



ETUDE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DE MULTICOUCHES DISCONTINUES METAL-OXYDE

Jean-Sébastien Micha

► To cite this version:

Jean-Sébastien Micha. ETUDE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DE MULTICOUCHES DISCONTINUES METAL-OXYDE. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT: . tel-00007205

HAL Id: tel-00007205

<https://theses.hal.science/tel-00007205>

Submitted on 25 Oct 2004

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.

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER GRENOBLE I

Spécialité PHYSIQUE

présentée et soutenue publiquement

par

Jean-Sébastien MICHA

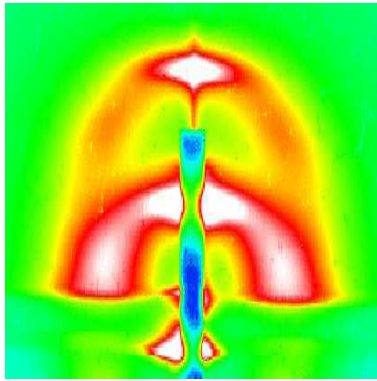
le 6 mars 2002

**ETUDE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DE
MULTICOUCHES DISCONTINUES MÉTAL-OXYDE**

Directeur de thèse : Jean-René RÉGNARD

JURY

M. Jean-François LEGRAND,	Président
M. Jean MIMAULT,	Rapporteur
M. Frédéric PETROFF,	Rapporteur
M. Bernard DIENY,	Examineur



Ce manuscrit de thèse a été rédigé sous $\text{\LaTeX}$ à l'aide du paquetage $\text{\MiKTeX}$. La mise en forme PDF a été réalisée au moyen d'Aladdin Ghostscript 6.01. Les liens hypertextes ont été créés grâce au paquetage hyperref.

Pour toutes correspondances, sur le document et les problèmes physiques abordés,
s'adresser à : jsmicha@cea.fr

Table des matières

1	Introduction	7
2	Propriétés physiques	11
2.1	Présentation morphologique d'une multicouche discontinue	11
2.2	Propriétés diélectriques : entre métal et isolant...	11
2.2.1	Propriétés optiques	12
2.2.2	Transport électronique	13
2.2.3	Blocage de Coulomb	13
2.3	Du ferro- au superparamagnétisme...	14
2.3.1	Magnétisme de Fe et Co et de leurs oxydes à l'état massif	14
2.3.2	Magnétisme d'une particule de taille réduite	18
2.3.3	Magnétisme d'une assemblée de particules	21
2.4	Transport d'électrons polarisés en spin	27
2.4.1	La magnétorésistance tunnel dépendante du spin	28
2.4.2	Comment améliorer le taux de magnétorésistance tunnel	34
2.5	Conclusion du chapitre	41
3	Méthodes d'élaboration et de caractérisation	43
3.1	Elaboration de multicouches discontinues métal-oxyde	43
3.1.1	Dépôt par pulvérisation cathodique	44
3.1.2	Recuits <i>ex situ</i>	45
3.2	Mesures magnétiques	45
3.2.1	Mesures d'aimantation	45
3.2.2	Cycle d'aimantation	48
3.2.3	Mesures Zero-Field-Cooled et Field-Cooled (ZFC-FC)	50
3.3	Spectroscopie d'absorption d'absorption X	54
3.3.1	Eléments d'absorption X	55
3.3.2	Analyse du seuil et du XANES	61
3.3.3	Analyse EXAFS	62
3.4	GISAXS	65
3.4.1	Particularité des rayons X en incidence rasante	67
3.4.2	Expression de l'intensité diffusée	70
3.4.3	Détails expérimentaux	75
3.5	Réflectivité et Diffraction X	76
3.5.1	Réflectivité X	76
3.5.2	Diffraction X aux grands angles	78

3.6	Spectroscopie Mössbauer	78
3.6.1	L'effet Mössbauer	78
3.6.2	interactions hyperfines	81
3.7	Présentation des résultats	83
4	Résultats : caractérisation morphologique	87
4.1	Transport électronique	87
4.1.1	Multicouches Fe/ZrO ₂	88
4.1.2	Multicouches Co/ZrO ₂	88
4.1.3	Multicouches Co/SiO ₂	89
4.2	Réflectivité X	90
4.2.1	Effet qualitatif du recuit sur les courbes de réflectivité	90
4.2.2	Multicouches Fe et Co/ZrO ₂	92
4.2.3	Multicouches Co/SiO ₂	94
4.3	Microscopie électronique	96
4.3.1	Préparation des échantillons	96
4.3.2	Multicouches Fe et Co/ZrO ₂	97
4.3.3	Multicouches Co/SiO ₂	99
4.4	GISAXS	104
4.4.1	Co-Fe/ZrO ₂	104
4.4.2	Co/SiO ₂	112
5	Résultats : caractérisation structurale	127
5.1	Diffraction X	127
5.1.1	Multicouches Fe/ZrO ₂	128
5.1.2	Multicouches Co/ZrO ₂	129
5.1.3	Multicouches Co/SiO ₂	131
5.2	EXAFS	133
5.2.1	Méthode d'analyse	133
5.2.2	Multicouches Fe/ZrO ₂	135
5.2.3	Multicouches Co/ZrO ₂	144
5.2.4	Multicouches Co/SiO ₂	155
5.3	Seuil d'absorption X et XANES	162
5.3.1	Multicouches Fe/ZrO ₂	162
5.3.2	Multicouches Co/ZrO ₂	164
5.3.3	Multicouches Co/SiO ₂	166
5.4	Spectroscopie Mössbauer	168
5.4.1	Multicouches Fe/ZrO ₂ brutes de dépôt	168
5.4.2	Multicouches Fe/ZrO ₂ recuites	171
6	Mesures magnétiques et discussion des résultats	177
6.1	Résultats des mesures magnétiques	177
6.1.1	Multicouches Fe/ZrO ₂	177
6.1.2	Multicouches Co/ZrO ₂	188
6.1.3	Multicouches Co/SiO ₂	194
6.1.4	Résumé	207

6.2 Synthèse des résultats	209
6.2.1 Structure atomique	209
6.2.2 Morphologie	217
Conclusion	223
Appendice	227
Index	242
Bibliographie	245

Chapitre 1

Introduction

L'élaboration de dispositifs électroniques et magnétiques à des échelles du nanomètre suscite beaucoup d'intérêt tant sur un plan scientifique et que technologique. Ces nanostructures compte tenu de la course à la miniaturisation, permettent de gagner en intégration et en efficacité. En raison du nombre relativement faible d'atomes impliqués, l'étude des nanostructures ouvre également le champ à des propriétés physiques originales d'un point de vue fondamental. Toutefois la mise en oeuvre d'une étude sur les nanostructures demeure délicate. D'un côté, la manifestation d'un mécanisme physique intéressant nécessite une étape d'élaboration particulièrement soignée de manière à ce que toutes les conditions chimiques et physiques soient réunies. D'un autre côté, ce savoir-faire implique de connaître et de caractériser le plus précisément possible le matériau élaboré. Etant donnée la taille des objets étudiés, les techniques de caractérisation les plus adaptées sont celles pouvant être sélectives du point de vue spatial et chimique. Ce travail de thèse a consisté à caractériser des nanostructures dédiées à "l'électronique de spin" avec des techniques peu usitées dans le cadre d'une étude de laboratoire de recherche amont, utilisant notamment le rayonnement synchrotron.

