



HAL
open science

CROISSANCE et MAGNÉTISME de STRUCTURES NANOMÉTRIQUES ORGANISÉES DE Co ET Rh SUR LA SURFACE DE L'Au(111)

Idrissou Chado

► **To cite this version:**

Idrissou Chado. CROISSANCE et MAGNÉTISME de STRUCTURES NANOMÉTRIQUES ORGANISÉES DE Co ET Rh SUR LA SURFACE DE L'Au(111). Matière Condensée [cond-mat]. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2002. Français. NNT : . tel-00003673

HAL Id: tel-00003673

<https://theses.hal.science/tel-00003673>

Submitted on 3 Nov 2003

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

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

THÈSE

soutenue le 24 Janvier 2002

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Louis Pasteur
(Spécialité : physique de la matière condensée)

par

Idrissou CHADO

Croissance et magnétisme de structures nanométriques organisées de Co et Rh sur la surface de l'Au(111)

Composition du jury

Rapporteurs : Louis PORTE
Christoph SUERGERS
Claude DEMANGEAT

Examineur : Gilles RENAUD

Directeur de thèse : Jean-Pierre BUCHER

Invité : Fabrice SCHEURER



Résumé:

Nous avons étudié le magnétisme et la morphologie de dépôt de Co, CoAu et Rh sur la surface d'Au(111), à différentes températures, par effet Kerr, microscopie à effet tunnel, diffraction d'électrons lents et spectroscopie Auger.

En exploitant la reconstruction de l'Au(111) à 300 K, il est possible de former des agrégats auto-organisés, des chaînes et films d'atomes de Rh ou Co à partir d'un dépôt unique ou d'un codépôt CoAu. Contrairement aux dépôts à 300 K qui ont une anisotropie perpendiculaire entre 1.7 et 4 monocouches (MC), les dépôts de Co à 30 K ont une aimantation planaire dans cette gamme d'épaisseur. Lorsque ces films sont recuits à 300 K, une réorientation de l'aimantation se produit. L'évolution du magnétisme et de la morphologie du film après recuit, à 450 K, suggère une interdiffusion Co-Au qui nous a conduit à étudier l'influence de la température sur le magnétisme de films d'alliage CoAu sur l'Au(111).

Pour les codépôts (0.4 à 14 MC) réalisés à 300 K, une démixtion ordonnée est observée sur les images STM. Les codépôts riches en Co (>50%) sont ferromagnétiques avec une anisotropie perpendiculaire, alors que ceux de Co₅₀Au₅₀ sont constitués d'amas de Co superparamagnétiques. Un codépôt de Co et Au à 30 K permet une croissance d'alliage métastable d'éléments immiscibles dans le volume, par limitation de la diffusion atomique. Nous avons étudié l'évolution de films entre 2 et 20 MC, riches en Co, en fonction de la température. À 30 K, les codépôts sont amorphes et non magnétiques. Après recuit à une température critique, un signal magnétique d'anisotropie perpendiculaire, apparaît. Cette évolution qui s'étale sur plusieurs minutes, voire heures selon l'épaisseur du film, est due à une séparation de phase dans le film d'alliage conduisant à une percolation ferromagnétique.

Concernant le Rh, il s'agissait de vérifier l'existence du magnétisme prédit par des calculs, pour 1 MC sur métal noble. Dans nos conditions de croissance et de mesure, aucun signal magnétique n'a été détecté. Cette absence de signal magnétique peut s'expliquer, à 300 K par la formation d'un film rugueux et à 30 K par la formation d'un alliage de surface Rh-Au dans les premiers stades de la croissance.

Abstract:

We have studied the magnetism and the morphology of Co, CoAu and Rh deposits on the surface of Au(111) at different temperatures, by Kerr effect, scanning tunneling microscopy, electron diffraction and Auger spectroscopy.

At 300 K, by exploiting the Au(111) reconstructed surface, it is possible to form self-organized clusters, chains and films of Rh or Co from pure element deposition or from simultaneous co-evaporation of Co and Au. Contrary to films deposited at 300 K which have perpendicular anisotropy between 1.7 and 4 monolayer (ML), the ones deposited at 30 K have in-plane magnetization in the same thickness range. When these films are annealed to 300 K, a reorientation of the magnetization occurs. The evolution of the magnetism and the morphology of the film during an annealing at 450 K suggests interdiffusion between Co and Au. This led us to study the influence of the temperature on the magnetism of CoAu alloy on Au(111).

Co-evaporation of Co and Au at 30 K allows the growth of metastable alloys of non miscible elements in the bulk because of limited atoms diffusion. We have studied the evolution of Co rich alloy films between 2 and 20 ML as function of temperature. At 30 K, the films are amorphous and not magnetic. After annealing at a critical temperature, a magnetic signal of perpendicular anisotropy appears. This evolution which spreads out over several minutes or hours, depending on the thickness of the film, is due to a phase separation in the alloy film leading to a ferromagnetic percolation.

Concerning the Rh, the aim was to test the existence of magnetism predicted by calculations for 1 ML deposited on a noble metal. In our experimental and growth measurement conditions, no magnetic signal has been detected. This absence of magnetic signal can be explain, at 300 K by the formation of rough films and at 30 K by the formation of a Rh-Au surface alloy in the early growth stage.

Remerciements:

Louange à Allah pour m'avoir permis de mener à terme ce travail de thèse qui a été réalisé à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) dans le Groupe Surfaces & Interfaces (GSI).

Avant tout, je tiens à adresser mes sincères remerciements à Jean-Pierre BUCHER, inoubliable directeur de recherche, pour ses conseils et encouragements au cours de ces trois années de dur labeur. Merci à lui pour m'avoir donné l'opportunité de rencontrer et de discuter avec de nombreux chercheurs.

Je remercie Mr Louis PORTE, Mr Christoph SUERGERS, Mr Claude DEMANGEAT et Mr Gilles RENAUD pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans mon jury de thèse; merci à vous d'avoir rapporté et examiné ce mémoire. Je les remercie également pour leur patience car pour recevoir et lire le manuscrit pendant les fêtes de fin d'année, il faut certainement de la patience.

Je voudrais remercier Mr A. VILLAEYS de m'avoir donné la possibilité de faire le DEA de physique de la matière condensée et des matériaux de Strasbourg qui m'a conduit à cette thèse.

Je voudrais également exprimer toute ma gratitude à toutes les personnes qui ont m'ont aidé à mener à bien ce travail, en particulier:

- à Fabrice SCHEURER, *mon officieux directeur de recherche*; l'aboutissement de ce travail doit beaucoup à son esprit d'initiative, sa disponibilité et son soutien en toutes les circonstances;
- à Christine GOYHENEX et Hervé BULOUE pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail et pour les discussions stimulantes et enrichissantes que j'ai eu avec eux; encore merci pour les astuces sur Linux, Latex, xfig, gimp, gnuplot...
- à Albert VILLAEYS, François BARDOU, Jean-Charles ARNAULT, Jean-Paul DEVILLE et Bernard CARRIERE et tous les membres du GSI pour leurs conseils et leur bonne humeur qui m'ont permis de garder le moral dans les moments difficiles;
- à Jean HOMMET, Michelangelo ROMEO, Jacques FAERBER, Stéphane PADOVANI, Yannick DAPPE, Stéphane REY et Stéphane STANESCU pour leurs aides de tous les instants et leurs critiques constructives;
- à tout le personnel technique de l'IPCMS et en particulier à Bernard MULLER et Jean-Georges FAULLUMEL pour leurs réalisations techniques sur l'enceinte ultravide et les diverses réparations de mon vélo;

- à tous mes amis (que je ne nomme pas de peur de faire des oublis), doctorants, anciens doctorants, aux frères et soeurs de Strasbourg "JMS" pour leur bonne humeur, leur sens de la fraternité et pour m'avoir permis de passer d'agréables et inoubliables moments à Strasbourg;
- à la région Alsace qui m'a attribuée une bourse de doctorat, pour mener à bien ce travail de thèse.

Finalement, ma reconnaissance va par dessus tout à mes parents (respectivement biologiques et "adoptifs ": (*la famille* **RODRIGEZ** et **NOYER**)), mon frère et mes soeurs qui m'ont toujours encouragés et soutenus tant financièrement que moralement durant mes études.

Table des matières

1	Introduction Générale	5
2	Techniques expérimentales	11
2.1	Introduction	13
2.2	Description de l'enceinte ultravide (UHV)	13
2.3	Le microscope à effet tunnel: STM	14
2.3.1	Principe et fonctionnement du STM	15
2.3.2	Principe d'acquisition d'une image	16
2.3.3	Interprétation des images	18
2.3.4	STM-UHV à température variable	19
2.3.5	Préparation des pointes pour STM	20
2.4	La spectroscopie Auger: AES	21
2.5	La diffraction d'électrons lents: LEED	24
2.6	L'effet Kerr magnéto-optique: MOKE	26
2.6.1	Description du montage expérimental Kerr	28
3	Théorie de la croissance cristalline et du magnétisme de systèmes de faible dimensionnalité	31
3.1	Introduction à la croissance cristalline	33
3.1.1	Croissance à l'équilibre thermodynamique	33
3.1.2	Structures de croissance commensurable ou incommensurable: influence des contraintes	34
3.1.3	Croissance hors équilibre: mécanisme microscopique	37

3.1.4	Diffusion de surface: processus thermiquement activés	38
3.1.5	Diffusion de surface: mobilité ou échange transitoire	40
3.2	Introduction sur le magnétisme de systèmes de faible dimensionnalité . . .	44
3.2.1	Rappel sur le ferromagnétisme dans les matériaux massifs	44
3.2.2	Magnétisme des systèmes de faible dimension	46
3.2.3	Systèmes de faible dimension de métaux de transition $3d$	48
3.2.4	Systèmes de faible dimension de métaux de transition $4d$ et $5d$. .	52
3.2.5	Anisotropie magnétique	53
3.2.6	Domaines magnétiques	59
3.2.7	Superparamagnétisme	62
4	Nanostructures de Co déposées sur la surface de l'Au(111)	65
4.1	Introduction	67
4.2	La surface d'Au(111)	67
4.2.1	Reconstruction de surface	68
4.2.2	Origine de la reconstruction ($22 \times \sqrt{3}$) de l'Au(111)	69
4.3	Croissance à température ambiante	73
4.3.1	Formation de réseaux ordonnés d'îlots (0D) sur la surface d'Au(111)	73
4.3.2	Formation de chaînes (1D) et films (2D) de Co sur la surface d'Au(111)	76
4.4	Propriétés magnétiques et dimensionnalité du Co sur l'Au(111)	78
4.4.1	Les agrégats superparamagnétiques	78
4.4.2	Des chaînes d'îlots de Co aux films: apparition du ferromagnétisme	81
4.4.3	Modèle	85
4.5	Croissance à 30 K	88
4.6	Évolution de la morphologie des films de Co déposés à 30 K après recuit à 300 K et au-delà	89
4.7	Magnétisme du Co/Au(111) déposé à basse température: 30 K	91
4.7.1	Aimantation dans le plan à 30 K	91

4.7.2	Réorientation de l'aimantation au cours d'un recuit à température ambiante (300 K)	93
4.7.3	Évolution du magnétisme après recuit à 450 K	94
4.8	Conclusions	96
5	Codépôts de films de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ ($0.5 \leq x \leq 1$) en fonction de la température de recuit	97
5.1	Introduction	99
5.2	Préparation des échantillons de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Au}(111)$	101
5.3	Codépôts à température ambiante	101
5.3.1	Étude en STM: démixtion ordonnée - auto organisation	101
5.3.2	Magnétisme	105
5.4	Codépôts à basse température et évolution thermique	110
5.4.1	Apparition du signal magnétique à une température de recuit, T_r	111
5.4.2	Stabilité du film d'alliage à T_r	113
5.4.3	Évolution du magnétisme au-delà de la température de recuit, T_r	115
5.4.4	Études structurale, morphologique et chimique des codéposés	118
5.4.5	Simulations numériques de la structure du film d'alliage à T_r	121
5.5	Discussion	125
5.6	Conclusions et perspectives	128
6	Nanostructures et films de Rh déposés sur la surface de l'Au(111)	129
6.1	Introduction	131
6.2	Magnétisme du Rh: prédiction théorique	131
6.2.1	Surfaces	131
6.2.2	Agrégats libres	132
6.2.3	Agrégats supportés	132
6.2.4	Films minces	134
6.3	Magnétisme du Rh: l'expérience	136
6.3.1	Surfaces	136
6.3.2	Agrégats libres	136

6.3.3	Agrégats supportés	137
6.3.4	Films minces de Rh sur métaux nobles (MN)	138
6.4	Croissance et magnétisme du Rh/Au(111)	139
6.4.1	Préparation des échantillons de Rh/Au(111)	140
6.4.2	Croissance à température ambiante: 300 K	141
6.4.3	Mesures de Kerr à 300 K	142
6.4.4	Croissance à 30 K et étude en STM à différentes températures de recuit	144
6.4.5	Origine de la formation d'alliage Rh-Au	150
6.4.6	Mesures de Kerr à 30 K	151
6.4.7	Discussion: Origine de l'absence du signal magnétique	151
6.5	Conclusions et perspectives	153
7	Conclusion Générale	155

Chapitre 1

Introduction Générale

Les systèmes de faible dimension comme les nanostructures ou les films ultra-minces présentent des caractéristiques structurales et électroniques (symétrie réduite, atomes avec une faible coordination et des densités d'états fortement localisées) tout à fait particulières. Ils offrent la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux et exotiques telle qu'une augmentation spectaculaire du moment magnétique par atome [1]. Le magnétisme de ces systèmes de basse dimensionnalité est d'une importance fondamentale dans les applications technologiques, par exemple pour la miniaturisation des dispositifs pour l'enregistrement de haute densité. Mais la réalisation de tels objets soulève de nombreuses questions. Comment organiser la matière à l'échelle atomique et stabiliser son aimantation? Peut-on former des nanostructures magnétiques à partir d'un codépôt (c'est à dire par évaporation simultanée des deux composants) d'atomes non miscibles en volume? Est-il possible d'avoir du magnétisme sur des systèmes de faible dimension alors qu'ils ne sont pas magnétiques habituellement? Telles sont les questions auxquelles nous avons tenté d'apporter une réponse au cours de ce travail de thèse.

Nous avons effectué notre étude sur des dépôts de Co, d'alliages CoAu et de Rh, soit sous forme de films ultra-minces, soit sous forme d'amas. Nous avons choisi pour substrat un monocristal d'Au(111). Ce dernier présente une reconstruction de surface qui permet d'auto-organiser la matière à l'échelle nanométrique [2–9]. Cette reconstruction se manifeste par un réseau de défauts ponctuels arrangés en cellules rectangulaires [10]. Ces défauts ponctuels vont agir comme des sites préférentiels de nucléation pour certains atomes absorbés, en particulier le Co et le Rh [5, 7, 8].

Un des points importants de notre travail a été d'étudier l'effet de la température du substrat sur le mode de croissance et les propriétés magnétiques de l'adsorbat. Si à température, la reconstruction agit comme un ensemble ordonné de sites d'adsorption préférentielle [2–9], à basse température en revanche, le libre parcours moyen des atomes est réduit et la croissance est alors dictée par la cinétique [11]. Nous avons mis à profit cette différence pour essayer de stabiliser diverses structures métastables, dont nous avons analysé les propriétés magnétiques. Le magnétisme des systèmes de faible dimension est étroitement lié à la structure ainsi qu'à la morphologie, et leur étude a donc été faite

sous ultravide. Le travail a été mené dans une enceinte équipée à la fois de techniques de préparation des échantillons et de techniques d'analyses chimique, structurale et morphologique de surfaces telles que la spectroscopie d'électrons Auger et d'électrons lents ainsi qu'un microscope à effet tunnel à température variable ($30 \text{ K} \leq T \leq 750 \text{ K}$). Le magnétisme a été sondé *in situ* par effet Kerr magnéto-optique (MOKE). La confrontation des résultats de l'effet Kerr et des images STM nous a permis d'établir des corrélations entre le magnétisme et la topographie du système étudié. En particulier, nous avons analysé les propriétés magnétiques de films de Co purs déposés à 30 K et les avons comparées à celles obtenues par dépôt à température ambiante. D'autre part, nous avons réalisé par codépôt des alliages artificiels de Co et d'Au avec diverses concentrations, à température ambiante et à basse température. Nous avons en particulier analysé leur stabilité thermique au cours de recuits entre 150 K et 500 K.

Le système Rh/Au a été étudié afin de vérifier une hypothétique existence d'un état magnétique du Rh. Une des possibilités de voir apparaître du magnétisme, à partir d'éléments métalliques purs qui ne sont pas magnétiques dans l'état massif (tels que certains métaux de transition $4d$ et $5d$) est de réduire les dimensions de l'objet. En effet, dans les systèmes de faible dimension (films ultra-minces ou agrégats supportés) on montre que la réduction de la coordinance des atomes entraîne un rétrécissement de la largeur de la densité d'états [12]. Ceci entraîne une augmentation de la densité d'états électroniques car le nombre d'électrons est conservé. Le critère de Stoner qui stipule qu'un état ferromagnétique est stable dès lors que le produit de la densité d'états au niveau de Fermi par l'énergie d'échange est supérieur à un, autorise l'apparition du magnétisme en surface ou sur des films ultra-minces ou agrégats de métaux de transition magnétique ou non en volume [13]. Des calculs *ab initio* qui ont confirmé ces considérations, ont permis de prédire qu'une monocouche de Rh (1 MC) déposée sur des métaux nobles (perturbant peu la structure électronique du Rh) devrait être ferromagnétique avec un moment magnétique par atome de l'ordre de $1 \mu_B$ [14–17]. Pour tester ces assertions, nous avons commencé par étudier la croissance et le magnétisme du Rh/Au(111) à température ambiante où il forme de petits amas semblables à ceux formé par le cobalt sur l'Au(111). Nous avons également

considéré des dépôts à basse température, afin d'essayer de former un film monocouche.

Dans un premier temps, nous décrirons les dispositifs expérimentaux utilisés (chapitre 2). Ensuite nous rappellerons quelques éléments de croissance cristalline et de magnétisme de systèmes à basse dimensionalité, nécessaires à la compréhension de ce travail (chapitre 3). Nous rappellerons ensuite les principaux résultats de la croissance du cobalt sur la face (111) de l'Au à température ambiante, puis nous analyserons la croissance et les propriétés magnétiques de dépôts à basse température (chapitre 4). Nous étendrons ces études au cas des alliages CoAu codéposés à haute et basse température (chapitre 5). Dans l'avant dernière partie, nous étudierons la croissance du Rh sur l'or à haute puis basse température et chercherons à expliquer l'absence de ferromagnétisme (chapitre 6).

Chapitre 2

Techniques expérimentales

2.1 Introduction

Dans cette section, nous allons commencer par décrire l'enceinte à ultravide où ont été réalisées les études présentées dans cette thèse. Puis nous allons présenter le principe de fonctionnement des différentes techniques d'analyses de surfaces qui équipent l'enceinte: le microscope à effet tunnel, la spectroscopie d'électrons Auger et d'électrons lents et l'effet Kerr magnéto-optique.

2.2 Description de l'enceinte ultravide (UHV)

L'enceinte ultravide ($\sim 10^{-10}$ mbar) dans laquelle nous avons effectué nos travaux est représentée sur la figure 2.1. Elle présente une configuration très compacte, dans la mesure où toutes les étapes de préparation, de caractérisation et d'analyse des échantillons peuvent être effectuées dans une même chambre. Cette particularité nous permet d'étudier les systèmes métastables dans différentes conditions expérimentales sans changer l'environnement de l'échantillon.

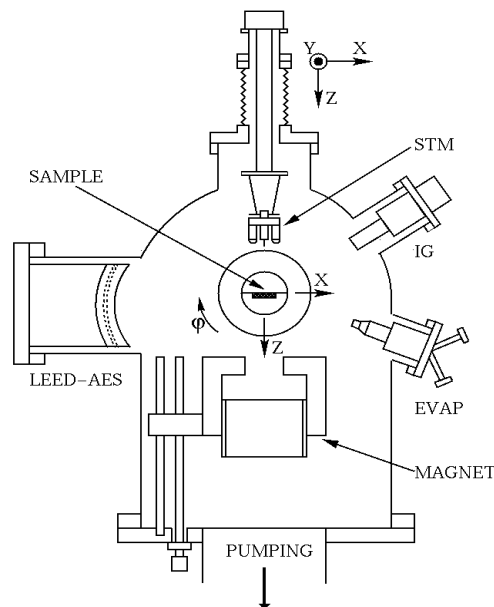


FIG. 2.1 – Schéma de l'enceinte ultravide

Au centre de l'enceinte se trouve l'échantillon fixé sur un manipulateur rotatif per-

mettant d'orienter l'échantillon vers les différentes techniques. Ainsi, on peut préparer l'échantillon en l'orientant vers le canon à ions afin de décaper la surface par bombardement d'ions Ar^+ . En-dessous du porte-échantillon se trouve le filament de chauffage (en tungstène) permettant de recuire l'échantillon par bombardement électronique. Deux évaporateurs (EFM3 de OMICRON) permettent de faire les dépôts par épitaxie par jet moléculaire (MBE). Les analyses de la structure cristalline et chimique de la surface de l'échantillon sont réalisées au moyen des spectroscopies d'électrons lents (LEED) et Auger (AES). Les caractérisations magnétiques se font *in situ* par effet Kerr magnéto-optique (MOKE). Une bobine (± 60 mT au maximum) qui permet d'aimanter l'échantillon est montée dans l'enceinte. Par souci de clarté, le schéma de principe du montage optique est présenté dans la section 2.6. La caractérisation morphologique est réalisée par la microscopie à effet tunnel (STM-UHV) à température variable ($70 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$) dont nous donnerons une description dans la section 2.3. Lors des expériences STM, l'ensemble de l'installation UHV peut être sustenté grâce à un système à coussin d'air afin de s'affranchir des vibrations mécaniques. Le contrôle des basses températures de l'échantillon se fait grâce à un cryostat à flux d'hélium. Le LEED, aussi bien que le STM et l'aimant, sont installés sur des traversées rétractables de façon à pouvoir ajuster leur position.

2.3 Le microscope à effet tunnel: STM

Le microscope à effet tunnel (en anglais Scanning Tunneling Microscope, STM) est une technique d'analyse de surfaces conductrices à l'échelle atomique et dans l'espace direct. Son invention en 1981 par G. Binnig *et coll.* [18,19] au laboratoire d'IBM à Zurich, marqua le début de l'invention de nouveaux microscopes appelés *microscopes en champ proche*.

2.3.1 Principe et fonctionnement du STM

Comme son nom l'indique, le microscope à effet tunnel repose sur l'existence de l'effet tunnel d'électrons.

L'effet tunnel est un phénomène purement quantique dû au fait que des électrons peuvent traverser une barrière de potentiel (c.-à-d. une région spatiale où l'énergie potentielle est supérieure à l'énergie cinétique des particules) avec une probabilité non-nulle. Dans le microscope à effet tunnel, cela se réalise de la façon suivante: une pointe conductrice est approchée, au moyen de tubes piézoélectriques, à une distance d de quelques Angströms (Å) de la surface à analyser qui doit être également conductrice. Rappelons qu'un matériau piézoélectrique a la propriété de se déformer quand il est soumis à un champ électrique. Au niveau du STM, cet effet est utilisé pour réaliser des nanodéplacements. Lorsqu'on applique une différence de potentiels V_t (entre 1 mV et 4 V environ) entre la pointe et la surface, un courant I_t tunnel (entre 0.1 nA et 10 nA) traverse la barrière qui les sépare. Le courant tunnel I_t , ainsi obtenu, varie comme une exponentielle décroissante de la distance pointe-surface d :

$$I_t(d) \propto V_t e^{-2\rho d} \quad (2.1)$$

où $\rho = \sqrt{(2m_e\phi/\hbar)}$ (en Å⁻¹), m_e la masse de l'électron, \hbar la constante de Planck divisée par 2π , ϕ le travail de sortie des électrons (en eV) et d en (Å) [20].

L'origine de la résolution atomique du STM provient de cette dépendance exponentielle. En effet, si on prend ϕ de l'ordre de 4 eV avec une variation relative de d de 1 Å, le courant varie d'un facteur 10. Si on déplace la pointe parallèlement à la surface, le courant tunnel sera extrêmement sensible au relief de la surface. En pratique, le STM permet de mesurer des variations de hauteur de l'ordre du centième d'angström et possède une résolution latérale de l'ordre de l'angström.

2.3.2 Principe d'acquisition d'une image

En STM, pour obtenir une image, deux modes d'imagerie sont utilisés:

Mode topographique à hauteur constante

Dans ce mode, la pointe balaie la surface de l'échantillon à hauteur constante et on enregistre les variations du courant tunnel en fonction de la position de la pointe, $I_t(X,Y)$ (Fig 2.2). Ce mode est bien adapté aux surfaces relativement planes mais devient dangereux dans le cas des surfaces rugueuses car la pointe pourrait s'écraser contre un adsorbat de hauteur supérieure à la distance pointe-surface.

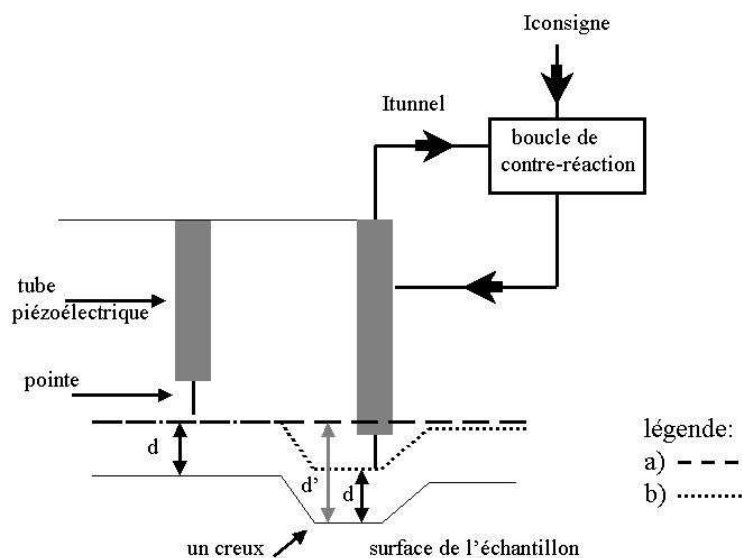


FIG. 2.2 – Schéma représentant (a) le déplacement de la pointe en mode hauteur constante, (b) le déplacement de la pointe asservi par une boucle de contre-réaction en mode courant tunnel constant.

Mode topographique à courant tunnel constant

Pour remédier à cet inconvénient, on utilise le mode à courant tunnel constant. Dans ce mode, le courant tunnel est fixé constant à une valeur de consigne ($I_{consigne}$). Le déplacement en Z de la pointe est alors ajusté au cours du balayage par une boucle

de contre-réaction afin de suivre le relief en maintenant à peu près constante la distance pointe-surface, c.-à-d. en maintenant la valeur du courant tunnel à sa valeur de consigne (Fig 2.2). Cette fois, l'information enregistrée est la position Z de la pointe en tout point de la surface, $Z(X,Y)$, tout en sachant que Z dépend du courant d'asservissement ($I_{consigne}$). Cette valeur, $Z(X,Y)$, est représentée par un dégradé du noir au blanc (exemple Fig. 2.3).

Si on considère l'expression (2.1) avec un ϕ constant, la valeur $Z(X,Y)$ est interprétée comme une différence d'altitude entre deux points et l'image obtenue comme la topographie ou relief de la surface balayée. Par convention, les dépressions sur la surface sont représentées par des couleurs sombres et les protrusions par des couleurs claires. La figure 2.3 montre une image STM de la surface d'Au(111)/mica obtenue dans le mode courant tunnel constant.

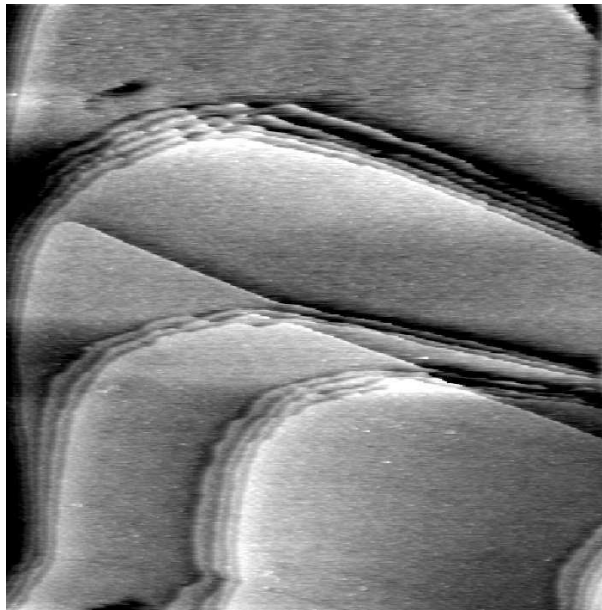


FIG. 2.3 – Image STM ($200 \times 200 \text{ nm}^2$; $I_t=0.260 \text{ nA}$, $V_t=0.450 \text{ V}$) d'une surface d'Au(111)/mica obtenue en mode courant constant. Le relief de la surface est représenté en niveau de gris. Les terrasses, zones planes de couleur uniforme, sont séparées par des marches monoatomiques de 2.35 \AA de hauteur.

2.3.3 Interprétation des images

L'interprétation précédente pose le problème de la signification de l'image dans le cas d'une variation de ϕ . En effet, si différentes espèces atomiques constituent la surface, celles-ci, pour une même tension de polarisation, vont donner des courants tunnels différents puisqu'elles sont caractérisées par des valeurs de ϕ différentes. De plus, d'autres paramètres comme par exemple la densité d'états électroniques de la pointe varient également en fonction de l'état de la pointe.

Mais, alors, qu'observe-t-on réellement sur les images STM? Plusieurs modèles ont été développés [21–23] pour répondre à cette question mais nous ne présenterons que la théorie de Tersoff et Hamann [24, 25] car c'est la plus utilisée pour l'interprétation des images dans le cadre d'une expérience classique de STM. Bien qu'incomplète, cette théorie donne de bons résultats.

Tersoff *et* Hamann ont appliqué le formalisme de l'Hamiltonien de transfert, introduit par Bardeen [26], à leurs calculs du courant tunnel à travers une jonction pointe-vide-métal. La pointe est modélisée par une pièce sphérique de rayon de courbure r_o et la fonction d'onde de l'électron issu de la pointe par une orbitale s . Le courant tunnel à basse température et dans la limite de faibles tensions appliquées V_t prend la forme suivante [24, 25]:

$$I_t \propto V_t \rho_{pointe}(E_F) \rho_{surface}(\vec{r}_o, E_F) \quad (2.2)$$

où E_F est l'énergie au niveau de Fermi, $\rho_{pointe}(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi (supposée constante) de la pointe et $\rho_{surface}(\vec{r}_o, E_F)$ la densité d'état de la surface prise au centre de courbure de la pointe \vec{r}_o et au niveau de Fermi.

Ce résultat montre que le courant tunnel est proportionnel à $\rho_{surface}(\vec{r}_o, E_F)$, appelée également densité électronique locale de la surface (L.D.O.S.) au niveau de Fermi. **Les images STM sont donc des surfaces d'isodensité électronique au niveau de Fermi.** Cependant, ces dernières ne se confondent pas nécessairement avec la topographie de la surface. Si c'est généralement vrai pour des surfaces métalliques, pour des semi-conducteurs en revanche, des effets particuliers de densité électronique dans les images sont couramment obtenus.

2.3.4 STM-UHV à température variable

Le STM que nous avons utilisé pour prendre les images qui figurent dans cette thèse est un STM de type "Beetle" développé par Besocke [27] et construit à l'IPCMS. Il fonctionne sous ultravide et dans une large gamme de température d'échantillon comprise entre 70 K et 700 K. Le contrôle des basses températures se fait grâce à un cryostat à flux d'hélium. Ce microscope nous permet donc d'observer et de suivre *in situ* la morphologie et l'évolution des films métastables en fonction du temps à différentes températures. Il est rétractable, ce qui permet de caractériser l'échantillon par d'autres techniques d'analyse. Sur la figure 2.4, il est représenté posé sur le porte échantillon.

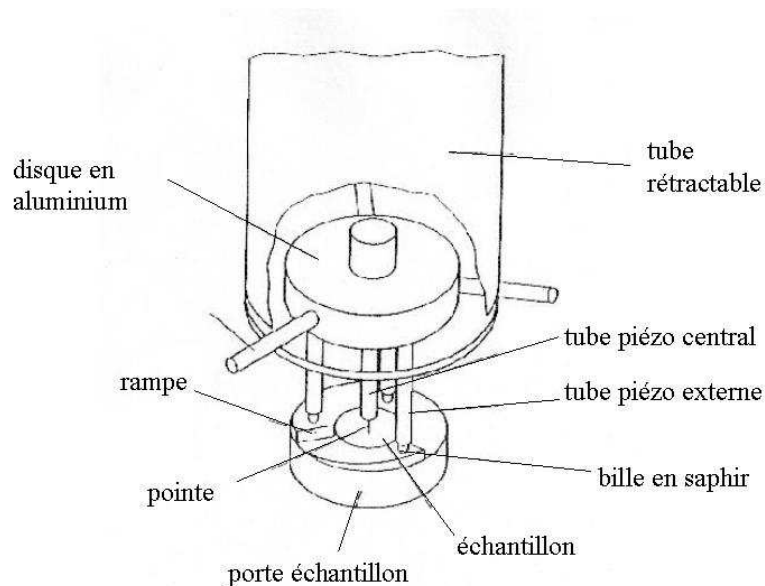


FIG. 2.4 – Schéma du "beetle" STM utilisé. Au moyen du tube rétractable, on approche la pointe de l'échantillon en posant les tubes piézoélectriques externes sur le haut de chaque rampe de l'anneau en molybdène, (voir la description complète de l'approche dans le texte). Les fils des contacts électriques des piézoélectriques ne sont pas représentés sur le schéma.

La tête du microscope est constituée d'un disque en aluminium sur lequel sont fixés 4 tubes piézoélectriques identiques. La pointe est fixée à l'extrémité du tube central. Les trois tubes piézoélectriques externes sont fixés à 120 degrés les uns par rapport aux autres. Ces derniers sont équipés de petites billes en saphir qui permettent de reposer la

tête du STM sur un anneau en évitant tout contact électrique entre la tête et le porte échantillon. L'anneau est constitué de trois sections chacune taillée en plan incliné comme représenté sur la figure 2.5. Une fois que la tête du STM est découplée mécaniquement du tube rétractable, on peut réaliser l'approche en appliquant des tensions appropriées sur les 3 piézoélectriques externes. L'approche de la pointe se fait alors par un déplacement collectif des piézoélectriques externes comme si on vissait la tête du STM sur l'échantillon (voir Fig 2.5). La rotation est arrêtée dès qu'un courant tunnel est détecté. Le balayage de la surface de l'échantillon, assuré uniquement par le tube piézoélectrique central, peut alors commencer. Cette configuration assure au microscope une meilleure stabilité car les déformations des tubes piézoélectriques, dues aux dilatations thermiques, se compensent.

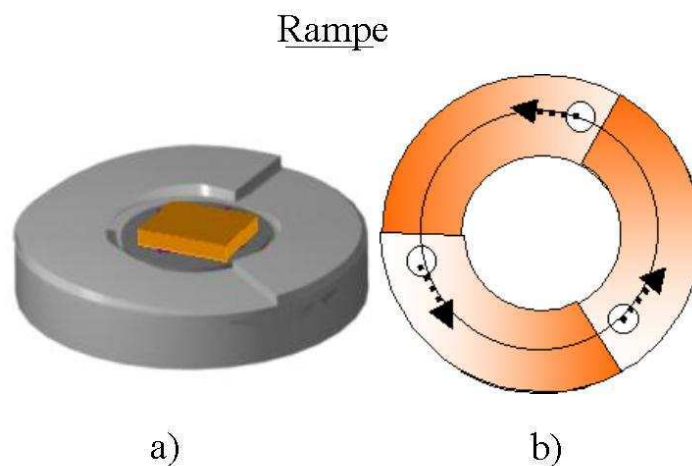


FIG. 2.5 – Schéma (a) de l'anneau en molybdène constitué de trois sections inclinées, pour l'approche du STM, (l'échantillon est au centre), (b) de l'approche de la pointe par déplacement collectif des tubes piézoélectriques externes, en partant du haut vers le bas des plans inclinés.

2.3.5 Préparation des pointes pour STM

Les pointes que nous avons utilisées dans nos expériences sont des pointes en tungstène de 0.25 mm de diamètre. Le fil de W est recuit à la flamme pour relaxer les contraintes de façon à éviter son effritement par traitement chimique. Les pointes sont ensuite polies

électrolytiquement (réaction d'oxydation en solution en appliquant une tension de polarisation entre deux électrodes) [28]. Macroscopiquement, les pointes ainsi obtenues ont une extrémité parfaitement lisse de forme hyperbolique avec des rayons de courbures de l'ordre de la centaine de nanomètre (Fig 2.6). Mais l'effet tunnel se fait sur les aspérités de la pointe qui sont de l'ordre de quelques nanomètres.

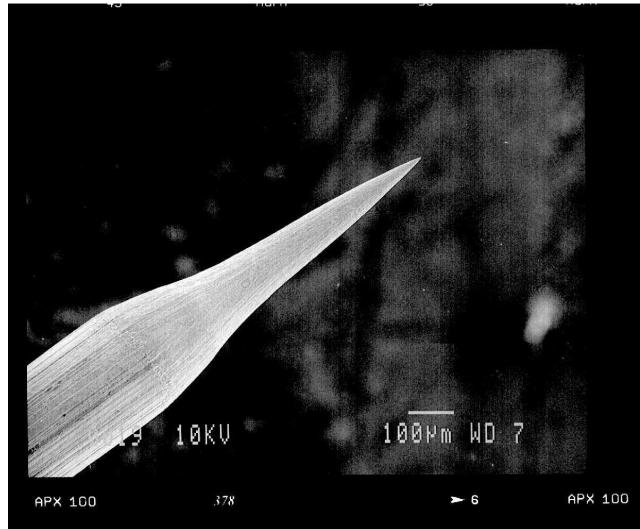


FIG. 2.6 – *Photo de microscopie électronique à balayage d'une pointe en tungstène obtenue par attaque électrolytique.*

2.4 La spectroscopie Auger: AES

La spectroscopie d'électrons Auger (en anglais Auger Electron Spectroscopy, AES) est une technique courante d'analyse chimique de surface [29]. Son principe est le suivant:

Lorsqu'une radiation incidente (photon ou électron) excite un atome en créant une lacune électronique sur le niveau d'énergie E_A (Fig. 2.7), la lacune ainsi créée peut être comblée par un électron d'énergie E_B . Le comblement de cette lacune libère un excès d'énergie qui peut être émis, soit sous forme d'un photon, soit sous forme d'un électron. La figure 2.7 montre un exemple de relaxation d'une lacune interne conduisant à l'émission radiative d'un côté, non-radiative de l'autre. Cet effet a été mis en évidence pour la première fois par P. Auger en 1925 [30] et l'électron ainsi émis fut baptisé de son nom.

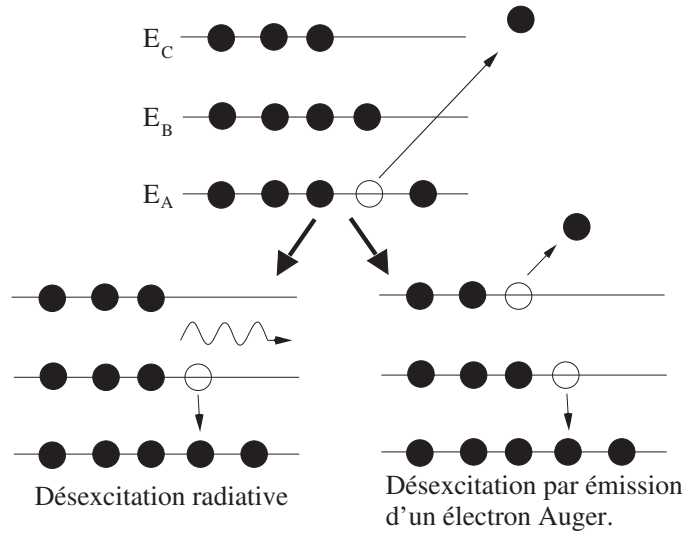


FIG. 2.7 – Schéma énergétique de processus de désexcitation spontanée possibles après ionisation d'une couche interne. Les cercles pleins (vides) représentent les électrons (les trous).

La transition conduisant à l'électron Auger est un mécanisme à N-corps qui peut être décrit de façon approchée dans un schéma monoélectronique. L'énergie de l'électron Auger peut alors s'écrire de manière approximative comme suit :

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C \quad (2.3)$$

Où E_A , E_B et E_C sont les énergies de liaison du niveau atomique A , B et C (Fig. 2.7).

En toute rigueur, il faut soustraire à E_{ABC} , l'énergie d'interaction effective des trous dans l'état final $U(\bar{B}, \bar{C})$ et le travail de sortie de l'analyseur ϕ .

Les énergies des électrons incidents couramment utilisées sont de l'ordre du keV. Comme les énergies des électrons Auger sont de l'ordre de quelques eV à quelques milliers d'eV, seules les couches superficielles de l'échantillon émettent les électrons Auger. D'autre part, le spectre des énergies cinétiques des électrons Auger est caractéristique de l'échantillon analysé. L'ensemble de ces deux caractéristiques fait de la spectroscopie Auger une technique puissante d'analyse chimique des surfaces [29].

Dans notre étude, nous utilisons cette technique pour contrôler l'état de propreté de la surface et du dépôt de vapeur métallique. L'étude de l'intensité des pics du spectre Auger permet également d'obtenir une estimation semi-quantitative du taux de couverture du substrat. Lorsque le substrat est recouvert par un dépôt homogène d'épaisseur d (proportionnelle au temps de dépôt si le flux est constant), les amplitudes $I_S(d)$ et $I_A(d)$ respectivement du substrat et de l'adsorbat s'écrivent ainsi:

$$I_S(d) = I_S(\infty)e^{\frac{-d}{\lambda(E_S)\cos\theta}} \quad (2.4)$$

$$I_A(d) = I_A(\infty)(1 - e^{\frac{-d}{\lambda(E_A)\cos\theta}}) \quad (2.5)$$

avec

- $I_i(\infty)$ avec ($i = A$ ou S): hauteur des pics mesurés pour un substrat et un adsorbat massifs
- $\lambda(E_i)$ avec ($i = A$ ou S): le libre parcours moyen inélastique dans l'adsorbat des électrons Auger
- E_i : énergie cinétique des électrons Auger, variant suivant la transition à étudier
- θ : angle d'acceptance de l'analyseur

λ n'est pas une grandeur facile à déterminer. On l'obtient soit à partir de la courbe universelle ci-dessous (Fig. 2.8), soit en estimant son ordre de grandeur de la relation semi-empirique établie par Seah *et coll.* [31]:

$$\lambda(E) = 14.3/E^2 + 0.54\sqrt{E} \quad (2.6)$$

avec λ et E exprimées respectivement en Å et eV.

Pour déterminer l'épaisseur relative des dépôts étudiés (Co, Au et Rh), nous considérons que la croissance se fait couche par couche, alors d'après les expressions 2.4 et 2.5 on déduit par exemple à basse énergie pour le Co déposé sur l'Au (en prenant $\lambda(53eV) \sim \lambda(69eV) \sim 6$ Å et $I_{Au}(\infty)/I_{Co}(\infty) = 0.5$):

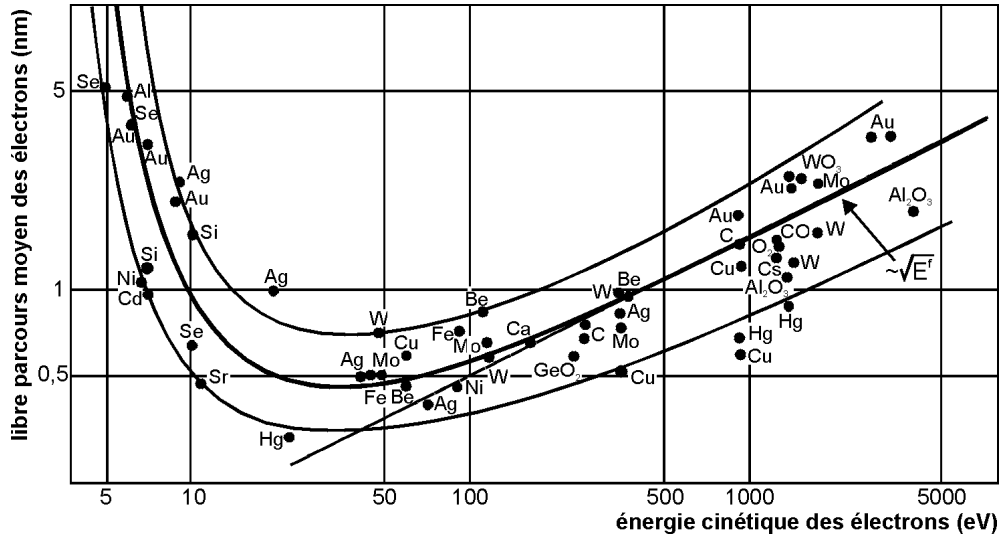


FIG. 2.8 – Courbe universelle du libre parcours moyen des électrons Auger en fonction de leur énergie cinétique pour différents éléments chimiques (extrait de [31]).

$$d_{Co} \sim \lambda \ln\left(1 + 0.5\left(\frac{I_{Co}}{I_{Au}}\right)\right) \quad (2.7)$$

Mais cette méthode n'est pas assez précise pour les recouvrements sous-monocouches pour lesquels nous utilisons le microscope à effet tunnel afin de déterminer le taux de couverture. En combinant la STM et l'AES respectivement pour les dépôts sous-monocouches et les dépôts supérieurs, nous avons ainsi réalisé une étude très complète du mode de croissance du Co et du Rh sur l'Au(111). La reproductibilité est contrôlée par le moniteur de flux des cellules d'évaporation.

2.5 La diffraction d'électrons lents: LEED

La diffraction d'électrons lents, communément appelée LEED (Low Energy Electron Diffraction) est une technique d'analyse de la structure de la surface.

Cette technique consiste à envoyer en incidence normale sur une surface des électrons de faible énergie (20 à 500 eV), puis à détecter les électrons diffractés sur un écran fluorescent. La caractéristique principale de cette technique est sa grande sensibilité à la surface de l'échantillon. En effet, les énergies cinétiques des électrons incidents étant de

l'ordre de la centaine d'eV, seuls les premiers plans atomiques de la surface sont sondés.

