'incidence de  $60^\circ$  sur une couche mince d'arséniure de manganèse (MnAs) de 150 nm d'épaisseur, déposée sur de l'arséniure de gallium (GaAs) et recouverte de 10 nm d'arsenic, sont exposés. Cette figure représente la densité d'ions implantés dans l'échantillon en fonction de l'épaisseur de celui-ci. Ces conditions d'irradiation répondent à nos exigences autant du point de vue

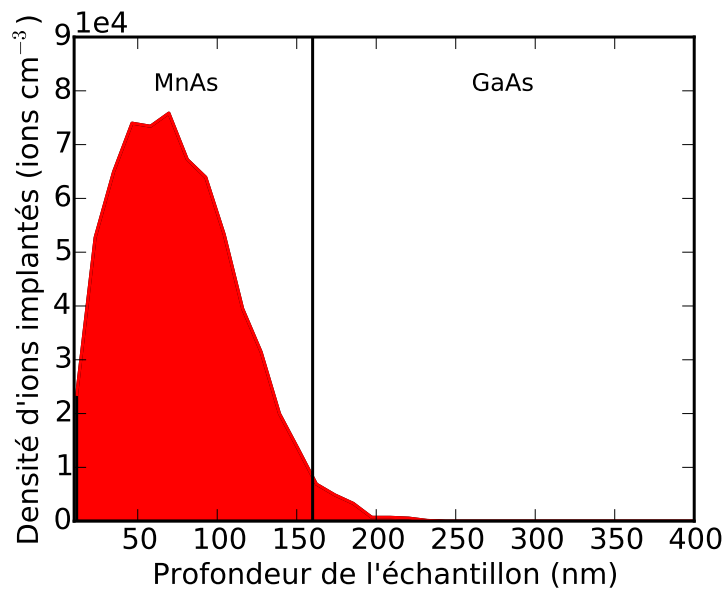


FIGURE 2.5 – Densité des ions implantés dans une couche mince de 150 nm d'arséniure de manganèse déposée sur un substrat d'arséniure de gallium. Les ions incidents sont des ions de néon d'une énergie cinétique de 90 keV et d'un angle d'incidence de  $60^\circ$ .

de la pénétration moyenne des ions, que de la préservation du substrat, puisque seulement une faible quantité d'ions atteint celui-ci. Ces conditions ont donc été utilisées, comme nous le verrons dans le chapitre 3 (section 3.4), pour irradier les couches minces de MnAs. Ce type de courbe, représentant la densité des ions implantés en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, ne sera pas présentée pour toutes les conditions d'irradiation, par contre, la longueur moyenne de pénétration sera mentionnée dans les tableaux récapitulant les conditions d'irradiation que nous verrons ultérieurement.

Nous avons préférentiellement conservé un angle d'incidence de  $60^\circ$  pour des raisons pratiques car il permet une meilleure visualisation de l'échantillon sur la caméra CCD. Cependant, dans certains cas, il sera modifié, par exemple, lors d'irradiation avec des ions possédant un numéro atomique élevé (le krypton) et pénétrant, pour une énergie cinétique donnée, moins profondément dans le matériau cible. Il sera alors nécessaire de positionner l'échantillon de façon à ce que l'incidence du faisceau soit normale à la surface, c'est à dire à un angle d'incidence nul.

L'énergie cinétique des ions incidents est égale au produit de la tension d'extraction et de la charge de l'ion extrait. C'est en réglant ces deux paramètres qu'en pratique nous fixons l'énergie cinétique des ions incidents. Il faut savoir que la tension d'extraction est limitée à une valeur maximale de 16 kV. Pour atteindre des énergies cinétiques élevées la charge des ions devient un paramètre important.

Une fois les conditions d'irradiation fixées, le pouvoir d'arrêt prédominant peut être déterminé. Les courbes de l'évolution du pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique en fonction de l'énergie cinétique des ions incidents sont représentées sur la figure 2.6. Ces courbes correspondent au cas d'ions néon impactant de l'arséniure de manganèse. La contribution des noyaux atomiques dans l'arrêt de l'ion reste prédominante jusqu'à environ une énergie cinétique de  $10^5$  eV. Cela signifie, comme nous l'avons vu dans la sous-section 1.2.2, qu'il y a majoritairement des collisions élastiques au sein du matériau, conduisant à la création de défauts ponctuels. Ces défauts peuvent être induits, non seulement, par les collisions élastiques, mais également, par l'implantation des ions dans la couche mince étudiée.

Pour desintriquer la contribution des collisions élastiques de celle de l'implantation des ions sur la modification des propriétés des matériaux magnétocaloriques, nous avons choisi de quantifier le nombre d'ions implantés dans la couche mince étudiée, ainsi que, le nombre de collisions élastiques. L'estimation de ces quantités se fait à partir de l'historique de toutes les collisions élastiques au sein de l'échantillon répertoriées par le logiciel de simulation. Dans cet historique une sélection en profondeur peut être faite, à l'aide d'un programme développé en langage python, de façon à conserver uniquement les événements s'étant déroulés dans la couche mince étudiée. Ainsi, le nombre de collisions élastiques moyen,  $N_{coll}$ , et le nombre



d'ions implantés moyen,  $N_{ion}$ , dans la couche sont déterminés. Il faut noter que les collisions élastiques comptabilisées sont uniquement celles qui engendrent un déplacement de l'atome cible et donc la formation d'un défaut ponctuel. Ce nombre,  $N_{coll}$ , tout comme  $N_{ion}$ , est proportionnel au nombre de défauts ponctuels moyen générés par un ion. Comme nous le verrons par la suite ces valeurs permettent de calculer des densités d'ions implantés et de collisions élastiques qui seront estimées à partir des fluences reçues par les échantillons. Les incertitudes relatives de ces deux grandeurs sont égales à celle des fluences (de l'ordre de 10%).

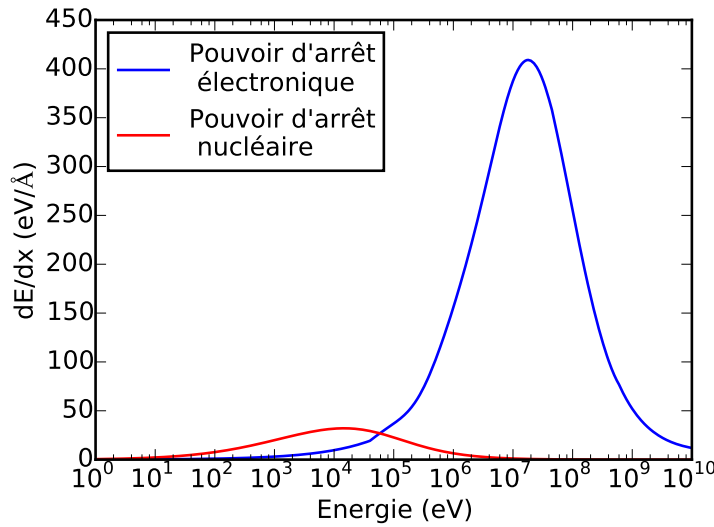


FIGURE 2.6 – Pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de l'énergie cinétique des ions néon incidents sur de l'arséniure de manganèse.

## 2.2 Caractérisation des propriétés des matériaux

Dans le chapitre 1, nous avons vu que les ions lourds de basse vitesse induisent des défauts ponctuels, qui engendrent des modifications des propriétés magnétiques ou des propriétés structurales. Ces propriétés ont été caractérisées par l'intermédiaire de différentes techniques expérimentales qui vont être présentées dans cette section. Nous verrons le principe de la diffraction des rayons X, ainsi que, les méthodes pour extraire le paramètre de maille des échantillons et le paramètre d'ordre, dans le cas particulier des couches minces de fer-rhodium (FeRh). Nous poursuivrons par la présentation d'une deuxième technique expérimentale utilisant les rayons X, qui nous a permis d'estimer l'épaisseur de nos couches minces avant

et après irradiation. Cette section se terminera par les principes de fonctionnement du microscope à force magnétique et de deux magnétomètres, ainsi que, les méthodes suivies pour extraire de ces mesures des grandeurs physiques, telles que, l'aimantation ou la variation d'entropie isotherme, par exemple.

## 2.2.1 Propriétés structurales

### 2.2.1.1 Paramètre de maille et paramètre d'ordre

Les atomes constituant la matière cristallisée sont organisés de manière périodique. Dans cette organisation une maille élémentaire peut être définie pour chaque structure cristallographique. Elle contient des nœuds associés à des motifs constitués d'un atome pour les cas simples et de plusieurs pour les plus compliqués. Par différentes translations, de cette maille, la structure cristalline peut être reproduite. Dans cette structure plusieurs plans réticulaires, identifiables grâce à leur indice de Miller, existent. Certains sont parallèles entre eux et forment une famille de plans réticulaires.

La diffraction des rayons X détermine la distance entre deux plans consécutifs d'une même famille. Les rayons X incidents sont diffusés par les atomes de la matière cristallisée. Ces rayons X diffusés interfèrent de façon constructive ou destructrice en fonction de leur direction. Les interférences constructives forment un pic en intensité sur les diagrammes de diffraction lorsque la loi de Bragg (2.2) est vérifiée :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (2.2)$$

avec  $d_{hkl}$  la distance entre deux plans réticulaires de la même famille possédant comme indice de Miller (hkl),  $\theta$  l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau

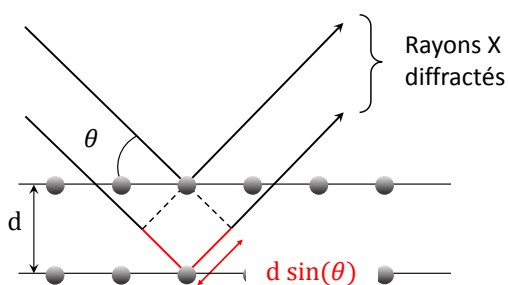


FIGURE 2.7 – Représentation schématique de la diffraction des rayons X sur des plans réticulaires. Avec  $d$  la distance entre les plans et  $\theta$  l'angle d'incidence. La différence de marche entre les deux faisceaux est tracée en rouge

de rayon X incident,  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X incidents.

Cette loi de Bragg est, en fait, la condition pour que les faisceaux soient diffractés. Il faut que la différence de marche des faisceaux soit égale au produit d'un nombre entier et de la longueur d'onde. La figure 2.7 est une représentation schématique des rayons X incidents sur une famille de plans réticulaires, espacés d'une distance  $d$ . L'angle entre les rayons X et la surface est  $\theta$  et la différence de marche est représentée en rouge et est égale à  $2d\sin(\theta)$ . Chaque pic de diffraction correspond à une famille de plans réticulaires et donc, à une distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . La structure cristalline de nos échantillons étant connues, la détermination de ces distances permet de déterminer les paramètres de maille.

Les mesures, à température ambiante, sont effectuées au laboratoire qui est équipé de deux diffractomètres avec un monochromateur [66]. Les pics de diffraction sont ajustés, avec une fonction Voigt, pour extraire les différentes caractéristiques, telles que, la position en angle du pic, son intensité et sa largeur. La position en angle, comme nous l'avons vu précédemment avec la loi de Bragg, permet de calculer le paramètre de maille avec une précision de l'ordre de 0.02%. Cette incertitude est estimée par rapport à la qualité de l'ajustement du pic.

L'intensité intégrée des pics de diffraction reflète l'amorphisation du matériau. L'incertitude de cette valeur est de l'ordre de 0.8%.

Des mesures de diffraction ont été faites sans monochromateur dans un autre laboratoire possédant une installation permettant de faire varier la température de l'échantillon sous atmosphère contrôlée [67].

Lorsque la structure cristalline d'un composé binaire est simple, comme c'est le cas pour le fer-rhodium (FeRh) qui est étudié dans le chapitre 4, le paramètre d'ordre peut être calculé [68, 69, 70]. Ce paramètre permet de quantifier le nombre d'atomes situés dans leurs sites atomiques respectifs : par exemple pour le FeRh, le nombre d'atomes de Fe ou de Rh situés dans les sites atomiques dédiés aux atomes, respectivement de Fe et de Rh.

La structure ordonnée du FeRh est cubique simple dans laquelle le pic de diffraction correspondant aux plans (100) est autorisée. Dans sa structure désordonnée, qui est cubique centrée, ce pic est éteint. L'intensité intégrée de ce pic, comparée à celle d'un pic insensible au désordre cristallin de la structure (ici nous prendrons celui des plans réticulaires (200)) permet d'évaluer le paramètre d'ordre du FeRh en utilisant la formule suivante :

$$s = \sqrt{I_{exp.}(100)/I_{exp.}(200)} / \sqrt{I_{theo.}(100)/I_{theo.}(200)} = \sqrt{I_{exp.}(100)/I_{exp.}(200)} / 1.07 \quad (2.3)$$

avec  $I_{exp.}(hkl)$  et  $I_{theo.}(hkl)$  les intensités expérimentales et théoriques intégrées des pics de diffraction correspondant aux plans (hkl). Si  $s = 1$  alors le matériau

est parfaitement ordonné. Ci  $s = 0$  les sites atomiques sont remplis aléatoirement, le matériau est désordonné. La valeur théorique de la racine carrée de ce rapport a été évaluée à 1.07 [69]. Les bornes de l'intégration de l'intensité des pics sont prises à la largeur à mi-hauteur. L'incertitude de l'intensité intégrée est de l'ordre de 0.8% en prenant en compte l'incertitude sur l'estimation de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité des pics. Cela correspond à une incertitude de 1% sur le paramètre d'ordre.

### 2.2.1.2 Estimation de l'épaisseur

La réflectométrie des rayons X permet de mesurer de façon non destructive l'épaisseur, la densité des différentes couches ainsi que la rugosité des interfaces composant une hétérostructure. Dans le cadre de cette thèse la réflectométrie est utilisée pour contrôler l'épaisseur des couches minces irradiées de façon à garantir l'absence de pulvérisation (point déjà abordé dans la sous-section 1.2.2) de la surface par les ions incidents.

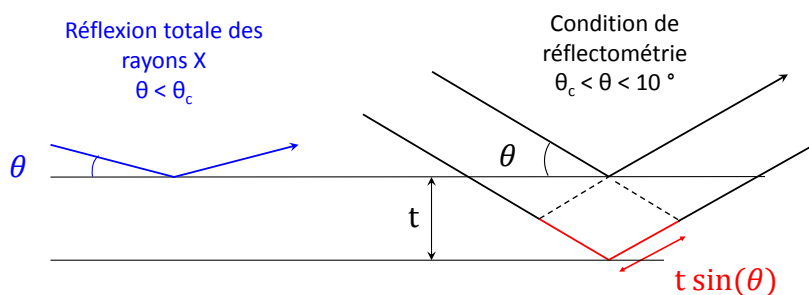


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de la réflexion totale des rayons X à gauche et de la réflectométrie des rayons X sur une couche d'épaisseur  $t$  à droite de la figure.

Les mesures s'effectuent à incidence rasante (angle d'incidence petit : quelques degrés). Pour les angles très petits (inférieur au degré) le faisceau incident est totalement réfléchi. Cette réflexion totale s'effectue jusqu'à un certain angle critique,  $\theta_c$  (voir figure 2.8). Ensuite, pour les angles supérieurs à  $\theta_c$ , les rayons X pénètrent la matière et sont réfléchis par les différentes interfaces présentes sur leur chemin. Ces faisceaux réfléchis interfèrent entre eux et forment des franges d'interférence dites de Kiessig de périodicité  $2\theta$ . Ici l'étude est comparative, une précision de quelques nanomètres est suffisante et accessible avec une approche simple. La loi de Bragg précédemment explicitée dans l'équation (2.2) peut être utilisée en remplaçant la distance entre les plans réticulaires ( $d_{hkl}$ ) par,  $t$  la distance entre les interfaces et

$\sin(\theta)$  par  $\theta$  car les angles sont petits. On obtient alors une épaisseur exprimée comme suit :

$$t = \frac{n \lambda}{2 \theta} \quad (2.4)$$

Après toute une série de mesures, nous pouvons affirmer que l'épaisseur des échantillons ne varie pas en fonction de la quantité d'ions reçus ni de leur masse, signifiant qu'il n'y a pas de phénomène de pulvérisation. Le tableau suivant répertorie les épaisseurs des deux couches minces étudiées composées de deux matériaux magnétocaloriques différents MnAs et FeRh. Les deux valeurs d'épaisseurs réper-

Couche mince	Épaisseur (nm)
MnAs	$150 \pm 6$
FeRh	$36 \pm 2$

TABLE 2.2 – Tableau regroupant les épaisseurs et les incertitudes associées pour chacune des couches minces étudiées par la suite.

toriées correspondent à deux synthèses : la première, celle d'une couche mince de MnAs sur un substrat de GaAs et la deuxième, celle d'une couche mince de FeRh sur un substrat de MgO. Tous les échantillons de MnAs et FeRh proviennent de ces deux synthèses. C'est pour cette raison que nous considérons qu'avant irradiation ils possèdent tous la même épaisseur : 150 nm pour les couches minces de MnAs et 36 nm pour les couches minces de FeRh. Les incertitudes reportées dans ce tableau sont estimées à partir de la distribution des épaisseurs mesurées des différentes couches minces avant et après irradiation.

## 2.2.2 Propriétés magnétiques

### 2.2.2.1 Propriétés magnétiques locales

L'acquisition d'images de microscopie à force magnétique (MFM) nécessitent de connaître la topographie de l'échantillon et c'est pour cette raison qu'elles sont couplées à l'acquisition d'images de microscopie à force atomique (AFM). Ces deux microscopies sont basées sur l'interaction entre la surface de l'échantillon et une pointe fine, dont le rayon de courbure est typiquement d'une dizaine de nanomètres. Cette pointe est fixée sur un levier sur lequel se réfléchit un faisceau laser en direction d'une photo-diode à quatre cadrants. Ce système permet de détecter la flexion du levier sous l'effet des forces exercées par la surface sur la pointe. Ces forces peuvent être de différentes natures, Coulombienne, Van der

Waals, tension de surface, électrostatique ou magnétique et se distinguent par leur portée qui peut varier de 1 Å à une centaine de nanomètres.

Lors de l'acquisition d'images AFM par le balayage de la surface par la pointe, une boucle de rétroaction est nécessaire pour pouvoir reconstruire la topographie de la surface. Généralement, la flexion du levier, reliée l'intensité de la force exercée sur la pointe, est fixée. La pointe, à quelques nanomètres de la surface, est sensible majoritairement aux forces Coulombienne. Lorsqu'elle est à proximité d'un défaut topographique, la boucle de rétro-action modifie la position verticale du levier pour que la flexion de celui-ci soit constante. De cette façon, en enregistrant la position verticale du levier, la topographie de l'échantillon peut être reproduite. Ces images seront acquises en mode « Tapping », signifiant que la pointe vibre à une certaine fréquence, typiquement une centaine de kHz.

Pour réaliser une image MFM, la pointe du microscope à force magnétique est aimantée verticalement et balaye la surface de l'échantillon en passant deux fois consécutives sur la même ligne de l'échantillon. Au premier passage, elle acquiert la topographie, en suivant la méthode expliquée précédemment, et au deuxième passage, elle s'éloigne de la surface de 15 à 100 nm. Cette distance, dite de vol, permet à la pointe magnétique d'être sensible à la composante verticale du champ magnétique de l'échantillon [71]. Ce champ magnétique exerce une force magnétique sur

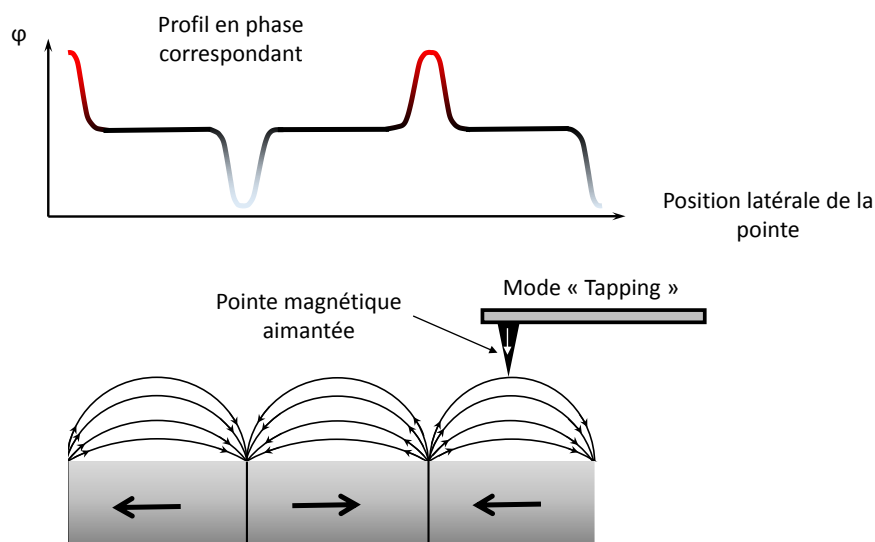


FIGURE 2.9 – Représentation schématique de la réponse de la pointe MFM aimantée sur une surface magnétique possédant des domaines.

la pointe dont la norme s'exprime comme suit :

$$F_z = \frac{\partial}{\partial z} E_m \text{ et } E_m = \vec{M}_{pointe} \cdot \vec{H}_{Ech.} \quad (2.5)$$

avec  $E_m$  l'énergie magnétique,  $M_{pointe}$  le champ magnétique de la pointe et  $H_{Ech.}$  le champ magnétique de l'échantillon. Il existe plusieurs modes de mesures MFM dont les plus répandus sont la mesure de la phase, la mesure de l'amplitude et la mesure de la fréquence de résonance du cantilever. Nous prendrons le cas particulier de la mesure de la phase, car c'est celle-ci que nous avons utilisée. La force magnétique, générée par l'échantillon, modifie la raideur du cantilever où la pointe est fixée :

$$k_f = k + \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (2.6)$$

La phase dépend alors du gradient de force magnétique. Un exemple de profil de phase associé à une surface magnétique possédant des domaines est schématisé sur la figure 2.9. Les images AFM et MFM obtenues simultanément permettent, d'une part, de vérifier que les images MFM ne sont pas polluées par les défauts topographiques et ,d'autre part, dans notre cas, de voir l'impact de l'irradiation sur les propriétés topologiques et magnétiques.

### 2.2.2.2 Mesures du moment magnétique, de l'aimantation

Pour évaluer les propriétés magnétiques des échantillons nous avons principalement utilisé deux magnétomètres mesurant le moment magnétique moyen du volume de l'échantillon. Dans la suite de ce manuscrit nous parlerons d'aimantation, exprimée en  $\text{emu cm}^{-3}$ , qui est le moment magnétique moyen (emu) divisé par le volume de l'échantillon. L'évolution de cette aimantation peut être acquise en faisant varier le champ magnétique appliqué ou la température de l'échantillon. Les performances et le fonctionnement de chacun de ces deux systèmes sont plus adaptés à un mode de mesure particulier : le magnétomètre à échantillon vibrant sera privilégié pour des mesures de l'aimantation,  $M$ , en fonction du champ magnétique,  $H$ , ( $M = f(H)$ ) alors que le magnétomètre utilisant des boucles SQUID le sera pour effectuer les mesures en fonction de la température ( $M = f(T)$ ). Ces deux instruments possèdent des éléments supraconducteurs nécessitant leur maintien à basse température, effectué grâce à de l'hélium liquide contenu dans un réservoir.

**Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué :** Le magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer : VSM) est un dispositif constitué de deux bobines de détection, au centre desquelles se trouve l'échantillon fixé sur une canne, comme représenté sur le schéma de la figure 2.10.

Comme le nom de l'appareil l'indique, l'échantillon, soumis à un champ magnétique statique et uniforme, vibre verticalement à une fréquence connue, ici 40 Hz. La variation de position de l'échantillon engendre une variation de flux magnétique au sein des bobines de détection qui crée, selon la loi Faraday, une différence de potentiel dans celles-ci [72]. Ces tensions, ainsi générées, sont faibles et nécessitent une détection synchrone récupérant uniquement le signal correspondant à la fréquence de vibration de l'échantillon. Ce système de mesure permet d'avoir une sensibilité de  $10^{-6}$  emu (soit  $10^{-9}$  A m<sup>2</sup>) sur le moment magnétique mesuré et de faire des acquisitions avec un champ magnétique appliqué pouvant aller jusqu'à 9 T dans une gamme de température variant de 2 à 350 K. Cet appareil de mesure sera privilégié pour acquérir les courbes  $M = f(H)$ , à une température fixe, car le champ magnétique peut varier rapidement, 150 Oe/s soit 0.9 T/min, la température, à l'inverse, varie lentement à cause de la longue thermalisation de l'appareil.

À partir des courbes isothermes ( $M = f(H)$ ) acquises à l'aide de ce magnétomètre sont extraites les courbes d'Arrott ( $M^2 = f(H/M)$ ) et différentes grandeurs en appliquant des méthodes qui vont être détaillées dans les paragraphes suivants.

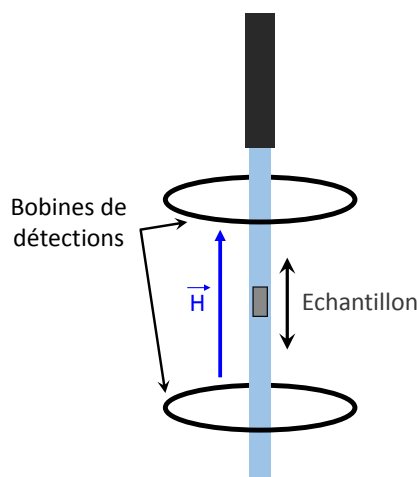


FIGURE 2.10 – Représentation schématique du principe de fonctionnement du VSM.

**Aimantation à une température donnée à 7 T :** Cette grandeur est extraite des mesures de  $M = f(H)$  à une température donnée, en particulier dans le chapitre 4. Le VSM a été privilégié, pour ces mesures, car l'échantillon vibrant, ainsi que, la détection synchrone permettent d'être sensible uniquement à l'aimantation du matériau étudié.



L'incertitude de cette aimantation, à une température donnée et à 7 T, possède deux contributions. L'une, est liée à l'erreur faite sur l'estimation du volume de la couche mince magnétique. Nous avons vu que l'incertitude sur l'épaisseur des couches de MnAs s'élève à 4% et celles de FeRh à 6%. La surface des échantillons sera évaluée à l'aide d'un microscope optique avec une précision de  $0.2 \text{ mm}^2$ , ce qui correspond au maximum à une incertitude de 7% sur le calcul de leur volume et donc sur l'aimantation mesurée par le VSM. Une deuxième contribution s'ajoute lorsque les courbes  $M = f(H)$  n'atteignent pas la même valeur à 7 T pour un champ magnétique croissant et décroissant, ce qui est souvent visible sur des courbes bruitées. Dans ce cas, l'écart entre les deux valeurs est pris en compte dans l'estimation de l'incertitude.

**Aire de l'hystérésis magnétique :** Lorsqu'un matériau, possédant une transition entre une phase non-magnétique et une phase ferromagnétique, est positionné dans le VSM, à champ magnétique nul et proche de sa température de transition de phase, l'augmentation du champ magnétique peut induire sa transition. Ce type de mesures sera effectué dans les deux chapitres 3 et 4, sur deux composés différents, afin de sonder la transition de phase et l'hystérésis associée.

À partir de ces isothermes, dans le chapitre 3, l'aire de l'hystérésis a été calculée en faisant la différence des intégrales des courbes  $M = f(H)$  obtenues en diminuant le champ magnétique et en l'augmentant.

L'incertitude a été estimée en prenant en compte le bruit des mesures. Pour cela un ajustement des courbes a été fait avec un polynôme d'ordre élevé, pour qu'il corresponde au mieux aux données expérimentales, comme nous le voyons dans la

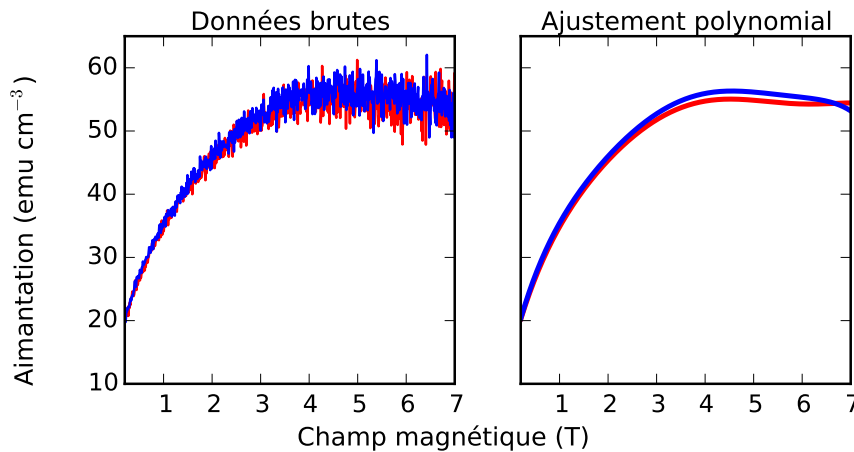


FIGURE 2.11 – Exemple des données brutes et de l'ajustement polynomial correspondant.

figure 2.11. Nous pouvons remarquer qu'à 7 T l'ajustement n'est pas correct mais il est souvent difficile d'ajuster les derniers points d'une courbe. Deux valeurs d'aire ont été obtenues à partir des données brutes et ajustées. L'écart entre ces valeurs et la moyenne nous donne la valeur de la première contribution à l'incertitude finale.

La deuxième contribution est liée aux valeurs limites de champ magnétique prises pour effectuer les intégrales. Cependant, cette contribution est faible car l'hystérésis s'étale sur presque la totalité de la gamme de champ magnétique. Deux gammes de champ magnétique ont été prises de 0.2 à 7 T et de 0 à 7 T.

La dernière contribution à l'incertitude est la précision de l'instrument qui est de  $10^{-6}$  emu. Pour chaque échantillon l'aimantation (exprimée en  $\text{emu cm}^{-3}$ ) correspondante a été calculée. De cette valeur d'aimantation, a été estimée une aire correspondante dans la gamme de champ magnétique 0 à 7 T. La valeur de cette aire a été ajoutée comme dernière contribution à l'incertitude dont la valeur est différente dans chaque cas et sera reportée sur les graphiques correspondants.

**Aimantation en fonction de la température :** Le magnétomètre utilisant des boucles SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) possède un principe de fonctionnement différent du VSM qui lui confère une sensibilité 10 fois meilleure ( $10^{-7}$  emu). La température de l'échantillon peut s'élever jusqu'à 400 K et le champ magnétique à 7 T [73]. Contrairement au VSM, ce magnétomètre n'utilise pas uniquement des bobines de détection mais également une boucle supraconductrice possédant deux jonctions de Josephson, nommée boucle SQUID (seul le mode DC sera utilisé et détaillé dans cette thèse). Dans un anneau supraconducteur le flux magnétique est quantifié et ne peut exister que s'il est un multiple du quantum de flux  $\Phi_0 = h/2e$ . Lorsqu'un courant de polarisation appelé  $I_B$  circule dans une boucle supraconductrice, comme représenté sur la figure 2.12 a) chacune des branches de l'anneau est parcourue par un courant  $I_B/2$ . Si un champ magnétique,  $\vec{H}$ , est alors appliqué un courant dit supraconducteur,  $I_S$ , va être induit de façon à ce que le flux magnétique total traversant la boucle soit un multiple de  $\Phi_0$ . Dans le cas de la boucle SQUID, la réponse à un champ magnétique est similaire. Les jonctions Josephson peuvent être parcourues par un courant sans induire de différence de potentiel si le courant est inférieur à leur courant critique. Ce courant critique est plus petit que le courant critique du matériau supraconducteur composant la boucle SQUID. Ainsi, en injectant un courant  $I_B$  légèrement supérieur au double du courant critique des jonctions Josephson, une tension peut être mesurée. Cette tension,  $V$ , de par la quantification du flux magnétique total traversant la boucle SQUID, est une fonction périodique de celui-ci, de période  $\Phi_0$  et d'amplitude  $\Delta V$  (courbe sur la figure 2.12 c)).

Cette boucle SQUID est couplée à quatre bobines supraconductrices de détection. Elles sont toutes les quatre composées du même fil supraconducteur, deux

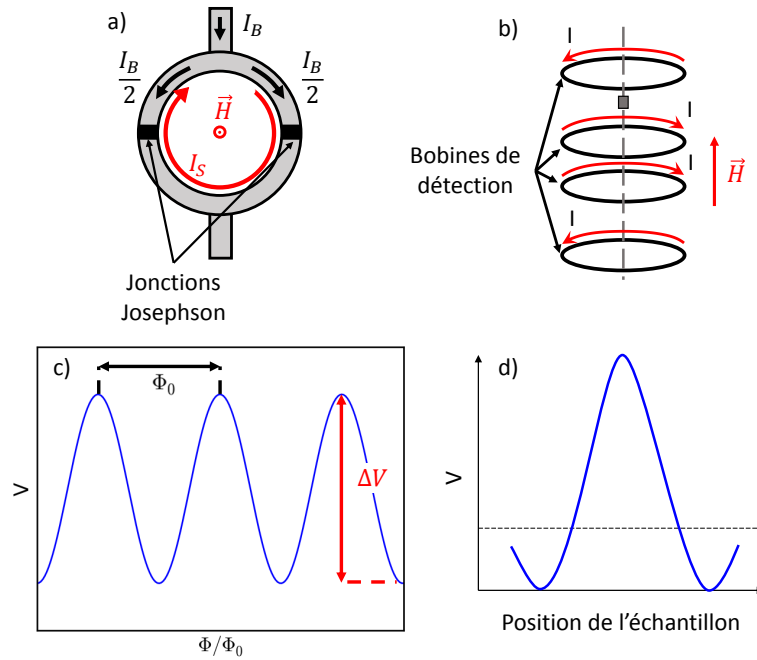


FIGURE 2.12 – Représentation schématique de la boucle du SQUID avec les deux jonctions Josephson et les courants  $I_B$  et  $I_S$  a). Schéma des quatre bobines supraconductrices de détection b). Courbe représentant la tension aux bornes de la boucle SQUID en fonction du rapport flux magnétique  $\Phi$  et  $\Phi_0$  c). Évolution de la tension en fonction de la position de l'échantillon dans le système à 4 bobines.

sont centrales et proches avec le fil enroulé dans le même sens et deux autres sont éloignées avec le fil enroulé dans le sens opposé. Cette configuration, couplée à la boucle SQUID, permet d'augmenter la sensibilité de la mesure du flux magnétique. L'échantillon se déplace verticalement dans ce système de quatre bobines (figure 2.12 b)) qui est sensible à la variation du moment magnétique engendrée par le déplacement de l'échantillon. Ce signal est ensuite transmis à la boucle SQUID qui permet de convertir cette variation de moment magnétique en variation de tension, reproduite schématiquement sur la figure 2.12 d). Les mesures acquises par ce dispositif sont plus longues que celles obtenues par le VSM. Toutefois le flux de gaz, permettant le refroidissement de l'échantillon, ainsi que la résistance chauffante sont plus proches de l'échantillon de façon à améliorer la rapidité et la qualité du contrôle de la température. À l'inverse, la vitesse de variation du champ magnétique est plus lente.

Ce magnétomètre sera privilégié pour mesurer l'aimantation en fonction de la température à un champ magnétique fixe. Ce type de mesure est complémentaire de celle obtenue par le VSM et permet d'accéder également à l'aire de l'hystérésis

associée à la transition de phase, à la variation d'entropie isotherme et au pouvoir réfrigérant du matériau étudié, qui ont déjà été définis dans le chapitre 1 dans les sous-sections respectives 1.1.4 et 1.1.3.

**Aire de l'hystérésis thermique :** Toutes les courbes  $M = f(T)$  présentées dans ce manuscrit ont été effectuées sous un champ magnétique fixe de 1 T. Les matériaux que nous étudions, possédant une transition de phase proche de la température ambiante, changent de phase lorsque nous les mesurons dans une gamme de températures variant de 100 K à 350 K (ou 400 K pour les couches minces de FeRh). C'est en partie pour caractériser leur transition de phase et mesurer l'hystérésis associée que ces courbes sont effectuées.

Dans le chapitre 3, en particulier, ces courbes sont utilisées pour extraire l'aire de l'hystérésis thermique. Précédemment, nous avons vu la démarche pour calculer l'aire de l'hystérésis magnétique, dans ce cas nous avons suivi la même méthode : la différence des intégrales calculées pour les courbes correspondant à l'augmentation et à la diminution de la température de l'échantillon nous donnent l'aire de l'hystérésis thermique. La contribution de la précision de l'instrument dans l'estimation de l'incertitude de ces mesures est négligeable devant celle liée à la gamme de température utilisée pour faire les intégrations des courbes. La difficulté du calcul

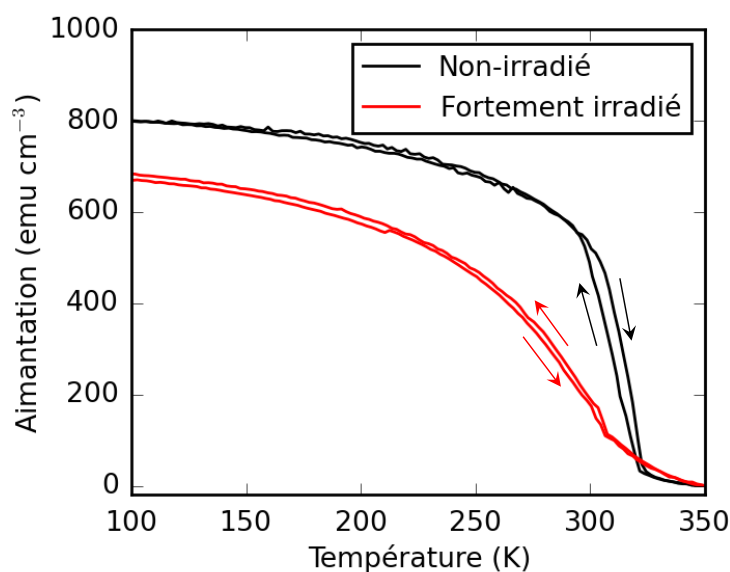


FIGURE 2.13 – Aimantation en fonction de la température avec un champ magnétique constant de 1 T d'une couche mince non-irradiée et d'une autre fortement irradiée.

de l'aire de l'hystérésis, dans le cas des couches minces d'arséniure de manganèse irradiées, réside dans le changement de la forme des courbes  $M = f(T)$  en fonction des conditions d'irradiation. Nous verrons plus en détail les effets de l'irradiation mais prenons deux exemples de courbes expérimentales (voir figure 2.13), l'une effectuée sur un échantillon non-irradié (la référence) et l'autre sur un échantillon « fortement » irradié ( $8.5 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  d'argon), pour illustrer et justifier la démarche suivie pour estimer l'incertitude de ces mesures. L'évolution  $M = f(T)$  correspondant à l'échantillon non-irradié présente une hystérésis localisée sur une gamme peu étendue en température d'environ 300 à 325 K alors que celle correspondant à l'échantillon fortement irradié s'étale sur une gamme plus large en température environ 225 à 325 K. D'autre part, cette courbe de l'échantillon irradié a également été choisie car elle illustre les effets du changement de position de l'échantillon sur l'incertitude de la mesure. En effet, le saut vers 200 K illustre les conséquences de ce mouvement. Ce saut est à l'origine de la formation d'un écart entre la courbe mesurée lorsque que la température de l'échantillon augmente et celle mesurée lorsqu'elle diminue. Pour estimer l'incertitude reliée à ces deux effets, visibles sur les courbes, différents intervalles de température ont été utilisées pour déterminer les intégrales des courbes : 288–325 K, 250–325 K et 100–325 K. L'écart entre la valeur des aires obtenues avec ces intervalles a permis d'estimer l'incertitude qui varie généralement entre 10 et 60%.

**Variation d'entropie isotherme et pouvoir réfrigérant :** La variation d'entropie isotherme,  $\Delta S$ , a déjà été définie dans le chapitre 1 avec l'équation (1.10). La mesure indirecte de cette grandeur caractéristique des matériaux magnétocaloriques s'effectue par l'acquisition de plusieurs évolutions de  $M = f(T)$  à différents champs magnétiques. Dans ce manuscrit elles seront effectuées entre 0.2 T et 2 T par pas de 0.2 T. Ces mesures sont longues (24h) et couteuses, car l'instrument consomme de l'hélium liquide. En conséquence, seule la variation d'entropie magnétique de certains échantillons sera mesurée. Les mesures  $M = f(T)$  sont donc effectuées à des valeurs de champ magnétique discrètes ce qui permet de réécrire l'équation (1.10) comme suit :

$$\Delta S = \frac{\mu_0}{\varrho} \sum_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.7)$$

Cette expression indique que la courbe  $\Delta S = f(T)$  est obtenue en effectuant la dérivée de chacune des courbes  $M = f(T)$  et en les sommant de  $H_i = 0.2$  T à  $H_f = 2$  T.

Cette méthode d'estimation de  $\Delta S = f(T)$  est à employer prudemment car son domaine de validité est par construction restreint. En effet, cette expression est fautive dans les matériaux possédant une transition de phase de premier ordre

idéale (théorique) car dans ce cas les dérivées  $\partial\mathcal{G}/\partial T$  et  $\partial\mathcal{G}/\partial H$  sont discontinues et donc les dérivées  $\partial\mathcal{S}/\partial H$  et  $\partial\mathcal{M}/\partial T$  ne sont pas définies. Cependant, dans les cas réels nous pouvons considérer qu'elles le sont. C'est pour cette raison que le calcul de la variation d'entropie effectué avec cette méthode a été étendu aux matériaux possédant une transition de phase de premier ordre.

D'autre part, ces mesures indirectes de  $\Delta S$  doivent être effectuées avec précaution car elles peuvent être une source de mauvaises interprétations [24], en particulier lorsque le matériau présente une transition de phase de premier ordre. En effet, l'une des autres limitations de cette méthode est que le matériau doit être homogène. Comme nous l'avons vu dans la sous-section 1.1.5.2 du chapitre 1 il existe deux états d'équilibre dans un matériau avec une transition de premier ordre. Ces deux états d'équilibre rendent le matériau sensible à son histoire magnétique. L'estimation de  $\Delta S$  peut alors être erronée et engendrer la présence de pics parasites dans la courbe de la variation d'entropie en fonction de la température. Ces pics, parasites, ont principalement été observés, dans la littérature, lors de l'estimation de  $\Delta S$  à partir des mesures de  $M = f(H)$  obtenues avec un VSM. Ces cas sont légèrement différents du nôtre, mais les précautions à prendre sont identiques. Les pics parasites sont engendrés par le fait que le matériau n'est pas exactement dans le même état avant chaque mesure  $M = f(H)$  à une température fixe, ce qui correspond dans notre cas aux évolutions de  $M = f(T)$  à un champ magnétique fixe. En effet, empiriquement les champs magnétiques les plus élevés disponibles sur le VSM ne le sont généralement pas assez pour induire la transition totale du matériau magnétique. Ce qui est moins observé lorsque la transition de phase est induite par la température. C'est pour cette raison que ce type de pic parasite est principalement observé lorsque  $\Delta S$  est extraite des mesures  $M = f(H)$ . Les auteurs des références suivantes [74, 75] proposent une solution alternative pour pouvoir calculer,  $\Delta S$ , à partir des mesures magnétiques, qui consiste à forcer le système à retourner toujours dans la même phase initiale avant chaque mesure  $M = f(H)$ .