Parmi les nombreuses propriétés physiques intéressantes, les multicouches discontinues métal-oxyde se distinguent par leur propriété magnétorésistive qui les destinent de façon prometteuse à des applications industrielles. Elles sont constituées de plans espacés de particules magnétiques noyées dans une matrice isolante. Selon la taille des particules et les distances qui les séparent, les propriétés de transport électronique varient de plusieurs ordres de grandeur. L'intensité du champ magnétique appliqué permet de faire varier les directions relatives des moments magnétiques portés par des particules voisines. Celles-ci agissent comme des interrupteurs ouverts ou fermés sur le transport par effet tunnel des électrons d'une particule à l'autre. La différence relative de résistance avec le champ magnétique correspond au taux de magnétorésistance. La magnétorésistance rencontrée dans les multicouches discontinues dépend de la structure électronique du métal et de l'isolant : l'amplitude de magnétorésistance est d'autant plus importante que le taux de polarisation de spin est important. Le taux de polarisation dépend principalement de la structure électronique du métal magnétique.

Par ailleurs, une autre propriété liée à la taille réduite des particules et appelée blocage de Coulomb, permet d'augmenter l'amplitude de magnétorésistance. Chaque particule se comporte comme un élément capacitif de capacité, C , proportionnelle à sa taille. Après le saut d'un électron, la particule voit son énergie électrostatique augmentée de $e^2/2C$, énergie qui s'ajoute à la

barrière tunnel déjà présente, où e est la charge de l'électron. Si cette énergie est supérieure à l'énergie thermique ($k_B T$) ou à l'énergie potentielle eV (V est la différence de potentiel entre les deux particules), l'effet de blocage rend impossible le saut par effet tunnel d'un électron supplémentaire. A basse température, seules les plus grosses particules contribuent à l'effet tunnel.

Les mécanismes de transport dans les multicouches discontinues métal-oxyde sont analogues à ceux rencontrés dans les céramiques-métal (particules noyées de façon aléatoire dans une matrice isolante) et dans les jonctions tunnels (deux électrodes de métal magnétique séparées par une couche isolante). Ces mécanismes sont compris et dépendent de paramètres structuraux et morphologiques dont les effets peuvent être importants et sont cependant encore mal estimés :

- organisation et dispersion du métal (morphologie des couches granulaires, atome de métal isolé dans la matrice),
- nature et structure de l'interface métal-oxyde (le poids de l'interface est d'autant plus important que les particules sont petites),
- désordre structural (cristallinité du métal et de l'oxyde) et morphologique (distribution de taille et de forme des particules, et distribution de la distance entre elles)

Le but de cette étude est d'apporter des éléments d'information sur les liens existant entre la structure et la morphologie d'un côté et les propriétés magnétiques et de transport de l'autre.

Ce travail a consisté à élaborer des multicouches discontinues et à les caractériser à l'aide de techniques conventionnelles de laboratoire (mesures magnétiques et de transport, de réflectivité X, clichés de microscopie électronique en transmission) d'une part, et à l'aide de techniques utilisant le rayonnement synchrotron (EXAFS, GISAXS, Diffraction X) d'autre part. Une autre particularité de cette étude réside également dans l'emploi de la spectroscopie Mössbauer en mode de détection d'électrons à basse température. Trois systèmes ont été étudiés, Fe/ZrO_2 , Co/ZrO_2 et Co/SiO_2 , en fonction de deux paramètres : l'épaisseur nominale de métal déposé et la température de recuit. L'étude des multicouches discontinues métal-oxyde possède des connexions avec d'autres études portant sur les matériaux composés de ZrO_2 ou de SiO_2 , les interfaces métal-oxyde, et les particules métalliques magnétiques de taille réduite.

Après le premier chapitre qui constitue le premier chapitre,

- le deuxième chapitre expose les propriétés physiques des multicouches discontinues métal-oxyde. Il permet de montrer les motivations de cette étude et de familiariser le lecteur au vocabulaire concernant la magnétorésistance tunnel dépendante du spin et surtout celui du magnétisme.
- le troisième chapitre traite des techniques employées dans la caractérisation des multicouches discontinues. Il décrit à la fois les techniques d'un point de vue expérimental et théorique.
- les résultats de la caractérisation structurale et morphologique des systèmes Fe/ZrO_2 , Co/ZrO_2 et Co/SiO_2 sont présentés dans les deux chapitres suivants.

Les résultats concernant la morphologie des multicouches de métal continues ou discontinues à l'échelle d'au moins quelques Å, sont reportés dans le quatrième chapitre. Nous désignerons de manière générale par morphologie des couches métalliques granulaires, toutes les informations relatives à l'organisation du métal à l'échelle d'au moins une di-

zaine d'Å. Quand le métal est sous forme de particules, la description morphologique comprend à la fois la forme proprement dite des particules, mais aussi leur taille et les distances qui les séparent. La morphologie a été étudiée également par des mesures de transport, de réflectivité X, par microscopie électronique en transmission (MET) et diffusion X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS).

Les informations sur la structure atomique sont exposées dans le cinquième chapitre. Ces informations proviennent d'une part de la diffraction X aux grands angles en incidence rasante et d'autre part de l'utilisation de techniques de spectroscopie dite de sonde locale, absorption X (EXAFS et XANES) et effet Mössbauer.

- le sixième chapitre présente tout d'abord les résultats des mesures magnétiques obtenues sur les multicouches. Ces données sont confrontées à celles issues des caractérisations exposées dans les deux chapitres précédents. L'ensemble des résultats est confronté et discuté par la suite de manière plus générale. Une synthèse des principales données obtenues sur la structure et la morphologie des trois systèmes de multicouches discontinues étudiés, est alors effectuée.

Chapitre 2

Propriétés physiques des multicouches discontinues métal-oxyde

2.1 Présentation morphologique d'une multicouche discontinue

Les multicouches discontinues (MD) métal-oxyde sont une classe particulière des alliages granulaires (AG) métal-oxyde. Alliages granulaires !présentation, constituées d'agrégats noyés en matrice d'oxyde. Dans les MD, les agrégats de métal magnétique sont répartis sous forme de plans semblables, séparés par une couche d'oxyde. Le motif constitué d'un plan d'agrégats et d'une couche d'oxyde est empilé de manière périodique sur un substrat. Dans les AG, les agrégats se répartissent dans tout l'espace de façon désordonnée à trois dimensions (3D). Dans les MD, l'organisation des agrégats dans les plans est à deux dimensions (2D) (fig. 2.1).