Les taches de diffraction obtenues sur les clichés de LEED sont l'impact des faisceaux diffractés (lignes en pointillé) sur l'écran fluorescent (Fig 2.9). Les faisceaux diffractés sont obtenus par l'intersection des "tiges" du réseau réciproque 2D (lignes en gris) avec la sphère d'Ewald. La sphère d'Ewald est centrée sur l'échantillon et a un rayon égal à $1/\lambda \sim (\sqrt{E_{cin.}})$. La flèche au centre de la figure 2.9 représente le faisceau incident.

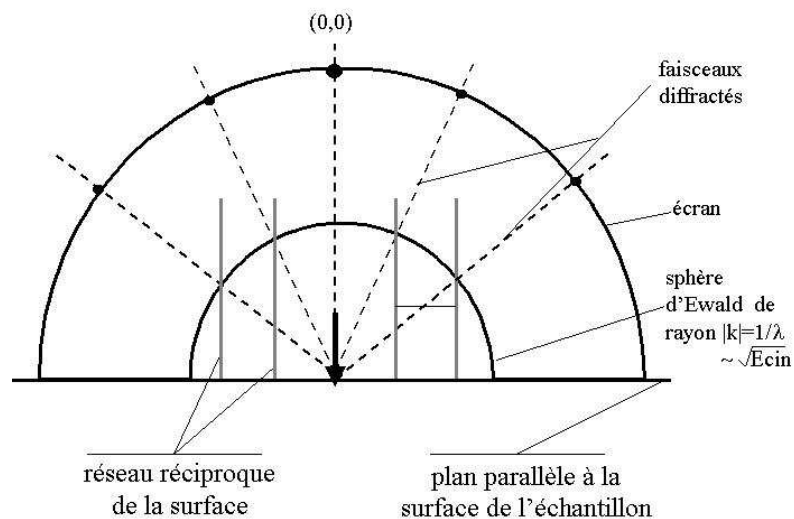


FIG. 2.9 – Schéma de la localisation des taches LEED

Dans cette thèse, nous avons utilisé le LEED pour caractériser la cristallinité des différents dépôts de Co, Rh, Co-Au sur le substrat d'Au(111) en fonction des conditions de préparations.

Notons qu'une information sur les relaxations des premiers plans de surface par rapport aux plans de volume (ou pour déterminer la position des atomes) en LEED passe par une étude fine et délicate du profil et de l'intensité des taches de diffraction. De ce fait, elle n'est pas directement accessible. Une étude détaillée ainsi que la description de l'appareillage peut être trouvée dans [29].

2.6 L'effet Kerr magnéto-optique: MOKE

De façon générale, les effets magnéto-optiques résultent de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu aimanté. L'effet Kerr magnéto-optique [32] se manifeste soit par une modification de la polarisation d'une onde, polarisée rectilignement, après réflexion sur la surface d'un matériau aimanté soit par une variation d'intensité réfléchie. On parle d'effet Faraday [33] lors de la transmission de l'onde.

On distingue trois types d'effet Kerr selon l'orientation de l'aimantation par rapport au plan d'incidence de l'onde lumineuse (Fig 2.10). Les deux premières configurations sont liées à la rotation du plan de polarisation tandis que la troisième est liée à la variation de l'intensité du faisceau réfléchi:

- l'effet Kerr **polaire**: l'aimantation est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et parallèle au plan d'incidence de la lumière.
- l'effet Kerr **longitudinal**: l'aimantation est à la fois parallèle à la surface de l'échantillon et au plan d'incidence de la lumière.
- l'effet Kerr **transverse**: l'aimantation est parallèle à la surface de l'échantillon et perpendiculaire au plan d'incidence de la lumière.

On montre que cet effet magnéto-optique est du premier ordre avec ξ , paramètre du couplage spin-orbite [34]. Macroscopiquement, cela se traduit par un tenseur diélectrique non diagonal et fait qu'en première approximation la rotation Kerr (c.-à-d. la rotation du plan de polarisation de l'onde incidente) est proportionnelle à l'aimantation. Cela se traduit sur l'onde réfléchie par deux modes propres de propagation, l'un polarisé circulairement à droite (σ^+) et l'autre à gauche (σ^-). Par conséquent, en configuration polaire comme en longitudinale, une onde polarisée rectilignement donne naissance, après réflexion sur un milieu aimanté, à une onde réfléchie de polarisation elliptique (Fig 2.11).

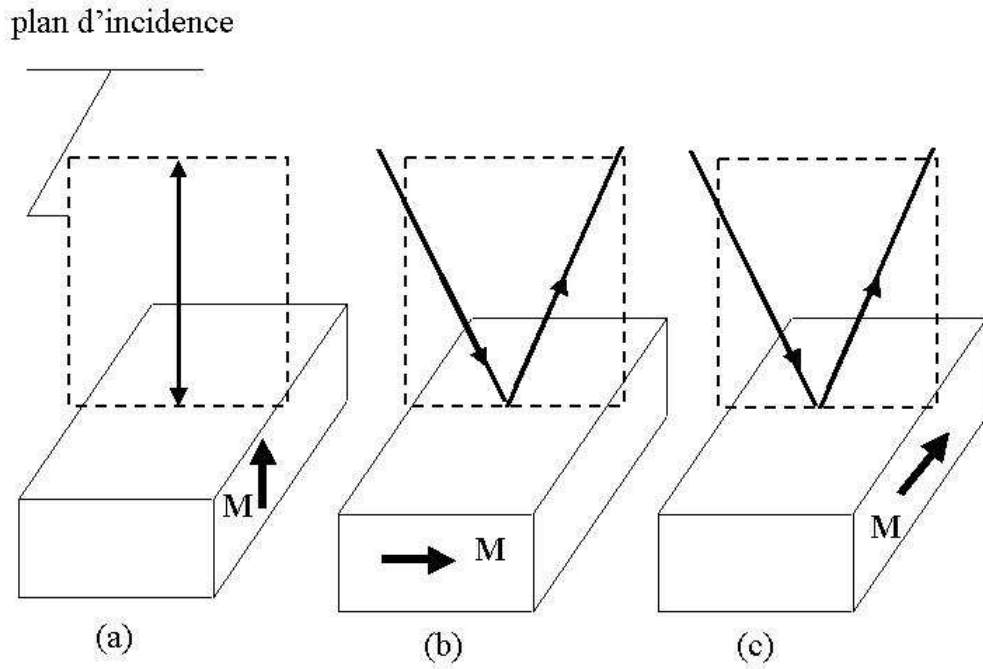


FIG. 2.10 – Configurations Kerr (a) polaire, (b) longitudinale, (c) transverse

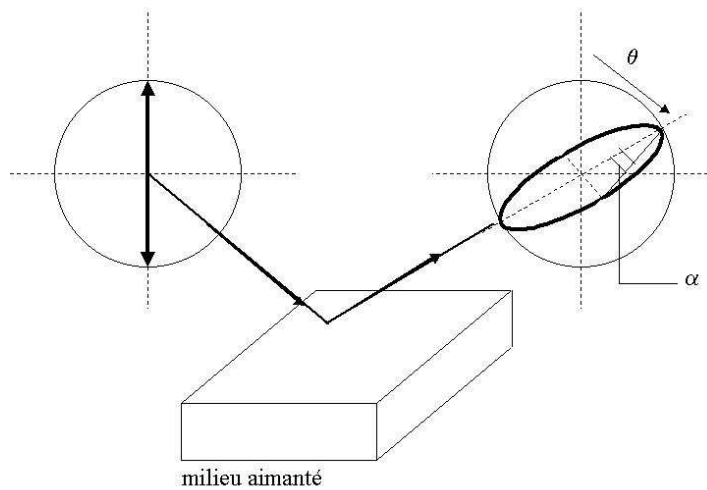


FIG. 2.11 – Représentation du changement de polarisation d'une onde polarisée linéairement en une onde elliptique après réflexion sur un milieu aimanté.

Pour décrire ce changement de polarisation on définit la rotation complexe:

$$\phi = \theta + i\alpha \quad (2.8)$$

avec

- θ : angle de rotation de l'axe principal de l'ellipse par rapport à l'axe de polarisation de l'onde incident
- α : angle d'ellipticité de l'ellipse (c.-à-d. le rapport de la longueur du petit axe sur celle du grand axe)

Dans notre configuration de travail (polariseur et analyseur croisés) le signal détecté lors de l'application d'un champ extérieur est proportionnel à l'aimantation. Le résultat donne la variation de la valeur relative de l'aimantation en fonction du champ $M(H)$.

2.6.1 Description du montage expérimental Kerr

Les mesures d'effet Kerr ont été réalisées *in situ* (c.-à-d. que l'échantillon se trouvait dans l'enceinte pendant les mesures). La bobine permettant d'aimanter l'échantillon est également montée dans l'enceinte UHV (voir Fig. 2.1). Elle est rétractable, ce qui permet de sonder l'échantillon dans les configuration polaire et longitudinale et aussi d'analyser l'échantillon par d'autres techniques (voir Fig. 2.1). Le champ maximum qu'on peut atteindre est compris entre -60 mT et 60 mT. Le dispositif optique est monté à l'extérieur de l'enceinte. Le schéma de principe du montage optique est représenté sur la figure 2.12. Le montage optique est constitué dans le sens de propagation de la lumière d'une diode laser polarisée linéairement, d'un polariseur (P), de l'échantillon placé au milieu des pièces polaires de l'aimant, d'un analyseur (A) ainsi que d'une photodiode.

Le polariseur placé après la source de lumière permet d'obtenir une meilleure linéarité du faisceau laser. L'échantillon en configuration longitudinale est représenté en pointillés. En configuration polaire, le faisceau laser passe à travers le trou réalisé dans la pièce polaire de l'aimant, puis après réflexion par l'échantillon il est dévié par le cube polarisant (C.P.) vers l'analyseur et la photodiode. L'analyseur et la photodiode sont alignés. L'analyseur est désorienté de 45 degrés par rapport au polariseur.

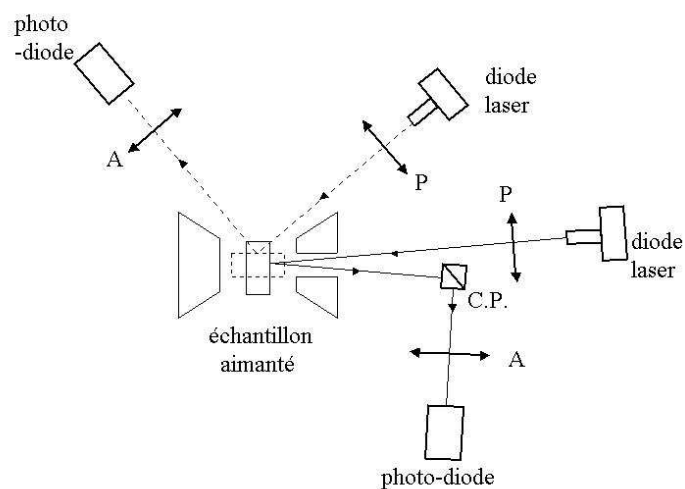


FIG. 2.12 – Le schéma de principe du montage magnéto-optique utilisé.

Pour l'étude des films minces de Rh/Au(111), on a utilisé une lentille entre l'analyseur et le photo détecteur afin de focaliser davantage le faisceau.

Chapitre 3

Théorie de la croissance cristalline et du magnétisme de systèmes de faible dimensionnalité

3.1 Introduction à la croissance cristalline

La croissance est par définition un processus hors équilibre, néanmoins une description d'équilibre donne sous certaines conditions un bon point de départ. Après avoir décrit les différents modes de croissance à partir des considérations d'équilibre ainsi que les effets de contraintes, nous introduirons dans une seconde partie les phénomènes microscopiques mis en jeu dans la croissance d'un métal sur un métal qui seront nécessaires pour la compréhension de l'étude de croissance présentée dans cette thèse.

3.1.1 Croissance à l'équilibre thermodynamique

La croissance d'un métal sur un métal est généralement caractérisée par trois modes de croissance possibles à l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre est atteint dans des conditions de croissance où le flux d'atomes déposés est très faible tandis que le substrat est maintenu à haute température. En se basant sur des arguments d'équilibre thermodynamique, Bauer suggéra que les énergies de surface et d'interface sont déterminantes lors de la croissance d'un métal sur métal. L'énergie libre ΔE du système s'écrit comme [35]:

$$\Delta E = \gamma_a + \gamma_i - \gamma_s \quad (3.1)$$

où γ_a et γ_s sont respectivement les énergies libres de l'adsorbat (A) et du substrat (B) et γ_i est l'énergie libre d'interface de A/B . L'expression 3.1 est également connue comme équation de Young. Selon les valeurs relatives de l'énergie d'interface et des énergies libres de surface, les modes de croissance ont été historiquement divisés en trois catégories:

- (a) Le mode de croissance Volmer Weber (VW) ou tridimensionnelle où $\Delta E > 0$. Dans ce cas, l'adsorbat ne mouille pas le substrat et une croissance d'agrégats 3D a lieu (voir figure 3.1a). Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures.
- (b) Le mode de croissance Frank-van der Merve (FVM) ou couche par couche. Dans ce mode, l'adsorbat mouille le substrat (voir figure 3.1b). Chaque couche est

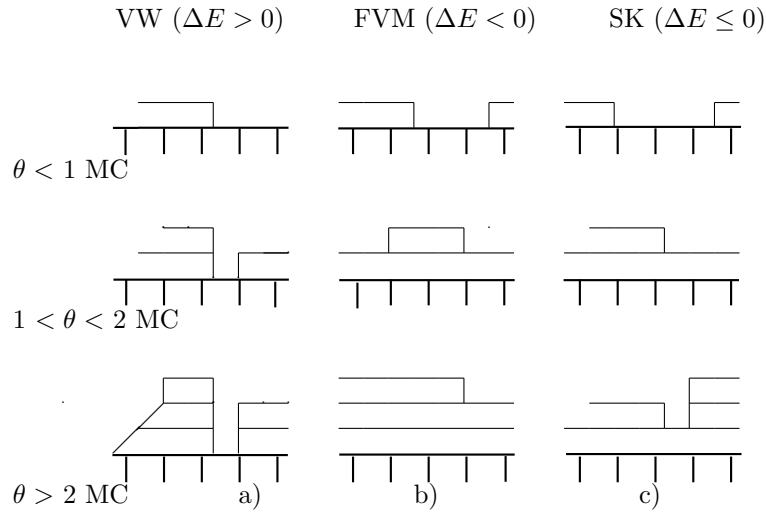


FIG. 3.1 – Représentation schématique des trois modes de croissance. Mode de croissance: (a) tridimensionnelle ou VW, (b) couche par couche ou FVM, (c) couche par couche suivie de la formation d'îlots ou SK, θ représente la couverture en monocouche (MC).

entièrement complétée avant que la couche suivante ne commence à se former (c.-à-d. que la condition $\Delta E < 0$ doit être remplie pour chaque couche qui se forme). Cette croissance 2D se rencontre généralement dans le cas où l'adsorbat et le substrat seraient de même nature chimique (c'est l'homoépitaxie) où $\Delta E = 0$.

- (c) Le mode de croissance Stranski-Krastanov (SK) où $\Delta E < 0$ pour n couches. Ce mode est un mode intermédiaire entre la croissance FVM et VW (voir figure 3.1c). L'adsorbat mouille le substrat au début de la croissance mais avec une énergie d'interface augmentant avec l'épaisseur des couches. Une transition de la croissance couche par couche à la croissance d'îlots s'opère alors à une épaisseur critique n . Cette transition de mode de croissance à une épaisseur donnée est marquée par une inversion de signe de ΔE .

3.1.2 Structures de croissance commensurable ou incommensurable: influence des contraintes

Comme la matière est structurée à l'échelle atomique, nous allons la caractériser par son paramètre cristallin. Considérons à l'équilibre, une couche atomique unique adsorbée

sur un substrat. Elle est soumise à deux effets antagonistes: d'une part l'interaction entre les adatoms favorise une certaine distance interatomique a , qui est celle de l'adsorbat à l'état massif; d'autre part l'interaction entre les adatoms et les atomes du substrat favorise la distance interatomique b du substrat. Pour une valeur donnée du désaccord paramétrique $(a - b)/b$, la structure incommensurable ($a \neq b$) est stable si l'interaction adsorbat-substrat est faible (Fig. 3.2a).

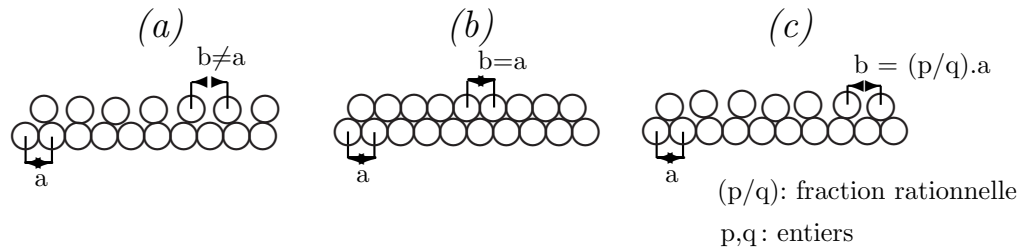


FIG. 3.2 – Schéma à une dimension de la croissance: (a) incommensurable où il n'existe pas de réseau de coïncidence entre l'adsorbat et le substrat (les cercles du bas représentent les atomes du substrat), (b) et (c) commensurable où, soit le réseau de l'adsorbat coïncide avec celui du substrat, soit seule une fraction d'atomes de l'adsorbat est localisée sur les sites de haute symétrie du substrat.

Cependant, si cette interaction est forte, la structure stable est commensurable ($a = b$) (Fig. 3.2b). Dans ce dernier cas, l'adsorbat est contraint à accorder son paramètre cristallin à celui du substrat (il y a pseudomorphie). Il faut toutefois noter que si a est proche de b la structure commensurable peut être stable même si l'interaction adsorbat-substrat est faible (Fig. 3.2c). En effet, l'énergie adsorbat-adsorbat perdue en faisant passer la distance interatomique de a à b est proportionnelle à $(a - b)^2$ alors que l'énergie adsorbat-substrat gagnée est indépendante de $(a - b)$. Dans ce cas, il existe un réseau de coïncidence entre l'adsorbat et le substrat (Fig. 3.2c). Les adatoms qui sont localisés entre les sites du réseau de coïncidence peuvent former des lignes de discommensuration qui peuvent être également observées sur les reconstructions de surfaces comme nous allons le voir dans le cas de la surface d'Au(111).

Quand la monocouche considérée précédemment est commensurable et qu'on augmente le nombre n de couches, à l'équilibre, le système peut devenir incommensurable au-delà

d'une épaisseur critique. En effet, le gain d'énergie obtenu en donnant à l'adsorbat sa distance interatomique *naturelle* a est proportionnel au volume de la couche alors que le gain d'énergie provenant de la commensurabilité n'est proportionnel qu'à l'aire de l'interface. Si les premières couches restent commensurables, la structure de croissance incommensurable peut apparaître sous la forme de dislocations de désaccord de maille (c.-à-d. ajout ou soustraction d'un plan atomique supplémentaire) pour relaxer les contraintes (voir figure 3.3).

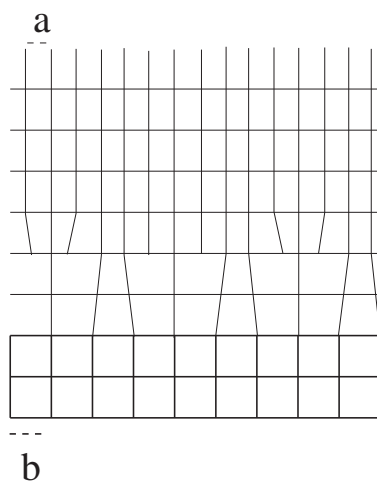


FIG. 3.3 – Représentation schématique des dislocations de désaccord de maille qui résultent du désaccord de paramètre cristallin $(a - b)/b$ où a et b sont respectivement les paramètres cristallins de l'adsorbat et du substrat (les lignes en gras représentent les plans atomiques du substrat).

Un film contraint peut avoir différentes caractéristiques. Tout en étant commensurable, le réseau cristallin du film peut présenter une dilatation ou une compression perpendiculairement au plan de la surface. Dans certains cas, la surface libre de l'adsorbat peut devenir rugueuse (instabilité de Grinfeld [36]). L'augmentation de surface engendrée coûte de l'énergie, mais la géométrie permet une relaxation partielle des contraintes. Une telle relaxation est dite cohérente [37]. D'une manière générale, la présence de contraintes à

l'interface adsorbat-substrat tend à empêcher une croissance couche par couche [38].

Conclusion

La classification des modes de croissance qui découle du critère de Bauer (3.1) n'est vraie que dans la limite où l'équilibre thermodynamique est établi. Les prédictions du mode de croissance par ce critère sont délicates car l'énergie d'interface est mal connue, de plus l'énergie libre de l'adsorbat est généralement fixée égale à l'énergie libre des matériaux massifs correspondants (bien que cela soit une approximation grossière). Enfin, dans beaucoup de cas, les modes de croissance généralement observés ne sont pas ceux attendus à priori à cause des effets cinétiques.

3.1.3 Croissance hors équilibre: mécanisme microscopique

Dans un régime cinétique, la formation d'un film peut être vue comme une séquence de processus microscopiques qui vont dépendre du chemin qu'empruntent les atomes déposés à partir d'une phase vapeur métallique. D'un point de vue fondamental, une prédiction de la croissance cristalline passe donc par une connaissance détaillée de ces processus. Les mécanismes microscopiques les plus importants qui sont à la base de la croissance cristalline sont illustrés sur la figure 3.4.

Des atomes arrivent d'une phase vapeur **(1)** avec un flux F sur la surface du substrat puis après adsorption avec une énergie E_a , ils diffusent sur la surface **(2)** jusqu'à ce qu'ils rencontrent d'autres adatoms **(3)** pour former, en fonction de leur densité et des énergies de liaisons, des agrégats 2D ou 3D. Lors de leur diffusion, ces adatoms peuvent également s'incorporer dans les marches atomiques et défauts de surface **(4)**. Inversement, le détachement d'atomes **(5)** peut se produire mais la désorption d'atomes **(6)** est généralement négligeable pour les métaux. Une interdiffusion de surface **(7)** peut également avoir lieu. Chacun de ces processus est gouverné par des temps caractéristiques qui dépendent eux-même de la concentration d'atomes individuels n_1/N_o où n_1 est la densité d'atomes individuels et N_o le nombre de sites par unité de surface, et de la température.

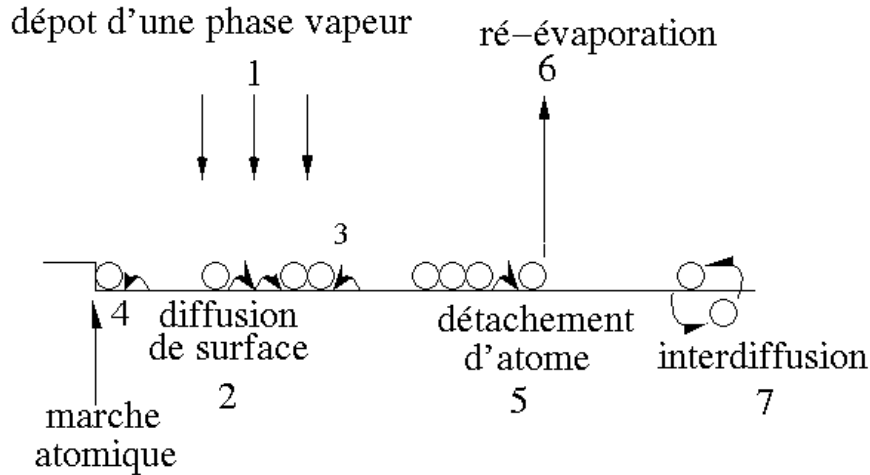


FIG. 3.4 – Représentation schématique des mécanismes microscopiques à la base de la croissance cristalline.

3.1.4 Diffusion de surface: processus thermiquement activés

Les processus précités sont thermiquement activés, c'est à dire qu'ils ont lieu seulement au-delà d'une certaine température et avec une certaine probabilité. Nous avons illustré sur la figure 3.5a le diagramme d'énergie d'un processus thermiquement activé.

Si on considère un adatome sur une surface maintenue à une température donnée, il sera immobilisé dans un site atomique pendant un temps très court par la corrugation du substrat, c.-à-d. par le relief dû à la structure atomique. Cette corrugation de surface, dans le cas d'une surface plane ($E_{initial}=E_{final}$), est représentée par le potentiel périodique sur la figure 3.5b. La probabilité, ν , de saut d'un site atomique (état initial) à un autre (état final) séparé par une barrière d'énergie ΔE (voir figure 3.5a) dépend exponentiellement de la température T du substrat:

$$\nu = \nu_0 e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (3.2)$$

ν_0 peut être interprétée comme le nombre de tentatives par unité de temps qu'effectue

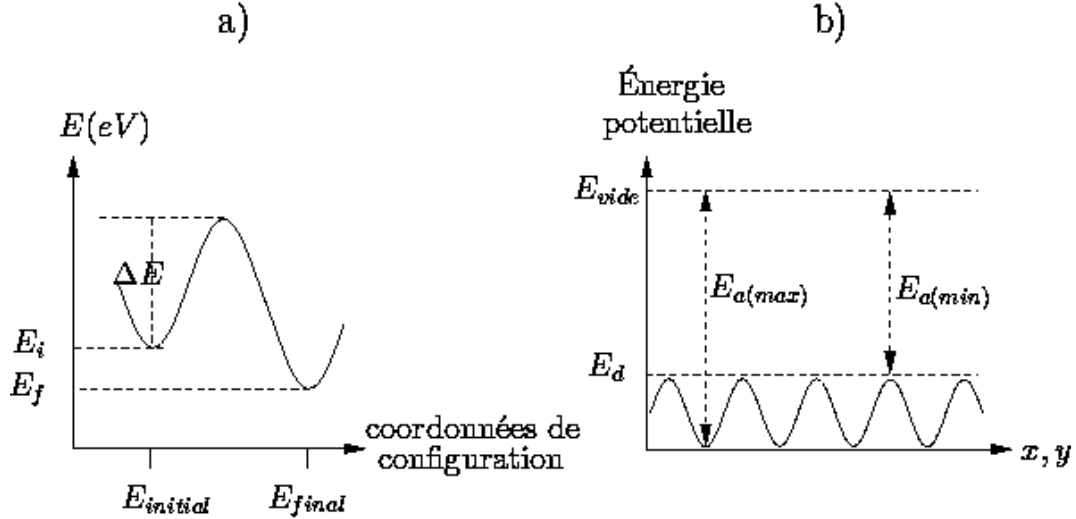


FIG. 3.5 – (a) diagramme d'énergie d'un processus thermiquement activé, (b) diagramme de l'énergie potentielle d'un atome lors de son adsorption où E_a est l'énergie d'adsorption et E_d est la barrière de diffusion.

l'adatome pour franchir la hauteur de barrière ΔE , appelée également barrière d'activation. L'ordre de grandeur de la fréquence ν_0 correspond typiquement à la fréquence de vibration du réseau ($\sim 10^{12}$ Hz [39]) et $e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$ est le facteur de Boltzmann avec k_B la constante de Boltzmann.

Lors de son déplacement sur la surface, l'adatome doit franchir une barrière d'activation E_d qui est la barrière de diffusion (voir figure 3.5b). Quand $E_d \gg k_B T$, il peut sauter de site en site comme dans le cas d'une marche aléatoire à deux dimensions où l'adatome peut visiter les sites voisins avec la même probabilité. Quand $E_d \ll k_B T$, le déplacement latéral des adatoms devient facile.

Dans une expérience de croissance où les atomes arrivent avec un flux F sur un substrat à une température T , en l'absence de ré-évaporation, la longueur de diffusion l (*i.e.* la distance moyenne parcourue par un adatome avant de s'immobiliser) est donnée

par la relation d'Einstein:

$$l = (2D\tau)^{1/2} \quad (3.3)$$

où τ ($\sim 10^{-9}$ à 10^{-12} s) est le temps pendant lequel un adatome diffuse avant de rencontrer un autre adatome c.-à-d. la durée de vie d'un adatome. Il est important de noter que la formation d'îlot procède par rencontre d'un adatome avec un autre adatome. La densité d'îlots est donnée par :

$$N \sim R^{1/3} e^{\frac{-E_d}{3k_B T}} \quad (3.4)$$

où R est le taux de déposition.

La variable D dans l'expression 3.3 est le coefficient de diffusion et est reliée à la barrière de diffusion E_d par la loi d'Arrhenius [40]:

$$D = D_o e^{\frac{-E_d}{k_B T}} \quad (3.5)$$

où D et D_o sont respectivement le coefficient et la constante de diffusion ou préfacteur exponentiel, en $cm^2 s^{-1}$ (D_o est indépendant de la température).

On montre dans la théorie de la nucléation que la longueur de diffusion dépend de l'intensité du flux F d'atomes provenant du dépôt d'une phase vapeur mais surtout de la température [41]. On a alors:

$$l \sim \left(\frac{D}{F} \right)^{1/6} \quad (3.6)$$

$$l \sim \left(\frac{D_o}{F} \right)^{1/6} e^{\frac{-E_d}{6k_B T}} \quad (3.7)$$

La dépendance en fonction des conditions de dépôt (F et T) que présente l va induire des régimes de croissance qui vont influencer la morphologie des dépôts.

3.1.5 Diffusion de surface: mobilité ou échange transitoire

Contrairement aux processus activés thermiquement par la température du substrat, discutés dans le paragraphe précédent, les processus de diffusion et d'échange d'atomes schématisés sur la figure 3.4 peuvent néanmoins avoir lieu avec une probabilité non nulle

sur un substrat maintenu à basse température. Cela est possible quand l'excès d'énergie d'adsorption de l'atome déposé peut être convertie pour réaliser l'un de ces processus. La première mise en évidence expérimentale de mobilité atomique à basse température fut observée, en 1989, par Egelhoff et coll. [42] sur Cu/Cu(001) et Flynn et coll. [43] sur Pt et Pd sur Pd(001). Ils ont observé que ces systèmes adoptent une croissance couche par couche à 80 K alors qu'à basse température, la diffusion thermique est réduite et donc un atome qui atterrit sur un substrat froid reste piégé ou s'éloigne très peu de son premier site d'adsorption [44]. Il a été également observé par FIM (*field ion microscopy*) que, après dépôt sur le substrat de Rh(100) à 77 K, les adatoms d'Ir procèdent à un échange où ils se substituent à des atomes de Rh de surface [45].

Dans la littérature, ces phénomènes de mobilité ou d'échange, non-thermiques, sont appelés respectivement **mobilité transitoire** ou **échange non-thermique** [39, 45, 46]. Ces phénomènes résultent d'une conversion partielle de l'énergie d'adsorption, soit en énergie cinétique, soit en énergie d'échange permettant ainsi à l'adatome de diffuser ou de s'échanger avec un atome du substrat.

Pour comprendre comment la mobilité transitoire peut avoir lieu, il est important de rappeler les ordres de grandeur des quantités qui sont impliquées. Nous avons représenté sur la figure 3.6 le diagramme d'énergie pour le processus d'adsorption dans le cas d'un dépôt d'atomes métalliques sur une surface métallique à partir d'une phase vapeur [44].

Lors d'un dépôt par épitaxie par jet moléculaire, les atomes évaporés, par exemple à partir d'un barreau métallique chauffé à des températures comprises entre 1000 K et 3000 K, arrivent avec une énergie cinétique de l'ordre de 0.10 eV à 0.25 eV. Ces énergies sont faibles par rapport à la chaleur latente de condensation qui est typiquement comprise entre 1 eV et 4 eV pour les métaux [46]. La barrière de diffusion, qui est de l'ordre de 0.1 eV à 1 eV, est également inférieure à la chaleur latente de condensation (référence [47] pages 246-251). Les barrières de diffusion les plus faibles sont généralement obtenues sur les surfaces compactes. Sanders et coll. [44], ont montré qu'à partir des ordres de grandeurs relatives des énergies mises en jeu au cours de la condensation des atomes sur une surface

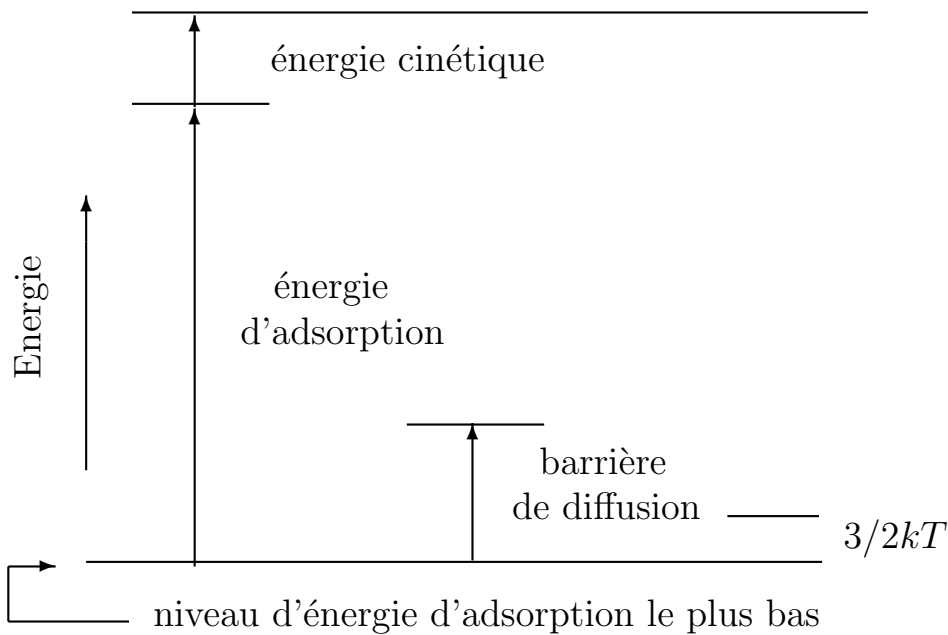


FIG. 3.6 – Diagramme d'énergie pour le processus d'adsorption lors du dépôt de métal sur métal. (extrait de [44]).

métallique (voir figure 3.6), il existe deux mécanismes possibles pour l'adsorption:

- Soit l'atome qui arrive de la phase vapeur perd la plus grande partie de son énergie d'adsorption si bien que son énergie tombe en dessous de la barrière de diffusion. L'atome est alors piégé dans le site d'absorption à basse température, mais a une probabilité non nulle de diffuser à haute température.
- Soit l'atome perd seulement une fraction de son énergie qui reste supérieure à la barrière de diffusion. Alors, selon l'énergie dont il dispose, l'atome peut effectuer au moins un des processus de la figure 3.4.

Il faut bien noter que la mobilité transitoire n'est possible que si l'énergie de transfert au substrat est suffisante comme il a été montré:

-
- d'une part dans des simulations de dynamique moléculaire de la croissance homoépitaxiale de Ni, Rh, Pd, Pt et Au sur la face (100) [44, 48]
 - et d'autre part sur l'adsorption de l'Ir sur le substrat de Rh(100) maintenu à 77 K [45].

3.2 Introduction sur le magnétisme de systèmes de faible dimensionnalité

Ce chapitre a pour but de présenter les concepts importants du magnétisme de surfaces qui sont nécessaires pour la compréhension des propriétés magnétiques des systèmes de faible dimension [49]. On entend par système de faible dimension un système obtenu après réduction des dimensions à partir de l'état massif (3D). Ceux-ci incluent donc des agrégats libres (0D) ou adsorbés sur un substrat, des chaînes d'atomes (1D), des films minces ou des surfaces libres (2D). Ils suscitent un très grand intérêt tant du point de vue théorique qu'expérimental, du fait de leurs propriétés physiques originales. Un des résultats intéressants prédits par la théorie est que de tels systèmes pouvaient être magnétiques avec des moments importants alors qu'ils ne sont pas magnétiques dans le massif. Du point de vue des applications technologiques, ces systèmes revêtent également un intérêt très important par exemple pour la miniaturisation des matériaux pour l'enregistrement de haute densité.

Nous nous limiterons dans cette introduction aux notions utiles pour comprendre les résultats expérimentaux de cette thèse. Nous allons, dans une première partie, rappeler quelques caractéristiques du ferromagnétisme des matériaux massifs, puis nous introduirons les notions importantes du magnétisme de systèmes de dimension réduite et nous verrons les conséquences de l'effet de la réduction de la dimension sur le moment magnétique, l'anisotropie et sur l'ordre magnétique à longue distance.

3.2.1 Rappel sur le ferromagnétisme dans les matériaux massifs

Les propriétés magnétiques sont dues aux électrons. En effet, pour un atome libre donné, chaque électron a un moment magnétique total qui est la somme du moment magnétique orbital (lié au moment cinétique) et du moment magnétique de spin (lié au moment cinétique intrinsèque appelé *spin*). Le moment magnétique des atomes isolés et ions libres, sont déterminés par la règle de Hund [50].

Pour les solides, la situation est totalement différente à cause du grand nombre d'atomes et donc d'électrons. Les métaux purs qui présentent un moment magnétique total non nul

se limitent aux MT $3d$ que sont le Fe, Co et Ni et à quelques lanthanides $4f$ et actinides $5f$. Un métal ferromagnétique est un métal qui à l'échelle macroscopique acquiert une forte aimantation sous l'action d'un champ faible et qui possède à l'échelle mésoscopique (de l'ordre du μm) un moment magnétique spontané, et cela même en l'absence de champ magnétique appliqué. Cette organisation des moments magnétiques implique qu'il existe des interactions d'échange entre ces moments, capable de s'opposer au désordre que tend à produire l'agitation thermique. Expérimentalement, on montre qu'au-delà d'une certaine température appelée *température de Curie*, T_c , l'aimantation spontanée de ces corps disparaît brutalement. Au-dessus de cette température, l'agitation thermique l'emporte sur les interactions d'échange [51].

La première interprétation phénoménologique du ferromagnétisme des solides fut donnée par P. Weiss en 1907 [52]. Pour interpréter le ferromagnétisme, il postula l'existence dans la matière d'un champ *ad hoc* nommé plus tard *champ moléculaire* pour rendre compte de l'interaction responsable de l'alignement des moments magnétiques des atomes. La véritable origine de ce champ fictif sera donnée par W. Heisenberg en 1928 dans le cadre de la mécanique quantique [53]. Il montra que l'interaction responsable de l'ordre magnétique pouvait s'interpréter en terme de couplage entre les spins \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j de deux atomes voisins. L'Hamiltonien du système, appelé de son nom, est alors donné par :

$$H = - \sum_{i,j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (3.8)$$

où la sommation est effectuée sur les premiers voisins, $J_{i,j}$ est le terme de couplage entre deux spins voisins et est appelé l'intégrale d'échange. L'Hamiltonien d'Heisenberg est bien adapté aux systèmes où les interactions entre atomes ne sont pas assez fortes pour détruire le caractère atomique de la configuration électronique locale [1].

Dans les métaux de transitions, et particulièrement dans le cas de ceux de la série $3d$, l'interaction d'échange est essentiellement due aux électrons de conduction $3d$ dont les orbitales se recouvrent entre sites voisins. En effet, la densité d'états des orbitales s étant très faible, leur contribution est négligeable dans l'interaction d'échange. Compte tenu du caractère délocalisé des électrons de conduction des métaux de transition, un

modèle de magnétisme itinérant est nécessaire pour décrire le magnétisme [54]. Stoner en 1938 [13], introduit un modèle de gaz d'électrons soumis à un champ moléculaire et obéissant au principe de Pauli. Il montra que l'état ferromagnétique est stable tant que le critère suivant est satisfait:

$$IN(E_F) > 1 \quad (3.9)$$

où I est le terme de couplage d'échange répulsif entre les électrons des bandes de spins opposés et $N(E_F)$ la densité d'états locale au niveau de Fermi. Ce critère du ferromagnétisme de Stoner traduit le résultat de la compétition entre:

- le gain d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons de la bande $3d^\downarrow$ à la bande $3d^\uparrow$.
- la perte d'énergie associée à la polarisation de la bande $3d$ c.-à-d. liée à la variation d'énergie d'interaction entre les électrons.

Le transfert d'électrons crée un déséquilibre entre les bandes (voir figure 3.7) qui va induire un moment magnétique.

Dans les métaux de transition la valeur de I décroît quand on passe de la série $3d$ à la série $5d$ (*i.e.* $I_{3d} > I_{4d} > I_{5d}$) [55] de même que la densité d'états locale au niveau de Fermi. Cela explique pourquoi seuls le Fe, le Ni et le Co sont ferromagnétiques. Le résultat important que donne ce critère est qu'un corps est ferromagnétique dès lors que le produit de la densité d'états locale au niveau de Fermi par l'intégrale d'échange est supérieur à un. Toutefois, il est à noter qu'à cause de son caractère de champ moyen, ce critère ne donne que des explications qualitatives des propriétés des métaux et alliages ferromagnétiques. Notons enfin que I est difficile à déterminer et s'obtient par ajustement dans les calculs.

3.2.2 Magnétisme des systèmes de faible dimension

Dans les systèmes de faibles dimensions, l'environnement atomique est différent de celui des atomes dans le volume du fait de la réduction de la coordinence. Du point

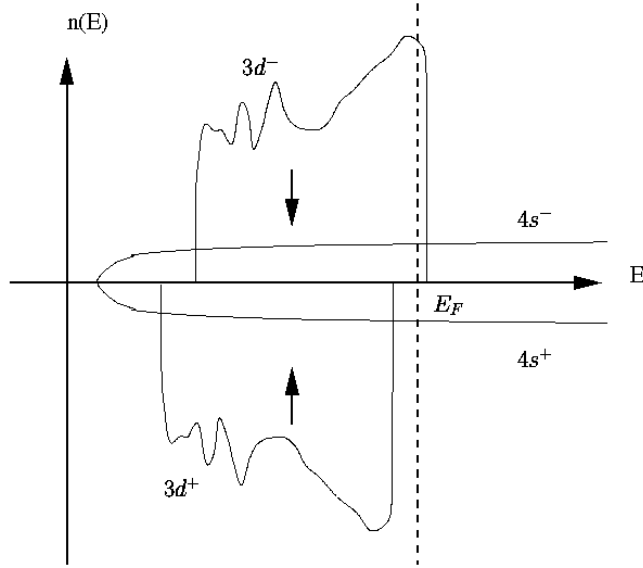


FIG. 3.7 – Schéma des densités d'états pour les électrons de spins \uparrow et \downarrow d'un métal de transition soumis à une induction magnétique (interne ou externe). Le niveau de Fermi (E_F) correspond à la droite en pointillée.

de vue de la structure électronique, cela entraîne des changements importants dans la densité d'états locale des métaux de transition. Comme les électrons d sont responsables du magnétisme, on peut s'attendre à des modifications dans les propriétés magnétiques. En effet, pour une surface, on montre dans l'approximation des liaisons fortes, que la largeur de bandes de surface W_S est liée à celle du volume W par [12]:

$$W_S = W \sqrt{1 - Z_S/Z} \quad (3.10)$$

où Z_S est le nombre de liaisons coupées et Z le nombre de plus proches voisins d'un atome dans le volume. On suppose que les intégrales de transferts entre proches voisins sont non nulles et ne sont pas modifiées par la surface. Cette relation montre que la largeur de bande diminue en surface. Par conséquent, cela entraîne une augmentation de la densité d'états électroniques car le nombre d'électrons est conservé, en l'absence de transfert de charges. Donc en raison de la diminution de la coordinence des atomes de surface par rapport à ceux de volume et compte tenu du critère de Stoner (voir expression 3.9), le

magnétisme est favorisé à la surface des métaux de transition.

Mais dans la mesure où le critère de Stoner ne donne que des résultats qualitatifs (voir la section précédente), pour avoir une estimation plus précise des moments magnétiques il faut recourir à des calculs plus complets. Parmi le large éventail de méthodes de calculs disponible, deux approches différentes mais complémentaires sont généralement utilisées:

- soit l'approche *ab initio*, qui fournit des résultats très précis pour des systèmes avec un nombre limité d'atomes.
- soit l'approche du calcul semi-empirique en liaisons fortes, utilisée pour l'étude des systèmes complexes.

De façon générale, les systèmes de faible dimension qui présentent du magnétisme se divisent en deux grandes familles: ceux qui sont magnétiques dans le massif (MT $3d$) pour lesquels on s'attend à avoir une augmentation du moment magnétique et ceux qui ne sont pas magnétiques dans le massif (MT $4d$, et $5d$) mais qui peuvent le devenir, par réduction de la dimensionalité. C'est ce que nous nous proposons d'illustrer dans les deux sections suivantes.

3.2.3 Systèmes de faible dimension de métaux de transition $3d$

Surfaces et films minces

Pour les métaux de la première série de transition, l'apparition d'un moment magnétique élevé à la surface [56–60] ou dans les films ultra-minces [61] a été prédite aussi bien par les calculs *ab initio* que par liaisons fortes. Toutefois, il faut noter que cette tendance n'est valable que si le paramètre du réseau de surface est le même que celui de volume, ce qui n'est pas toujours le cas en particulier pour les métaux de transition en milieu de série. On pourra trouver dans [1] et [62], une revue complète des études effectuées pour différentes configurations telles que la surface d'un cristal, les agrégats et films minces déposés sur un substrat ainsi que les agrégats libres.

La figure 3.8 présente les résultats de calculs *ab initio* de la densité d'états électroniques pour (a) une chaîne de Co, (b) une monocouche (001) de Co et (c) un cristal de Co de symétrie hcp [58]. Les résultats montrent un rétrécissement de bande quand la dimension des système est réduite. Des résultats semblables sont obtenus pour le Fe et le Ni [58].

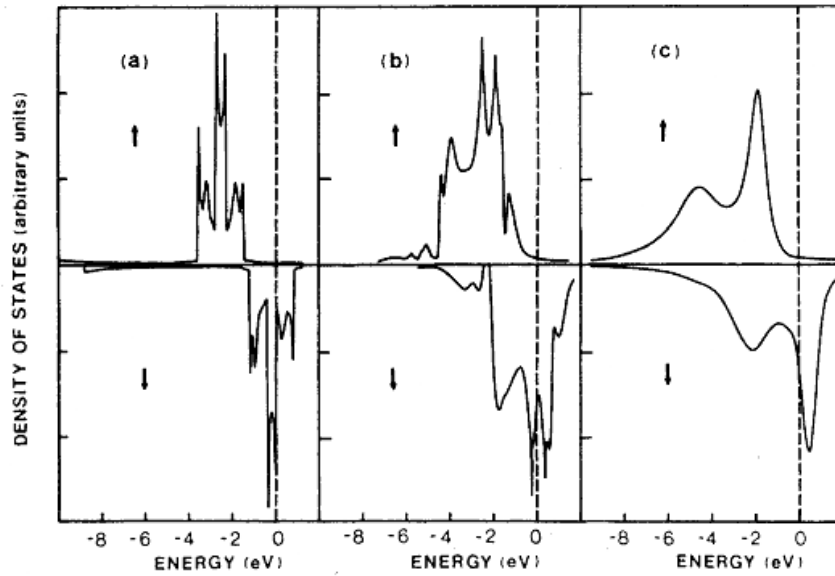


FIG. 3.8 – Les densités d'états électroniques pour a) une chaîne, b) une monocouche (001) et c) un cristal de Co (extrait de [58]).