Une fois ces mesures effectuées et la détermination de  $\Delta S$  faite les évolutions de  $\Delta S = f(T)$  peuvent être extraites. Ces évolutions permettent, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 et dans la sous-section 1.1.4, de caractériser les matériaux magnétocaloriques en déterminant leur pouvoir réfrigérant défini dans l'équation (1.2). Les bornes en température nommées  $T_{froid}$  et  $T_{chaud}$  seront prises dans ce manuscrit à la largeur à mi-hauteur du pic de  $\Delta S$ . En prenant en compte la précision de la mesure de l'aimantation (reportée avant) et de la température ( $\pm 1$  K) nous pouvons associer une incertitude de 3% à  $\Delta S$  et au pouvoir réfrigérant.

# Chapitre 3

## Modification des propriétés de l'arséniure de manganèse

*Le composé métallique, l'arséniure de manganèse (MnAs) a commencé à être étudié au début du XX<sup>ème</sup> siècle par F. Heusler [76]. Ses propriétés, utiles dans le domaine de la spintronique et de la réfrigération magnétique, ont permis de faire croître son intérêt au sein de plusieurs groupes de recherche. En effet, c'est l'un des matériaux magnétocaloriques qui présente des propriétés avantageuses, comme sa variation d'entropie isotherme élevée lors de sa transition de phase qui a lieu proche de la température ambiante, du point de vue des applications axées sur la réfrigération magnétique. Cependant, certaines limites techniques doivent être dépassées. Dans ce cadre, différentes études ont été menées pour modifier ses propriétés, principalement par dopage avec, par exemple, du cuivre [77], du silicium [36] ou du chrome [78] et plus récemment, dans notre équipe, par irradiation d'ions lents [15, 79, 80, 81]. Dans ce chapitre l'élaboration des couches minces de MnAs ainsi que leurs propriétés avant et après irradiation seront présentées pour finir par un récapitulatif des résultats obtenus.*

### 3.1 Quelques données sur le composé massif

L'arséniure de manganèse possède deux transitions de phase. L'une de premier ordre, à 313 K, entre la phase ferromagnétique et hexagonale de type NiAs, nommée  $\alpha$ , et la phase orthorhombique de type MnP, nommée  $\beta$ . La phase structurale et la phase magnétique changent lors de cette transition qui est qualifiée de magnéto-structurale. La nature paramagnétique ou antiferromagnétique de la phase  $\beta$  n'est pas encore bien définie (voir la référence [82] page 2585 et les articles cités), cependant, elle est communément qualifiée de paramagnétique. La seconde transition est uniquement structurale et de deuxième ordre, elle se déroule à 398 K,

entre la phase  $\beta$  qui est orthorhombique et  $\gamma$  qui est hexagonale. Ces deux transitions ainsi que les phases structurales et magnétiques mises en jeu sont récapitulées dans la figure 3.1. Dans ce travail sur l'arséniure de manganèse, seule la transition de phase de premier ordre, associée aux propriétés magnétocaloriques, sera étudiée.

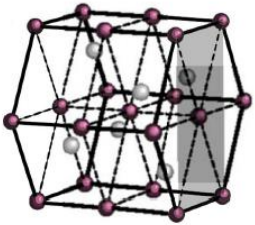


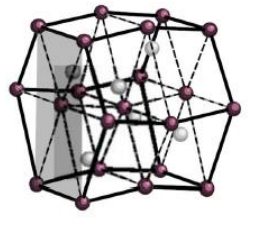


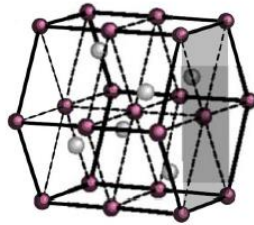


Les phases du MnAs		
<p>phase <math>\alpha</math>  <math>T &lt; 313 \text{ K}</math>  Hexagonale</p>  <p>As  Mn </p> <p>Ferromagnétique</p>	<p>phase <math>\beta</math>  <math>313 \text{ K} &lt; T &lt; 398 \text{ K}</math>  Orthorhombique</p>  <p>As  Mn </p>	<p>phase <math>\gamma</math>  <math>398 \text{ K} &lt; T</math>  Hexagonale</p>  <p>As  Mn </p> <p>Paramagnétique</p>

FIGURE 3.1 – Tableau regroupant les différentes phases cristallographiques et magnétiques du MnAs massif, les températures de transition de phase ainsi que les schémas des mailles cristallines.

Cette transition à 313 K est gouvernée par une légère distorsion de la maille hexagonale  $\alpha$  qui forme la maille orthorhombique  $\beta$ . Ce changement de phase cristalline est couplé à une compression volumique de l'ordre de 2% [83] qui peut être quantifiée à l'aide de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température représentée sur la figure 3.2 a). Le paramètre  $c$  croît continument avec la température ce qui correspond à la dilatation thermique de la longueur de la maille hexagonale et/ou orthorhombique du MnAs. A l'inverse, le paramètre  $a$  chute brutalement à la température de transition de phase, qui est légèrement inférieure à 313 K. Cette réduction d'un seul paramètre de maille signifie que la compression volumique est principalement engendrée par la réduction de la surface de la face hexagonale lors de la transition de phase. La figure 3.2 a) met en évidence le comportement hystérétique du paramètre de maille  $a$  qui est l'une des caractéristiques des transitions de phase du premier ordre. En plus d'une anisotropie structurale, le MnAs possède un axe facile d'aimantation. Cet axe est parallèle à la direction



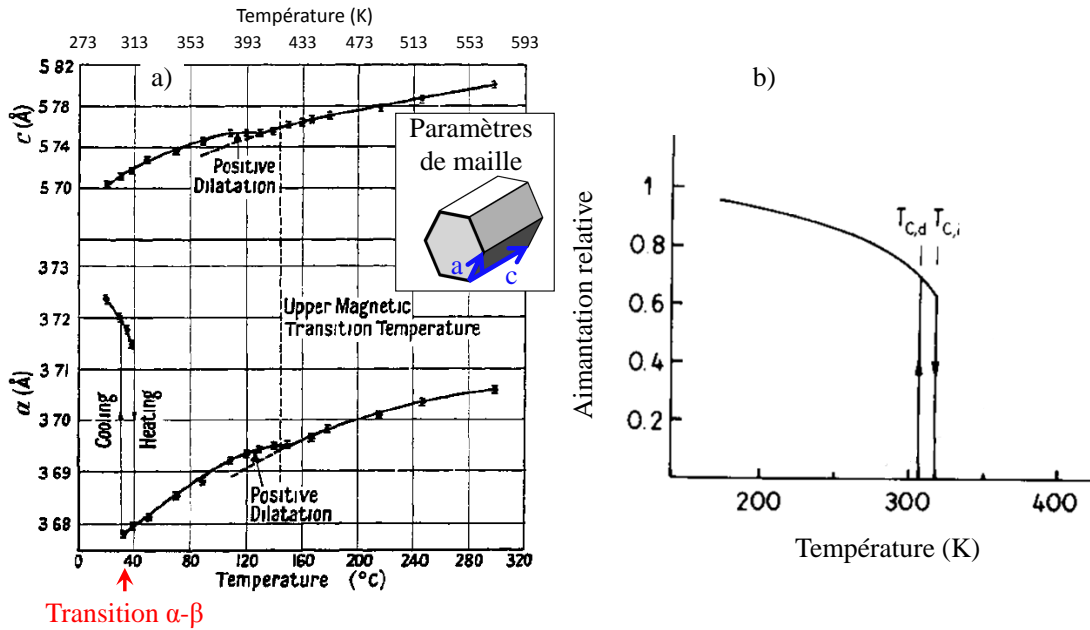


FIGURE 3.2 – a) Variation des paramètres de maille (dont la nomination est définie dans la maille hexagonale schématisée dans l'encadré) de la structure du MnAs massif en fonction de la température [83]. b) schéma de la courbe de l'aimantation en fonction de la température [84].

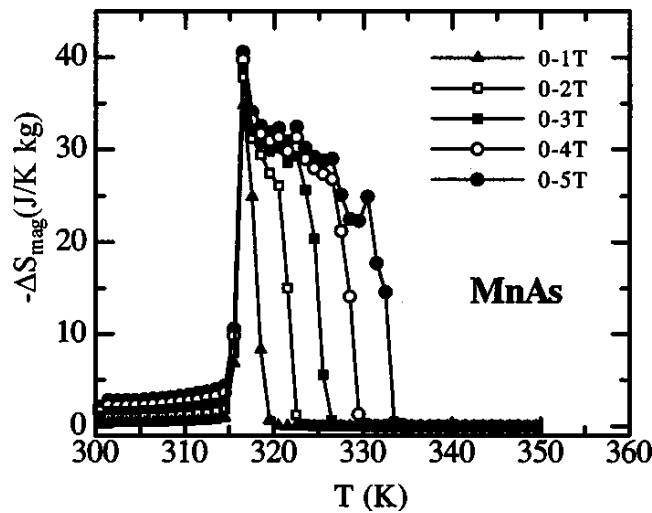


FIGURE 3.3 – Variation d'entropie en fonction de la température du MnAs massif sur différentes plages de champ magnétique de 0 à 1, 2, 3, 4 ou 5 T. Cette figure est reprise de la publication de H. Wada [85].

définie par la longueur de la maille. C'est dans cette direction que seront appliqués les champs magnétiques lors des mesures sous champ faites sur les échantillons de MnAs.

Comme nous l'avons vu précédemment, le changement de phase structurale est associé à un changement de phase magnétique qui peut être observé en mesurant l'aimantation de l'échantillon en fonction de la température. La figure 3.2 b) représente la courbe d'aimantation relative d'un échantillon massif de MnAs. À basse température, la phase stable est la phase ferromagnétique. L'aimantation atteint alors sa valeur maximale. Proche de la température de transition, la phase ferromagnétique devient brutalement paramagnétique, l'aimantation devient alors nulle. Sur ce type de courbe, l'hystérésis thermique associée à la transition de phase de premier ordre est également visible [84].

La forte variation d'aimantation à la température de transition de phase engendre une forte variation d'entropie magnétique sur une petite fourchette de température (figure 3.3). Cette variation d'entropie, comme nous l'avons vu précédemment dans la sous-section 1.1.3, est reliée au pouvoir réfrigérant du matériau. Dans le cas du MnAs massif, ce pouvoir réfrigérant, calculé pour un champ magnétique variant de 0 à 2 T [85], est de l'ordre de  $158 \text{ J kg}^{-1}$ . Toutes ces propriétés sont légèrement différentes au sein des matériaux en couches minces et elles vont être présentées dans la section suivante.

## 3.2 Les couches minces

Comme nous l'avons vu dans la sous-section 2.1.1, l'installation que nous avons utilisée permet de manipuler des ions de basse vitesse possédant une énergie cinétique relativement faible, de l'ordre de plusieurs centaines de keV au maximum. Cette énergie cinétique limite la pénétration des ions, dans les solides, à des épaisseurs de l'ordre de 300 nm. En considérant cette limite de pénétration, nous avons choisi d'étudier des couches minces de MnAs dont la technique d'élaboration ainsi que les propriétés vont être présentées dans cette section.

### 3.2.1 Élaboration

La croissance des couches minces de MnAs sur l'arséniure de gallium, GaAs, est faite au laboratoire par épitaxie par jet moléculaire [86]. Le substrat GaAs cristallise dans une structure de type zinc-blende (ZnS) qui est un réseau cubique face centré comme représenté sur la figure 3.4 b). Ces substrats, disponibles dans le commerce, peuvent avoir deux orientations possibles, seul le GaAs(001) sera utilisé. Le MnAs, déposé sur ce substrat d'une épaisseur de  $300 \text{ }\mu\text{m}$ , peut s'orienter différemment en fonction du protocole d'épitaxie suivi [87]. Ces orientations

sont schématisées sur la figure 3.4 a) et sont divisées en deux catégories, A et B qui permettent de les différencier. Dans cette étude, nos couches minces sont toutes monocristallines de type  $A_0$  et issues de la même croissance. Cela signifie qu'il y a un angle de  $45^\circ$  entre la maille cubique du GaAs et hexagonale du MnAs (figure 3.4 b). La couche de MnAs d'une épaisseur mesurée (voir le paragraphe 2.2.1.2) de  $150 \pm 6$  nm est recouverte d'une couche protectrice de  $10 \text{ nm} \pm 2$  nm d'arsenic. Cette protection évite, notamment, l'oxydation du MnAs lors de la manipulation des échantillons ou du transfert entre les différents systèmes de mesure.

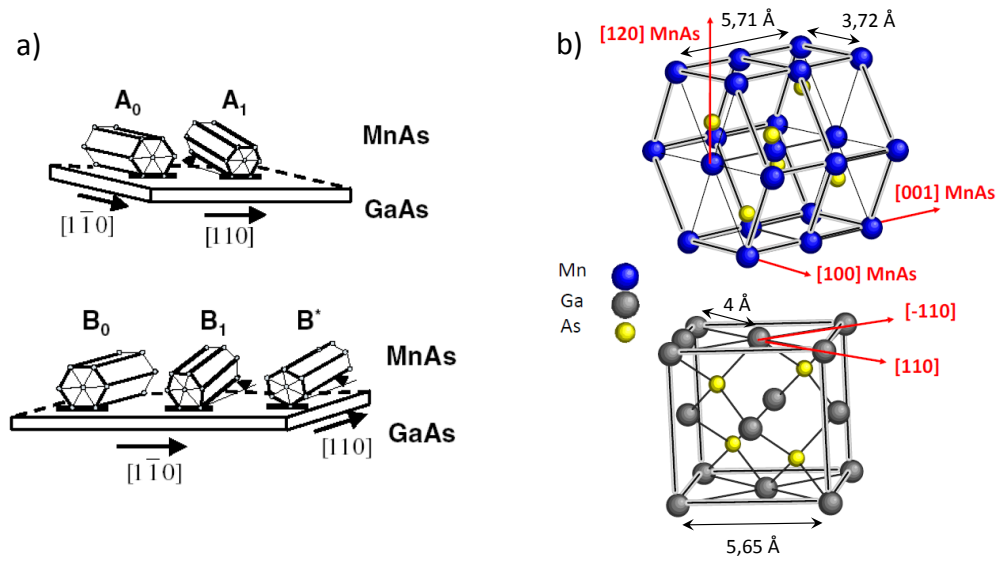


FIGURE 3.4 – a) Différentes orientations cristallines possibles des couches minces de MnAs déposées sur un substrat de GaAs(001) [87]. b) Schémas de l'épitaxie de type  $A_0$  extraits de la thèse de R. Breitwieser [86].

## 3.2.2 Différences avec le composé massif

### 3.2.2.1 Propriétés structurales

Les différences entre le composé massif et en couche mince sont principalement dues aux contraintes du substrat en raison de l'écart qui existe entre les paramètres de maille des phases cristallines du MnAs et du GaAs (voir figure 3.4). Dans le MnAs, les paramètres de maille peuvent être définis dans le réseau hexagonal ( $a$  et  $c$  représentés dans la figure 3.2) ou dans le réseau orthorhombique ( $a_{orth}$ ,  $b_{orth}$  et

$c_{orth}$  définis sur le schéma de la figure 3.5. Cette dernière nomenclature est choisie de façon à avoir des paramètres de maille définis de la même façon dans la phase  $\alpha$  et  $\beta$ . Dans ce manuscrit nous utiliserons les exposants pour préciser la phase dont il est question, par exemple  $a_{orth}^{\alpha}$  et  $a_{orth}^{\beta}$ .

L'évolution de ces trois paramètres d'une couche mince, possédant les mêmes relations épitaxiales que nos échantillons, a été mesurée en fonction de la température [88] et est reportée sur la figure 3.5. Les lignes tiretées représentent l'évolution de ces paramètres dans un composé massif. Les paramètres  $a_{orth}$  et  $b_{orth}$  sont fortement contraints par le substrat. Le paramètre  $a_{orth}$  est continu dans le composé

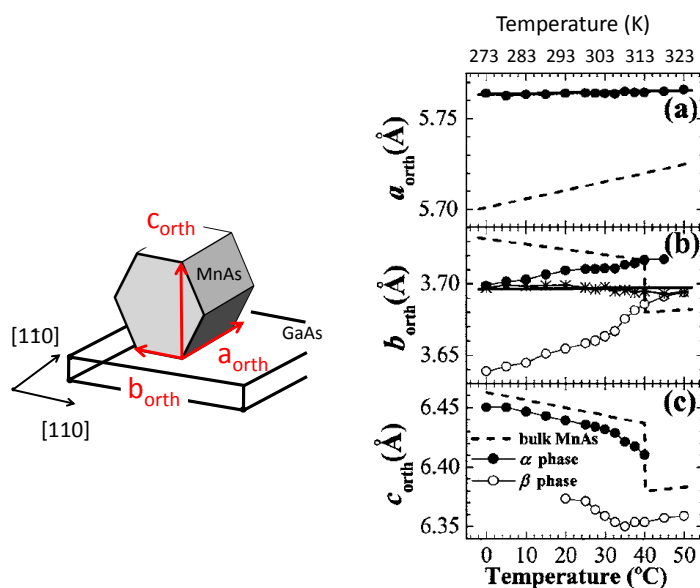


FIGURE 3.5 – Schéma permettant de définir les différents paramètres de maille  $a_{orth}$ ,  $b_{orth}$  et  $c_{orth}$  et, à droite, leur évolution lorsque la température augmente (a,b et c) [88] pour un échantillon de MnAs massif et une couche mince de MnAs de type  $A_0$  épitaxiée sur du GaAs(001).

massif et en couche mince (figure 3.5 a)). La continuité était attendue car, comme nous l'avons vu précédemment dans le composé massif sur la figure 3.1 a) (paramètre  $c$ ), l'évolution de ce paramètre est principalement gouvernée par la dilatation thermique. La transition de phase de premier ordre n'engendre pas de modification brutale de ce paramètre. Les effets de la dilatation thermique sont, toutefois, moins forts dans le cas de la couche mince puisqu'elle est contrainte par le GaAs qui possède une dilatation thermique moindre que celle du MnAs. D'autre part,  $a_{orth}$  est environ 1% plus grand que le paramètre du MnAs massif. Cela signifie que dans cette direction la couche est en tension. Le paramètre  $b_{orth}$ , se situant dans le plan de l'interface MnAs/GaAs, est également contraint par le substrat. À des

températures supérieures à la température de transition de phase, le paramètre  $b_{orth}^\beta$  est supérieur à celui du MnAs massif donc la couche de MnAs est en tension (figure 3.5 b)). A l'inverse, à plus basse température, la couche est en compression. Cela provoque, pour  $T < T_c$ , la persistance de la phase  $\beta$  qui est favorisée puisqu'elle possède un paramètre de maille inférieur à celui de la phase  $\alpha$ . Cette persistance de la phase  $\beta$ , à basse température, est l'une des caractéristiques des couches minces de MnAs de type  $A_0$ . On parle de coexistence de phases. Enfin le troisième paramètre de maille,  $c_{orth}$ , est défini le long d'une direction perpendiculaire au plan d'interface et n'est, en conséquence, pas contraint par le substrat. Son évolution est comparable à celle du paramètre du composé massif (figure 3.5 c)) mais  $c_{orth}$  est toujours plus petit dans le cas du MnAs en couche mince. La couche est donc en légère compression dans cette direction.

Cette étude des paramètres de maille dans le plan et hors plan permet de mettre en évidence les contraintes du substrat sur la couche épitaxiée. Dans les couches minces de MnAs, le substrat impose une compression sur les paramètres de maille contenus dans la face hexagonale de la maille élémentaire et une tension le long de cette maille. La présence de ces contraintes semble être à l'origine de la coexistence entre la phase  $\alpha$  et  $\beta$  du MnAs qui possède des paramètres de maille différents. Ici, nous avons vu le cas des couches minces de MnAs de type  $A_0$  mais les propriétés sont modifiées différemment dans le cas d'autres épitaxies : effectuées, par exemple, sur des substrats avec des orientations différentes [10] ou alors en modifiant l'orientation du MnAs sur le substrat [89].

### 3.2.2.2 Topographie de la surface

La coexistence de phase à température ambiante ainsi que la différence des valeurs des paramètres de maille de la phase  $\alpha$  et  $\beta$  ont des conséquences sur la topographie des couches minces de MnAs de type  $A_0$ . En effet, les contraintes anisotropes exercées sur le MnAs sont à l'origine de la coexistence de la phase  $\alpha$  et  $\beta$  (voir 3.2.2.1), mais également, de l'organisation de ces phases en bandes alternées. Cette organisation est énergétiquement plus favorable et a déjà été modélisée [90]. Les bandes alternées modifient la topographie de la surface des échantillons car la phase  $\beta$  possède un paramètre de maille  $c_{orth}$  de l'ordre de 1% inférieur à celui de la phase  $\alpha$ . Sur la figure 3.6 sont reportés une image AFM témoignant de l'auto-organisation de la phase  $\alpha$  (bande claire) et  $\beta$  (bande foncée) du MnAs et un schéma de la maille élémentaire des deux phases permettant de mettre en évidence la corrélation entre la visibilité de ces bandes par AFM et la différence de leurs paramètres de maille hors plan. L'amplitude des variations de hauteur est de l'ordre de 1% de l'épaisseur de la couche considérée. Cette épaisseur,  $t$ , fixe aussi la période des bandes,  $\Lambda$ , qui augmente linéairement [91] avec  $t$  en suivant la

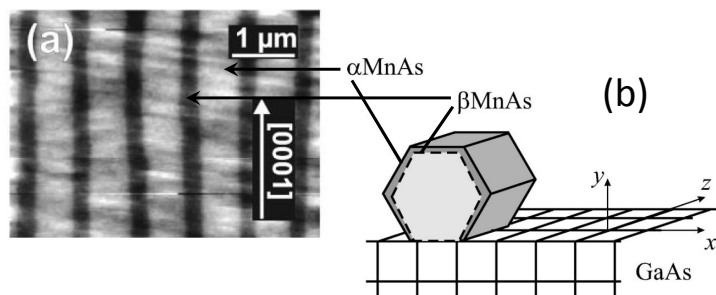


FIGURE 3.6 – a) Image AFM d'une couche de MnAs/GaAs(001) de 130 nm [91]. b) Schéma de la phase  $\alpha$  et  $\beta$  [90].

relation [82] :

$$\Lambda = 4.8 t \quad (3.1)$$

déterminée expérimentalement.

### 3.2.2.3 Propriétés magnétiques locales

Cette topographie a des conséquences également sur les propriétés magnétiques locales. La structure alternée  $\alpha$  et  $\beta$  forment des bandes de phase ferromagnétique (F) et paramagnétique (P) qui sont visibles par microscopie à force magnétique. Comme nous l'avons vu dans la sous-section 2.2.2.1, ce système de mesure est sensible aux champs de fuite présents à la surface du matériau. En considérant une couche mince de MnAs aimantée, c'est à dire qu'elle a été refroidie sous un champ magnétique de façon à orienter tous les moments magnétiques de la phase F suivant une direction unique, les champs de fuite, lorsqu'il y a une coexistence de phase  $\alpha$  et  $\beta$ , sont schématisés sur la figure 3.7 a) [92]. Le signal MFM correspondant est reproduit sur la figure 3.7 b). L'image MFM, à 293 K, d'une couche mince de MnAs aimantée, qui sera considérée par la suite comme l'échantillon de référence, est reportée sur la figure 3.7 c). Nous reconnaissons la structure en bandes prédite, sur la figure 3.7 b), qui sur cette image est inclinée de  $45^\circ$  par rapport à la verticale.

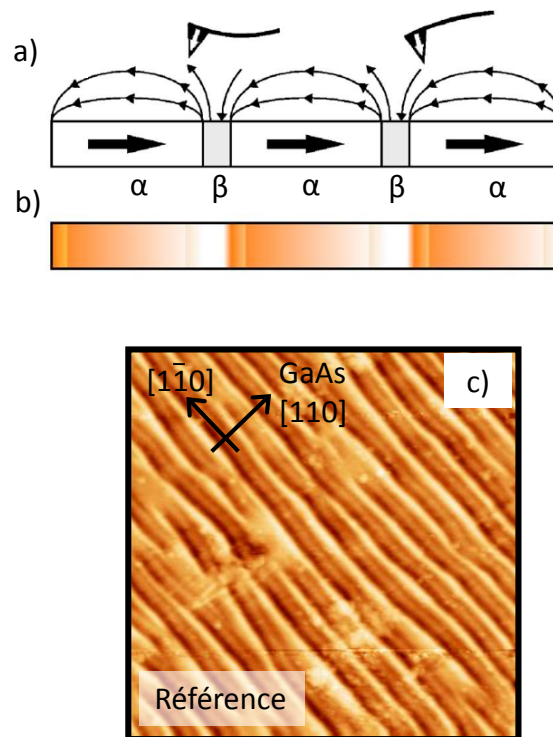


FIGURE 3.7 – a) Schéma des champs de fuite présents à la surface d’une couche mince de MnAs à température ambiante et la mesure MFM associée schématisée b). c) L’image MFM à 293 K de la couche mince de MnAs aimantée à 0.5 T qui sera étudiée par la suite.

### 3.2.2.4 Propriétés magnétiques moyennes

La coexistence entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  engendre une modification de la courbe de l’aimantation en fonction de la température, au regard du MnAs massif. Sur la figure 3.8 a) la transition de phase magnétique est visiblement moins brutale dans les échantillons en couche mince que dans le composé massif. En effet, dans les couches minces la fraction de la phase  $\beta$ , par exemple, augmente avec la température, contrairement au MnAs massif où la phase  $\alpha$  se transforme totalement et brutalement en phase  $\beta$ . Les couches minces, tout comme les composés massifs, sont caractérisées par une transition de phase de premier ordre qui est magnéto-structurale. Cette transition implique la présence d’une hystérésis thermique, observable sur la courbe de l’aimantation. Elle est un peu moins large (environ 4 K) que celle du composé massif (environ 10 K). La forme différente de la courbe d’aimantation du MnAs en couche mince implique une modification de la forme de sa

dérivée et donc aussi de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température (figure 3.8 b)). Le pic de variation d'entropie magnétique d'un composé de MnAs en couche mince est quatre fois plus petit et deux fois plus large que celui d'un composé massif. Cependant, les couches minces restent qualifiées de matériau à effet magnétocalorique géant puisque leur pouvoir réfrigérant, soit l'intégrale de cette courbe (voir le paragraphe 2.2.2.2), qui s'élève à  $128 \pm 4 \text{ J kg}^{-1}$  est similaire à celui des échantillons massifs ( $158 \pm 5 \text{ J kg}^{-1}$ ).

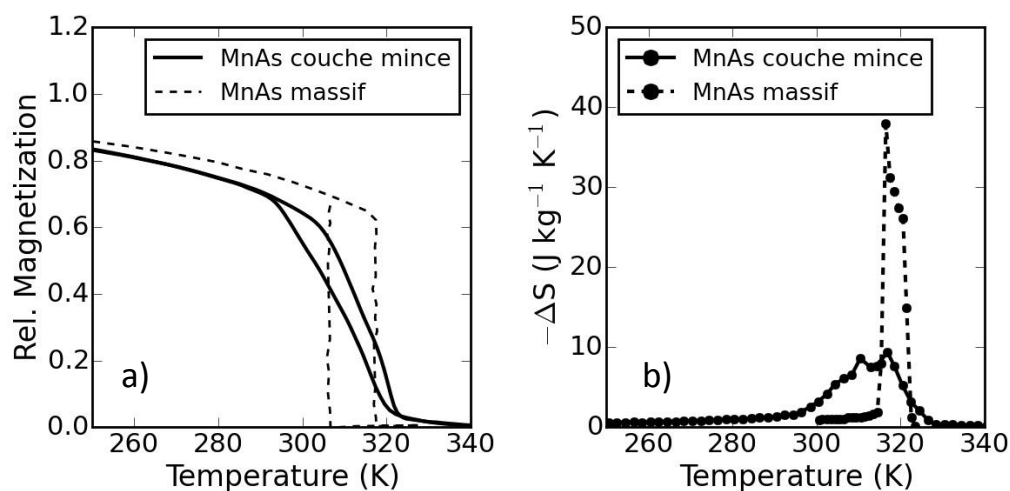


FIGURE 3.8 – Aimantation relative a) et variation d'entropie magnétique b) en fonction de la température pour une couche mince en trait plein et un échantillon massif en ligne tiretée [84, 85] de MnAs. La variation d'entropie a été calculée dans les deux cas pour un champ magnétique appliqué variant de 0 à 2 T par pas de 0.2 T.

### 3.3 Études antérieures sur les couches minces irradiées

L'étude des modifications induites par l'impact d'ions lourds sur des couches minces d'arséniure de manganèse a débuté il y a quelques années dans l'équipe. Les premières irradiations ont été faites avec des ions Ne<sup>9+</sup> et à différentes fluences [15, 79]. Les propriétés structurales de tous les échantillons ont été suivies grâce à la diffraction des rayons X à température ambiante. À cette température, la



phase  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent, donc les paramètres de maille hors plan de chacune d'elles peuvent être extraits et tracés en fonction de la quantité d'ions incidents reçue par l'échantillon, voir la figure 3.9. Au départ, avant l'irradiation,  $c_{orth}^{\alpha}$  possède une valeur plus élevée d'environ 1% par rapport à  $c_{orth}^{\beta}$ . Cet écart est réduit lorsque la fluence des ions incidents augmente. En effet, les deux paramètres évoluent vers une valeur moyenne commune ;  $c_{orth}^{\alpha}$  diminue avec la fluence alors que  $c_{orth}^{\beta}$  augmente.

Les propriétés magnétiques de la surface mesurées par MFM présentent une légère différence entre les échantillons irradiés et l'échantillon de référence. L'organisation des bandes  $\alpha$  et  $\beta$  semble plus chaotique mais la périodicité reste identique, comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit.

Enfin, l'évolution de l'aimantation en fonction de la température  $M = f(T)$  a été mesurée sur un échantillon irradié avec une fluence de  $1.5 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , représentée en ligne tiretée sur la figure 3.10 a), et l'échantillon de référence, tracée en trait plein. La température de transition de phase et l'aimantation à 100 K sont identiques dans les deux échantillons, par contre l'hystérésis thermique est supprimée dans l'échantillon irradié avec des ions lourds. De plus, l'allure de  $M = f(T)$  n'est pas modifiée, ce qui présage de la conservation de l'évolution de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température. En effet, cela est confirmé par les mesures de  $\Delta S$ , reportées sur la figure 3.10 b), puisque la courbe de l'échantillon irradié se superpose à celle de l'échantillon de référence. En conséquence, l'irradiation ne modifie pas le pouvoir réfrigérant des couches minces irradiées tout en supprimant l'hystérésis thermique.

À ce stade, il semblerait que les défauts, induits par irradiation, engendrent

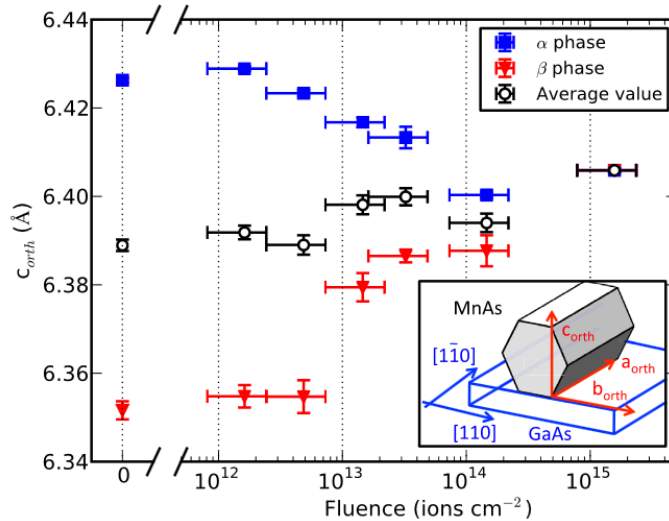


FIGURE 3.9 – Évolution du paramètre  $c_{orth}$  en fonction de la fluence.

une modification très intéressante des propriétés des couches minces d'arséniure de manganèse. Cependant, les mécanismes à l'origine de la suppression de l'hystérésis thermique ne sont pas compris, ni mis en évidence. L'approche expérimentale que nous avons choisi de suivre consiste à faire varier les paramètres d'irradiation notamment la fluence, la masse et la pénétration des ions dans la couche mince. Toutes les propriétés des échantillons irradiés, dans différentes conditions, ont été mesurées à l'aide des techniques expérimentales déjà présentées au chapitre 2. Les résultats de ces mesures vont être présentés dans la suite de ce chapitre : dans un premier temps les différentes conditions d'irradiation seront énoncées pour poursuivre sur la présentation des résultats obtenus.

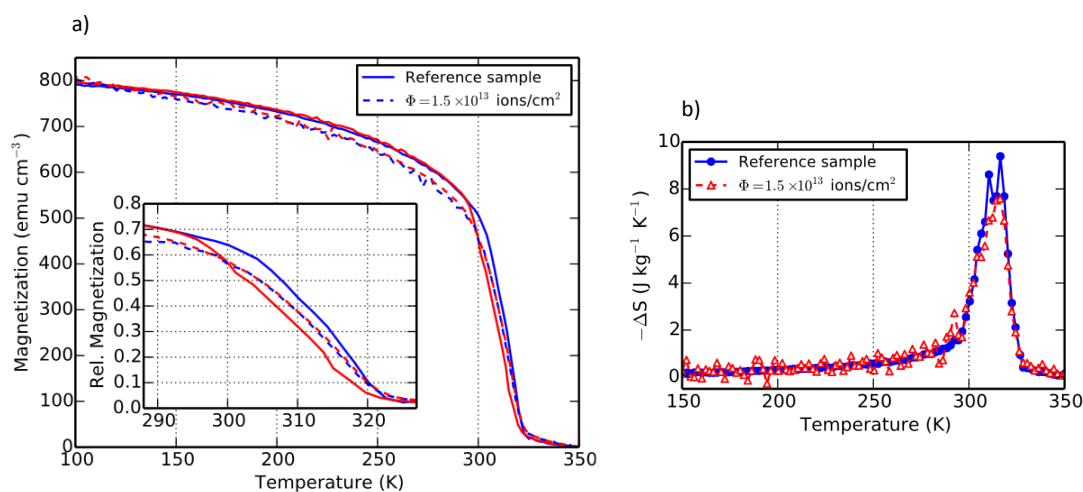


FIGURE 3.10 – Courbes a) de l'aimantation, obtenue pour un champ magnétique appliqué de 1 T, et b) de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température d'un échantillon irradié avec une fluence de  $1.5 \times 10^{13}$  ions cm<sup>-2</sup> (en ligne tiretée rouge) et de l'échantillon référence (en trait plein bleu).

### 3.4 Conditions d'irradiation

Rappelons que les échantillons, dont les propriétés vont être présentées dans la suite de ce chapitre, sont issus de la même synthèse. En conséquence, ils possèdent tous, la même épaisseur et les mêmes propriétés structurales et magnétiques initiales. Ces échantillons ont été irradiés dans différentes conditions qui sont ré-

pertoriées dans le tableau 3.2. Comme nous l'avons vu précédemment, dans la partie 2.2.1.2, le contrôle de l'évolution des épaisseurs de chacun d'eux nous indique que le phénomène de pulvérisation est inexistant dans nos conditions d'irradiation. L'épaisseur mesurée de la couche mince de MnAs est de  $150 \pm 6$  nm que ce soit avant ou après les irradiations.

Dans le tableau 3.2 différentes valeurs et grandeurs physiques caractéristiques des irradiations y sont reportées comme l'ion utilisé, l'angle d'incidence, l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et la pénétration des ions incidents ( $\langle P_{ion} \rangle$ ) dans l'échantillon, ainsi que, la fluence reçue par ce-dernier. L'estimation du gain en énergie cinétique des ions incidents dû à l'effet de charge miroir apparait, également. Ce gain, abordé dans la sous-section 1.2.1 de ce manuscrit, a été estimé à partir de la figure 1.9 b) qui résulte d'expériences effectuées sur la surface d'un bon conducteur électrique, l'or, qui possède une conductivité de  $45.2 \times 10^6$  S m<sup>-1</sup>. Plus le matériau est conducteur plus ce gain est élevé. Le MnAs possède une conductivité à température ambiante de deux ordres de grandeurs inférieur à celle de l'or,  $0.4 \times 10^6$  S m<sup>-1</sup> [93]. Le gain d'énergie cinétique, reporté dans le tableau, est donc surestimé. Malgré cela, il reste faible devant l'énergie cinétique des ions incidents. Il n'excède jamais 0.2% de l'énergie cinétique et il sera donc négligé dans la suite de cette étude.

Le but de ces irradiations est, d'une part, de faire varier la fluence reçue par l'échantillon, en contrôlant le temps d'irradiation et/ou l'intensité du faisceau d'ions (voir 2.1.2.2), d'autre part, de diversifier la masse des ions incidents, en changeant le gaz principal introduit dans la chambre plasma (voir la sous-section 2.1.1), et enfin, de faire varier la pénétration moyenne des ions, en fixant différentes valeurs d'angle d'incidence et/ou d'énergie cinétique du faisceau d'ions par l'intermédiaire de la fluctuation de la charge et/ou de la tension d'extraction (voir la partie 2.1.2.3).

Les valeurs de pénétration moyenne, reportées dans le tableau 3.2, sont extraites des résultats de simulations faites à l'aide du logiciel SRIM. Dans la majorité des cas, l'énergie cinétique est fixée de sorte que cette pénétration moyenne se situe au centre de l'épaisseur de la couche mince étudiée sans endommager significativement le substrat (comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie 2.1.2.3). Une irradiation, effectuée avec des ions Ne<sup>5+</sup>, possédant une énergie cinétique de 25 keV, fait exception à cette condition puisque, au maximum, seulement 30% de l'épaisseur de la couche de MnAs est traversé par les ions. Comme nous le verrons dans la présentation des résultats, cette irradiation a permis de mettre en évidence l'importance de l'homogénéité de l'irradiation dans le volume de l'échantillon.

Dans le cas des ions Kr<sup>17+</sup>, les irradiations des échantillons ont été effectués avec un angle d'incidence de 0° (défini entre la normale de l'échantillon et le faisceau d'ion). En effet, plus la masse de l'ion est importante plus son énergie cinétique

doit être élevée pour pénétrer dans le matériau jusqu'à une épaisseur moyenne choisie. Cependant, l'énergie cinétique atteignable par les ions krypton sur notre installation est limitée, d'une part, par la tension d'extraction qui doit être, de préférence, inférieure à 16 kV et d'autre part, par la charge des ions extraits. La valeur de cette charge devient problématique car la quantité d'ions hautement chargés extraits de la chambre plasma est faible, par exemple un courant de l'ordre de  $0.5 \mu\text{A}$  de  $\text{Kr}^{20+}$  est extrait lorsque les conditions de fonctionnement de la source sont optimales [94]. Cette faible intensité limite l'optimisation du faisceau qui consiste à le rendre homogène en intensité sur toute la surface de l'échantillon. Cette homogénéité est obtenue par la dé-focalisation du faisceau qui est associée à une perte d'intensité. C'est la raison pour laquelle la charge choisie doit être, assez basse, pour avoir une quantité d'ions extraits par seconde et donc un courant supérieur au microampère et à la fois, assez élevée, pour permettre d'atteindre l'énergie cinétique nécessaire pour que la pénétration des ions soit, en moyenne, au centre de la couche mince étudiée, de 150 nm. Dans le cas du krypton, le juste milieu a été obtenu pour les ions  $\text{Kr}^{17+}$ . Pour atteindre une pénétration moyenne centrée dans l'épaisseur de l'échantillon, l'angle d'incidence a dû être abaissé à  $0^\circ$ .

Ions	Angle d'in- cidence (°)	Énergie cinétique $E_c$ (keV)	Gain de $E_c$ par charge image (keV)	Énergie potentielle $E_p$ (keV)	$\langle P_{ion} \rangle$ (nm)	Fluence (ions $\text{cm}^{-2}$ )
Kr <sup>17+</sup>	0	260	0.1	4.13	80	$1.1 \times 10^{12}$ (8%)
Kr <sup>17+</sup>	0	260	0.1	4.13	80	$6.2 \times 10^{12}$ (18%)
Kr <sup>17+</sup>	0	260	0.1	4.13	80	$1.4 \times 10^{14}$ (3%)
Ar <sup>13+</sup>	60	208	0.05	3.32	69	$3.6 \times 10^{11}$ (6%)
Ar <sup>13+</sup>	60	208	0.05	3.32	69	$1.9 \times 10^{13}$ (50%)
Ar <sup>13+</sup>	60	208	0.05	3.32	69	$3.5 \times 10^{13}$ (7%)
Ar <sup>13+</sup>	60	208	0.05	3.32	69	$8.6 \times 10^{14}$ (8%)
Ne <sup>5+</sup>	60	25	0.04	0.35	25	$1.71 \times 10^{13}$ (4%)
Ne <sup>9+</sup>	60	90	0.04	2.15	70	$5.0 \times 10^{11}$ (13%)
Ne <sup>8+</sup>	60	89	0.04	0.95	69	$1.3 \times 10^{13}$ (14%)
Ne <sup>8+</sup>	60	89	0.04	0.95	69	$1.1 \times 10^{14}$ (11%)
Ne <sup>9+ *</sup>	60	89	0.04	0.95	69	$9 \times 10^{14}$ (16%)
Ne <sup>9+ *</sup>	60	90	0.04	2.15	70	$1.5 \times 10^{13}$ (50%)
O <sup>7+</sup>	60	84	0.04	1.17	75	$1.6 \times 10^{15}$ (50%)
O <sup>7+</sup>	60	84	0.04	1.17	75	$1.3 \times 10^{13}$ (50%)
O <sup>7+</sup>	60	84	0.04	1.17	75	$2.0 \times 10^{14}$ (27%)
He <sup>2+</sup>	60	22	0.04	0.08	79	$1.46 \times 10^{15}$ (5%)
He <sup>2+</sup>	60	22	0.04	0.08	79	$3.3 \times 10^{13}$ (18%)
He <sup>2+</sup>	60	22	0.04	0.08	79	$5.8 \times 10^{15}$ (10%)

TABLE 3.2 – Tableau récapitulant conditions d'irradiation utilisées pour irradier les couches minces de  $150 \pm 6$  nm de MnAs. La marque \* correspond à des irradiations effectuées en 2012.

## 3.5 Présentation des résultats

Les propriétés des échantillons référencés dans le tableau précédent 3.2 ont été caractérisées magnétiquement et structuralement (voir la section 2.2). Dans un premier temps, nous allons présenter l'influence de la masse et de la quantité d'ions reçue par les échantillons sur ces propriétés, afin de les comparer. Cette comparaison permettra de mettre en évidence que les modifications des propriétés sont engendrées, principalement, par les collisions élastiques induites par l'irradiation. Dans la suite de cette section, les mesures des propriétés structurales en fonction de la température, les mesures des propriétés magnétiques locales et les résultats obtenus sur un échantillon après un traitement par recuit, seront présentés.