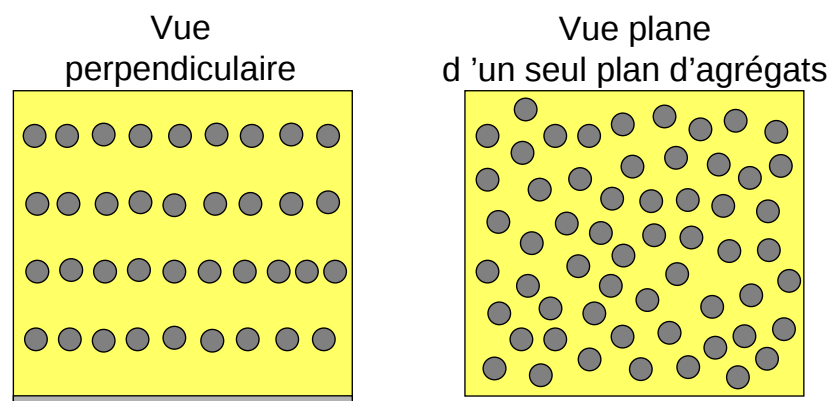


FIG. 2.1 – Vues selon les directions perpendiculaires et dans le plan des couches d'une multicouche discontinue. Chaque monocouche de particules constitue un alliage granulaire à 2D.

2.2 Propriétés diélectriques : entre métal et isolant...

Abeles *et coll.* ont réalisé la première revue sur les alliages granulaires métal-oxyde [[Abel 75](#)]. Ils retracent l'émergence des cermets (céramique-métal) dans la recherche fondamentale et les débuts de leurs applications dans l'industrie. L'étude des cermets a été motivée par la découverte de nouvelles propriétés physiques, liées à la possibilité de construire des structures artificielles à une échelle submicronique. Ces propriétés varient remarquablement avec la concentration en métal et la dimension des particules métalliques, ainsi qu'avec la distribution de taille des particules et de la distance qui les sépare. Les cermets ont été étudiés intensément dans le début des

années 1970 pour leurs propriétés optiques, de transport électronique et de supraconductivité. Pour plus de précisions, un récent rapport de conférence fait un état des lieux sur les propriétés physiques des matériaux composites granulaires [Conf 00]. Avec les progrès dans l'élaboration de particules plus petites, moins dispersées en taille, et de densité contrôlée (nombre de particules par unité de surface), de nouvelles propriétés liées au confinement des électrons sont apparues. Ces dernières sont prometteuses pour l'optique non linéaire et le transport à un électron.

2.2.1 Propriétés optiques

Les matériaux composites nanostructurés métal-diélectriques présentent selon la concentration métallique et la taille des particules métalliques, des propriétés d'absorption et de réflexion d'ondes lumineuses qui varient entre celles d'un métal et celles d'un isolant (fig. 2.2).

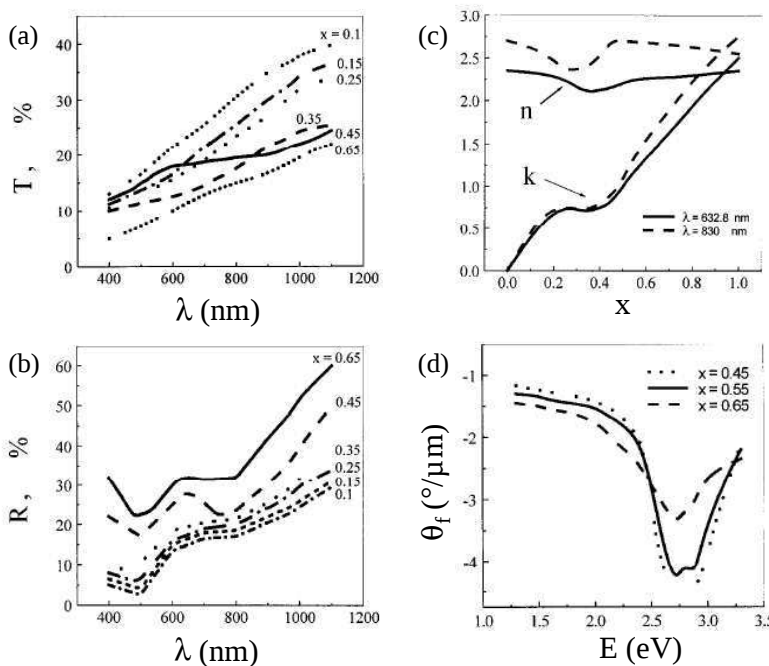


FIG. 2.2 – Variation des paramètres optiques et magnéto-optiques dans un film granulaire $(\text{CoFe})_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$, où x est la fraction volumique [Krav 00]. (a) et (b) variations des coefficient de transmission (T) et de réflexion (R) en fonction de la longueur d'onde optique. (c) Variation de l'indice optique complexe, $n - ik$, en fonction de la concentration volumique en métal pour deux longueurs d'onde. (d) Variation de l'angle de rotation Faraday (rotation du plan de polarisation) en fonction de l'énergie des photons.

Lors des premières élaborations de tels matériaux, une forte absorption dans l'infrarouge a été observée, en raison de l'excitation collective des électrons de conduction de surface (résonance plasmon) [Tann 75, Gran 76a]. La position de ce pic d'absorption dépend de la taille et de la forme des particules, et de leur concentration [Krei 98]. Cet effet trouve son application dans le domaine de l'optique non linéaire. Les cermetes sont encore utilisés de nos jours dans les panneaux solaires en tant qu'absorbeurs (propriété de type isolant) ou réflecteurs (propriété de type métal). La détermination théorique des propriétés diélectriques ainsi que la description de l'interaction du milieu composite avec une onde électromagnétique restent inachevées [Gran 76a, Berg 79, Deva 91, Gao 01]. Parallèlement à ces études fondamentales et théoriques, de nombreuses études expérimentales sont menées. Elles portent principalement sur des nanoparticules d'Or [Perr 85, Cohe 73, Gibs 82], d'Argent [Lee 85, Cohe 73] ou de Cu [D'Aca 00]. Plus récemment, des systèmes à base de métaux de transition magnétiques ont été également étudiés pour leur propriétés magnéto-optiques : Co [Dynn 97, Catt 98, Byko 00], Ni [Noh 86, Smit 98, rZhan 99], ou CoFe [Krav 00]. Les matrices couramment utilisées sont composées de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MgF_2 , de téflon ou d'un polymère.

2.2.2 Transport électronique

Le transport des électrons à travers le matériau composite est variable en fonction de la concentration métallique x et de la taille D des particules. La conduction est de type métallique quand la phase métallique est prédominante ($x \rightarrow 1$) : la résistivité ρ augmente avec la température. A l'inverse, quand l'oxyde est prédominant ($x \rightarrow 0$), le matériau est isolant et la résistivité diminue avec la température. Entre ces deux régimes, à température fixée, la résistivité peut varier de plus de 10 ordres de grandeur avec x (figure 2.3 et [Hond 97]).