Le tableau 3.1 donne les moments magnétiques calculés par la méthode FLAPW (full-potential linear augmented plane wave) pour les métaux de transition $3d$ dans différentes configurations [63]. Les résultats montrent clairement que les moments sont d'autant plus importants que la coordinence est faible.

De manière générale, les résultats précédents (figure 3.8 et tableau 3.1) montrent qu'un rétrécissement de la densité d'états s'accompagne d'une augmentation du moment. Ceci fut vérifié expérimentalement sur les dépôts d'une couche de Fe sur Au(100) [64].

Le caractère magnétique des métaux de transition est également déterminé par la compétition entre les interactions d'échanges électroniques intra-atomiques et inter-atomiques. En effet, comme le transfert d'électrons d'un atome à un autre dépend de la séparation entre les atomes (distance inter-atomique) et comme la bande d est partiellement remplie,

Symétrie	Métal	Massif	Surface	Monocouche	Atome
bcc	V	0.00	0.00	2.87	3.00
bcc	Cr	0.59	2.49	3.84	6.00
bcc	Fe	2.25	2.98	3.20	4.00
hcp	Co	1.64	1.76 ^a	1.89	3.00
fcc	Ni	0.56	0.68	1.02	2.00

TAB. 3.1 –)

]Moments magnétiques calculés en μ_B , pour un échantillon massif, une surface propre et une monocouche de métaux de transition $3d$. Les moments de spin de leur atome libre calculé par la règle de Hund sont donnés pour comparaison (^a surface (0001)), (extrait de [63]).

les métaux de transitions auront tendance à être fortement magnétiques si le réseau est dilaté (faible densité atomique) et moins si le réseau est contracté (forte densité atomique). Il a été ainsi montré que le vanadium, le chrome, le manganèse et le fer (dans la symétrie bcc) subissent une transition de l'état non magnétique à ferromagnétique quand on augmente leur paramètre de réseau [65].

Un tel effet peut être obtenu pour les films minces lors de dépôts par épitaxie de ces éléments sur un substrat présentant d'une part un paramètre de réseau plus élevé et d'autre par des états électroniques non susceptibles de former des hybridations qui pourraient tuer le magnétisme du film avec ceux du film déposé. Ce résultat fut prédit par Fu et coll. [49] pour les films minces et les multicouches de métaux de transition déposés sur l'Au et l'Ag, mais il semblerait que la contribution de la réduction de la coordinence soit plus importante. Ceci a été vérifié expérimentalement par Shintaku et coll. [66] qui ont mesuré des moments de l'ordre de $0.3 \mu_B$ à $0.4 \mu_B$ pour une monocouche de V déposée sur l'Ag(111).

Agrégats

Pour les mêmes raisons, on s'attend également à avoir des moments magnétiques assez importants dans le cas des agrégats. Les premiers calculs furent effectués sur le vanadium par Feng Liu et coll. [67]. Ils mirent en évidence que des agrégats de 9 atomes de V, (confinés dans une géométrie bcc avec les paramètres de réseau du massif), étaient magnétiques avec un couplage anti-ferromagnétique où l'atome central et l'atome de surface ont respectivement (-1.38 et 3.42) μ_B par atome. Cependant des agrégats de 15 atomes ou plus ne sont plus magnétiques, alors que des agrégats de 7 atomes au maximum dans une configuration de chaîne linéaire présentent un moment magnétique par atome de 4.0 μ_B . Lorsque les distances inter-atomiques augmentent, des moments non nuls sont obtenus quelle que soit la topologie des agrégats et inversement.

Le tableau 3.2 montrent les résultats des calculs de Li et coll. [68] pour des agrégats de Co dans différentes symétries. L'atome central a un comportement proche du massif, à cause du nombre élevé de plus proches voisins, alors que ceux de la périphérie, avec un nombre de voisins réduit, ont des moments plus forts. Les calculs montrent par ailleurs une forte sensibilité à la symétrie et au paramètre cristallin.

Agrégat	Symétrie	Atome central	NN	NNN	μ_{moyen}
Co_4	T_d	2.202			2.202
Co_6	D_h	2.332			2.332
Co_{13}	D_{3d}	1.436	2.151	2.171	2.105
Co_{13}	O_h	1.522	2.189		2.110
Co_{13}	I_h	1.651	2.385		2.329
Co_{19}	O_h	1.615	2.160	2.210	2.147

TAB. 3.2 –)

]Moments magnétiques de spin moyens par atome (en μ_B) calculés pour des agrégats de Co dans différentes symétries; (extrait de [68]).

Expérimentalement ce fut par les expériences de jets supersoniques couplés à des mesures Stern-Gerlach que les moments magnétiques prévus par la théorie furent observés pour la première fois. Ainsi, il fut montré que les agrégats libres de Fe [69], Co [70] et Ni [71] étaient superparamagnétiques avec des moments par atome supérieurs à ceux de l'atome dans le volume.

3.2.4 Systèmes de faible dimension de métaux de transition 4*d* et 5*d*

Surfaces et films minces

Contrairement aux métaux de la première série de transition, ceux des séries 4*d* et 5*d* sont non magnétiques dans le volume. Cependant, des calculs *ab initio* montrent que la diminution de la coordinence devrait provoquer l'apparition d'un moment magnétique sur une monocouche de métaux de transition 4*d* ou 5*d* déposée sur un métal noble (MN) [14–17] ou sur du graphite [72]. Comme on peut le voir dans le tableau 3.3 (extrait de [73]), les moments calculés sur les 5*d* sont quasiment nuls sauf pour l'Ir. Le cas des métaux de transition 4*d* est plus intéressant car des moments de 1.6 μ_B sont prévus selon les calculs pour une monocouche déposée sur l'Au ou l'Ag.

Expérimentalement, aucune mise en évidence claire du magnétisme de film de métaux de transition 4*d* déposés sur un substrat de métal noble n'a été obtenue jusqu'à ce jour. Cependant une monocouche de Ru sur C(0001) a été trouvée ferromagnétique en dessous d'une température de Curie de surface de l'ordre de 250 K [74]. Nous reviendrons en détail plus loin sur les raisons invoquées pour expliquer l'absence de signal magnétique (sections 6.2 et 6.3).

Agrégats

Des moments magnétiques importants sont également prévus pour les agrégats de métaux de transition 4*d*. Depuis les calculs de Reddy et coll. [75] qui montraient que les agrégats libres de Ru, Rh et Pd sont magnétiques, de nombreux calculs ont été effectués en considérant des configurations diverses d'agrégats libres ou supportés et des chaînes

substrat			adsorbat de métaux $4d$						adsorbat de métaux $5d$					
			Ru		Rh		Pd		Os		Ir		Pt	
			NR	R	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R
Ag	1 MC	S	1.64	1.59	0.98	0.93					0.42		0.01	
	2 MC					0.07							0.28	
			S-1				0.05							0.18
Au	1 MC	S	1.62	1.55	0.96	0.88					0.35		0.02	
	2 MC					0.06							0.19	
			S-1				0.05							0.11

TAB. 3.3 –)

]Moments magnétiques moyens par atome calculés pour une et deux monocouches (MC) de métaux de transition $4d$ et $5d$ (non-relaxées (NR) et relaxées (R)) déposées sur l'Ag(001) ou l'Au(001); (extrait de [73]).

d'atomes. Nous présentons ci-dessous des résultats de calculs *ab initio* [76] sur les moments magnétiques d'agrégats de quelques atomes de métaux de transition $4d$ supportés sur une surface d'Ag(001). La figure 3.9a présente les différentes configurations qui ont été considérées pour le calcul: chaînes linéaires de 2 atomes (C_2), de 3 et 4 atomes (C_3 et C_4) orientées dans la direction (011) et des îlots compacts (I_4, I_5 et I_9). Si pour l'ensemble des éléments une configuration géométrique donnée peut être magnétique, seuls le Ru et le Rh sont magnétiques quelle que soit la configuration (Fig. 3.9b).

3.2.5 Anisotropie magnétique

Afin d'obtenir une description complète du magnétisme des systèmes de faible dimension nous allons maintenant introduire la notion d'anisotropie magnétique. Dans cette section, nous allons décrire l'origine de l'anisotropie magnétique, les différentes contributions à l'anisotropie et comment elle peut être affectée par la réduction des dimensions.

Dans un matériau magnétique, l'aimantation spontanée, en l'absence de champ appliqué,

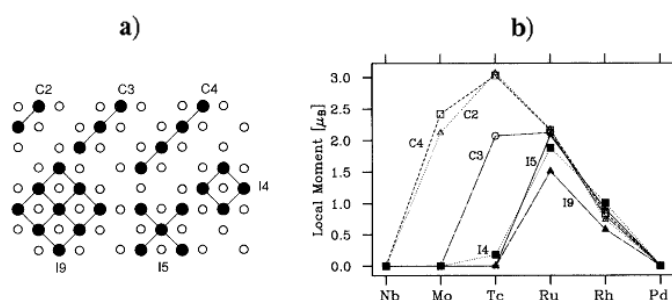


FIG. 3.9 – (a) Différentes configurations d’agrégats de métaux 4d adsorbés (cercles pleins) sur une surface d’Ag(001) (cercles vides) pour lesquelles les moments magnétiques sont donnés en (b); (extrait de [76]).

s’aligne parallèlement à une direction cristallographique préférentielle appelée axe d’aimantation facile. L’énergie nécessaire pour faire passer l’aimantation d’un axe de facile aimantation à un axe de difficile aimantation (c.-à-d. non préférentiel) est l’énergie d’anisotropie magnétocristalline. Elle a pour origine l’interaction spin-orbite.

L’anisotropie magnétique d’un matériau traduit le fait que son énergie libre dépend de sa forme macroscopique mais aussi de ses axes cristallins. L’origine microscopique de l’anisotropie magnétique est double: la première est due à l’interaction dipolaire qui est une interaction à longue portée ($\sim r^{-3}$), qui va conduire à l’anisotropie de forme, et la seconde est l’interaction spin-orbite $\xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ où ξ est la constante de couplage du moment orbital \mathbf{L} avec le moment de spin \mathbf{S} . C’est l’interaction du spin de l’électron avec le réseau cristallin. Pour les petites particules et les films minces, ces deux interactions (dipolaire et spin-orbite) vont jouer un rôle très important.

Phénoménologiquement, l’énergie d’anisotropie magnétique s’écrit comme la somme de plusieurs contributions:

$$E = E_{mcv} + E_{mcs} + E_d + E_{me} \quad (3.11)$$

où

- E_{mcv} est l'énergie d'anisotropie magnétocristalline de volume. Dans un cristal de symétrie hexagonale et de volume V , il existe une anisotropie uniaxiale le long de l'axe c . Elle est décrite par:

$$E_{mcv} = V(K_{2mcv} \sin^2 \beta + K_{4mcv} \sin^4 \beta) \quad (3.12)$$

β est l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe c , K_{2mcv} et K_{4mcv} sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline de volume à l'ordre deux et quatre (en pratique les termes d'ordre supérieur à 2 sont négligés).

- E_{mcs} est l'énergie d'anisotropie magnétocristalline de surface ou d'interface. Elle résulte de la brisure de symétrie à la surface du métal où l'environnement atomique est différent de celui des atomes du volume [77]. Cette anisotropie est uniaxiale et parallèle à la normale à la surface (S). Elle peut être décrite par:

$$E_{mcs} = S(K_{2mcs} \sin^2 \theta) \quad (3.13)$$

K_{2mcs} est la constante d'anisotropie de surface à l'ordre 2.

- E_d est l'énergie d'anisotropie de forme. Elle est liée à la forme de l'échantillon et a pour origine l'interaction dipolaire entre l'aimantation et le champ induit appelé champ démagnétisant. Pour un film ultra-mince avec une densité d'aimantation uniforme, elle prend la forme de:

$$E_d = VK_{dip} \sin^2 \theta \quad (3.14)$$

$K_{dip} = -2\pi M^2$ est la constante dipolaire où M est l'aimantation de l'échantillon et θ est l'angle entre la direction de l'aimantation et la normale au plan de l'échantillon. Cette énergie est minimum quand l'aimantation est parallèle au plan de la surface ($\theta = \pi/2$).

- E_{me} est l'énergie d'anisotropie magnétoélastique. Elle résulte des contraintes dans l'échantillon qui peuvent être dues par exemple aux désaccords des paramètres de maille cristalline entre celui du film adsorbé et celui du substrat. Pour un film qui a subi une déformation homogène, cette densité d'énergie d'anisotropie magnétoélastique est donnée par:

$$E_{me} = V K_{me} \sin^2 \theta \quad (3.15)$$

K_{me} est la constante d'anisotropie magnétoélastique qui dépend des déformations dans le film.

De façon générale, il est très délicat de déterminer séparément les différentes constantes d'anisotropie. Pour simplifier la description on utilise des constantes d'anisotropie effective. L'expression de l'énergie d'anisotropie magnétique (3.11) devient alors à l'ordre 2:

$$E = V(K_{2eff} \sin^2 \theta), \quad (3.16)$$

avec

$$K_{2eff} = K_{2mcs} + \frac{K_{2mcs}}{d} + K_{dip} + K_{me} \quad (3.17)$$

D'une manière générale, les énergies de forme et d'interface sont prédominantes dans les systèmes de faible dimension et l'anisotropie effective résulte d'une symétrie uniaxiale. Cette anisotropie uniaxiale peut aussi se rencontrer par exemple dans les matériaux amorphes sous contrainte thermique (comme nous allons le voir dans la section 5) ou dans les matériaux isotropes sous champ magnétique.

Énergie d'anisotropie magnétique en fonction de l'épaisseur

Pour décrire l'influence de l'épaisseur sur l'anisotropie des films minces d'anisotropie uniaxiale, on ne considère que les contributions de volume (anisotropie de forme et anisotropie magnétocristalline de volume) et de surface (anisotropie de surface). L'énergie d'anisotropie est alors décrite par:

$$E = V K_{eff} \sin^2 \theta \quad (3.18)$$

avec

$$K_{eff} = K_v + \frac{2K_s}{d} \quad (3.19)$$

K_{eff} est la constante d'anisotropie effective du film, V le volume du film tel que $V = S.d$ où S et d sont respectivement la surface et l'épaisseur du film. K_v et K_s sont les constantes d'anisotropie de volume et d'interface à l'ordre 2. Le facteur 2 vient du fait qu'on suppose que dans le cas d'un sandwich les interfaces du film sont identiques, ce qui est rarement le cas.

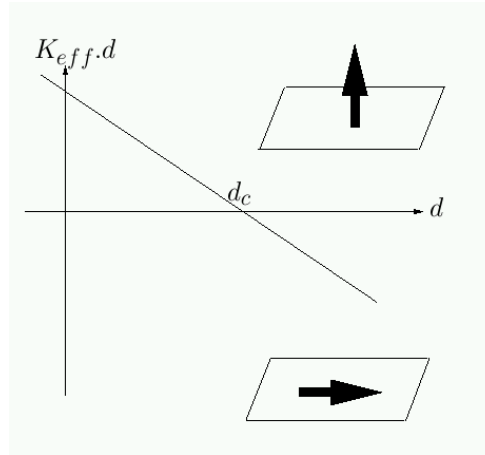


FIG. 3.10 – Courbe de la variation du produit $K_{eff} \cdot d$ en fonction de l'épaisseur d . Pour des épaisseurs supérieures (respectivement inférieures) à d_c l'aimantation est perpendiculaire (respectivement parallèle) au plan du film.

Pour des épaisseurs élevées, la contribution de volume (anisotropie de forme) devient prépondérante et l'aimantation est alors dans le plan du film ($K_v < 0$). Lorsqu'on diminue

l'épaisseur du film, il peut exister une épaisseur critique $d_c = -\frac{2K_s}{K_v}$ pour laquelle les constantes d'anisotropie de surface et de volume se compensent. Pour des épaisseurs inférieures à d_c et pour $K_s > 0$, la direction de l'aimantation passe de l'axe parallèle (pour $d > d_c$) à l'axe perpendiculaire (pour $d < d_c$) au plan du film. Expérimentalement, on reporte $K_{eff} \cdot d$ en fonction de l'épaisseur d du film (voir figure 3.10). La pente de la droite obtenue donne K_v tandis que K_s est donnée par l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.

Cette réorientation de l'aimantation a été observée sur plusieurs systèmes comme par exemple Co/Au(111) [78, 79], Co/Pt(111) [80]. Cependant, il faut noter qu'il existe des systèmes où l'expression (3.19) n'est plus valable car la réorientation est inversée pour des raisons de modification de la structure du film. C'est le cas par exemple du Ni/Cu(001) où l'axe de facile aimantation est dans le plan du film pour des épaisseurs inférieures à 7 MC et au-delà l'axe de facile aimantation sort du plan et devient perpendiculaire au plan du film [81], avant de revenir à nouveau dans le plan.

La rugosité de la surface peut également jouer un rôle important dans l'anisotropie magnétique comme il a été montré par P. Bruno [82].

L'effet de la température sur l'anisotropie effective peut également induire une réorientation de l'aimantation comme il a été montré sur le Fe/Cu(100) [83, 84]. Alors que dans le cas du Fe/Cu(100), l'aimantation est perpendiculaire au plan du film à basse température et parallèle à haute température, c'est une réorientation inverse qui a été observée dans le cas du Co/Au(111).

3.2.6 Domaines magnétiques

Dans les films minces, la formation des domaines magnétiques résulte de la compétition entre les énergies d'anisotropie de surface, d'échange et dipolaire. Cette compétition tend à minimiser l'énergie magnétostatique du film. Alors que l'énergie d'anisotropie détermine la direction de l'aimantation dans un domaine, la compétition entre les interactions d'échanges (qui tendent à créer un ordre magnétique à courte portée) et les interactions dipolaires (qui tendent à créer un ordre à longue portée) détermine la taille et la forme des domaines magnétiques (voir figure 3.11).

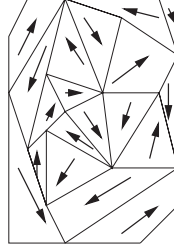


FIG. 3.11 – Schéma de domaines magnétiques dans un film mince.

Chaque domaine magnétique (de l'ordre du μm) possède une aimantation spontanée mais l'aimantation résultante n'a pas la même direction d'un domaine à l'autre de sorte qu'au niveau macroscopique il n'y a pas de moment résultant (en absence de champ appliqué). Les domaines magnétiques sont séparés par des parois magnétiques à travers lesquelles l'orientation des moments magnétiques change progressivement d'un domaine à l'autre. Dans la théorie du micromagnétisme, on montre que la largeur de la paroi magnétique est [85]:

$$w = \sqrt{J/K_{eff}} \quad (3.20)$$

et sa densité d'énergie de surface est:

$$\delta = 2\sqrt{JK_{eff}} \quad (3.21)$$

où J est la constante d'échange.

Lorsqu'on applique à l'échantillon un champ magnétique suffisamment élevé dans une direction donnée, le processus initial d'aimantation a lieu par déplacement des parois ce qui entraîne un grossissement des domaines énergétiquement favorisés au détriment des autres qui disparaissent progressivement. Dans le cas d'un échantillon idéal, presque sans défauts, le déplacement des parois se fait librement de sorte que l'aimantation totale de l'échantillon atteint l'aimantation spontanée très rapidement pour des champs appliqués faibles: la croissance des domaines se fait par propagation. Cependant, si l'échantillon présente de nombreux défauts, ces derniers constituent des obstacles au déplacement des parois si bien que l'aimantation croît plus lentement en fonction des champs appliqués: la croissance des domaines se fait par nucléation. La figure 3.12 montre l'effet de ces phénomènes de propagation de parois magnétiques sur la première courbe d'aimantation lors d'une mesure de l'aimantation en fonction du champ appliqué $M(H)$.

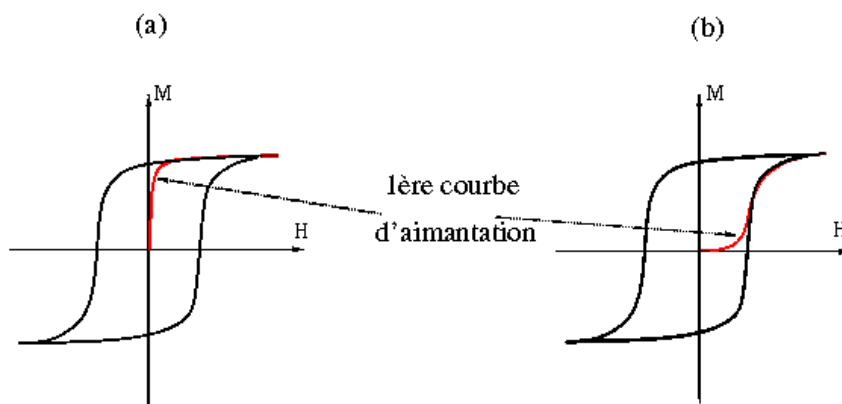


FIG. 3.12 – *Mesure de $M(H)$ dans le cas où la croissance des domaines se fait a) par propagation b) par nucléation.*

Par conséquent, le début de la première courbe d'aimantation dépend énormément de la pureté de l'échantillon, de son histoire magnétique et de sa composition.

Quel que soit le processus de propagation des parois magnétiques lorsqu'on applique un champ magnétique à un échantillon, l'aimantation à saturation (M_S) est atteinte pour un certain champ H_A .

À l'équilibre le champ d'anisotropie est alors donné par:

$$H_A = \frac{2K}{\mu_o M_S} \quad (3.22)$$

Généralement, on suppose ce champ proportionnel au champ coercitif H_C . Comme l'anisotropie magnétique dépend de la température alors H_A et donc le champ coercitif va également présenter une dépendance thermique. Toutefois, il faut noter que cette dépendance est généralement négligée dans les calculs, si bien qu'il n'existe pas dans la littérature de relation liant directement le coefficient d'anisotropie magnétique effective à la température.

Lorsqu'on considère des agrégats, il existe des tailles pour lesquelles l'interaction dipolaire devient négligeable à cause de la taille finie si bien que l'interaction d'échange devient prédominante. Alors les agrégats sont constitués d'un monodomaine magnétique avec une forte énergie d'anisotropie de surface (à cause de la proportion élevée d'atomes de surface sur le nombre total d'atomes). Pour une particule sphérique, le rayon critique est défini par [86]:

$$R_C = \frac{9\sigma_S}{8\pi M_S} \quad (3.23)$$

où σ_S est l'énergie de paroi magnétique. R_C varie de 10 à 30 nm selon le matériau considéré, constituant ainsi les valeurs limites des diamètres des particules de structure monodomaine.

3.2.7 Superparamagnétisme

Considérons une particule monodomaine, de volume V possédant une aimantation spontanée qui est la somme des moments magnétiques des atomes constituant la particule. On suppose également que la particule possède une anisotropie uniaxiale K_{eff} induite par sa forme ou sa structure (Fig. 3.13b). À $T = 0$ K, l'aimantation est parallèle à l'axe d'anisotropie (Z'Z) et possède deux positions d'équilibre suivant (OZ) ou (OZ') séparées par la barrière d'énergie d'anisotropie (voir figure 3.13a).

$$E_B = VK_{eff} \quad (3.24)$$

L'énergie d'anisotropie de la particule est décrite par:

$$E = E_B \sin^2 \theta \quad (3.25)$$

où θ est l'angle entre la direction de l'axe d'anisotropie et l'aimantation.

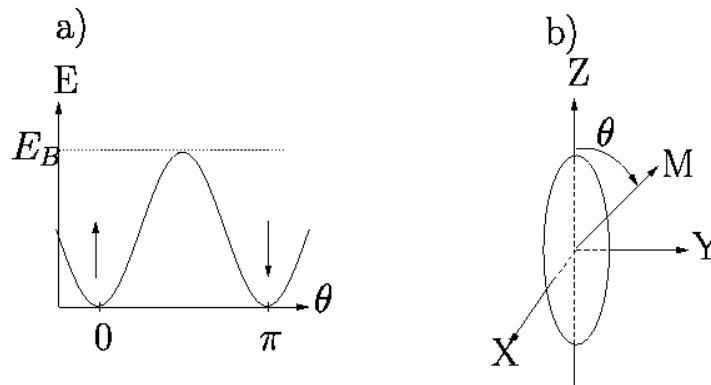


FIG. 3.13 – Schéma a) de la barrière d'anisotropie et b) de la forme d'une particule avec une anisotropie uniaxiale.

En augmentant la température, l'énergie thermique ($k_B T$) devient comparable voire supérieure à E_B . Alors, sous l'effet de l'agitation thermique, le moment magnétique géant de la particule peut passer d'une position d'équilibre à l'autre donnant naissance à une forme de paramagnétisme, connu sous le nom de superparamagnétisme. L'aimantation

passé d'une position d'équilibre à l'autre avec un temps τ appelé temps de relaxation:

$$\tau = \tau_o e^{\frac{E_B}{k_B T}} \quad (3.26)$$

où τ_o est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-12} s.

Si on considère un ensemble de particules sans interactions et identiques à celle de la figure 3.13b, et si on suppose que l'aimantation des particules individuelles est saturée dans une direction sous l'action d'un champ magnétique suffisamment élevé alors, l'annulation du champ entraîne une décroissance exponentielle de l'aimantation:

$$M(t) = M_o e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.27)$$

Dans le régime à haute température ($E_B \ll k_B T$), la fluctuation des moments magnétiques s'effectue en des temps très courts. Il faut appliquer des champs magnétiques très élevés pour saturer les moments des particules. La variation de l'aimantation totale des particules en fonction du champ appliqué H obéit alors à une fonction de Langevin:

$$M(H) = M_S L(\zeta) = M_S (\coth \zeta - 1/\zeta) \quad (3.28)$$

où $\zeta = M_S V H / k_B T$ avec $M_S = \mu_B N$, N le nombre d'atomes par particule.

Dans ce cas, les courbes d'aimantation ne possèdent pas d'aimantation rémanente, $M(H=0) = 0$ (c.-à-d. absence de mémoire magnétique), comme sur la figure 3.14. En réduisant la température ($E_B \gg k_B T$), l'effet de l'anisotropie n'est plus négligeable. Les moments magnétiques des particules cessent de fluctuer et se bloquent dans la direction parallèle à l'axe d'anisotropie. La transition de l'état superparamagnétique à l'état bloqué se traduit par l'apparition d'un cycle d'hystérésis. Entre les deux états, le cycle s'ouvre graduellement donnant lieu à une augmentation du champ coercitif et de l'aimantation rémanente.

Température de blocage

Considérons un ensemble de particules identiques sur lequel est effectué une mesure magnétique pendant un temps τ_m . Si $\tau < \tau_m$, l'aimantation peut passer d'une position

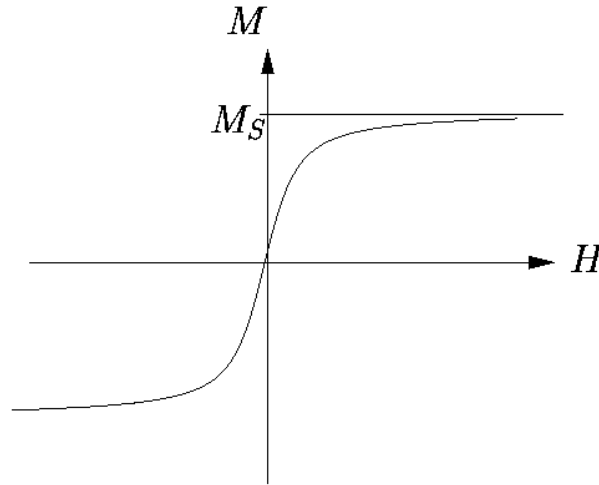


FIG. 3.14 – courbe de la fonction de Langevin

d'équilibre à l'autre. Le système est dans l'état superparamagnétique. Si $\tau > \tau_m$, l'aimantation est virtuellement bloquée sur l'échelle du temps de mesure. Le système est dans l'état bloqué. En fait, en fixant τ_m , le système passera de l'état bloqué à basse température ($E_B \gg k_B T$) à l'état superparamagnétique à haute température ($E_B \ll k_B T$). La température de transition entre les deux états pour laquelle $\tau = \tau_m$ est appelée température de blocage T_B qu'on obtient à partir de l'expression 3.26:

$$T_B(\tau_m) = \frac{E_B}{k_B \ln(\tau_m/\tau_o)} = \frac{K_{eff} V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_o)} \quad (3.29)$$

La température de blocage dépend donc du volume et de l'anisotropie de la particule, mais également de la nature du matériau considéré.

Il faut être prudent sur la valeur de T_B déterminée expérimentalement car T_B diffère selon le temps de mesure τ_m qui est différent d'une expérience à l'autre. En effet, le temps de mesure entre deux points successifs est beaucoup plus grand lors des mesures faites au SQUID ($\tau_m \sim$ quelques secondes à quelques minutes) que dans les mesures d'effet Kerr magnéto-optique ($\tau_m \sim 10^{-3} s$) ou encore par diffusion de neutrons ($\tau_m \sim 10^{-14} s$).

Chapitre 4

Nanostructures de Co déposées sur la surface de l'Au(111)

4.1 Introduction

Le système Co/Au(111) a été largement étudié tant sous forme de couches minces que sous forme de multicouches pour ses propriétés magnétiques (anisotropie, magnétorésistance géante...) [84,87]. Dans l'étude que nous présentons ici, nous allons considérer le magnétisme et la croissance de dépôts de Co de basse dimensionnalité sur l'Au(111) à température ambiante (300 K) ainsi qu'à basse température (30 K). Étant donné qu'une partie de cette étude a été réalisée avec S. Padovani et coll. [11,88], nous allons mettre l'accent sur les problèmes qui étaient en suspens, notamment la formation de nanostructures de Co dans les premiers stades de la croissance, et l'apparition du magnétisme à 300 K, tout en rappelant les résultats déjà observés.

À température ambiante, nous allons voir qu'en exploitant la reconstruction de la surface d'Au(111) présentée dans la section 4.2, il est possible de contrôler la dimensionnalité des nanostructures de cobalt en fonction de la quantité de cobalt déposée. Le changement topographique de l'adsorbat de Co, qui sera présenté dans la section 4.3, va induire une transition magnétique de l'état superparamagnétique à l'état ferromagnétique. Cette transition magnétique sera traitée dans la section 4.4. Dans la section 4.5 nous montrerons qu'à basse température, la croissance du cobalt s'opère selon un mode couche par couche à cause des effets de limitation cinétique. Nous verrons également que les films réalisés à 30 K présentent une anisotropie magnétique dans le plan du film à la différence des films réalisés à 300 K pour lesquels l'anisotropie est perpendiculaire. Enfin, nous étudierons l'effet de recuits sur les films réalisés à 30 K.

4.2 La surface d'Au(111)

La face (111) du cristal d'or présente une reconstruction de surface intéressante car elle permet de structurer la matière à l'échelle atomique [2–9]. Avant de décrire cette reconstruction, nous allons définir le phénomène de reconstruction de surface en général.

4.2.1 Reconstruction de surface

La surface d'un cristal peut présenter une structure atomique différente de celle du volume. En effet, en surface la coordination des atomes est réduite car ils n'ont plus de voisins au-dessus d'eux. Les atomes de surface se réarrangent afin de compenser le mieux possible cette perte de coordination. Deux cas sont alors possibles:

- La géométrie de la surface n'est pas perturbée par rapport à celle de volume par les réarrangements atomiques. C'est la relaxation. Chaque plan atomique se déplace rigidement par rapport à sa position de volume. Cette relaxation est dite normale (voir figure 4.1a) ou parallèle selon que la direction du déplacement est perpendiculaire ou parallèle à la surface.
- La géométrie de la surface est modifiée par les réarrangements atomiques. On a ainsi une nouvelle maille élémentaire. Ce phénomène est appelé **reconstruction de surface** (voir un exemple sur la figure 4.1b).

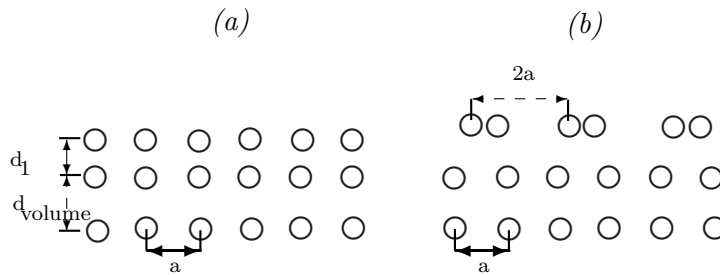


FIG. 4.1 – Exemple de réarrangement atomique de surface lors (a) d'une relaxation normale, (b) d'une reconstruction de surface.

La tendance des métaux est plutôt à la relaxation mais les faces (100) et (110) des métaux à symétrie cfc tels que Pt [89], Ir [90] et Au [91] reconstruisent. L'or est particulier dans le sens où il est le seul métal de symétrie cfc dont la face (111) soit reconstruite à température ambiante [10].

4.2.2 Origine de la reconstruction ($22 \times \sqrt{3}$) de l'Au(111)

Les réarrangements atomiques qui entraînent la reconstruction de surface des métaux nobles et en particulier de l'Au(111) sont dus à la compétition entre deux effets:

- (1) la tendance des atomes de surface à adopter un paramètre de maille inférieur à celui du volume afin de compenser la perte de coordination,
- (2) la tendance des atomes de volume à imposer leur paramètre de maille de volume aux atomes de surface.

Sous l'influence de ces deux effets opposés, la couche de surface se trouve alors dans un état de forte contrainte. La reconstruction peut alors être considérée comme un moyen de relaxer les contraintes qui règnent dans les couches de surface par l'introduction de dislocations (*i.e.* défauts d'empilement atomique). Pour la face (111), cela se manifeste par une augmentation de la densité d'atomes de surface. La compétition entre les deux effets précités fut modélisée à une dimension par Frenkel et Kontorova pour une couche atomique hétéro-épitaxiale sur un substrat cristallin [92]. Par la suite, ce modèle fut repris par Mansfield et coll. [93]. En l'appliquant à la surface d'Au(111), ils décrivent la reconstruction ($22 \times \sqrt{3}$) de l'Au(111).

La figure 4.2 montre une image STM typique de la reconstruction ($22 \times \sqrt{3}$) de la surface d'Au(111). Cette reconstruction se manifeste par des paires de lignes parallèles dont la maille, multipliée par n , est représentée par le rectangle en blanc sur la figure 4.2. La cellule élémentaire est caractérisée par une maille ($22 \times \sqrt{3}$) qui correspond à l'insertion d'un atome tous les 22 atomes dans la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$, et aucune contrainte dans la direction perpendiculaire $[11\bar{2}]$. Ceci signifie qu'il y a une contraction uniaxiale de 4.5 % selon la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$. Cette contraction se fait indifféremment selon les directions $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[01\bar{1}]$ et $[\bar{1}10]$, toutes trois équivalentes par symétrie hexagonale dans le réseau cfc.

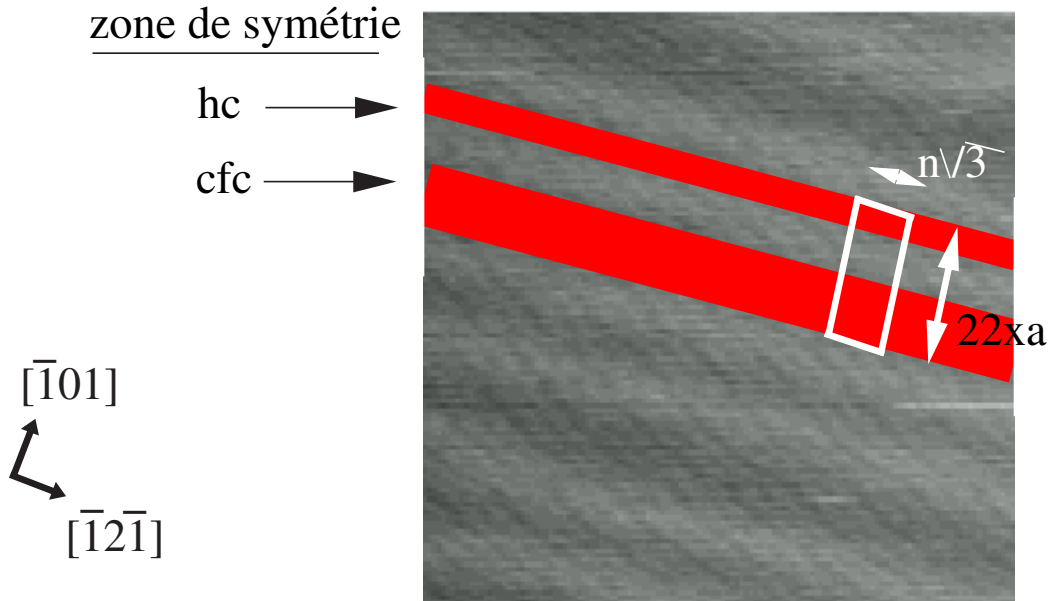


FIG. 4.2 – Image STM ($12.5 \times 12.5 \text{ nm}^2$; $I_t=0.050 \text{ nA}$, $V_t=1.759 \text{ V}$) de la reconstruction ($22 \times \sqrt{3}$) de la surface d'un monocristal d'Au(111); le rectangle représente une maille $22 \times n\sqrt{3}$ où $a=2.88 \text{ \AA}$ est le paramètre cristallin de l'Au et n , nombre réel.

Les paires de lignes parallèles (figure 4.2) séparent alternativement des domaines de symétrie cubique à face centrée (cfc) et hexagonale compacte (hc) qui mesurent respectivement environ 42 \AA et 24 \AA de large. Dans un modèle d'empilement de sphères dures, les domaines cfc et hc correspondent respectivement aux empilements de plans atomiques de type ABCABC... et ABAB.... Dans la mesure où le cristal d'or est de symétrie cfc en volume (donc d'empilement ABC) on peut voir également la reconstruction comme un défaut d'empilement où le plan de surface (C) est remplacé par (A) conduisant à la formation des domaines cfc et hc séparés par des lignes de discommensuration où les atomes occupent des positions intermédiaires entre les sites cfc et hc. Ces atomes surélevés par rapport au plan des domaines cfc et hc, vont imposer une corrugation locale du plan de surface qui se propage dans la direction $[11\bar{2}]$, perpendiculaire à la direction de contraction $[\bar{1}\bar{1}0]$. Ces corrugations sont les lignes parallèles claires que l'on observe généralement sur les images STM d'Au(111) (figures 4.2 et 4.3a).

La reconstruction de la surface d'Au(111) apparaît le plus souvent sous forme de zigzag, avec une maille rectangulaire $75 \times 150 \text{ \AA}^2$, comme le montre la figure 4.3a. La formation de

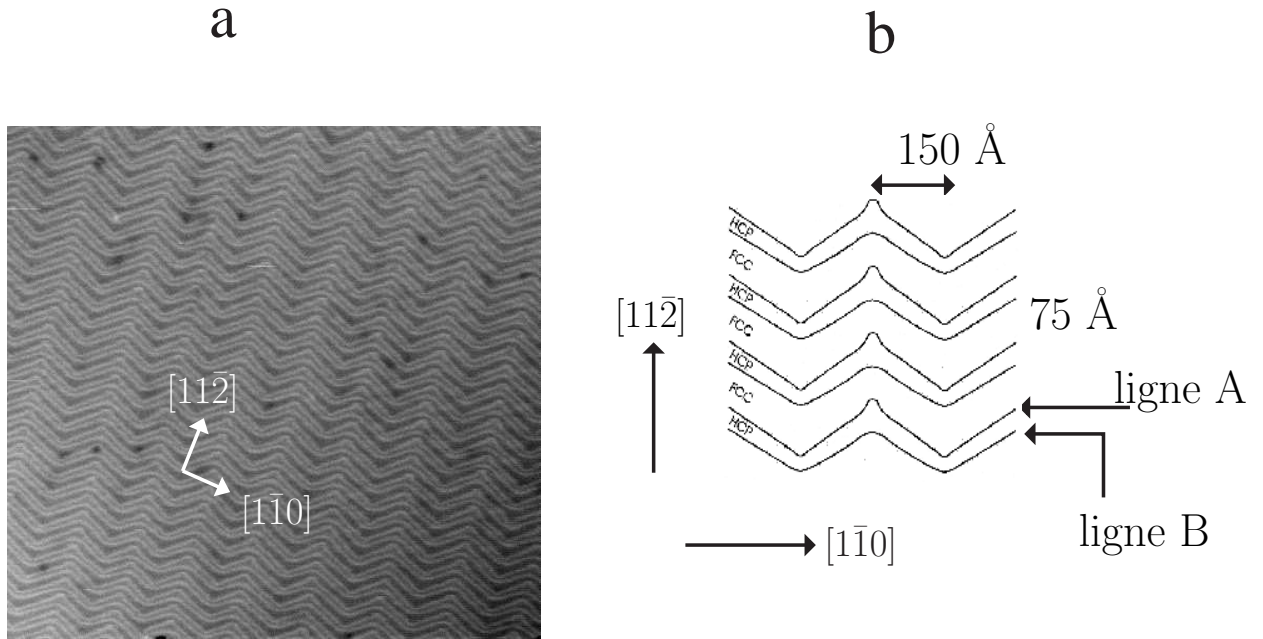


FIG. 4.3 – a) Image STM ($200 \times 200 \text{ nm}^2$; $I_t=0.260 \text{ nA}$, $V_t=0.415 \text{ V}$) et b) schéma de la reconstruction en zigzag de la surface d'Au(111).

cette superstructure en zigzag a été expliquée par Vanderbilt et coll. [94]. Ils démontrèrent que la contraction uniaxiale selon une des trois directions $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ne permet pas une relaxation isotrope des contraintes élastiques de l'ensemble de la surface. Cependant, l'alternance de domaines contraints alternativement selon deux des trois directions de type $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ permet un gain d'énergie pour la surface.

Il faut noter que les jointures des lignes de discommensuration ne sont pas équivalentes, comme cela est illustré sur les figures 4.3 et 4.4. L'image 4.4 a été obtenue récemment par des simulations de dynamique moléculaire trempée dans l'approximation de liaisons fortes (TB-QMD) [95]. Si l'on considère deux lignes de discommensuration parallèles et voisines, A et B (voir figure 4.3b ou 4.4), on observe qu'une des deux lignes (A) présente des coudes en forme de Ω . En fait, le centre des coudes de la ligne (A) présente une dislocation ponctuelle qui se manifeste par la présence et l'absence d'un atome. Ceci va entraîner une coordination de 7 ou 5 au lieu de 6 dans la face (111) comme cela a été observé par Chambliss et coll. par STM [2] pour les coudes de la ligne A. Cette modification de l'environnement topographique au voisinage des coudes va influencer très

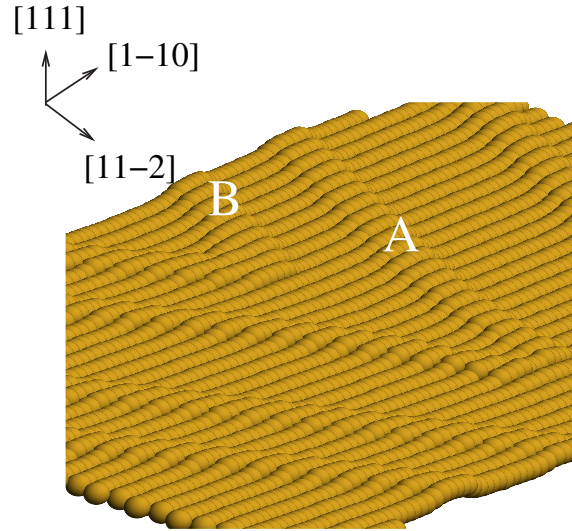


FIG. 4.4 – Image de la reconstruction de la surface d'Au(111) obtenue par des simulations de dynamique moléculaire trempée (à 0 K) dans l'approximation de liaisons fortes (TB-QMD) (extrait de [95]).

fortement la croissance des îlots de cobalt ou de rhodium à température ambiante, dont nous allons présenter les études respectivement dans les sections 4.3 et 6.4.2.

Reconstruction et défauts de surface

Comme la reconstruction est liée à la relaxation élastique des contraintes sur la surface, elle est très sensible aux modifications locales de cette contrainte. En présence de défauts structuraux en surface, tels que des trous ou des dislocations, les images STM montrent une réorganisation de la reconstruction¹. De tels défauts sont plutôt rares sur la surface d'un cristal massif d'Au(111). En revanche, pour un film d'Au(111) préalablement déposé sur un substrat de mica, les dislocations sont fréquentes. La figure 4.5 montre une surface d'Au(111)/mica où une dislocation vis (indiquée par la flèche 1) lève la reconstruction en zigzag pour donner une reconstruction linéaire (flèche 2, figure 4.5).

1. Le motif en zigzag de la reconstruction n'est pas perturbée dans le cas des marches de type (111), mais l'est dans le cas des marches de type (100) [96].

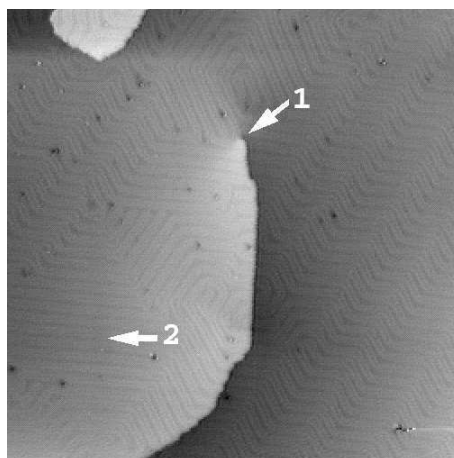


FIG. 4.5 – Image STM ($196 \times 196 \text{ nm}^2$; $I_t=0.960 \text{ nA}$, $V_t=0.593 \text{ V}$) de la reconstruction de la surface d’Au(111)/mica perturbée par une dislocation vis indiquée par la flèche 1; la flèche 2 indique le reconstruction linéaire.

4.3 Croissance à température ambiante

4.3.1 Formation de réseaux ordonnés d’îlots (0D) sur la surface d’Au(111)

Chaque coude d’une ligne (A) de la reconstruction en zigzag de l’Au(111) présente une dislocation ponctuelle (section 4.2). Ces défauts ordonnés de surface agissent comme des centres de nucléation pour des adatoms de Co car après dépôt de quelques pour cents d’atomes de Co (inférieur à la monocouche: MC), pour un taux de dépôt de 0.1 MC/min. , on observe au STM des îlots ordonnés de Co, (figures 4.6a et 4.7a) aux coudes de la reconstruction. Cette croissance dictée par la reconstruction de l’Au(111) a été observé pour la première fois par Voigtländer et coll. [5]. Il faut toutefois noter que ce type de croissance ne se limite pas uniquement au Co mais s’étend également à quelques éléments tels que le Ni [2,3], le Fe [6] et le Rh [7,8]. Notons également que lors de l’homoépitaxie de l’or, les atomes d’Au sont insensibles aux coudes de la reconstruction quand il n’y a pas de contamination de surface [3].