### 3.5.1 Étude en fonction de la masse des ions incidents

Nous avons irradié des échantillons avec cinq ions différents, du plus lourd le  $\text{Kr}^{17+}$  au plus léger  $\text{He}^{2+}$ . Dans cette partie seules les propriétés des échantillons irradiés avec une fluence similaire, de l'ordre de  $10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  (variant de  $6.2 \times 10^{12}$  à  $3.5 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ ) seront présentées.

#### 3.5.1.1 Aimantation en fonction de la température

L'évolution de l'aimantation des couches minces de MnAs en fonction de la température permet de caractériser partiellement les propriétés magnétiques des échantillons. Sur la figure 3.11 et 3.12 les mesures de l'aimantation en fonction de la température ( $M = f(T)$ ) obtenues à 1 T sont reportées pour l'échantillon de référence (ligne en pointillé) et pour les échantillons irradiés (ligne en trait plein). Ces mesures sont présentées sur deux figures pour faciliter la visualisation de l'évolution de l'hystérésis (figure 3.11) et de l'aimantation à 100 K (figure 3.12). Sur ces courbes quatre effets de l'irradiation peuvent être observés :

- La température de transition de phase reste identique pour les irradiations effectuées avec des ions d'hélium, d'oxygène et de néon, et diminue lorsque les ions possèdent une masse plus importante (ici l'argon et le krypton).
- La pente de la courbe lors de la transition de phase est clairement modifiée dans le cas des irradiations faites avec l'argon et le krypton.
- L'aimantation à 100 K (figure 3.12) varie. Cependant, aucune évolution bien définie en fonction du type d'ion ne s'en dégage.
- Enfin, la largeur de l'hystérésis thermique diminue (figure 3.11), voire s'inverse, lorsque la masse des ions incidents augmente. On peut noter, qu'avec des ions néon, alors que l'irradiation a été faite en 2012, l'hystérésis reste

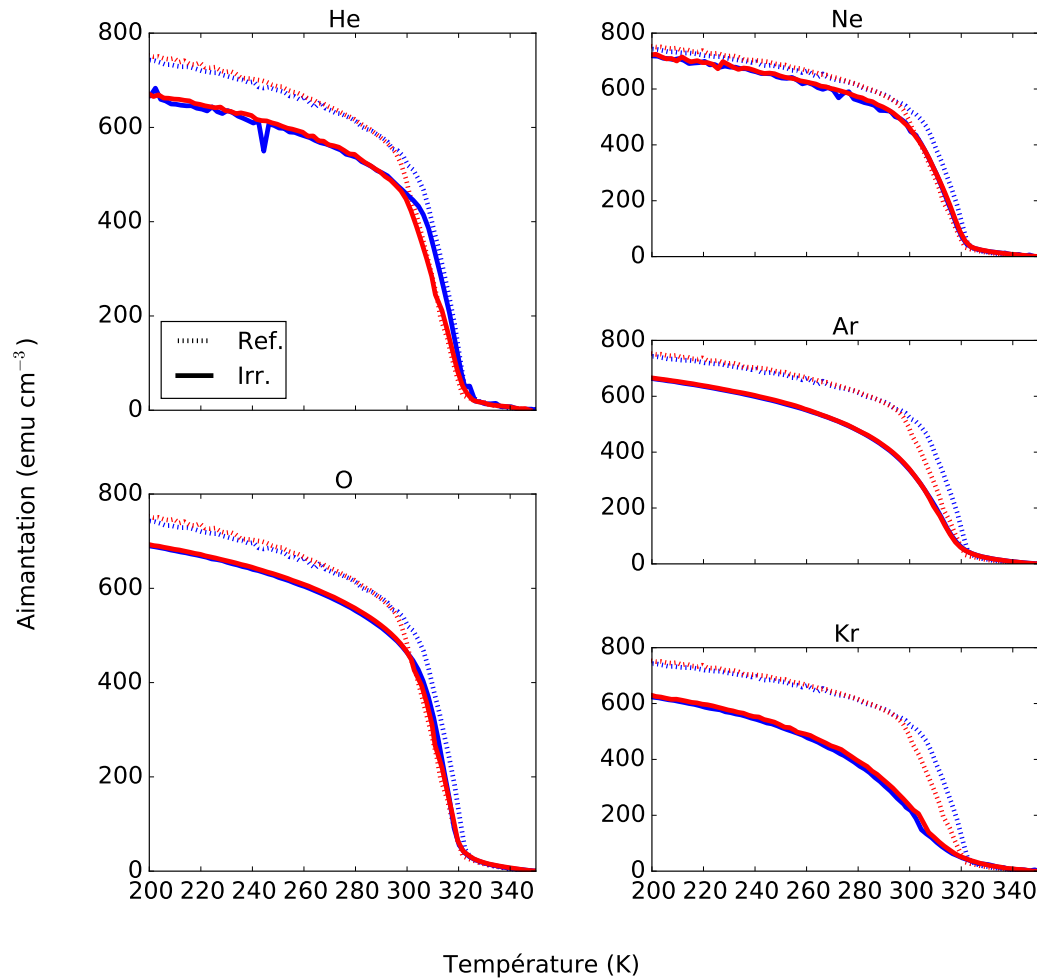


FIGURE 3.11 – Évolutions de l'aimantation en fonction de la température mesurées à 1 T pour les échantillons irradiés avec des ions de masses différentes (hélium  $\rightarrow$  krypton) et avec une fluence reçue d'environ  $10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . Les courbes en trait plein correspondent aux échantillons irradiés et la courbe en pointillé représente l'échantillon de référence. Les couleurs bleu et rouge sont associées respectivement à l'augmentation et à la diminution de la température.

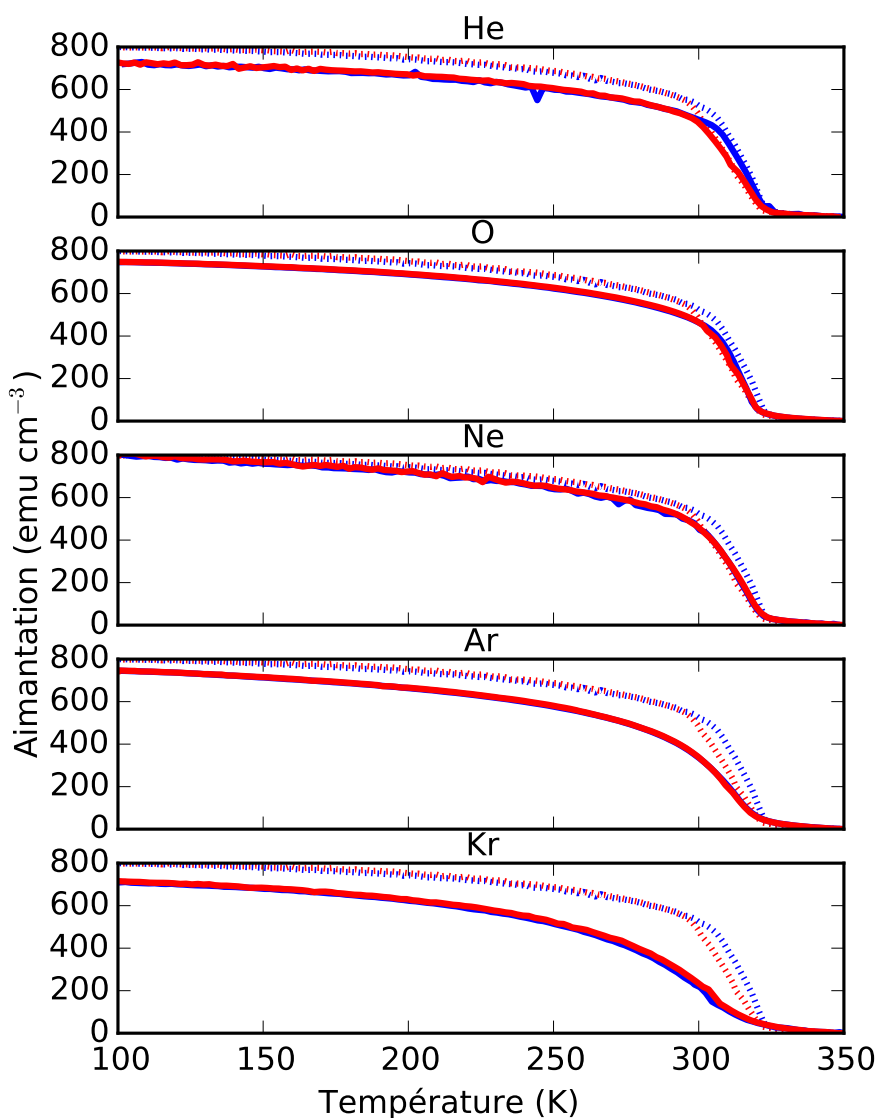


FIGURE 3.12 – Évolutions de l'aimantation en fonction de la température mesurées à 1 T pour les échantillons irradiés avec des ions de masses différentes (hélium  $\rightarrow$  krypton) et avec une fluence reçue d'environ  $10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . Les courbes en trait plein correspondent aux échantillons irradiés et la courbe en pointillé représente l'échantillon de référence. Les couleurs bleu et rouge sont associées respectivement à l'augmentation et à la diminution de la température.



supprimée. Cela démontre la stabilité dans le temps du changement des propriétés induites par l'impact d'ion lourds.

Lorsque l'allure de la courbe de l'aimantation est modifiée, par exemple dans le cas des échantillons irradiés avec des ions d'argon ou de krypton, la température de transition de phase est abaissée. Cet effet semble moins sensible à l'impact des ions que la diminution/suppression de l'hystérésis thermique. Cette dernière a été choisie pour refléter la modification des propriétés par irradiation. En effet, la diminution de l'hystérésis peut être quantifiée par le calcul de son aire, dont la méthode est détaillée dans le paragraphe 2.2.2.2, ainsi que, l'estimation des incertitudes associées. L'inversion de l'hystérésis, que nous discuterons dans la section 5.1, est traduite par des valeurs négatives de l'aire de l'hystérésis. Ces aires pour les cinq échantillons irradiés et l'échantillon de référence sont tracées dans la figure 3.13 en fonction de la masse des ions incidents. On remarque que pour une même fluence reçue par l'échantillon l'aire de l'hystérésis décroît linéairement avec la masse des ions incidents.

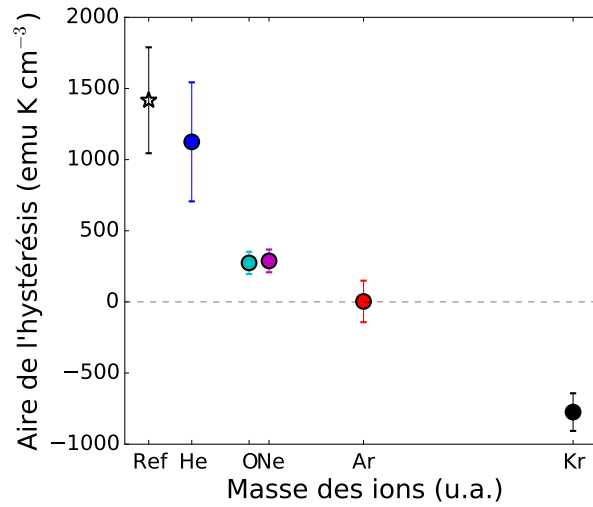


FIGURE 3.13 – Évolution de l'aire de l'hystérésis thermique des échantillons irradiés avec des ions de masse différentes et une fluence similaire. Les aires sont calculées à partir des courbes présentées sur la figure 3.11 et 3.12. Les barres d'erreur, explicitées au chapitre 2, sont représentées mais peuvent être de l'ordre de la taille des points.

### 3.5.1.2 Variation d'entropie magnétique

Les effets de l'irradiation, visibles sur les courbes de la figure 3.11 et 3.12, ont un impact sur la variation d'entropie magnétique. En effet,  $\Delta S$ , comme nous l'avons vu dans la sous-section 1.1.4 et le paragraphe 2.2.2.2, dépend de la dérivée des mesures de  $M = f(T)$ . La méthode suivie, pour obtenir les courbes  $\Delta S = f(T)$  et l'incertitude associée, est détaillée dans le paragraphe 2.2.2.2. Cette variation d'entropie a été mesurée pour quatre échantillons uniquement, car comme nous l'avons souligné dans le paragraphe 2.2.2.2 ces mesures sont longues et coûteuses. Elles sont représentées sur la figure 3.14 pour l'échantillon de référence et trois échantillons irradiés avec de l'oxygène, du néon et de l'argon. Les valeurs maximales de  $\Delta S$ , sont similaires à celle de l'échantillon de référence, lorsque l'irradiation est effectuée avec des ions d'oxygène et de néon. Dans le cas des ions incidents de type argon, une légère décroissance de  $\Delta S^{max}$  est observée. Cette décroissance est associée à la modification de l'évolution de  $M = f(T)$ , figure 3.11 et 3.12, des

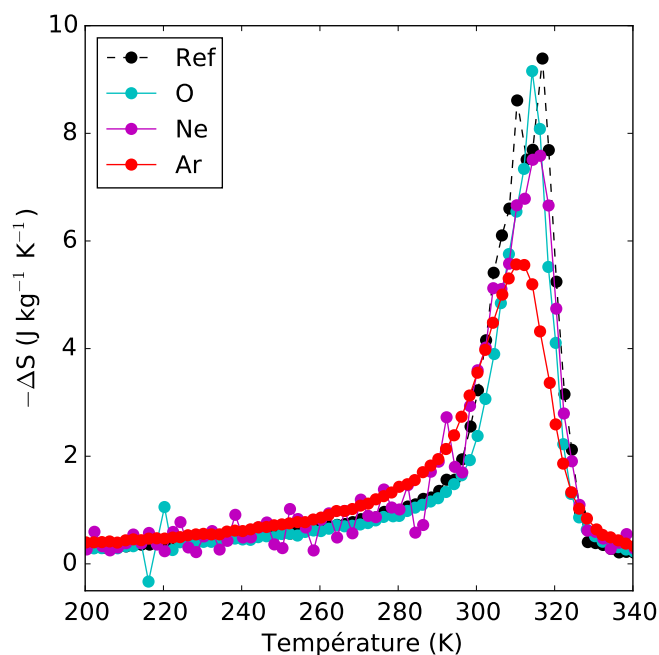


FIGURE 3.14 – Évolution de la variation d'entropie en fonction de la température, calculée en suivant la méthode exposée dans le paragraphe 2.2.2.2 pour des températures croissantes et un champ magnétique variant de 0 à 2 T. Les différentes courbes de couleurs correspondent aux échantillons irradiés avec une fluence d'environ  $10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  et avec des ions de masses différentes. Les données de l'échantillon de référence sont en noir et ligne tiretée.

échantillons irradiés avec des ions d'argon et de krypton.

Le tableau 3.4 indexe les pouvoirs réfrigérant (la méthode calcul est exposée dans le paragraphe 2.2.2.2) associés aux différents échantillons dont les mesures de  $\Delta S = f(T)$  sont représentées sur la figure 3.14. Le pouvoir réfrigérant n'est diminué que d'environ 18% dans l'échantillon irradié avec une fluence de  $3.5 \cdot 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  d'argon.

Échantillon	Référence	O	Ne	Ar
Pouvoir réfrigérant ( $\text{J kg}^{-1}$ )	$128 \pm 4$	$115 \pm 4$	$111 \pm 3$	$105 \pm 3$

TABLE 3.4 – Tableau récapitulant les pouvoirs réfrigérants calculés à partir de l'intégrale des courbes de variation d'entropie, de la figure 3.14.

### 3.5.1.3 Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué

Les couches minces de MnAs sans champ magnétique appliqué à 320 K sont dans la phase paramagnétique  $\beta$ . L'application d'un champ magnétique induit la transition de la phase  $\beta$  vers la phase  $\alpha$  qui est ferromagnétique (F). Lorsque le champ magnétique diminue, la même transition de phase a lieu dans le sens inverse (cf figure 3.15). Cette autre méthode pour générer la transition de phase de premier ordre du MnAs offre une vision différente de l'hystérésis associée. L'aimantation maximale atteinte à haut champ magnétique, 7 T, est inférieure à celle observée précédemment à basse température (figure 3.11), l'écart est d'environ 60%. Cet écart d'aimantation signifie que la fraction de phase ferromagnétique présente à 320 K et à 7 T est inférieure à celle dans l'échantillon à 100 K et à 1 T. La transition de phase observée sur l'évolution de  $M = f(H)$  n'est pas complète car le champ magnétique de 7 T n'est pas assez élevé pour faire transiter dans la phase F la totalité de la couche mince. Sur les mesures présentées dans la figure 3.15 deux principaux effets engendrés par l'irradiation et reliés à la masse des ions incidents sont visibles :

- La diminution de l'hystérésis avec l'augmentation de la masse des ions incidents.
- L'allure des courbes est modifiée lorsque la masse des ions augmente. En effet, nous observons la disparition du point d'inflexion se situant entre 1 et 1.5 T et également de celui entre 4 et 5 T, en particulier, sur les courbes correspondant aux échantillons irradiés avec de l'argon et du krypton.

L'échantillon irradié avec du krypton présente une courbe de  $M = f(H)$  avec une allure différente des autres courbes. Elle est relativement plate. D'après nos

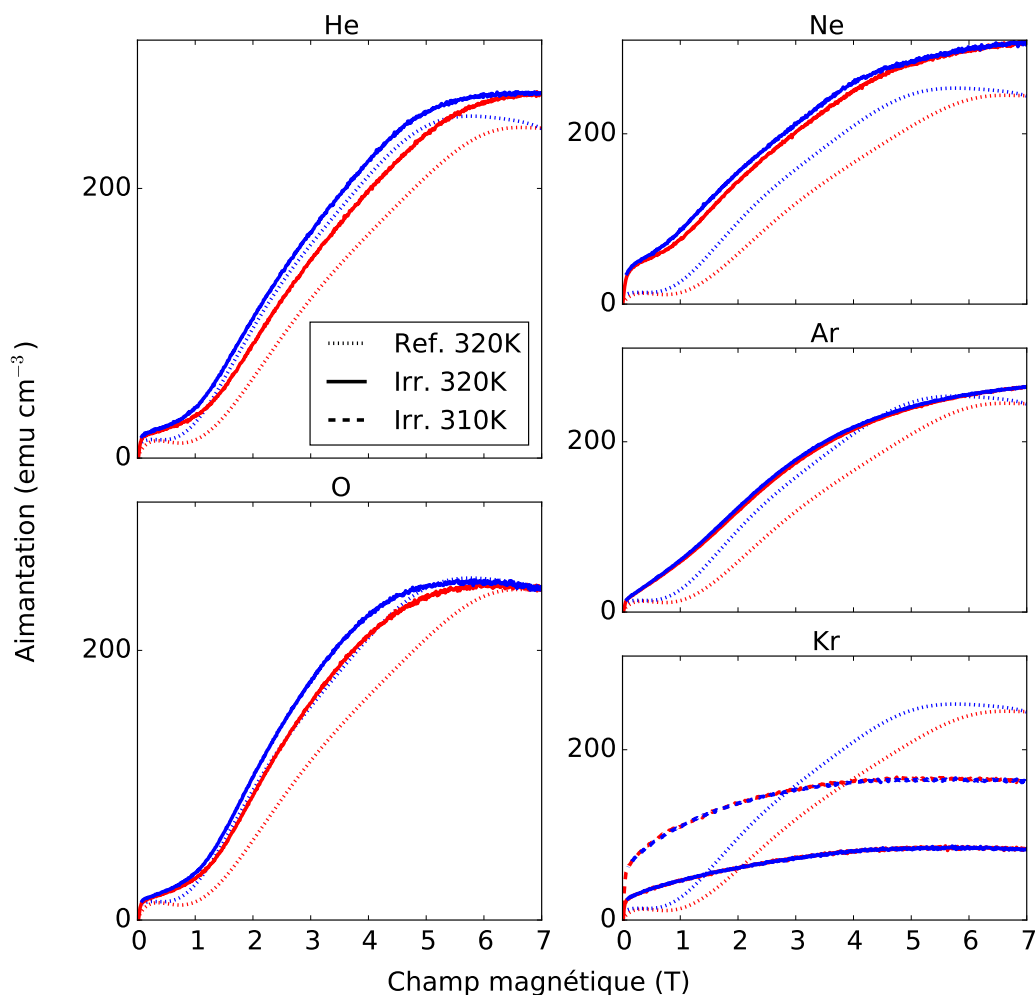


FIGURE 3.15 – Évolutions de l'aimantation en fonction du champ magnétique mesurées sur les échantillons ayant été irradiés avec des ions de masses différentes (hélium  $\rightarrow$  krypton) et avec une fluence reçue d'environ  $10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . Les courbes en trait plein et en pointillés correspondent respectivement aux mesures faites à 320 K sur les échantillons irradiés et sur l'échantillon de référence. La courbe en ligne tiretée a été obtenue à 310 K sur un échantillon irradié avec du krypton. Les couleurs bleu et rouge sont associées respectivement à la diminution et à l'augmentation du champ magnétique appliqué.

mesures précédentes de  $M = f(T)$  (cf figure 3.11) la température de transition de phase est légèrement abaissée. En conséquence, la température de 320 K n'est peut être plus la température optimale pour pouvoir induire la transition de phase avec le champ magnétique. Pour vérifier cela, une autre mesure isotherme a été effectuée à 310 K. Elle est tracée en ligne tiretée sur la figure 3.15. L'aimantation à 7 T de cette courbe se situe entre les isothermes effectuées à 320 K de l'échantillon de référence et de l'échantillon irradié. La forme de la courbe reste relativement plate et différente de celle de l'échantillon de référence. Cela signifie que l'origine de cette modification est liée à l'irradiation et pas à un changement de température de transition de phase.

Comme précédemment, les aires des hystérésis des différents échantillons ayant reçu une fluence de l'ordre de  $10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , ont été évaluées (cf méthode 2.2.2.2) et sont reportées sur la figure 3.16 en fonction de la masse atomique des ions incidents. L'aire de l'hystérésis diminue fortement et devient presque nulle dans les échantillons irradiés avec de l'argon et du krypton. Cette évolution est similaire à celle observée sur la figure 3.13 obtenue à partir des mesures de  $M = f(T)$  sur les mêmes échantillons. La seule différence réside dans l'observation d'une inversion d'hystérésis.

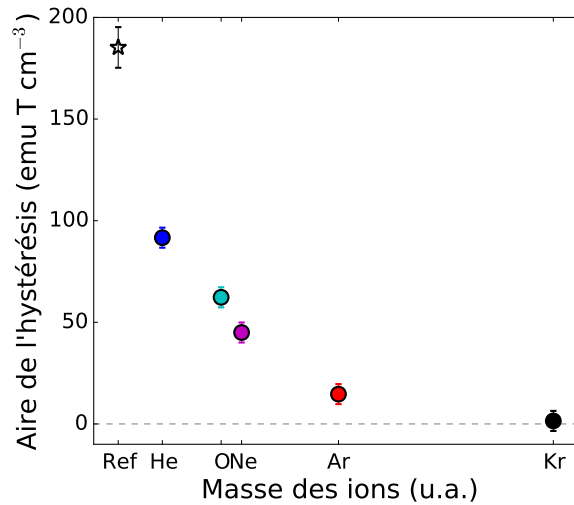


FIGURE 3.16 – Aires des hystérésis thermiques des échantillons irradiés avec une même fluence de l'ordre de  $10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  sont tracées en fonction de la masse des ions incidents. Les aires sont calculées à partir des courbes présentées sur la figure 3.15. Les barres d'erreur, explicitées au chapitre 2, sont représentées mais peuvent être de l'ordre de la taille des points.

### 3.5.1.4 Ordre de la transition de phase

L'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique a été mesurée à différentes températures proches de la température de transition de phase du MnAs. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.5.3, ces courbes acquises dans ces conditions expérimentales peuvent être utilisées pour définir l'ordre de la transition de phase. En considérant le développement de Landau (voir l'équation (1.12)), la pente des courbes  $M^2 = f(H/M)$  à faible aimantation définit l'ordre de la transition de phase. Dans le cas de l'échantillon de référence nous observons une pente négative pour des températures situées entre 320 et 330 K. Il en est de même pour les échantillons irradiés avec de l'hélium, de l'oxygène, du néon et de l'argon. Par contre, l'échantillon irradié avec du krypton ne possède aucune pente négative dans les courbes d'Arrott. Nous pouvons conclure que la transition de phase de cet échantillon ne peut plus être qualifiée de premier ordre.

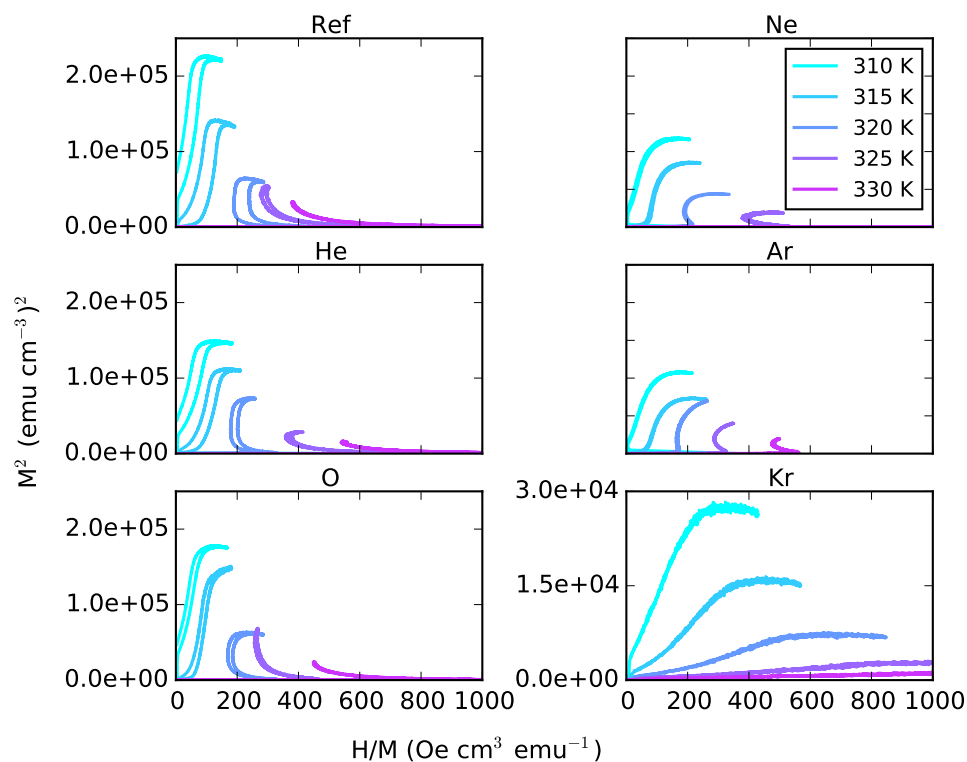


FIGURE 3.17 – Courbes d'Arrott des différents échantillons obtenues à des températures proches de la température de transition de phase.

### 3.5.1.5 Propriétés structurales

L'effet des ions sur les propriétés structurales des couches minces irradiées a été étudié à l'aide de la diffraction des rayons X à température ambiante. La figure 3.18 regroupe ces diffractogrammes. L'échantillon de référence possède deux pics de diffraction situés à environ  $2\theta$  compris entre  $92^\circ$  et  $93.4^\circ$ . La présence de ces deux pics est la preuve qu'il y a une coexistence de phases entre les deux phases structurales,  $\alpha$  et  $\beta$ . Lorsque la masse des ions incidents augmente le pic caractéristique de la phase  $\alpha$  se décale vers les angles plus grands contrairement au pic caractéristique de la phase  $\beta$  qui se décale vers les petits angles. Ce décalage engendre un recouvrement des pics de diffraction jusqu'à ne plus pouvoir les distinguer dans le diffractogramme correspondant à l'échantillon irradié avec des ions krypton. Ce recouvrement des pics de la phase  $\alpha$  et  $\beta$  a déjà été observé

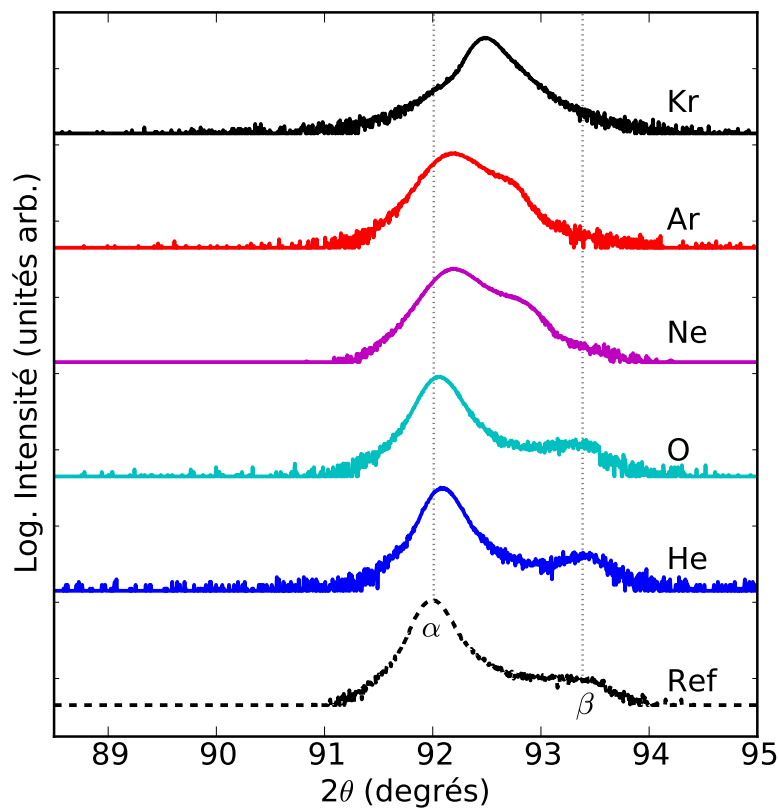


FIGURE 3.18 – Diffractogrammes des couches minces de MnAs irradiées avec une fluence similaire,  $10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , mais avec des ions de masse différente

dans les travaux de l'équipe [15] présentés dans la section 3.3 pour des irradiations faites avec des fluences différentes. Cet effet a été associé aux contraintes liées aux interfaces entre les régions  $\alpha$  et  $\beta$  qui seraient plus fragmentées après irradiation. De plus, nous pouvons remarquer que le recouvrement de ces pics de diffraction semble être corrélé à l'observation du changement de la pente des évolutions de  $M = f(T)$  (figure 3.11) et  $M = f(H)$  (figure 3.15) ainsi qu'à la modification des courbes d'Arrott (figure 3.17). Cette corrélation sera discutée plus tard, dans la sous-section 5.1.1.

### 3.5.2 Étude en fonction de la fluence reçue par les couches minces

Cette partie s'articule comme la précédente sauf que les échantillons pris en exemple ont été irradiés avec des ions d'une seule masse, le néon, et différentes fluences :  $5.0 \times 10^{11}$ ,  $1.3 \times 10^{13}$ ,  $1.5 \times 10^{13}$ ,  $1.1 \times 10^{14}$ ,  $9 \times 10^{14}$  et  $1.6 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ .

#### 3.5.2.1 Aimantation en fonction de la température

L'aimantation en fonction de la température pour les échantillons irradiés avec des fluences de néon différentes sont présentée sur la figure 3.19 et 3.20. Lorsque la fluence est faible, par exemple  $5.0 \times 10^{11}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , l'hystérésis thermique de la couche mince de MnAs n'est pas supprimée ; la courbe est similaire à celle de l'échantillon de référence. Pour une fluence plus grande,  $1.5 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , l'hystérésis thermique est supprimée sans que les autres propriétés magnétiques, en particulier, la température de transition de phase et l'aimantation à basse température (100 K sur la figure 3.20), ne soient modifiées de façon significative. Par contre, l'échantillon ayant reçu une fluence de  $1.1 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  présente une évolution de  $M = f(T)$  d'allure différente, moins marquée que celle de l'échantillon de référence, et une température de transition de phase inférieure. Ces effets s'amplifient lorsque la fluence augmente, la pente de la courbe est de moins en moins prononcée engendrant un abaissement de l'aimantation à 100 K visible sur la figure 3.20. Ces mesures indiquent que l'aimantation à 100 K décroît avec la fluence.

Comme dans la section précédente, la quantification des effets des ions sur les propriétés magnétiques a été effectuée à l'aide du calcul de l'aire de l'hystérésis thermique des couches minces (voir la méthode dans le paragraphe 2.2.2.2). L'évolution de cette aire en fonction de la fluence reçue par l'échantillon est tracée sur la figure 3.21. Plus la fluence augmente plus l'aire de l'hystérésis diminue et s'inverse. Cette décroissance a une tendance logarithmique.



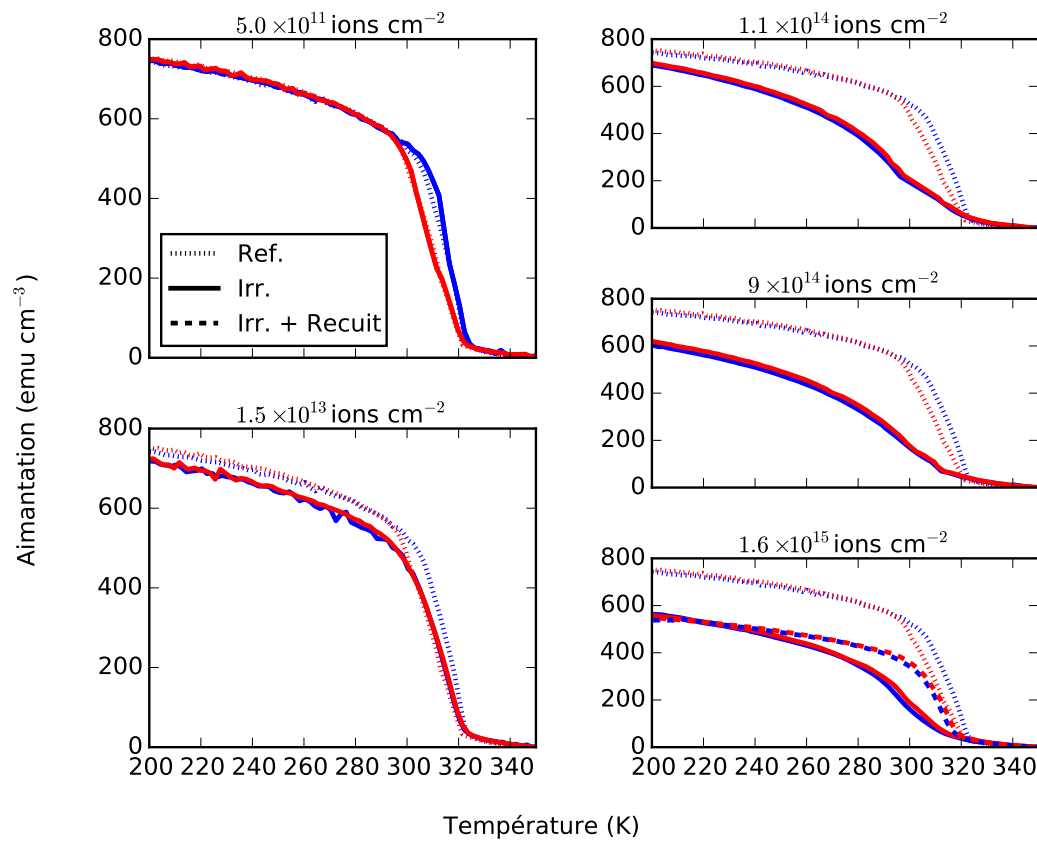


FIGURE 3.19 – Aimantation en fonction de la température mesurées à 1 T sur des échantillons ayant reçus des fluences de néon différentes. Les courbes en trait plein correspondent aux échantillons irradiés et la courbe en pointillé représente l'échantillon de référence. Les couleurs bleu et rouge sont associées respectivement à l'augmentation et à la diminution de la température. Notons que l'échantillon ayant reçu une fluence de  $1.6 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  a été recuit (voir la sous-section 3.5.8).

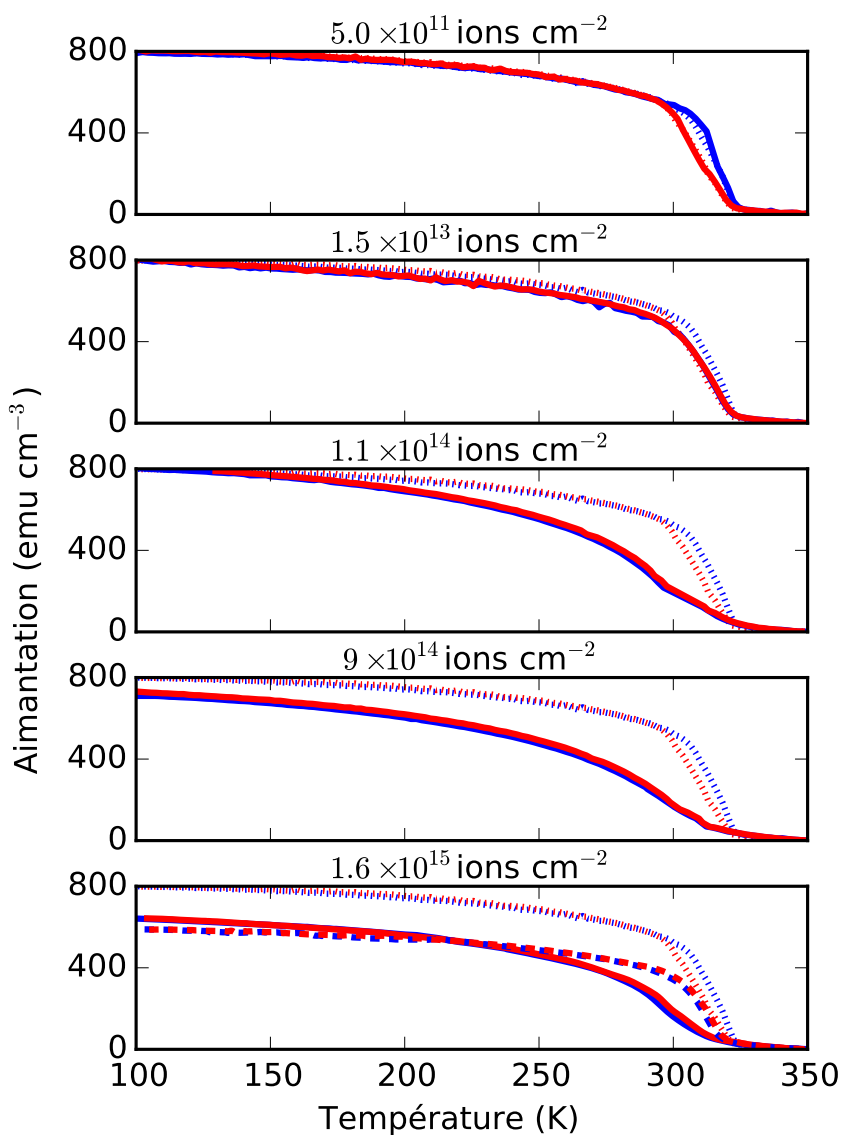


FIGURE 3.20 – Aimantation en fonction de la température mesurées à 1 T sur des échantillons ayant reçus des fluences de néon différentes. Les courbes en trait plein correspondent aux échantillons irradiés et la courbe en pointillé représente l'échantillon de référence. Les couleurs bleu et rouge sont associées respectivement à l'augmentation et à la diminution de la température. Notons que l'échantillon ayant reçu une fluence de  $1.6 \times 10^{15}$  ions cm<sup>-2</sup> a été recuit (voir la sous-section 3.5.8).

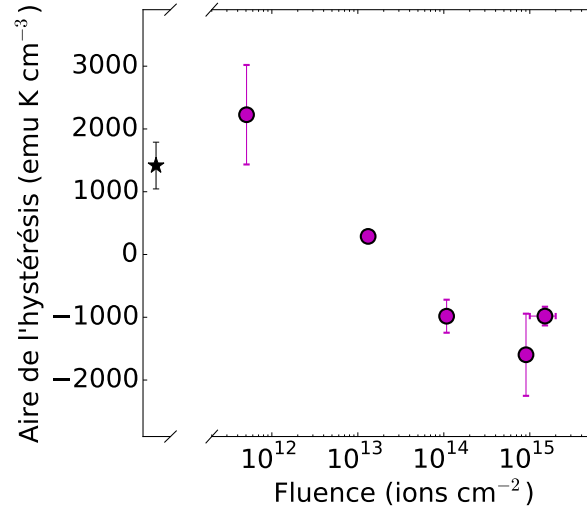


FIGURE 3.21 – Évolution de l’aire de l’hystérésis thermique des échantillons en fonction de la fluence d’ions néon reçue. Les aires sont calculées à partir des mesures présentées sur la figure 3.19. Les barres d’erreur, explicitées au chapitre 2 sont représentées mais peuvent être de l’ordre de la taille des points.

### 3.5.2.2 Variation d’entropie magnétique

Les mesures de la variation d’entropie, comme nous l’avons vu (cf le paragraphe 2.2.2.2), ne peuvent pas être effectuées sur tous les échantillons. Ici, les évolutions de  $\Delta S = f(T)$  sont présentées sur la figure 3.22, pour deux échantillons ayant reçus une fluence de  $1.5 \times 10^{13}$  et  $1.6 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , sachant que pour ce dernier un recuit a été effectué à 400 K avant la mesure. Ce recuit sera discuté plus en détail dans la sous-section Cependant, à la vue de la courbe de  $M = f(T)$  de l’échantillon avant recuit, présentée sur la figure 3.19, le pic de  $\Delta S$  devrait être moins intense que celui de l’échantillon de référence, comme nous l’avons observé précédemment sur l’échantillon irradié avec une fluence de  $1.9 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  d’argon (cf figure 3.14). Le recuit à 400 K permet de rétablir la pente de la courbe  $M = f(T)$  engendrant, de fait, un rétablissement de l’intensité du pic de  $\Delta S$  (cf figure 3.19) qui reste, toutefois, moins large que celui de l’échantillon de référence. La courbe correspondant à l’échantillon irradié avec une fluence de  $1.5 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  quant à elle est similaire à celle de l’échantillon de référence.

Les pouvoirs réfrigérants associés sont reportés dans le tableau 3.6. Ils semblent diminuer légèrement lorsque la fluence reçue augmente. L’échantillon ayant reçu la plus haute fluence possède un pouvoir réfrigérant abaissé que de 26% par rapport

à l'échantillon de référence. Celui irradié avec une fluence intermédiaire est très proche de la valeur de l'échantillon de référence.