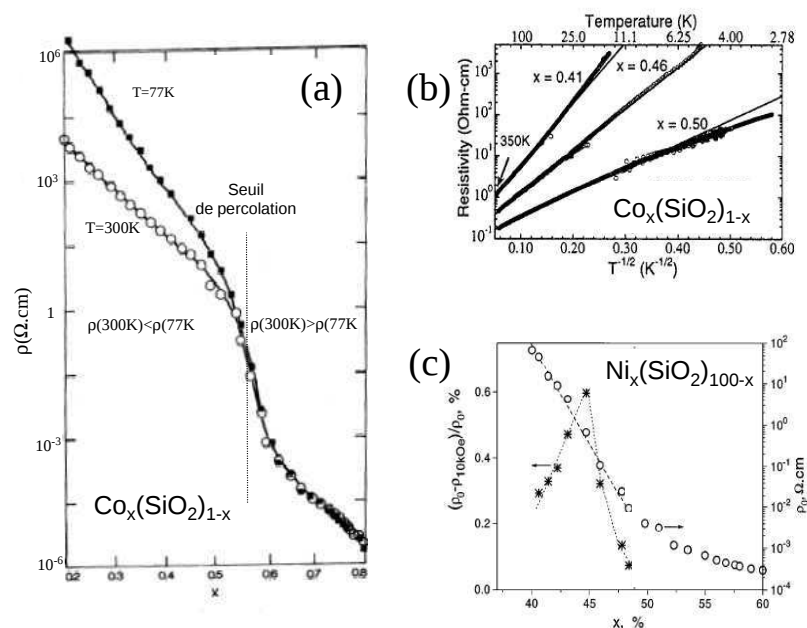


FIG. 2.3 – Résistance électrique à travers des alliages granulaires semblables aux multicouches discontinues. Variations caractéristiques de la résistivité dans les alliages granulaires en fonction de la concentration x en métal : (a) dans $\text{Co}_x/(\text{SiO}_2)_{1-x}$ [Barz 81] et (c) dans $\text{Ni}_x/(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (ordonnée de droite, cercles blancs) [Miln 96]. (b) Variations de la résistivité en fonction de la température, confirmant le mécanisme de transport tunnel dans le même système pour plusieurs concentrations en métal [Sank 00a]. (c) Le taux de magnétorésistance tunnel (cf. § 2.4) en fonction de x est aussi reporté (ordonnée de gauche, étoiles noires) [Miln 96].

Le transport des électrons s'effectue par effet tunnel d'une particule métallique à l'autre. La signature d'un tel mécanisme de transport est une variation linéaire de $\ln \rho$ en $T^{-1/2}$ [Shen 73, Abel 75]. La variation de la résistivité (pente de ρ) avec x est la plus importante au niveau du seuil de percolation pour x compris en 0.4 et 0.5. En effet, la transition métal-isolant en fonction de x est critique en raison de la relation étroite, dans ce domaine de concentration, entre la quantité de matière métallique et l'existence d'au moins un chemin conducteur d'un bout à l'autre de l'échantillon. L'étude du transport électronique dans les cermets a débuté dans les années 70 pour s'intensifier actuellement en vue d'obtenir des dispositifs magnéto-électroniques performants [Shen 73, Scha 00], en passant par la description des phénomènes de claquages électriques [Beng 88].

2.2.3 Blocage de Coulomb

La réduction de la taille des îlots métalliques augmente leur capacité électrostatique C (figure 2.4). L'ajout d'un électron dans un îlot nécessite l'apport d'énergie e^2/C , où e est la charge de l'électron. Avec les fluctuations thermiques, à température ambiante, cette barrière énergétique est fréquemment sautée : l'électron peut aller et venir d'îlots en îlots sans coût en énergie électrostatique pour charger électriquement un îlot. A basse température, les fluctuations thermiques sont moindres et peuvent être insuffisantes pour permettre à un électron de passer d'un

îlot à l'autre, augmentant ainsi la résistance électrique du matériau. Ce phénomène est appelé "blocage de Coulomb". Il a été observé la première fois dans des jonctions planes [Zell 69] et plus récemment à l'aide d'un microscope électronique tunnel à balayage (Scanning Tunnel Microscope) [vanB 88]. Le blocage de Coulomb est particulièrement étudié pour ses applications dans les dispositifs électroniques du futur, notamment le transistor à un électron (Single Electron Transistor, voir par exemple [Chen 97]).

2.3 Propriétés magnétiques : du ferro- au superparamagnétisme

Bien que les propriétés magnétiques des cermets aient été étudiées dès le début des années 1970, un regain d'intérêt est né depuis une dizaine d'années en raison du développement de ce qu'on appelle maintenant l'électronique de spin. Dans un premier temps, nous décrirons le magnétisme des éléments constituant les MD et des composés susceptibles de se former, dans un second temps les caractéristiques du magnétisme d'une particule nanométrique, et enfin le magnétisme d'une assemblée de particules. Nous insisterons sur les paramètres structuraux et morphologiques qui pourront être caractérisés dans cette étude.

2.3.1 Magnétisme de Fe et Co et de leurs oxydes à l'état massif

Le magnétisme des éléments constituant les multicouches ou des composés susceptibles de s'y former est très varié . . D'une part les éléments Fe et Co ont des "duretés" ferromagnétiques

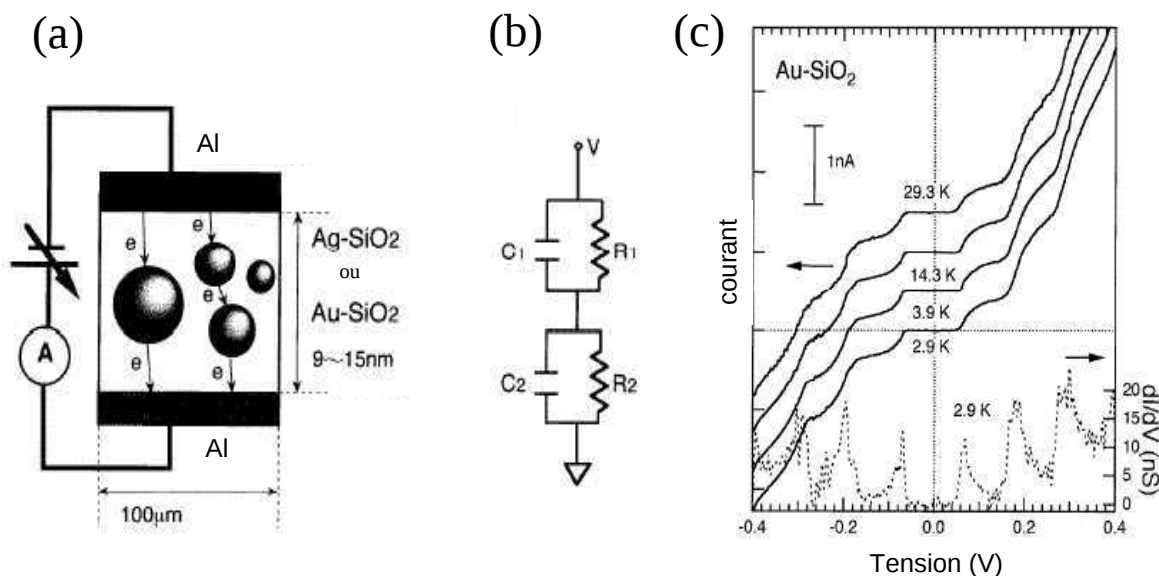


FIG. 2.4 – Phénomène de blocage de coulomb dans des nanoparticules d'Au ($\Phi \sim 50 \text{ \AA}$) dans SiO_2 [Fuji 97] : (a) Montage expérimental simple. (b) Circuit électronique équivalent d'une particule nanométrique noyée dans une matrice isolante entre deux électrodes. (c) Mesures expérimentales à plusieurs (basses) températures, de la caractéristique courant-tension I-V (ordonnée de gauche) ainsi que de la dérivée de I en fonction de V. Les marches de coulomb sont clairement visibles (Coulomb Staircase). Les sauts de dI/dV sont séparés de e/C , où C est la capacité du système électrode-particule.

qui les rendent plus ou moins sensibles à la contrainte du champ appliqué. Le magnétisme de ces éléments dépend aussi de la structure cristalline (Co) et même du degré de désordre (Fe). Les différents oxydes de ces métaux ne sont pas ferromagnétiques (ou faiblement pour l'hématite) mais antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques. Les propriétés des métaux et de leur oxyde sont énumérées afin de comprendre le comportement magnétique des multicouches discontinues.