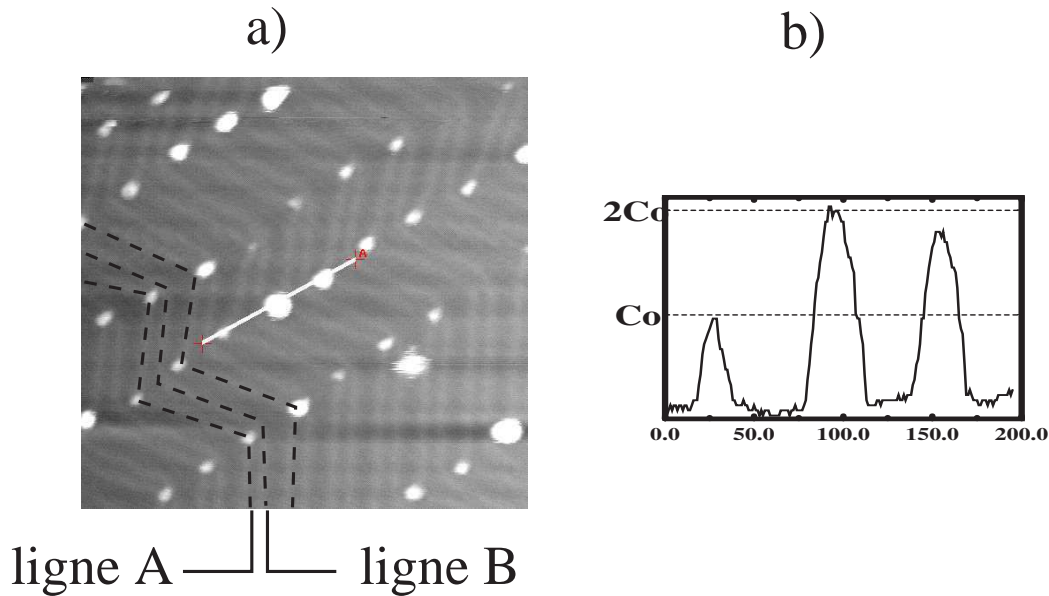


FIG. 4.6 – a) Image STM ($55 \times 55 \text{ nm}^2$; $I_t=0.080 \text{ nA}$, $V_t=1.370 \text{ V}$) de 0.05 MC de $\text{Co}/\text{Au}(111)$ et b) une coupe de la ligne tracée sur l'image 4.6a (on distingue les îlots monocouches et bicouches).

Pour un dépôt de 0.05 MC $\text{Co}/\text{Au}(111)$, on observe que les îlots de Co n'apparaissent quasiment que sur un coude sur deux le long de la direction $[11\bar{2}]$ (figure 4.6a). Les coudes décorés sont uniquement ceux de la ligne (A) (figure 4.6a). L'inéquivalence de la croissance aux coudes de la reconstruction pour 0.05 MC de Co déposée semblerait être due aux différences de contraintes présentes sur les coudes. En effet, Bulou et Goyhenex [95] ont montré par des calculs de dynamique moléculaire que les coudes de forme Ω sont plus contraints. Donc pour relaxer ces contraintes, un échange d'atome d'Au avec un adatome de rayon inférieur serait favorable. Ce processus d'échange a effectivement été observé pour la première fois par Chambliss et coll. dans le cas du $\text{Ni}/\text{Au}(111)$ [2,3]. À la lumière de ce processus d'échange, on peut maintenant décrire le mécanisme de croissance du Co sur l'Au(111) qui fut initialement proposé par Meyer et coll. [4]: les adatoms de Co, provenant de la phase vapeur, diffusent sur la surface jusqu'à atteindre un coude de la reconstruction où un atome d'Au s'échange avec un adatome de Co. L'atome de Co substitué, agit alors comme un site de nucléation pour les autres adatoms de Co qui diffusent.

Une des questions en suspens dans l'étude effectuée avec S. Padovani et coll. [11,88] est la croissance du Co sur l'Au(111) dans les premiers stades de la croissance. C'est ce que nous allons étudié maintenant. Pour le dépôt de 0.05 MC de Co (figure 4.6a), on observe que certains îlots sont hauts d'une couche atomique tandis que d'autres sont hauts de deux couches atomiques comme on peut le voir sur la coupe de la figure 4.6b. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Tölkes et coll. qui ont montré par diffusion d'hélium, que pour des recouvrements de l'ordre de 0.01 MC les îlots étaient essentiellement monocouches et devenaient bicouches pour des recouvrements supérieurs [97].

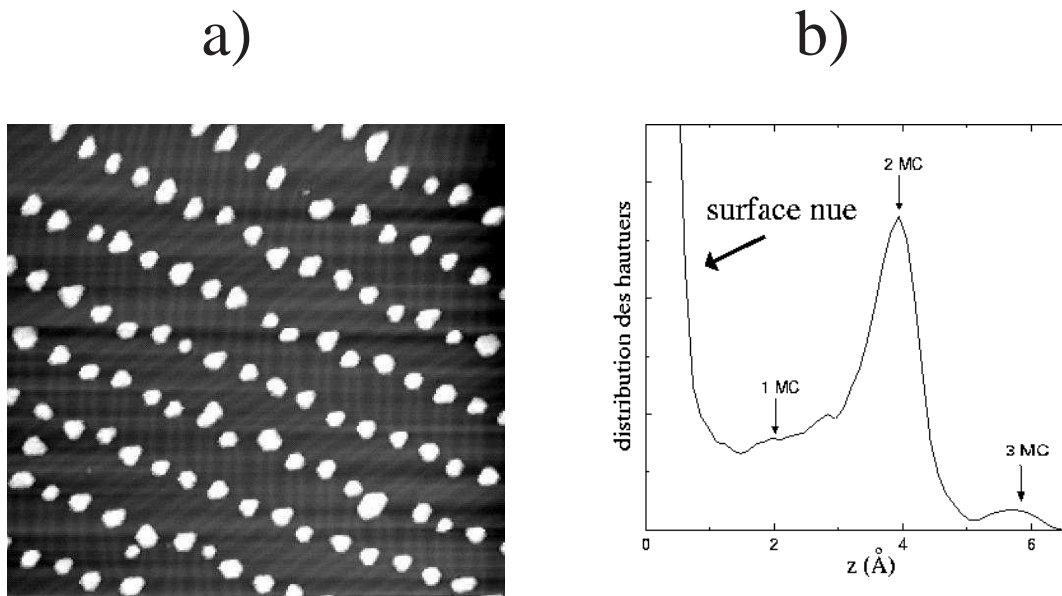


FIG. 4.7 – a) Image STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$; $I_t=1.149 \text{ nA}$, $V_t=1.940 \text{ V}$) de 0.3 MC de Co/Au(111), b) histogramme de la distribution des hauteurs de la figure 4.7a.

Quand on augmente le dépôt de Co à 0.3 MC (figure 4.7a), on observe que les îlots de Co sont essentiellement bicouches (4.10 \AA) (figure 4.7b). Toutefois, il faut noter qu'une très faible proportion d'îlots est monocouche ou tricouche. Pour ce dépôt (0.3 MC), les îlots bicouches de Co, majoritaires, ont un diamètre moyen de 35 \AA et une estimation donne environ 350 atomes par îlot. Une origine possible de cette formation d'îlots bicouches, stables au-delà de 0.05 MC, est due au fort désaccord de paramètre de maille entre le cobalt et l'or qui est de 14 %. Une façon de relaxer partiellement les contraintes est la

formation d'îlots bicouches. Expérimentalement, la taille critique de l'îlot monocouche est de l'ordre de 2 nm, soit environ 30 atomes pour un dépôt de 0.05 MC de Co/Au(111).

4.3.2 Formation de chaînes (1D) et films (2D) de Co sur la surface d'Au(111)

Les images de la figure 4.8 résument brièvement le mode de croissance déjà observé par S. Padovani et coll. [88] pour différents recouvrements de Co/Au(111) (de 1 MC à 4 MC). Lorsqu'on augmente le recouvrement de cobalt de 0.3 MC (figure 4.7a) à environ 1 MC (figure 4.8a), les îlots s'élargissent en taille latéralement. Puis ils coalescent d'abord dans la direction $[11\bar{2}]$ pour former des chaînes d'îlots (1D) séparées de 150 Å environ. De plus en plus d'îlots poussent entre les chaînes quand on augmente le recouvrement (2 MC (figure 4.7b)) et un film rugueux de deux plans atomiques est obtenu. Pour un recouvrement de 4 MC (figure 4.8c), la morphologie du dépôt est encore fortement marquée par la reconstruction de l'Au(111) puisque les îlots présentent une disposition similaire à ceux du début de la croissance.

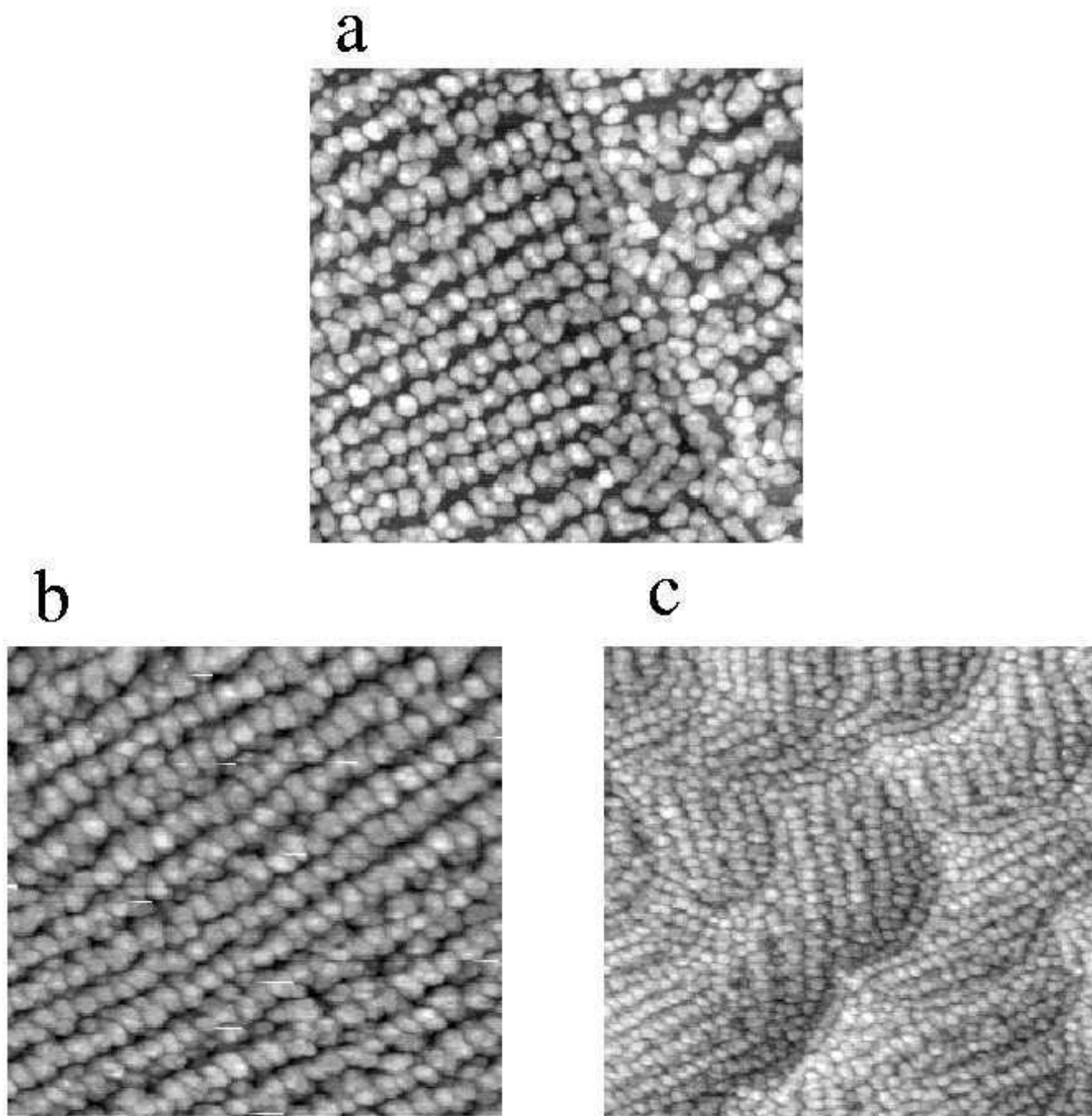


FIG. 4.8 – Images STM pour différents recouvrements de $\text{Co}/\text{Au}(111)$ a) 1 MC ($150 \times 150 \text{ nm}^2$; $I_t=0.470 \text{ nA}$, $V_t=0.369 \text{ V}$), b) 2 MC ($150 \times 150 \text{ nm}^2$; $I_t=0.570 \text{ nA}$, $V_t=0.217 \text{ V}$), c) 4 MC ($250 \times 250 \text{ nm}^2$).

4.4 Propriétés magnétiques et dimensionnalité du Co sur l'Au(111)

Dans la section précédente, nous avons vu qu'il était possible de contrôler la dimensionnalité des structures en variant la quantité de Co sur la surface d'Au(111). Cette possibilité est très intéressante car elle va nous permettre d'étudier les propriétés magnétiques du Co en fonction de la dimensionnalité du dépôt de Co (agrégats (0D), des chaînes (1D) et films (2D)). Après avoir rappelé le comportement superparamagnétique des agrégats (0D) de Co dans la section 4.4.1, nous allons montrer dans la section 4.4.2 que lors du régime où les îlots coalescent peu à peu pour former des chaînes (transition morphologique 0D à 1D), il est possible d'augmenter la température de blocage des agrégats de Co sur l'Au(111). Puis nous allons nous intéresser au comportement magnétique du dépôt de Co lorsque sa dimensionnalité passe de 1D à 2D (figure 4.8).

4.4.1 Les agrégats superparamagnétiques

En raison du champ de saturation élevé de l'ordre du Tesla [98], nous avons sondé le magnétisme des agrégats de Co par SQUID. Pour l'analyse magnétique *ex situ* au SQUID, nous avons fait croître les structures de Co sur une surface d'Au(111) préalablement déposée sur du mica. Puis nous avons recouvert les structures de Co d'une couche d'Au afin de les protéger de toute contamination.

Les résultats obtenus au SQUID, à 300 K, pour des champs appliqués perpendiculairement et parallèlement à la surface de l'échantillon, sont présentés sur la figure 4.9. Les courbes obtenues dans les deux configurations sont identiques (aimantation rémanente et champ coercitif nuls) et similaires à une courbe de Langevin, indiquant un comportement superparamagnétique² des îlots de Co, pris en sandwich entre les couches d'or, avec une température de blocage inférieure à la température de mesure de 295 K. La température de blocage de ce type d'îlots est de l'ordre de 30 K [98]. Un ajustement des résultats

2. voir section 3.2.7

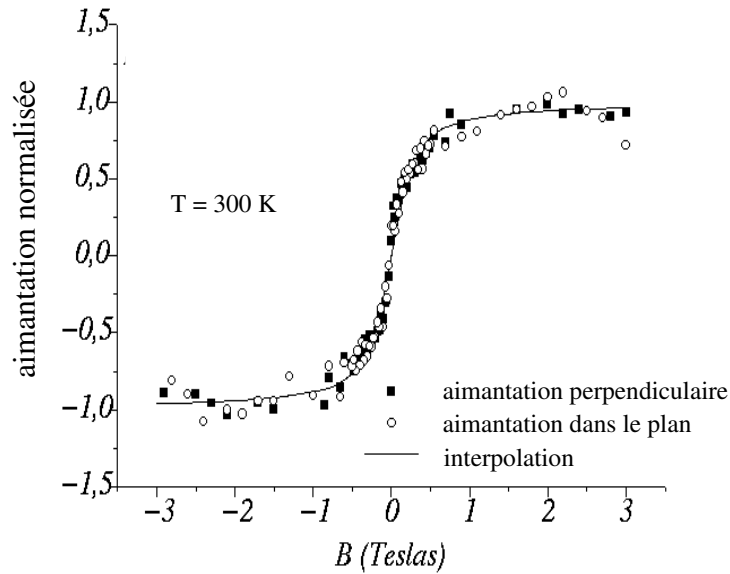


FIG. 4.9 – Courbes de l'aimantation en fonction du champ, enregistrées à 300 K au SQUID sur un échantillon de $Au/(0.4 \text{ MC})Co/(10 \text{ MC})Au/mica$.

expérimentaux de la figure 4.9 par une fonction de Langevin donne une taille moyenne de 2500 atomes par îlot alors qu'une estimation à partir d'image STM d'îlots ordonnés (figure 4.7a) donne environ 600 atomes par îlot. Cette différence s'explique par la croissance particulière du Co sur Au(111)/mica. La surface d'Au(111)/mica présente de larges zones où la reconstruction en zigzag est levée par des dislocations vis pour stabiliser une reconstruction linéaire (figure 4.5). Cette reconstruction linéaire ne permet pas la formation de structures auto-organisées de Co. En effet, l'absence de dislocations ponctuelles entraîne une nucléation aléatoire des atomes de Co dans les zones de reconstruction linéaire (la zone encadrée dans la figure 4.10). La figure 4.10 montre que les îlots qui poussent sur la reconstruction linéaire (îlots de type **2**) sont environ 5 fois plus gros que ceux qui sont ordonnés (îlots de type **1**). Cette remarque est très importante du point de vue du magnétisme puisque le SQUID donne une moyenne du moment magnétique des agrégats sur l'ensemble de l'échantillon.

En effet, une détermination de la proportion des îlots de type **1** et **2** montre que malgré leur faible proportion, la contribution des gros îlots est la plus importante du point de vue du magnétisme.

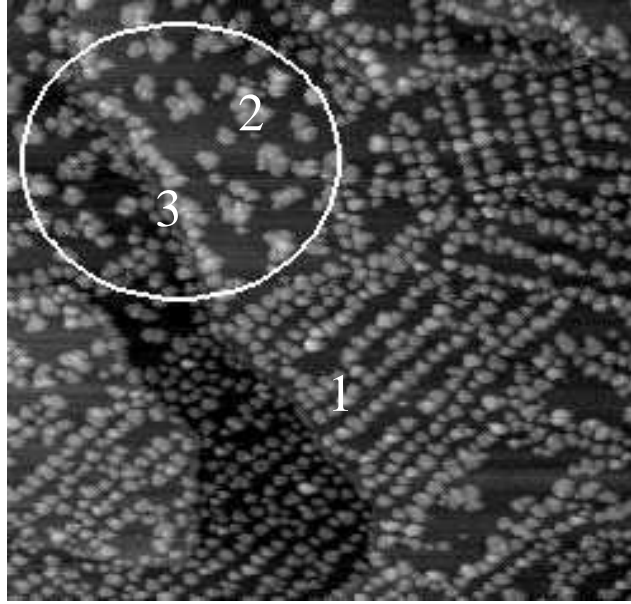


FIG. 4.10 – Images STM de Co déposé sur une surface d'Au(111)/mica. Dans l'image a) 0.4 MC, ($300 \times 300 \text{ nm}^2$; $I_t=0.450 \text{ nA}$, $V_t=0.650 \text{ V}$), on distingue des zones présentant trois types d'îlots: (1) îlots ordonnés, (2) îlots aléatoirement adsorbés (zone encerclée) et (3) îlots sur les bords des marches.

Le résultats d'un ajustement des points expérimentaux (Fig. 4.9) par la somme de deux fonctions de Langevin correspondant respectivement aux populations $N_1 = 500 \pm 100$ et $N_2 = 2500 \pm 500$ d'atomes de Co de moment magnétique $\mu_1 = N_1\mu_{Co}$ et $\mu_2 = N_2\mu_{Co}$ (avec $\mu_{Co} = 1.7\mu_B$ [1]), donne une estimation de $30 \pm 10\%$ et $70 \pm 10\%$ pour les îlots de type 2 et 1 respectivement. Ce résultat est en accord avec les images de STM.

4.4.2 Des chaînes d'îlots de Co aux films: apparition du ferromagnétisme

Comme les agrégats de Co présentent une température de blocage, T_B , de l'ordre de 30K pour des dépôts de 0.3 MC et que d'après l'expression 3.29 (section 3.2.7) T_B est proportionnelle au volume des agrégats, alors il doit être possible d'augmenter T_B par augmentation du recouvrement du Co. Dans un premier temps, nous allons montrer que ceci est effectivement le cas dès la formation des chaînes de Co. Puis dans un second temps nous allons étudier l'apparition du magnétisme lors de la transition entre 1D et 2D du dépôt de Co.

En partant, à 300 K, d'une situation où les îlots sont bien séparés les uns des autres (Fig. 4.7a), on augmente par dépôts successifs la couverture de Co. Entre deux dépôts consécutifs, on effectue une mesure Kerr *in situ*, ceci jusqu'à l'épaisseur où un signal magnétique apparaît. Dans les expériences effectuées, un signal magnétique polaire est apparu à environ 1.2 MC (figure 4.11a).

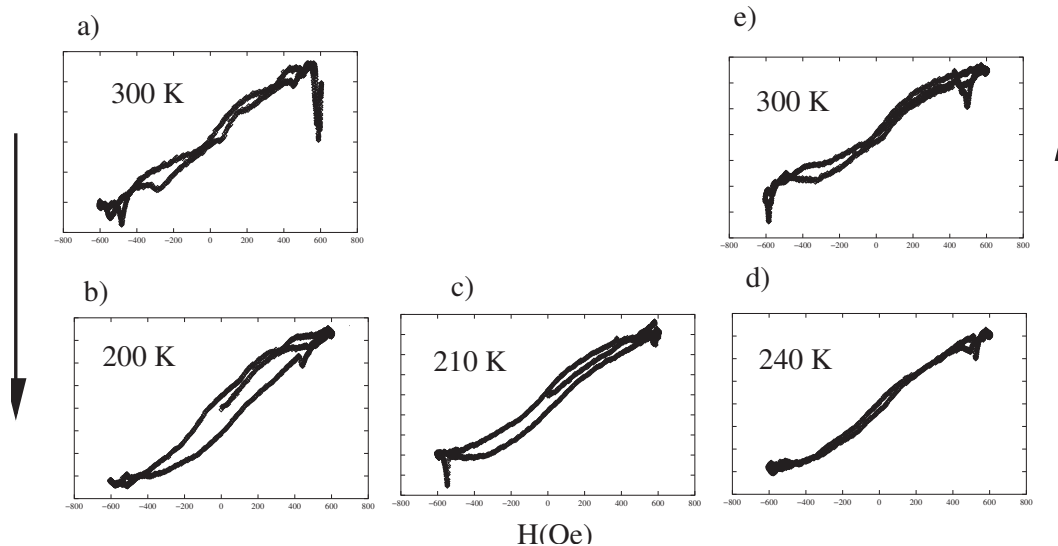


FIG. 4.11 – Mesures Kerr polaire *in situ* pour un film de 1.2 MC de Co/Au(111) à 300 K (a), suivie d'un refroidissement à 200 K (b) puis d'un recuit à 210 K (c), 240 K (d) et 300 K (e).

De là, nous avons refroidi l'échantillon à 200 K, puis rechauffé à la température de dépôt 300 K. Les résultats des mesures Kerr réalisées en configuration polaire sont présentés sur la figure 4.11. À 300 K, avant refroidissement, le signal magnétique forme une droite inclinée. Quand on refroidit à 200 K, le cycle s'ouvre puis se referme à 240 K au cours du retour à 300 K (figure 4.11e). La courbe d'aimantation est similaire à celle obtenue avant refroidissement (figure 4.11a) présentant ainsi un comportement totalement réversible. On peut alors penser que pour le dépôt de 1.2 MC, les îlots devenus plus volumineux présentent une température de blocage proche de 200 K. En effet, l'analyse des images STM de la morphologie du dépôt à 300 K montre que les îlots de Co ont coalescé pour former des chaînes le long de la direction $[11\bar{2}]$ (Fig. 4.8a). On peut supposer que l'interaction magnétique entre les chaînes est encore faible, si bien que ces chaînes forment plutôt des blocs de spins, fluctuant à 300 K et ferromagnétiques en-dessous de 200 K. Ainsi, en passant des îlots aux chaînes de Co/Au(111) par augmentation du dépôt, on a augmenté la température de blocage de 30 K à 200 K.

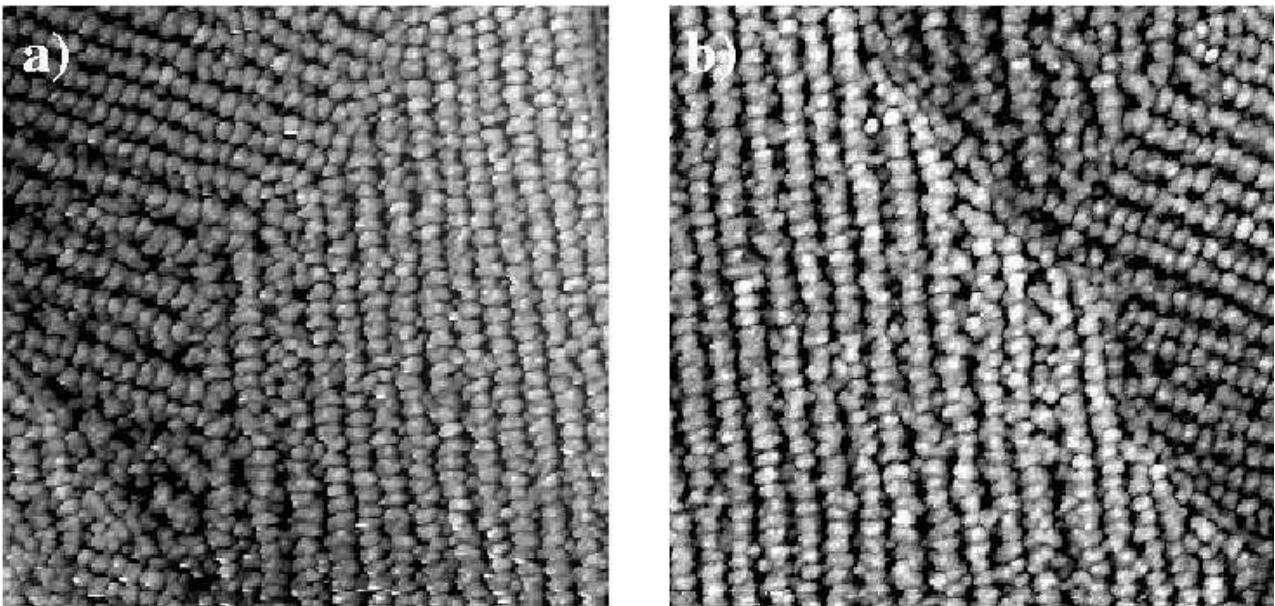


FIG. 4.12 – a) et b) images STM ($200 \times 200 \text{ nm}^2$) de 1.4 MC et 1.6 MC Co/Au(111).

Sur un monocristal d'Au(111), nous avons observé une transition brutale vers 1.6 MC [88], alors qu'aucun signal magnétique n'était détecté à 1.4 MC. Un cycle d'hystérésis rectangulaire apparaissait à 1.6 MC. Parallèlement, les images STM ne montraient aucun changement morphologique entre les deux dépôts (figure 4.12a-b). Mais au cours d'expérience répétées, réalisées récemment, nous avons observé une apparition progressive du magnétique entre 1.2 MC et 2 MC (figure 4.13a-d). La différence d'apparition du signal magnétique entre les nouvelles expériences et les anciennes faites avec S. Padovani proviennent probablement d'un mauvais positionnement d'un polariseur lors des premières expériences. Le dispositif Kerr étant plus sensible maintenant, on observe donc un signal plus tôt. Ces mesures Kerr *in situ*, réalisées en configuration polaire, sont présentées dans la figure 4.13. De 1.2 MC à 2 MC (figure 4.13a-d), les cycles d'hystérésis se redressent et s'ouvrent progressivement avec une aimantation rémanente et un champ coercitif qui augmentent. Cette augmentation du champ coercitif traduit un renforcement de l'anisotropie du film (expression 3.22 dans section 3.2.6). Entre 2 MC et 2.8 MC, le cycle d'hystérésis devient rectangulaire avec une aimantation rémanente proche de 100 %. Le système est donc stable magnétiquement à long terme avec une anisotropie perpendiculaire au plan de l'échantillon car les mesures ont été faite en configuration polaire.

Pour toutes les mesures Kerr *in situ* effectuées sur des dépôts compris entre 1.2 MC et 2.8 MC à 300 K, aucun signal n'a été détecté en configuration longitudinale. À 4.2 MC (figure 4.13), le cycle enregistré à 300 K présente une réduction du champ coercitif par rapport à celui du dépôt de 2.8 MC. Au-delà de 6 MC, le champ coercitif s'annule, parallèlement à l'apparition d'un cycle Kerr longitudinal. Ceci marque la fin de la réorientation magnétique du film où l'aimantation passe de la direction perpendiculaire à celle parallèle au plan du film. Cette réorientation, largement étudiée, tant expérimentalement que théoriquement, résulte de la prédominance de l'anisotropie de forme [78], qui tend à faire passer l'aimantation dans le plan, contrairement à la contribution d'interface qui tend à stabiliser l'aimantation perpendiculaire.

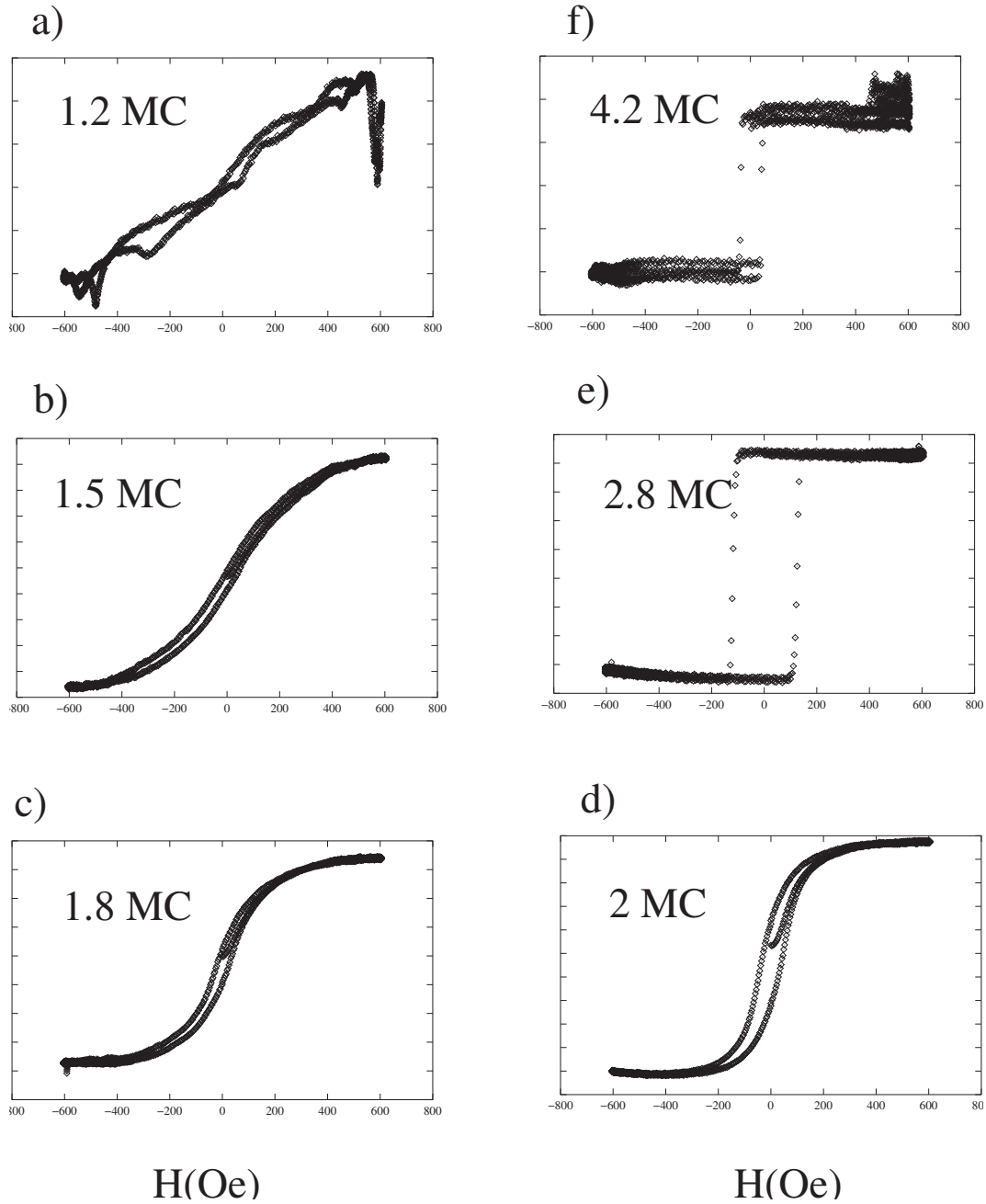


FIG. 4.13 – Mesures Kerr *in situ* en configuration polaire de Co/Au(111) à 300 K pour différentes couvertures de Co (de 1.2 MC à 4.2 MC).

4.4.3 Modèle

L'apparition progressive du ferromagnétisme que nous avons observée (figure 4.13) s'explique bien en terme de percolation magnétique au moyen d'un réseau de blocs de spins. L'interaction est modélisée par un Hamiltonien d'Heisenberg anisotrope à 2D. Ce modèle est particulièrement bien adapté au système étudié, Co/Au(111), car il donne une bonne compréhension du lien entre le taux de percolation d'un film de Co et ses propriétés magnétiques. Il est à noter qu'il ne s'agit pas de simuler le mécanisme de croissance du Co sur la surface reconstruite de l'Au(111). C'est pourquoi dans ce modèle, développé par S. Padovani [99], la surface d'Au(111) est modélisée par un réseau hexagonal de paramètre de maille égal à 75 \AA , dont chaque site hexagonal peut être occupé ou non par un îlot. L'état initial est pris à partir d'un recouvrement d'une monocouche de Co où les îlots forment des chaînes le long de la direction $[11\bar{2}]$ (figure 4.14). Sur le schéma de la figure 4.14, pour 1 MC équivalente de Co, seulement 50 % de la surface est recouverte par le Co (sites gris) car les îlots sont bicouches.

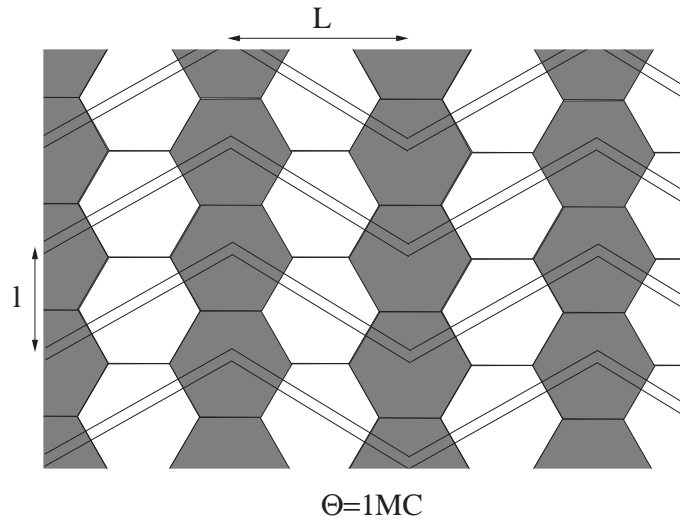


FIG. 4.14 – Représentation schématique d'une monocouche équivalente de Co/Au(111) quand les îlots bicouches (sites gris) forment des chaînes le long de la direction $[11\bar{2}]$, les sites blancs sont inoccupés. l est le paramètre du réseau triangulaire ($l=75 \text{ \AA}$) avec $L=l\sqrt{3} \sim 130 \text{ \AA}$.

La complétion du film 2D est décrite par des îlots déposés aléatoirement entre les chaînes au moyen de simulations Monte Carlo [99]. Le comportement magnétique du système est décrit par un Hamiltonien de Heisenberg anisotrope à 2D constitué de trois termes [99]:

$$\mathbf{H} = -\frac{\gamma S}{4} \sum_{i,j} \delta_{(i,j)} \vec{\sigma}_i \epsilon_i \cdot \vec{\sigma}_j \epsilon_j - K_{eff} V_0 \sum_i (\sigma_i^z \epsilon_i)^2 - M_s V_0 H \sum_i \sigma_i^z \epsilon_i \quad (4.1)$$

où ϵ_i est le nombre d'occupation du site i égal à 0 ou 1 selon que le site est occupé ou non par un îlot et σ_i est le moment magnétique géant normé d'un îlot sur un site i ($\sigma_i = 1$ ou -1 selon que le moment est orienté vers le haut ou vers le bas).

Le premier terme dans \mathbf{H} décrit l'interaction d'échange entre deux îlots premiers voisins tel que $\delta_{(i,j)}$ est nul pour des voisins d'ordre supérieur. γS est l'énergie de paroi magnétique entre 2 îlots voisins avec γ la densité d'énergie de surface³. Le second terme dans \mathbf{H} décrit l'énergie de la barrière d'anisotropie telle qu'elle a été définie dans la section 3.2.7. Le dernier terme de l'Hamiltonien \mathbf{H} décrit le couplage Zeeman entre le moment magnétique d'un îlot de volume V_0 et le champ appliqué H .

On peut remarquer que dans la limite où les îlots sont dissociés (c.-à-d. à 0D quand $S = 0$) \mathbf{H} est l'Hamiltonien d'une assemblée d'îlots superparamagnétiques. Les ordres de grandeurs des énergies prises en compte dans le calcul sont:

$$\gamma S \sim 200 \text{ K} \quad \text{où} \quad \gamma \sim 10^{-3} \text{ J/m}^2 \text{ et } S \sim 300 \text{ \AA}$$

$$K_{eff} V_0 \sim 1000 \text{ K} \quad \text{où} \quad K_{eff} = 1 \text{ MJ/m}^3 \text{ } V_0 \sim 20 \text{ nm}^3$$

$$M_s V_0 H \sim 1 \text{ K.Oe}^{-1} \quad \text{où} \quad M_s = 1428 \text{ Oe}$$

3. section 3.2.6

Les domaines magnétiques et les courbes d'aimantation ont été calculés en fonction du taux de recouvrement de Co (de 1 à 2 MC) par des simulations Monte Carlo. Les résultats de ces simulations numériques sont présentés dans la figure 4.15. On a reporté les configurations des domaines magnétiques dans l'état désaimanté ainsi que les courbes d'aimantation calculées à 300 K pour différents taux de couverture.

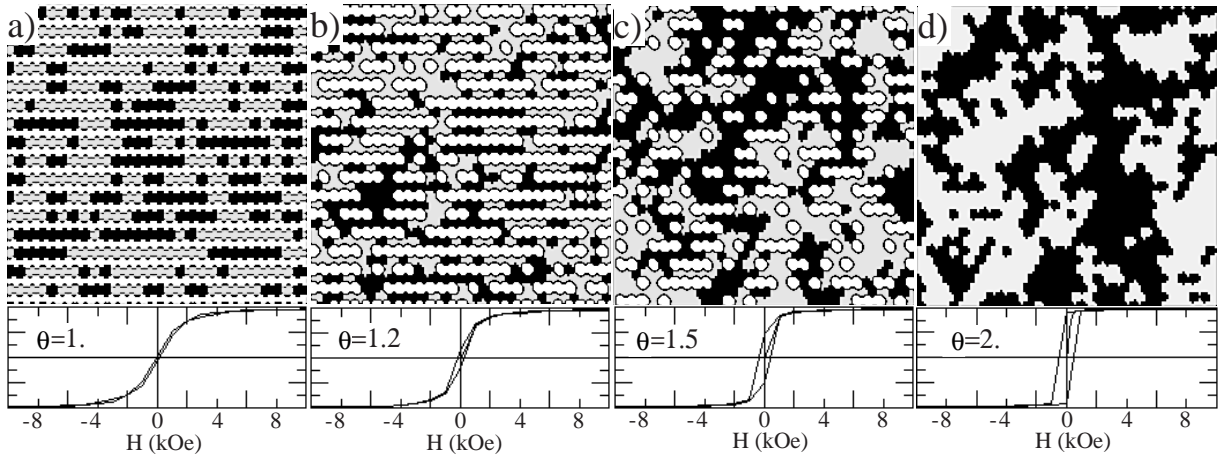


FIG. 4.15 – Configurations des domaines magnétiques dans l'état désaimanté ainsi que les courbes d'aimantation calculées à 300 K pour différents taux de couverture θ , avec θ compris entre 1 MC et 2 MC. Les sites blancs inoccupés, les sites noirs (gris) correspondent à une valeur négative (positive) de la composante de l'aimantation selon l'axe Z.

À 1 MC où les îlots sont superparamagnétiques (figure 4.15a), on observe qu'au fur et à mesure que le recouvrement de Co augmente, un cycle d'hystérésis apparaît progressivement (avec une augmentation du champ coercitif) jusqu'à l'obtention d'un cycle droit à 2 MC (figure 4.15d). Pour les dépôts inférieurs à 1.5 MC (figures 4.15a-b), la taille des domaines magnétiques est encore faible car la percolation magnétique vient de démarrer. À 1.5 MC (figure 4.15c) la taille des domaines magnétiques augmente et un cycle d'hystérésis apparaît avec une aimantation rémanente équivalente à 60 % de M_S . Enfin à 2 MC (figure 4.15d), de larges domaines se sont formés et un cycle d'hystérésis avec un champ coercitif de l'ordre de 500 Oe est observé.

Les résultats de la variation de la courbe d'aimantation en fonction du recouvrement en Co, obtenus par les simulations Monte Carlo présentées ci-dessus, sont qualitativement en bon accord avec les résultats expérimentaux (figure 4.13). Par ailleurs, les cartes des domaines magnétiques dans l'état désaimanté en fonction de la couverture de Co, montrent que l'apparition progressive du ferromagnétisme serait due à un phénomène de percolation magnétique.

4.5 Croissance à 30 K

Après avoir montré dans la section précédente que la croissance du Co est gouvernée par la reconstruction de la surface d'Au(111) à température ambiante (300 K), nous allons montrer dans cette section que les effets cinétiques dictent la nucléation et la croissance. Ce qui va conduire à des morphologies de dépôts complètement différentes à basse température (30 K).

Quand le substrat d'Au(111) est refroidi à basse température, le libre parcours moyen des adatoms diffusant sur la surface peut devenir inférieur à la distance de séparation entre les défauts ponctuels, situés aux coudes de la reconstruction de l'Au(111). Il est alors possible de faire croître de très petits agrégats avec une forte densité de surface à basse température. La densité d'îlots est alors donnée par $N \sim R^{1/3} \exp(-E_d/3k_B T)$ où R est le taux de déposition et E_d la barrière de diffusion (voir section 3.1.4). Ceci va induire un mode de croissance différent de celui obtenu à 300 K. En effet, pour de très faibles dépôts (0.15 MC à 30 K), les images STM montrent que les îlots sont répartis de façon aléatoire sur la surface d'Au(111) (voir figure 4.16a). La croissance n'est plus dictée par les coudes de la reconstruction comme à température ambiante. La coupe selon la ligne tracée sur la figure 4.16a (la figure 4.16b) montre que les îlots sont hauts d'une couche atomique de Co et sont larges de quelques angström de diamètre.

Ces îlots monocouches de Co ainsi formés coalescent avant d'atteindre la taille critique pour former une bicouche. Il s'en suit alors une croissance quasiment couche par couche car les morphologies des films (jusqu'à 6 MC) sont similaires quelque soit leur épaisseur. Cette

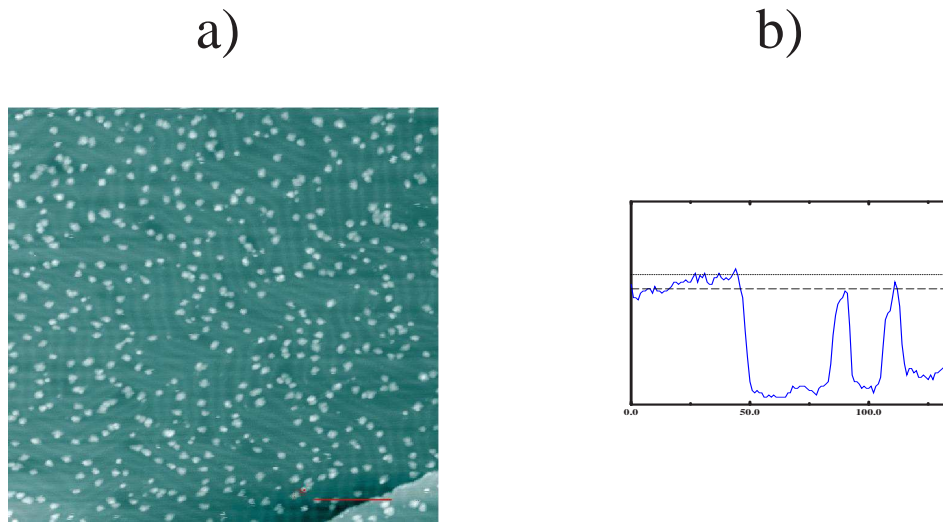


FIG. 4.16 – a) Image STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$; $I_t=0.460 \text{ nA}$, $V_t=0.754 \text{ V}$) de 0.15 MC de Co/Au(111) enregistrée à 70 K après dépôt à 30 K et b) une coup de la ligne tracée sur l'image 4.16a. La ligne continue désigne une monocouche d'Au et la ligne tiretée désigne une monocouche de Co.

croissance quasi couche par couche à basse température (figure 4.17a) est complètement différente de la croissance tridimensionnelles observée à 300 K.

4.6 Évolution de la morphologie des films de Co déposés à 30 K après recuit à 300 K et au-delà

Les films de Co déposés à 30 K ont été également observé au STM à différentes températures de recuit. Les images de STM montrent que ces films, constitués de petits îlots compacts de Co, sont très stables en-dessous de 200 K (figure 4.17a). Mais entre 200 K et 300 K, les films présentent un changement de morphologie et cela quel que soit leur épaisseur. Les îlots commencent à coalescer à 200 K (figure 4.17b) pour donner des structures de forme labyrinthique à 300 K (figure 4.17c).