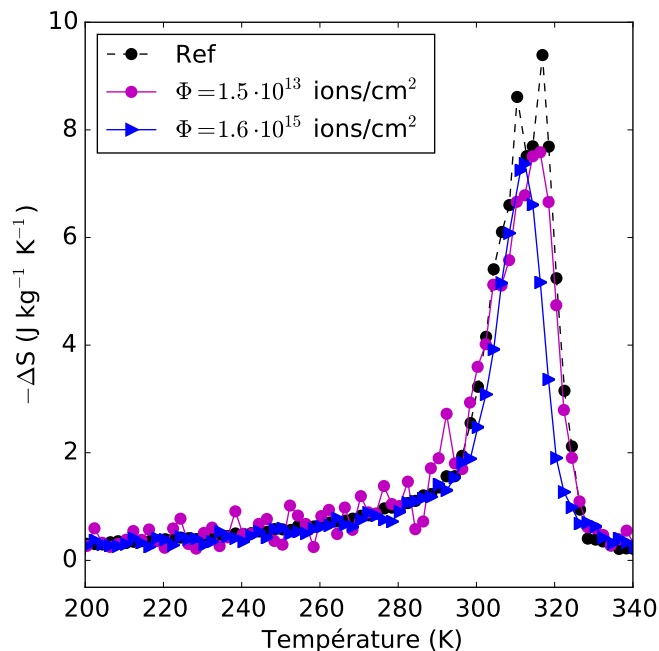


FIGURE 3.22 – Variation d'entropie pour des températures croissantes et un champ magnétique variant de 0 à 2 T en fonction de la température pour les échantillons irradiés avec différentes fluences d'ion néon.

Fluence (ions cm <sup>-2</sup> )	Référence	$1.5 \times 10^{13}$	$1.6 \times 10^{15}$
Pouvoir réfrigérant (J kg <sup>-1</sup> )	$128 \pm 4$	$111 \pm 4$	$94.057 \pm 3$

TABLE 3.6 – Tableau des pouvoirs réfrigérants calculés à partir de l'intégrale des courbes de variation d'entropie de la figure 3.22.

### 3.5.2.3 Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué

Sur la figure 3.23 sont reportées les mesures  $M = f(H)$ , effectuées à 320 K, de la référence et des quatre échantillons irradiés avec différentes fluences. L'échantillon ayant subi un recuit ne sera pas présenté dans cette partie car les mesures ont été effectuées uniquement après recuit. Sur les courbes de la figure 3.23, comme

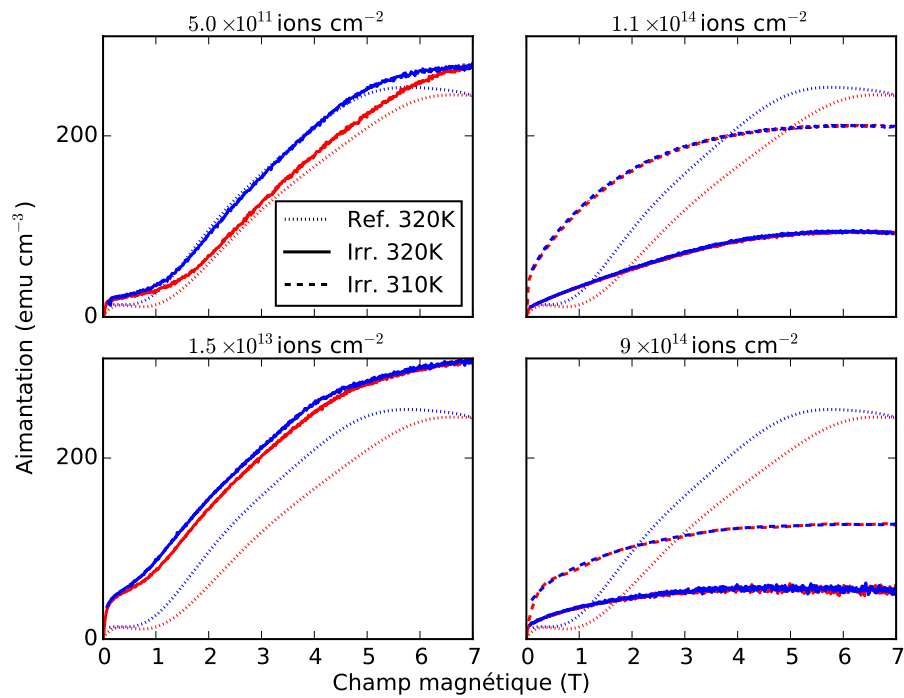


FIGURE 3.23 – Évolutions de l'aimantation en fonction du champ magnétique mesurées sur les échantillons ayant été irradiés avec des ions néon et différentes fluences ( $5.0 \times 10^{11}$  ions  $\text{cm}^{-2} \rightarrow 9 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ ). Les courbes en trait plein et en pointillés correspondent respectivement aux mesures de  $M = f(H)$  faites à 320 K sur les échantillons irradiés et sur l'échantillon de référence. Les courbes en ligne tiretée ont été obtenues à 310 K. Les couleurs bleu et rouge sont associées respectivement à la diminution et à l'augmentation du champ magnétique appliqué.

précédemment, nous observons une diminution de l'hystérésis reliée à la transition de phase, avec la fluence. Lorsque la fluence reçue est faible  $5.0 \times 10^{11}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  les propriétés de la couche mince sont faiblement modifiées. À l'inverse, à partir d'une fluence de  $1.1 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  la forme de l'évolution  $M = f(H)$  des échantillons irradiés change. En effectuant le même raisonnement que précédemment, dans l'étude sur l'influence de la masse des ions incidents (voir la partie 3.5.1.3), nous avons reporté les mesures isothermes effectuées à 310 K. Ces courbes possèdent la même allure que celle à 320 K, signifiant que le changement de forme des mesures de  $M = f(H)$  est engendré par l'impact des ions lourds. Nous pouvons également noter que l'aimantation à 7 T, sur les isothermes à 320 K, des échantillons irradiés avec une fluence de  $1.1 \times 10^{14}$  et de  $9 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  sont diminuées de façon significative.

À partir de ces évolutions, l'aire de l'hystérésis a été calculée en suivant la méthode présentée dans le paragraphe 2.2.2.2 et elle est représentée en fonction de la fluence sur la figure 3.24. On voit directement que l'aire décroît de façon logarithmique avec la fluence, comme nous l'avons déjà observé avec les mesures tirées de l'évolution de  $M = f(T)$  présentées sur la figure 3.21. Ces mesures ne présentent pas d'hystérésis inversée contrairement à l'évolution des aires extraite des mesures de  $M = f(T)$ .

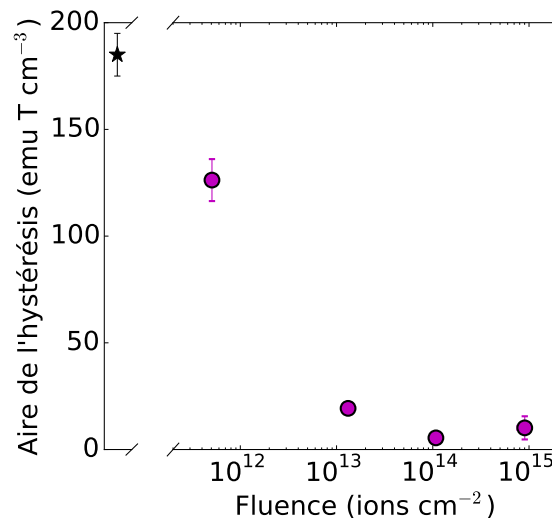


FIGURE 3.24 – Évolution de l'aire de l'hystérésis des échantillons en fonction de la fluence d'ion néon reçue. Les aires sont calculées à partir des courbes présentées sur la figure 3.23. Les barres d'erreur, explicité dans le chapitre 2, sont représentées mais peuvent être de l'ordre de la taille des points.

### 3.5.2.4 Ordre de la transition de phase

De la même façon que lors de l'étude de l'influence de la masse des ions incidents, les mesures de  $M = f(H)$  permettent d'obtenir les courbes d'Arrott (cf partie 1.1.5.3) représentées sur la figure 3.25 pour les échantillons étudiés ici en fonction de la fluence. Les mesures des échantillons irradiés avec une fluence strictement inférieure à  $1.1 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  présentent une pente négative à faible aimantation sur les courbes d'Arrott. Ces pentes négatives sont principalement observables sur les courbes correspondant aux isothermes exécutées à 320, 325 et 330 K. Pour des fluences reçues supérieures la pente des courbes est toujours positive. Comme lorsque le numéro atomique est élevée ( $Z > 36$ ), pour des fluences hautes, les pentes ne sont plus négatives et la transition de phase ne peut plus être qualifiée de premier ordre (cf la partie 3.5.1.4).

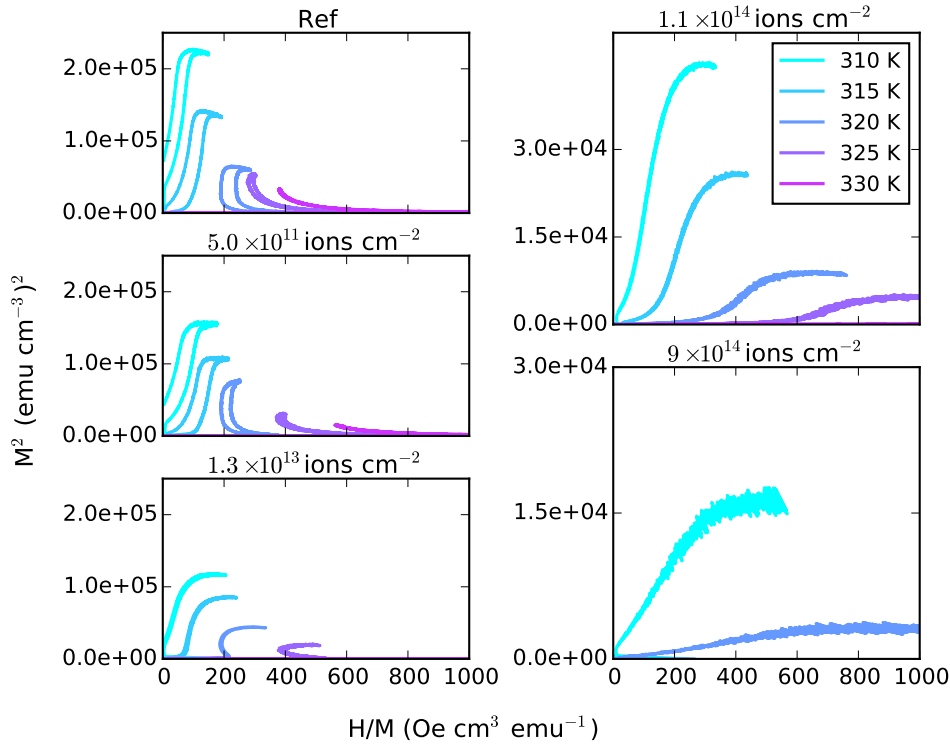


FIGURE 3.25 – Courbes d'Arrott pour différentes fluences, obtenues à des températures proches de la température de transition de phase.

### 3.5.2.5 Propriétés structurales

Sur la figure 3.26 sont tracés les diffractogrammes des couches minces de MnAs irradiées avec des ions néon pour différentes fluences. Pour l'échantillon ayant reçu la plus faible fluence,  $5.0 \times 10^{11}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , les pics ne semblent pas modifiés. Comme dans les travaux antérieurs de l'équipe [15] et dans l'étude précédente sur l'effet de la masse des ions, lorsque la fluence augmente les deux pics de diffraction des phases  $\alpha$  et  $\beta$  se recouvrent. Si l'échantillon reçoit une forte dose, par exemple dans le cas de l'échantillon irradié avec une fluence de  $9 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , il est alors impossible de distinguer les deux pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  sur le diffractogramme. Il peut être noté que les échantillons ne présentant qu'un seul pic de diffraction correspondent à ceux dont la transition de phase ne peut plus être qualifiée de premier ordre d'après les courbes d'Arrott (voir figure 3.25).

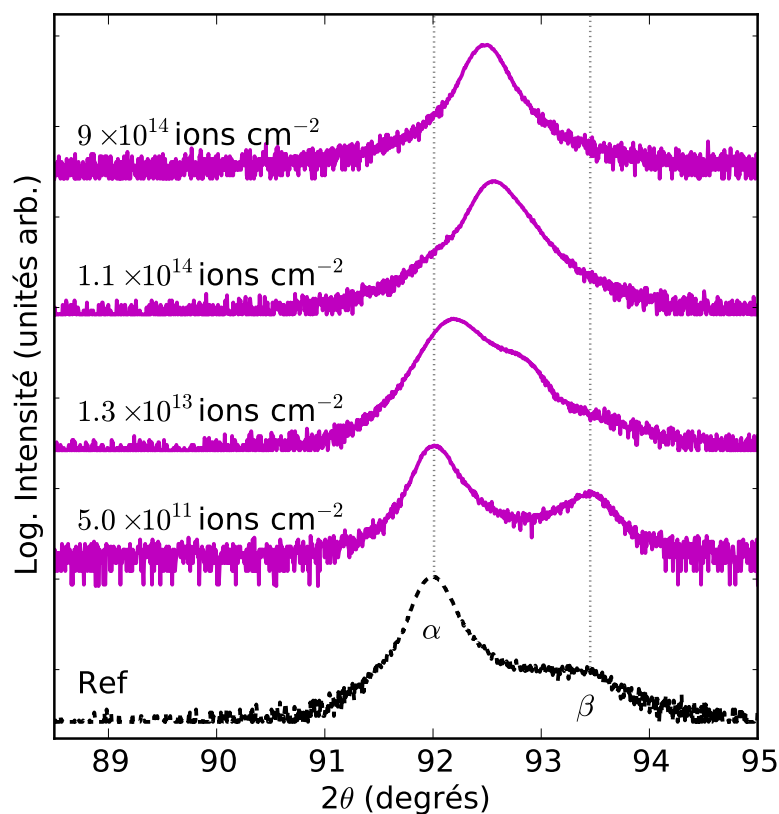


FIGURE 3.26 – Diffractogrammes des couches minces de MnAs irradiées avec différentes fluences d'ions néon.



### 3.5.3 Corrélation entre la masse des ions et la fluence dans la suppression de l'hystérésis

Les observations sur les modifications des propriétés des couches minces de MnAs irradiés, en fonction de la masse et de la fluence sont similaires : la diminution/suppression de l'hystérésis thermique, la diminution légère du pouvoir réfrigérant, la modification de l'allure des évolutions de  $M = f(T)$  et  $M = f(H)$  ainsi que de l'ordre de la transition de phase et le recouvrement des pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du MnAs. Un lien existe donc entre la contribution de la masse et de la quantité d'ion incidents dans la modification des propriétés du MnAs. Ce lien est nécessairement corrélé aux processus mis en jeux lors de l'interaction ions/matière. L'implantation des ions dans la matière peut être un facteur pertinent puisque, en tant qu'atomes interstitiels, ils peuvent créer des contraintes au sein des mailles élémentaires et ainsi engendrer une modification des propriétés structurales et magnétiques. Néanmoins, avant de s'implanter dans le matériau l'ion perd son énergie cinétique principalement lors de collisions élastiques avec les atomes composant la couche mince de MnAs (cf la partie 1.2.2). Toutes ces collisions sont des événements qui perturbent localement l'organisation atomique du solide. Dans cette partie, nous nous limiterons à l'analyse de la modification de l'hystérésis thermique des échantillons irradiés que nous ferons en fonction des deux paramètres évoqués ci-dessus ; la densité moyenne d'ions implantés et de la densité moyenne de collisions.

#### 3.5.3.1 Densité d'ions implantés

La connaissance actuelle sur l'interaction des ions avec les solides permet de prévoir, à l'aide de logiciel de simulations comme SRIM, la fraction d'ions incidents qui s'arrête dans la couche mince étudiée. La méthode suivie, pour cette détermination, est détaillée dans la partie 2.1.2.3. À partir de cette fraction d'ions nous pouvons calculer la densité moyenne d'ions implantés,  $D_{ion}$ , en appliquant la formule suivante :

$$D_{ion} = \frac{N_{ion} \times Fluence}{t_{film}} \quad (3.2)$$

avec  $N_{ion}$  la fraction d'ions implantés dans la couche mince et  $t_{film}$  l'épaisseur de la couche mince étudiée. L'évolution de l'aire de l'hystérésis déterminée à partir des mesures de  $M = f(T)$  et  $M = f(H)$  en suivant les méthodes détaillées dans les paragraphes respectifs 2.2.2.2 et 2.2.2.2 a été tracée en fonction de  $D_{ion}$  sur la figure 3.27. Sur chacune de ces figures un point correspond à un échantillon irradié avec une masse d'ion et une fluence données. Aucune tendance n'étant manifeste sur ces courbes, nous pouvons en conclure que la suppression de l'hystérésis n'est pas gouvernée par  $D_{ion}$ .

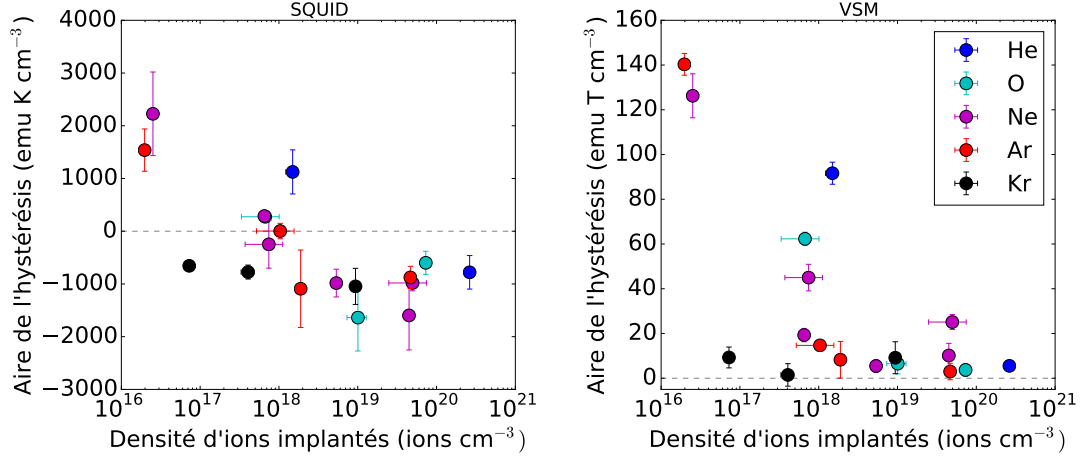


FIGURE 3.27 – Évolution de l'aire de l'hystérésis calculée à partir des mesures SQUID et VSM en fonction de la densité d'ions implantés dans la couche mince. Les barres d'erreur, explicitées dans le chapitre 2, sont représentées mais peuvent être de l'ordre de la taille des points.

### 3.5.3.2 Densité de collisions

Le logiciel SRIM permet d'indexer toutes les collisions générant un déplacement au sein du matériau. Le nombre moyen de collisions induites par un ion peut être calculé (cf le paragraphe 2.1.2.3) et ainsi la densité moyenne de collisions élastiques,  $D_{coll}$ , déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$D_{coll} = \frac{N_{coll} \times Fluence}{t_{film}} \quad (3.3)$$

avec  $N_{coll}$  le nombre moyen de collisions par ion et  $t_{film}$  l'épaisseur de la couche. Cette densité de collisions élastiques nucléaires est proportionnelle à la densité de défauts ponctuels créés par l'irradiation, puisque seules les collisions engendrant le déplacement d'un atome sont comptées. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.2.2, la simulation est effectuée à 0 K pour simplifier les calculs. En conséquence, le nombre de défauts ponctuels calculé, à partir de ces simulations, est surestimé. C'est pour cette raison que nous utilisons la densité de collisions et pas la densité de défauts ponctuels. Sur la figure 3.28, l'évolution de l'aire de l'hystérésis est représentée en fonction de  $D_{coll}$ .

Nous pouvons remarquer que pour les deux types de mesures, une tendance existe et l'allure des évolutions de l'aire de l'hystérésis est similaire ; dans un premier temps elle diminue de façon logarithmique pour atteindre un seuil qui correspond à la suppression totale de l'hystérésis associée à la transition de phase de

premier ordre. Ce seuil est atteint lorsque la densité de collisions s'élève à environ  $1 \times 10^{22}$  coll.  $\text{cm}^{-3}$ . Il existe donc une densité limite pour laquelle l'aire de l'hystérésis n'évolue plus sous l'effet de l'irradiation.

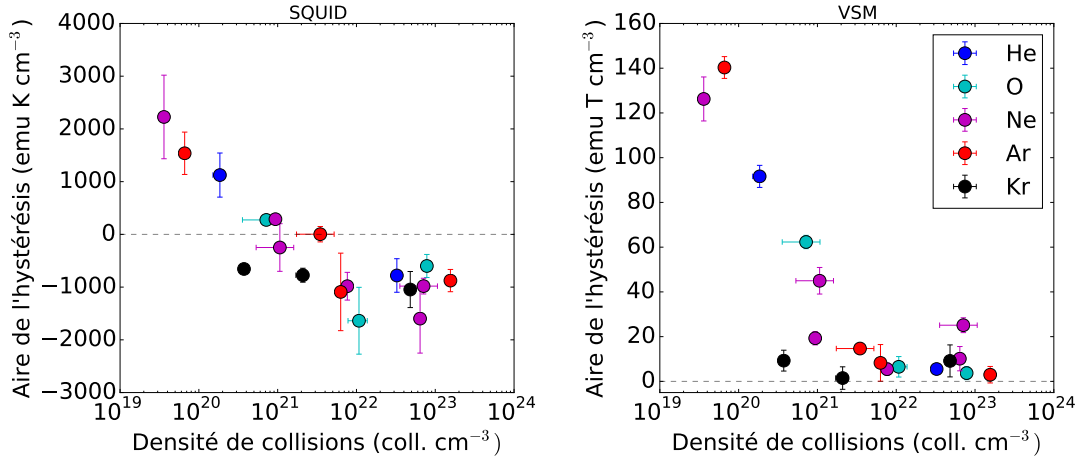


FIGURE 3.28 – Évolution de l'aire de l'hystérésis calculée à partir des mesures SQUID et VSM en fonction de la densité de collisions dans la couche mince. Les barres d'erreur, explicitées dans le chapitre 2, sont représentées mais peuvent être de l'ordre de la taille des points.

### 3.5.4 Impact de la densité de collisions sur la structure

Les mesures de diffraction, présentées dans les sous-sections 3.5.2.5 et 3.5.1.5, permettent d'extraire les paramètres de maille hors plan  $c_{orth}$ , définis au début de ce chapitre, et l'intensité intégrée des pics de diffraction. Les paramètres de maille  $c_{orth}$  ont été calculés pour les phases  $\alpha$  et  $\beta$  et nommés de façon plus succincte, respectivement,  $c_{orth}^\alpha$  et  $c_{orth}^\beta$ . Nous remarquons, sur la figure 3.29 a), que les paramètres de maille  $c_{orth}^\alpha$  et  $c_{orth}^\beta$  sont égaux à partir d'environ  $1 \times 10^{22}$  coll.  $\text{cm}^{-3}$ . Cela correspond au recouvrement des deux pics de diffraction, mesuré précédemment, dans les sous-sections 3.5.2.5 et 3.5.1.5. Pour un nombre de collision inférieur, les deux paramètres de maille ne présentent pas de tendance claire en fonction de la densité de collision. Ces mesures ont été effectuées sans contrôle de la température, or, comme nous l'avons vu sur la figure 3.5 c), le paramètre de maille  $c_{orth}$  varie en fonction de celle-ci, pouvant ainsi engendrer une dispersion des points sur la figure 3.29 a). Il est difficile de conclure sur l'impact des ions sur la structure à partir de ces mesures.

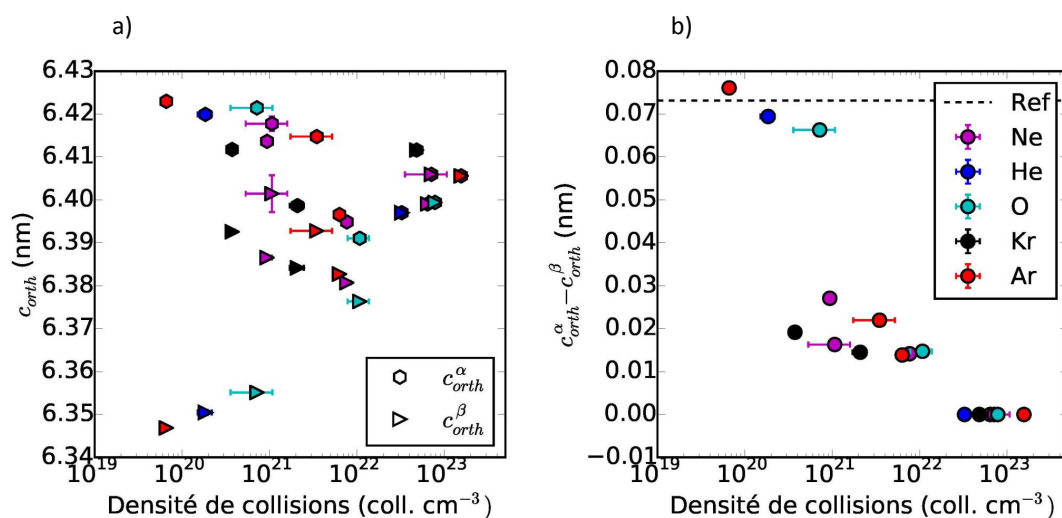


FIGURE 3.29 – Évolution des paramètres de maille  $c_{orth}^{\alpha}$  et  $c_{orth}^{\beta}$  a) et de leur différence b) en fonction de la densité de collisions. Les barres d'erreur, explicitées au chapitre 2, sont représentées mais peuvent être de l'ordre de la taille des points.

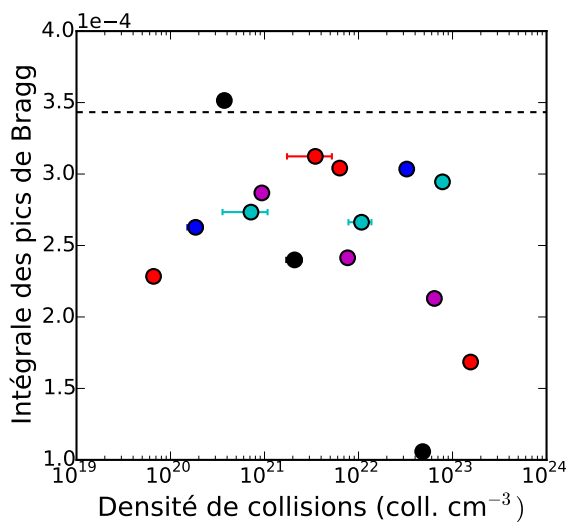


FIGURE 3.30 – Évolution de l'intégrale des pics de diffraction en fonction de la densité de collisions. Les barres d'erreur, explicitées au chapitre 2, sont représentées mais peuvent être de l'ordre de la taille des points.

Par contre, comme nous pouvons voir dans la figure 3.5 c), la différence entre les paramètres de maille  $c_{orth}^{\alpha}$  et  $c_{orth}^{\beta}$  est moins sensible aux variations de température. C'est pour cette raison que  $c_{orth}^{\alpha} - c_{orth}^{\beta}$  est reporté sur la figure 3.29 b) en fonction de la densité de collisions,  $D_{coll}$ . Cette différence décroît avec la densité de collision en formant trois « paliers » ; un premier, proche de la valeur de l'échantillon de référence, un deuxième vers une valeur de 0.02–0.03 nm et le dernier correspond à une valeur nulle correspondant au recouvrement des deux pics de diffraction  $\alpha$  et  $\beta$ . Ces courbes signifient que l'impact des ions fait tendre les paramètres  $c_{orth}^{\alpha}$  et  $c_{orth}^{\beta}$  vers une valeur moyenne unique, comme cela a déjà été observé dans les études antérieures (cf la section 3.3).

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.2.1.1, les mesures de diffraction des rayons X permettent de contrôler l'amorphisation du matériau à travers l'intégrale des pics de diffraction. L'évolution de cette intégrale est représentée en fonction de  $D_{coll}$  sur la figure 3.30. Nous observons que la majorité des points de la courbe se situent à des valeurs proches de celle de l'échantillon de référence. Aucune tendance étant manifeste, nous pouvons en déduire que l'impact des ions n'induit pas d'amorphisation significative de la couche mince de MnAs.

### 3.5.5 Propriétés structurales en fonction de la température

Nous avons vu, dans la sous-section précédente, que le contrôle de la température de l'échantillon, lors de la mesure, pouvait être un paramètre important dans l'interprétation des données. En conséquence, des mesures de diffraction de rayons X à différentes températures ont été effectuées sur l'échantillon de référence et deux échantillons irradiés avec des fluences en néon de  $1.3 \times 10^{13}$  et  $1.6 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . L'installation, permettant de faire ces mesures, ne possède pas de monochromateur, ce qui a pour conséquence de dédoubler les pics de Bragg correspondant à la phase  $\alpha$  et  $\beta$ . Les diffractogrammes mesurés sont représentés sur la figure 3.31. Ils ont été acquis à différentes températures variant de 285 K à 330 K par pas de 3 K.

L'échantillon de référence à 285 K présente un pic de diffraction dédoublé, caractéristique de la phase  $\alpha$  proche de  $2\theta = 92^\circ$ . Lorsque la température de l'échantillon augmente le pic de la phase  $\beta$  apparaît. La coexistence des deux phases cristallines est visible à des températures situées entre 303 et 315 K, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans la littérature sur des couches minces de MnAs (cf figure 3.5 c)). Pour des températures supérieures seul le pic de diffraction de la phase  $\beta$  persiste.

Les mesures correspondant à l'échantillon irradié à une fluence de  $1.3 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  de néon présentent une évolution des pics de diffraction légèrement différente. Lorsque la fluence augmente l'écart entre les pics diminue jusqu'à ne former qu'un seul pic de diffraction dans l'échantillon irradié avec la plus haute fluence. Nous avons vu dans la partie 2.2.1.1, que les positions des pics de Bragg

correspondent à des distances entre les plans cristallins et donc à des paramètres de maille. Ce pic unique, sur toute la gamme de température, signifie que, dans cet échantillon, le paramètre de maille évolue continument avec la température. Ce qui n'est pas le cas dans l'échantillon de référence et celui irradié avec une fluence de  $1.3 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ ; les deux pics sont distincts l'un de l'autre, cela démontre la présence d'une coexistence de phases cristallines pour des températures situées entre 303 et 315 K.

D'autre part, en comparant les diffractogrammes à basse température, 285 K, de chacun des trois échantillons, un pic de diffraction peut être observé vers une

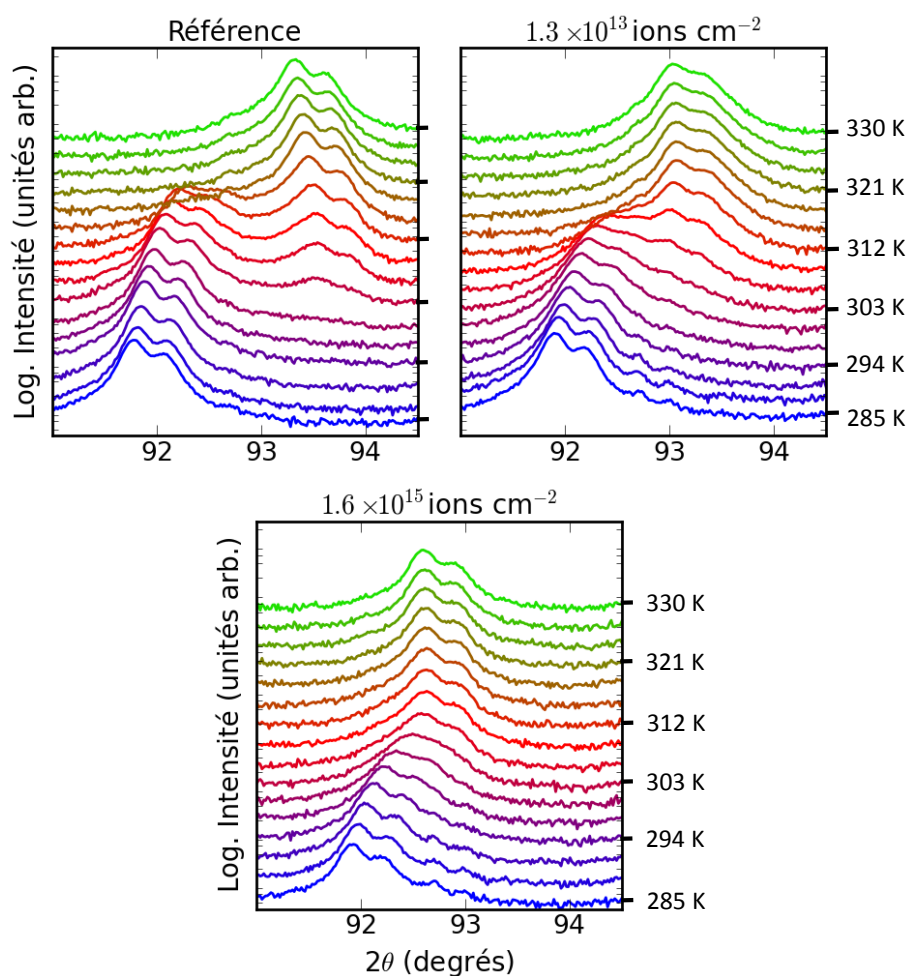


FIGURE 3.31 – Diffractogrammes à différentes températures de trois couches minces de MnAs, dont deux sont irradiées avec des fluences de  $1.3 \times 10^{13}$  et  $1.6 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  d'ions néon. Ces courbes ont été obtenues en augmentant la température de l'échantillon de 285 à 330 K par pas de 3 K.

valeur  $2\theta$  légèrement inférieure à  $93^\circ$ . Cette phase possède une valeur  $2\theta$  proche de celle caractéristique de la phase  $\beta$ .

### 3.5.6 Propriétés magnétiques locales

Pour contrôler l'impact des ions sur les propriétés magnétiques locales des échantillons, des images MFM de l'échantillon irradié avec une fluence de néon de  $1.5 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  et de la référence ont été acquises à différentes températures.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons uniquement aux images obtenues à 293 K, dans le but de sonder l'effet de l'irradiation sur l'auto-organisation,

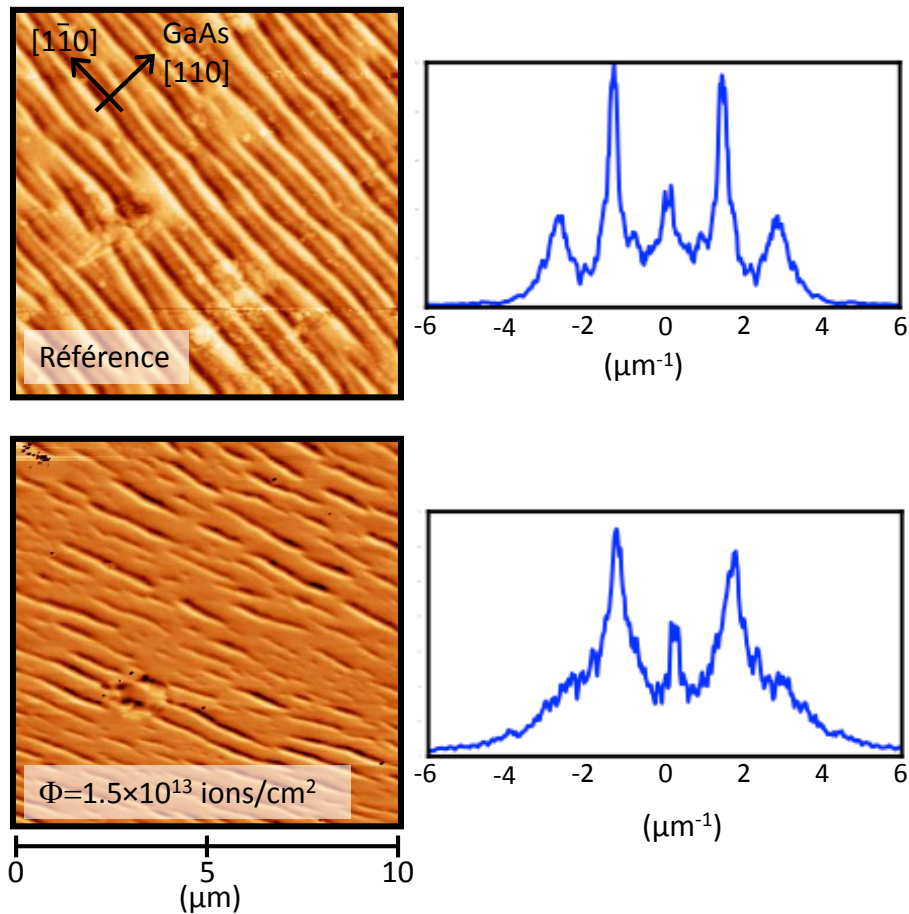


FIGURE 3.32 – Images MFM de l'échantillon de référence, en haut, et irradié, en bas, avec une fluence de néon de  $1.5 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  ainsi que leurs transformées de Fourier. Ces images ont été acquises à  $293 \pm 1$  K.



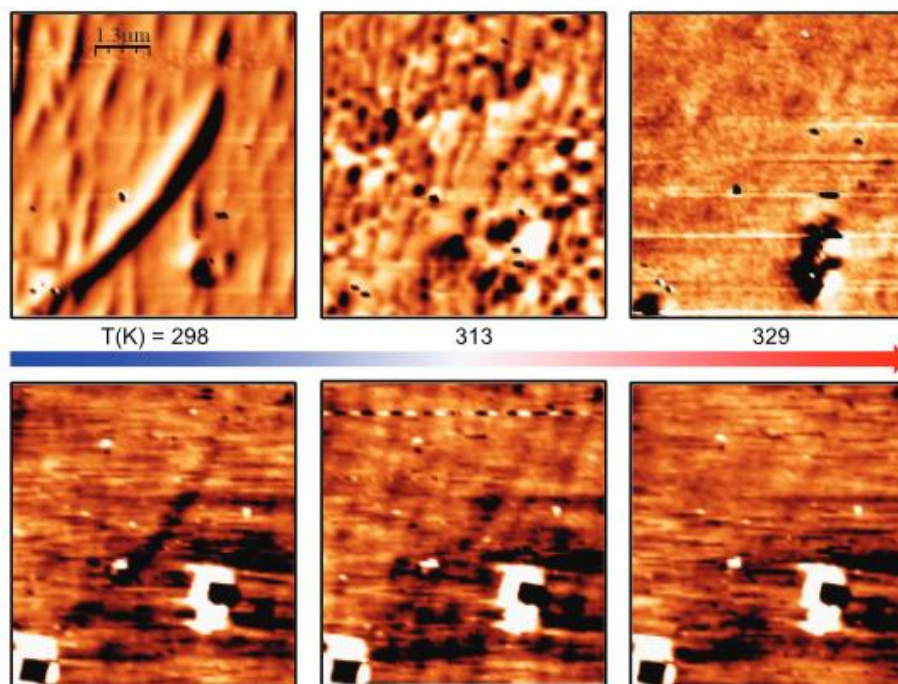


FIGURE 3.33 – Images MFM, en haut et AFM, en bas, à des températures de 298 K, 313 K et 329 K sur un échantillon irradié. Ces mesures ont été faite après l'aimantation de l'échantillon à 0.5 T.

en bande, des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du MnAs. Sur l'image MFM, de l'échantillon de référence, reportée en haut de la figure 3.32 les bandes  $\alpha$  et  $\beta$  sont visibles grâce au champ magnétique de fuite détecté par le MFM (cf la figure 3.7 et texte explicatif associé). L'image de l'échantillon irradié présente la même structure en bande mais moins contrastée. L'irradiation semble perturber l'auto-organisation de la couche mince. Pour contrôler la périodicité, la transformée de fourrier de ces images a été effectuée [15]. Dans l'échantillon de référence, nous voyons clairement les maxima de premier et deuxième ordre, qui correspondent à une périodicité de 730 nm des bandes (valeur attendue pour une couche de  $150 \pm 6$  nm, voir équation (3.1)). La transformée de fourrier correspondant à l'échantillon irradié présente les maxima aux mêmes valeurs que l'échantillon de référence. Cependant, la dispersion est plus grande ce qui engendre un élargissement des pics. Pour conclure, les ions ne modifient pas la périodicité des bandes mais engendrent une perturbation de leur organisation.

Un autre effet de l'irradiation a été observé sur les images MFM et AFM à différentes températures présentées sur la figure 3.33. Ces mesures ont été effectuées



après l'aimantation de l'échantillon à 0.5 T, cela signifie que tous les moments magnétiques sont alignés dans le même sens (voir la partie 3.2.2.3).

À 298 K, la phase ferromagnétique,  $\alpha$ , prédomine. Lorsque la température augmente l'échantillon transite vers la phase  $\beta$ , paramagnétique, comme nous pouvons le voir sur l'image MFM correspondant à la température de 313 K, par l'apparition de différents contrastes engendrés par la présence de phases F et P. À 329 K, l'échantillon est entièrement dans la phase  $\beta$  l'image MFM est alors uniforme. À l'inverse sur l'image MFM à 298 K alors que l'image devrait être uniforme, un contraste sous une forme, qui peut être qualifiée de « virgule », est présent dans la diagonale de l'image. Ce signal n'est pas attendu puisque l'échantillon devrait être entièrement dans la phase  $\alpha$ , ferromagnétique. Il semble provenir d'une phase paramagnétique bloquée à basse température ce qui est appuyé par la légère dépression visible sur la même zone de l'image AFM correspondante en bas de la figure 3.33. En effet, la phase  $\beta$  possède un paramètre de maille inférieur à celui de la phase  $\alpha$  (voir figure 3.29). Cette différence de paramètre de maille engendre des marches topographiques mesurables par AFM (cf la partie 3.2.2.2).

### 3.5.7 Irradiation de surface par rapport à une irradiation de volume

La suppression de l'hystérésis thermique pourrait être induite par la présence de fortes contraintes locales qui perturberaient l'ensemble de la couche mince. Pour écarter cette hypothèse nous avons irradié une couche mince de MnAs avec des ions, néon, possédant une énergie cinétique faible 25 keV, ne leur permettant pas de pénétrer la totalité de la couche mince. La fluence reçue par cet échantillon est de  $1.7 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  ( $\pm 5\%$ ) ce qui correspond à une densité de collisions moyenne de  $2.7 \times 10^{20}$  coll.  $\text{cm}^{-3}$ . Contrairement à ce que l'on avait observé précédemment pour la même fluence, nous voyons sur la figure 3.34 que l'hystérésis n'est pas supprimée. En effet, la densité de collisions associée à ces conditions d'irradiation est inférieure. D'après l'estimation effectuée à l'aide des courbes de la figure 3.28) dans ces conditions, l'aire de l'hystérésis devrait être diminuée d'environ 50%. Or sur la figure 3.34 aucune diminution n'est observée. Cette expérience souligne l'importance d'une irradiation homogène dans le volume de l'échantillon.

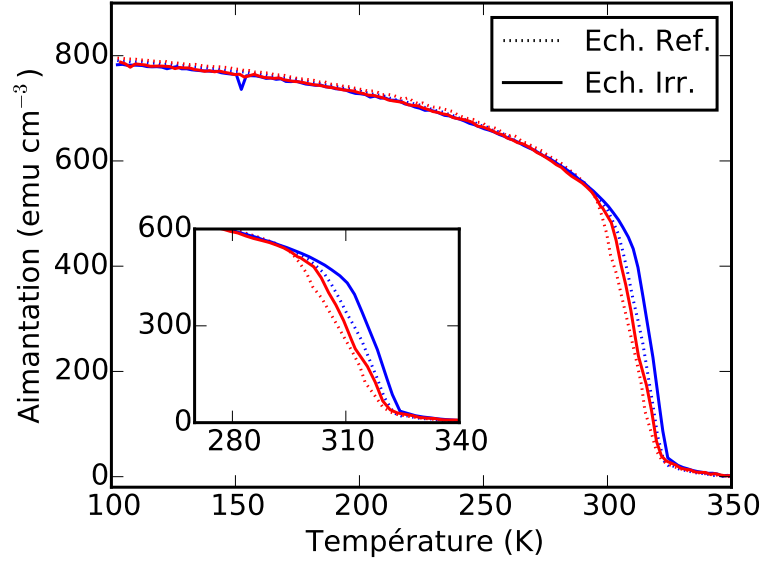


FIGURE 3.34 – Évolution de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon de référence en pointillés et de l'échantillon irradié, en trait plein, avec des ions néon ne pénétrant que 30% de l'épaisseur de la couche mince de MnAs. Les couleurs bleu et rouge représentent respectivement l'augmentation et la diminution de la température de l'échantillon.