2.3.1.1 Généralités

Le fer et le cobalt sont à l'état massif des matériaux à ferromagnétisme itinérant, c'est à dire que le magnétisme provient du moment magnétique de spin des électrons de conduction délocalisés (bande 3d incomplète). La différence de densité électronique entre les sous bandes 3d $\uparrow$ et 3d $\downarrow$ détermine entre autre l'intensité du moment atomique μ_{atomique} .

Les moments atomiques de Fe ou Co peuvent être couplés soit par (1) une interaction directe d'échange (interaction électrostatique des fonctions d'ondes des deux électrons) donnant lieu au ferromagnétisme dans le fer et le cobalt métallique, soit par (2) une interaction indirecte, dite de super échange, par l'intermédiaire d'un anion O^{2-} donnant lieu au magnétisme dans les oxydes. Ces derniers peuvent être alors antiferromagnétiques (CoO, FeO et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferrimagnétiques (Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou faiblement ferromagnétiques en raison de la désorientation (canting) des moments antiparallèles ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $T > T_{\text{Morin}} = 265\text{K}$). La figure (2.5) représente les différentes orientations des moments magnétiques dans les métaux Fe et Co et dans leurs oxydes. Lorsque les moments atomiques ne sont pas couplés entre eux, le matériau est paramagnétique. L'aimantation est alors proportionnelle au champ appliqué et inversement proportionnelle à la

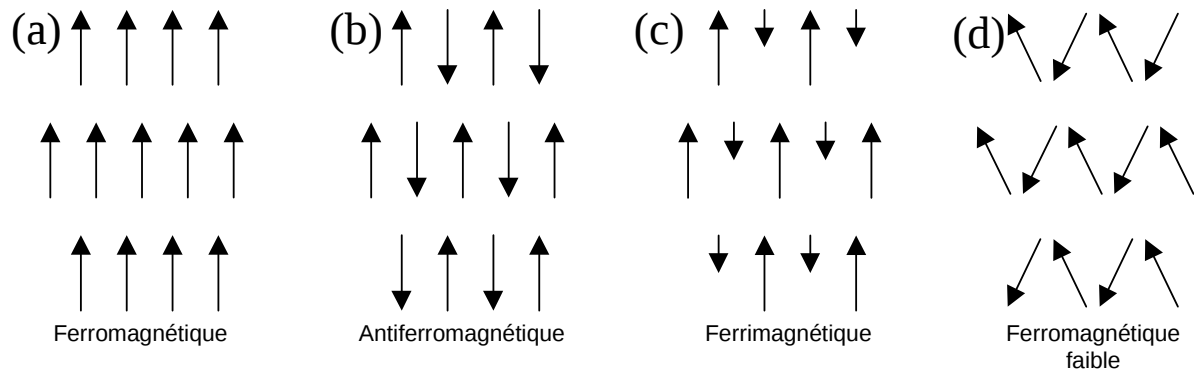


FIG. 2.5 – Orientations possibles des moments magnétiques dans les métaux Fe et Co, et leurs oxydes. (a) Ferromagnétisme dans $\alpha\text{-Fe}$ et $\alpha\text{-Co}$. (b) Antiferromagnétisme (orientations antiparallèles) dans les oxydes CoO, FeO, et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $T < T_{\text{Morin}} = 265\text{K}$. (c) Ferrimagnétisme (deux sous réseaux d'orientations indépendants) dans Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (d) ferromagnétisme faible (désorientation des moments antiparallèles due à des frustrations d'orientations et des défauts de position) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $T > 265\text{K}$.

température (loi de Curie) :

$$M \propto \frac{H}{T}$$

Cette loi est mieux vérifiée si l'on tient compte du champ moyen local ressenti par les moments. La loi de Curie-Weiss fait alors intervenir une température de champ moléculaire moyen Θ traduisant l'intensité et la nature des couplages locaux ($\Theta > 0$, couplage local parallèle de type ferro-

TAB. 2.1 – Propriétés magnétiques de Fe et Co et de leurs oxydes : T_C température de Curie, T_N température de Néel; μ_{atomique} moment atomique moyen porté par atome de Fe ou de Co en unité de magnéton de Bohr μ_B ; M_S aimantation à saturation (quantité de moments atomiques par unité de volume); K_1 constante d'anisotropie magnétocristalline (en partie d'après [Trém 99]).

élément ou composé	structure	phase magnétique	T_C, T_N (K)	μ_{atomique} (μ_B)	M_S (emu/cm ³)	K_1 (10 ⁶ erg/cm ³)
α -Fe Fer	C.C.	ferro	<u>1043</u>	2.2	1735	0.48
α -Co cobalt	H.C.	ferro	<u>1394</u>	1.7	1443	5.3
FeO wüstite	NaCl	antiferro	198	~5.3		
α -Fe ₂ O ₃ hématite	α -Al ₂ O ₃	antiferro 0 < T < T _M ferro faible T _M < T	950	5	2	0.01
γ -Fe ₂ O ₃ maghémite	spinelle inverse	ferri	<300	5/4		
Fe ₃ O ₄ magnétite	spinelle inverse	ferri	858	~4.1	~500	0.13
CoO	NaCl	antiferro	292	4.9		
α -Co ₃ O ₄	spinelle normale					

magnétique, et $\Theta < 0$ couplage local antiparallèle de type antiferromagnétique) :

$$M \propto \frac{H}{T - \Theta}$$

Le paramagnétisme apparaît pour tous les matériaux, au-dessus de leur température d'ordre de Curie T_C (pour ceux ferromagnétiques) ou de Néel T_N (ferri- et antiferromagnétiques). Toutes les grandeurs magnétiques sont reportées dans le tableau (2.1).

2.3.1.2 L'anisotropie magnétocristalline

L'énergie potentielle magnétique (par unité de volume) d'un matériau d'aimantation $\vec{M}$ dans un champ $\vec{H}$ est l'énergie Zeeman, $E = -\vec{H} \cdot \vec{M}$, qui tend à aligner $\vec{M}$ dans la direction de $\vec{H}$. La symétrie de l'arrangement cristallographique des atomes introduit une énergie d'anisotropie magnétocristalline, E_{MC} , qui favorise certaines directions d'aimantation plutôt que d'autres ¹.

¹De l'énergie magnétique peut aussi être emmagasinée sous forme de déplacements atomiques élastiques sous un champ magnétique. Ces effets magnétoélastiques ou de magnétostriction ne seront pas considérés dans cette étude ($\Delta l/l < 10^{-3}$ pour Fe et Co).