Parallèlement aux observations faites en STM, les spectres Auger montrent que les films de 2 MC et plus sont très stables (*i.e.* il n'y a pas d'interdiffusion dans le volume) quelle que soit la température de recuit (jusqu'à 300 K) car aucune diminution du pic du

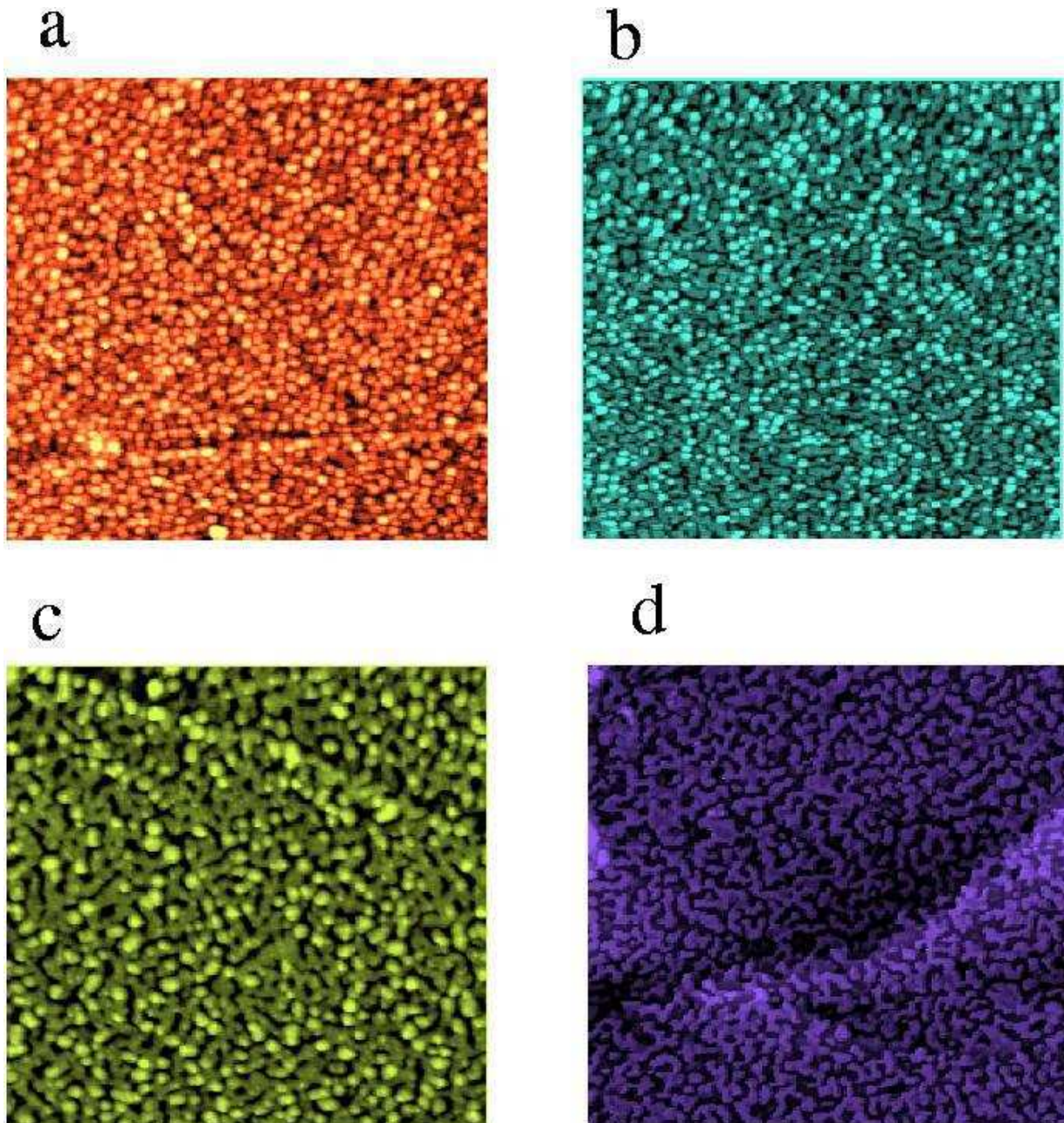


FIG. 4.17 – Images *STM* ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) de 1.7 MC de Co/Au(111) enregistrées a) à 70 K, b) 200 K, c) et d) 300 K après dépôt à 30 K. L'image d) a été enregistrée à 300 K après recuit à 500 K.

Co n'a été observée. Comme seule la morphologie des films a changé et que la quantité de Co n'a pas diminué au cours des recuits à 300 K (d'après spectrométrie Auger), ceci laisse suggérer que la modification de l'aspect de la surface est due soit à une augmentation de la rugosité de l'interface Co/Au soit à un effet de recuit entraînant une coalescence des îlots ou aux deux effets à la fois.

Pour des températures de recuit inférieures à 450 K, les images STM enregistrées après refroidissement à 300 K ne montrent aucune évolution des films par rapport aux images prises à 300 K avant recuit. Mais pour des températures de recuit supérieures ou égales à 500 K, on observe sur les images STM un film fragmenté en îlots formant des structures interconnectées (figure 4.17d). Il faut noter que dans ces structures ainsi formées, il est difficile de distinguer clairement le Co de l'Au.

4.7 Magnétisme du Co/Au(111) déposé à basse température 30 K

Comme on pouvait s'y attendre, la modification du mode de croissance à basse température n'est pas sans effet sur les propriétés magnétiques des films déposés à 30 K. En effet, nous allons voir que les films déposés à 30 K (de 1.7 MC à 5 MC) présentent une anisotropie magnétique différente de celle des films réalisés à 300 K. Nous verrons également l'effet du recuit à 300 K et au-delà sur les propriétés magnétiques des films réalisés à 30 K.

4.7.1 Aimantation dans le plan à 30 K

Le magnétisme des films de Co (de 0 à 6 MC) déposés à 30 K a été sondé par effet Kerr d'une part à la température de dépôt et d'autre part à différentes températures de recuit et cela jusqu'à 450 K. La figure 4.18 montre les courbes Kerr polaires et longitudinales enregistrées à 30 K et après recuit à 300 K pour 1.7 MC de Co déposée à 30 K. Les courbes obtenues montrent un cycle d'hystérésis en configuration longitudinale et aucun signal en

configuration polaire (figure 4.18a-b) à 30 K. Ceci montre clairement que l'aimantation du film est dans le plan contrairement aux films d'épaisseurs comparables mais déposés à 300 K qui présentent une anisotropie perpendiculaire.

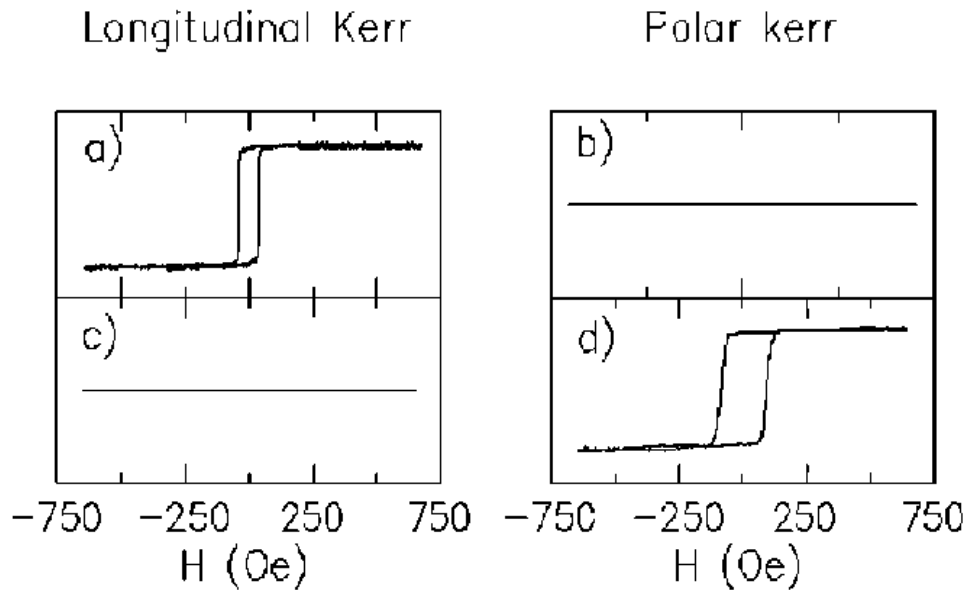


FIG. 4.18 – a) et b) Mesures Kerr en configuration longitudinale et polaire à 30 K juste après dépôt de 1.7 MC de Co sur l'Au(111), c) et d) même mesures après recuit à 300 K.

Comme nous l'avons rappelé dans la section 3.2.5, l'anisotropie magnétique résulte d'un équilibre entre différentes contributions. L'énergie d'anisotropie magnétique peut s'écrire:

$$E = K_{eff} \sin^2 \theta \quad (4.2)$$

et

$$K_{eff} = (K_{mcs} + K_d + K_{me}) \quad (4.3)$$

Dans le cas du Co/Au(111), les films ultraminesces (< 4MC) déposés à 300 K possèdent une forte anisotropie perpendiculaire due à K_{eff} , l'anisotropie d'interface, (section 4.4.2). Chappert et coll. [87] ont montré que la principale contribution à l'anisotropie d'interface pour de tels films résulte du terme magnétoélastique K_{me} qui domine sur les deux autres

termes dans l'expression 4.3; ceci explique la stabilisation de l'aimantation hors du plan. Cette prédominance du terme magnétoélastique est due principalement à une dilatation résiduelle de la maille de 3.5 % [100].

Au contraire, le film de Co monocouche déposé à 30 K est amorphe comme l'indique l'absence de diagramme LEED. Les termes d'anisotropie magnétocristalline de surface et magnétoélastique (respectivement K_{mcs} et K_{me}) sont alors négligeables. Il s'en suit que seul le terme dipolaire $K_d = -2\pi M_S$ contribue à l'énergie d'anisotropie, ce qui a pour effet de favoriser l'aimantation dans le plan du film ($\theta = \pi/2$ dans l'expression 4.2), ce que nous observons à 30 K.

4.7.2 Réorientation de l'aimantation au cours d'un recuit à température ambiante (300 K)

Pour des films compris entre 1.7 MC et 5 MC, une réorientation de l'axe d'aimantation facile est observée quand les films sont recuits à 300 K (figure 4.18c-d). L'aimantation passe de l'axe parallèle au plan à l'axe perpendiculaire au plan. Notons que cette réorientation n'est pas un phénomène de transition critique car le basculement de l'aimantation n'est pas réversible. La température de réorientation s'étale sur une large fenêtre comprise entre 260 K et 400 K et cela quelque soit l'épaisseur du film comprise entre 1.7 MC et 5 MC. Cette distribution de température de réorientation de l'axe d'aimantation facile semble indiquer un phénomène thermiquement activé, car la réorientation n'a lieu qu'au-dessus d'une certaine température.

Pour comprendre cette transition irréversible de la direction d'anisotropie lors de la réorientation magnétique, il faut se rappeler du changement morphologique des films de Co observé au STM, lors des recuits au-dessus de 200 K (figure 4.17c). Comme l'aspect des films de Co change, on peut penser que des changements structuraux s'opèrent dans les films. Les contraintes dans les films vont alors se modifier ce qui entraîne une réorientation de l'aimantation perpendiculairement au plan du film.

Au-delà de 5 MC l'aimantation est définitivement bloquée dans le plan comme pour les films similaires déposés à température ambiante. L'anisotropie de forme l'emporte sur celle

d'interface. La réorientation de l'aimantation peut être empêchée et stabilisée dans le plan en recouvrant les films de Co par un film d'or avant de porter le système à température ambiante. Ceci est plutôt surprenant car pour des films déposés à 300 K, le recouvrement des films de Co par un film d'or favorise généralement une aimantation hors du plan [101].

4.7.3 Évolution du magnétisme après recuit à 450 K

Après avoir montré dans le précédent paragraphe que les films de Co déposés sur l'Au(111) à 30 K présentent une anisotropie planaire qui se réoriente perpendiculairement au plan de surface lors de recuit à 300 K, nous allons voir que, lorsqu'on recuit ces films entre 300 K et 450 K, cela induit une modification du champ coercitif.

Nous avons considéré les films de Co déposés à 30 K et recuits à température ambiante. Après avoir recuit les films à une température donnée entre 300 K et 450 K pendant une minute, nous les avons refroidis à 300 K pour comparer les cycles d'hystérésis obtenus avant et après recuit.

La figure 4.19 montre les cycles d'hystérésis ainsi que l'évolution du champ coercitif à 300 K après recuit à différentes températures d'un film de 1.7 MC de Co/Au(111) déposé à 30 K. Les courbes d'aimantation mesurées à 300 K montrent que le champ coercitif augmente avec la température de recuit (figure 4.19b) et passe de 20 Oe après un recuit à 300 K à 580 Oe après un recuit à 450 K. Il faut noter qu'à 500 K, les films ne présentent plus de cycle d'hystérésis, ce qui laisse à penser que le film se fragmente en îlots superparamagnétiques. Ceci est en accord avec les images STM enregistrées à 300 K après recuit 500 K (voir figure 4.17d).

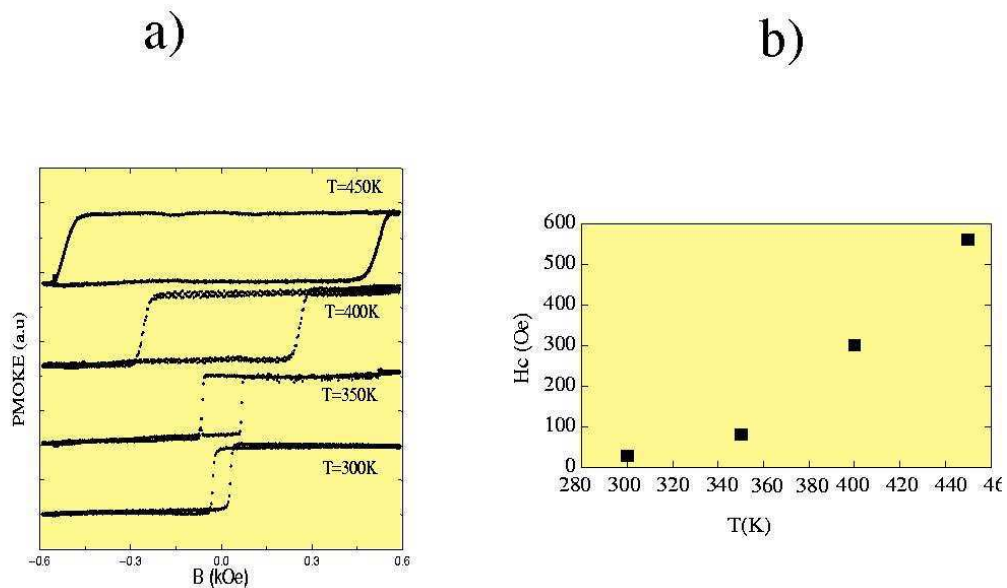


FIG. 4.19 – a) Mesures Kerr polaire et b) variation du champ coercitif enregistrées à 300 K, après recuit à différentes températures d'un film de 1.7 MC de Co/Au(111) déposé à 30 K.

Pour des températures de recuit inférieures à 450 K, aucune modification morphologique n'est observée en STM (section 4.6). On en déduit que la variation du champ coercitif est due à une modification de l'interface Co/Au. La modification de l'interface Co/Au peut être due à plusieurs effets comme les changements de contraintes dans le film mais également à une diffusion entre le Co et l'Au. Il est clair que des changements de contraintes peuvent se produire dans le film sans qu'aucune modification morphologique ne puisse être observée au STM, mais cela est peu probable comme nous l'avons noté lors de la réorientation de l'aimantation. Aussi, il est plus raisonnable de penser que le comportement magnétique irréversible du film est dû à une interdiffusion entre les atomes de Co et d'Au, modifiant par là même la taille des amas de Co et leur comportement magnétique. La dépendance du champ coercitif avec la taille des amas de Co sera discutée dans la section 5.5.

La disparition du cycle d'hystérésis à 500 K sur le Co/Au(111), préalablement déposé à 30 K, serait due à une fragmentation du film en îlots Co superparamagnétiques dont la température de blocage devient de plus en plus faible avec la réduction de la taille des îlots.

4.8 Conclusions

Nous avons montré qu'en exploitant à température ambiante, la reconstruction en zigzag de la surface d'Au(111), il est possible de contrôler la dimensionalité du Co lorsqu'on varie le recouvrement de celui-ci. En effet, pour des dépôts inférieurs à la monocouche, les atomes de Co s'auto-organisent pour former un réseau rectangulaire d'îlots ($7.5 \times 14.0 \text{ nm}^2$). Pour 1.4 MC, des chaînes d'îlots sont obtenues avant la formation d'un film rugueux de Co pour des dépôts supérieurs à 2 MC. Magnétiquement, le système passe de l'état superparamagnétique (agrégats) à l'état ferromagnétique (film) avec une anisotropie perpendiculaire au plan du film. Contrairement aux dépôts effectués à 300 K, ceux réalisés à 30 K présentent une aimantation dans le plan ($> 1.7 \text{ MC}$). Lorsque ces films sont ramenés à température ambiante, une réorientation de l'aimantation, probablement due aux changements de contraintes dans le film, se produit. L'évolution du magnétisme et de la morphologie du film, observé au STM, lors de recuit à 450 K laisse suggérer à une interdiffusion entre le Co et l'Au.

Chapitre 5

Codépôts de films de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$
($0.5 \leq x \leq 1$) en fonction de la
température de recuit

5.1 Introduction

Dans l'étude des dépôts de Co pur sur l'Au(111) à 30 K, nous avons noté que les propriétés magnétiques des films de Co sont très dépendantes de la température de recuit. Un des faits marquants est l'augmentation du champ coercitif à 300 K après des recuits entre 300 K et 450 K (section 4.7.3). Pour vérifier l'hypothèse de la ségrégation du Co à l'interface Co/Au que nous avons émise pour expliquer le comportement du champ coercitif, nous avons étudié les alliages de films minces Co-Au qui font l'objet de ce chapitre.

À l'état massif, le cobalt et l'or ne sont miscibles qu'en très faible quantité (2.3 % à partir de 600°C) (figure 5.1, extrait de [102]). Du fait de leur immiscibilité, ils offrent la possibilité de faire croître des films minces d'alliages métastables $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$. Une possibilité de réaliser de tels films consiste à déposer simultanément les deux éléments sur un substrat maintenu à basse température, de façon à forcer le mélange. Par ailleurs, si on exploite la reconstruction de surface de l'Au(111) et l'immiscibilité des deux éléments, il est possible de structurer les films minces de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ déposés à 300 K (figure 5.1).

Dans une première partie, nous allons décrire rapidement la préparation des échantillons. Puis dans une seconde partie, nous allons étudier la démixtion du Co et de l'Au influencée par la reconstruction de la surface d'Au(111) à 300 K. Enfin dans une troisième partie, nous allons étudier l'effet de recuits sur la démixtion des films minces d'alliage de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ ($0.5 \leq x \leq 1$) réalisés à 30 K.

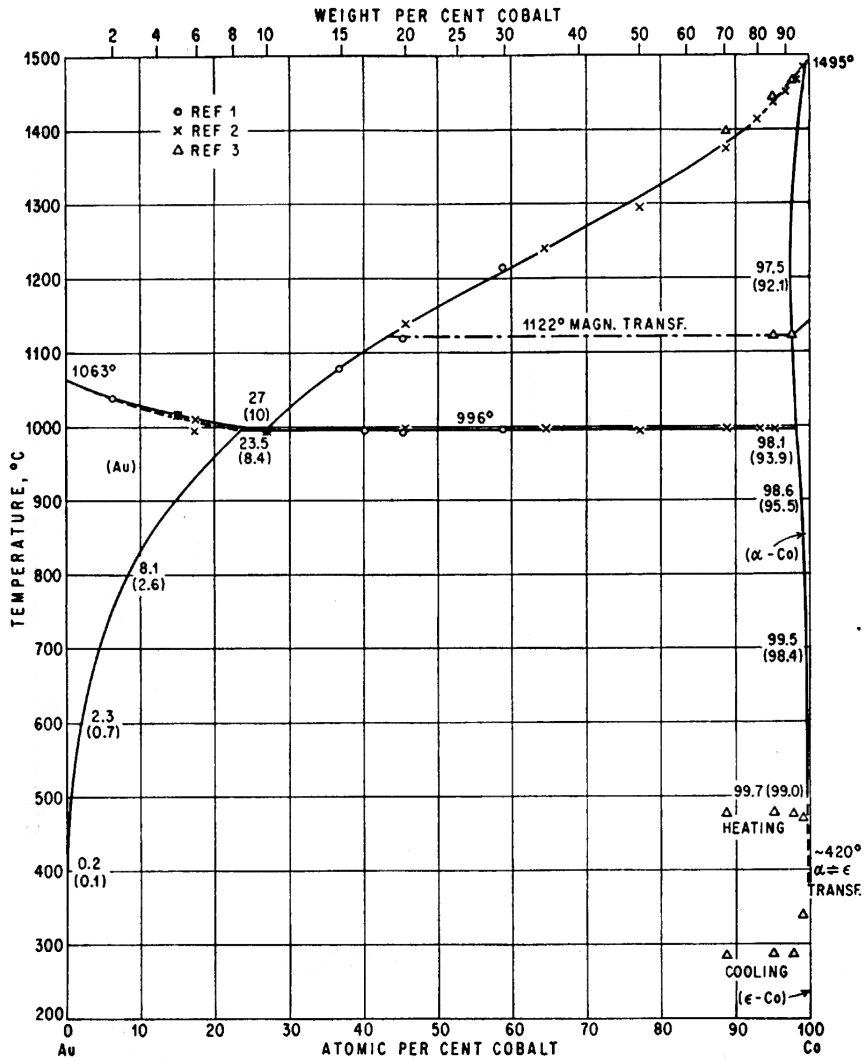


FIG. 5.1 – Diagramme de phase du système binaire Co-Au extrait de [102]. On peut voir qu'à l'état massif, le cobalt et l'or ne sont miscibles qu'en très faible quantité (2.3 % à partir de 600°C).

5.2 Préparation des échantillons de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Au}(111)$

Tous les codépôts effectués à température ambiante (300 K) ou à basse température (30 K) ont été réalisés sur la face (111) d'un monocristal d'Au, dans l'enceinte à ultravide décrite dans la section 2. À 300 K comme à 30 K, les films de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ ($0.5 \leq x \leq 1$) ont été réalisés par dépôt simultané des atomes de Co et d'Au par jet moléculaire (MBE). Plusieurs concentrations en Co (50 %, 66 % et 72 %) et épaisseurs de dépôts (de 0 à 20 MC) ont été étudiées mais la plupart des résultats sur les films à basse température se rapportent à des épaisseurs de film de 3.5 MC et riche en Co. Les compositions sont précises à 10 % près du fait de l'incertitude sur la calibration et sur la régularité des vitesses de dépôt. Rappelons enfin, que la basse température est atteinte au moyen d'un cryostat à helium liquide relié au substrat d'Au(111) par une tresse de cuivre. Ce système permet de caractériser les dépôts sans rupture des basses températures. Ainsi des études en STM, en LEED et en Auger ont pu être menées sur les films après dépôt.

5.3 Codépôts à température ambiante

5.3.1 Étude en STM: démixtion ordonnée - auto organisation

Pour les codépôts Co-Au, réalisés à température ambiante, sur la surface d'Au(111), nous allons voir que la morphologie des dépôts dépend de la concentration en Au. Nous verrons également dans la section 5.3.2 que cela ne sera pas sans effet sur les propriétés magnétiques des dépôts.

À 300 K, lorsqu'on dépose simultanément les atomes de Co et d'Au, pour une concentration 50/50, on observe sur les images STM des îlots aux coudes de la reconstruction de la surface d'Au(111) (figure 5.2). Les lignes tracées sur la figure 5.2 montrent l'alignement des îlots dans la direction $[11\bar{2}]$. Pour un dépôt de 0.4 MC, de petits îlots bicouches de Co (îlots blancs sur la figure 5.2) sont entourés par des îlots plus larges d'une hauteur atomique d'Au. Étant donné que le dépôt de 0.4 MC de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$ correspond à un équivalent de 0.2 MC d'Au et 0.2 MC de Co, et compte tenu du mode de croissance respectivement

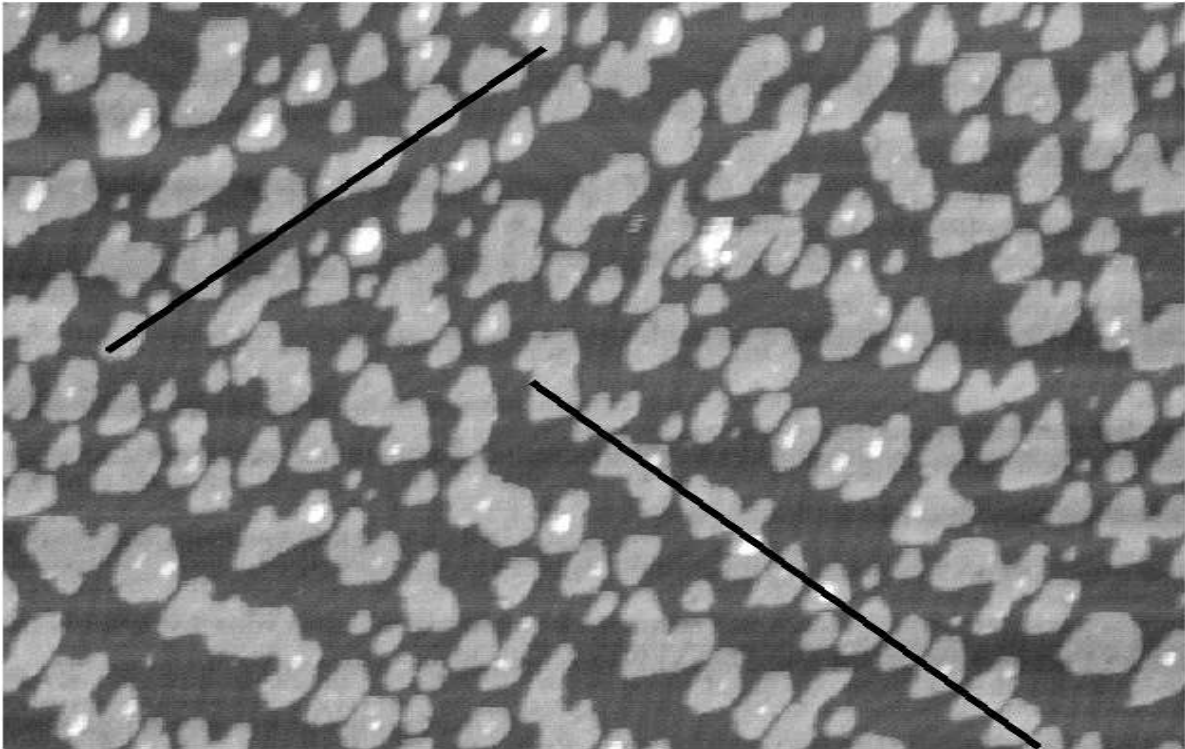


FIG. 5.2 – Image STM ($150 \times 97 \text{ nm}^2$) de 0.4 MC de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}/\text{Au}(111)$.

bicouche et monocouche des atomes de Co et d'Au sur la surface d'Au(111) (section 4.3), on s'attend à avoir un recouvrement deux fois plus important d'Au que de Co sur la surface. Or ceci est loin d'être le cas sur la figure 5.2, qui montre qu'une forte proportion d'îlots monocouches. Cette situation se distingue cependant des dépôts d'Au pur sur la surface d'Au(111), où la nucléation des adatoms d'Au n'est pas influencée par les coudes de la reconstruction; ils forment des îlots monocouches aléatoirement distribués sur la surface (figure 5.3a). Notons que les îlots monocouches d'Au sur la figure 5.3a présentent déjà des motifs de zigzag de la reconstruction. Cette situation n'est pas équivalente non plus aux dépôts séquentiels où on fait suivre l'évaporation des atomes de Co par celle des atomes d'Au. Dans ce dernier cas, on observe que les atomes d'Au viennent former des collerettes autour des îlots bicouches de Co comme schématisé dans la figure (figure 5.3b). Donc si des îlots d'Au sont agglomérés aux coudes de la reconstruction, il doit y avoir des îlots monocouches de Co qui piègent des collerettes monocouches d'Au avant qu'une seconde couche de Co se forme (figure 5.3c).

Pour un dépôt de 1.4 MC de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$, l'image STM de la surface montre que les îlots bicouches de Co (figure 5.4a) ne sont plus régulièrement espacés le long de la direction $[11\bar{2}]$ tandis que les îlots d'Au qui les entourent ont coalescé dans la même direction. Les îlots de Co dont l'arrangement est désordonné ainsi que la présence simultanée de petits et gros îlots de Co indiquent que de nouveaux centres de nucléation des atomes de Co apparaissent sur la couche d'Au qui commence à coalescer. Ceci montre que pour une concentration de 50 % d'Au et 50 % de Co, la croissance est peu influencée par la reconstruction de la surface d'Au(111), nue, avant dépôt.

Mais quand on considère une concentration riche en Co ($\text{Co}_{66}\text{Au}_{34}$), on observe sur les images STM, pour une couverture de 6 MC, que la morphologie du dépôt est désordonnée (figure 5.4b). Cette figure montre des chaînes parallèles d'îlots. On peut noter la présence des domaines de chaînes faisant un angle de 120° entre eux. Ces domaines s'étendent sur quelques centaines de nanomètres. La figure 5.4c donne des détails sur les chaînes d'îlots: on observe que dans chaque rangée les îlots sont séparés d'environ 75 \AA et d'une rangée

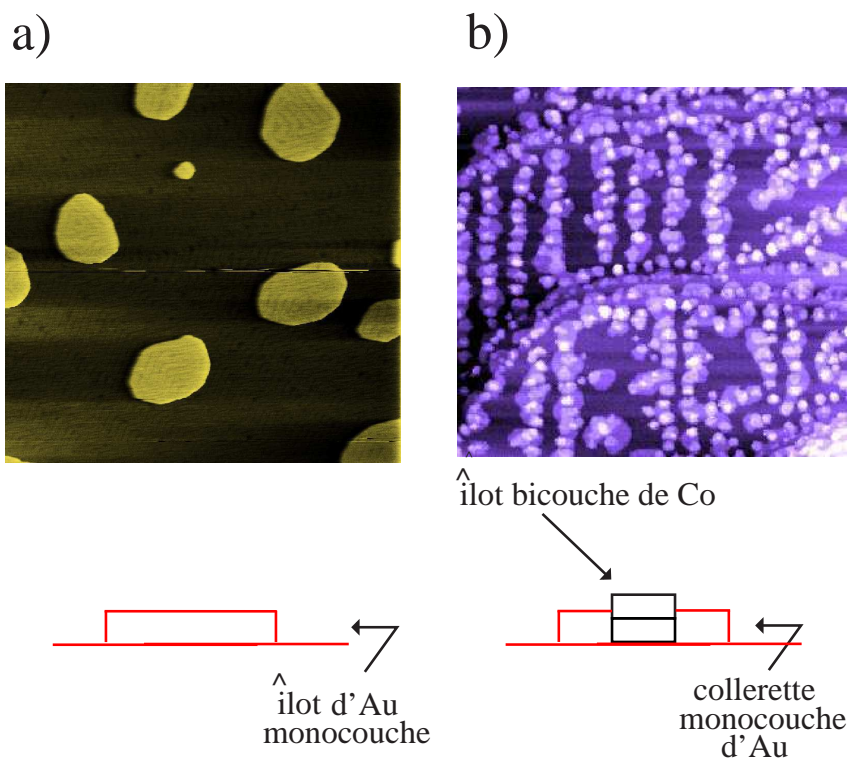


FIG. 5.3 – Images STM ($150 \times 150 \text{ nm}^2$; $I_t=0.080 \text{ nA}$, $V_t=0.593 \text{ V}$) de 0.4 MC d'Au/Au(111) (a) et ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) après un dépôt de 0.1 MC d'Au (0.4 MC)Co/(10 MC)Au/mica à 300 K (b).

à l'autre ils sont espacés de 150 Å à 160 Å. La morphologie de la surface étant fortement marquée par les paramètres de maille de la reconstruction de la surface d'Au(111), on peut supposer que la démixture ordonnée du codépôt observée dans les premiers stades de la croissance conserve une mémoire de la reconstruction.

Comme le Co et l'Au sont immiscibles dans le volume à température ambiante et que l'or a tendance à mouiller le cobalt, car son énergie de surface est inférieure à celle du Co (1626 mJ/cm² et 2709 mJ/cm² respectivement), on peut imaginer le mécanisme de croissance suivant: pour des codépôts riches en Co, les atomes de Co vont former des îlots aux coudes des zigzags de la reconstruction de la surface d'Au(111), comme lors d'un dépôt de Co pur, tandis que les atomes d'Au se placent autour. Une fois la structure amorcée, les atomes de Co nucléent préférentiellement sur les îlots de Co déjà formés et ceux d'Au vont pousser autour. Un tel mécanisme de croissance a été exploité par O. Fruchart et coll. afin de faire croître des colonnes de Co sur l'Au(111) par dépôt séquentiel des deux métaux [9]. Pour des codépôts dont les concentrations en Co et d'Au sont équivalentes, le mécanisme évoqué ci-dessus n'est plus valable puisque les îlots d'Au coalescent bien avant que les îlots ordonnés de Co puissent être alimentés par des adatoms de Co (figure 5.4a). Il se crée alors de nouveaux centres de nucléation pour les adatoms de Co, ce qui entraîne une moins bonne organisation des îlots de Co que dans les films Co-Au riches en Co. Cette différence de formation des films de Co_xAu_{1-x} en fonction de la concentration va influencer fortement les propriétés magnétiques comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

5.3.2 Magnétisme

L'Étude du magnétisme des films minces d'alliage de Co-Au, déposés à 300 K, a été effectuée pour des concentrations riches en Co (72 %, 66 %) et pour des épaisseurs importantes (de 4 MC à 12 MC) de façon à avoir suffisamment de signal lors des caractérisations par effet Kerr.

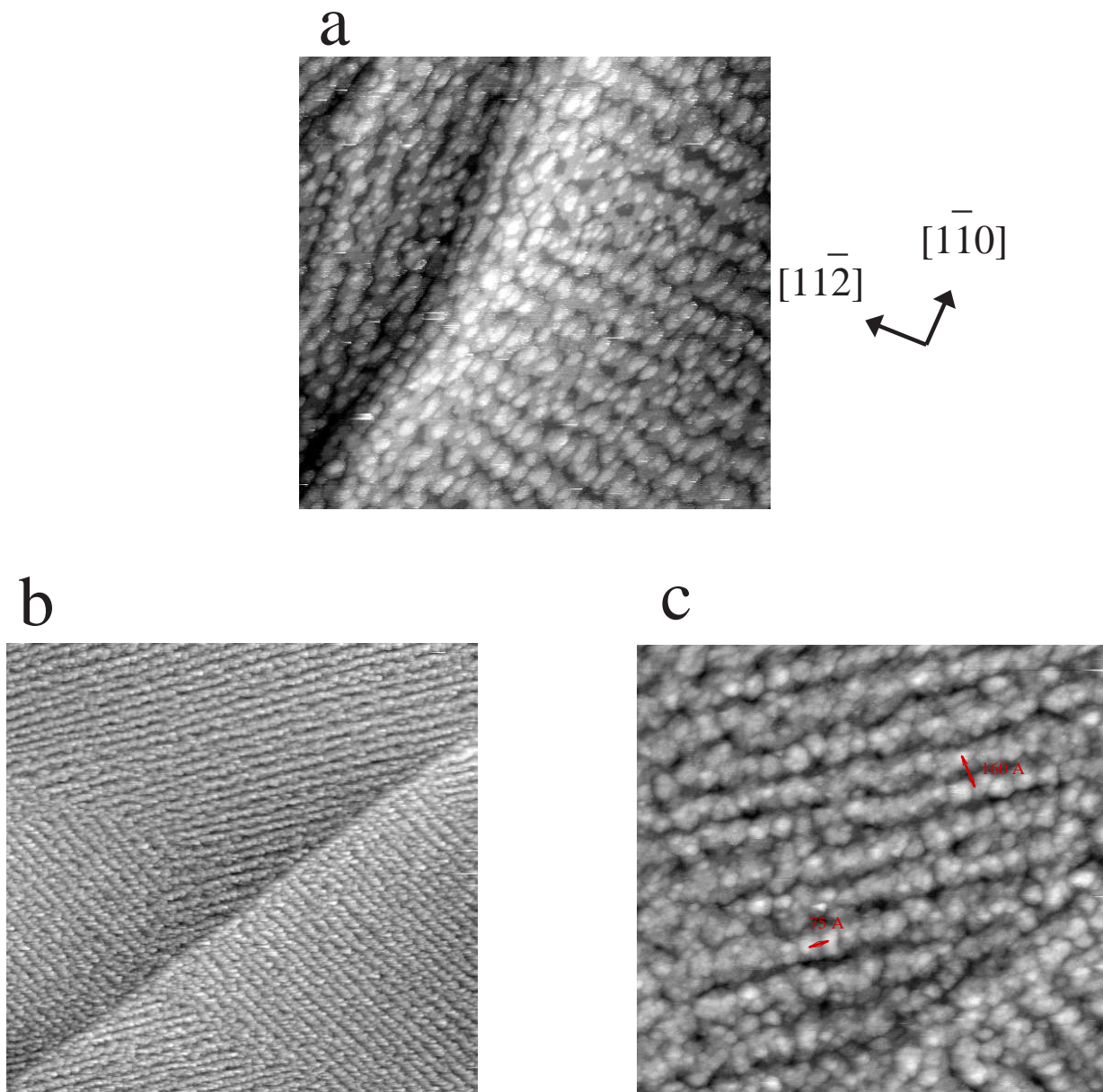


FIG. 5.4 – Images STM a) ($200 \times 200 \text{ nm}^2$; $I_t=0.090 \text{ nA}$, $V_t=0.690 \text{ V}$) de 1.4 MC de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}/\text{Au}(111)$, b) ($500 \times 500 \text{ nm}^2$) et c) ($140 \times 140 \text{ nm}^2$) de 6 MC de $\text{Co}_{66}\text{Au}_{34}/\text{Au}(111)$ après dépôt à 300 K.

La figure 5.5 montre les mesures Kerr effectuées *in situ* sur différents films riches en Co et pour différentes épaisseurs dans les configurations polaire et longitudinale.

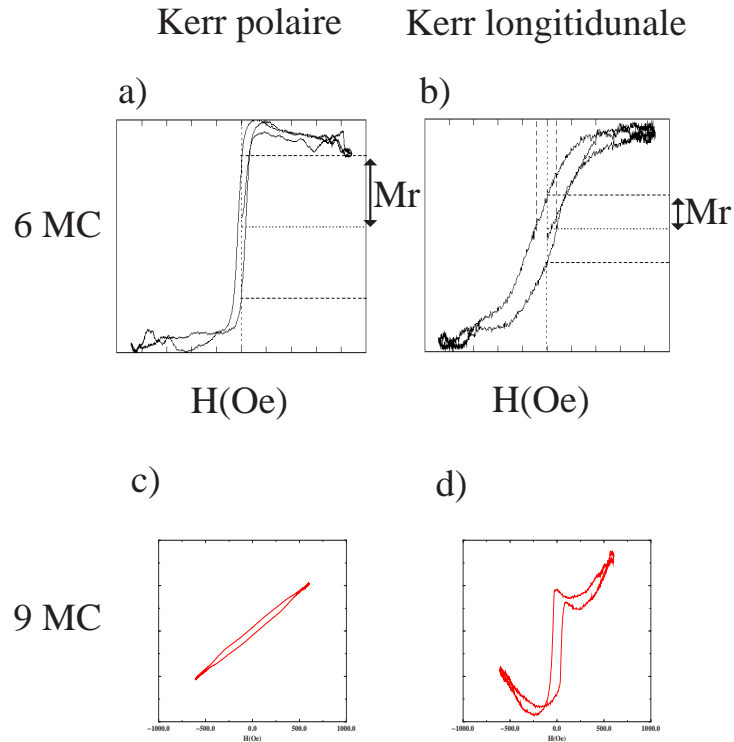


FIG. 5.5 – Mesures Kerr *in situ* en configuration polaire et longitudinale pour un film de 6 MC de $Co_{66}Au_{34}$ a-b) et un film de 9 MC de $Co_{72}Au_{28}$ c-d) (la courbe d) présente un peu de dérive).

On observe que pour 6 MC (figure 5.5a-b), le film composé de 66 % de Co semble présenter une anisotropie perpendiculaire car son aimantation rémanente est plus importante en configuration polaire qu'en configuration longitudinale, mais on ne peut pas négliger un axe de facile aimantation incliné. Au-delà de 6 MC, l'axe de facile aimantation bascule dans le plan (figure 5.5c-d). Par ailleurs, une estimation de la température de fermeture du cycle donne pour 6 MC à 450 K.

La réorientation de l'aimantation au-delà de 6 MC et le mode de croissance très marqué par la reconstruction de la surface d'Au(111), même pour les couches épaisses, montrent que les films de Co-Au déposés à 300 K, riches en Co, ne sont pas très différents des

films de Co pur sur l'Au(111) (section 4.3.2 et 4.4). Ceci n'est pas le cas des films de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$. En effet, les mesures Kerr *in situ* sur ces films présentent des signaux seulement en configuration polaire et cela quelque soit l'épaisseur du film (de 4 MC à 14 MC) (figure 5.6). L'absence de signal en configuration longitudinale peut être due à la faible sensibilité du dispositif de détection dans cette configuration.

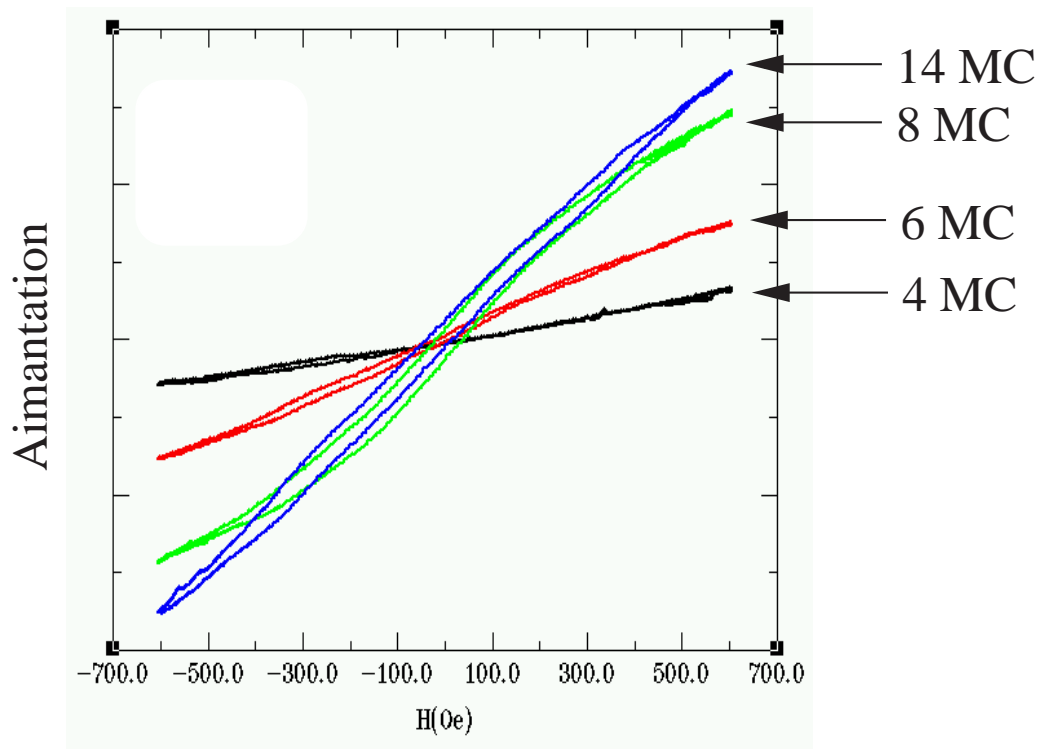


FIG. 5.6 – Mesures Kerr *in situ* en configuration polaire pour les films de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$: évolution de la courbe d'aimantation en fonction de l'épaisseur du film (de 4 MC à 14 MC) à 300 K.

Les courbes d'aimantation obtenues en configuration polaire peuvent être vues comme des droites de pente de plus en plus forte au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente (figure 5.6). Un début d'ouverture de cycle, avec une aimantation rémanente très faible, est observé au-delà de 6 MC (figure 5.6). Il est à noter que ce comportement ne correspond pas à une réorientation de l'aimantation car dans ce cas, les pentes diminuent et un signal ferromagnétique devrait apparaître simultanément dans la configuration longitudinale. Comme nous ne pouvons pas saturer ces films avec des champs de 600 Oe, il nous

est impossible de déterminer leur nature magnétique exacte. Mais si on suppose, compte tenu de la croissance peu ordonnée des codépôts de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$ (voir fin section 5.3.1), que les amas de Co sont dispersés dans le film, on peut penser que les amas de Co dissociés les uns des autres sont trop petits pour donner un ordre magnétique à longue portée si bien qu'il en résulte un comportement de type superparamagnétique.

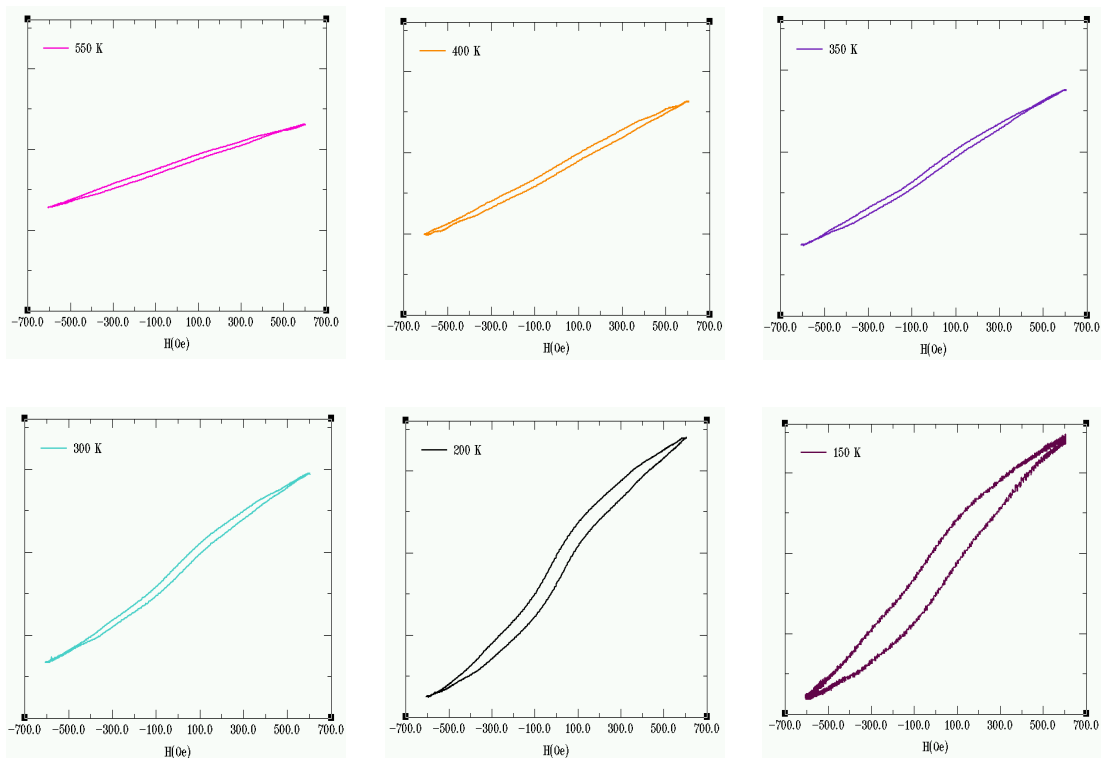


FIG. 5.7 – *Mesures Kerr in situ en configuration polaire, à la température de recuit, pour un film de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$: évolution de la courbe d'aimantation du film de 14 MC après recuit à $T_r=550$ K.*

Un moyen de vérifier cette hypothèse est de chauffer puis refroidir le système tout en suivant l'évolution de la courbe d'aimantation de façon à voir l'apparition d'une courbe d'hystérésis qui serait la signature d'une augmentation de taille des amas de Co sous l'effet des recuits. Ceci a été vérifié sur la couche épaisse de 14 MC de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$. Contrairement à toute attente, aucune modification de la courbe d'aimantation n'est observée lorsqu'on recuit le film de 300 K à 550 K. Les pentes sont identiques, ce qui signifie qu'il y a une

compétition entre la fluctuation thermique et l'augmentation de l'aimantation du film qui est en train de changer. Mais lors du refroidissement du film, des modifications de la courbe d'aimantation apparaissent (figure 5.7). La pente de la courbe d'aimantation augmente d'avantage lorsqu'on ramène le film de 550 K à 300 K, et le cycle s'ouvre à 200 K, puis un cycle mineur est obtenu à 150 K (H_c et M_r non nuls). L'ouverture du cycle confirme l'hypothèse de l'augmentation en taille des amas de Co sous l'effet de recuit. Les films d'alliages $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$ (de 4 MC à 14 MC), déposés à 300 K, sont donc constitués d'amas de Co superparamagnétiques.