### 3.5.8 Recuit d'un échantillon après irradiation

Pour tester la stabilité en température des modifications obtenues par irradiation, un recuit à 400 K a été effectué sur un échantillon irradié avec une fluence de  $1.6 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  [80]. Nous avons vu que la forme de la courbe  $M = f(T)$  et la valeur de l'aimantation à 200 K sont modifiées lorsque l'échantillon reçoit une forte fluence (figure 3.19). La figure 3.35 a) regroupe les évolutions des aimantations relatives ( $M/M_{100\text{ K}}$  avec  $M_{100\text{ K}}$  la valeur de l'aimantation de l'échantillon à 100 K et 1 T) en fonction de la température de l'échantillon de référence et de l'échantillon irradié avant et après recuit. Les mesures avant et après recuit ont des allures différentes et, comme nous l'avons vu précédemment dans des conditions équivalentes, l'échantillon irradié présente une hystérésis inversée. Après le recuit à 400 K, l'hystérésis thermique reste inversée mais la pente de la courbe, ainsi que la température de transition de phase sont rétablies. L'évolution  $M = f(T)$  après recuit se superpose à celle de l'échantillon de référence. Cependant, la valeur absolue de l'aimantation à 100 K de l'échantillon irradié ( $M_{100\text{ K}}^{\text{Irr}}$ ) reste inférieure

à celle de l'échantillon de référence ( $M_{100\text{ K}}^{Ref}$ ).

D'autre part, des mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ont été faites sur cet échantillon après recuit. A partir de ces mesures, les courbes d'Arrott ont été tracées sur la figure 3.35b). Les pentes sont positives, quelque soit la température des isothermes. La transition de phase ne peut donc plus être qualifiée de premier ordre. Nous pouvons, au vu de ces résultats, affirmer qu'un recuit à 400 K n'engendre ni le rétablissement de l'hystérésis thermique ni de l'ordre de la transition de phase.

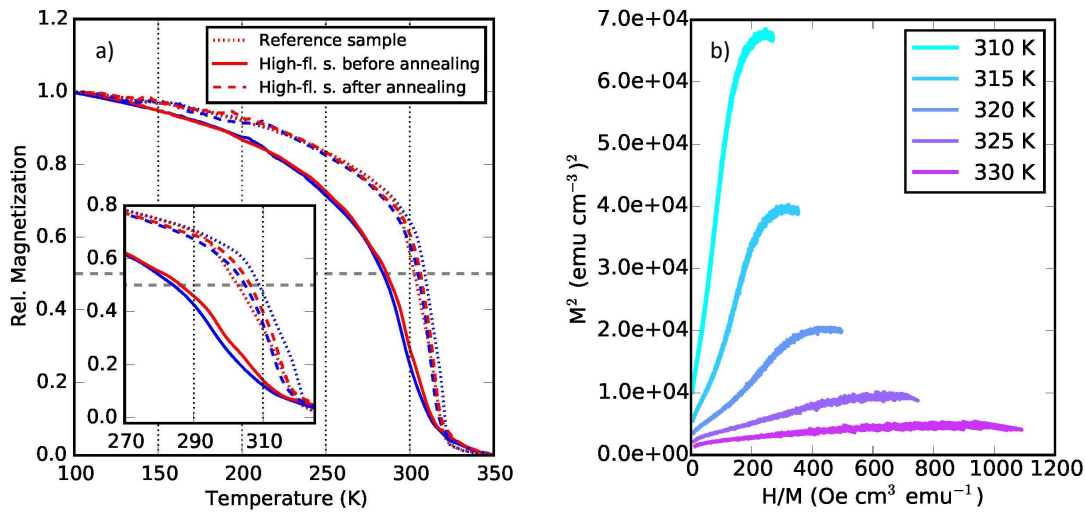


FIGURE 3.35 – a) Aimantation relative d'un échantillon irradié avec une fluence de  $1.6 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  d'ion néon avant (trait plein) et après (ligne tiretée) un recuit à 400 K. La courbe correspondant à l'échantillon de référence est tracée en pointillés. Les couleurs bleu et rouge représentent respectivement l'augmentation et la diminution de la température de l'échantillon. b) Courbes d'Arrott du même échantillon après le recuit à 400 K.

### 3.6 Récapitulatif des résultats

Le principal effet de l'impact des ions lourds sur les couches minces d'arséniure de manganèse est la suppression de l'hystérésis liée à la transition de phase de premier ordre, proche de la température ambiante. Nos résultats montrent la décroissance logarithmique de l'aire de l'hystérésis en fonction de la densité de collisions mettant en évidence, d'une part, que cette suppression est engendrée par les collisions élastiques au sein de la couche mince et, d'autre part, qu'elle peut être

contrôlée. En effet, la densité de collision dépend des conditions d'irradiation, telles que, le numéro atomique des ions incidents et leur énergies cinétiques, modulables par l'expérimentateur. Nous avons, également, démontré, expérimentalement, la stabilité de cette suppression en température (jusqu'à 400 K) et dans le temps, après plusieurs années. Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'importance d'effectuer une irradiation homogène dans le volume de l'échantillon pour engendrer les modifications voulues des propriétés du matériau irradié.

Cette étude fait ressortir que la suppression de l'hystérésis par l'impact d'ions lourds n'entraîne pas une perte importante du pouvoir réfrigérant. Les résultats, obtenus sur l'échantillon recuit à 400 K, semblent même indiquer que l'intensité du pic  $\Delta S$  peut être rétabli à l'aide d'un recuit sans modifier l'hystérésis.

Par contre, l'impact des ions lourds semblent affecter l'ordre de la transition de phase qui n'est plus de premier ordre, à partir d'une certaine valeur de numéro atomique,  $Z > 36$ , ou de fluence de néon,  $F_{\text{néon}} > 1.1 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . Ces deux valeurs correspondent à une densité de collisions de l'ordre de  $2 \times 10^{22}$  coll.  $\text{cm}^{-3}$ .

Les propriétés structurales sont aussi modifiées par l'irradiation. Tout en conservant sa cristallinité (pas d'amorphisation), le MnAs irradié voit ses paramètres de maille, hors plan, des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , tendre vers une valeur moyenne lorsque la densité de collisions augmente. Les mesures de diffraction des rayons X en fonction de la température semblent indiquer que l'irradiation favorise l'existence d'une phase possédant un paramètre de maille proche de celui de la phase  $\beta$ . Cette interprétation a été soutenue par des mesures MFM, qui ont mis en évidence le blocage d'une phase paramagnétique à basse température. Nous avons également vu que l'auto-organisation des phases  $\alpha$  et  $\beta$  était légèrement modifiée tout en conservant sa périodicité.

En plus de la suppression de l'hystérésis thermique, son inversion a été mesurée sur les courbes  $M = f(T)$  quand la densité de collisions est supérieure à  $10^{21}$  coll.  $\text{cm}^{-3}$ .

La cohérence des modifications des propriétés structurales et magnétiques induites par les ions lourds sera exposée, dans la suite de ce manuscrit (sous-section 5.1.1). À partir de ces liens, une interprétation sur les mécanismes à l'origine de la suppression sera proposée.

Dans une deuxième sous-section, 5.1.3, également consacrée aux résultats sur l'arséniure de manganèse, nous proposerons une origine possible de l'inversion de l'hystérésis thermique des couches minces fortement irradiées.

# Chapitre 4

## Modification des propriétés du fer-rhodium

*Le FeRh a commencé à être étudié tout comme l'arséniure de manganèse au début du XX<sup>ème</sup> siècle par M. Fallot [95] qui a étudié son diagramme de phase en fonction de sa composition en Rh. Les propriétés avantageuses, du point de vue de la réfrigération magnétique, de cet alliage ont été mises en évidence à la fin du XX<sup>ème</sup> siècle [96, 97, 98]. C'est un matériau à effet magnétocalorique géant inversé dont la température de transition de phase est proche de la température ambiante, faisant de lui un candidat particulièrement intéressant pour les applications concernant la réfrigération magnétique. Cependant, comme tout matériau présentant une transition de phase de premier ordre, le pic de variation d'entropie est étroit et son utilisation est donc limitée sur une faible gamme de température. Comme le MnAs, ses propriétés ont pu être modifiées par dopage [99, 100], notamment sa température de transition de phase. Dans ce chapitre, nous allons présenter l'effet de l'impact des ions lents lourds sur les couches minces de FeRh. Dans un premier temps, les propriétés des alliages de FeRh massifs, la technique d'élaboration et les propriétés des couches minces de FeRh seront présentées. Ensuite, les deux conditions d'irradiation que nous avons utilisées, ainsi que la présentation des résultats obtenus seront exposées.*

### 4.1 Quelques données sur le composé massif

Les propriétés magnétique et structurale de l'alliage métallique de fer-rhodium sont sensibles à sa composition atomique. En 1938, M. Fallot [95] observe pour la première fois que lorsque des atomes de rhodium sont ajoutés au fer le moment magnétique moyen augmente. Le diagramme de phase de l'alliage de fer entre 73 et 1273 K a pu être établi grâce aux travaux de G. Shiranne [101] qui s'appuient sur

ceux de M. Fallot. Quelques années plus tard, ce diagramme est complété pour des températures supérieures à 1273 K par C. C. Chao [102] pour être repris dans la référence [103] qui assemble toutes ces études dans un diagramme de phase unique reproduit sur la figure 4.1.

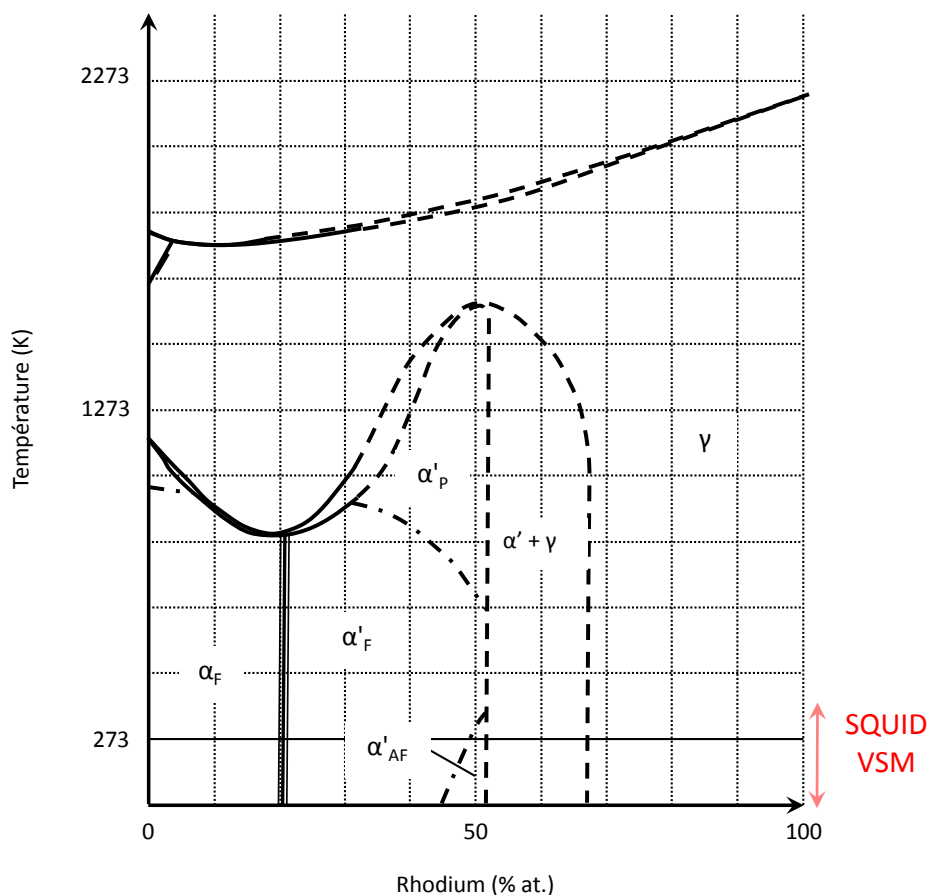


FIGURE 4.1 – Diagramme de phase de l’alliage FeRh repris de la référence [103]. Les indices AF, F et P utilisés dans le diagramme de phase qualifient la nature de la phase magnétique et signifient respectivement antiferromagnétique, ferromagnétique et paramagnétique.

À basse température, l’alliage, avec une faible teneur en rhodium, est dans la phase  $\alpha_F$  qui est ferromagnétique (F) et qui possède une structure cubique centrée (CC). En s’intéressant uniquement aux phases présentes en dessous de 873 K, nous voyons que la phase  $\alpha_F$  change de structure lorsque la quantité atomique de rhodium augmente, pour devenir  $\alpha'_F$  dont la maille élémentaire est cubique simple (CS). Pour certaines compositions, entre 45% et 52% de rhodium, une phase

antiferromagnétique (AF) peut exister à basse température entre 73 et 373 K. Au-dessus de 673 K lorsque la teneur en rhodium se situe entre 32% et 52% la phase  $\alpha'$  peut être paramagnétique (P). Remarquons que les composés proches de la composition stœchiométrique,  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ , en particulier ceux qui contiennent entre 45% et 52% de rhodium, sont dans la phase cristalline  $\alpha'$ , qui est CS, et peuvent, avec la température, changer uniquement de phase magnétique  $\text{AF} \leftrightarrow \text{F}$  et  $\text{F} \leftrightarrow \text{P}$ . Pour une teneur en rhodium, supérieure, comprise entre environ 52% et 66%, la phase  $\gamma$  peut coexister avec la phase  $\alpha'$ . Elle possède une structure différente, qui est cubique faces centrées (CFC), associée à des propriétés paramagnétiques. Si le pourcentage atomique de rhodium est supérieur à 66%, alors la phase  $\gamma$  devient majoritaire. Le tableau 4.2 résume les trois phases structurales, détaillées précédemment, et indique les propriétés magnétiques qui leur sont associées.

Nom	$\alpha$	$\alpha'$	$\gamma$
Structure	CC	CS	CFC
Phase magnétique	F	AF, F, P	P

TABLE 4.2 – Tableau récapitulant les phases introduites dans le diagramme de la figure 4.1.

Les transitions entre ces phases ainsi que leurs propriétés sont répertoriées dans la publication de L. S. Swartzendruber [104].

Dans la suite de ce chapitre la phase  $\alpha'$  sera l'objet principal de notre étude. Cette phase possède deux transitions de phase magnétique comme nous venons de le voir :  $\text{AF} \leftrightarrow \text{F}$  et  $\text{F} \leftrightarrow \text{P}$ . La première, se déroulant proche de la température ambiante, est de premier ordre et possède un comportement hystérétique, comme le MnAs. Elle induit une forte variation de l'aimantation du matériau (voir figure 4.2) [105], qui permet au FeRh d'être qualifié de matériau à effet magnétocalorique géant inversé. À basse température, l'aimantation est nulle, le FeRh est AF et devient F à environ 350 K. L'aimantation augmente alors brutalement à sa valeur maximale pour redevenir progressivement nulle, pendant sa transition vers la phase paramagnétique, à environ 700 K. La transition de phase magnétique, à 350 K, de premier ordre, est couplée à une expansion volumique de l'ordre de 1% [106] de la maille CS, de la phase  $\alpha'$ . Cette transition est différente de celle observée dans les couches minces d'arséniure de manganèse (MnAs), décrite au chapitre précédent, qui était une transition magnéto-structurale (voir la section 3.1).

Nous voyons sur le diagramme de phase du FeRh (voir figure 4.1) que la température de la transition de phase de premier ordre entre la phase  $\alpha'_F$  et  $\alpha'_{AF}$  varie de 73 à 373 K, en fonction de la teneur en rhodium de l'alliage. Des études ont

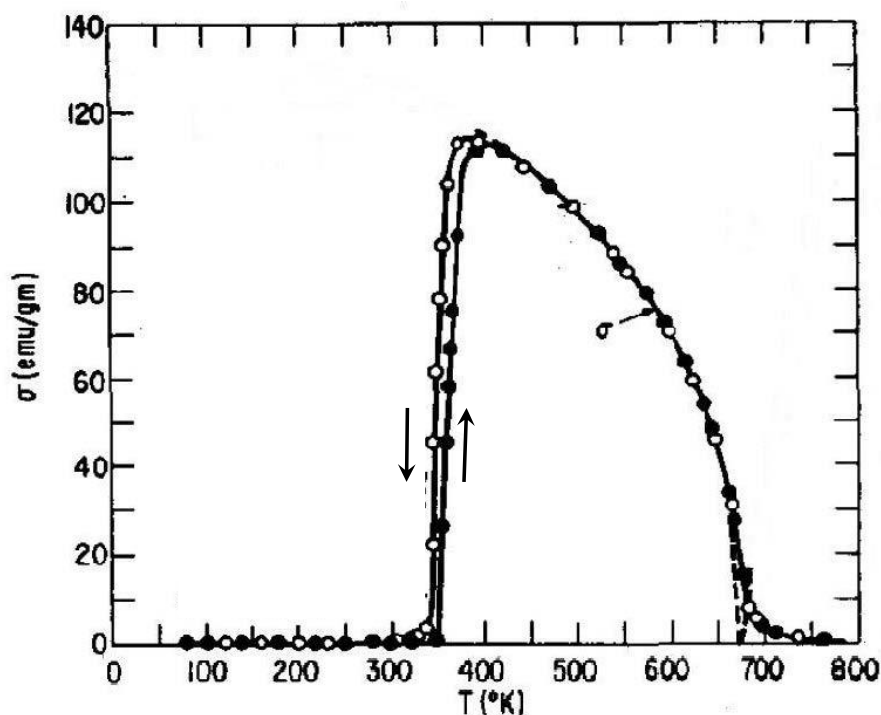


FIGURE 4.2 – Aimantation en fonction de la température mesurée à 0.5 T sur un échantillon massif avec une composition approximativement stœchiométrique. Les symboles plein et vide correspondent respectivement à l'augmentation et la diminution de la température [105].

été effectuées sur un alliage, dont la composition nominale est  $\text{Fe(Rh)}_{1.0833}$ , dopé avec différents éléments Z pouvant être le palladium, le ruthénium, l'iridium, le platine ou l'osmium. Les courbes de l'aimantation en fonction de la température ( $M = f(T)$ ) sont représentées sur la figure 4.3 pour ces différents alliages. Sur cette figure, la température de transition de l'alliage de départ est indiquée en rouge. Les mêmes courbes, extraites d'une autre étude [100], sont reprises dans la figure 4.4. Dans cette étude, l'alliage de départ,  $\text{Fe(Rh)}_{1.08}$ , est dopé avec des concentrations différentes de Pb et Ir, et une concentration unique de Pt. À partir de ces courbes, nous remarquons qu'un faible ajout d'atome étranger permet de modifier la température de transition de phase sur une plage de température d'environ 400 K. Le dopage avec du palladium engendre un abaissement de la température de transition de phase couplé à un élargissement de l'hystérésis, alors qu'un ajout de ruthénium, iridium, platine ou d'osmium induit une augmentation de la température de transition de phase et une diminution de la largeur de l'hystérésis. De par la réponse au dopage et le diagramme de phase du  $\text{FeRh}$ ,



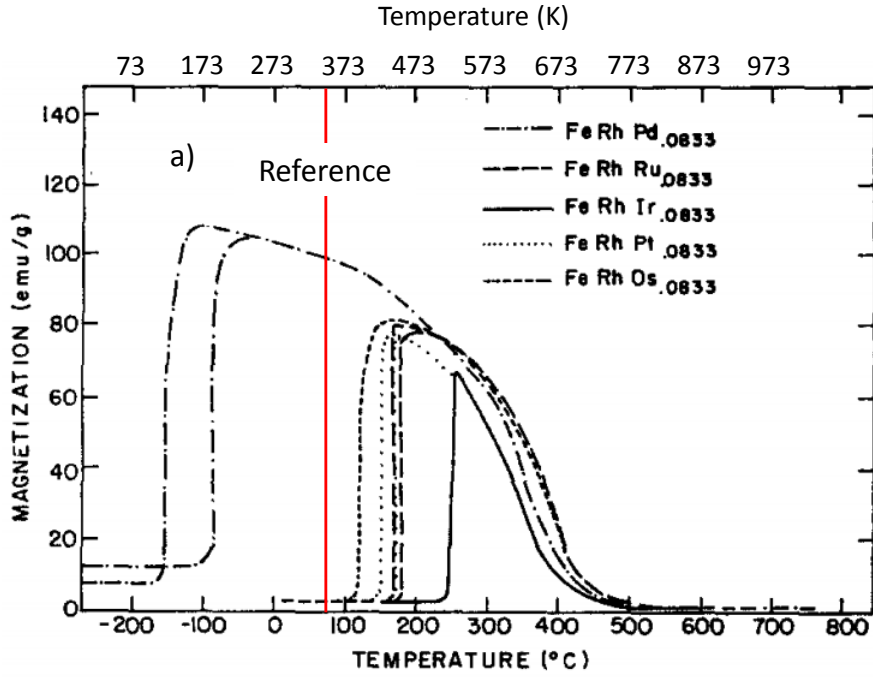


FIGURE 4.3 – Aimantation en fonction de la température (à 1.5 T) mesurée sur des échantillons massifs de composition nominale  $\text{FeRhZ}_{0.0833}$ , dopés avec des Z variant du palladium à l’osmium [99].

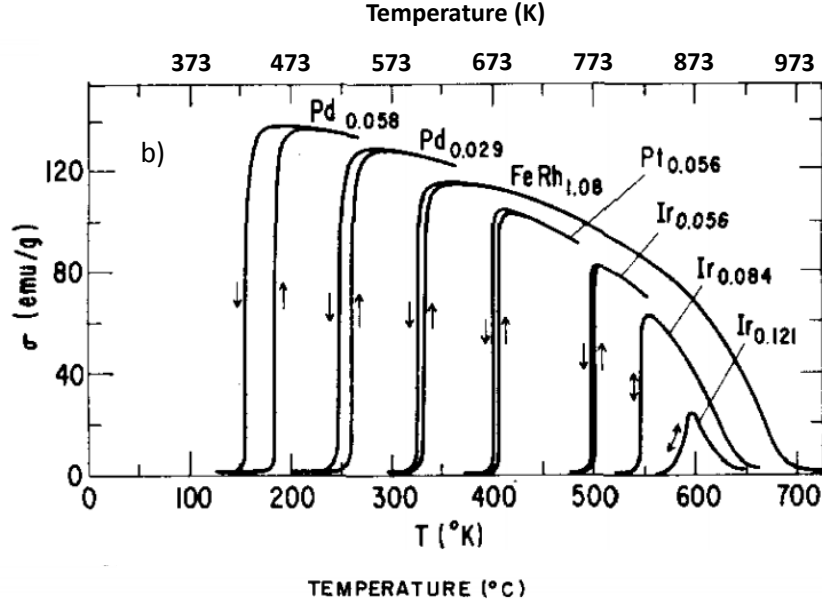


FIGURE 4.4 – Aimantation en fonction de la température mesurée à 0.7 T sur différents échantillons massifs  $\text{Fe}(\text{Rh}_{1-x}\text{Z}_x)_{1.08}$  dopés avec différentes quantités  $x$  de palladium et d’iridium. Une seule quantité de platine a été utilisée [100].

les propriétés, et en particulier la température de transition de phase, dépendent fortement de la composition de l'alliage.

## 4.2 Les couches minces

### 4.2.1 Élaboration

Les couches minces équiautomiques de FeRh que nous avons étudiées ont été synthétisées à l'unité mixte CNRS-Thales par V. Garcia et ses collaborateurs. Elles ont été obtenues par pulvérisation radiofréquence d'une cible stœchiométrique de FeRh sur un substrat orienté (001) d'oxyde de magnésium (MgO dont la structure est de type NaCl, c'est à dire CFC) [107]. La maille élémentaire de FeRh s'empile à  $45^\circ$  par rapport à celle du MgO (voir schéma figure 4.5). Ces couches minces d'une épaisseur de  $36 \pm 2$  nm sont protégées par une couche d'environ  $3 \text{ nm} \pm 2$  nm d'aluminium. Leur caractérisation, par diffraction de rayons X, après synthèse a confirmé la présence d'une phase pure  $\alpha'$  de type CsCl, comme il sera montré plus tard dans la sous-section 4.4.1.4. L'absence de la phase  $\gamma$  atteste de la bonne qualité de la synthèse de ces couches. Tous les échantillons étudiés, par la suite, proviennent de la même synthèse. En conséquence, l'épaisseur ainsi que les propriétés initiales de chaque échantillon seront considérées identiques. En effet, une plaquette de MgO sur laquelle a été déposé le FeRh a été divisée en plusieurs échantillons dont un est gardé vierge de toute irradiation, l'échantillon de référence. Les autres seront irradiés dans différentes conditions énoncées dans la section 4.3. Comme pour le MnAs, l'épaisseur de l'échantillon ne varie pas avec l'impact des

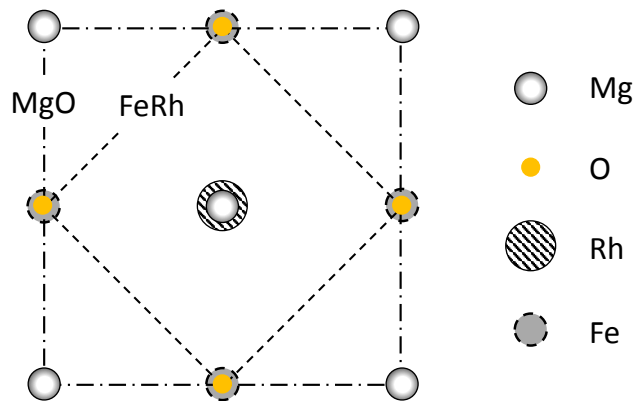


FIGURE 4.5 – Schéma de l'épitaxie de FeRh sur MgO (001).

ions lourds car les phénomènes de pulvérisation (cf la sous-section 1.2.2), dans nos conditions d'irradiation, sont négligeables (cf la partie 2.2.1.2).

### 4.2.2 Les propriétés magnétiques

Les contraintes du substrat sur le FeRh déposé engendrent une tension sur sa maille élémentaire qui possède un paramètre de maille hors plan d'environ 0.45% supérieur à celui du composé massif [108]. Ces contraintes ne sont pas à l'origine d'une auto-organisation topographique de l'échantillon, comme cela a pu être observé dans les couches minces de MnAs.

La transition de phase magnétique, de premier ordre, se déroule à la même température que celle des composés massifs stœchiométriques, soit environ 360 K (voir la figure 4.6 a). Ces données ont été acquises sur notre échantillon de référence. Lorsque la température diminue, la phase F devient AF. Durant cette transition de phase, la variation d'entropie du système, calculée en suivant la méthode détaillée dans le paragraphe 2.2.2.2, est positive (voir la figure 4.6 b)). C'est ce qui définit l'effet magnétocalorique inversé (cf la sous-section 1.1.2). En effet, lorsque l'effet magnétocalorique est direct la variation d'entropie du système est négative lors du refroidissement du matériau, comme nous l'avons vu dans le cas des couches minces

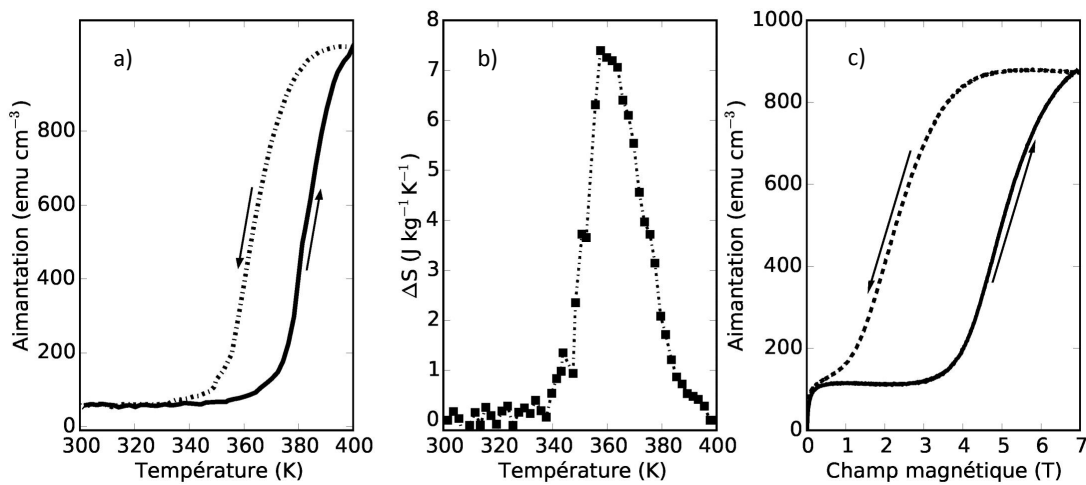


FIGURE 4.6 – Aimantation en fonction de la température, acquise avec un champ magnétique appliqué de 1 T a). Évolution de la variation d'entropie, lors du refroidissement du matériau en fonction de la température pour des champs magnétiques appliqués variant de 0.2 à 2 T b). c) Isotherme obtenue à 350 K en faisant varier le champ magnétique de 0 à 7 T. Toutes ces données correspondent à l'échantillon de référence.

de MnAs (figure 3.8 b). Cette courbe de variation d'entropie permet d'estimer le pouvoir réfrigérant de la couche mince qui s'élève ici à  $144 \pm 4 \text{ J kg}^{-1}$ , alors que dans l'alliage massif sa valeur est plus élevée, soit  $213 \text{ J kg}^{-1}$  [109].

Les mesures représentées sur la figure 4.6 c) représentent l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à une température de 350 K. À cette température, la couche mince de FeRh est majoritairement dans la phase AF. Le champ magnétique appliqué croissant permet de faire transiter la majorité de l'échantillon vers la phase F. En effet, dans le cas du FeRh, contrairement à celui du MnAs, si nous comparons les valeurs des aimantations de  $M = f(T)$  à 400 K et celle  $M = f(H)$  à 7 T, nous voyons graphiquement que leur écart est moins important que celles mesurées dans le cas du MnAs (cf figures 3.19 et 3.23).

Tout comme les échantillons massifs, les propriétés magnétiques, et notamment la température de transition de phase des couches minces, dépendent fortement de la composition et du dopage chimique de l'alliage [110, 111]. Dans la figure 4.7, sont reportées les évolutions  $M = f(T)$  pour des couches minces, de composition  $\text{FeRh}_{100-X}\text{Pt}_X$ , dopées avec différentes quantités de platine. Ce dopage augmente la température de transition de phase d'environ 323 à 510 K et diminue la largeur de l'hystérésis. Ce comportement est similaire à celui observé sur le composé massif. Dans la suite de ce chapitre nous allons étudier l'effet des ions lourds sur les propriétés des couches minces de FeRh.

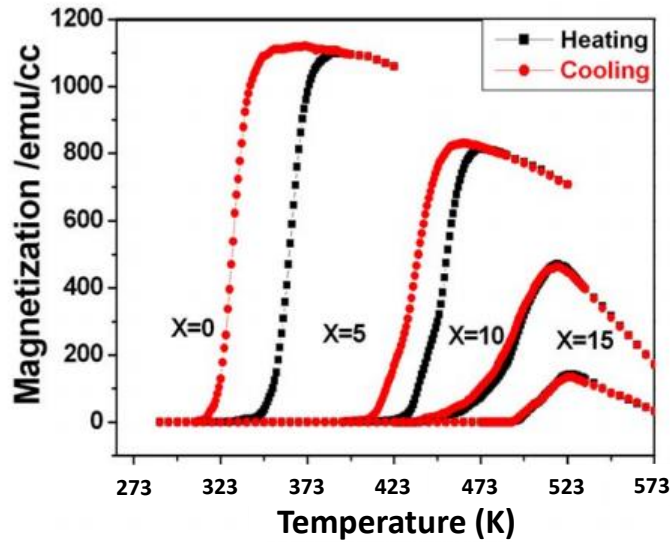


FIGURE 4.7 – Aimantation en fonction de la température mesurée sur une couche mince de composition nominale  $\text{FeRh}_{100-X}\text{Pt}_X$  [110].

### 4.3 Conditions d'irradiation

L'épaisseur des couches minces de FeRh que nous avons étudiées est inférieure à celle des couches minces de MnAs. Cette valeur peu élevée,  $36 \pm 2$  nm, nous a permis d'effectuer des irradiations dans deux conditions différentes : en implantant les ions en moyenne au centre de la couche mince ou en les faisant passer au travers. Dans ce chapitre, toutes les irradiations ont été effectuées avec des ions néon.

Cinq échantillons ont été irradiés avec un faisceau d'ions  $\text{Ne}^{5+}$  formant un angle d'incidence de  $60^\circ$  et possédant une énergie cinétique de 25 keV. Cette énergie leur permet de pénétrer en moyenne au centre de la couche étudiée ( $\langle P_{ion} \rangle \simeq 18.5$  nm) et de ne pas endommager le substrat. Par le contrôle de l'intensité du faisceau et du temps d'irradiation, les cinq échantillons ont reçus une fluence différente variant de  $2.8 \times 10^{12}$  à  $1.10 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . Ces fluences sont reportées dans le tableau 4.4.

De même que précédemment, le gain d'énergie cinétique acquis par les ions a été estimé à partir des résultats obtenus sur l'or (voir figure 1.9 b)). Il s'élève à 0.04 keV dans ces conditions d'irradiation, qui est une valeur surestimée, puisque la conductivité du FeRh est de deux ordres de grandeur inférieure à celle de l'or\*. Comme dans le cas des couches minces de MnAs, ce gain peut donc être négligé au regard de l'énergie cinétique des ions incidents qui est de 25 keV.

La dernière ligne du tableau 4.4 correspond à une condition d'irradiation où les ions incidents pénètrent en moyenne jusqu'à 184 nm et donc traversent l'échantillon de FeRh. Remarquons que l'angle d'incidence a été modifié pour atteindre cette valeur de pénétration ainsi que la charge de l'ion. L'énergie potentielle associée au néon reste toutefois faible et ne permet pas de créer de dommages. L'énergie cinétique permet aux ions de s'implanter dans le substrat, MgO, tout en générant des collisions élastiques dans la couche mince étudiée.

---

\*. Conductivité électrique du FeRh est de  $0.3 \times 10^6$  S  $\text{m}^{-1}$  [108] et celle de l'or de  $45.2 \times 10^6$  S  $\text{m}^{-1}$ .

Ions	Angle d'in- cidence ( $^{\circ}$ )	Énergie cinétique $E_c$ (keV)	Gain de $E_c$ par charge image (keV)	Énergie potentielle $E_p$ (keV)	$\langle P_{ion} \rangle$ (nm)	Fluence (ions $\text{cm}^{-2}$ )
Ne <sup>5+</sup>	60	25	0.04	0.35	18.5	$2.8 \times 10^{12}$ (8%)
Ne <sup>5+</sup>	60	25	0.04	0.35	18.5	$7.0 \times 10^{12}$ (4%)
Ne <sup>5+</sup>	60	25	0.04	0.35	18.5	$1.7 \times 10^{13}$ (4%)
Ne <sup>5+</sup>	60	25	0.04	0.35	18.5	$2.8 \times 10^{13}$ (8%)
Ne <sup>5+</sup>	60	25	0.04	0.35	18.5	$1.10 \times 10^{14}$ (4%)
Ne <sup>9+</sup>	0	135	0.04	2.15	184	$6.4 \times 10^{12}$ (21%)

TABLE 4.4 – Tableau récapitulant les conditions d'irradiation utilisées sur les couches minces de FeRh.

## 4.4 Présentation des résultats

La présentation des résultats a été divisée en deux parties pour différencier les mesures effectuées sur les échantillons irradiés avec des ions pénétrant en moyenne au centre de la couche mince et l'échantillon où les ions s'implantent essentiellement dans le substrat.

### 4.4.1 Quand l'ion s'arrête dans la couche mince

Rappelons que les irradiations des couches minces de FeRh ont été réalisées en faisant varier la fluence d'ions néon. Dans un premier temps, les propriétés magnétiques des échantillons seront présentées à travers les évolutions de l'aimantation et de la variation d'entropie en fonction de la température ( $M$  et  $\Delta S = f(T)$ ) puis à travers les isothermes acquises à 100 K et 350 K ( $M = f(H)$ ). Les propriétés structurales et magnétiques locales seront ensuite exposées.

#### 4.4.1.1 Aimantation en fonction de la température

Les évolutions de l'aimantation en fonction de la température des cinq échantillons irradiés et de l'échantillon de référence, obtenues sous un champ magnétique de 1 T, sont reportées sur la figure 4.8. Nous observons clairement cinq effets induits par l'impact d'ions lourds :

- L'aimantation à 100 K croît avec la fluence. L'échantillon de référence possède une aimantation inférieure à  $100 \text{ emu cm}^{-3}$ , alors que, pour une fluence reçue de  $1.10 \times 10^{14} \text{ ions cm}^{-2}$ , par exemple, l'aimantation s'élève à environ  $1300 \text{ emu cm}^{-3}$ . Cet effet sera quantifié ultérieurement à partir des mesures de  $M = f(H)$  à une température fixée. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.2.2 le VSM est privilégié pour des mesures absolues de l'aimantation.
- La température de transition de phase ( $T_c$ ) magnétique diminue lorsque la fluence augmente. En analysant finement les courbes de la figure 4.8, on constate qu'il y a une différence entre la température de transition de phase de l'échantillon de référence et de l'échantillon irradié avec une fluence de  $1.7 \times 10^{13} \text{ ions cm}^{-2}$  de l'ordre de 85 K.
- L'aimantation à 400 K augmente légèrement jusqu'à une fluence de  $1.7 \times 10^{13} \text{ ions cm}^{-2}$  puis a tendance à diminuer. Tout comme l'évolution de l'aimantation à 100 K avec la fluence, celle à 350 K, qui est la température maximale atteignable par le VSM, sera quantifiée ultérieurement à l'aide des courbes  $M = f(H)$ .

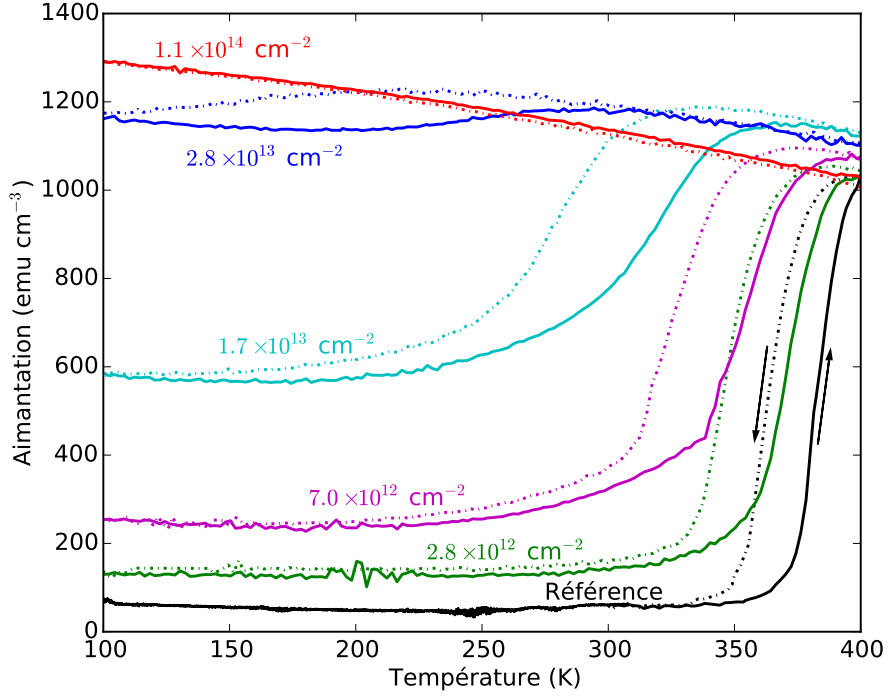


FIGURE 4.8 – Aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 1 T pour les cinq échantillons irradiés avec différentes fluences de  $\text{Ne}^{5+}$  à  $E_c = 25$  keV. Les couleurs font référence aux différentes fluences reçues par les échantillons. Les courbes correspondant à l'augmentation de la température de l'échantillon sont en trait plein et quand T diminue en trait point.

- L'hystérésis associée à la transition de phase de premier ordre s'élargie avec la fluence au moins jusqu'à  $1.7 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ .
- La forme de l'évolution de  $M = f(T)$  est modifiée; la transition de phase est de moins en moins abrupte lorsque la fluence reçue augmente. On atteint même une disparition de la transition au sein de l'échantillon irradié avec une fluence de  $1.10 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ .

#### 4.4.1.2 Variation d'entropie magnétique

La variation d'entropie magnétique des échantillons irradiés est impactée par les modifications des évolutions  $M = f(T)$  précédemment présentées. La diminution de  $T_c$  change la valeur de la température autour de laquelle le pic de  $\Delta S$  est centré. De plus, l'adoucissement de la pente des courbes  $M = f(T)$  (figure 4.8) conduit à une perte de l'intensité et à un élargissement du pic  $\Delta S$ . Ce pic est présenté en fonction de la température sur la figure 4.9 pour l'échantillon de référence et celui



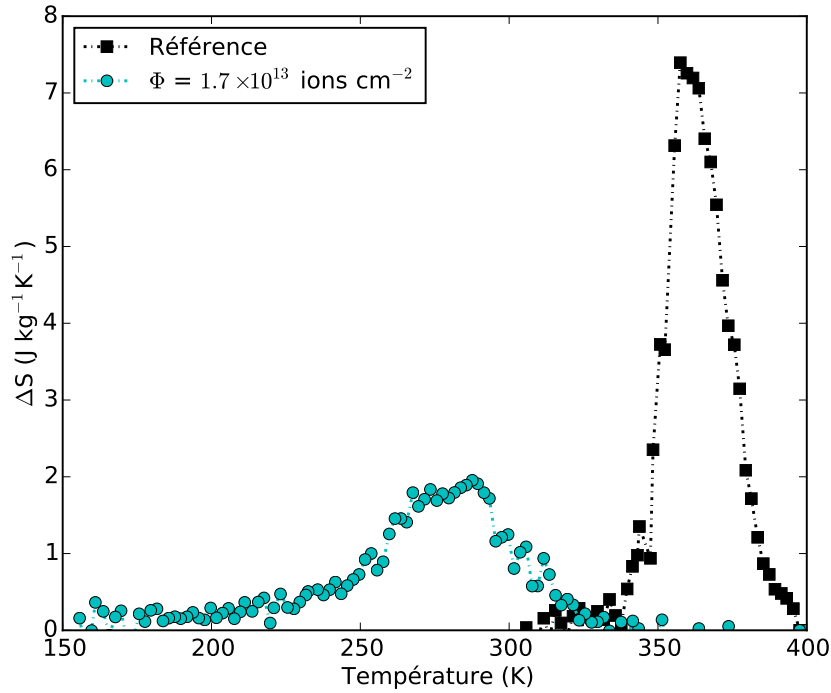


FIGURE 4.9 – Variation d'entropie magnétique de l'échantillon de référence (en noir) et d'un échantillon irradié avec une fluence de  $1.7 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  de  $\text{Ne}^{5+}$  (en cyan) en fonction de la température.  $\Delta S$  a été calculée à partir des courbes de l'aimantation en fonction de la température lorsque la température de l'échantillon augmente pour des champs magnétiques variant de 0 à 2 T.

irradié avec une fluence de  $1.7 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . Ces courbes ont été obtenues en suivant la méthode détaillée dans le paragraphe 2.2.2.2. Rappelons que ces mesures, étant longues et couteuses, elles n'ont pas pu être effectuées pour tous les échantillons.