Par exemple, le cobalt hexagonal présente une anisotropie magnétocristalline uniaxiale qui favorise l'alignement de l'aimantation avec l'axe $\vec{c}$ de la structure hexagonale. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline peut alors s'écrire : $E_{MC} = K_0 \sin^2 \theta$, où K_0 est la constante d'anisotropie magnétocristalline. D'une façon générale, plus le degré de symétrie du matériau est élevé, plus l'anisotropie est faible. Ainsi le Fe Cubique Centré a une anisotropie d'un ordre de grandeur plus faible que le cobalt. De ce point de vue, le fer est facile à aimanter que le cobalt (le premier est dit "doux" et le second "dur").

2.3.1.3 Effet de l'ordre local sur le magnétisme

Le magnétisme du fer et du cobalt dépend de la structure cristallographique ou de l'état de désordre. En effet, les interactions d'échange varient selon la nature des atomes voisins, leur position respective et leur distance. Notamment, le magnétisme du fer est plus sensible aux variations de l'ordre local que celui du cobalt.

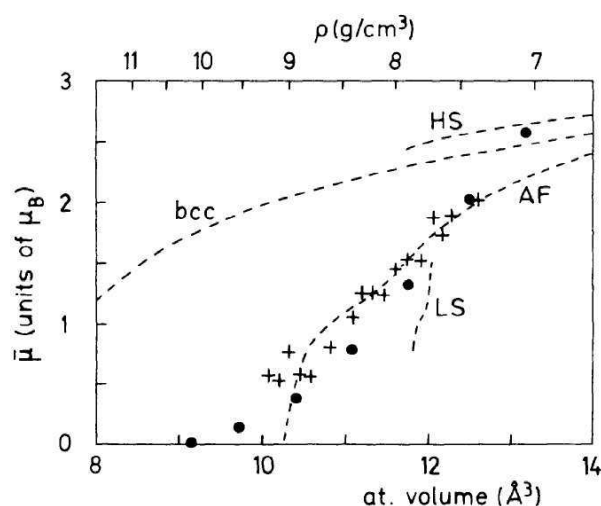


FIG. 2.6 – Magnétisme du fer selon la phase cristallographique [Ture 92, Moru 86]. Variation du moment atomique en fonction du volume atomique de Fe dans les différentes phases structurales et magnétiques. En pointillé : (bcc) pour la phase ferromagnétique C.C., (LS) et (HS) pour ferromagnétique bas et haut spin C.F.C., (AF) pour antiferromagnétique C.F.C.. Les points et les croix correspondent à la phase amorphe qui peut passer en fonction du volume atomique, d'un ferromagnétisme fort à un magnétisme de type verre de spins, en passant par un ferromagnétisme faible et un antiferromagnétisme.

Fe : L'influence de la structure et du désordre sur les propriétés magnétiques du fer a été étudiée intensivement tant d'un point de vue expérimental que théorique. Selon le volume atomique et la phase cristallographique, le moment magnétique atomique varie considérablement (fig. 2.6). Le fer est ferromagnétique dans la phase cubique centrée (C.C.), ferromagnétique bas ou haut spin, ou antiferromagnétique dans sa phase cubique face centrée (C.F.C.) (phase γ -Fe pour $T > 910^\circ\text{C}$, ou stabilisée sous contrainte avec un autre matériau à température ambiante). Dans sa phase amorphe, le fer peut être ferromagnétique fort ou faible, antiferromagnétique ou de type verre de spin [Ture 92, Moru 86]. Cette phase amorphe n'existe pas à l'état massif [Bell 93], mais elle souvent considérée semblable à un alliage binaire amorphe de fer avec quelques pourcents d'un autre élément (B, Zr, Si, Co,...). Le désordre tend donc globalement à diminuer le magnétisme du fer.

Co : Contrairement au fer, le désordre structural exalte le ferromagnétisme du cobalt [Kake 97], parce que le cobalt est un ferromagnétique plus fort. La constante d'anisotropie magnétocristalline varie selon la phase du cobalt. Dans la phase massive H.C., $K = 5.3 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, tandis que

dans la phase C.F.C, stabilisée dans des nanoparticules ou en film mince épitaxié, K est plus faible et varie de 0.8 à $2.7 \cdot 10^6$ erg/cm³ selon les auteurs [Hill 96, Chen 94].

2.3.2 Magnétisme d'une particule de taille réduite

La réduction de la taille (en dessous de $0.1 \mu\text{m}$) d'un cristal ferromagnétique a plusieurs conséquences : (1) le passage de plusieurs domaines à un domaine magnétique unique, (2) l'augmentation fréquemment rencontrée de la coercitivité pour des particules asymétriques ou entourées d'oxyde [Berk 69] et (3) l'apparition du superparamagnétisme en raison du rôle relatif croissant des fluctuations thermiques aux petites tailles [Morr 65, Bean 59].

2.3.2.1 Particule monodomaine - anisotropie de forme

Particule monodomaine L'énergie magnétique est la somme de deux énergies. La première, l'énergie d'échange (à l'origine du ferromagnétisme), favorise une orientation parallèle des spins. La seconde, l'énergie magnétostatique (interaction dipolaire entre spins), incite les spins à suivre les lignes de champs d'induction $\vec{B}$ bouclés au sein de l'échantillon et tend à former des régions de directions d'aimantation différentes. En dessous d'une certaine taille critique, le coût qu'il faudrait payer pour créer une paroi suffisamment étroite dépasserait le gain en énergie magnétostatique lié à la formation de deux domaines. Le cristal est alors monodomaine (tous les spins sont alignés). Pour le fer et le cobalt, les diamètres critiques théoriques sont supérieurs à 150Å [Morr 65], valeur bien supérieure à celles de la plupart des particules composant les MD de cette étude.

Anisotropie de forme : En raison de l'énergie magnétostatique précédente, la forme de la particule induit des directions privilégiées de facile aimantation. En effet, le champ à l'intérieur de la particule est différent de celui appliqué $\vec{H}_0$, compte tenu du champ démagnétisant $\vec{H}_d$ créé par les charges magnétiques d'un bord à l'autre de la particule, elles-mêmes apparues avec l'aimantation $\vec{M}$ (fig. 2.7). L'expression de l'énergie d'anisotropie de forme pour une ellipsoïde de révolution est analogue à celle de l'anisotropie magnétocristalline uniaxe [Morr 65] :

$$E = (N_{\perp} - N_{//})M_s^2 \sin^2 \theta / 2 = K_{\text{forme}} \sin^2 \theta$$

où θ est l'angle entre $\vec{M}$ et l'axe de plus grande dimension (fig. 2.8). Quand $\vec{H}_0$ est selon l'axe facile, $H_d = -N_{//}\vec{M}$ et quand $\vec{H}_0$ est selon l'axe difficile, $H_d = -N_{\perp}\vec{M}$. Pour une ellipsoïde très allongée $N_{\perp} \sim 1$ et $N_{//} \sim 0$. Pour une sphère, $N_{\perp} = N_{//} = 1/3$. Sans champ magnétique, $\vec{M}$ est le long de l'axe facile.

2.3.2.2 Coercitivité - Magnétisme de surface et d'interface

Coercitivité : Les mécanismes de renversement de l'aimantation d'une particule dépendent, à température fixée, de sa taille (figure 2.8).