5.4 Codépôts à basse température et évolution thermique

À la différence des codépôts Co-Au à 300 K, il est possible d'obtenir des films d'alliage métastable avec une bonne homogénéité par dépôt simultané des deux éléments sur un substrat maintenu à 30 K. De cette façon, un large intervalle de compositions peut être obtenu et étudié [103–105]. Mais dans l'étude à basse température que nous allons présenter, seuls les films d'alliages de forte concentration (66 % et 72 %) ont été considérés afin de pouvoir détecter des signaux magnétiques par effet Kerr magnéto-optique. En effet, pour des films d'alliage $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ de faible concentration en Co ($x < 50$ %), il est fort possible que le système montre un comportement type verres de spins comme dans le cas du système $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$ avec $x < 40\%$ [106], avec des amas de Co superparamagnétiques (section 4.4.1). Leurs températures de blocages faibles ne peuvent être caractérisées *in situ* avec un champ de 60 mT.

Dans une première partie, nous allons étudier le comportement magnétique de films minces d'alliages de Co-Au (de 0 à 20 MC) lors de l'apparition du signal magnétique. Puis dans une seconde partie, nous allons étudier l'évolution thermique de ces films afin de voir s'il existe des comportements magnétiques similaires à ceux observés dans la section 4.7.3 (augmentation du champ coercitif à 300 K après recuit à 450 K).

5.4.1 Apparition du signal magnétique à une température de recuit, T_r

À 30 K, les films d'alliage Co-Au, riches en Co, ne présentent aucun signal magnétique en configuration polaire comme en configuration longitudinale, pour des épaisseurs inférieures à 3 MC et cela même plusieurs heures après le dépôt. Au-dessus de 3 MC, aucun signal magnétique n'est mesuré pour des recuits compris entre 30 K et 140 K, cela même après quelques heures d'attente. À 150 K, un signal magnétique apparaît lentement en configuration polaire jusqu'à la formation d'un cycle rectangulaire (figure 5.8).

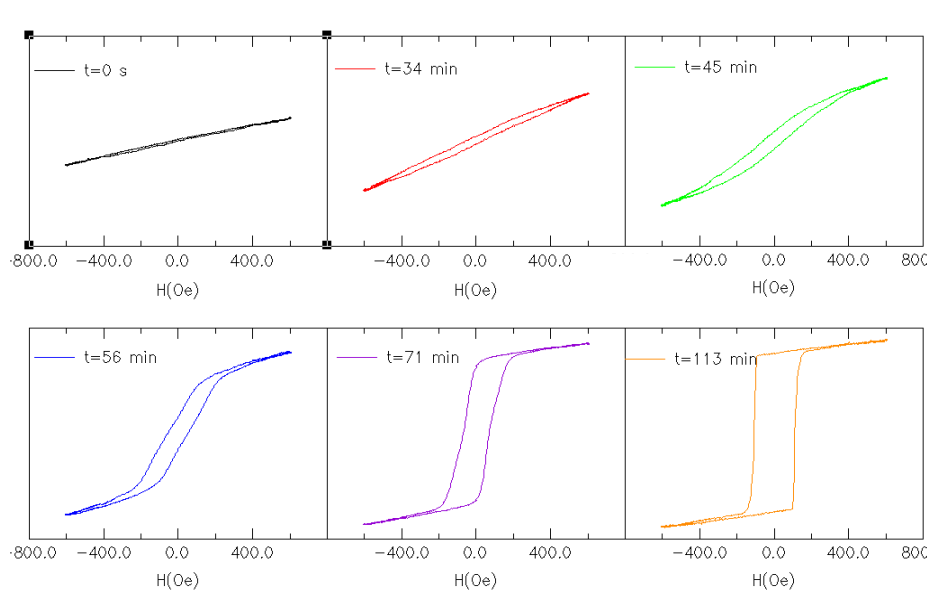


FIG. 5.8 – Courbes d'aimantation obtenues par effet Kerr polaire à 150 K, en fonction du temps pour un film de 3.5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ préalablement déposé à 30 K.

La figure 5.8 montre quelques courbes d'aimantation obtenues en configuration polaire pour un film de 3.5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ préalablement déposé à 30 K, enregistrées au cours du temps après stabilisation de la température de l'échantillon à 150 K. Nous avons reporté dans la figure 5.9 les variations de l'aimantation à 60 mT, $M_{60\text{mT}}$, et du champ coercitif, H_c , en fonction du temps. Les premiers signaux magnétiques obtenus sont des droites de pente faible où $H_c = 0$ Oe et $M_{60\text{mT}}$ augmente. Puis le cycle se redresse tout en s'ouvrant, il s'en suit une augmentation de la pente et donc de $M_{60\text{mT}}$ et de H_c . Le cycle continue

à se redresser tandis que H_c est constant à 27 Oe pendant quelques instants. Après 113 minutes d'attente, le cycle est complètement redressé et saturé.

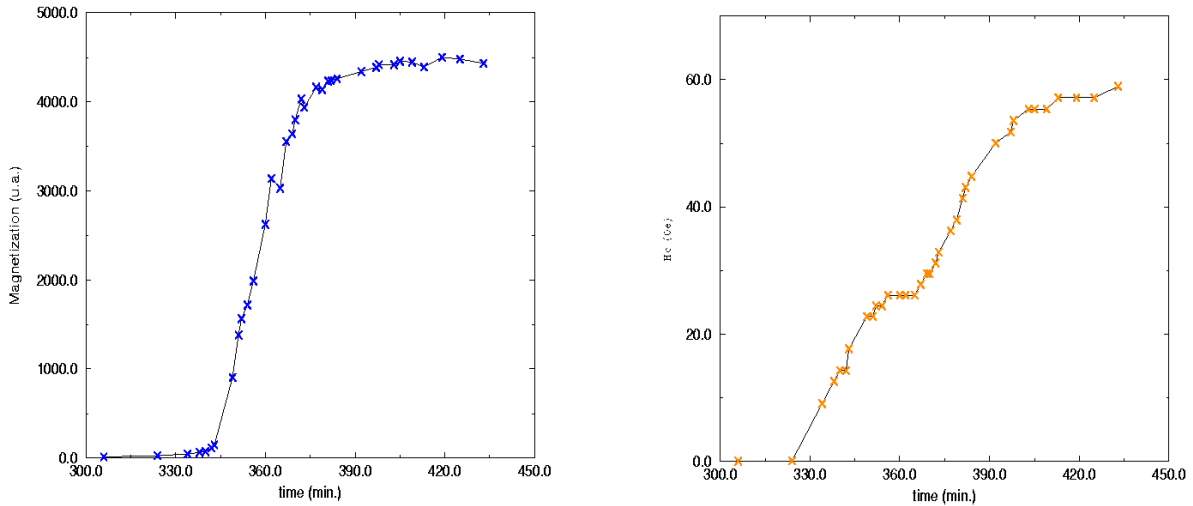


FIG. 5.9 – Variations de l'aimantation à 60 mT, $M_{60\text{mT}}$, et du champ coercitif, H_c , en fonction du temps au cours de l'apparition du magnétisme dans un film de 3.5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ préalablement déposé à 30 K, lors de recuit à 150 K.

épaisseur du film (en MC)	T_r (en K)	$t_{app.}$ (en min.)	$\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$
3.5	150 ± 10	~ 100	$\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ ou $\text{Co}_{66}\text{Au}_{34}$
10	220	330	$\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$
20	300	> à 3 jours	$\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$

TAB. 5.1 – Valeurs de différentes T_r et $t_{app.}$ (respectivement la température et la durée d'apparition du signal magnétique en configuration polaire), pour différentes épaisseurs de films d'alliage Co-Au.

Ce phénomène d'apparition du magnétisme thermiquement activé, s'étale sur plusieurs minutes voire plusieurs heures selon l'épaisseur du film (tableau 5.1). De plus le phénomène peut être accéléré si on chauffe l'échantillon un peu plus haut. Dans le

tableau 5.1, on peut noter qu'un film de 10 MC présente un signal en configuration polaire à 220 K.

Notons qu'il est tout à fait surprenant d'obtenir une couche épaisse de 10 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ (soit un équivalent de 7 MC de Co), magnétique avec une anisotropie perpendiculaire alors qu'un film de 7 MC de Co/Au(111), déposé à 30 K comme à 300 K présente une anisotropie dans le plan (section 4.5 et 4.4.2).

5.4.2 Stabilité du film d'alliage à T_r

Pour vérifier la stabilité du film (3.5 MC et riche en Co), recuit à 160 K, nous avons étudié son comportement lors d'une diminution de température. Une fois le cycle bien redressé à 160 K, nous avons refroidi l'échantillon.

Les figures 5.10a et 5.10b montrent respectivement les variations du champ coercitif et de l'aimantation à saturation en fonction de la température lors du refroidissement de 160 K à 50 K et d'un réchauffement de 50 K à 160 K d'un film de 3.5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ préalablement déposé à 30 K. Le fait que le champ coercitif et l'aimantation augmentent lors du refroidissement montre que le film a évolué de façon irréversible entre la température de dépôt de 30 K et T_r (=160 K). Par contre, le comportement magnétique du film est réversible au cours du cycle en température entre 160 K et 50 K (figure 5.10). Le système est donc figé et les variations observées sont purement d'ordre magnétique comme dans un film ferromagnétique. Compte tenu de ce qui vient d'être dit, on peut alors considérer le film d'alliage Co-Au, déposé à 30 K, comme un film ferromagnétique à 160 K quand le cycle est complètement redressé avec une aimantation rémanente à 100 %.

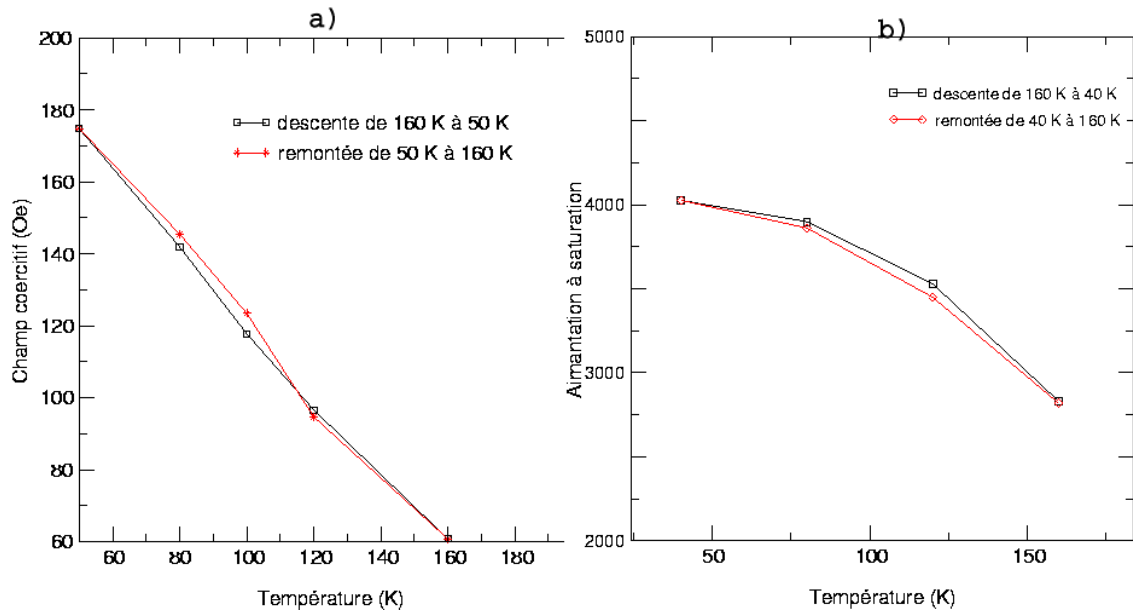


FIG. 5.10 – a) et b) Variations du champ coercitif et de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour un film de 3.5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ préalablement déposé à 30 K.

5.4.3 Évolution du magnétisme au-delà de la température de recuit, T_r

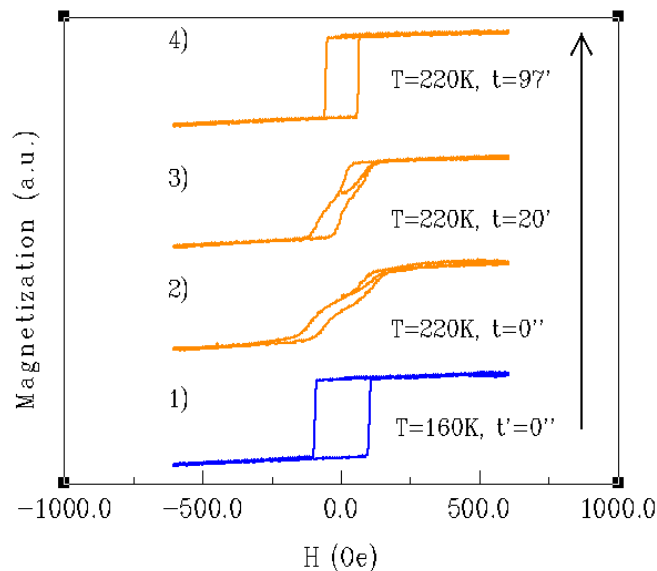


FIG. 5.11 – Cycles d’hystérésis mettant en évidence le comportement métastable du film lors d’un recuit à 220 K après apparition du ferromagnétisme à 160 K, dans un film de 5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ préalablement déposé à 30 K.

Lorsqu’on applique une rampe de température au-delà de la température d’apparition du magnétisme, on observe un comportement magnétique du film particulièrement complexe. La figure 5.11 montre les courbes d’aimantation lors d’un recuit à 220 K après apparition du ferromagnétisme à 160 K. Alors que le cycle était rectangulaire à 160 K, la première courbe enregistrée à 220 K montre une diminution importante de H_c (50%) et une faible diminution de $M_{60_{mT}}$ (2%) tout en présentant un plateau au milieu de la courbe d’aimantation comme dans les multicouches ferromagnétiques/non ferromagnétiques. Après une attente de près de 100 min. à 220 K, le cycle est complètement redressé comme lors de l’apparition du signal magnétique à 160 K (section 5.4.1).

Le phénomène d’inclinaison et de redressement du cycle d’hystérésis s’observe pour différentes rampes de températures sur le même film : 160 K-220 K, 220 K-300 K, 300 K-360 K

et 360 K-400 K (figure 5.12). Cependant, au-delà de 400 K environ, l'application d'une quelconque rampe de température ne provoque plus d'inclinaison du cycle d'hystérésis (figure 5.12).

Nous avons également remarqué que l'amplitude du pas en température influe sur l'importance du phénomène. Ainsi, nous avons observé qu'un recuit par pas de 10 K, au-dessus de 160 K, se traduit par une légère inclinaison du cycle tandis qu'un recuit brutal, de 160 K à 220 K (figure 5.12), provoque la disparition quasi complète du cycle pendant quelques instants. Le redressement dépend de la température à laquelle il se produit : à 160 K (figure 5.8) le redressement va prendre plusieurs dizaines de minutes tandis qu'à 300 K (figure 5.12) le redressement complet s'accompli en quelques minutes, si rapidement qu'il est impossible de le suivre en détail.

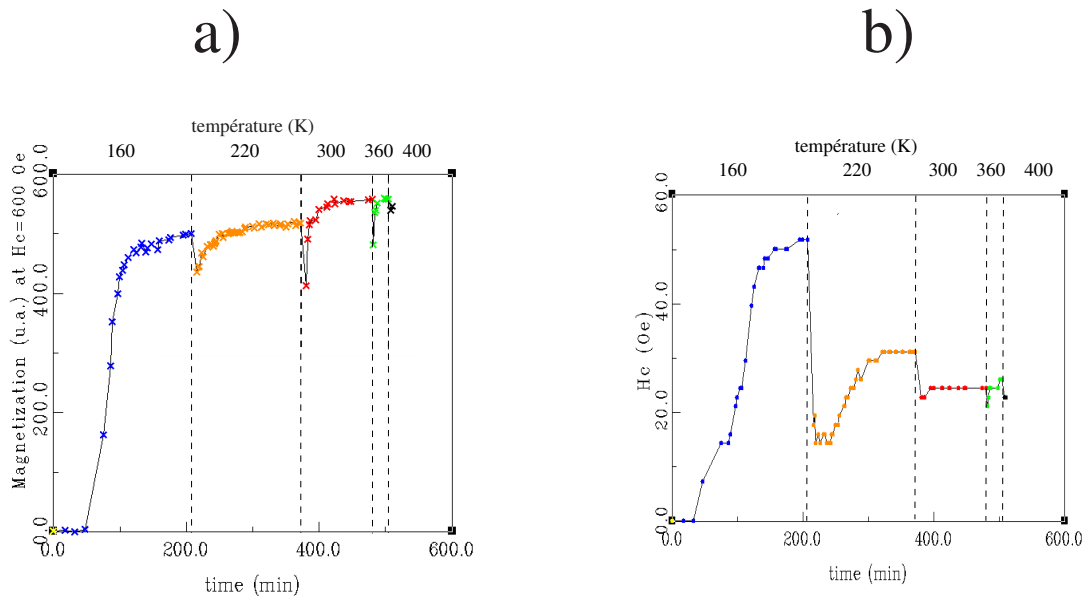


FIG. 5.12 – Variations de l'aimantation à 60 mT, $M_{60\text{mT}}$, et du champ coercitif, H_c , en fonction du temps lors de recuits à différentes températures de recuits de 160 K à 400 K pour un film de 5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ préalablement déposé à 30 K.

Sur l'intervalle de recuits entre 160 K et 400 K, dans les phases métastables c.-à-d. où $M_{60\text{mT}}$ et H_c sont constants (figure 5.12), on constate que l'aimantation à 600 Oe n'a que

faiblement augmenté (7%) alors que le champ coercitif a diminué de près de 60%.

Nous avons observé que, dès que les films d'alliage Co-Au stabilisés à une certaine température de recuit sont refroidis, le champ coercitif H_c augmente. Pour un film de 5 MC déposé à 30 K, par exemple, la valeur de H_c à 300 K après et avant recuit à 400 K augmente de près de 100% (figure 5.13). Cette augmentation de H_c s'apparente aux variations du champ coercitif observées sur le Co/Au(111) déposé à 30 K (section 4.7.3). Nous observons alors une augmentation du champ coercitif à 300 K après recuit à 450 K (figure 4.19).

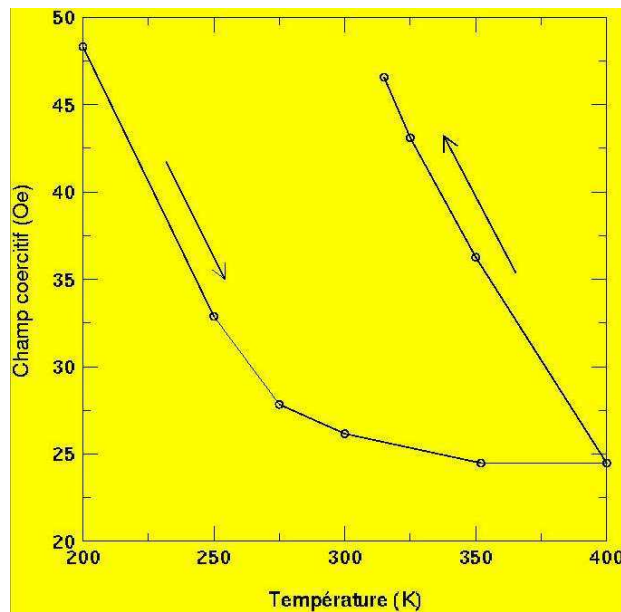


FIG. 5.13 – Variation du champ coercitif en fonction de la température (recuit de 50 K à 400 K suivi d'un retour à 300 K après apparition du ferromagnétisme à 160 K), dans un film de 5 MC de $Co_{72}Au_{28}$ préalablement déposé à 30 K.

5.4.4 Études structurale, morphologique et chimique des codéposés

Nous avons essayé de comprendre l'évolution irréversible du magnétisme des films d'alliage Co-Au déposés sur l'Au(111) en les analysant par les techniques de diffraction d'électrons lents (LEED et l'AES) et le microscope à effet tunnel (STM) à température variable.

Après dépôt à 30 K et recuit à 140 K, les films d'alliages $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ (avec $x=66\%$ ou 72%) sont amorphes car ils ne présentent pas de diagramme LEED. Ceci est en bon accord avec les observations de Mader et coll. [103] qui ont étudié la cristallographie des couches minces (~ 150 nm) d'alliage de Co-Au. À 150 K, pour un film de 3.5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$, on observe un diagramme LEED constitué de 6 taches formant un hexagone alors qu'il n'y avait pas de LEED après dépôt à 30 K. Cependant, les spectres Auger ne présentent aucune modification en fonction du temps lors du palier en température à 150 K par rapport aux spectres enregistrés à 30 K directement après dépôt.

Du point de vue de la morphologie des films, les images STM des films d'alliages Co-Au déposés à 30 K montrent qu'après recuit à 100 K, le film est constitué de grains compacts dont il est difficile de distinguer les atomes de Co des atomes d'Au (figure 5.14a). Entre 100 K et 160 K, la morphologie du dépôt ne change quasiment pas, cela même après 3h00 d'attente à 160 K (figure 5.14b-c). Mais lorsque le film est sondé par STM à 300 K avant et après recuit à 495 K (figure 5.15a), on observe que les îlots ont coalescé pour former des structures ramifiées.

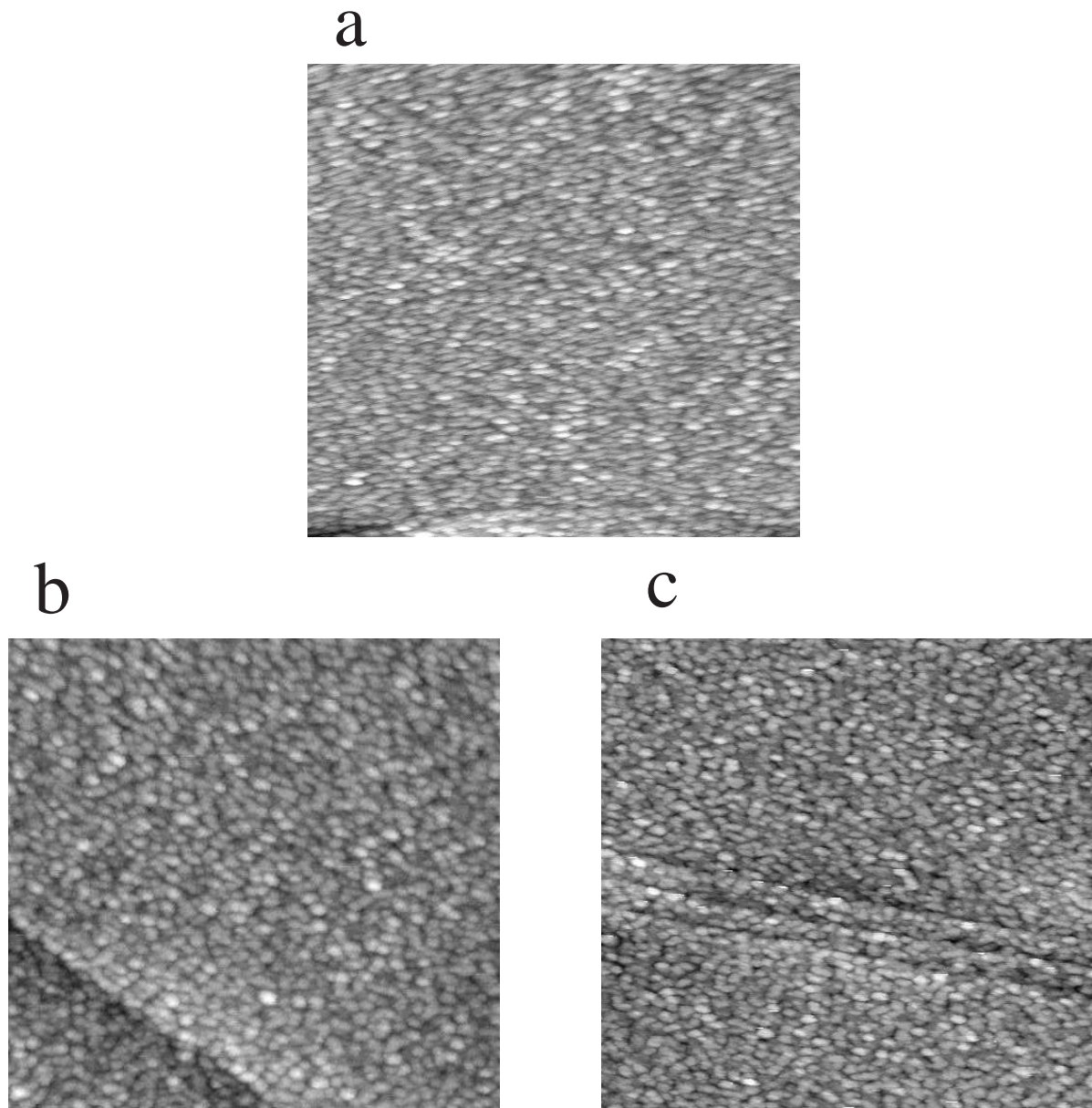


FIG. 5.14 – Images STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$), d'un film de 3.5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ déposé à 30 K, enregistrées à 100 K a) à 160 K à $t=0\text{s}$ b) à 160 K à $t=3\text{h}00$.

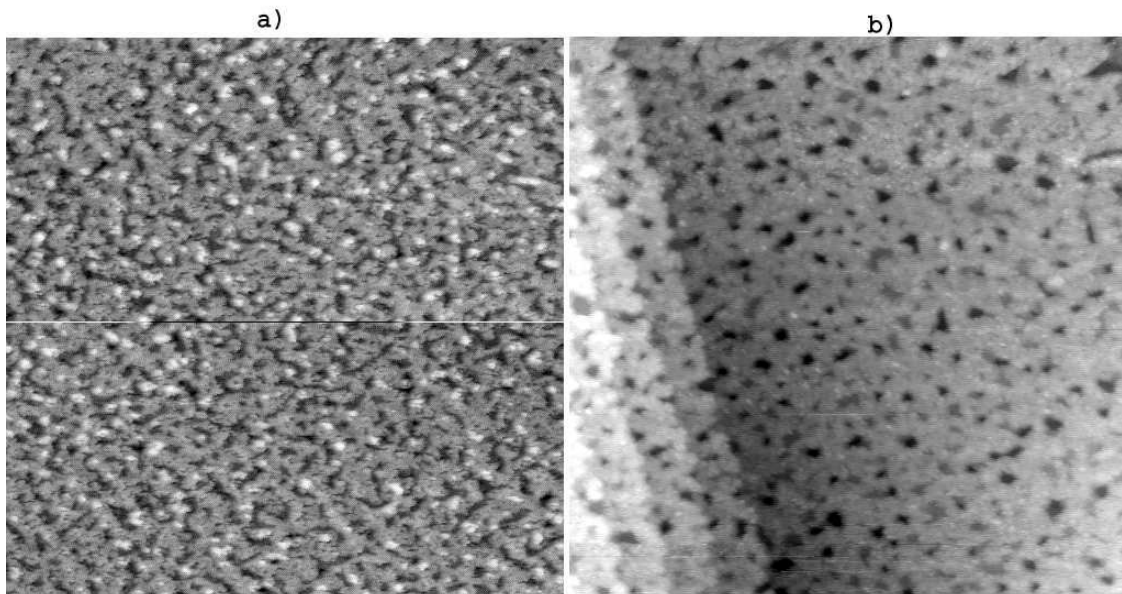


FIG. 5.15 – Images STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$), enregistrées à 300 K avant (a) et après (b) recuit à 495 K (pour un film de 3.5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$ déposé à 30 K).

5.4.5 Simulations numériques de la structure du film d'alliage à T_r

Afin de vérifier l'hypothèse de la démixtion à la température critique d'apparition magnétique, nous avons effectué des simulations numériques pour obtenir des informations qualitatives sur la structure du film.

Pour décrire l'évolution de la microstructure d'un alliage binaire, on a généralement recours à des simulations Monte Carlo [107, 108]. En effet, dans l'hypothèse d'un modèle de paire d'atomes, l'Hamiltonien des alliages binaires peut être facilement transformé en un Hamiltonien d'Ising 2D, dont on connaît les solutions, afin de l'appliquer à une solution solide binaire. L'objectif de cette simulation est simplement de voir la tendance de la démixtion d'une solution solide Co-Au à une certaine température de recuit dans le cas de l'étude présentée ci-dessus: est-ce que les atomes d'Au vont ségréger ou bien former des structures labyrinthiques dans la matrice de Co?

Pour ce faire, nous allons considérer le modèle d'interaction de paires, en nous limitant aux paires d'atomes premiers voisins auxquelles on attribue des potentiels de paires d'interactions ϕ_{ij}^{AA} , ϕ_{ij}^{BB} et ϕ_{ij}^{AB} . L'Hamiltonien d'un alliage binaire peut s'écrire:

$$\mathbf{H} = \sum_{i \neq j} \sum_j \{C_i^A C_j^A \phi_{ij}^{AA} + C_i^B C_j^B \phi_{ij}^{BB} + 2C_i^A C_j^B \phi_{ij}^{AB}\} \quad (5.1)$$

où C_i^A et C_j^B sont respectivement les concentrations d'atomes de type A et B sur le site i et j telle que $C_i^A = 1$ si le site est occupé et $C_i^A = 0$ si le site est vide. En posant: $C_i^A + C_i^B = 1$ et $S_i = C_i^A - C_i^B = \pm 1$ où S_i est la variable d'Ising, l'Hamiltonien 5.1 devient après calcul:

$$\mathbf{H} = - \sum_{i \neq j} \sum_j J S_i S_j - \sum_i H S_i \quad (5.2)$$

avec $J = \frac{1}{2} \{ \phi_{ij}^{AB} - \frac{1}{2} (\phi_{ij}^{AA} + \phi_{ij}^{BB}) \}$ et $H = \frac{1}{2} (\phi_{ij}^{BB} - \phi_{ij}^{AA})$

où J et H sont respectivement les équivalents des termes d'échange entre les spins et le champ appliqué dans un modèle d'Ising.

On peut restreindre la double sommation sur i et j ($N(N-1)$ termes) à une sommation

simple sur les quatre premiers voisins de chacun des N sites du réseau ($4N$ termes). On a alors:

$$\mathbf{H} = - \sum_{j=1}^4 \sum_k J S_k S_{v(k,j)} - \sum_k H S_k \quad (5.3)$$

où $v(k,j)$ est un tableau donnant les numéros des voisins à l'est, au nord, à l'ouest et au sud d'un noeud k ($k = 1, N; j = 1,4$).

Dans un alliage binaire, les processus de diffusion ont lieu par échange d'atomes avec des sites interstitiels (*i.e.* lacune). Or la densité de lacunes dans un alliage est difficile à déterminer, aussi la diffusion atomique dans l'alliage est modélisée par des échanges entre sites atomiques voisins. La dynamique du système à une température donnée est modélisée par des simulations Monte Carlo dont le principe peut être décrit par les étapes suivantes:

- **1** choix d'un réseau 2D avec N atomes où $N = n_A + n_B$
- **2** génération d'une configuration initiale d'un mélange homogène d'atomes de type A et B dans une proportion donnée
- **3** tirage au sort de deux sites proches voisins qu'on permute
- **4** calcul de la variation δH de l'énergie du système à partir de l'expression 5.3 en tenant compte que des 4 premiers voisins et des conditions aux limites périodiques.
- **5** calcul de la probabilité w d'échange (nous avons utilisé l'algorithme de Glauber [108])
- **6** tirage au sort d'un nombre $\theta \in [0,1]$ et évaluation des conditions: si $\theta < w$ alors l'échange est réalisée sinon retour à l'étape **3**

Les étapes **3** à **6** sont ainsi répétées un grand nombre de fois jusqu'à la convergence. Les simulations ont été effectuées sur un réseau 100x100 carré avec un run de 1000000 pas et avec des potentiels de paires $\phi_{ij}^{\text{CoCo}} = -0.0837$ eV/atome, $\phi_{ij}^{\text{AuAu}} = -0.0212$ eV/atome et $\phi_{ij}^{\text{CoAu}} = -0.0276$ eV/atome obtenus par des calculs empiriques [109].

Les résultats des simulations, pour 70% de Co et 30% d’Au, sont présentés dans la figure 5.16. La figure 5.16a illustre l’état de la solution solide $\text{Co}_{70}\text{Au}_{30}$ pour un mélange homogène qui correspondrait au dépôt à 30 K. On est en présence d’une matrice de Co contenant des inclusions d’atomes d’Au. Les figures 5.16b-f présentent l’état du film 2D recuit à 150 K pour différents pas s Monte Carlo, correspondant au temps dans les expériences. Les sites jaunes et bleus correspondent respectivement aux atomes de d’Au et de Co, les petits défauts (points blancs) sont les interstices entre les sites atomiques que nous avons représentés par des cercles. On observe qu’au fur et à mesure que s augmente, les atomes d’Au s’agglomèrent en amas qui grossissent progressivement (figures 5.16b-d). Pour des s suffisamment élevés, le système converge vers une démixtion où les atomes d’Au ont complètement ségrégré (figures 5.16e-f). Les figures 5.16e-f montrent que pour un nombre de pas s très élevé, la morphologie du film ne change pas dans l’ensemble. On a donc atteint un état stable où les configurations e) et f) (figures 5.16e-f) sont équiprobables.

Remarquons que l’état final obtenu dans les simulations ne correspondent pas exactement à l’état du film étudié à 150 K. En effet, dans les calculs, nous avons étudié la dynamique du système jusqu’à l’état stable. Donc si on compare les pas s très élevés (10^6) dans les simulations au temps dans les expériences, cela correspondrait à des temps expérimentaux infinis.

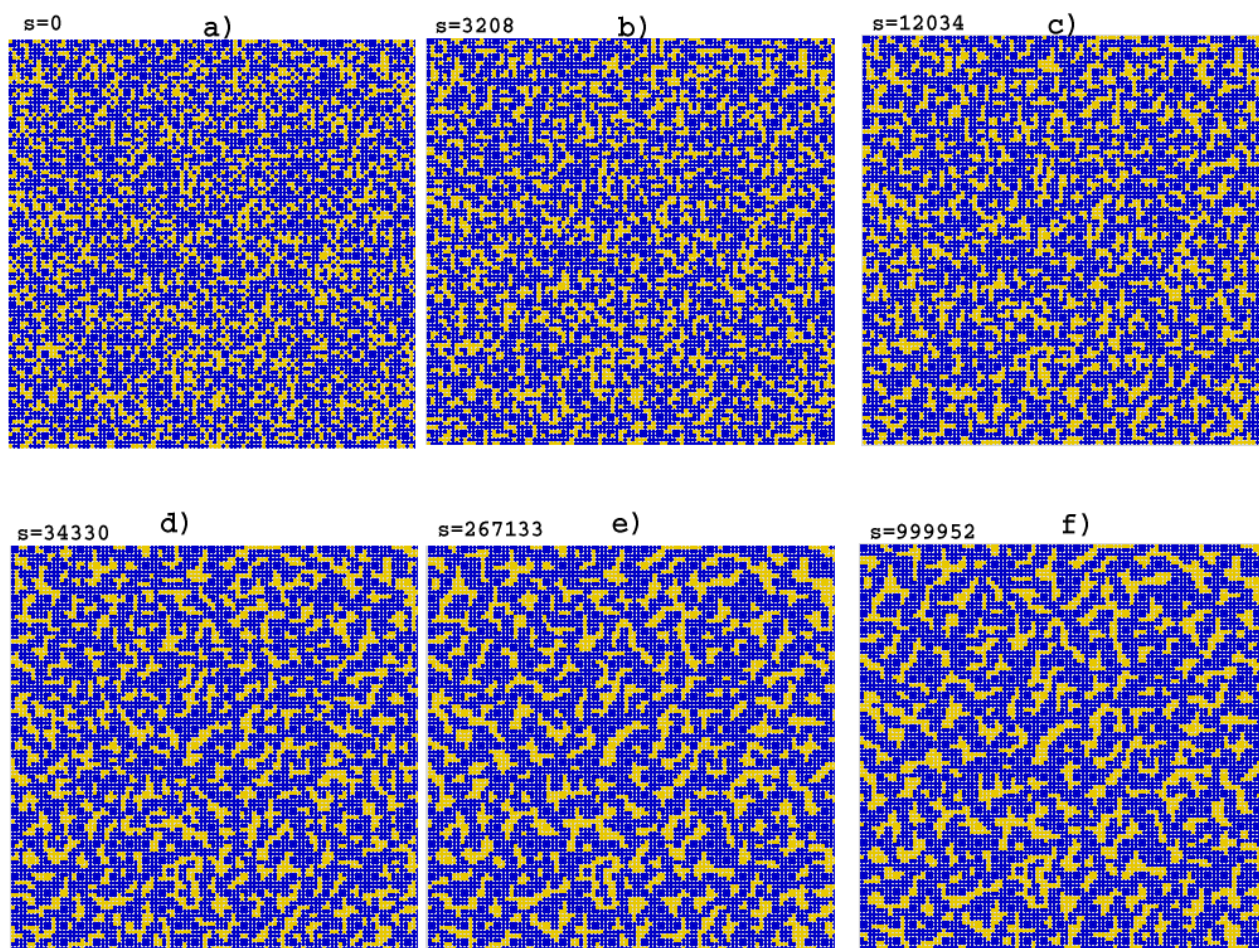


FIG. 5.16 – Configurations de la solution solide Co-Au simulées à une température de 150 K en fonction des pas s Monte Carlo. La figure a) illustre l'état de l'alliage $\text{Co}_{70}\text{Au}_{30}$ à 2D pour un mélange homogène. Les figures b) à f) ont été obtenues à 150 K . Les sites jaunes et bleus correspondent respectivement aux atomes d'Au et de Co, les petits défauts (points blancs) sont les interstices entre les sites atomiques que nous avons représenté par des cercles.

5.5 Discussion

Pour comprendre l'absence de signal magnétique des dépôts, entre 30 K et 100 K, il faut se rappeler que les films d'alliage Co-Au déposés à 30 K sont riches en Co (>50 %). Il est alors clair qu'une grande partie de ces films seront constitués de Co. Les films peuvent alors être vus comme des matrices de matériaux magnétiques avec des impuretés d'Au aléatoirement réparties à cause de l'homogénéité de l'alliage métastable. D'un point de vue magnétique, ces films peuvent être soit paramagnétiques soit constitués de domaines ferromagnétiques dont les directions des moments magnétiques ne seront pas corrélées les unes par rapport aux autres comme dans un état ferromagnétique désaimanté, soit formés de verres de spins comme dans le cas du système $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$ [106]. Mais, en l'absence de champ magnétiques, *in situ* suffisamment forts, nous ne sommes pas en mesure de savoir de quel état magnétique il s'agit. Une chose est sûre, c'est que le système semble rester dans cet état, entre 100 K et 140 K, car aucune modification tant magnétique que structurale n'a été observée par Kerr, LEED et AES (section 5.4.1 et 5.4.4).

À 150 K, pour un film de 3.5 MC de $\text{Co}_{72}\text{Au}_{28}$, le diagramme LEED observé indique qu'il y a une cristallisation. Une modification structurale s'est donc produite dans le film. D'autre part, comme les spectres Auger ne présentent aucune modification au cours de l'attente à 150 K par rapport aux spectres enregistrés à 30 K après dépôt, on déduit qu'il n'y a pas de séparation de phase verticale, c.à-d. que le film d'alliage n'est pas séparé en couches distinctes d'Au et de Co. Mais, compte tenu de l'apparition d'un signal magnétique observé à 150 K (section 5.4.1) et des modifications structurales indiquées par le LEED à 150 K (section 5.4.4), on peut suggérer qu'il y a une démixtion latérale (dans le plan du film) du Co et de l'Au, par diffusion atomique. Ceci est confirmé par les simulations Monte Carlo que nous avons réalisées (section 5.4.5).

L'inclinaison du cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique s'observe généralement autour de sa température de Curie qui marque la transition de l'état ferromagnétisme vers l'état paramagnétique. Il s'agit d'une transition réversible car entre et le ferro-

magnétisme réapparaît lorsqu'on redescend en température. Dans le cas du cobalt massif, la température de Curie est de 1500 K. Cependant, pour les films minces, elle peut être très variable selon un grand nombre de paramètres comme l'épaisseur du film, la nature du substrat, *etc.*

Dans notre cas, nous pouvons également interpréter l'inclinaison du cycle d'hystérésis comme l'approche de la température de critique du film partiellement ferromagnétique. Nous appelons le film ainsi car bien qu'il soit stable à $T \leq T_r$ (section 5.4.2), un léger recuit entraîne l'inclinaison et le redressement du cycle pendant quelques minutes (section 5.4.3). Lorsque le cycle d'hystérésis s'incline après une température de recuit donnée (figure 5.11), on en déduit que ceci est dû à la compétition entre la fluctuation thermique et l'énergie magnétique. Quand le cycle disparaît rapidement lors d'une petite et brutale augmentation de température, cela signifierait que l'agitation thermique l'emporte pendant quelques instants de sorte que les moments magnétiques des atomes de Co sont décorrélés si bien que l'aimantation moyenne du film est nulle. Le redressement lent du cycle (figure 5.11) pourrait être compris comme une démixtion supplémentaire, où les domaines magnétiques de plus en plus étendus favoriseraient l'établissement de l'aimantation. La démixtion, due à la diffusion des atomes d'Au et de Co, prend un certain temps car la mobilité atomique dépend de l'environnement. Les deux effets, inclinaison et redressement du cycle d'hystérésis, montrent que suite à l'activation thermique, il existe deux temps caractéristiques:

- le temps de réponse purement magnétique, très rapide (quelques millisecondes et correspondant à la disparition du cycle après recuit),
- le temps de rétablissement de l'aimantation, plus lent, (plusieurs minutes voire des heures selon l'épaisseur du film (tableau 5.1)) lié à la diffusion atomique lors de la démixtion de l'alliage.

Ainsi, comme le processus de diffusion est lent, l'effet de l'activation thermique se fait ressentir plus vite sur l'aimantation du film.

Sur l'intervalle de recuit entre 160 K et 400 K, dans les phases métastables c.-à-d. où M_{60mT} et H_c sont constants (figure 5.12), nous avons noté que l'aimantation à 60 mT n'augmente que de 7 % au total alors que le champ coercitif a diminué de près de 60 % (section 5.4.3). La petite augmentation de l'aimantation montre qu'il s'est produit une démixtion supplémentaire. Il est à noter que cette petite augmentation de l'aimantation ne signifie pas que la démixtion n'est plus très importante puisque l'aimantation est en compétition avec la fluctuation thermique due au recuit.

Les variations, selon le traitement thermique, du champ coercitif des alliages où se ségrège à basse température une phase non magnétique sont très bien connues [110,111]. Le champ coercitif croît à partir de zéro en fonction de la taille moyenne des inclusions non magnétiques, puis passe par un maximum lorsqu'elles atteignent une taille critique, d_c , et décroît ensuite. L. Néel expliqua cette variation de H_c , en se fondant sur les déplacements irréversibles des parois de séparation entre les domaines magnétiques élémentaires, qui sont à l'origine de l'hystérésis d'un ferromagnétique [111]. Il montra que H_c croît avec la taille moyenne des inclusions puis décroît dès que le champ magnétisant de celles-ci n'est plus négligeable (c.-à-d. à d_c).

Compte tenu du phénomène de démixtion que nous avons déduit de l'analyse des mesures Kerr, LEED et AES ainsi que de nos simulations (section 5.4.5), nous pouvons prévoir que le champ coercitif de l'alliage Co-Au riche en Co va présenter, sous traitement thermique, une variation similaire à celle décrite ci-dessus. Nous pouvons donc interpréter l'augmentation de H_c observée dans la figure 5.13 comme l'augmentation de la taille des inclusions d'Au provenant de la séparation de phase.

Dans l'étude de l'évolution thermique des dépôts de Co/Au(111) à 30 K (section 4.7.3), nous avons observé une augmentation similaire du champ coercitif à 300 K après recuit à 450 K (figure 4.19). En raison des variations identiques sur l'alliage Co-Au, lors de traitements thermiques, il est clair que l'augmentation de H_c observée dans le cas du Co/Au(111) est due à une ségrégation des atomes d'Au dans le film de Co, au niveau de l'interface.

L'anisotropie perpendiculaire observée sur tous les films d'alliage de Co-Au, apparaît systématiquement après recuit à une certaine température. De plus cette anisotropie uniaxiale est indépendante de l'épaisseur du film (tableau 5.1). Aussi, on peut penser que cette anisotropie perpendiculaire est liée à la démixtion du système; donc elle serait due en partie à la diffusion atomique qui induit la démixtion. Mais comme nous n'avons pas suffisamment d'informations sur la structure des films d'alliage réalisés nous ne pouvons aller plus loin dans nos interprétations.