Tout comme dans les couches minces de MnAs, à partir de ces courbes nous avons extrait (cf le paragraphe 2.2.2.2) et répertorié, dans le tableau 4.6, les pouvoirs réfrigérant,  $P_r$ , associés. Nous constatons que même si l'échantillon irradié présente un pouvoir réfrigérant plus bas que l'échantillon de référence, il reste tout à fait exploitable et surtout il présente l'avantage de s'étaler sur une plage en température bien plus grande. Cette diminution est reliée à la perte d'intensité du pic  $\Delta S$  qui est contrebalancée par son élargissement.

Échantillon	Référence	$1.7 \times 10^{13}$ ions $\text{cm}^{-2}$
Pouvoir réfrigérant ( $\text{J kg}^{-1}$ )	$144 \pm 4$	$84 \pm 3$
Largeur à mi-hauteur (K)	$24.0 \pm 0.7$	$53.5 \pm 0.5$

TABLE 4.6 – Tableau récapitulatif des pouvoirs réfrigérants calculés à partir de l'intégrale des courbes de variation d'entropie de la figure 4.9 et les largeurs à mi-hauteur.

### 4.4.1.3 Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué

L'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué a été mesurée pour tous les échantillons irradiés à deux températures différentes 100 K et 350 K (figure 4.10). Ces deux isothermes ont pour but de déterminer la valeur de l'aimantation des échantillons lorsqu'ils sont majoritairement dans la phase AF (à 100 K) et dans la phase F (à 350 K qui est aussi la température maximale atteignable par le magnétomètre de type VSM). À 100 K, sans champ magnétique appliqué, la phase dominante et stable dans l'échantillon de référence est donc AF. L'aimantation associée est faible et évolue peu avec le champ magnétique, comme nous pouvons le voir via la courbe en noir sur la figure 4.10. Au sein des échantillons irradiés cette aimantation possède des valeurs qui augmentent avec la fluence. Nous pouvons remarquer qu'à haut champ magnétique, entre 4 et 5 T, certaines courbes sont bruitées et ne se superposent pas. Cet effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.2.2, sera pris en compte dans l'incertitude des valeurs de l'aimantation. L'évolution des valeurs de l'aimantation à cette température (100 K), relevées à 7 T, est tracée en fonction de la fluence sur la figure 4.11 en ligne continue bleue. Elle suit une croissance logarithmique. Cette augmentation peut être attribuée à la création d'une phase F stable à basse température induite par l'impact des ions lourds.

À 350 K, la transition de phase AF  $\rightarrow$  F peut être générée par le champ magnétique, comme nous le voyons sur l'évolution de  $M = f(H)$  de l'échantillon de référence et des deux échantillons irradiés avec une fluence inférieure ou égale

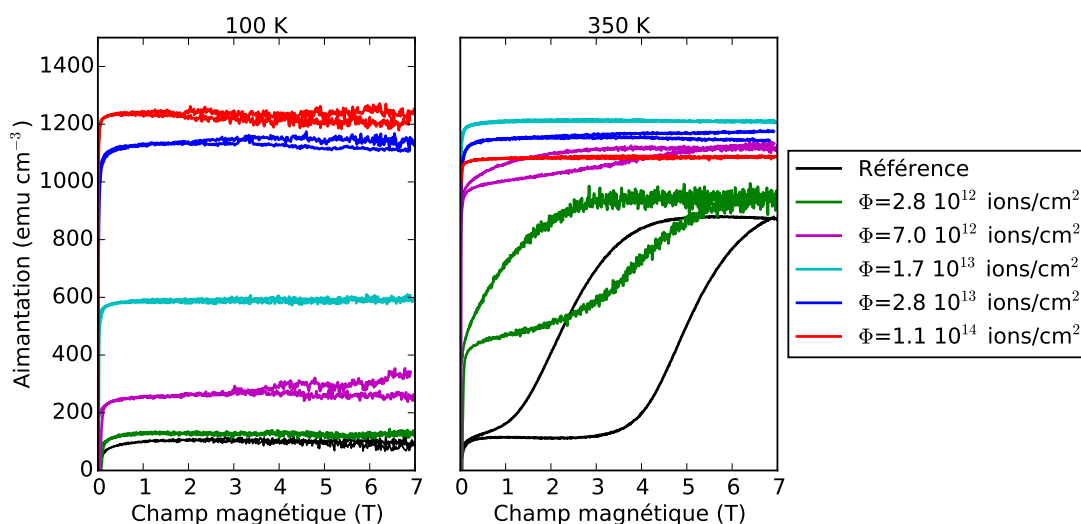


FIGURE 4.10 – Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué acquise à 100 K et 350 K sur tous les échantillons.

à  $7.0 \times 10^{12}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . Nous pouvons remarquer qu'à champ nul l'aimantation augmente avec la fluence. Cela est dû à une proportion de phase F croissante avec la fluence à cette température. Deux raisons peuvent être avancées : i) la température de transition de phase diminue, donc à 350 K la fraction de phase AF susceptible de transiter vers la phase F diminue et ii) comme nous l'avons vu précédemment, l'irradiation permet la stabilisation de la phase F à 100 K (voir 4.4.1.1) ce qui réduit également la quantité de phase AF qui transite. L'évolution de l'aimantation à 350 K et 7 T est tracée en fonction de la fluence sur la figure 4.11 en rouge. Ces valeurs et leurs incertitudes sont extraites en suivant la méthode détaillée dans le paragraphe 2.2.2.2. Nous remarquons que les variations des aimantations à 350 K varient peu au regard de celles mesurées à 100 K.

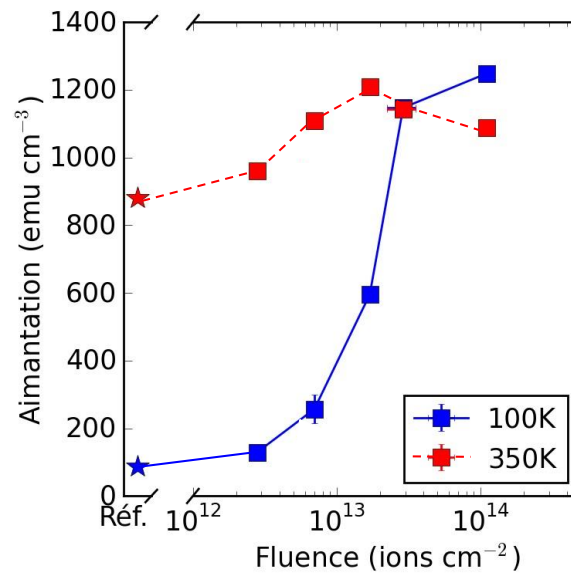


FIGURE 4.11 – Évolution de l'aimantation à 100 K et 350 K en fonction de la fluence. Ces aimantations ont été relevées à la valeur du champ magnétique maximale, 7 T. Les lignes sont tracées pour guider l'œil : les barres d'erreur (calculées dans le chapitre 2) sont reportées mais peuvent être de l'ordre ou inférieures à la taille des points.

#### 4.4.1.4 Évolution de la structure en fonction de la fluence

**À température ambiante** Pour caractériser d'éventuels changements de structure dus à l'impact d'ions lourds, nous avons mesuré les diffractogrammes à température ambiante des cinq échantillons irradiés, qui sont présentés sur la figure 4.12, en comparaison à l'échantillon de référence. Ces courbes ont été normalisées à

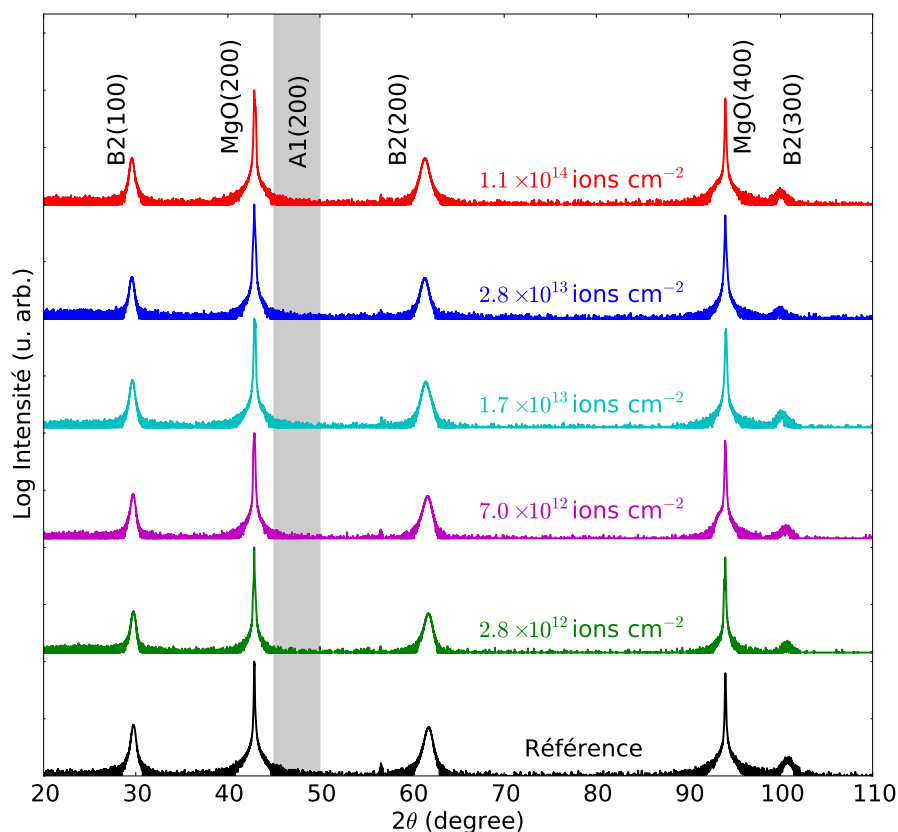


FIGURE 4.12 – Diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) de l'échantillon de référence en noir et des irradiés avec différentes fluence de  $\text{Ne}^{5+}$  en couleur. Les intensités des diffractogrammes sont normalisées à l'intensité du pic de diffraction (200) du substrat. Les pics de Bragg des phases  $\alpha'$  et  $\gamma$  sont repérés par leur symétrie respective de type B2 et A1.

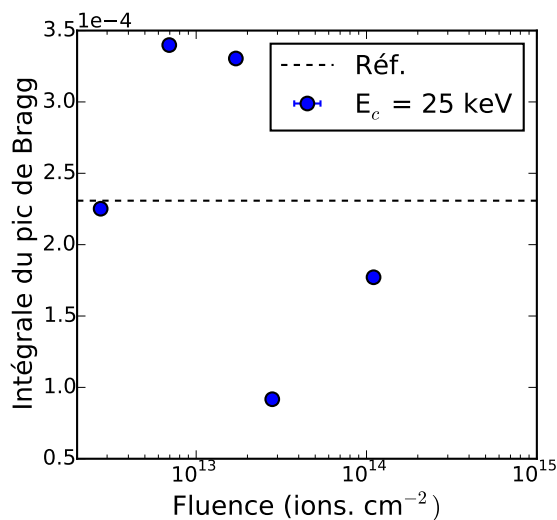


FIGURE 4.13 – Évolution de l'intégrale du pic de Bragg du FeRh en fonction de la fluence.

l'intensité du pic de Bragg (200) correspondant au substrat, MgO.

Nous observons trois pics qui attestent de la présence de la phase  $\alpha'$ , de symétrie B2. De plus, l'absence d'une diffraction de Bragg dans la zone grisée de la figure, prouve que celle-ci est pure, sans phase parasite  $\gamma$ , de symétrie A1, contrairement aux couches minces de FeRh étudiées dans les travaux antérieurs portant sur l'irradiation [112, 113, 114, 115, 116].

Comme pour les couches minces de MnAs, l'amorphisation du matériau a été évaluée en calculant l'intégrale du pic de Bragg correspondant aux plans réticulaires du FeRh en fonction de la fluence. Nous avons choisi les plans (200). L'évolution de leur intégrale est tracée sur la figure 4.13. Aucune tendance claire en fonction de la fluence d'ions étant observée, nous pouvons conclure que l'impact des ions n'engendre pas l'amorphisation de la couche.

À partir de ces clichés de diffraction les paramètres de maille hors plan ainsi que les paramètres d'ordre cristallographique de chaque échantillon ont été également extraits. Leur évolution en fonction de la fluence est tracée sur les figures 4.14 a) et 4.14 b). Le paramètre de maille augmente clairement, d'environ 0.56%, entre l'échantillon de référence et l'échantillon irradié avec la plus haute fluence  $1.10 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . Nous pouvons conclure que l'irradiation élargie la maille cristalline.

Le paramètre d'ordre  $s$ , défini dans la partie 2.2.1.1, représente la fraction d'atomes de fer et de rhodium présents dans leurs sites cubiques respectifs. Il est calculé à l'aide de l'équation (2.3) en suivant la méthode détaillée dans la partie 2.2.1.1. Son évolution en fonction de la fluence est décroissante (figure 4.14 b)). Comme nous l'avons dit précédemment, le paramètre d'ordre,  $s$ , étant défini par les positions des atomes de Fe et Rh, nous pouvons conclure que les collisions élastiques induites par l'impact des ions lourds, déplacent ces atomes (cf partie 1.2.2)

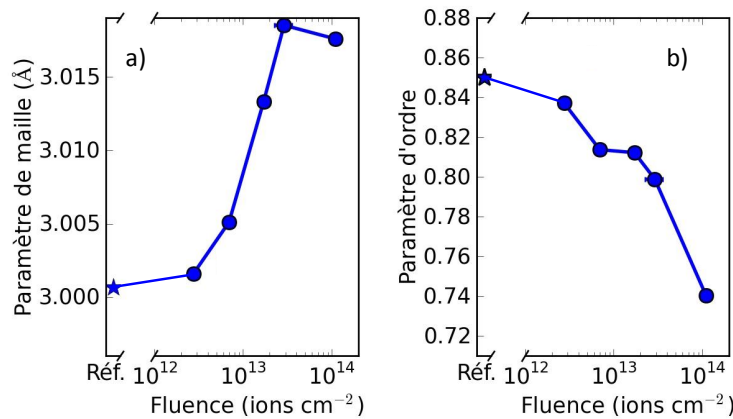


FIGURE 4.14 – Évolution du paramètre de maille a) et du paramètre d'ordre b) en fonction de la fluence reçue par les échantillons.

engendrant ainsi une diminution de  $s$ .

**À différentes températures** De la même façon que pour les couches minces de MnAs, nous avons voulu caractériser l'évolution de la structure de l'échantillon irradié avec une fluence de  $1.7 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  en fonction de la température. À l'inverse du MnAs ici il n'y a pas de coexistence de phase cristalline, comme nous l'avons vu, le seul changement de structure est une expansion de la maille.

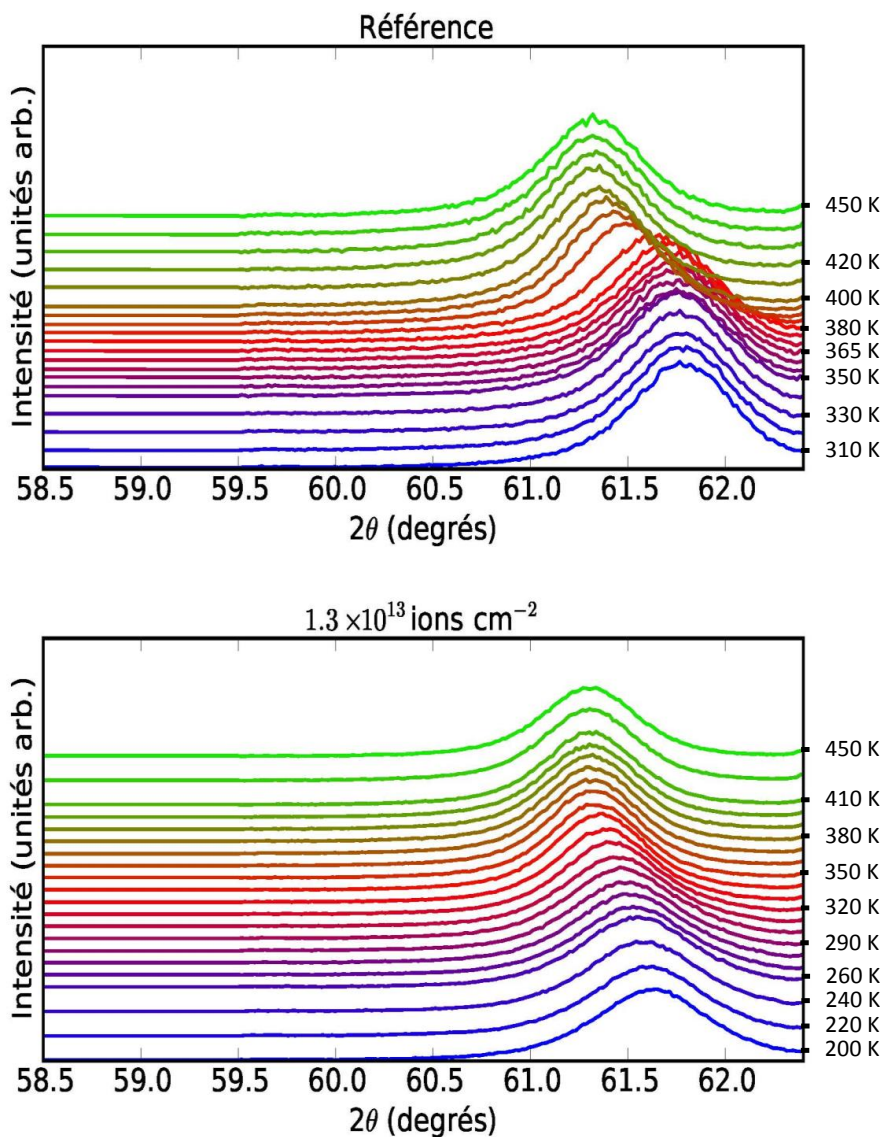


FIGURE 4.15 – Diffractogrammes de l'échantillon de référence et de l'échantillon irradié avec une fluence de  $1.7 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  pour différentes températures.

Les diffractogrammes du pic de Bragg des plans (200) du FeRh sont présentés en comparaison avec l'échantillon de référence sur la figure 4.15. Notons que la gamme de température de mesure pour les deux échantillons est différente. En effet, nous l'avons adapté en fonction de leur température de transition respective. Le pic de Bragg (200) de l'échantillon de référence change brutalement de position  $2\theta$  entre les températures 380 et 400 K, soit sur 20 K. L'expansion cristalline de l'échantillon irradié est moins visible et s'effectue à plus basse température entre 260 et 350 K soit sur environ 90 K. Non seulement la transition de phase s'étale sur une gamme de température plus large mais elle est aussi moins abrupte dans l'échantillon irradié. Ces observations concordent avec les mesures de  $M = f(T)$  sur la figure 4.4.1.1.

#### 4.4.1.5 Évolution des propriétés magnétiques locales

Pour évaluer l'impact des ions sur les propriétés magnétiques locales des échantillons une série d'images MFM ont été effectuées à température ambiante (dans une salle climatisée à environ 291 K) sur l'échantillon de référence et les quatre échantillons irradiés aimantés à 0.6 T avec des fluences variant de  $2.8 \times 10^{12}$  à  $1.10 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . Ces images sont reportées sur la figure 4.16.

L'échantillon de référence, à température ambiante, est dans la phase AF. L'image correspondante est uniforme et ne possède pas de contraste, comme attendu. Lorsque la fluence augmente, des structures de plus en plus contrastées apparaissent. En effet nous avons vu dans le principe de fonctionnement du MFM (cf la partie 2.2.2.1) que les images reflètent le champ magnétique de fuite de l'échantillon. Ces structures témoignent de la coexistence de deux phases magnétiques l'une AF et l'autre F. Nos résultats précédents montrent que l'aimantation de l'échantillon augmente avec la fluence. Ces images appuient les observations précédentes en mettant en évidence que l'impact des ions lourds engendrent des modification locales des propriétés magnétiques. Ces modifications sont attribuées à la création d'une phase F qui, comme illustre les images MFM, n'est pas localisée mais plutôt répartie sur toute la surface de l'échantillon.



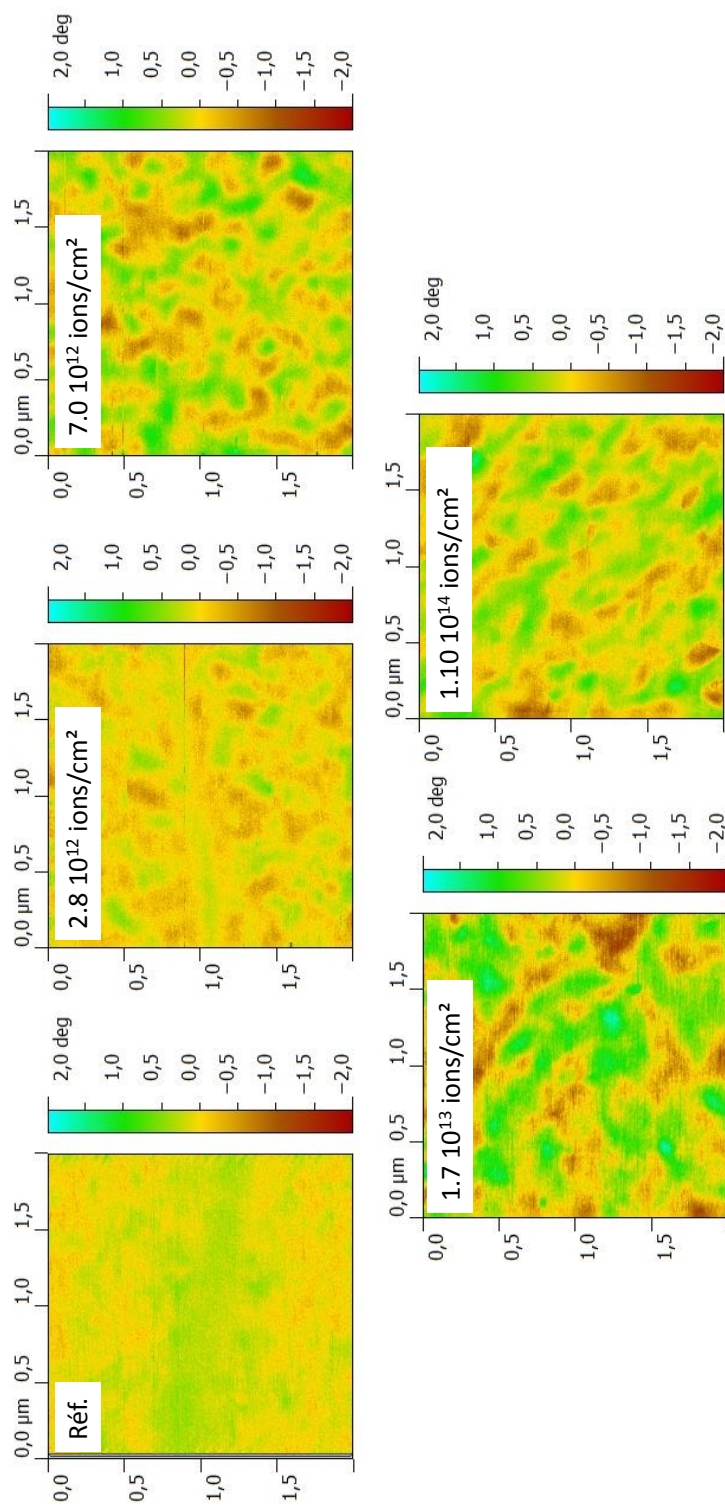


FIGURE 4.16 – Images MFM à température ambiante de l'échantillon de référence et de quatre échantillon irradiés aimantés à 0.6 T avec une fluence de  $2.8 \times 10^{12}$ ,  $7.0 \times 10^{12}$ ,  $1.7 \times 10^{13}$  et  $1.10 \times 10^{14}$  ions cm<sup>-2</sup>.



### 4.4.2 Quand l'ion s'arrête dans le substrat

L'étude menée sur les couches minces d'arséniure de manganèse a montré que la densité d'ions implantés dans la couche n'est pas un paramètre significatif dans la modification des propriétés mais que les modifications observées étaient dues aux collisions élastiques dans l'échantillon. Pour appuyer ces résultats et vérifier que les couches minces de FeRh sont aussi insensibles à l'implantation des ions nous les avons irradiés avec des ions néon d'une énergie cinétique de 135 keV ; les ions traversent la couche mince et ne s'implantent que dans le substrat. Cette sous-section s'articule de la même façon que la précédente. La comparaison des résultats avec ceux obtenus précédemment sera faite dans le chapitre 5, ici nous nous contenterons de présenter les modifications des propriétés magnétiques et structurales.

#### 4.4.2.1 Aimantation en fonction de la température

L'aimantation en fonction de la température de l'échantillon irradié avec une fluence de  $6.4 \times 10^{12}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  d'ion néon à 135 keV est comparée à celle de l'échantillon de référence sur la figure 4.17. Les effets de l'irradiation sont les mêmes que ceux déjà notifiés dans la sous-section précédente. La température de transition de phase est abaissée de  $25 \pm 3$  K. D'autre part, les valeurs de l'aimantation à basse et haute températures (respectivement 100 et 350 K) sont plus élevées que celles de l'échantillon de référence. Elles seront mesurées plus précisément dans la partie suivante. Il semble que la forme de la courbe  $M = f(T)$  commence à se modifier mais il est difficile de discuter de son évolution uniquement avec une fluence. Il en est de même pour l'élargissement de l'hystérésis.

#### 4.4.2.2 Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué

Les mesures des isothermes à 100 K et 350 K permettent d'obtenir, comme précédemment, les valeurs absolues de l'aimantation de l'échantillon dans la phase AF et F. Les évolutions de  $M = f(H)$  sont comparées à l'échantillon de référence sur la figure 4.18.

À 100 K le diagramme de phase du FeRh indique que la couche mince est dans sa phase AF, qui évolue peu avec le champ magnétique, visible via la figure 4.18. L'impact des ions lourds augmente l'aimantation de la couche signifiant qu'une phase ferromagnétique est créée. Cette augmentation est également mesurée sur l'isotherme à 350 K. De plus, nous voyons que l'hystérésis, associée à la transition de phase de premier ordre, est différente de celle de l'échantillon de référence. Cela peut être attribué à l'abaissement de la température de transition de phase. En effet à 350 K l'échantillon irradié possède déjà une fraction de son volume dans la phase F comme en témoigne la valeur de l'aimantation mesurée à bas champ

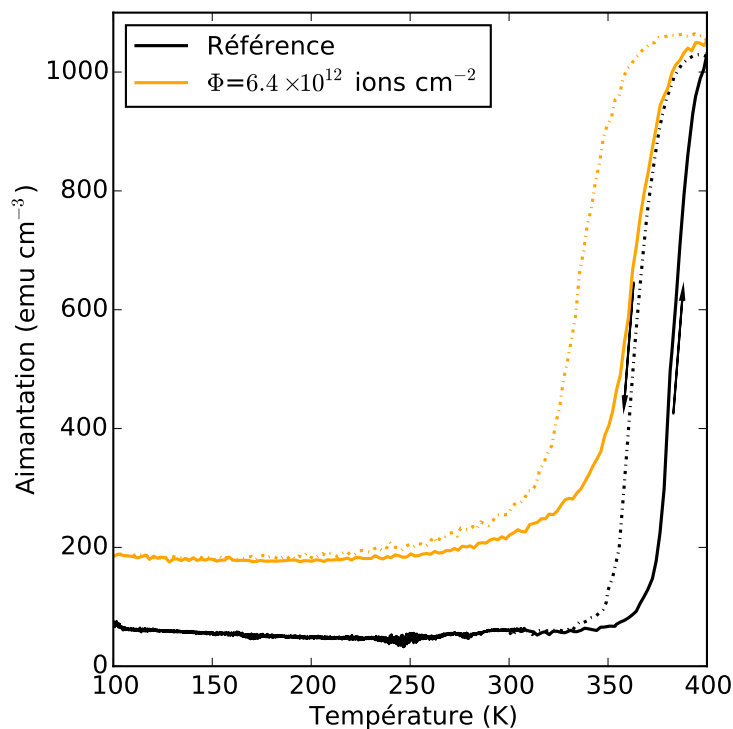


FIGURE 4.17 – Aimantation en fonction de la température obtenue sous un champ magnétique de 1 T de l'échantillon irradié avec des ions  $\text{Ne}^{9+}$  ( $E_c = 135$  keV) comparé à l'échantillon de référence. Les courbes correspondant à l'augmentation de la température de l'échantillon sont en trait plein et pour la diminution en trait point.

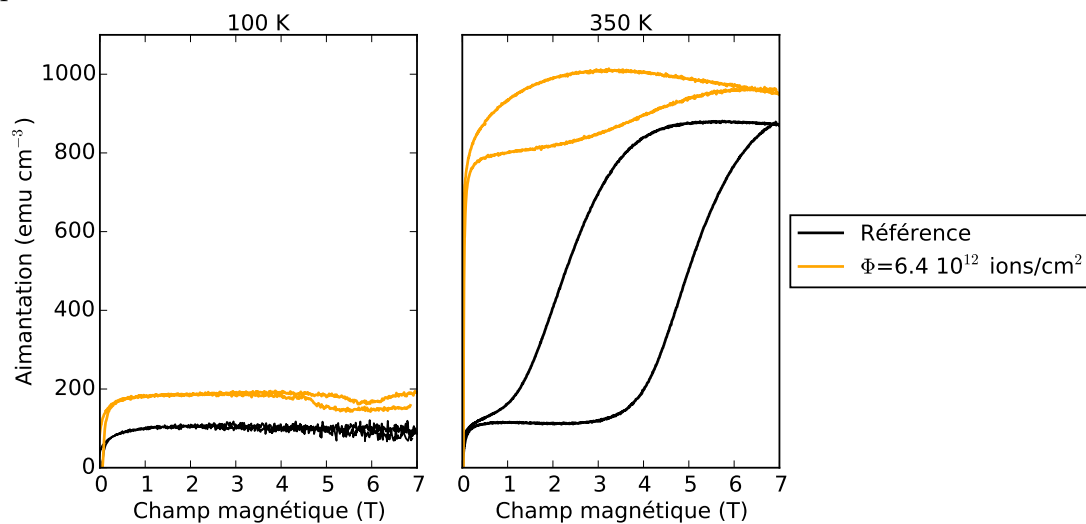


FIGURE 4.18 – Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué acquise à 100 K et 350 K sur l'échantillon de référence et irradié.

magnétique sur l'isotherme à 350 K et également sur les courbes  $M = f(T)$  de la figure 4.17. Les valeurs précises des deux aimantations à 100 et 350 K seront discutées en détail dans le chapitre 5 en comparaison avec les échantillons irradiés avec des ions néons d'une énergie cinétique de 25 keV et s'arrêtant donc dans la couche mince.

#### 4.4.2.3 Modification de la structure cristalline

L'impact des ions lourds sur la structure cristalline a été contrôlé par la diffraction des rayons X comme pour les échantillons irradiés avec des ions lourds s'arrêtant dans la couche mince. Le diffractogramme de l'échantillon ayant reçu une fluence de  $6.4 \times 10^{12}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  d'ions néon avec une énergie cinétique  $E_c = 135$  keV obtenu à température ambiante est reporté sur la figure 4.19 en comparaison à celui de l'échantillon de référence.

À cette échelle nous n'observons pas de différence drastique entre ces deux diffractogrammes mais nous pouvons souligner que dans ces conditions d'irradiation la phase  $\gamma$ , parasite, de symétrie A1, n'est présente dans aucun des deux échantillons.

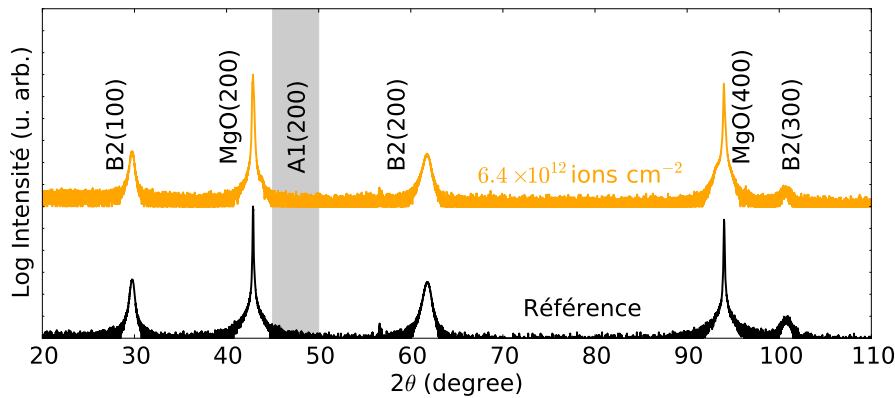


FIGURE 4.19 – Diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) de l'échantillon de référence en noir et de l'irradié en orange. Les intensités des diffractogrammes sont normalisées à l'intensité du pic de diffraction (200) du substrat. Les pics de Bragg des phases  $\alpha'$  et  $\gamma$  sont repérés par leur symétrie respective de type B2 et A1.

De la même façon que précédemment, à partir de ce diffractogramme nous avons extrait l'intégrale du pic de Bragg des plans (200) du FeRh de façon à contrôler la non-amorphisation de la couche mince par l'irradiation. Cette valeur est reportée par un triangle orange sur la figure 4.20 qui regroupe les résultats de tous les échantillons. Nous constatons que la valeur de l'intégrale du pic (200)

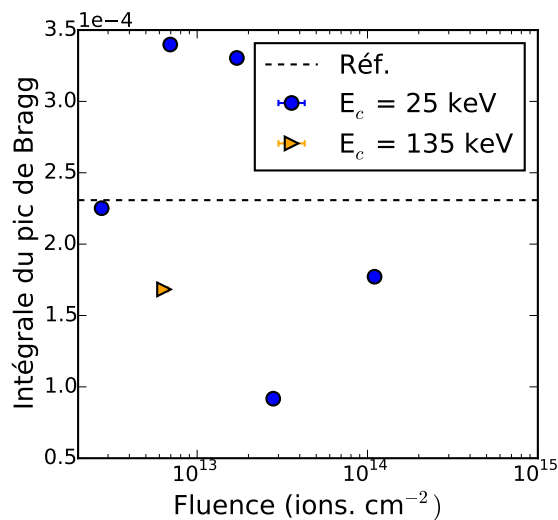


FIGURE 4.20 – Évolution de l'intégrale du pic de Bragg du FeRh en fonction de la fluence.

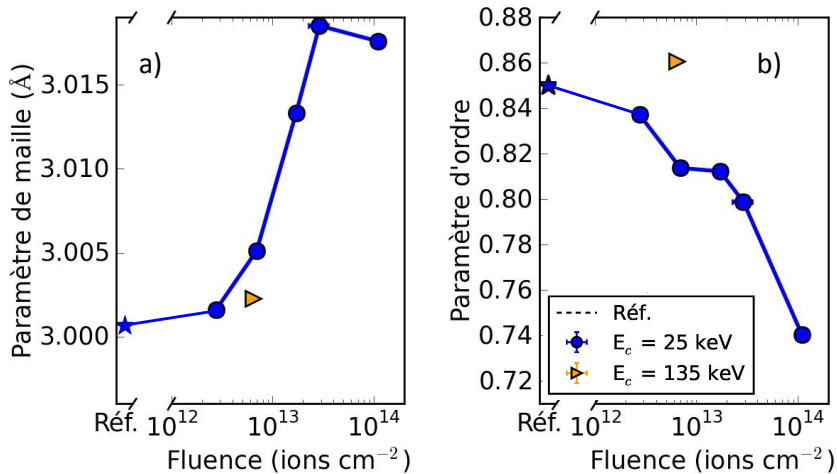


FIGURE 4.21 – Évolution du paramètre de maille a) et du paramètre d'ordre b) en fonction de la fluence reçue par les échantillons.

est incluse dans le nuage de point représentant les résultats pour l'ensemble des échantillons. Nous pouvons donc considérer que la fluence de  $6.4 \times 10^{12}$  d'ions néon  $\text{cm}^{-2}$  ( $E_c = 135$  keV) n'induit pas d'amorphisation.

Par ailleurs, les paramètres de maille et d'ordre ont été extraits de ces mesures de diffraction en suivant la méthode détaillée dans la partie 2.2.1.1. Ces paramètres sont reportés sur les figure 4.21 a) et b) en comparaison avec tous les échantillons étudiés de façon à situer cette irradiation par rapport à celles effectuées à  $E_c = 25$  keV. Nous rappelons que les incertitudes associées à ces mesures sont de l'ordre de la taille des points. Nous pouvons alors considérer que les valeurs de ces deux paramètres de maille et d'ordre sont proche à celles de l'échantillon de référence. La fluence  $6.4 \times 10^{12}$  d'ions néon  $\text{cm}^{-2}$  à  $E_c = 135$  keV modifie donc légèrement les propriétés magnétiques, telles que la  $T_c$  ou l'aimantation mais ne semble pas modifier de façon significative les propriétés structurales.

## 4.5 Récapitulatif des résultats

Deux effets majeurs de l'impact des ions néon, sur les propriétés magnétiques ont été mesurés dans le FeRh : le décalage de la température de transition de phase et la variation de l'aimantation en fonction de la fluence. La  $T_c$  est décalée vers les basses températures, d'environ 85 K, par rapport à l'échantillon de référence, pour une fluence reçue de  $1.7 \times 10^{13}$  d'ions néon par  $\text{cm}^{-2}$ . Ce décalage remarquable de  $T_c$  est accompagné d'une décroissance graduelle du pouvoir réfrigérant. Par ailleurs, les mesures de  $M = f(H)$  permettent d'extraire l'évolution de l'aimantation à 7 T en fonction de la fluence à 100 et 350 K. Nous avons observé que l'évolution de l'aimantation à 100 K, croît logarithmiquement, de façon significative alors qu'à 350 K, l'augmentation n'est que très légère jusqu'à une fluence de  $1.7 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . Puis pour des fluence plus élevée elle décroît. La forte augmentation à 100 K a été attribuée à la création d'une phase ferromagnétique stable à basse température. Des images MFM, acquises à température ambiante, semblent confirmer cette interprétation.

L'impact des ions lourds modifient aussi les propriétés structurales de la couche mince tout en conservant sa cristallinité, puisqu'aucune amorphisation n'a été mesurée. L'impact des ions change le nombre d'atomes présents dans leur site atomique dédiés, ce qui engendre une décroissance logarithmique du paramètre d'ordre avec la fluence et une augmentation du paramètre de maille à température ambiante. Le lien entre ces modifications et celles de  $T_c$  ainsi que de l'aimantation sera discuté en détail dans la chapitre 5.

Des résultats préliminaires sur l'irradiation d'une couche mince avec des ions néon à 135 keV, qui passent au travers de celle-ci, montrent que l'implantation des ions n'est pas un paramètre pertinent dans la modification des propriétés, tout

comme dans les couches minces de MnAs la densité de collisions semble être à l'origine des changements des propriétés physiques. Dans le chapitre 5 la comparaison des résultats obtenus dans les deux régimes de vitesse des ions (25 keV et 135 keV) sera discutée.

# Chapitre 5

## Comportement sous irradiation des matériaux à effet magnétocalorique géant

*Dans ce chapitre, nous allons discuter des résultats associés aux deux matériaux à effet magnétocalorique géant étudiés dans les chapitres 3 et 4 (l'arséniure de manganèse et le fer-rhodium). Du point de vue de la physique des matériaux, ces discussions sont indépendantes étant donné que les propriétés modifiées sont différentes. Nous retrouvons, au contraire, des similitudes du point de vue de la physique des collisions. En particulier, nous verrons que la densité de collisions est le paramètre pertinent dans chacune de ces études. Dans une dernière section, nous comparerons les modifications induites par les ions lourds dans les deux matériaux à effet magnétocalorique géant pour émettre une hypothèse expliquant les comportements différents de ces matériaux sous irradiation.*

### 5.1 Effets des ions lourds dans le MnAs : processus de nucléation

Cette section est dédiée à l'interprétation des résultats obtenus sur les couches minces de MnAs irradiées dans différentes conditions, présentés dans la section 3.5. Les mesures de l'évolution des propriétés magnétiques et structurales, en fonction des conditions d'irradiation (masse des ions incidents et fluence reçue par les échantillons), nous ont permis de proposer les mécanismes à l'origine de la suppression de l'hystérésis et de son inversion dans les mesures de l'aimantation en fonction de la température ( $M = f(T)$ ). Les caractérisations magnétiques, nous ont permis également de différencier deux régimes d'irradiation qui seront détaillés dans la

sous-section suivante.

### 5.1.1 Deux régimes d'irradiation

À partir des mesures de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique ( $M = f(T)$  et  $M = f(H)$ ) de chaque échantillon, irradié dans différentes conditions, l'aire de l'hystérésis thermique associée à la transition de phase de premier ordre a été extraite. L'évolution de cette aire a été tracée en fonction de la densité d'ions implantés  $D_{ion}$  (voir la sous-section 3.5.3) et de la densité de collisions  $D_{coll.}$ . En fonction de  $D_{ion}$ , aucune tendance ne se dégage, ce qui signifie que l'implantation des ions n'est pas impliquée dans les mécanismes induisant la suppression de l'hystérésis. À l'inverse, une tendance claire ressort en fonction de  $D_{coll.}$ , mettant en évidence l'importance du rôle des collisions élastiques nucléaires entre les ions et les atomes de la couche mince. Les aires extraites des deux mesures de l'évolution de  $M = f(T)$  et  $M = f(H)$  sont présentées sur la figure 5.1 en fonction de  $D_{coll.}$ . Leur allure est similaire : dans un premier temps l'aire de l'hystérésis diminue avec  $D_{coll.}$  pour ensuite atteindre une valeur seuil où elle reste constante. Ces deux comportements sont schématisés sur la figure 5.2 et nous les avons associés à deux régimes d'irradiation qui vont être détaillés dans la suite de cette sous-section.