Tout d'abord, (1) une particule de très grande taille comporte plusieurs domaines magnétiques. Le retournement de l'aimantation s'effectue par le déplacement des parois séparant les domaines. Cela conduit à un champ coercitif peu élevé (cf. celui de Fe et Co massifs).

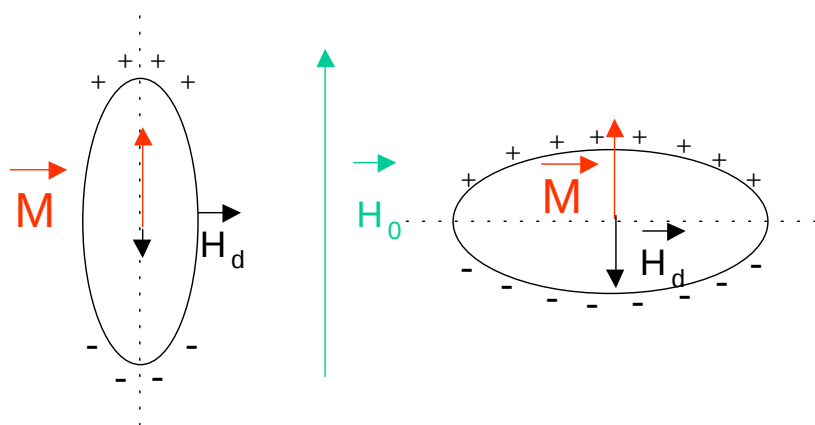


FIG. 2.7 – Formation de pôles magnétiques et intensité du champ démagnétisant en fonction de la direction d'application du champ $\vec{H}_0$ selon les axes principaux d'une ellipsoïde de révolution.

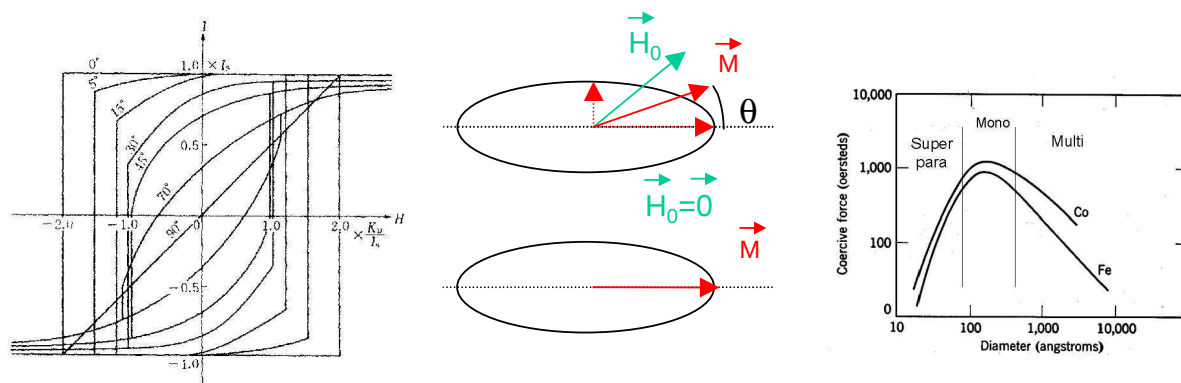


FIG. 2.8 – Gauche : Cycle d'aimantation d'une particule anisotrope en fonction de l'angle entre l'axe de facile aimantation et le champ appliqué (d'après [Chik 97]). Milieu : Directions de $\vec{M}$ en fonction de celle du champ magnétique appliqué $\vec{H}_0$. A champ nul, $\vec{M}$ est dirigé selon l'axe de plus grande dimension. Droite : Détermination expérimentale du champ coercitif en fonction du diamètre des particules de Fe et de Co à 77K [Morr 65]. Le maximum de coercitivité ($D_M \sim 100\text{\AA}$) est atteint pour des particules monodomaines ferromagnétiques. Pour $D < D_M$, les particules sont monodomaines superparamagnétiques. Pour $D > D_M$, les particules sont multidomaines.

Ensuite, (2) pour une taille plus petite, la particule est monodomaine et le retournement s'effectue par rotation impliquant un changement d'énergie magnétique important en raison de l'anisotropie qui défavorise certaines orientations intermédiaires. La coercitivité est alors importante [Dimi 94].

Enfin (3), pour une taille encore plus petite, les fluctuations thermiques l'emportent sur la hauteur de la barrière d'anisotropie. Elles permettent d'amener le système à l'équilibre thermodynamique en un temps très court par rapport au temps caractéristique de l'expérience. La particule est sous le régime superparamagnétique (cf. § 2.3.2.3). Le renversement de son aimantation est très aisé conduisant à un champ coercitif nul.

Dans la réalité, la rotation des spins constituant la particule ne s'effectue pas rigoureusement de manière cohérente (modèle de Stoner et Wohlfarth), mais selon des modes plus compliqués (buckling, curling ...[Morr 65]). Ces mécanismes incohérents sont d'autant plus privilégiés que la particule possède une forte anisotropie magnétocristalline ou de forme, qui demande beaucoup d'énergie pour une rotation rigide de l'aimantation. Dans ces cas, la barrière effective à franchir est donc moindre que celle donnée par les différentes anisotropies.

Magnétisme de surface et d'interface : La fraction des atomes de surface est importante dans les nanoparticules. La contribution du magnétisme des moments de spin à la surface au ma-

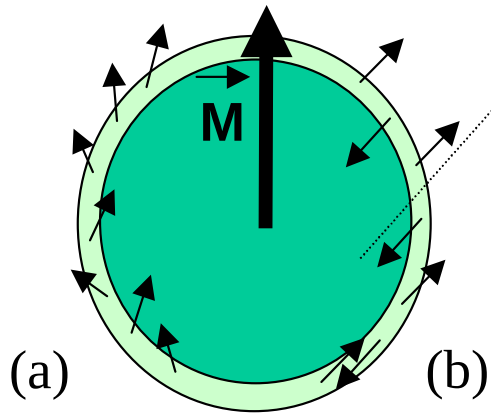


FIG. 2.9 – Configuration des spins à l'interface métal-oxyde : (a) désordonnée ou figée comme à la surface d'une particule métallique ou dans une phase désordonnée d'un oxyde du métal ; (b) ordonnée comme dans un oxyde antiferromagnétique FeO ou CoO.

gnétisme global de la particule n'est donc pas négligeable. De surcroît, le couplage d'échange lie intimement les spins de coeur à ceux de la surface. Les moments de spins de surface sont généralement : (1) plus intenses que ceux au coeur de la particule, en raison du nombre réduit de voisins [Bill 93] ; et (2) déviés par rapport à la direction des moments de coeur (canting) (fig. 2.9), voire frustrés [Coey 71]. La difficulté à saturer la particule [Varg 99], même avec des champs forts supérieurs à 5T [Resp 98], conduit à introduire une énergie d'anisotropie surfacique K_s qui se rajoute aux autres énergies d'anisotropie volumiques K_v [Bödk 94] :

$$K_{\text{eff}} = K_v + \frac{6}{D} K_s \quad (2.1)$$

où D est le diamètre de la particule. Cette contribution de surface ou d'interface peut aussi correspondre à des spins appartenant à une autre phase plus ou moins ordonnée autour de la particule, ou des spins isolés en interaction avec les spins de la particule.