5.6 Conclusions et perspectives

Dans cette étude sur les codépôts Co-Au, nous avons mis en évidence la démixtion ordonnée des deux éléments sur la surface d'Au(111) à température ambiante. Pour des codépôts de concentration riche en Co (66 % et 72 %), la croissance aussi bien que le comportement magnétique sont similaires aux dépôts de Co pur sur l'Au(111). Mais pour des concentrations équivalentes en Au et en Co, les films (de 4 MC à 14 MC) sont constitués d'amas de Co superparamagnétiques qui coalescent sous l'effet de recuit, ce qui a pour effet d'augmenter leur température de blocage (~ 150 K pour le film de 14 MC de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$).

Pour les codépôts réalisés à 30 K, nous avons étudié plusieurs épaisseurs (0 à 20 MC) de films riches en Co (66 % et 72 %). À la température de dépôt (30 K), tous les films (de 0 à 20 MC) sont amorphes et ne présentent aucun signal magnétique en configuration longitudinale et polaire. À une température de recuit donnée, T_r , dépendant de l'épaisseur du dépôt un signal magnétique apparaît progressivement jusqu'à l'établissement d'un cycle d'hystérésis complètement redressé et saturé. Ce phénomène peut durer plusieurs minutes voire des heures selon l'épaisseur du film. Nous avons montré que l'apparition du magnétisme à T_r est due à des diffusions atomiques conduisant à la démixtion du système Co-Au. Le processus de démixtion étudié, par des simulations Monte Carlo, nous a permis de montrer que les atomes d'Au ségrègent après recuit à T_r lors du palier en température.

Comme l'étude a été menée *in situ*, une étude au microscope électronique serait intéressante pour avoir plus d'informations sur la structures cristallines des échantillons.

Chapitre 6

Nanostructures et films de Rh déposés sur la surface de l'Au(111)

6.1 Introduction

Comme nous avons vu dans la section 4.3, l'effet de la dimensionnalité influe sur les propriétés magnétiques des dépôts de Co sur la surface d'Au(111). Cet effet peut également favoriser un état magnétique dans les matériaux non magnétiques à l'état massif [1].

Dans cette partie, nous allons nous intéresser tout particulièrement au magnétisme de nanostructures et films ultra-minces de Rh déposés sur l'Au. Après avoir fait un état des lieux des travaux théoriques et des travaux expérimentaux antérieurs sur le magnétisme des systèmes aux dimensions réduites de Rh sur métal noble, nous allons présenter les conditions de préparation des échantillons de Rh/Au(111). Puis, nous allons étudier la croissance et le magnétisme de ce système. Nous regarderons également l'influence de recuits sur la morphologie.

6.2 Magnétisme du Rh: prédiction théorique

Dans cette partie, consacrée aux prédictions théoriques concernant le magnétisme du Rh, nous allons considérer les structures aux dimensions réduites: les surfaces, agrégats libres et supportés ainsi que les films minces de Rh.

6.2.1 Surfaces

L'apparition du magnétisme à la surface d'éléments qui ne sont pas magnétiques dans le volume a fait l'objet de nombreux travaux théoriques [112–114] (section 3.2.4). Ces travaux prévoient une surface de Rh(001) magnétique. Récemment, Barreteau et coll. [112] ont calculé un moment magnétique par atome de $0.75 \mu_B$ et $1 \mu_B$ respectivement pour les surfaces (001) et (110) de Rh. Le critère de Stoner qui donne une tendance au magnétisme des surfaces de Rh est confirmé par ces calculs.

6.2.2 Agrégats libres

Une étude systématique de la structure électronique des agrégats de 13 atomes de métaux de transition 4 d (Ru, Rh et Pd) a été faite par Reddy et coll. [75]. En utilisant la théorie des orbitales moléculaires dans un champ auto-cohérent et l’approximation de la fonctionnelle de densité, ils montrèrent que les agrégats de Pd₁₃, Ru₁₃ et Rh₁₃ présentent de grands moments magnétiques. Le cas le plus spectaculaire est celui du Rh₁₃ qui présente un moment magnétique calculé de $1.6 \mu_B$ par atome, soit près de trois fois le moment magnétique du Ni₁₃ icosaédrique ($0.56 \mu_B/\text{at}$ [115]) et autant que celui de l’atome de Co ($1.6 \mu_B/\text{at}$) dans le massif.

Par la suite, de multiples travaux théoriques furent consacrés à l’étude de l’effet de la topologie, de la symétrie et des distances inter-atomiques sur le comportement magnétique des nanostructures. Le magnétisme de l’agrégat de Rh₁₃ fut ainsi confirmé par des méthodes de calculs différentes. Ainsi, Galicia [116,117] et Piveteau et coll. [118] ont confirmé, par des méthodes de calcul différentes, le magnétisme de l’agrégat de Rh₁₃. Plusieurs calculs montrèrent que selon la symétrie, icosaédrique ou cuboctaédrique, les agrégats de Rh_N avec N allant de 2 à 55 pouvaient être magnétiques ou non [112,119–122]. Cependant, au-delà de 80 atomes le moment magnétique devient insignifiant ($0.03 \mu_B/\text{at}.$).

6.2.3 Agrégats supportés

Pour les agrégats de métaux de transition supportés sur des métaux nobles (surfaces non magnétiques), les résultats sont plus récents et concernent seulement des amas de 2 à 9 atomes.

En utilisant les calculs *ab initio*, le groupe de théoriciens de Jülich en Allemagne [76, 123, 124] mit en évidence la présence de grands moments magnétiques, de $1 \mu_B$ à $3 \mu_B$, sur des atomes de métaux de transition 4 d et 5 d adsorbés sur les surfaces d’Ag(001) et de Cu(001). Wildberger et coll. [76,124] ont effectué des calculs sur des agrégats de différentes configurations (Fig. 3.9a dans la section 3.2.4). Tous présentent des moments conséquents (voir Fig. 3.9b dans la section 3.2.4). Contrairement à la série 3 d , les moments magnétiques de la série 4 d dépendent fortement de la géométrie des agrégats. La contribution essentielle à la formation des propriétés magnétiques de ces nanostructures de Rh adsorbées sur les

métaux nobles est due aux interactions électroniques dans l'interface MN-Rh et dans les atomes voisins Rh-Rh. En effet, la faible hybridation $sp-d$ à l'interface Ag-Rh comparée à la forte hybridation $d-d$ des atomes de Rh voisins confère à ces derniers une configuration 2D favorable à l'apparition du magnétisme. Récemment, des résultats similaires ont été obtenus pour des agrégats $4d$ déposés sur des surfaces vicinales (711), (410) et (221) d'argent [125].

Dans l'approche semi-empirique des calculs de liaisons fortes, où un nombre plus important d'atomes peut être considéré, Hergert et coll. [126] montrèrent que des agrégats de Rh, constitués de 21 atomes, déposés sur une surface d'Ag(001) devraient avoir des moments magnétiques de l'ordre de $0.3 \mu_B$ par atome. Pour un agrégat de Rh_{21} adsorbé, l'atome central a une tendance à s'ordonner anti-ferromagnétiquement par rapport à ses proches voisins. Cependant, quand la taille de l'agrégat passe à 33 atomes par l'adjonction d'une seconde couche de 12 atomes, le moment magnétique disparaît brutalement à cause de l'effet de taille. Dans certaines conditions (nature du substrat, modification de la structure des agrégats) Nayak et coll. [127] ont démontré que le magnétisme des adatoms de Rh pouvaient être altéré. Cette altération peut affecter considérablement la réactivité chimique des adatoms.

Notons que les interactions entre les atomes de l'adsorbat peuvent parfois conduire à des comportements très compliqués comme l'ont constaté Stepanyuk et coll. [128,129]. En effet, deux résultats étonnants ont été obtenus par le calcul. D'une part, diminuer la distance inter-atomique dans les agrégats de Rh_2 adsorbés sur une surface d'Ag(001) a pour effet d'exalter le moment magnétique alors que c'est l'effet inverse qui est généralement observé dans les métaux de transition $3d$ (section 3.2.3). Le moment magnétique par atome du dimère passe de $0.3 \mu_B$ à $0.7 \mu_B$ quand on fait passer le deuxième atome du dimère de la position de troisième voisin (Fig. 6.1a) à premier voisin (Fig. 6.1b). D'autre part, de petits agrégats (9 atomes) constitués de mélange d'atomes d'Ag et de Rh, déposés sur l'Ag(001) voient leur moment magnétique augmenter. Ce qui est différent du régime monocouche où l'interdiffusion Rh-Ag annule le ferromagnétisme de la monocouche, comme nous allons

le voir dans le paragraphe suivant.

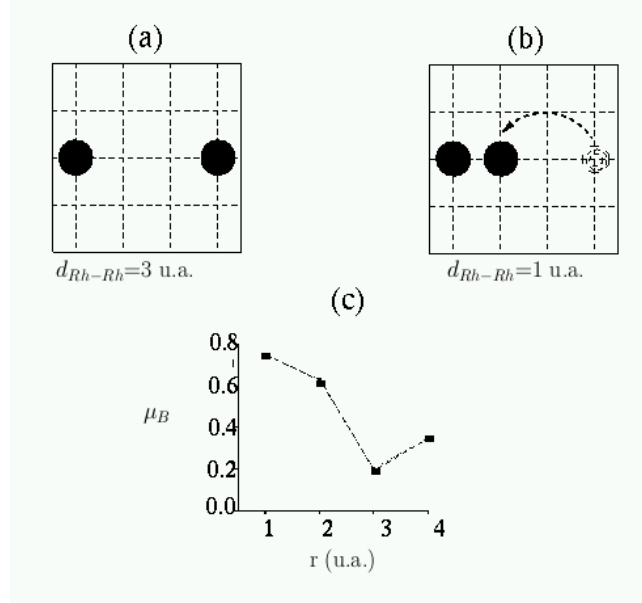


FIG. 6.1 – Moments magnétiques calculés (c) pour un dimère de Rh quand le second atome du dimère passe de (a) la position du troisième voisin à (b) premier voisin; (extrait de [127]).

6.2.4 Films minces

Que se soit par des méthodes *ab initio* ou semi-empiriques, les calculs convergent tous vers le même résultat: une couche idéale de Ru ou de Rh déposée sur un substrat d'Ag ou d'Au est ferromagnétique. En effet, pour une monocouche pseudomorphe de Rh/Au(001), Zhu et coll. [14] ainsi que Blügel [16, 17] prévoient un moment magnétique par atome de $1.09 \mu_B$. Quant à la monocouche de Ru déposée sur un substrat d'Ag(001), Eriksson et coll. [15] prévoient $0.36 \mu_B$, alors que pour 1 MC de Rh sur Ag(001) les calculs de [15] et [16] donnent respectivement $0.62 \mu_B$ et $1.02 \mu_B$, comparable au $0.63 \mu_B$ d'un atome de Ni dans le volume. Ces résultats sont résumés dans le tableau 6.1.

Aucune de ces prédictions n'a été vérifiée expérimentalement (section 6.3). Différentes raisons pouvant être à l'origine de ce désaccord entre théorie et expérience ont été discutées par Blügel [16]. Parmi elles, on peut mentionner les effets de relaxation, les configurations

Système	μ_{moyen} (en μ_B)
1MC Rh/Au(001)	1.09
1MC Rh/Ag(001)	0.62 et 1.02
1MC Ru/Ag(001)	0.36

TAB. 6.1 – Moments magnétiques moyens par atome (μ_{moyen}) calculés pour une monocouche (MC) de Rh et Ru déposée sur des surfaces d’Au(001) et Ag(001).

de spins très compliquées ou encore les effets à N-corps dans les approximations de densité d’états locale, négligés dans les calculs. Ceci stimula les théoriciens à faire de nouveaux calculs mais en considérant cette fois des configurations où la couche de Rh serait altérée.

Wu et coll. [130] ont étudié en détail l’influence de la relaxation perpendiculaire entre couches pour la monocouche de Ru ou Rh déposée sur MN et ne trouvèrent qu’une faible incidence sur l’état ferromagnétique de la couche. Comme exemple de configurations de spins compliquées, Blügel [131] considéra une configuration du type anti-ferromagnétique c(2x2) qui s’avéra non stable magnétiquement. Pour un sandwich de Ag / (1MC) Rh / Ag (001) le moment magnétique de la couche de Rh est réduit de moitié ($0.54 \mu_B$) par rapport à celui de la couche non couverte ($1.09 \mu_B$) [126,130] et [131]. D’autres études théoriques montrent que le magnétisme disparaît aussi bien pour 2 MC de Rh déposées que pour un alliage ordonné $Rh_{50}Ag_{50}$ sur une surface d’Ag(001) [73,132,133]. Enfin, Turek *et coll.* [134] étudièrent le changement de propriétés magnétiques du système $Rh_{1-x}Ag_x/Rh_xAg_{1-x}/Ag(001)$ en fonction de x, ($0 \leq x \leq 1$). Ce qui revient à étudier la transition continue du comportement magnétique d’un film de Rh passant du dessus de la surface (x=0) au-dessous de la surface (x=1). Le résultat de leurs calculs montra que la diffusion interfaciale annihilait presque entièrement l’état ferromagnétique du film continu de départ. Ces derniers calculs montrent qu’une simple imperfection des films comme l’interdiffusion peut annihiler le magnétisme.

Conclusion

En résumé de ces prédictions théoriques, il apparaît que le Rh devrait être magnétique sous forme de petits agrégats ou de film continu déposé sur un substrat de métal noble. Cependant, les interactions adsorbat-substrat et l’interdiffusion (dans des configurations

géométriques adéquates) jouent un rôle important et peuvent réduire le magnétisme.

6.3 Magnétisme du Rh: l'expérience

Les travaux théoriques sur le Rh ont suscité plusieurs études expérimentales, dans l'espoir de mettre en évidence le magnétisme de structures de basse dimension. Les résultats obtenus par des techniques diverses (photoémission, dichroïsme magnétique, effet Kerr magnéto-optique, effet Hall anormal et effet de localisation faible) sur différents systèmes sont contradictoires et peu concluants, comme nous allons le voir.

6.3.1 Surfaces

Pour caractériser la relaxation de surface de Rh(001) du Rh massif, Watson et coll. [135] ainsi que Oed et coll. [136] firent des études de diffraction d'électrons lents (LEED). Ils trouvèrent que la distance inter-planaire d_{12} présentait respectivement une petite dilatation de $1.0 \pm 0.9 \%$ [135] et $0.5 \pm 1 \%$ [136] par rapport à l'espacement dans le volume ($d=1.902 \text{ \AA}$, alors que les calculs théoriques donnaient des relaxations comprises entre -5.1% [137] -1.5% [113] et 1.8% [138]. Begley et coll. [139] réexaminèrent les intensités de LEED et trouvèrent une relaxation de $-1.2 \pm 1.6 \%$ plus proche de la valeur calculée par [113]. Morrison et coll. [113] interprètent cet effet comme le résultat d'une force d'origine magnétique générée à la surface du Rh(001) qui serait ferromagnétique.

Ce n'est que récemment qu'une caractérisation magnétique de la surface a été faite par Goldoni et coll. [140] au moyen de techniques de dichroïsme magnétique (XMCD). Ils attribuent le signal magnétique observé à une forte susceptibilité magnétique de la surface [140].

6.3.2 Agrégats libres

Expérimentalement, le résultat le plus marquant a été la mise en évidence du magnétisme d'agrégats de Rh par Cox et coll. [141,142] au moyen des mesures de Stern Gerlach, dans des expériences de jets moléculaires. Pour la première fois, l'existence d'agrégats de Rh_N ($N=12$ à 32 atomes) superparamagnétiques avec des moments magnétiques par atome compris entre $(0.3$ et $1.1) \mu_B$

à 93 K (voir figure 6.2) a été démontrée. A ce jour, c'est la seule étude convaincante de la présence de magnétisme sur le Rh. Pour des agrégats dont N est supérieur à 32 atomes, les moments deviennent négligeables.

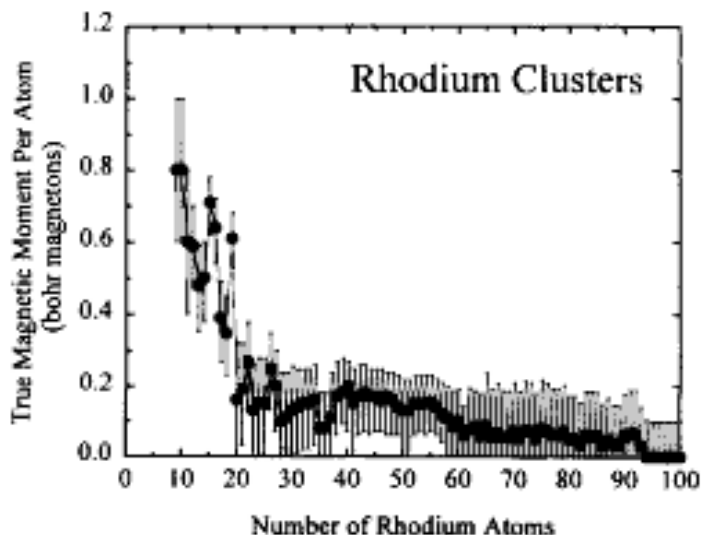


FIG. 6.2 – Mesures expérimentales de moments magnétiques par atome des agrégats de Rh libres en fonction du nombre d'atomes. Pour $n \geq 60$, les moments deviennent négligeables. (extrait de [141]).

6.3.3 Agrégats supportés

Les études expérimentales sur le magnétisme des atomes adsorbés sur substrats de métaux nobles datent d'une vingtaine d'année [143–146]. Aucune évidence expérimentale claire du magnétisme des agrégats ne fut observée. Des techniques de détection très sensibles étaient nécessaires pour réaliser de telles expériences à défaut de quoi le signal magnétique des nanostructures pouvaient être noyé dans du bruit ou considérablement réduit, parfois d'un facteur 100, par des écrantages de type Kondo. Récemment des mesures d'effet Hall anormal et de localisation faible, réalisées à 35 K, ont montré que si des agrégats de Rh étaient magnétiques, leur moment magnétique était inférieur ou égal à $0.1 \mu_B$, ce qui est largement inférieur aux valeurs prédites pour le $\text{Rh}_{21}/\text{Ag}(001)$ [126]. Mais dans

cette dernière étude, les agrégats de Rh adsorbés sur l'Au correspondraient à quelques pour cent de monocouche. Il est à noter que les dépôts réalisés dans cette étude n'ont fait l'objet d'aucune analyse structurale et/ou morphologique. La taille et la nature exacte des dépôts restent inconnues.

6.3.4 Films minces de Rh sur métaux nobles (MN)

Les premiers travaux sur le système Rh/Au montrèrent au moyen du LEED et de la spectroscopie Auger que le Rh croît sous forme d'amas sur l'Au(001) à température ambiante [147]. Le magnétisme du film de Rh/Au(001) a été analysé par photoémission. Li et coll. attribuèrent le dédoublement du niveau 4s dans leurs spectres à la présence d'un moment magnétique [147]. Cependant, beaucoup d'effets non magnétiques tels que les transferts de charges pourraient expliquer ce dédoublement [148]. Étant donné l'ambiguïté de l'interprétation du spectre de photoémission, d'autres approches plus sûres pour sonder l'existence d'ordre ferromagnétique ont été entreprises. Ainsi, Mulhollan et coll. [149] étudièrent un film de Rh sur Ag(001) par effet Kerr magnéto-optique pour des épaisseurs entre 0.5 MC et 5 MC en maintenant la température du substrat à 130 K pour éviter l'interdiffusion entre les atomes de Rh et d'Ag [150] et [151]. Cette configuration est défavorable au ferromagnétisme de Rh car l'interface Ag/Rh augmente le nombre d'atomes voisins d'atomes de Rh, entraînant une augmentation de la largeur de la densité et empêchant ainsi de satisfaire le critère de Stoner. Ils examinèrent le magnétisme de la couche de Rh, avec des champs de 2.2 kOe, soit à la température de dépôt (130 K), soit après refroidissement à 40 K. Ils sondèrent aussi bien la configuration longitudinale que polaire mais aucun signal magnétique ne fut détecté.

L'Équipe de Liu et coll. [152] considéra un substrat d'Au(001) et montra par une étude de spectroscopie d'Auger que le Rh procède à une croissance de type Stranski-Krastanov sur cette surface maintenue à une température de 100 K. La transition entre la croissance couche par couche et la formation d'îlots se fait au passage de 2 MC à 3 MC. A nouveau, les mesures d'effet Kerr faites dans les deux configurations (polaire et longitudinale) ne mirent en évidence aucun magnétisme.

Face à ces résultats expérimentaux, plusieurs cas de figure sont possibles pour expliquer le désaccord entre la théorie et l'expérience [149] et [152]:

1. la température de Curie (T_C) du film ferromagnétique serait inférieure à la température de mesure de 100 K.
2. le champ coercitif (H_C) du film ferromagnétique serait très supérieur aux 2 kOe appliqués.
3. l'interdiffusion entre les adatoms de Rh et les atomes du substrat de MN annihile le magnétisme

Les 2 premières hypothèses sont une limitation d'ordre expérimental. La première et seconde hypothèses seront discutées dans la section 6.4.7. La dernière hypothèse a été vue en détail dans la section 6.2.4. En effet, quelques travaux théoriques considèrent des situations très complexes, relatives à la nature du film de Rh déposé sur métaux nobles. Tous tendent à conclure que c'est une mauvaise qualité du dépôt de Rh qui est responsable de l'absence de signal magnétique. Dans la section 6.4 qui suit, nous allons tenter d'apporter une réponse à la controverse entre les résultats théoriques et résultats expérimentaux par une étude détaillée de la croissance et du magnétisme du Rh/Au(111).

6.4 Croissance et magnétisme du Rh/Au(111)

En dépit de tous les efforts, aucune mise évidence expérimentale du ferromagnétisme d'une monocouche atomique de Rh déposée sur un substrat de métaux nobles n'a été observée. Des études théoriques et expérimentales que nous venons de passer en revue, il est clair que tout reste à faire quant à la mise en évidence expérimentale du ferromagnétisme du film continu de Rh. Les calculs montrent que pour des agrégats supportés, seuls des agrégats d'une couche atomique de hauteur seront magnétiques [126]. Quant aux couches minces, seule une couche pseudomorphe de Rh sur MN peut être ferromagnétique. Aussi, il nous faut déterminer s'il existe des conditions expérimentales de croissance pour lesquelles ces conditions sont remplies.

Constatant le manque de succès sur la face (100) de l'Ag et l'Au, nous avons opté pour la face Au(111). Certes, il n'existe pas de calcul sur cette face, mais celle-ci présente un attrait certain sur le plan de la croissance. En effet, en exploitant dans un premier temps sa reconstruction de surface particulière, nous pouvons y faire croître à température ambiante des nanostructures de Rh et étudier leur magnétisme. Puis dans un second temps, en réduisant la diffusion des adatoms par refroidissement du substrat, il est alors possible de faire croître un film quasi-continu comme dans le cas du Co/Au(111) à 30 K (section 4.5).

Dans cette section, nous allons d'abord présenter les conditions de préparation des échantillons de Rh/Au(111). Puis, nous allons étudier la croissance et le magnétisme du Rh sur l'Au(111) à température ambiante et à basse température. Nous étudierons ensuite l'influence du recuit et nous discuterons des résultats d'effet Kerr pour différentes situations.

6.4.1 Préparation des échantillons de Rh/Au(111)

Les expériences ont été réalisées dans le bâti à ultravide décrit dans la section 2. Les analyses structurale, chimique et morphologique ont été faites au moyen du LEED, de l'AES et de la STM à température variable. Le magnétisme a été étudié par effet Kerr magnéto-optique (MOKE). Les échantillons ont été déposés sur la surface d'un cristal d'Au(111) précédemment nettoyée par des bombardements d'ions d'argon (1 keV) et recuit à 1000 K pendant quelques secondes. Ce cycle de nettoyage a été répété avant chaque dépôt afin de nettoyer l'échantillon des impuretés et des couches de rhodium précédentes. Bien que les coudes de la reconstruction de la surface d'Au(111) soient des pièges pour les adsorbats, les images de STM prises aussi bien à température ambiante qu'à basse température ne présentent aucun effet de contamination. Ceci est également confirmé par l'analyse des spectres Auger avant dépôt de Rh. Le rhodium a été évaporé à partir d'un barreau de pureté 99.9 % à une cadence de 0.18 MC par minute par un bombardement électronique. Les mesures de MOKE ont été réalisées dans les géométries polaire et longitudinale sur les films de Rh compris entre 0 et 6 MC, préalablement déposés

à l'ambiante et à 30 K. Nous avons également analysé les films déposés à 30 K et recuit à 300 K.

6.4.2 Croissance à température ambiante: 300 K

Comme nous l'avons rappelé dans la section 4, dans le premier stade de la croissance à 300 K sur l'Au(111), les atomes des métaux tels que le Ni [2,3], le Co [5] et le Fe [6] vont nucléer préférentiellement sur les coudes de la reconstruction. En 1994, Altman et coll. [7] ont montré expérimentalement que cette croissance particulière ne se limite pas uniquement aux éléments précités mais s'observe également dans le cas du Rh évaporé sur l'Au(111). Ces derniers ont montré que les atomes de Rh ont tendance à former des paires d'îlots sur les coudes de la reconstruction en zigzag de la surface d'Au(111).

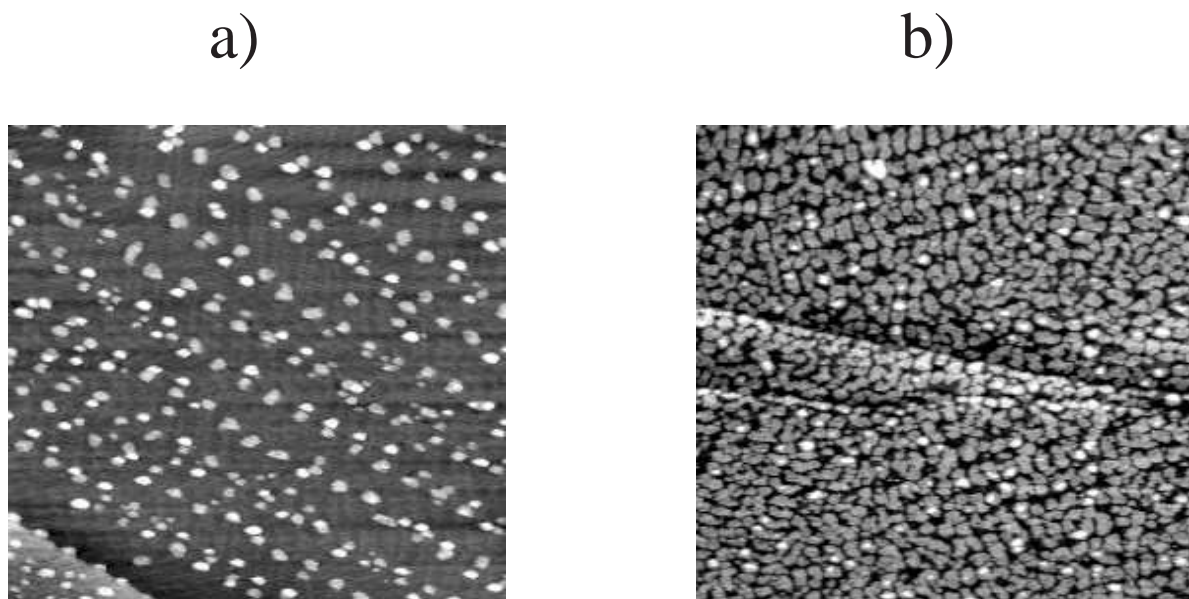


FIG. 6.3 – Images STM de Rh/Au(111) enregistrées à 300 K, a) 0.1 MC ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) et b) 0.8 MC ($200 \times 200 \text{ nm}^2$).

Dans le tout premier stade de la croissance (0.1 MC), nous observons que certains îlots de Rh sont hauts d'une monocouche (2.20 \AA) tandis que d'autres sont bicouches (4.40 \AA) (Fig. 6.3a).

En augmentant le recouvrement de Rh à 0.8 MC (Fig. 6.3b), les paires d'îlots de Rh

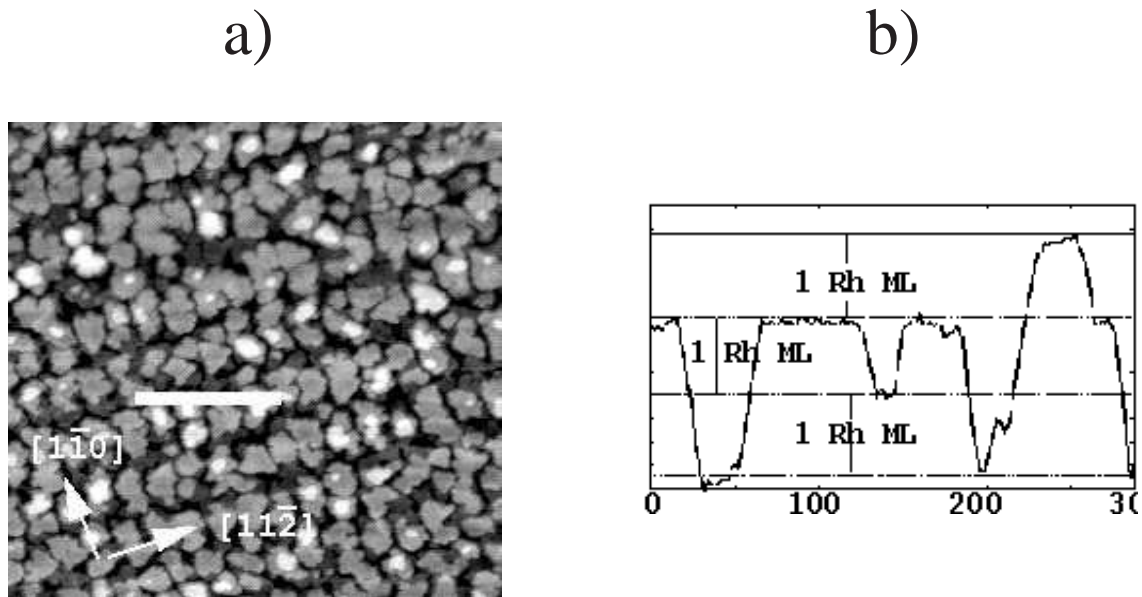


FIG. 6.4 – a) Image STM de Rh/Au(111) enregistrée à 300 K, 2.2 MC ($100 \times 100 \text{ nm}^2$; $I_t = 0.110 \text{ nA}$, $V_t = 0.314 \text{ V}$) et b) ligne de profil reportée dans la figure de gauche.

augmentent en taille latérale et coalescent pour former des îlots de plus grande taille le long de la direction $[11\bar{2}]$. La figure 6.4a montre la surface après dépôt de 2.25 MC de Rh. On peut remarquer la similitude de la morphologie de la surface pour le dépôt de 2.25 MC (Fig. 6.4a) et pour celui de 0.8 MC (Fig. 6.3b). Pour le dépôt le plus important, on peut observer qu'une troisième couche a commencé à croître alors que les îlots bicouches et monocouches n'ont pas complètement coalescé. Ceci est très bien illustré par la ligne de profil reportée dans la figure 6.4b où les trois niveaux des couches sont clairement visibles. Cette étude à température ambiante montre que la croissance du Rh est tridimensionnelle, en bon accord avec le fait que l'énergie libre de surface du Rh est supérieure à celle de l'Au.

6.4.3 Mesures de Kerr à 300 K

Pour tous les films de Rh déposés à l'ambiante, dans l'intervalle d'épaisseur entre 0 et 4 MC, aucun signal magnétique n'a été observé par effet Kerr magnéto-optique. Ceci est vrai aussi bien dans les géométries polaire que longitudinale. Il est à noter que dans la géométrie longitudinale, seule une direction arbitraire a été testée car la formation des rangées de

Rh (voir figure 6.3a) présente une symétrie d'ordre trois. La figure 6.5 montre le signal de 1 MC de Rh déposée sur l'Au(111) à 300 K.

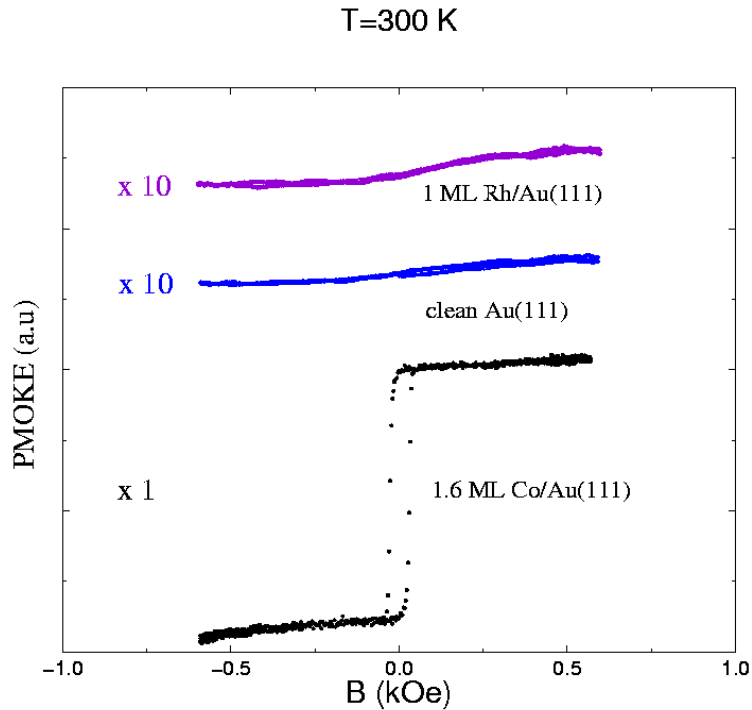


FIG. 6.5 – *Signal Kerr pour 1 MC de Rh/Au(111) déposée et mesurée en configuration polaire à 300 K. Les signaux Kerr en configuration polaire de la surface d'Au(111) propre et de 1.6 MC de Co/Au(111) sont reportés à titre de comparaison.*

On a reporté sur la même figure le signal de la surface d'Au(111) propre, et à titre de comparaison, une courbe d'aimantation prise à l'ambiante dans une configuration polaire pour 1.6 MC de Co/Au(111). Le signal a été moyenné 10 fois de plus dans le cas du Rh que pour le Co. Nous concluons que les films de Rh/Au(111) réalisés à l'ambiante ne sont pas ferromagnétiques. La faible courbure observée sur la courbe de l'Au propre correspond à une dérive thermique.

Avant de discuter les raisons de l'absence de signal magnétique à l'ambiante, voyons d'abord les résultats des mesures de STM et de MOKE effectuées à basse température.

6.4.4 Croissance à 30 K et étude en STM à différentes températures de recuit

Un moyen de faire croître de très petites structures consiste à exploiter la cinétique de croissance lors du dépôt de la vapeur métallique sur un substrat maintenu à basse température. Il est en principe possible d'obtenir des petits agrégats d'une monocouche en épaisseur avec une forte densité de surface même pour des systèmes qui ont une tendance à croître à 3D. La faisabilité de cette technique a été démontrée dans une étude où nous avons réussi à faire croître avec une très forte densité de petites particules de Co, ($N < 20$ atomes) sur l'Au(111) par épitaxie par jet moléculaire en maintenant la température du substrat à 30 K [11]. Le film granulaire monocouche ainsi obtenu (figure 6.6) est constitué de petites particules de Co couplées magnétiquement avec un ordre à longue portée où l'aimantation résultante est dans le plan. Nous avons tenté d'étendre cette technique aux dépôts de Rh sur l'Au(111) à basse température, d'autant plus que comme le Co et le Rh s'auto-organisent de la même manière sur l'Au(111) à température ambiante et que leur énergie de surface est élevée par rapport à celle de l'or, on pourrait s'attendre également à la formation d'une couche plus ou moins continue de Rh à basse température.

Les images 6.7 à 6.10 montrent l'évolution de la morphologie de différents dépôts (de 0.006 à 2.25 MC) de Rh sur l'Au(111) réalisés à 30 K et enregistrées à différentes températures de recuit. En raison des dérives thermiques au cours de l'acquisition des images de STM pour des températures inférieures à 70 K, il n'a pas été possible de suivre l'évolution de la morphologie des films de Rh étudiés entre la température de dépôt (30 K) et 70 K. Cependant, de l'analyse des spectres Auger, nous n'avons pas relevé de changements lors du recuit entre 30 K et 70 K. Par ailleurs, entre 100 K et 200 K, les images de STM montrent que la morphologie de la surface n'a pas changé pour un recouvrement donné de Rh. De petits changements morphologiques sont seulement constatés entre 200 K et 300 K.

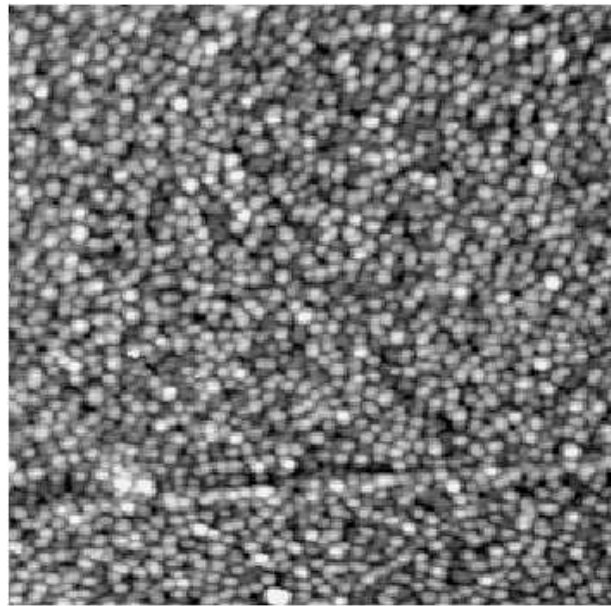


FIG. 6.6 – *Image STM* ($100 \times 100 \text{ nm}^2$; $I_t=1.110 \text{ nA}$, $V_t=0.714 \text{ V}$) de 1.7 MC de $\text{Co}/\text{Au}(111)$ enregistrée à 70 K après dépôt à 30 K .

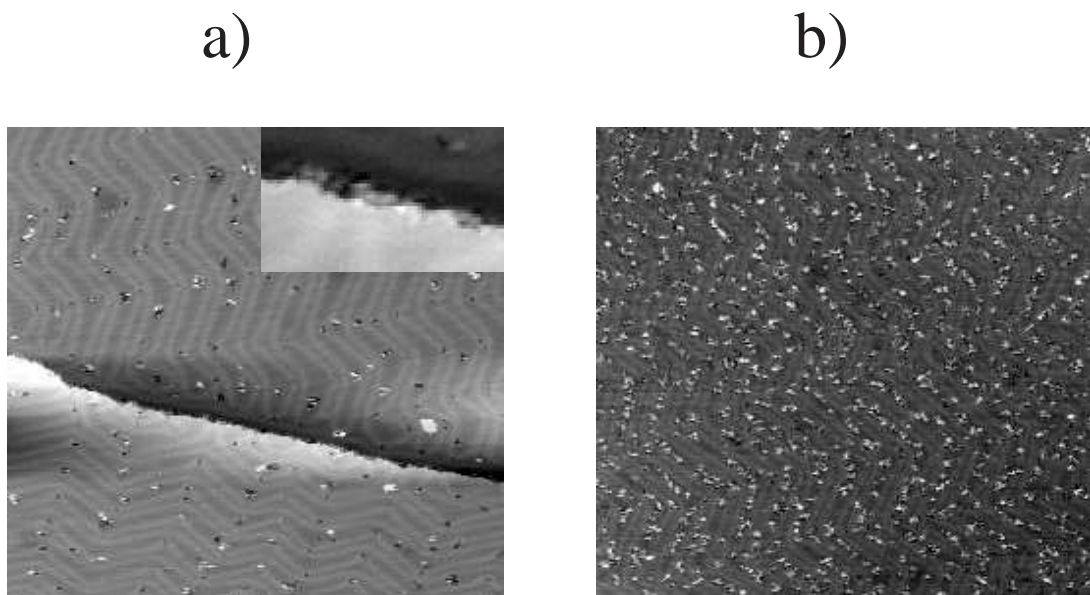


FIG. 6.7 – *Images STM* de $\text{Rh}/\text{Au}(111)$ enregistrées à 200 K après dépôt à 30 K , a) 0.006 MC ($100 \times 100 \text{ nm}^2$; $I_t=0.600 \text{ nA}$, $V_t=0.691 \text{ V}$) et b) 0.06 MC ($100 \times 100 \text{ nm}^2$; $I_t=0.150 \text{ nA}$, $V_t=0.780 \text{ V}$).

La figure 6.7a montre l'image de STM de la surface pour 0.006 MC de Rh/Au(111) déposée à 30 K et enregistrée à 200 K. On peut voir sur la surface d'Au(111), à la fois de petits îlots d'atomes et des dépressions. Les dépressions apparaissent aussi bien sur les domaines de symétrie cristalline cfc que hcp ainsi qu'au pied des marches d'Au(111) (Fig. 6.7a). Notons que les marches d'Au après dépôt de Rh à basse température sont rugueuses (Fig. 6.7a). La figure 6.7b montre que 54 % des îlots sont localisés dans les domaines cfc, 20 % dans les domaines hcp et 26 % apparaissent près des lignes de discommensuration. Ces proportions demeurent sans changement pour un dépôt de Rh dix fois plus important (Fig. 6.7b). Puisque le taux de 54/20 correspond approximativement aux rapports des surfaces des domaines cfc et hcp, nous concluons qu'il n'y a pas de nucléation sur un type particulier de domaine à cette température.

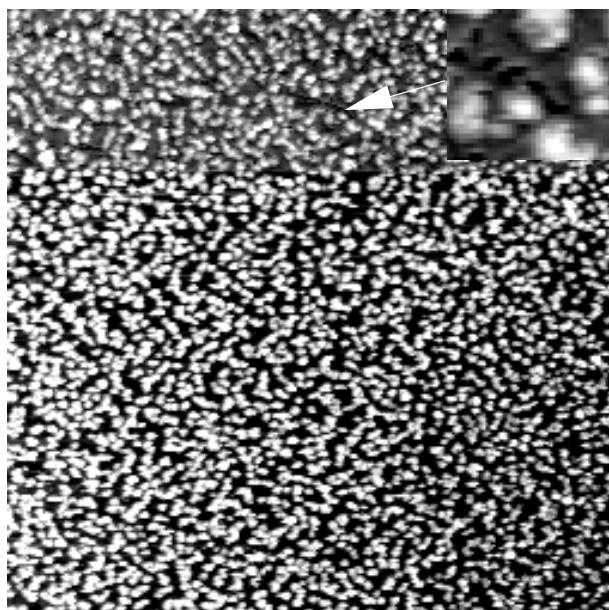


FIG. 6.8 – Images STM de Rh/Au(111) enregistrées à 200 K, 0.2 MC ($100 \times 100 \text{ nm}^2$).

L'analyse des images STM pour des couvertures sous-monocouches de Rh montre deux valeurs pour la hauteur des îlots: $2.63 \pm 0.33 \text{ \AA}$ ou $1.66 \pm 0.22 \text{ \AA}$. Ces valeurs ne correspondent ni à une marche atomique pure de Rh(111) ni à une marche atomique pure d'Au(111) qui font respectivement 2.19 \AA et 2.35 \AA . Ceci est en contraste par rapport aux tailles d'îlots de Rh obtenus à l'ambiante, où des îlots purs de Rh d'une ou deux

monocouches de hauteur sont clairement observés (Fig. 6.4a et 6.4b). La profondeur des dépressions varie de 0.91 Å à 0.32 Å. Rappelons qu'au cours de l'étape de préparation de la surface d'Au(111) et du dépôt de Rh, aucun effet de contamination n'a été décelé (voir section 6.4.1). Aussi, il est peu probable que les dépressions résultent d'une contamination.

En raison de la taille non monoatomique des dépressions et des îlots, nous associons les contrastes dans les îlots et les dépressions sur la surface d'Au(111) aux changements de la densité d'état locale de la surface. Ces changements d'états électroniques de la surface au niveau de Fermi pourraient être dus respectivement à des îlots d'alliage Rh-Au et des atomes de Rh substitués dans la surface d'Au(111). De récents calculs de simulation de courant tunnel, fondés sur une approche en perturbation, montrent que les contrastes chimiques dans les images STM peuvent être obtenus sur les alliages confinés sur une surface [153]. Les contrastes chimiques peuvent également être dus à des interactions entre la pointe du STM et la surface de l'échantillon [153]. De tels effets électroniques ont déjà été observés sur plusieurs systèmes d'alliages de surfaces tels que: Rh/Au(111) (recuit à 400° C) [7], Rh/Ag(100) [150], Ni/Ag(111) [4], Au/Ni(110) [154], Co/Cu(100) [155] et Ni/Cu(111) [156].

Pour un dépôt de 0.2 MC de Rh, enregistré à 200 K (Fig. 6.8), la surface d'Au(111) présente des îlots de 1.2 nm de diamètre, aléatoirement distribués. Il est à noter que pour de tels îlots, une analyse des images de STM surestime le recouvrement de près d'un facteur deux à cause de la convolution de la forme de la pointe et de la forme des îlots [157]. Les parties de la surface qui ne sont pas couvertes par les îlots présentent des dépressions de petites tailles (voir zoom dans Fig. 6.8).

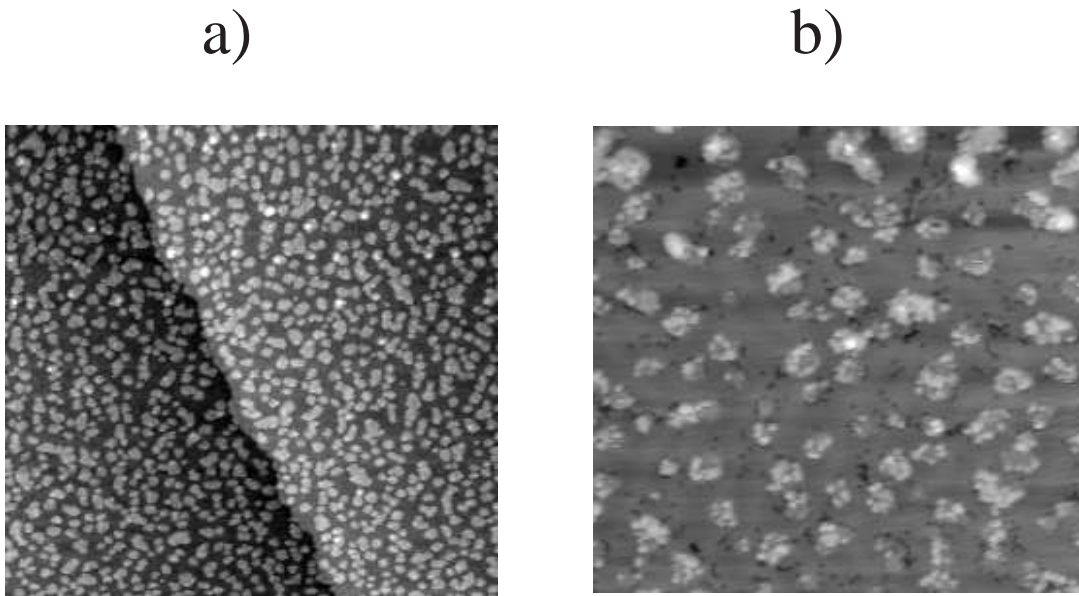


FIG. 6.9 – Images STM de Rh/Au(111) enregistrées à 300 K, a) 0.2 MC ($100 \times 100 \text{ nm}^2$; $I_t = 0.560 \text{ nA}$, $V_t = 0.901 \text{ V}$) et b) 0.2 MC ($30 \times 30 \text{ nm}^2$).