#### 5.1.1.1 Régime 1 : origine de la suppression de l'hystérésis

Le premier régime s'étend jusqu'à une densité de collision  $D_{coll.}$  de l'ordre de  $2 \times 10^{22}$  coll.  $\text{cm}^{-3}$ . Cette densité de collisions correspond, dans nos conditions d'irradiation, à une fluence d'environ  $1 \times 10^{14}$  ions néon par  $\text{cm}^2$  ou  $5 \times 10^{13}$  ions krypton par  $\text{cm}^2$ . Dans ce régime, l'aire de l'hystérésis décroît de manière logarithmique avec la densité de collisions jusqu'à atteindre une valeur négative ou nulle. Seul les aires extraites des mesures  $M = f(T)$  présentent dans certaines conditions d'irradiation un signe négatif. Nous discuterons en détail les mécanismes associés dans la sous-section 5.1.3.

La caractérisation des propriétés magnétiques des couches minces irradiées dans des conditions correspondant au régime 1 révèle que la variation d'entropie  $\Delta S$  est conservée (voir figures 3.14 et 3.22). D'autre part, nos mesures montrent que la transition de phase reste de premier ordre. En effet, la pente négative des courbes d'Arrott des échantillons appartenant à ce régime (voir la figure 5.3), atteste de la présence d'une transition de phase de premier ordre, comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.5.3 qui s'appuie sur la formule 1.12.

Dans ce régime d'irradiation 1, la multiplication des défauts ponctuels, créés par les collisions élastiques, est clairement corrélée à la diminution de l'hystérésis. L'interprétation que nous proposons, pour expliquer cette diminution, implique un



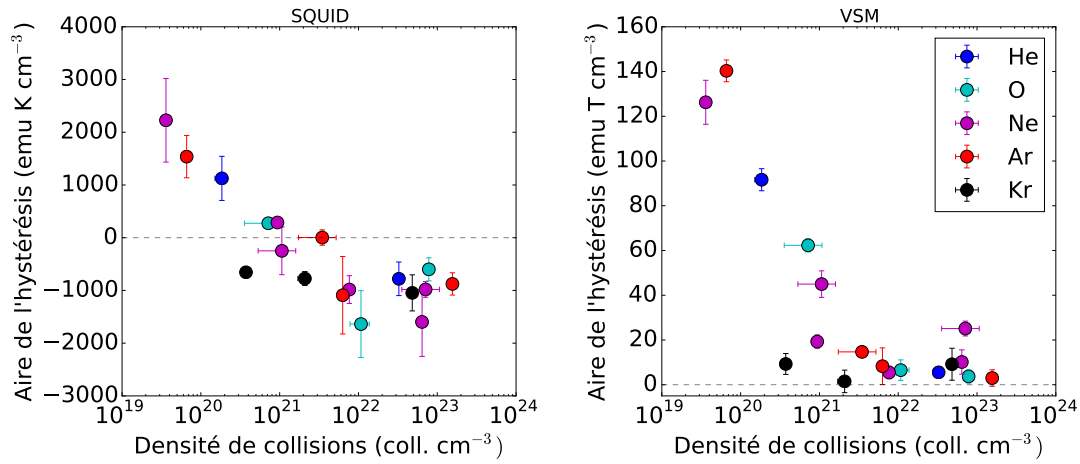


FIGURE 5.1 – Évolution de l'aire de l'hystérésis extraite des mesures SQUID ( $M = f(T)$ ) et VSM ( $M = f(H)$ ) en fonction de la densité de collisions dans la couche mince.

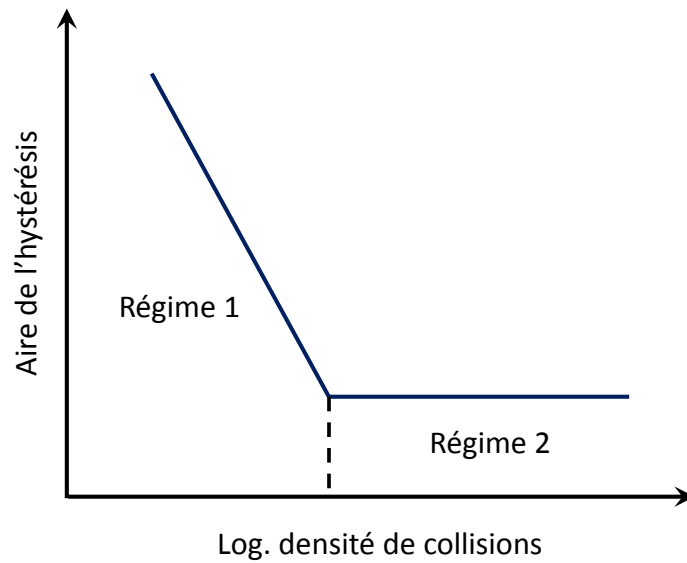


FIGURE 5.2 – Évolution schématique de l'aire de l'hystérésis des couches minces de MnAs en fonction de la densité de collisions.

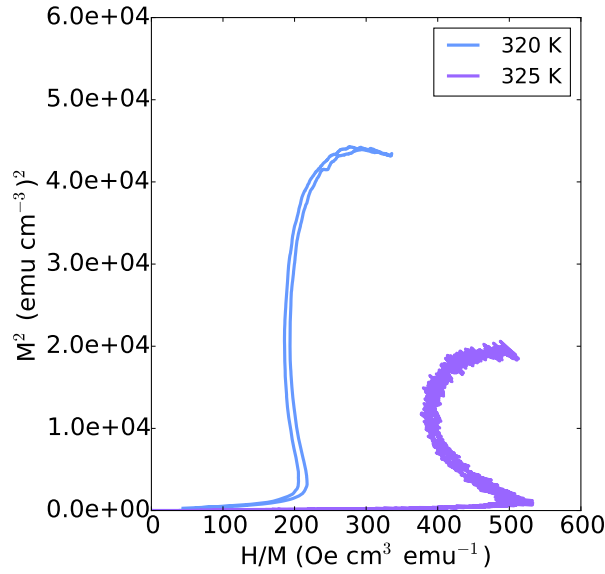


FIGURE 5.3 – Courbes d’Arrott d’un échantillon appartenant au régime d’irradiation 1.

processus bien connu, la nucléation de phase. Les exemples les plus couramment utilisés, pour illustrer ce phénomène, sont la surfusion de l’eau (figure 5.4 a)) ou la vaporisation du  $\text{CO}_2$  présent dans le champagne (figure 5.4 b)) [117]. Dans ces deux cas, la phase est initialement dans un état métastable. Une barrière d’énergie doit alors être franchie pour que les systèmes changent d’état (voir figure 1.4). Les défauts ou une perturbation du système (comme dans le cas de l’eau) permettent d’abaisser cette barrière et facilitent ainsi la nucléation de la nouvelle phase qui est solide, dans le cas de l’eau en surfusion et vapeur, dans le cas du  $\text{CO}_2$ . Les défauts ponctuels, créés par l’impact des ions, agissent comme des centres de nucléation qui empêchent la présence d’états métastables lors de la transition de phase en facilitant leur nucléation. Le schéma de la figure 5.4 c) représente la nucléation lors du cas particulier de la transition de la phase  $\alpha$ , représentée en bleu, vers la phase  $\beta$ , représentée en rouge. Autour des défauts s’effectue la germination de la phase  $\beta$ . Une fois cette phase initiée, la transition se poursuit autour du germe cristallin. Cette nucléation est de plus en plus facilitée lorsque la densité de défauts est élevée. Cela pourrait expliquer la diminution graduelle et la suppression l’hystérésis mesurée dans ce régime d’irradiation 1.

Les mesures des propriétés magnétiques et topographiques locales, reportées sur la figure 5.5 a) et b), appuient cette interprétation. Comme nous l’avons vu dans la partie 3.5.6, elles montrent que des petites régions de phase  $\beta$  paramagnétique sont bloquées à une température inférieure à celle de la transition de

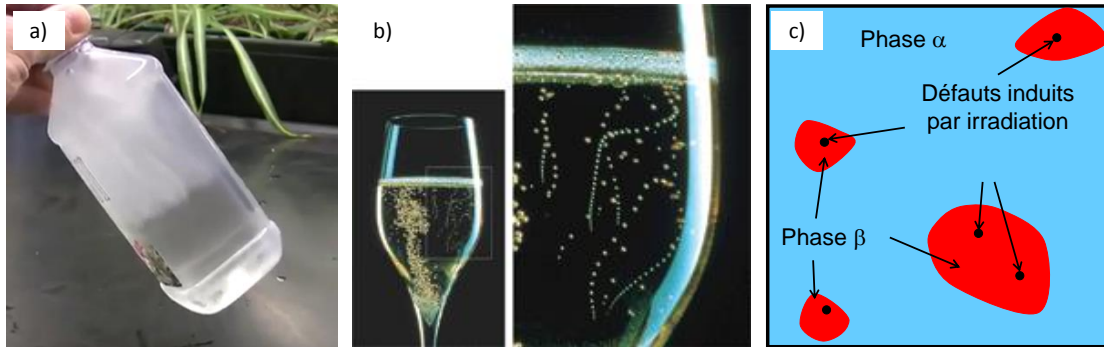


FIGURE 5.4 – Solidification de l’eau en surfusion suite à un choc mécanique a). Vaporisation du CO<sub>2</sub> dans un verre de champagne à partir d’un défaut ou d’une impureté sur la paroi du verre b). Schéma de la nucléation de la phase  $\beta$  autour des défauts ponctuels induits par irradiation c).

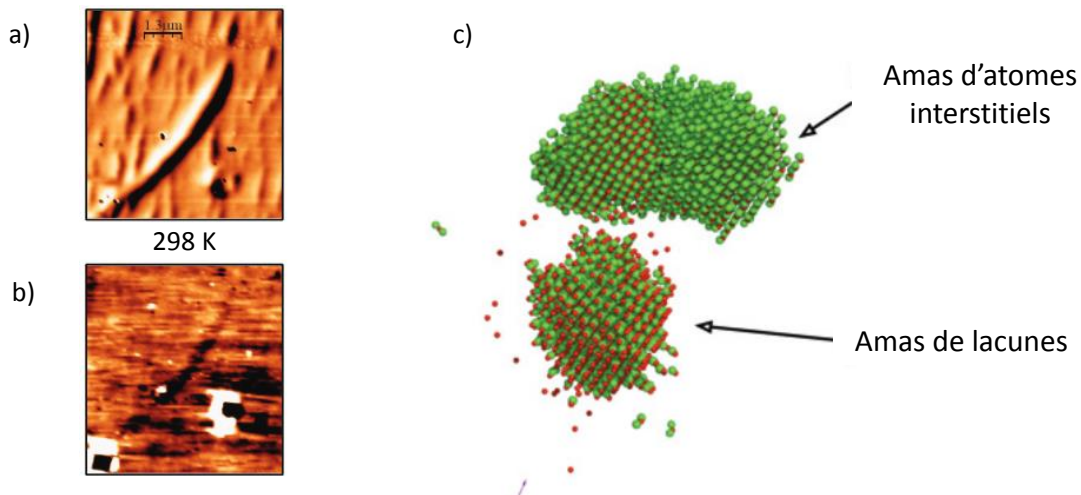


FIGURE 5.5 – Images des propriétés magnétiques locales a) et de la topographie b) d’un échantillon irradié dans des conditions correspondant au régime 1. Schéma de la diffusion des défauts obtenus par des calculs de dynamique moléculaire c) [61].

phase. Cette phase correspond à la forme noire qui apparaît dans la diagonale de l'image MFM (figure 5.5 a)). De plus, elle possède un paramètre de maille inférieur à la phase  $\alpha$ , ce qui donne lieu à une « marche descendante » sur l'image de la topographie (voir figure 5.5 b)). Ces observations sont confirmées par la persistance d'un pic de diffraction à basse température associé à la phase P (voir la partie 3.5.5). La présence de cette phase paramagnétique, à basse température, pourrait être due à des amas de défauts ponctuels. Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie 1.2.2, certaines études théoriques de dynamique moléculaire [60, 61] et certaines études expérimentales [62, 63] montrent qu'en diffusant, les défauts ponctuels peuvent former des poches d'atomes interstitiels et de lacunes (voir figure 5.5 c)). Ces amas engendrent des contraintes dans le matériau qui favorisent la présence de l'une des phases du MnAs. Par exemple, un amas de lacunes peut être associé à une compression locale qui favorise la phase  $\beta$ , possédant un paramètre de maille plus petit que la phase  $\alpha$ . À l'inverse, un amas d'atomes interstitiels, associé à une décompression, favorisera plutôt la phase  $\alpha$  comme nous l'avons suggéré dans la référence [81]. Afin de mieux comprendre les mécanismes de diffusion ainsi que la répartition de ces défauts au sein de la couche mince, des investigations supplémentaires sont envisagées et seront abordées dans le chapitre « Conclusion et perspectives ».

Tous les résultats discutés jusqu'à présent ont été obtenus dans des conditions d'irradiation permettant de créer des défauts ponctuels dans l'ensemble du volume de l'échantillon. Nous avons par ailleurs réalisé une irradiation en fixant les conditions de manière à limiter la pénétration des ions dans 30% de l'épaisseur de la couche mince afin de générer une répartition volumique inhomogène de défaut. Dans ces conditions d'irradiation, la densité de collisions au sein de la couche mince de MnAs s'élève à  $2.7 \times 10^{20}$  coll.  $\text{cm}^{-3}$ . D'après la courbe de l'évolution de l'aire de l'hystérésis en fonction de la densité de collisions reportée sur la figure 5.1, l'aire devrait être diminuée de moitié. Cependant, aucune diminution n'a été observée sur la courbe  $M = f(T)$  de la figure 3.34. Ce comportement différent de celui des couches irradiées en volume, met en évidence la nécessité d'avoir une répartition homogène des centres de nucléation pour induire la diminution/suppression de l'hystérésis thermique, ce qui renforce notre interprétation.

#### 5.1.1.2 Régime 2 : phénomène de saturation

Dans le régime d'irradiation 2, associé à une densité de collisions supérieure à  $1 \times 10^{22}$  coll.  $\text{cm}^{-3}$ , l'aire de l'hystérésis reste constante (voir figure 5.1 et 5.2).

La caractérisation des propriétés magnétiques des échantillons appartenant à ce régime dévoile que l'impact des ions change de façon importante l'allure de

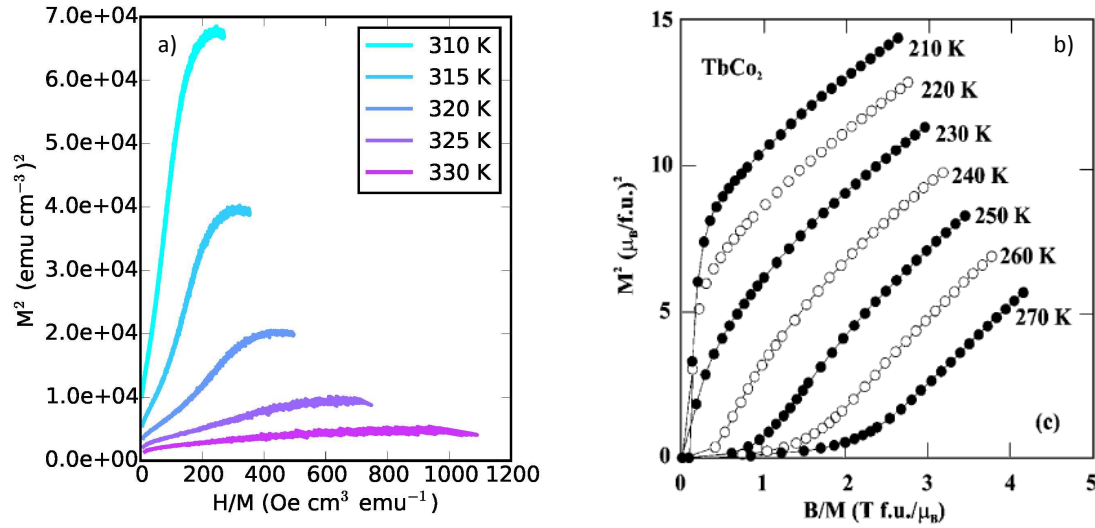


FIGURE 5.6 – Courbes d’Arrott d’un échantillon irradié dans des condition correspondant au régime 2 a). Courbes d’Arrott typique d’un matériau présentant une transition de phase de deuxième ordre b).

l’évolution de l’aimantation dans les courbes  $M = f(T)$  et  $M = f(H)$  ainsi que la température de transition de phase, qui est légèrement abaissée. Remarquons que ces effets sont absents dans le régime d’irradiation 1 et rappelons que le phénomène d’amorphisation était dans nos conditions d’irradiation négligeable (voir la partie 4.4.1.4). L’aimantation est globalement moins élevée et évolue de façon plus douce lors de la transition de phase. Ceci semble indiquer que l’ordre de la transition de phase est modifié. Pour s’en assurer nous analysons les courbes d’Arrott. Les courbes d’un échantillon appartenant au régime 2 sont prises en exemple et reportées sur la figure 5.6 a). Nous voyons que la transition de phase ne peut plus être qualifiée de premier ordre car l’évolution des premiers points de la courbe ne présente pas de pente négative. La comparaison de nos mesures avec les courbes d’Arrott typiques d’une transition de phase de deuxième ordre (voir figure 5.6 b)) ne permet pas non plus d’affirmer que la transition de phase est de deuxième ordre car les pentes des courbes  $M^2 = f(H/M)$  de nos échantillons suivent une évolution qui n’est pas caractéristique d’une transition de phase de deuxième ordre. En effet, pour des valeurs élevées de  $H/M$  selon l’équation 1.12 les courbes sont linéaires sur la figure 5.6 b) ce qui n’est pas le cas dans nos mesures. En considérant que la définition de l’ordre des transitions de phase est établie pour des milieux considérés comme étant homogènes, il semble normal que pour des densités de collisions élevées les mesures soient ambiguës. En effet, l’irradiation rend les couches de MnAs inhomogènes, ce qui légitimement pose la question de la validité des critères que

nous pouvons appliquer ici.

Du point de vue de la structure, les deux pics de Bragg de la phase  $\alpha$  et  $\beta$  (figure 3.31) se rapprochent l'un de l'autre lorsque les conditions d'irradiation correspondent au régime 1 et ne sont plus distinguables dans le régime 2. Ce recouvrement mesuré peut être engendré soit par la transformation des phases  $\alpha$  et  $\beta$  en une phase cristalline unique soit par la modification de leur paramètre de maille par l'impact des ions, qui tend vers une valeur unique,  $c_{orth} = 6.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . Nous avons remarqué la proximité de cette valeur avec le paramètre de maille de la phase  $\gamma$  qui est  $6.41 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , d'après la figure 3.2 a). En conséquence, il n'est pas exclu que la phase  $\gamma$  soit induite par l'impact des ions.

### 5.1.2 Stabilité en température et stabilité dans le temps

Nous avons vu qu'un recuit à 400 K d'un échantillon fortement irradié, se situant dans le régime d'irradiation 2, conduit à un rétablissement de la pente de l'évolution de l'aimantation en fonction de la température [80]. Par contre, l'hystérésis thermique, comme nous pouvons le voir sur les mesures présentées sur la figure 3.35, reste supprimée ou même inversée. Par ailleurs, la caractérisation de l'ordre de la transition de phase reste difficile à interpréter mais nous pouvons affirmer que la transition n'est pas de premier ordre. Cela signifie que les défauts responsables de l'inversion/suppression de l'hystérésis et de la modification de l'ordre de la transition de phase sont stables jusqu'à une température de 400 K.

Deux explications peuvent être proposées pour justifier la modification de la pente des courbes  $M = f(T)$  par l'irradiation : la création de contraintes locales engendrées par l'impact des ions [10] ou alors la formation de la phase métastable  $\gamma$  du MnAs, comme semblent l'indiquer les mesures des propriétés structurales discutées dans la section précédente (5.1.1.2). Dans le premier cas, le recuit permettrait la relaxation des contraintes et, dans le deuxième cas, la transformation de la phase métastable  $\gamma$  en  $\beta$  qui est plus stable dans la gamme de température à laquelle les couches minces sont étudiées (voir le diagramme de phase 3.1).

D'autre part, la stabilité dans le temps a, de fait, été également testée puisque l'irradiation de deux des échantillons caractérisés pendant cette thèse (2014–2017) datent d'avril-mai 2012. Les autres ont été effectuées durant ce travail de thèse. Les propriétés de ces échantillons, quel que soit le régime d'irradiation auquel ils sont associés, n'ont pas évoluées dans le temps.

### 5.1.3 Origine de l'inversion de l'hystérésis thermique

L'inversion de l'hystérésis est observée sur les mesures de l'évolution de  $M = f(T)$  lorsque la densité de collisions est supérieure à  $10^{21} \text{ coll. cm}^{-3}$  (voir figure 5.1).

Ce phénomène est visible dans les deux régimes d'irradiation précédemment présentés.

La première cause qui a été envisagée est la thermalisation, lors de la mesure, entre l'échantillon et la sonde de température des magnétomètres utilisés. Cependant, dans ce cas, nous nous attendons à une hystérésis thermique mesurée plus large et non inversée. Pour illustrer cette affirmation, prenons l'exemple d'une couche mince de MnAs à 100 K. La phase ferromagnétique (F) est alors prédominante. Le système est chauffé, jusqu'à 350 K, de façon à faire transiter le MnAs vers la phase paramagnétique (P). S'il y a un problème de thermalisation lors de ce chauffage, la température réelle de l'échantillon serait plus basse que celle mesurée. Ce qui signifie que la fraction de l'échantillon ayant transitée vers la phase P est moins importante en réalité que celle attendue. En conséquence, l'aimantation de la couche mince mesurée sera plus élevée. En suivant le même raisonnement pour le refroidissement de l'échantillon, on obtient que l'hystérésis thermique serait artificiellement élargie par ce problème de thermalisation.

Le fait que cette inversion soit visible uniquement sur les mesures de l'évolution de  $M = f(T)$ , nous indique que les origines de celle-ci peuvent être liées à la façon d'induire la transition de phase, soit par la température ( $M = f(T)$ ) soit par le champ magnétique ( $M = f(H)$ ). Dans les deux cas c'est une aimantation moyenne qui est mesurée. Elle peut être perturbée par l'interaction dipolaire entre les phases F du MnAs. En effet, le champ dipolaire ressenti par une région F dépend de la distance qui la sépare d'une deuxième région F. La répartition des phases F et P du MnAs peuvent donc influencer la mesure. Si les régions F sont éloignées le champ dipolaire est alors négligeable devant le champ magnétique appliqué lors de la mesure. À l'inverse si elles sont proches le champ dipolaire peut augmenter la valeur de l'aimantation moyenne mesurée du système.

Pour comprendre l'inversion de l'hystérésis, dans un premier temps, nous allons détailler le déroulement de la transition de phase lorsqu'elle est engendrée par la température ( $M = f(T)$ ). Une représentation schématique de l'hystérésis inversée est reportée sur la figure 5.7 a). Nous avons vu dans la section précédente que les défauts induits par les ions lourds agissent comme des centres de nucléation qui favorisent la formation d'une phase dans l'autre. Plus la densité de défauts au sein de l'échantillon est importante, plus ces centres de nucléation sont nombreux et proches. Ces défauts sont représentés schématiquement sur la figure 5.7, à droite, par des points noirs. Considérons que l'échantillon est initialement à 100 K sous un champ magnétique de 1 T (figure 5.7 b)). Il est alors entièrement dans la phase  $\alpha$ , qui est F. L'augmentation de la température déclenche la nucléation de la phase  $\beta$  autour des défauts ponctuels, comme représenté sur la figure 5.7 c). La phase F est alors divisée en différentes petites zones éloignées et fragmentées qui

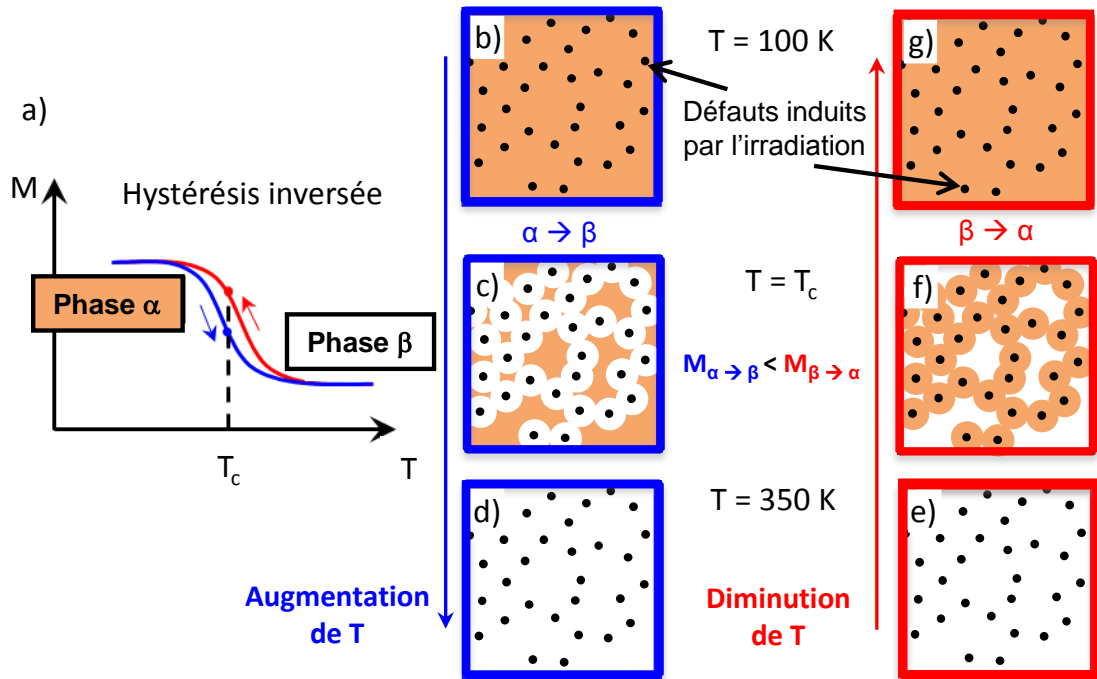


FIGURE 5.7 – Représentation schématique de l’hystérésis thermique inversée mesurée sur les courbes  $M = f(T)$  a) et schémas représentant l’organisation des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du MnAs irradié lors de l’augmentation de la température b), c) et d) et lors de la diminution e), f) et g).

interagissent peu entre elles. Lorsque la température atteint 350 K, le MnAs est entièrement dans la phase P (figure 5.7 d)). Considérons maintenant la diminution de la température à partir de 350 K où l’échantillon est entièrement P. La phase F est créée à proximité des défauts ponctuels, comme pour l’augmentation de la température (figure 5.7 f)). Par contre, ici les zones F sont proches voire en contact. L’interaction dipolaire est alors plus forte lors de la diminution de la température. Ce qui a pour conséquence d’augmenter l’aimantation moyenne mesurée et d’engendrer la mesure d’une hystérésis inversée sur les évolutions de  $M = f(T)$ .

Dans le cas des mesures de l’évolution de  $M = f(H)$  à température constante, la transition de phase est induite par le champ magnétique appliqué. De la même façon que précédemment, les centres de nucléation vont faciliter la formation de la phase  $\alpha$  à leur proximité. Avec l’augmentation du champ magnétique ces régions  $\alpha$  s’étendent dans le volume de l’échantillon. Lors de la diminution du champ



magnétique appliqué, contrairement au cas précédent, ce n'est pas la phase  $\beta$  qui est nucléée, mais les bords de la région  $\alpha$  qui se rétractent. C'est en cela que réside la différence entre la génération de la transition de phase par la température ou par le champ magnétique. Dans ce dernier cas, l'hystérésis est supprimée. Des investigations plus approfondies sont envisagées pour confirmer les explications proposées dans cette section et seront abordées dans le chapitre « Conclusion et perspectives ».

L'interprétation proposée ici pour expliquer l'inversion de l'hystérésis thermique permet d'autre part de renforcer l'hypothèse que nous avons proposée pour justifier la suppression de l'hystérésis. En effet, ces deux explications impliquent l'action des défauts comme des centres de nucléation.

## 5.2 Effets des ions lourds dans le FeRh

Les modifications induites par l'impact des ions lourds dans les couches minces de FeRh sont différentes de celles mesurées dans les couches minces de MnAs. Dans cette section, dédiée au FeRh, deux effets principaux de l'impact des ions vont être détaillés : la variation de l'aimantation à une température donnée et la diminution de la température de transition de phase. Les résultats seront comparés à ceux obtenus dans des travaux précédents, ce qui permettra de confirmer que la densité de collisions joue un rôle important dans les modifications des propriétés tout comme dans le MnAs.

Notons que deux conditions d'irradiation ont été utilisées pour étudier le comportement des couches minces de FeRh impactées par les ions lourds. Dans une des conditions, les ions s'arrêtent au centre de la couche mince sans endommager le substrat ( $\text{Ne}^{5+}$  à 25 keV avec un angle d'incidence de  $60^\circ$ ). Plusieurs irradiations avec différentes fluences ont été effectuées dans ces conditions et les résultats associés seront représentés par des symboles carrés ou ronds dans les différents diagrammes suivants. Dans l'autre condition d'irradiation, les ions passent au travers de la couche en s'arrêtant dans le substrat ( $\text{Ne}^{9+}$  à 135 keV avec une incidence normale). Un seul échantillon a été irradié dans ces conditions, le résultat sera associé à un symbole triangulaire. Dans ces deux conditions d'irradiation, le nombre de collisions générées en moyenne par un ion est similaire (414 coll./ion dans le premier cas et 397 coll./ion dans le deuxième), ce qui signifie que les modifications des propriétés induites par les ions peuvent être comparées entre elles en considérant la fluence ou la densité de collisions  $D_{coll.}$ . Cependant, pour rester cohérent et pouvoir comparer nos résultats à d'autres travaux, nous avons choisi dans cette section de nous référer uniquement à  $D_{coll.}$  ou à une grandeur proportionnelle, comme l'énergie cinétique déposée.

### 5.2.1 Préambule

Afin de comparer les effets des ions dans les conditions d'irradiation que nous avons utilisées, à ceux présentés dans la littérature, il nous a semblé important de discuter en premier lieu de la qualité de la synthèse du FeRh. Tout d'abord, nous avons vu, dans la partie 4.4.1.4, que les couches minces que nous avons utilisées ne possèdent qu'une seule phase cristalline  $\alpha'$  de symétrie B2. Au contraire, dans les matériaux étudiés dans la littérature [113, 116, 118, 119, 120, 121, 122, 123] une deuxième phase, de type  $\gamma$  et de symétrie A1, est présente. Du fait de ces propriétés paramagnétiques, cette phase abaisse l'aimantation moyenne du matériau. Enfin, comme nous le verrons dans la sous-section suivante, la qualité cristalline a des conséquences sur la valeur de l'aimantation à basse température.

### 5.2.2 Variation de l'aimantation

Les évolutions de l'aimantation mesurées à 100 et 350 K sont reportées sur la figure 5.8 a) en fonction de la densité de collisions. Seule l'évolution de l'aimantation à 100 K sera discutée en détail, car celle à 350 K est de faible amplitude en comparaison. Le symbole triangulaire, correspondant à l'irradiation avec des ions néon qui traversent la couche mince, est tout à fait cohérent avec les autres mesures effectuées sur des échantillons irradiés avec des ions néon qui s'arrêtent dans le FeRh. À ce stade, nous n'avons pas assez de points pour conclure définitivement, mais nous pouvons d'ores et déjà suggérer que, tout comme dans le MnAs, l'implantation des ions dans la couche mince de FeRh ne semble pas être un facteur déterminant dans la modification des propriétés induites par l'irradiation.

L'aimantation à 100 K augmente de façon significative avec la densité de collisions comme nous le voyons sur la figure 5.8 a). Cette augmentation a déjà été observée par K. Aikoh et collaborateurs dans des alliages de FeRh soit massifs [118, 119, 120, 121] soit sous forme de couches minces [113, 116, 122, 123] irradiés avec des ions lourds. Nous avons sélectionné deux études pour comparer nos résultats : l'une sur un matériau massif irradié avec des ions d'iode de 10 MeV [121] et une deuxième sur une couche mince de FeRh irradiée avec des ions gallium de 30 keV [123]. Ces études utilisent, comme paramètre, l'énergie cinétique déposée (exprimée en  $\text{keV } \mu\text{g}^{-1}$ ) par les ions incidents qui est proportionnelle à  $D_{\text{coll}}$ . C'est donc cette grandeur qui a été choisie dans la figure 5.8 b) pour comparer nos résultats, en couleur, à ceux obtenus dans ces travaux.

Nous remarquons que l'augmentation de l'aimantation est commune à toutes les études jusqu'à une valeur d'énergie déposée d'environ  $2 \times 10^{13} \text{ keV } \mu\text{g}^{-1}$ . Pour des énergies déposées plus élevées, l'aimantation décroît dans les deux études menées par le groupe de K. Aikoh. Dans nos conditions d'irradiation, nous pouvons penser que l'énergie déposée maximale n'est pas assez élevée pour observer cette

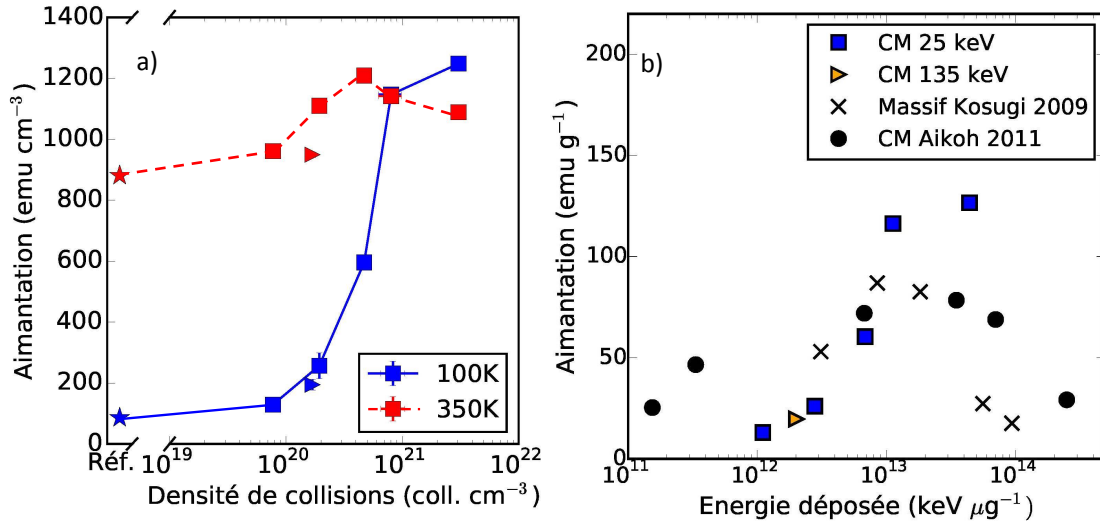


FIGURE 5.8 – a) Évolution de l'aimantation à 7 T relevée à 100 et 350 K en fonction de la densité de collisions de nos échantillons irradiés avec différentes fluences d'ions néon à 25 keV (points carrés) et une fluence avec des ions néon à 135 keV (point triangulaire). b) Comparaison de nos résultats en couleur avec les résultats extraits des références [121] et [123].

décroissance. À partir de la figure 5.8, nous pouvons estimer que la fluence doit être supérieure à  $1 \times 10^{14}$  ions cm<sup>-2</sup> dans nos conditions pour observer une diminution de l'aimantation. Nos résultats sont donc cohérents avec ceux obtenus par ce groupe. D'autre part, nous pouvons noter que les valeurs des aimantations maximales reportées sont plus faibles que celles mesurées sur nos échantillons. Cette différence peut être associée à la présence de la phase paramagnétique  $\gamma$ , comme nous l'avons vu dans la sous-section 5.2.1.

Dans les travaux antérieurs l'augmentation de l'aimantation a été expliquée par la perturbation de la phase AF par l'impact des ions. En effet, lorsque le FeRh est dans la phase AF, seuls les atomes de fer possèdent un moment magnétique. Au contraire dans la phase F tous les atomes de fer et de rhodium possèdent un moment magnétique [124]. Les moments magnétiques du fer, dans la phase AF, s'arrangent de façon antiparallèle. Une légère modification du sous-réseau de fer engendre l'apparition d'un fort champ magnétique perçu par les atomes de rhodium voisins, ce qui stabilise localement la phase F à basse température. Cela a déjà été suggéré expérimentalement par des mesures sur des composés non-stoechiométriques et non-irradiés [125] et dans une étude théorique [126]. Dans le cas d'irradiations, les collisions élastiques, produisant un déplacement atomique, peuvent modifier l'organisation du sous réseau de fer et ainsi engendrer une dimi-

nution de la fraction de la phase antiferromagnétique (AF) en faveur de la phase ferromagnétique (F). Cette phase F persistante est ainsi responsable de l'augmentation de l'aimantation moyenne à basse température présentée sur la figure 5.8 b). Une couche mince qui présente un sous-réseau de fer perturbé possède donc une aimantation non nulle à basse température.

### 5.2.3 Variation de la température de transition de phase

Nos résultats présentés dans la partie 4.4.1.1 montrent que la température de transition de phase diminue lorsque la fluence reçue par la couche augmente. Pour mettre en perspective ces résultats, ils vont être comparés, dans un premier temps, à une des études menées par K. Aikoh et ses collaborateurs sur des couches minces de FeRh irradiées avec différentes fluences d'ions d'iode à 10 MeV [122]. Les évolutions de  $M = f(T)$  extraites de ces travaux sont reportées sur la figure 5.9 a). Sur cette figure, seule la branche de l'hystérésis correspondant à l'augmentation de la température de l'échantillon est représentée. Le décalage de la température de transition de phase est mentionné dans le texte de la publication mais est difficilement visible sur ces mesures par rapport à nos mesures reportées sur la figure 5.9 b) et 5.10. Deux facteurs en sont la cause : la qualité cristalline et le fait que la transition de phase n'est pas complète à 320 K. L'origine de ce décalage en température peut être corrélée à la présence croissante, avec la densité de collisions, de la phase F à basse température. Nous avons vu que la perturbation du sous-réseau de fer est à l'origine de la présence d'un champ magnétique, perçu par les atomes de rhodium, qui stabilise localement la phase ferromagnétique. Le décalage de  $T_c$  semble être la conséquence d'un effet global de ces phases F persistantes. En effet, la transition de phase du FeRh se produit à plus basse température lorsqu'un champ magnétique est appliqué [127, 128] comme cela a été mesuré sur l'échantillon de référence sous un champ magnétique de 0.2 et 2 T (voir figure 5.11). L'abaissement de la température de transition de phase dans les couches minces irradiées pourrait alors venir de l'augmentation, avec la fluence, de la quantité de phase F qui amplifie le champ magnétique moyen perçu par les zones AF du FeRh.

Le paramètre d'ordre  $s$ , défini par l'occupation des sites atomiques par les atomes de Fe et Rh est extrait des mesures des propriétés structurales (voir la partie 2.2.1.1). Il peut aider à quantifier les modifications du sous-réseau de fer. Son évolution en fonction de la densité de collisions est représentée en bleu sur la figure 5.10. Nous remarquons que la température de transition de phase et de  $s$  ont des évolutions similaires, ce qui semble confirmer l'explication que nous proposons.

Ce changement de température de transition de phase a déjà été mesuré sur des couches minces de FeRh déposées sur un substrat de MgO et recuites à différentes températures [129]. Les mesures de  $M = f(T)$ , extraites de ces travaux, sont représentées sur la figure 5.12. Les modifications induites par le recuit sur

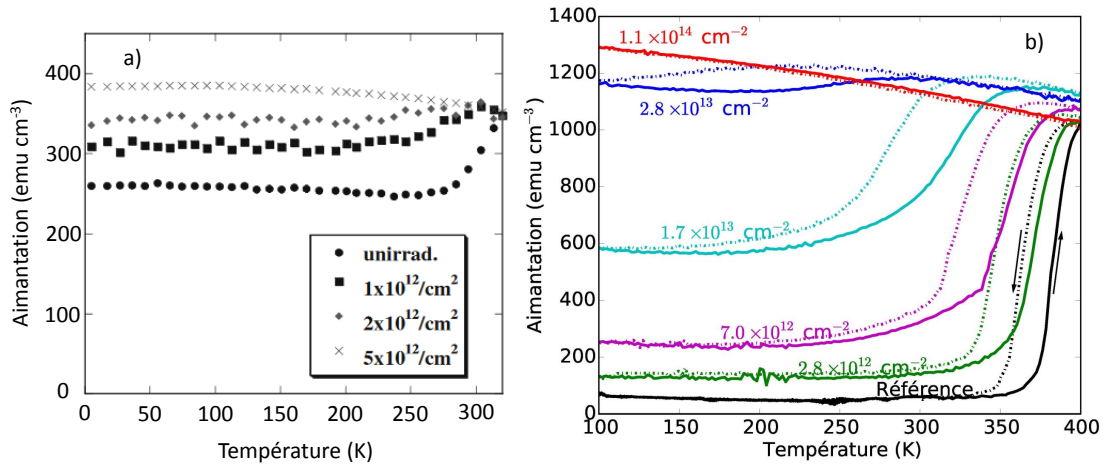


FIGURE 5.9 – a) Aimantation en fonction de la température de couches minces de FeRh irradiées avec différentes fluence d'ion lourd (iode) à 10 MeV. Ces données ont été acquises pour des températures croissantes de l'échantillon [122]. b) Nos résultats présentés sur la figure 4.8.

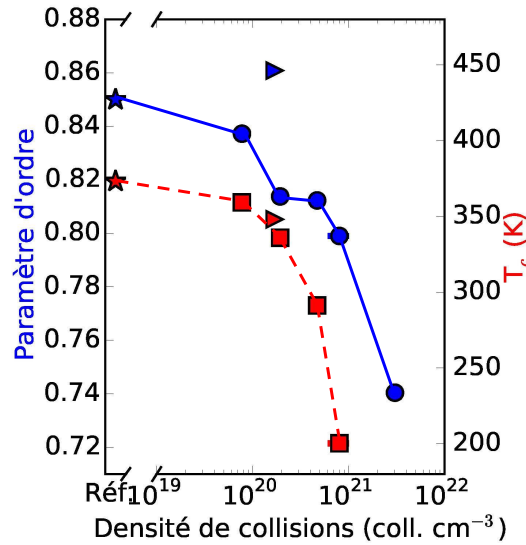


FIGURE 5.10 – Évolution du paramètre d'ordre en bleu et de la température de transition de phase en rouge en fonction de la fluence reçue par l'échantillon. Les étoiles correspondent aux données mesurées sur l'échantillon de référence.

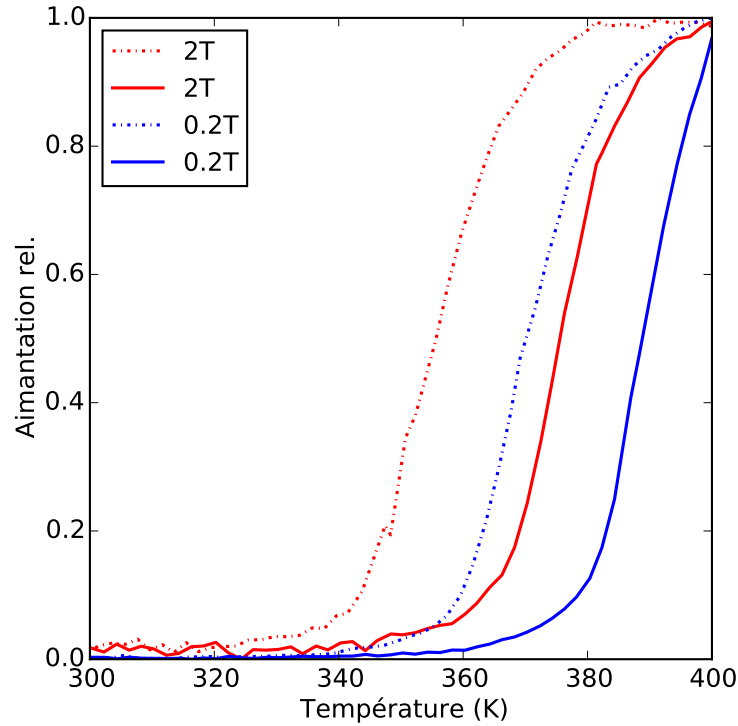


FIGURE 5.11 – Évolution de l'aimantation en fonction de la température avec deux champs magnétiques appliqués différents 0.2 T et 2 T.

les évolutions de  $M = f(T)$  ressemblent à celles obtenues par l'impact d'ions (figure 5.9 b)). Le point commun de ces études est la modification de l'ordre par deux méthodes différentes le recuit et l'impact des ions lourds. Le recuit favorise un réarrangement plus ordonné des atomes Fe et Rh, ce qui a pour conséquence d'augmenter la température de transition de phase et d'abaisser l'aimantation à basse température. À l'inverse, dans notre cas, l'impact des ions lourds diminue l'ordre donc la température de transition de phase diminue et l'aimantation à basse température augmente. De plus, une étude théorique appuie cette hypothèse [130] et incrimine, en particulier, les anti-sites de fer définis dans la figure 1.12.

D'un point de vue des applications, l'irradiation de couches minces de FeRh peut avoir une utilité dans le développement de prototype de système de refroidissement basé sur l'effet magnétocalorique. Actuellement, pour s'affranchir de la petite fenêtre de température utile des matériaux à effet magnétocalorique géant (voir la sous-section 1.1.7), les prototypes emploient des assemblages de différents matériaux possédant des températures de transition de phase variées [7, 131]. Cette solution s'accompagne de deux inconvénients : le besoin de synthétiser chaque ma-

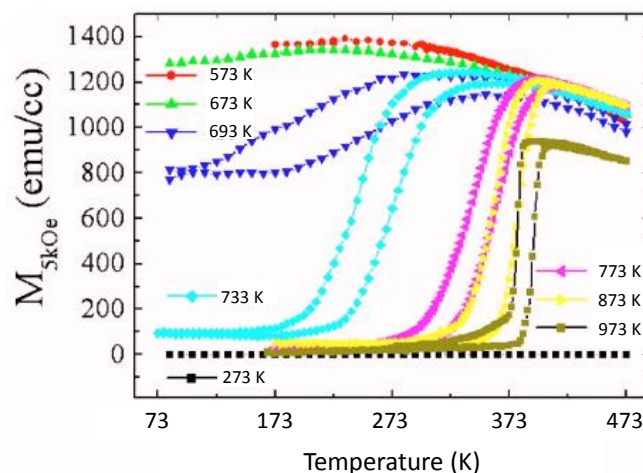


FIGURE 5.12 – Aimantation en fonction de la température de couches minces de FeRh recuites à différentes températures [129].

tériau séparément et la difficulté de réaliser de bons contacts thermiques. Avec l'irradiation, nous pouvons créer un gradient de la température de transition de phase d'environ 85 K autour de la température ambiante sur un matériau d'un seul tenant. Pour ce faire, il faut contrôler en volume et spatialement la densité de collisions en modulant la fluence reçue par l'intermédiaire du temps d'irradiation et/ou de l'intensité du faisceau d'ions. Ce procédé prometteur a donné lieu à un brevet [132].

### 5.3 Interprétations communes aux deux matériaux magnétocaloriques et résultats préliminaires

Les discussions présentées dans les sections précédentes ont permis de démontrer que le paramètre pertinent associé à la modification des propriétés physiques était la densité de collisions. Dans cette section, nous allons comparer les différents effets des ions obtenus sur les couches minces de MnAs et de FeRh, en particulier sur l'hystérésis thermique associée à leur transition de phase, et comprendre l'origine de ces différences. Dans ce contexte, des résultats préliminaires seront introduits.

Le MnAs présente une transition de phase magnéto-structurale (voir la sec-

tion 3.1), cela signifie que la phase cristalline change en même temps que la phase magnétique. Nos résultats montrent que dans ce cas, l'hystérésis, associée à la transition de phase de premier ordre, peut être supprimée. En effet, d'après l'interprétation qui a été proposée, les défauts ponctuels cristallins peuvent agir comme des centres de nucléation lors de la transition de phase structurale et ainsi, engendrer la suppression de l'hystérésis.

À l'inverse, dans les couches minces de FeRh, la diminution de l'hystérésis n'est pas mesurée. Dans la section 4.1, nous avons vu que lors de la transition de phase il n'y avait pas de changement de symétrie dans la structure atomique. Dans ce cas la transition est uniquement magnétique, la phase  $\alpha'$  cubique simple, change de propriétés magnétiques  $AF \leftrightarrow F \leftrightarrow P$ . En conséquence, aucune phase « structurale » n'est à nucléer. L'hystérésis n'est alors pas supprimée par la présence de défauts ponctuels. Par contre, les défauts modifient d'autres propriétés magnétiques, comme nous l'avons vu dans la section précédente 5.2, telle que l'aimantation à une température donnée ou la température de transition de phase.

Pour confirmer cette interprétation l'étude d'autres matériaux magnétocalo-

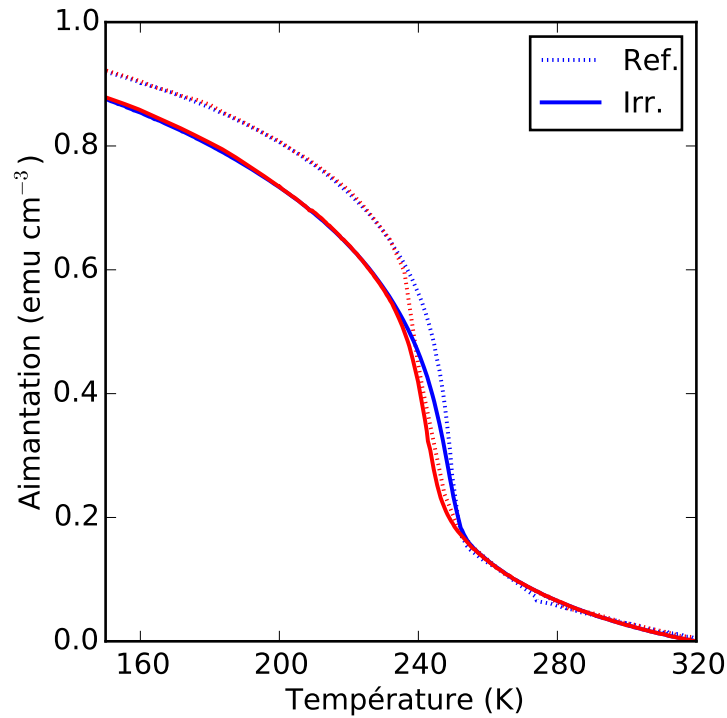


FIGURE 5.13 – Évolution de l'aimantation en fonction de la température à 1 T de la poudre de référence et la poudre irradiée avec une fluence de  $3.5 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^2$  ( $\pm 50\%$ ).



riques irradiés est nécessaire. Dans ce contexte, des résultats préliminaires ont été obtenus sur des composés de Mn-Fe-P-Si synthétisés à l'École Normale Supérieure de Cachan par M. Lo Bue, A. Bartok et leurs collaborateurs. Ces composés présentent une transition de phase magnéto-élastique associée à un large effet magnétocalorique proche de la température ambiante [133, 134]. La phase F devient P à environ 240 K. Les deux phases possèdent la même structure hexagonale et une légère expansion volumique de 0.5% [135]. Lors de la transition de phase le volume de la maille ne varie pas de façon significative. Par contre, le rapport des paramètres de maille  $c/a$  change [133]. Cela signifie que la maille hexagonale s'allonge tout en conservant le même volume. Ces composés sont associés à un magnétisme dit itinérant, les électrons responsables du magnétisme sont, dans ce cas, des électrons de conduction délocalisés et libres de parcourir l'échantillon.

Un échantillon en poudre, possédant un diamètre inférieur au micromètre a été irradié avec des ions  $\text{Ne}^{9+}$  d'une énergie cinétique de 135 keV pour maximiser la valeur de la longueur moyenne de pénétration des ions. Les évolutions de  $M = f(T)$  de l'échantillon de référence et de l'échantillon irradié sont reportées sur la figure 5.13. Nous observons une légère diminution de l'aire de l'hystérésis dans l'échantillon irradié. Ces résultats montrent que les ions lourds peuvent diminuer l'hystérésis associée à une transition de phase de premier ordre dans d'autre composé que le MnAs. Dans ce cas, la transition de phase est associée à un changement cristallin important qui n'est pas un changement de phase structurale mais un allongement de la maille hexagonale. Cependant, les défauts ponctuels semblent permettre la nucléation de chacune des deux phases, tout comme dans le MnAs. Les résultats préliminaires prometteurs obtenus sur ces poudres ont motivés la poursuite de l'étude plus approfondie de ce matériau dans le but de clarifier l'origine de cette diminution de l'hystérésis.



# Conclusion et perspectives

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été motivés par la première observation de la suppression de l'hystérésis thermique, dans des couches minces de MnAs, par l'impact d'ions lourds. Cette avancée majeure ouvre la possibilité d'exploiter les propriétés magnétocaloriques de ce matériau pour des applications en réfrigération, jusque là limitées par cette hystérésis. Cette observation a soulevé les deux principales problématiques étudiées dans cette thèse :

- Comprendre les mécanismes à l'origine des modifications des propriétés physiques de ce matériau par l'impact d'ions lourds.
- Étudier la possibilité d'étendre ces modifications à d'autres matériaux à effet magnétocalorique géant.

Notre approche a consisté à étudier en parallèle les propriétés magnétiques et structurales de couches minces de MnAs et d'un autre matériau à effet magnétocalorique géant, le FeRh, irradiées avec des ions lourds dans différentes conditions (fluence et masse des ions). Cette stratégie nous a permis d'accéder à une connaissance avancée de l'évolution de ces propriétés et de comprendre les mécanismes responsables de leur modifications induites par l'impact des ions.

Dans le cas du MnAs irradié, notre étude nous a permis de montrer que la suppression de l'hystérésis est gouvernée essentiellement par un paramètre qui est la densité de collisions nucléaires élastiques induites par les ions incidents. Cela a conduit à identifier clairement deux régimes d'irradiation. Dans le premier, l'aire de l'hystérésis diminue graduellement avec la densité de collisions pour finalement s'annuler. De plus, les autres propriétés du MnAs sondées (aimantation, variation d'entropie) sont faiblement impactées et la transition de phase de premier ordre est conservée. Dans le deuxième régime, correspondant à des densités de collisions plus élevées, l'aire de l'hystérésis n'évolue plus et les propriétés magnétiques sont dégradées. À partir de l'évolution des propriétés physiques du MnAs en fonction de la densité de collisions, nous avons pu déterminer les mécanismes à l'origine de la suppression de l'hystérésis. Les défauts ponctuels générés par les collisions (lacunes ou atomes interstitiels) peuvent former des amas de défauts

par diffusion. Ils agissent alors comme des centres de nucléation de phase qui suppriment progressivement la métastabilité des phases cristallines pendant la transition engendrant ainsi la suppression de l'hystérésis. Cette interprétation est soutenue par des mesures des propriétés magnétiques locales (MFM) à partir desquelles nous avons montré que ces défauts pouvaient entraîner la persistance de la phase non-magnétique à basse température. Par ailleurs, ces travaux ont mis en évidence que ces modifications étaient stables dans le temps et en température jusqu'à 400 K.

La deuxième étude, menée sur les couches minces de FeRh irradiées, a montré que l'impact des ions modifiait la température de transition de phase et l'aimantation à basse température. Ces deux effets sont causés par la perturbation du sous-réseau cristallin de fer, qui favorise la présence d'une phase ferromagnétique à basse température. Le champ effectif engendré par cette phase ferromagnétique, est à l'origine du décalage de la température de transition de phase.

Dans chacune de ces études, bien que l'effet des ions sur les propriétés physiques soit profondément différent, nous avons montré que les défauts ponctuels induits par les collisions élastiques étaient à l'origine de ces modifications.

La comparaison de l'évolution de l'hystérésis dans les couches minces de MnAs et FeRh irradiées nous a permis de souligner la nécessité de la présence d'une transition de phase structurale dans le processus de suppression de l'hystérésis.

Ce travail a mis en évidence la possibilité de moduler précisément les propriétés des matériaux à effet magnétocalorique géant, telles que la largeur de l'hystérésis ou la température de transition de phase, en contrôlant les conditions d'irradiation. En termes d'application, ces deux modifications sont intéressantes. D'une part, la suppression de l'hystérésis permet de réduire les pertes de chaleur lors de l'application d'un cycle de réfrigération. D'autre part, le contrôle de la température de transition de phase dans les couches minces de FeRh ouvre de nouvelles perspectives prometteuses. En effet, l'une des limites des matériaux à effet magnétocalorique géant est la plage étroite de température dans laquelle les propriétés magnétocaloriques sont maximales. La solution que nous proposons consiste à contrôler spatialement les conditions d'irradiation afin de créer un gradient de température de transition de phase dans un matériau unique [132]. Ce procédé pourrait être mis à profit dans des dispositifs de réfrigération magnétique à des échelles micrométriques et, peut être dans le futur, millimétriques.

Au delà du développement de système de réfrigération, plusieurs perspectives fondamentales se dégagent de cette étude. En particulier, nous envisageons de

poursuivre les investigations sur les couches minces de MnAs irradiées présentant une densité de défauts élevée. Nos mesures ne permettent pas de comprendre totalement l'origine des modifications induites dans ce régime. Néanmoins, nous avons pu isoler deux causes possibles qui impliquent la création de contraintes ou la formation de la phase  $\gamma$  du MnAs par l'irradiation avec des ions lourds. Ces deux pistes, étant à l'origine de modifications structurales différentes, pourraient être départagées par une étude en diffraction des rayons X approfondie. D'autre part, des investigations supplémentaires sur les modifications des propriétés par recuit pourraient également apporter des éléments de réponse.

Les mesures réalisées sur les couches minces de MnAs irradiées constituent une base de données complète qui pourrait encourager des investigations théoriques. Il serait notamment intéressant de simuler les effets de différents types de défauts ou des amas de défauts sur la largeur de l'hystérésis associée à la transition de phase de premier ordre.

D'un point de vue plus expérimental il est envisagé de caractériser les défauts en les imageant par microscopie électronique.

Les études sur le composé Mn-Fe-P-Si seront poursuivies et étendues à d'autres matériaux à effet magnétocalorique géant de façon à confirmer ou à infirmer que l'action des défauts ponctuels en temps que centres de nucléation n'est possible qu'en présence d'une transition de phase structurale.

D'autre part, pour démontrer expérimentalement que la contribution des ions implantés est négligeable, une campagne d'irradiation a été réalisée avec des ions d'une énergie de 8 MeV. À ces énergies, les ions passent au travers de la couche en générant des collisions élastiques et s'arrêtent dans le substrat. La caractérisation de ces nouveaux échantillons sera effectuée ultérieurement.

Enfin dans ces travaux de thèse, l'estimation de la densité de collisions induites par les ions a été obtenue à l'aide de simulations. Pour compléter cette étude, la détermination expérimentale de la densité de défauts est envisagée à l'aide d'une technique de canalisation d'ions. En effet, la déviation des ions (généralement hélium), parcourant l'échantillon dans des directions cristallographiques particulières, par les défauts ponctuels, permettrait de déterminer la densité de défauts [136].



# Contexte et contributions personnelles

## Contexte de l'étude : les collaborations

Ces travaux de thèse se situent entre deux domaines de la physique, l'interaction ion/matière, qui est la spécialité de l'équipe « Agrégats et surfaces sous excitations intenses » (ASUR), et la physique des matériaux magnétocaloriques. Ce dernier aspect a bénéficié de l'expertise de Massimiliano Marangolo, de l'équipe « Croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces », en matière de fabrication des couches minces d'arséniure de manganèse et de sa connaissance de leur propriétés physiques. En effet, cette étude est née de la collaboration de ces deux équipes de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP). Deux nouvelles collaborations ont vu le jour, au cours de ces trois années de thèse, avec Vincent Garcia (unité mixte CNRS-Thales), Martino Lo Bue et Andras Bartok (ENS Cachan) grâce à qui nous avons pu étudier les couches minces de fer-rhodium et les poudres de Mn-Fe-P-Si.

Toutes les personnes mentionnées ci-dessus ont participé activement aux discussions en apportant leurs connaissances en physique de la matière condensée et des matériaux magnétocaloriques ou en physique des collisions, ainsi que leur regard critique sur les résultats obtenus dans ces travaux. Cette interaction avec des physiciens de deux domaines différents m'a permis de mener à bien cette étude.

## Participation personnelle

Dans ce manuscrit, j'ai choisi d'utiliser la première personne du pluriel pour présenter ces travaux de thèse, car les résultats et les interprétations sont le fruit du travail de l'ensemble de l'équipe ASUR et de ses collaborations. Dans ce paragraphe, je vais tenter de clarifier quelles ont été les limites de mon apport personnel.

L'irradiation des échantillons est un travail qui doit être fait en binôme pour des raisons de sécurité relatives au fonctionnement de l'installation SIMPA. Mar-

tino Trassinelli et moi même avons été les principaux acteurs de ces irradiations tout en bénéficiant de l'aide et de l'appui des membres de l'équipe ASUR.

J'ai réalisé des simulations SRIM pour extraire des grandeurs caractéristiques de l'irradiation et analysé les résultats pour estimer la densité de collisions dans les couches minces irradiées.

Dans le but d'améliorer l'estimation de la fluence reçue par les échantillons, j'ai développé un programme permettant de superposer les mesures du système de faraday et de la camera CCD (voir la partie 2.1.2.2) de façon à extraire la fluence avec une incertitude variant de 4 à 30% en fonction de l'homogénéité du faisceau d'ions.

La partie de mon travail de caractérisation a été de réaliser des mesures d'aimantation (VSM et SQUID) et des mesures de topographie (AFM) couplées aux mesures des propriétés magnétiques locales (MFM). Les images AFM et MFM présentées dans le chapitre 3 ont été acquises et analysées avant le début de ma thèse par Louis Bernard Carlsson et Martino Trassinelli. Cependant, les résultats obtenus pendant cette thèse ont permis d'interpréter ces images.

D'autre part, les mesures de diffraction des rayons X à température ambiante ont été effectuées par Sarah Hidki et celles à différentes températures par Andras Bartok que j'ai assisté.

J'ai réalisé l'analyse des mesures de l'aimantation des couches minces étudiées en développant des programmes python. Les mesures MFM présentées dans le chapitre 4 ont été analysées par mes soins à l'aide du logiciel Gwyddion. Enfin, j'ai effectué les ajustements des diffratogrammes de chaque échantillons à l'aide d'un logiciel développé par Martino Trassinelli (Minuit).



# Bibliographie

- [1] Provenzano V, Shapiro A J and Shull R D 2004 *Nature* **429** 853–857
- [2] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K and Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [3] De Campos A, Rocco D L, Carvalho A M G, Caron L, Coelho A A, Gama S, Da Silva L M, Gandra F C G, Dos Santos A O, Cardoso L P, Von Ranke P J and De Oliveira N A 2006 *Nat. Mater.* **5** 802–804
- [4] Pecharsky V K and Gschneidner Jr K A 1999 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** 44–56
- [5] Rowe A and Tura A 2006 *Int. J. Refrig.* **29** 1286–1293
- [6] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E, Chen C H, Sankar S G and Liu J P 2011 *Adv. Mater.* **23** 821–842
- [7] Kuhn L T, Pryds N, Bahl C R H and Smith A 2011 *J. Phys. : Conf. Ser.* **303** 012082
- [8] Lyubina J 2017 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **50** 053002
- [9] Magen C, Morellon L, Algarabel P A, Ibarra M R, Arnold Z, Kamarad J, Lograsso T A, Schlagel D L, Pecharsky V K, Tsokol A O and Gschneidner K A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 024416
- [10] Mosca D H, Vidal F and Etgens V H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 125503
- [11] Moya X, Hueso L E, Maccherozzi F, Tovstolytkin A I, Podyalovskii D I, Ducati C, Phillips L C, Ghidini M, Hovorka O, Berger A, Vickers M E, Defay E, Dhesi S S and Mathur N D 2013 *Nat Mater* **12** 52–58
- [12] Hu F x, Shen B g, Sun J r, Wang G j and Cheng Z h 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 826–828

- [13] Balli M, Fruchart D and Gignoux D 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 236230
- [14] Zhang H, Shen B G, Xu Z Y, Zheng X Q, Shen J, Hu F X, Sun J R and Long Y 2012 *Journal of Applied Physics* **111** 07A909
- [15] Trassinelli M, Marangolo M, Eddrief M, Etgens V H, Gafton V, Hidki S, Lacaze E, Lamour E, Prigent C, Rozet J P, Steydli S, Zheng Y and Vernhet D 2014 *Appl. Phys. Lett* **104** 081906
- [16] Weiss, P and Piccard, A 1917 *J. Phys. Theor. Appl.* **7** 103–109
- [17] Debye P 1926 *Ann. Phys.* **386** 1154–1160
- [18] Giaque W F 1927 *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1864–1870
- [19] Giaque W F and MacDougall D P 1933 *Phys. Rev.* **43** 768–768
- [20] Brown G V 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 3673–3680
- [21] Pecharsky V K and Gschneidner K A J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494–4497
- [22] Franco V, Blazquez J S, Ingale B and Conde A 2012 *Annu. Rev. Mater. Res.* vol 42 pp 305–342
- [23] Moya X, Kar-Narayan S and Mathur N D 2014 *Nat. Mat.* **13** 439–450
- [24] Gschneidner K A and Pecharsky V K 2000 *Annu. Rev. Mat. Sci.* **30** 387–429
- [25] Smith A, Bahl C R H, Bjørk R, Engelbrecht K, Nielsen K K and Pryds N 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 1288–1318
- [26] Zhou X, Li W, Kunkel H P and Williams G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 012412
- [27] Mira J, Rivas J, Rivadulla F, Vázquez-Vázquez C and López-Quintela M A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2998–3001
- [28] Saito H, Yokoyama T and Fukamichi K 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 9333
- [29] Duc N H, Kim Anh D T and Brommer P E 2002 *Physica B : Condensed Matter* **319** 1–8
- [30] Arrott A 1957 *Phys. Rev.* **108** 1394–1396
- [31] Belov K and Goryaga A 1956 *Fiz. Met. Metalloved* **2** 3–9

- [32] Banerjee B K 1964 *Physics Letters* **12** 16–17
- [33] LoBue M, Basso V, Sasso C P and Bertotti G 2005 *Journal of Applied Physics* **97** 10E513
- [34] Basso V, Sasso C P, Bertotti G and LoBue M 2006 *International Journal of Refrigeration* **29** 1358–1365
- [35] Brown T D, Karaman I and Shamberger P J 2016 *Materials Research Express* **3** 074001
- [36] Cui W, Liu W, Liu X, Guo S, Han Z, Zhao X and Zhang Z 2009 *Journal of Alloys and Compounds* **479** 189–192
- [37] Liu J, Gottschall T, Skokov K P, Moore J D and Gutfleisch O 2012 *Nature Materials* **11** 620–626
- [38] Brück E 2005 *J. Phys. D* **38** R381
- [39] Kirol L D and Mills J I 1984 *Journal of Applied Physics* **56** 824–828
- [40] Nielsen K K, Tusek J, Engelbrecht K, Schopfer S, Kitanovski A, Bahl C R H, Smith A, Pryds N and Poredos A 2011 *Int. J. Refrig.* **34** 603–616
- [41] Muller E W and Tsong T T 1973 *Surf. Sci* **4** 1
- [42] Clark G J, Marwick A D, Koch R H and Laibowitz R B 1987 *Applied Physics Letters* **51** 139–141
- [43] Thompson J R, Sun Y R, Kerchner H R, Christen D K, Sales B C, Chakoumakos B C, Marwick A D, Civale L and Thomson J O 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2306–2308
- [44] Bugoslavsky Y, Cohen L F, Perkins G K, Polichetti M, Tate T J, Gwilliam R and Caplin A D 2001 *Nature* **411** 561–563
- [45] Williams J 1998 *Materials Science and Engineering : A* **253** 8 – 15
- [46] Chappert C, Bernas H, Ferré J, Kottler V, Jamet J P, Chen Y, Cambril E, Devolder T, Rousseaux F, Mathet V and Launois H 1998 *Science* **280** 1919–1922
- [47] Vieu C, Gierak J, Launois H, Aign T, Meyer P, Jamet J P, Ferré J, Chappert C, Devolder T, Mathet V and Bernas H 2002 *Journal of Applied Physics* **91** 3103–3110

- [48] Kaminsky W M, Jones G a C, Patel N K, Booij W E, Blamire M G, Gardiner S M, Xu Y B and Bland J a C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1589–1591
- [49] Zhang K, Gupta R, Lieb K P, Luo Y, Müller G A, Schaaf P and Uhrmacher M 2003 *Eur. Phys. Lett.* **64** 668
- [50] Zhang K, Lieb K P, Müller G A, Schaaf P, Uhrmacher M and Münzenberg M 2004 *Eur. Phys. J. B* **42** 193–204
- [51] Müller G A, Carpenne E, Gupta R, Schaaf P, Zhang K and Lieb K P 2006 *Eur. Phys. J. B* **48** 449–462
- [52] Nastasi M, Mayer J and Hirvonen J K 1996 *Ion-Solid Interactions : Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press)
- [53] Rozet J P, Stéphan C and Vernhet D 1996 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* **107** 67–70
- [54] Prigent C, Lamour E, Rozet J P, Steydli S, Trassinelli M and Vernhet D 2014 *Journal of Physics : Conference Series* **488** 012029 URL <http://stacks.iop.org/1742-6596/488/i=1/a=012029>
- [55] Lamour E, Fainstein P D, Galassi M, Prigent C, Ramirez C A, Rivarola R D, Rozet J P, Trassinelli M and Vernhet D 2015 *Phys. Rev. A* **92** 042703
- [56] Schneider D, Briere M A, Clark M W, McDonald J, Biersack J and Siekhaus W 1993 *Surface Science* **294** 403–408
- [57] Aumayr F, Facsko S, El-Said A S, Trautmann C and Schleberger M 2011 *J. Phys. : Condens. Matter* **23** 393001
- [58] Winter H and Aumayr F 2001 *Phys. Scr.* **2001** 15
- [59] Volkert C A and Minor A M 2007 *MRS Bulletin* **32** 389–399
- [60] Nordlund K, Keinonen J, Ghaly M and Averback R S 1999 *Nature* **398** 49–51
- [61] Calder A, Bacon D, Barashev A and Osetsky Y 2010 *Philosophical Magazine* **90** 863–884
- [62] Kim S P, Chew H B, Chason E, Shenoy V B and Kim K S 2012 *Proc. R. Soc. A* vol 468 pp 2550–2573
- [63] Lu C 2016 *Scientific reports* **6** 19994

- [64] Panitzsch L, Stalder M and Wimmer-Schweingruber R F 2009 *Review of Scientific Instruments* **80** 113302
- [65] Ziegler J F, Biersack J P and Ziegler M D 2008 *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM Company)
- [66] Diffraction rayons X - Institut des NanoSciences de Paris URL <http://www.insp.jussieu.fr/-Diffraction-rayons-X-.html>
- [67] INSTITUT DE CHIMIE ET DES MATERIAUX PARIS-EST- UMR 7182 - 01.Diffraction des Rayons X URL <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article1876>
- [68] Warren B E 1990 *X-ray Diffraction* (New York : Dover Publications Inc.)
- [69] Vries M A d, Loving M, Mihai A P, Lewis L H, Heiman D and Marrows C H 2013 *New J. Phys.* **15** 013008
- [70] Graët C L, Vries M A d, McLaren M, Brydson R M D, Loving M, Heiman D, Lewis L H and Marrows C H 2013 *JoVE (Journal of Visualized Experiments)* e50603–e50603
- [71] Rugar D, Mamin H J, Guethner P, Lambert S E, Stern J E, McFadyen I and Yogi T 1990 *Journal of Applied Physics* **68** 1169–1183
- [72] Foner S 1959 *Review of Scientific Instruments* **30** 548–557
- [73] MAGNÉTISME - Chimie moléculaire de Paris Centre : URL [http://www.fr2769.upmc.fr/fr/plateformes\\_techniques/magnetisme.html](http://www.fr2769.upmc.fr/fr/plateformes_techniques/magnetisme.html)
- [74] Caron L, Ou Z Q, Nguyen T T, Cam Thanh D T, Tegus O and Brück E 2009 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321** 3559–3566
- [75] Tocado L, Palacios E and Burriel R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 093918
- [76] Heusler F 1904 *Angewandte Chemie* **17** 260–264
- [77] Rocco D L, Campos A d, Carvalho A M G, Caron L, Coelho A A, Gama S, Gandra F C G, Santos A O d, Cardoso L P, Ranke P J v and Oliveira N A d 2007 *Applied Physics Letters* **90** 242507
- [78] Sun N K, Cui W B, Li D, Geng D Y, Yang F and Zhang Z D 2008 *Applied Physics Letters* **92** 072504

- [79] Trassinelli M, Gafton V E, Eddrief M, Etgens V H, Hidki S, Lacaze E, Lamour E, Luo X, Marangolo M, Merot J, Prigent C, Reuschl R, Rozet J P, Steydli S and Vernhet D 2013 *Nucl. Instr. Meth. B* **317** 154–158
- [80] Cervera S, Trassinelli M, Marangolo M, Carlsson L B, Eddrief M, Etgens V H, Gafton V, Hidki S, E Lamour, Lévy A, Macé S, Prigent C, Rozet J P, Steydli S, Zheng Y and Vernhet D 2015 *J. Phys. : Conf. Ser.* **635** 012028
- [81] Trassinelli M, Carlsson L B, Cervera S, Eddrief M, Etgens V H, Gafton E V, Lacaze E, Lamour E, A Lévy, Macé S, Prigent C, Rozet J P, Steydli S, Marangolo M and Vernhet D 2017 *J. Phys. : Condens. Matter* **29** 055001
- [82] Däweritz L 2006 *Reports on Progress in Physics* **69** 2581–2629
- [83] Willis B T M and Rooksby H P 1954 *Proc. Phys. Soc. B* **67** 290
- [84] Pytlik L and Zieba A 1985 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **51** 199–210
- [85] Wada H and Tanabe Y 2001 *Applied Physics Letters* **79** 3302–3304
- [86] Breitwieser R 2009 *Propriétés structurales et magnétiques de MnAs/GaAs(001) et son utilisation comme gabarit pour la croissance et la manipulation de couches ferromagnétiques* phdthesis Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
- [87] Iikawa F, Brasil M J S P, Couto O D D, Adriano C, Giles C and Däweritz L 2004 *Applied Physics Letters* **85** 2250–2252
- [88] Adriano C, Giles C, Couto O D D, Brasil M J S P, Iikawa F and Däweritz L 2006 *Applied Physics Letters* **88** 151906
- [89] Tanaka M, Harbison J P, Park M C, Park Y S, Shin T and Rothberg G M 1994 *Applied Physics Letters* **65** 1964–1966
- [90] Kaganer V M, Jenichen B, Schippan F, Braun W, Däweritz L and Ploog K H 2002 *Physical Review B* **66** 045305
- [91] Kästner M, Herrmann C, Däweritz L and Ploog K H 2002 *Journal of Applied Physics* **92** 5711–5713
- [92] Engel-Herbert R, Hesjedal T, Mohanty J, Schaadt D M and Ploog K H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 104441

- [93] Garcia V 2006 *Structures hybrides MnAs/GaAs : de la croissance aux propriétés de transport tunnel polarisé en spin* phdthesis Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
- [94] Adrouche N 2006 *Diagnostic du plasma de la source d'ions ECR SIMPA par spectroscopie X, Collision d'ions néon hydrogénéisés avec des agrégats d'argon* phdthesis Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
- [95] Fallot F 1938 *Ann. Phys.* **10** 291
- [96] Nikitin S A, Myalikgulyev G, Tishin A M, Annaorazov M P, Asatryan K A and Tyurin A L 1990 *Physics Letters A* **148** 363–366
- [97] Annaorazov M P, Asatryan K A, Myalikgulyev G, Nikitin S A, Tishin A M and Tyurin A L 1992 *Cryogenics* **32** 867–872
- [98] Nikitin S A, Myalikgulyev G, Annaorazov M P, Tyurin A L, Myndyev R W and Akopyan S A 1992 *Physics Letters A* **171** 234–236
- [99] Walter P H L 1964 *Journal of Applied Physics* **35** 938–939
- [100] Kouvel J S 1966 *Journal of Applied Physics* **37** 1257–1258
- [101] Shirane G, Chen C W, Flinn P A and Nathans R 1963 *Phys. Rev.* **131** 183–190
- [102] Chao C C, Duwez P and Tsuei C C 1971 *Journal of Applied Physics* **42** 4282–4284
- [103] Kubaschewski O 1982 *IRON—Binary Phase Diagrams* (Springer Science & Business Media)
- [104] Swartzendruber L J 1984 *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **5** 456–462
- [105] Kouvel J S and Hartelius C C 1962 *Journal of Applied Physics* **33** 1343–1344
- [106] de Berrgevin F 1961 *Comptes Rendus hebdomadaire de séance de l'Académie des Sciences* **252** 1347–1349
- [107] Cherifi R O, Ivanovskaya V, Phillips L C, Zobelli A, Infante I C, Jacquet E, Garcia V, Fusil S, Briddon P R, Guiblin N, Mouglin A, Ünal A A, Kronast F, Valencia S, Dkhil B, Barthélémy A and Bibes M 2014 *Nature Materials* **13** 345–351

- [108] Cherifi R 2015 *Experimental design of a strong magneto-electric coupling system between a ferroelectric and a magnetic phase transition alloy : Ba-TiO<sub>3</sub>/FeRh, and theoretical study of the metamagnetic transition of FeRh*. phd thesis Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
- [109] Chirkova A, Skokov K, Schultz L, Baranov N, Gutfleisch O and Woodcock T 2016 *Acta Materialia* **106** 15 – 21
- [110] Lu W, Nam N T and Suzuki T 2009 *Journal of Applied Physics* **105** 07A904
- [111] Lu W, Fan J and Yan B 2011 *Science China Physics, Mechanics and Astronomy* **54** 1223–1226
- [112] Suzuki I, Koike T, Itoh M, Taniyama T and Sato T 2009 *Journal of Applied Physics* **105** 7E501
- [113] Fujita N, Kosugi S, Saitoh Y, Kaneta Y, Kume K, Batchuluun T, Ishikawa N, Matsui T and Iwase A 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09E302
- [114] Tohki A, Aikoh K, Iwase A, Yoneda K, Kosugi S, Kume K, Batchuluun T, Ishigami R and Matsui T 2012 *Journal of Applied Physics* **111** 07A742
- [115] Tohki A, Aikoh K, Shinoda R, Ohkochi T, Kotsugi M, Nakamura T, Kinoshita T, Iwase A and Matsui T 2013 *Nucl. Instrum. Meth. B* **302** 51–54
- [116] Aikoh K, Tohki A, Okuda S, Saitoh Y, Kamiya T, Nakamura T, Kinoshita T, Iwase A and Matsui T 2013 *Nucl. Instrum. Meth. B* **314** 99–102
- [117] Liger-Belair G, Polidori G and Jeandet P 2008 *Chem. Soc. Rev.* **37** 2490–2511
- [118] Fukuzumi M, Chimi Y, Ishikawa N, Ono F, Komatsu S and Iwase A 2005 *Nucl. Instrum. Meth. B* **230** 269–273
- [119] Fukuzumi M, Chimi Y, Ishikawa N, Suzuki M, Takagaki M, Mizuki J, Ono F, Neumann R and Iwase A 2006 *Nucl. Instrum. Meth. B* **245** 161–165
- [120] Zushi Y, Fukuzumi M, Chimi Y, Ishikawa N, Ono F and Iwase A 2007 *Nucl. Instrum. Meth. B* **256** 434–437
- [121] Kosugi S, Fujita N, Zushi Y, Matsui T, Ishikawa N, Saito Y and Iwase A 2009 *Nucl. Instrum. Meth. B* **267** 1612–1615
- [122] Fujita N, Kosugi S, Zushi Y, Matsui T, Saito Y and Iwase A 2009 *Nucl. Instrum. Meth. B* **267** 921–924



- [123] Aikoh K, Kosugi S, Matsui T and Iwase A 2011 *Journal of Applied Physics* **109** 07E311
- [124] Moruzzi V L and Marcus P M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2864–2873
- [125] Schinkel C J, Hartog R and Hochstenbach F H A M 1974 *J. Phys. F : Met. Phys.* **4** 1412
- [126] Kaneta Y, Ishino S, Chen Y, Iwata S and Iwase A 2011 *Japanese Journal of Applied Physics* **50** 105803
- [127] Marti X, Fina I, Frontera C, Liu J, Wadley P, He Q, Paull R J, Clarkson J D, Kudrnovský J, Turek I, Kuneš J, Yi D, Chu J H, Nelson C T, You L, Arenholz E, Salahuddin S, Fontcuberta J, Jungwirth T and Ramesh R 2014 *Nat Mater* **13** 367–374
- [128] Chirkova A, Skokov K P, Schultz L, Baranov N V, Gutfleisch O and Woodcock T G 2016 *Acta Materialia* **106** 15–21
- [129] Cao J, Nam N T, Inoue S, Ko H Y Y, Phuoc N N and Suzuki T 2008 *Journal of Applied Physics* **103** 07F501
- [130] Staunton J B, Banerjee R, Dias M d S, Deak A and Szunyogh L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 054427
- [131] Dung N H, Ou Z Q, Caron L, Zhang L, Thanh D T C, de Wijs G A, de Groot R A, Buschow K H J and Brück E 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 1215–1219
- [132] Trassinelli M, Cervera S, Vernhet D, Marangolo M and Garcia V Patent FR 1753170 (2017) Procédé d’obtention d’un matériau à effet magnétocalorique géant par irradiation d’ions
- [133] Pasko A, Bartok A, Zehani K, Bessais L, Mazaleyrat F and LoBue M 2016 *AIP Advances* **6** 056204
- [134] Bartok A, Kustov M, Cohen L F, Pasko A, Zehani K, Bessais L, Mazaleyrat F and LoBue M 2016 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **400** 333–338
- [135] Fries M, Pfeuffer L, Bruder E, Gottschall T, Ener S, Diop L V B, Gröb T, Skokov K P and Gutfleisch O 2017 *Acta Materialia* **132** 222–229
- [136] Feldman L C, Mayer J W and Picraux S T A 2012 *Materials Analysis by Ion Channeling : Submicron Crystallography* (Academic Press)

---

## Sujet : Manipulation des propriétés magnétiques de matériaux à effet magnétocalorique géant par impact d'ions lourds

---

**Résumé :** Ce travail de thèse est dédié à l'étude des effets induits, sur des matériaux à effet magnétocalorique géant, par impact d'ions lourds. Ces matériaux présentent une transition de phase de premier ordre liée à une forte variation d'entropie ( $\Delta S$ ) potentiellement exploitable pour le développement de système de réfrigération magnétique efficace. En contrepartie, la présence d'une hystérésis thermique et la faible gamme de température où  $\Delta S$  est grand (caractéristiques intrinsèques à une transition de phase de premier ordre), limitent l'utilisation de ces matériaux. Dans ce travail, nous avons exploité les effets spécifiques des ions lourds interagissant avec des solides pour modifier ces caractéristiques : à basse vitesse, ces ions pénètrent peu dans le matériau, engendrent du désordre et créent des défauts ponctuels. Dans les couches minces d'arséniure de manganèse, possédant une transition de phase magnéto-structurale, nous avons montré que ces nouveaux défauts agissent comme des centres de nucléation en facilitant le passage d'une phase à l'autre durant la transition. L'hystérésis thermique a ainsi pu être supprimée pour la première fois, et de façon stable dans le temps. En faisant varier la masse et l'énergie cinétique des ions, nous avons pu dégager le rôle fondamental de la densité de collisions élastiques induites par ces irradiations et écarter la contribution des ions implantés. Des couches minces de FeRh, un autre matériau à effet magnétocalorique géant présentant une transition de phase de type métamagnétique, ont également été étudiées. Dans ce cas, l'hystérésis n'est pas supprimée mais plutôt élargie par l'irradiation, ce qui souligne l'importance de la présence d'un changement de phase structurale dans le processus de suppression d'hystérésis. Par contre, dans ces couches minces, nos investigations révèlent un déplacement de la température de transition de phase que l'on peut faire varier de façon contrôlée en fonction du nombre d'ions par  $\text{cm}^2$  impactant l'échantillon. Cet effet constitue une nouvelle méthode pour moduler spatialement, sur un même échantillon, la température à laquelle l'effet magnétocalorique est maximal. Cela permet de s'affranchir de l'étroite gamme de température utile de ce type de matériaux, autre paramètre critique pour des applications en réfrigération magnétique.

**Mots clés :** Effet magnétocalorique, interaction ion-matière, hystérésis thermique, couches minces

---

## Subject : Manipulation of magnetic properties of magnetocaloric materials irradiated with heavy ions

---

**Abstract :** This work aims to study the effects of slow heavy ions on giant magnetocaloric materials. These materials present a first order phase transition coupled to a strong variation of entropy ( $\Delta S$ ) potentially exploitable for the development of system of effective magnetic refrigeration. On the other hand, the thermal hysteresis and the small temperature range where  $\Delta S$  is high, associated to the first order phase transition, restrict the use of these materials. In this work, we used specific effects of the heavy ions interacting with solids to modify their properties: the slow ions induce disorder and point-like defects into materials. In manganese arsenide thin films, presenting a magneto-structural transition, we demonstrated that this new defects act like nucleation centers which make easier the phase change during the transition. This action has enabled to suppress the thermal hysteresis for the first time and in a stable way in time. By varying the mass and the kinetic energy of the ions, we were able to highlight the fundamental role of the density of elastic collisions generated by these irradiations and to rule out the contribution of the implanted ions. In iron-rhodium thin films, another giant magnetocaloric material with a metamagnetic phase transition were also studied. In this case, the thermal hysteresis is not suppressed but rather enlarged by the impact of ions which indicate that the phase structural change play an important role in the process of reduction of thermal hysteresis. Furthermore our investigations demonstrate that by controlling irradiation conditions, in particular the number of incident ions, the temperature of phase transition could be modulated. This effect is a new method to spatially tune, on the same sample, the temperature of phase transition where the magnetocaloric effect is maximal. This method would allow to overcome the narrow range of useful temperature of this type of materials, another parameter criticizes for applications in magnetic refrigeration.

**Keywords :** Magnetocaloric effect, ion-solid interaction, thermal hysteresis, thin films