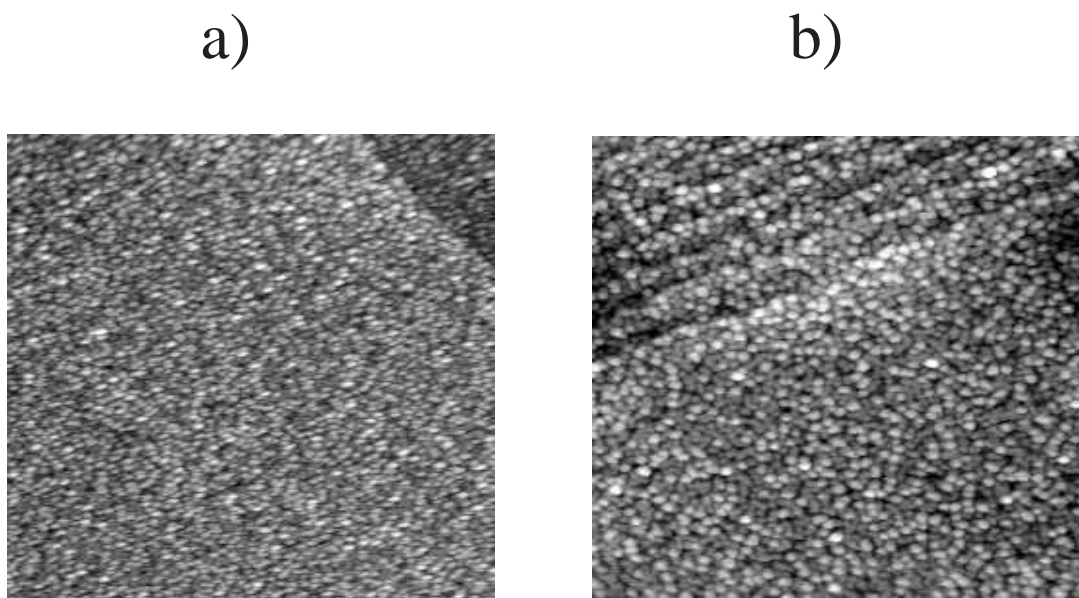


FIG. 6.10 – Images STM de (2.25 MC)Rh/Au(111) enregistrées a) à 200 K et b) à 300 K, ($100 \times 100 \text{ nm}^2$).

En recuisant à 300 K, on observe que les îlots ont légèrement coalescé (Fig. 6.9a). Sur une plus petite échelle (Fig. 6.9b), on peut clairement voir que les reconstructions de la surface d'Au(111) ont partiellement disparu et les îlots qui apparaissent sur la surface sont entourés par des dépressions.

Pour un recouvrement de 2.25MC, les images STM enregistrées à 200 K montrent que le film de Rh est quasiment continu (Fig. 6.10a). Le recuit à 300 K (Fig. 6.10b) produit une coalescence des îlots qui font 2.5 nm de diamètre environ. On n'observe plus aucun effet d'alliage, ce qui indique que l'alliage de surface Rh-Au est confiné à l'interface entre le film de Rh et le substrat d'Au(111), en parfait accord avec les résultats de spectroscopie d'Auger. En effet, pour des épaisseurs entre 0.2 et 4.25 MC (Fig. 6.11) il n'y a plus aucune évolution des spectres Auger lors du recuit de 100 K à 300 K, excepté une contamination au carbone (à 272 eV) due à l'exposition du faisceau d'électrons.

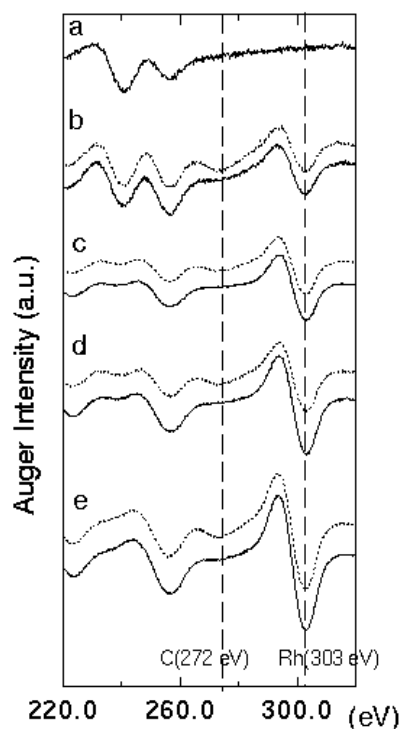


FIG. 6.11 – Spectre Auger a) pour l'Au(111) propre et après dépôt de Rh à 30 K, pour b) 0.2 MC, c) 0.8 MC, d) 2.25 MC et e) 4.25 MC. Les lignes continues et en pointillés désignent respectivement les spectres enregistrés respectivement à 100 K et 300 K.

6.4.5 Origine de la formation d'alliage Rh-Au

Il est tout à fait surprenant de voir un processus d'échange à basse température alors que de tels processus s'activent généralement au delà de 300 K [158]. De ce fait, ceci exclut une origine purement thermique du phénomène. Les échanges de sites sont possibles dans quelques systèmes quand le transfert d'énergie à partir de la chaleur d'absorption est important (dans notre cas, typiquement 4.5 eV [46]), et la barrière d'activation pour un échange donné, E_{act} est faible (section 3.1.5). De tels processus d'échanges sont appelés **échanges non-thermiques** ou plus généralement échanges transitoires (*transient exchanges*) dans la littérature [39, 45, 46]. Bien que ces phénomènes aient été prédits sur des surfaces métalliques de type (100), nous ne pouvons pas exclure qu'ils apparaissent sur des surfaces denses. Le rhodium sur l'Au(111) semble montrer une probabilité élevée pour de tels effets. Une estimation à partir des images de STM conduit à une probabilité de l'ordre de 20 % à 30 %.

Lors de l'adsorption d'atomes à partir d'une phase de vapeur métallique, certains adatoms peuvent subir un échange en quelques picosecondes [46], quand l'excès d'énergie d'adsorption de l'atome déposé peut être convertie en énergie d'échange. Les adatoms qui n'ont pas subi d'échange se thermalisent via le substrat ($kT \ll E_{act}$). Par ailleurs, comme nous l'avons rappelé dans la section 3.1.5, ce processus d'échange transitoire peut avoir lieu quelle que soit la température du substrat. Mais la morphologie de la surface peut présenter des aspects très différents selon que le dépôt de Rh est réalisé à basse température ou température ambiante sur la surface d'Au(111). En effet, à basse température, le libre parcours moyen d'un atome étant limité, les adatoms sont aléatoirement répartis sur la surface. Un échange d'atome peut alors agir comme un centre de nucléation des atomes de Rh ou d'Au diffusant à son alentour (Fig. 6.7b). Il n'y a donc plus de sites préférentiels de nucléation sur la surface d'Au(111) à l'opposé de la croissance à l'ambiante. À la température ambiante, les échanges transitoires se produisent aussi bien avec approximativement la même probabilité. Cependant, les atomes qui n'ont pas subi d'échange continuent de diffuser sur la surface avant de rencontrer d'autres atomes ou défauts de surface. Par conséquent, c'est après diffusion que les atomes de Rh viennent

nucléer principalement aux coudes de la reconstruction en zigzag (Fig. 6.3a) puisque ces sites sont beaucoup plus efficaces pour un échange thermiquement activé à l'ambiante ($kT=0.025$ eV). La présence de très petits îlots, aléatoirement distribués (Fig. 6.3a) confirme que quelques atomes de Rh échangés peuvent occasionnellement agir comme centres de nucléation.

6.4.6 Mesures de Kerr à 30 K

Comme pour les dépôts à température ambiante, différentes épaisseurs de films de Rh ont été déposées à 30 K mais cette fois deux types de mesures ont été effectuées.

Premièrement, le signal Kerr a été enregistré sans interruption dans une géométrie fixe polaire ou longitudinale pendant la croissance à basse température pour des films d'épaisseurs comprises entre 0 et 2 MC. L'expérience est répétée pour chaque géométrie.

Deuxièmement, des séries distinctes de films de Rh allant de 0 à 6 MC, déposés à 30 K ont été suivies pendant le recuit à température ambiante. Le signal MOKE a été enregistré en fonction de la température de recuit dans les géométries polaire et longitudinale également. Dans tous les cas, quelle que soit l'épaisseur, aucun signal magnétique n'a été mesuré par effet Kerr. Par conséquent, aucun ordre ferromagnétique n'a pu être observé pour le film de Rh sur l'Au(111) à basse température.

6.4.7 Discussion: Origine de l'absence du signal magnétique

L'analyse des images STM réalisées pour différents dépôts à l'ambiante a montré que les films de Rh évaporés sur l'Au(111) sont loin de former des films parfaitement continus comme ceux considérés dans les calculs théoriques. Cette croissance, type Volmer Weber, pourraient bien expliquer l'absence d'ordre magnétique à longue portée constatée sur les dépôts de Rh sur Au(111). Comme on peut le voir dans la figure 6.3b, le pseudo-film de 0.8 MC est constitué de gros agrégats de Rh contenant en moyenne plus de 200 atomes chacun. En fait, ces agrégats sont rugueux, certains agrégats sont bicouches et d'autres sont monocouches, configuration défavorable au magnétisme comme il a été rappelé dans la section 6.2.3. Notons toutefois que les agrégats monocouches devraient être magnétiques

conformément aux prédictions théoriques, mais avec des moments magnétiques qui diminuent quand la taille des agrégats monocouches augmente pour finalement avoir la valeur prédite pour un film continu de Rh lorsque les agrégats coalescent pour former un film continu d'une hauteur atomique.

Pour les dépôts réalisés à basse température, la formation d'une première couche d'alliage Rh-Au empêche l'apparition d'ordre magnétique à longue portée. Comme nous l'avons rappelé dans la section 6.2.4 Turek et coll. [134] ont montré, au moyen de calculs *ab initio*, dans le cas du système Rh/Ag(001), que la formation d'un alliage de surface Rh-Ag réduit considérablement le magnétisme du rhodium. Le désordre atomique dans l'alliage induit un élargissement et un aplanissement de la densité d'état locale au niveau de Fermi, ce qui a pour résultat de détruire l'état ferromagnétique du film continu (théorique). Comme l'Ag et l'Au sont isoélectroniques, on peut s'attendre à un résultat similaire dans le cas du système Rh/Au.

Il faut noter que notre montage Kerr devrait facilement permettre la détection d'un signal 20 fois plus faible que celui obtenu pour 1.6 MC de Co/Au(111) dans la figure 6.5. En effet, comme la sensibilité de l'effet Kerr magnéto-optique dépend de l'interaction spin-orbite (la force du couplage spin-orbite est proportionnelle à Z^4 , où Z est le numéro atomique), on s'attend donc à ce que le Rh (avec $Z=45$) soit bien plus favorable que le Co (avec $Z=27$). Par conséquent, des moments magnétiques par atome de $0.1 \mu_B$ voire $0.2 \mu_B$ devrait être détectables, à condition que le film de Rh soit magnétiquement saturé. Pour mémoire, rappelons qu'il a été prédit des moments par atome de $0.6 \mu_B$ à $1.0 \mu_B$ pour une monocouche de Rh sur des substrats d'Ag et d'Au. Par conséquent, l'absence de cycle d'hystérésis dans nos mesures de MOKE confirme que la monocouche de Rh sur l'Au(111) n'est pas ferromagnétique, pour une température de substrat supérieure à 30 K.

Un autre point que nous voulons faire remarquer est qu'il est peu probable dans le présent cas d'avoir un film ferromagnétique avec un champ coercitif (H_C) élevé. En effet, si nous supposons effectivement que le film est bien ferromagnétique, les mesures de Kerr que

nous avons effectuées en fonction de la température de recuit de 30 K à 300 K devraient laisser apparaître une diminution du champ H_C jusqu'à sa disparition totale. Or aucune évolution de telle sorte n'a été observée. D'autre part, dans la transition paramagnétique - ferromagnétique, la courbe d'aimantation apparaît d'abord avec un H_C nul avant une augmentation lors du refroidissement. En outre, il est raisonnable de supposer que la température de Curie est supérieure à 30 K. D'autant plus que pour les films de l'ordre de la monocouche de matériaux ferromagnétiques, (Co/Cu(001) [159,160], Fe/Cu(111) [161]), des températures de Curie supérieure à 100 K sont mesurées.

Toutefois, nous ne pouvons exclure la présence d'un état superparamagnétique pour de très petits amas de Rh. En effet, de telles nanostructures ne peuvent être saturées que par des champs magnétiques de l'ordre du Tesla, inaccessibles pour notre électro-aimant *in situ* (dont le champ maximum est de 60 mT).

6.5 Conclusions et perspectives

Nous avons tenté de vérifier expérimentalement les calculs théoriques qui prédisaient qu'un film parfaitement continu de Rh déposé sur un substrat de métal noble devait être ferromagnétique. Pour ce faire, nous avons étudié le magnétisme et la croissance de films de Rh (jusqu'à 6MC) déposés à 300 K et 30 K puis suivi de recuit à 300 K.

Lors du dépôt de Rh sur l'Au(111) à 300 K, les images de STM montrent que les atomes de Rh s'auto-organisent aux coudes de la reconstruction en zigzag. En augmentant le recouvrement 0.8 MC, les îlots de Rh coalescent le long de la direction $[11\bar{2}]$ et un début de croissance tridimensionnelle démarre.

À 30 K, dans les tous premiers stades de la croissance (0.006 MC), nous observons la formation de dépressions et de petits îlots sur la surface d'Au(111). Nous interprétons cela comme un alliage confiné de surface Rh-Au, bien que ces métaux soient non miscibles au-dessous de 650°C dans le volume [162]. Nous avons montré par le biais des images STM et AES que ce mélange est confiné dans la première couche. Il est à noter que c'est

la première fois qu'un tel alliage de surface, de système non miscible est observé à très basse température. Au-dessus de 2 MC de Rh, une croissance quasi couche par couche est observée. Le recuit à la température ambiante ne change pas de manière significative la morphologie des films. Ceci a été confirmé par les spectres d'Auger.

Quelle que soit l'épaisseur des films de Rh et les conditions de croissance, aucun signal ferromagnétique n'a été observé par les mesures d'effet Kerr magnéto-optique. Bien que ces résultats soient en désaccord avec les prédictions théoriques, cela ne remet pas en cause les calculs. Nous suggérons que le mélange Rh-Au confiné entre le substrat d'or et le film de Rh est à l'origine de l'absence du signal magnétique du Rh. En ce qui concerne la croissance à température ambiante, le Rh ne forme pas de film continu mais présente plutôt une croissance type Volmer Weber pour être magnétique. Toutefois, un comportement superparamagnétique ne peut être exclu pour de très faibles couvertures, où les agrégats de Rh seraient constitués de quelques dizaines d'atomes.

Comme perspectives à cette étude, il peut être envisagé de déposer le Rh sur le substrat d'Au maintenu à une température de l'ordre du Kelvin (comme dans les calculs théoriques) puisqu'il n'est pas possible de former directement un tel film à 30 K. Ainsi on se rapprocherait davantage des conditions théoriques pour la mise en évidence du ferromagnétisme du film de Rh. D'autre part, on pourrait également envisager de réaliser de très faibles dépôts de Rh (quelques atomes) à l'ambiante sur la surface d'Au(111) pour auto-organiser les atomes de Rh. Puis il faudrait sonder le magnétisme de ces petits agrégats à basse température et à hauts champs aux moyens des techniques de dichroïsme magnétique qui sont plus appropriées pour l'étude de tels systèmes.

Chapitre 7

Conclusion Générale

Nous avons présenté l'étude du magnétisme et de la morphologie de systèmes de basse dimensionalité de Co, CoAu et Rh sur la surface reconstruite d'Au(111), à différentes températures, par effet Kerr magnéto-optique, microscopie à effet tunnel, diffraction à électrons lents et par spectroscopie Auger.

Le substrat d'Au(111) utilisé présente une reconstruction de surface qui permet d'auto-organiser la matière à l'échelle atomique. En effet, par dépôt de quelques pour cents d'atomes de Co (inférieur à la monocouche: MC) sur l'Au(111) à température ambiante, nous avons réalisé des réseaux d'îlots de cobalt de quelques centaines d'atomes par îlot. Ces îlots de Co, hauts de deux couches atomiques, sont superparamagnétiques à température ambiante. Lorsqu'on augmente le taux de recouvrement de cobalt (1.4 MC), les îlots s'élargissent en taille latéralement et coalescent pour former des chaînes d'îlots (1D), ferromagnétiques. En augmentant davantage le recouvrement (2 MC), on obtient un film continu (2D) ferromagnétique avec une anisotropie perpendiculaire au plan du film. Par cette étude, nous avons montré qu'il est possible de contrôler les propriétés magnétiques du Co en jouant sur la quantité déposée. Les relations entre morphologie du dépôt de Co et ses propriétés magnétiques ont été analysées dans le cadre d'un modèle de type Heisenberg anisotrope par des simulations Monte-Carlo en fonction du recouvrement de cobalt.

En maintenant la température du substrat à 30 K, nous avons réussi à faire croître un film mince de petites particules de Co couplées magnétiquement avec un ordre à longue portée où l'aimantation résultante est dans le plan. Ceci est différent des dépôts effectués à température ambiante où l'aimantation est normale au plan du film. Pour le film de Co obtenu à basse température, une réorientation de l'aimantation, probablement due aux changements de contraintes dans le film, se produit lorsque le film est ramené à température ambiante. L'évolution du magnétisme d'une part et de la morphologie du film d'autre part, observée sur les images STM lors de recuits à 450 K, laissent suggérer que la réorientation de l'aimantation serait due à une interdiffusion entre le Co et l'Au. Ceci nous a conduit à l'étude de l'influence de la température sur le magnétisme de films

codépôtés de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ sur l'Au(111). Par ailleurs, comme le Co et l'Au sont immiscibles et comme la croissance du Co sur l'Au(111) à température ambiante donne des îlots de Co auto-organisés formant un réseau 0D, il est alors possible d'obtenir un réseau de colonnes de Co dans une matrice d'Au, par un codépôt d'atomes de Co et d'Au sur la surface d'Au(111).

L'étude des codépôts de $\text{Co}_x\text{Au}_{1-x}$ à été faite pour x compris entre 0.5 et 1, à différentes températures. Le suivi par STM du début de la croissance des codépôts pour une épaisseur inférieure à 1 MC à 300 K montre une démixtion spontanée des deux constituants. Les atomes de cobalt vont nucléer sur les coudes des reconstructions de la surface d'Au(111) (comme dans le cas d'un dépôt unique d'atome de Co) et ceux d'Au vont remplir la surface libre. Cette croissance est stable car pour une épaisseur de 6 MC, la morphologie des films est encore marquée par les reconstructions de l'Au(111). Alors que les films (4 MC à 14 MC) d'alliage CoAu riches en Co (66% et 72%) sont ferromagnétiques avec une anisotropie perpendiculaire au plan du film, les films de concentrations équivalentes en Co et en Au sont constitués d'amas de Co superparamagnétiques.

À la température de dépôt de 30 K, les films (d'épaisseur allant de 2 à 20 MC) composés de petits grains sont amorphes. Les films ne présentent aucun signal magnétique jusqu'à 140 K. Vers 150 K, un signal magnétique évident, avec une anisotropie perpendiculaire au plan de l'échantillon, apparaît lentement jusqu'à la formation d'un cycle rectangulaire. Cette évolution s'étale sur plusieurs minutes voire plusieurs heures selon l'épaisseur du film. Le processus peut être accéléré en recuisant d'avantage. Nous avons montré, à partir des mesures magnétiques, Auger et LEED qu'une séparation de phase du Co et de l'Au dans le film s'est produit à 150 K, ce qui conduit à une percolation ferromagnétique. Un Hamiltonien d'Ising 2D appliqué à un alliage binaire pour simuler numériquement la dynamique de l'alliage CoAu sous traitement thermique nous a permis de montrer qu'il y a démixtion du Co et de l'Au.

Des calculs *ab initio* ont prédit qu'une monocouche de Rh (1 MC) déposée sur des

métaux nobles (qui ne devraient pas perturber la structure électronique du Rh) devrait être ferromagnétique avec un moment magnétique par atome de l'ordre de $1 \mu_B$.

Afin de vérifier ces calculs, nous avons commencé par étudier la croissance et le magnétisme du Rh/Au(111) à température ambiante. À cette température, le Rh présente une croissance sur l'Au(111) semblable à celle du Co/Au(111) décrite ci-dessus. Cependant, les agrégats de Rh croissent par paire sur les coudes des reconstructions. Pour un dépôt d'une monocouche équivalente d'atomes et plus on observe une croissance d'agrégats tridimensionnels due à la forte énergie de surface du Rh par rapport à celle du substrat d'Au. Les mesures Kerr montrent que cette croissance n'est pas favorable au magnétisme.

Fort des résultats obtenus pour le dépôt du Co à 30 K (agrégats de quelques atomes à bas recouvrements, films continus pour des recouvrements plus importants), nous avons étendu cette approche aux dépôts de Rh sur l'Au(111). Pour des dépôts inférieurs à 2 MC, réalisés à 30 K, les images STM montrent la formation d'un alliage de surface par un processus d'interdiffusion Rh-Au. Rappelons que les deux métaux sont immiscibles en dessous de 650 K dans le volume. Au-delà de 2 MC, on observe par STM une croissance couche par couche. Pour des dépôts d'épaisseur allant de 0 à 10 MC, les mesures Kerr (longitudinal et polaire) effectuées à 30 K et en remontant à température ambiante ne présentent aucun signal magnétique. L'alliage de surface confiné à l'interface des films de Rh et le substrat d'Au pourrait expliquer le désaccord entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux.

Bibliographie

- [1] H. DREYSSÉ and C. DEMANGEAT. *Surf. Sci. Rep.* **28**, page 65, 1997.
- [2] D.D. CHAMBLISS, R.J. WILSON and S. CHIANG. *Phys. Rev. Lett.* **66**, page 1721, 1991.
- [3] D.D. CHAMBLISS, R.J. WILSON and S. CHIANG. *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9**, page 933, 1991.
- [4] J.A. MEYER, J.D. BAIKIE, E. KOPATZKI and R.J. BEHM. *Surf. Sci. Lett.* **332**, page L275, 1995.
- [5] B. VOIGTLÄNDER, G. MEYER, and N.M. AMER. *Phys. Rev.* **B 44**, page 10354, 1991.
- [6] J.A. STROSCIO, D.T. PIERCE, R.A. DRAGOSET and P.N. FIRST. *J. Vac. Sci. Technol.* **A 10**, page 1981, 1992.
- [7] E.I. ALTMAN and R.J. COLTON. *Surf. Sci. Lett.* **304**, page L400, 1994.
- [8] I. CHADO, F. SCHEURER and J.P. BUCHER. *Phys. Rev.* **64 B**, page 094410, 2001.
- [9] O. FRUCHART, M. KLAUA, J. BARTHEL, and J. KIRSCHNER. *Phys. Rev. Lett.* **83**, page 2769, 1999.
- [10] J.V. BARTH, H. BRUNE, G. ERTL and R.J. BEHM. *Phys. Rev.* **42**, page 9307, 1990.
- [11] S. PADOVANI, I. CHADO, F. SCHEURER, and J.P. BUCHER. *Phys. Rev.* **B 60**, page 72, 2000.
- [12] F. GAUTIER. *in Metallic Multilayers.* (Eds. A. Chamberod J. Hillairet) Material Science Forum, Trans Tech Publications, Switzerland, **vol. 59 et 60**, 1990.
- [13] G.S. STONER. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 154**, page 656, 1938.
- [14] M.J. ZHU, D.M. BYLANDER and L. KLEINMAN. *Phys. Rev.* **B 43**, page 4007, 1991.

-
- [15] O. ERIKSSON, R.C. ALBERS and A.M. BORING. *Phys. Rev. Lett.* **66**, page 1350, 1991.
- [16] S. BLÜGEL. *Phys. Rev. Lett.* **68**, page 851, 1992.
- [17] S. BLÜGEL. *Europhys. Lett.* **18**, page 257, 1992.
- [18] G. BINNIG, H. ROHRER, Ch. GERBER, and E. WEIBEL. *Appl. Phys. Lett.* **40**, page 178, 1981.
- [19] G. BINNIG, H. ROHRER, Ch. GERBER and E. WEIBEL. *Phys. Rev. Lett.* **49**, page 57, 1982.
- [20] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU and F. LALOË. *Mécanique Quantique*. Tome I, p75 Collection Enseignement des Sciences 16, 1995.
- [21] N. GARCIA, C. OCAL and F. FLORES. *Phys. Rev. Lett.* **50**, page 2002, 1983.
- [22] A. BARATOFF. *Physica* **127 B**, page 143, 1984.
- [23] C.J. CHEN. *Phys. Rev.* **B 42**, page 8841, 1990.
- [24] J. TERSOFF, and D.R. HAMANN. *Phys. Rev. Lett.* **50**, page 1998, 1983.
- [25] J. TERSOFF, and D.R. HAMANN. *Phys. Rev.* **B 31**, page 805, 1985.
- [26] J. BARDEEN. *Phys. Rev. Lett.* **6**, page 57, 1961.
- [27] K. BESOCKE. *Surf. Sci.* **181**, page 145, 1987.
- [28] M. KLEIN and G. SCHWITZGEBEL. *Rev Sci Instrum.* **68**, page 3099, 1997.
- [29] G. ERTL and J. KÜPPERS. *Low energy electron and surface chemistry*. VCH, 1985.
- [30] P. AUGER. *J. Phys. Radium* **6**, page 205, 1925.
- [31] M.P. SEAH and W.A. DENCH. *Surf. Interf. Anal.* **1**, page 2, 1979.
- [32] J. KERR. *Phil. Mag. (5.)***3**, pages 321–343, 1877.
- [33] M. FARADAY. *Phil. Trans. Royal Soc. (London)* **136**, pages 1–20, 1846.
- [34] C.H. HENRY, E. SCHANTTERLY and C.P. SLICHTER. *Phys. Rev.* **A 583**, page 137, 1965.
- [35] E. BAUER. *Z. Kristallogr.* **110**, pages 372–394, 1958.
- [36] M.Ya. GRINFEL'D. *Sov. Phys. Dokl.* **31**, page 1986, 831.
- [37] L.M. SANDER. *Phys. Rev. Lett.* **66**, page 3032, 1991.

- [38] P. MÜLLER and R. KERN. *in Stress and Strain in Epitaxy: Theoretical concepts, measurements and applications*. Ed. M. Hanbücken, J.P. Deville (Elsevier), 2001.
- [39] L.S. PERKINS and A.E. DEPRISTO. *Surf. Sci.* **319**, page 225, 1994.
- [40] J.A. VENABLES, G.D.T. SPILLER and M. HANBÜCKEN. *Rep. Prog. Phys.* **47**, page 300, 1984.
- [41] J. VILLAIN and A. PIMPINELLI. *Physique de la croissance cristalline*. Collection: Aléa Saclay, Eyrolles, 1995.
- [42] W.F. EGELHOFF and I. JACOB. *Phys. Rev. Lett.* **62**, page 921, 1989.
- [43] D.K. FLYNN, J.W. EVANS and P.A. THIEL. *J. Vac. Sci. Technol.* **A 7**, page 733, 1989.
- [44] D.E. SANDERS and A.E. DEPRISTO. *Surf. Sci.* **254**, page 341, 1991.
- [45] G.L. KELLOGG. *Phys. Rev. Lett.* **76**, page 98, 1996.
- [46] G.L. RAEKER, M. PERKINS and E. YANG. *Phys. Rev.* **B 54**, page 5908, 1996.
- [47] S.-L. CHANG and P.A. THIEL. *Crit. Rev. Surf. Chem.* **3(3/4)**, page 239, 1994.
- [48] D.E. SANDERS, D.M. HALSTEAD and A.E. DEPRISTO. *J. Vac. Sci. Technol.* **A 10 (4)**, page 1986, 1992.
- [49] C.L. FU, A.J. FREEMAN and T. OGUCHI. *Phys. Rev. Lett.* **54**, page 2700, 1985.
- [50] É. du TRÉMOLET de LACHEISSERIE. *Magnétisme*. Tome I Fondements, Presses Universitaires de Grenoble, 1999.
- [51] N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [52] P. WEISS. *J. Phys.* **6**, page 661, 1907.
- [53] W. HEISENBERG. *Z. Phys.* **49**, page 619, 1928.
- [54] F. GAUTIER. *in Magnetism of Metals Alloys*. Ed. M. Cyrot, North-Holland, Amsterdam, 1982.
- [55] N.E. CHRISTENSEN, O. GUNNARSSON, O. JEPSEN and O.K. ANDERSEN. *J. de Physique* **C8-17**, page 49, 1988.
- [56] C.S. WANG and A.J. FREEMAN. *Phys. Rev.* **B 24**, page 4364, 1981.
- [57] G.S. WIMMER, A.J. FREEMAN and C.S. WANG. *Phys. Rev.* **B 30**, page 3113, 1984.

- [58] F. LIU, M.R. PRESS, S.N. KHANNA and P. JENA. *Phys. Rev. B* **39**, page 6914, 1989.
- [59] O. ERIKSSON, A.M. BORING, R.C. ALBERS, G.W. FERNANDO and B.R. COOPER. *Phys. Rev. B* **45**, page 2868, 1992.
- [60] G.S. ALDÉN, S. MIRBT, H.L. SKRIVER and B. JOHANSSON. *Phys. Rev. B* **46**, page 6303, 1992.
- [61] S. BLÜGEL, M. WEINERT and P.H. DEDERICHS. *Phys. Rev. Lett.* **60**, page 1077, 1988.
- [62] L.M. FALICOV and J.L. MORÁN LÓPEZ. *Magnetic Properties of Low Dimensional Systems*. (Springer Verlag, Berlin), 1986.
- [63] A.J. FREEMAN and R.Q. WU. *J. Magn. Magn. Mater.* **104**, pages 1–6, 1992.
- [64] S.D. BADER and E.R. MOOG. *J. Appl. Phys.* **61**, page 3729, 1987.
- [65] V.L. MORUZZI, P.M. MARCUS and P.C. PATTNAIK. *Phys. Rev.* **37**, page 8003, 1988.
- [66] K. SHINTAKU, T. MIZUTANI, T. HOSOITO, and T. SHINJO. *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, page 1078, 1991.
- [67] F. LIU, S.N. KHANNA and P. JENA. *Phys. Rev. B* **43**, page 8179, 1991.
- [68] Z. Q. LI, and B.L. GU. *Phys. Rev. B* **47**, page 13611, 1993.
- [69] I.M.L. BILLAS, A.J. BECKER, A. CHÂTELAIN and W.A. de HEER. *Phys. Rev. Lett.* **71**, page 4067, 1993.
- [70] J.P. BUCHER, D.C. DOUGLASS and L.A. BLOOMFIELD. *Phys. Rev. Lett.* **66**, page 3052, 1991.
- [71] S.E. APSEL, J.W. EMMERT, J. DEND and L.A. BLOOMFIELD. *Phys. Rev. Lett.* **76**, page 1441, 1996.
- [72] P. KRÜGER, C. DEMANGEAT, J.C. PARLEBAS and A. MOKRANI. *Material Science and Engineering B* **37**, page 242, 1996.
- [73] B. ÚJFALUSSY, L. SZUNYOGH and P. WEINBERGER. *Phys. Rev. B* **51**, page 12836, 1995.
- [74] R. PFANDZELTER, G. STEIERL and C. RAU. *Phys. Rev. Lett.* **74**, page 3467, 1995.

- [75] B.V. REDDY, S.N. KHANNA and B.I. DUNLAP. *Phys. Rev. Lett.* **70**, page 3323, 1993.
- [76] K. WILDBERGER, V.S. STEPANYUK, P. LANG, R. ZELLER and P.H. DEDERICHS. *Phys. Rev. Lett.* **75**, page 509, 1995.
- [77] L. NÉEL. *J. de Phys. Radium* **15**, page 225, 1954.
- [78] R. ALLENSPACH, M. STAMPANONI and A. BISCHOF. *Phys. Rev.* **B 59**, page 11887, 1999.
- [79] S. PADOVANI, P. MOLINÀS-MATA, F. SCHEURER, and J.P. BUCHER. *Appl. Phys.* **A 66**, page S1199, 1998.
- [80] F.J.A. den BROEDER, W. HOVING and P.J.H. BLOEMEN. *J. Magn. Magn. Mater.* **93**, page 562, 1991.
- [81] B. SCHULZ and K. BABERSCHKE. *Phys. Rev.* **B 50**, page 13467, 1994.
- [82] P. BRUNO. *J. Appl. Phys.* **64**, page 3153, 1988.
- [83] D.P. PAPPAS,, K.-P. KÄMPER and H. HOPSTER. *Phys. Rev. Lett.* **64**, page 3179, 1990.
- [84] R. ALLENSPACH and A. BISCHOF. *Phys. Rev. Lett.* **69**, page 3385, 1992.
- [85] D. CRAIK. *Magnetism*. éd. Wiley, 1995.
- [86] C. KITTEL. *Phys. Rev.* **70**, page 965, 1946.
- [87] C. CHAPPERT and P. BRUNO. *J. Appl. Phys.* **64**, page 5736, 1988.
- [88] S. PADOVANI, I. CHADO, F. SCHEURER, and J.P. BUCHER. *Phys. Rev.* **B 59**, page 11887, 1999.
- [89] G.L. KELLOG. *Phys. Rev. Lett.* **55**, page 2168, 1985.
- [90] J.D. WRIGLEY and G. EHRLICH. *Phys. Rev. Lett.* **44**, page 661, 1980.
- [91] I.K. ROBINSON. *Phys. Rev. Lett.* **50**, page 1145, 1983.
- [92] Y.I. FRENKEL and T. KONTOROVA. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **8**, page 1340, 1938.
- [93] R.J. NEEDS, M.J. GODFREY and M. MANSFIELD. *Surf. Sci.* **242**, page 215, 1990.
- [94] S. NARASIMHAN and D. VANDERBILT. *Phys. Rev. Lett.* **69**, page 1564, 1992.
- [95] H. BULOUE and C. GOYHENEX. *Phys. Rev.* **65 B**, page 045407, 2002.

- [96] V. REPAIN, J.M. BERROIR, S. ROUSSET and J. LECOEUR. *Europhys. Lett.* **47**, page 435, 1999.
- [97] C. TÖLKES, P. ZEPPENFELD, M.A. KRZYZOWSKI, R. DAVID and G. COMSA. *Phys. Rev. B* **55**, page 13932, 1997.
- [98] H. TAKESHITA, Y. SUZUKI, H. AKINAGA, W. MITZUTANI, K. ANDO, T. KATAYAMA, A. ITOH and K. TANAKA. *J. Magn. Magn. Mater.* **165**, page 38, 1997.
- [99] S. PADOVANI. *Thèse: Étude par STM à température variable et Kerr in situ de nanostructures de Co/Au(111)*. Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1999.
- [100] H. ARDHUIN, E. SNOECK and M.-J. CASANOVE. *J. Cryst. Growth* **182**, page 394, 1997.
- [101] B. ÚJFALUSSY, L. SZUNYOGH, P. BRUNO and P. WEINBERGER. *Phys. Rev. Lett.* **77**, page 1805, 1996.
- [102] E. RAUB and P. WALTER. DIE LEGIERUNGEN DES GOLDES MIT KOBALT UND EISEN. *Z. Metallkunde* **41**, PAGES 234–235, 1950.
- [103] S. MADER. *J. of Vac. Sci. Tech.* **2**, PAGE 35, 1965.
- [104] S. MADER, A.S. NOWICK, AND H. WIDMER. *Acta Metallurgica* **15**, PAGE 203, 1967.
- [105] S. MADER, AND H. WIDMER. *Acta Metallurgica* **15**, PAGE 215, 1967.
- [106] J.R. CHILDRESS, AND C.L. CHIEN. *Phys. Rev.* **43**, PAGE 8089, 1991.
- [107] G. MARTIN. *Solid State phase transformation in metal and alloys*. ÉDITIONS DE PHYSIQUE, 1978.
- [108] M. RAPPAZ, M. BELLET AND M. DEVILLE. *TRAITÉ DES MATÉRIAUX 10 (Modélisations numériques en science et génie des matériaux)*. PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES, 1998.
- [109] C. MOTTET. *Thèse: Étude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi-métalliques*. UNIVERSITÉ DE LA MÉDITERRANÉE, AIX-MARSEILLE II, 1997.
- [110] B.D. CULLITY. *Introduction to magnetic materials*. ADDISON-WISLEY, 1972.
- [111] L. NÉEL. *Cah. Phys.* n° **25**, PAGES 21–44, 1944.

- [112] C. BARRETEAU, R. GUIRADO-LÓPEZ, D. SPANJAARD, M.C. DESJONQUÈRES AND A.M. OLÉS. *Phys. Rev. B* **61**, PAGE 7781, 2000.
- [113] I. MORRISON, D.M. BYLANDER AND L. KLEINMAN. *Phys. Rev. Lett.* **71**, PAGE 1083, 1993.
- [114] J.H. CHO AND M. SCHEFFLER. *Phys. Rev. Lett.* **78**, PAGE 1299, 1997.
- [115] B.I. DUNLAP, AND N. ROSCH. *J. Chim. Phys.* **86**, PAGE 671, 1989.
- [116] R. GALICIA. *Rev. Mex. Fis.* **32**, PAGE 51, 1985.
- [117] B.V. REDDY, S.K. NAYAK, S.N. KHANNA, B.K. RAO AND P. JENA. *Phys. Rev. B* **59**, PAGE 5214, 1999.
- [118] B. PIVETEAU, M.C. DESJONQUÈRES, A.M. OLÉS AND D. SPANJAARD. *Phys. Rev. B* **53**, PAGE 9251, 1996.
- [119] Y. JINLONG, F. TOIGO, W. KELIN AND Z. MANHONG. *Phys. Rev. B* **50**, PAGE 7173, 1994.
- [120] Y. JINLONG, F. TOIGO, AND W. KELIN. *Phys. Rev. B* **50**, PAGE 7915, 1994.
- [121] P. VILLASEÑOR-GONZÁLES, J. DORANTES-DÀVILA, H. DREYSSÉ AND G.M. PASTOR. *Phys. Rev. B* **55**, PAGE 15084, 1997.
- [122] R. GUIRADO-LÓPEZ, D. SPANJAARD AND M.C. DESJONQUÈRES. *Phys. Rev. B* **57**, PAGE 6305, 1998.
- [123] V.S. STEPANYUK, P. LANG, K. WILDBERGER, R. ZELLER AND P.H. DEDERICHS. *Phys. Rev. Lett.* **1**, PAGE 477, 1994.
- [124] D.I. BAZHANOV, W. HERGERT, V.S. STEPANYUK, A.A. KATSNELSON, P. RENNERT AND C. DEMANGEAT. *Phys. Rev. B* **62**, PAGE 6415, 2000.
- [125] V. BELLINI, N. PAPANIKOLAOU, R. ZELLER AND P.H. DEDERICHS. *Phys. Rev. B* **64**, PAGE 094403, 2001.
- [126] W. HERGERT, P. RENNERT, S. BOUARAB, C. DEMANGEAT AND H. DREYSSÉ. *J. Magn. Magn. Mater.* **126**, PAGE 310, 1993.
- [127] S.K. NAYAK, S.E. WEBER, P. JENA, K. WILDBERGER, R. ZELLER, P.H. DEDERICHS, V.S. STEPANYUK AND W. HERGERT. *Phys. Rev. B* **56**, PAGE 8849, 1997.

- [128] V.S. STEPANYUK, W. HERGERT, P. RENNERT, J. IZQUIERDO, A. VEGA AND I.C. BALBÁS. *Phys. Rev. B* **57**, PAGE R14020, 1998.
- [129] V.S. STEPANYUK, W. HERGERT, P. RENNERT, K. WILDBERGER R. ZELLER AND P.H. DEDERICHS. *Phys. Rev. B* **59**, PAGE 1681, 1999.
- [130] R. WU AND A.J. FREEMAN. *Phys. Rev. B* **45**, PAGE 7222, 1992.
- [131] S. BLÜGEL. *Solid State Commun.* **84**, PAGE 621, 1992.
- [132] P. RENNERT, ET AL. *J. Magn. Magn. Mater.* **121**, PAGE 119, 1993.
- [133] S. BLÜGEL. *Phys. Rev. B* **51**, PAGE 2025, 1992.
- [134] I. TUREK, J. KUDRNOVSKÝ, V. DRCHAL, M. ŠOB, AND P. WEINBERGER. *Phys. Rev. Lett.* **74**, PAGE 2551, 1995.
- [135] P.R. WATSON, F.R. SHEPHERD, D.C. FROST AND K.A.R. MITCHELL. *Surf. Sci.* **72**, PAGE 562, 1978.
- [136] W. OED, B. DÖTSCH, L. HAMMER, K. HEINZ AND K. MÜLLER. *Surf. Sci.* **207**, PAGE 55, 1988.
- [137] P.J. FEIBELMAN AND D.R. HAMANN. *Surf. Sci.* **234**, PAGE 377, 1990.
- [138] G. MORAITIS, C. DEMANGEAT, A. MOKRANI AND B. M'PASSI-MABIALA. *Surf. Sci.* **364**, PAGES 396–408, 1996.
- [139] A.M. BEGLEY, S.K. KIM, F. JONA AND M. MARCUS. *Phys. Rev. B* **48**, PAGE 12326, 1993.
- [140] A. GOLDONI, A. BARALDI, G. COMELLI, S. LIZZIT AND G. PAOLUCCI. *Surf. Sci.* **454**, PAGE 925, 2000.
- [141] A.J COX, J.G. LOUDERBACK AND L.A. BLOOMFIELD. *Phys. Rev. Lett.* **71**, PAGE 923, 1993.
- [142] A.J COX, J.G. LOUDERBACK, S.E. APSEL AND L.A. BLOOMFIELD. *Phys. Rev. B* **49**, PAGE 12295, 1994.
- [143] G. BERGMANN. *Phys. Rev. B* **23**, PAGE 3805, 1981.
- [144] I. KRAMER AND G. BERGMANN. *Z. Phys.* **B 47**, PAGE 321, 1982.
- [145] G. BERGMANN. *Solid State Commun.* **43**, PAGE 553, 1982.
- [146] I. BECKMANN AND G. BERGMANN. *Phys. Rev. B* **55**, PAGE 14350, 1997.

- [147] H. LI, S.C. WU, D. TIAN, Y.S. LI, J. QUINN, AND F. JONA. *Phys. Rev. B* **44**, PAGE 1438, 1991.
- [148] C. BINNS, S.H. BAKER, C. DEMANGEAT AND J.C. PARLEBAS. *Surf. Sci. Rep.* **34**, PAGE 105, 1999.
- [149] G.A. MULHOLLAN, R.L. FINK AND J.L. ERSKINE. *Phys. Rev. B* **44**, PAGE 2393, 1991.
- [150] S.-L. CHANG, J.-M. WEN, P.A. THIEL, S. GÜNTHER, J.A. MEYER AND R.J. BEHM. *Phys. Rev. B* **53**, PAGE 13747, 1996.
- [151] J.M. ROUSSEL. *Thèse: Modélisation de la dissolution d'un dépôt métallique lors d'une hétéroépitaxie*. PHD THESIS, 1999.
- [152] C. LIU, AND S.B. BADER. *Phys. Rev. B* **44**, PAGE 12062, 1991.
- [153] W.A. HOFER AND J. REDINGER. *Surf. Sci.* **447**, PAGE 51, 2000.
- [154] L.P. NIELSEN, F. BESENBACHER, I. STENSGAARD, E. LÆGSGAARD, C. ENGDAHL, P. STOLTZE, K.W. JACOBSEN AND J.K. NORSKOV. *Phys. Rev. Lett.* **71**, PAGE 754, 1993.
- [155] F. NOUVERTNÉ, U. MAY, M. BAMMING, A. RAMPE, U. KORTE, G. GUNTHERODT, R. PENTCHEVA AND M. SCHEFFLER. *Phys. Rev. B* **60**, PAGE 14382, 1999.
- [156] S. PONS, P. MALLET AND J.Y. VEULLER. *Phys. Rev. B* **64**, PAGE 93408, 2001.
- [157] H. BRUNE, M. GIOVANNINI, K. BROMANN AND K. KERN. *Nature* **394**, PAGE 451, 1998.
- [158] H. SPRUNGER, M. LÆGSGAARD, AND F. BESENBACHER. *Phys. Rev.* **54**, PAGE 8163, 1996.
- [159] C.M. SCHNEIDER, P. BRESSLER, P. SCHUSTER, J. KIRSCHNER, J.J. DE MIGUEL AND R. MIRANDA. *Phys. Rev. Lett.* **64**, PAGE 1059, 1990.
- [160] D. KERKMANN, D. PESCIA AND R. ALLENSPACH. *Phys. Rev. Lett.* **68**, PAGE 686, 1992.

-
- [161] P. OHRESSER, G. GHIRINGHELLI, O. TJERNBERG, N.B. BROOKES AND M. FINAZZI. *Phys. Rev.* **B 62**, PAGE 5803, 2000.
- [162] T. MASSALSKI, H. OKAMATO, P.R. SUBRAMANIAN AND L. KACPRZAK. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2ND ED. (ASMI, MATERIALS PARK, OH), **Vol. 1** PP. 402-404, 420-421, **Vol. 2** PP. 1408-1409, 1990.

Listes des publications:

- *Transition from zero-dimensional superparamagnetism to two-dimensional ferromagnetism of Co clusters on Au(111).*

S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer and J.P. Bucher, Phys. Rev. B 59, 11887 (1999).

- *Anomalous magnetic anisotropy of ultrathin Co films grown at 30 K on Au(111).*

S. Padovani, F. Scheurer, I. Chado and J.P. Bucher, Phys. Rev. B 61, 72 (2000).

- *From random to self-organization clusters on surface: a variable temperature STM study.*

I. Chado, S. Padovani, F. Scheurer and J.P. Bucher, EDP Sciences, Wiley-VCH (ANALUSIS), 28, N^o2, 114 (2000).

- *Controlled nucleation of Co clusters on Au(111): towards spin engineering.*

I. Chado, S. Padovani, F. Scheurer and J.P. Bucher, Appl. Surf. Sci. 172, 190 (2001).

- *Absence of ferromagnetic order in ultrathin Rh deposits grown under various conditions on gold.*

I. Chado, F. Scheurer and J.P. Bucher, Phys. Rev. B 64, 09 (2001).