Une pellicule ordonnée ou désordonnée d'oxyde du métal ou de spins en surface conduit généralement à une coercitivité supplémentaire [Morr 83]. Les spins à l'intérieur de la particule sont couplés à ceux frustrés ou non collinéaires de la surface désordonnée (couplage direct ou indirect). La rotation des spins est alors rendue difficile. Pour une surface cristallisée d'oxyde autour d'un coeur métallique, le couplage d'échange mis en évidence très tôt [Meik 56], couple des spins des phases ferromagnétiques et antiferromagnétiques en contact. Cette anisotropie est observable par un cycle $M(H)$ décalé de $H_{\text{échange}}$ après un refroidissement sous champ. Les spins de la phase ferromagnétique sont piégés (pinned) selon une des directions données par les spins de la phase antiferromagnétique.

2.3.2.3 Fluctuations thermiques - Superparamagnétisme

Le comportement magnétique d'une particule ferromagnétique nanométrique monodomaine dépend du rapport de l'énergie d'anisotropie $K_{\text{eff}}V$, somme des énergies d'anisotropie présentées ci-dessus, sur l'énergie thermique $k_B T$.

Quand $k_B T \gg K_{\text{eff}}V$, l'aimantation de la particule peut tourner librement en réponse aux variations de H et de T . Ce régime de fluctuations magnétiques est appelé superparamagnétisme. Il correspond à un paramagnétisme d'un spin géant, somme de tous les spins parallèles contenus dans la particule. L'anisotropie de la particule constitue une barrière d'énergie $\Delta E = K_{\text{eff}}V$ séparant deux états d'orientations possibles du moment, donnés par les deux directions de l'axe

facile. Le temps caractéristique du passage d'un minimum d'énergie à l'autre s'exprime comme par une loi d'Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{\text{eff}}V}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

où τ_0 est le temps caractéristique d'essai compris entre 10^{-13} et 10^{-9} s.

Suivant le temps caractéristique de la mesure, τ_{mes} , comparé à τ , deux situations sont possibles :

- Si $\tau_{\text{mes}} > \tau$, la direction des moments fluctue au cours de la mesure et le comportement haute température de l'aimantation est superparamagnétique.
- Si $\tau_{\text{mes}} < \tau$, l'aimantation reste fixée pendant la mesure et les moments semblent bloqués (comportement basse température)

On définit pour un temps de mesure donné, la température de blocage comme la température limite entre ces deux situations :

$$T_B = \frac{K_{\text{eff}}V}{k_B \ln(\tau_{\text{mes}}/\tau)} \quad (2.3)$$

T_B est d'autant plus grand que la particule ou que la barrière énergétique est grande et que le temps caractéristique est court. Les températures de blocage de particules de Fe et de Co de 30 Å de rayon sont accessibles par des mesures d'aimantation au SQUID ou de spectres Mössbauer (table 2.2). L'expression de T_B ci-dessus est valable dans le cas simple d'une rotation uniforme des moments sans interaction.

2.3.3 Magnétisme d'une assemblée de particules

Le magnétisme d'une assemblée de particules diffère de celui d'une particule unique, en particulier parce que le moment magnétique géant d'une particule rayonne un champ magnétique dipolaire qui est ressenti à grande distance par le moment des autres particules. Par ailleurs, aux fortes concentrations, les particules peuvent être en interaction magnétique directe (ferromagnétique) car suffisamment proches. Ceci implique que les propriétés macroscopiques de l'assemblée (champ coercitif, température de blocage ...) varient en fonction de la concentration métallique et de la taille des particules (et dans une moindre mesure de la distribution de taille). La description complète des mécanismes dynamique et statique d'aimantation en fonction du champ appliqué, de la température et de l'histoire magnétique du matériau est complexe. Il est souvent difficile de confronter les résultats des nombreuses techniques de caractérisation magnétique : mesures de susceptibilité continue ou alternative, de thermorémanence, de spectrométrie Mössbauer ou RMN, ... Cette description des mécanismes s'appuie souvent sur des simulations numériques, par exemple de type Monte Carlo [Altb 96, Ande 97, Kech 98, ElHi 98, Garc 00, Kech 01].

TAB. 2.2 – Température de blocage T_B de particules de Co et Fe de 30 Å de rayon selon le temps caractéristique de mesure τ_{mes} . $\tau_0 = 10^{-10}$ s et les constantes d'anisotropies utilisées sont celles de la table 2.1. On retrouve sur T_B , le facteur 10 du rapport des constantes d'anisotropie et du nombre de décades entre les τ_{mes} SQUID et Mössbauer.

Technique	τ_{mes} (s)	$T_B(\text{Fe})$ R=30 Å	$T_B(\text{Co})$ R=30 Å
SQUID	1	17K	190K
Mössbauer	10^{-9}	170K	1900K

2.3.3.1 Interactions dipolaires

Le champ dipolaire $\vec{B}$ favorise un alignement ferromagnétique des moments localisés à proximité de l'axe du moment rayonnant et antiferromagnétique dans le plan perpendiculaire à cet axe (fig. 2.10). Le champ dipolaire en $\vec{r}$ rayonné par μ_1 à l'origine est :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_1}{r^3} \right) \quad (2.4)$$

L'énergie potentielle d'interaction d'un moment $\vec{\mu}_2$ avec $\vec{B}$ est alors :

$$E_P = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{B} \quad (2.5)$$

$$E_{dip} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r_{1,2}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{1,2})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{1,2})}{r_{1,2}^5} \quad (2.6)$$

Les interactions mutuelles dipolaires entre moments sont d'autant plus intenses que les particules sont grandes et rapprochées. Une estimation de l'énergie d'interaction peut être effectuée, pour des particules de rayon R et de distance centre à centre d , par :

$$E_{dip} = \frac{4M_S^2 R^6}{3d^3}$$

La constante d'anisotropie effective peut alors s'écrire en fonction du volume moyen $\langle V \rangle$ [Dorm 96] et du nombre moyen de particules voisines d'une particule donnée n :

$$K_{dip} = nM_S^2 \langle V \rangle / d^3 \quad (2.7)$$

Les constantes d'anisotropie dipolaire correspondantes, avec n compris entre 1 et 6, sont dans la plupart des combinaisons ($R, d > 2R$), du même ordre de grandeur que la constante d'anisotropie de Co ($> 10^6$ erg/cm³) et d'un ordre de grandeur supérieur à celle de Fe. Les interactions dipolaires peuvent ainsi régir le comportement de particules de Fe pur (sans anisotropie d'interface).

Effet de la concentration-Corrélations magnétiques L'augmentation de la concentration métallique conduit naturellement à des interactions dipolaires plus intenses (particules plus proches). Une augmentation de la température de blocage est observée [Dorm 96, Dai 00, Garc 00] dans la plupart des systèmes. On peut se référer à la revue de Dormann *et coll.* [Dorm 99a]. D'autres exemples peuvent être trouvés dans :

- les alliages granulaires métal-oxyde [Gitt 74, Xiao 86, Otte 99],
- les ferrofluides [Luo 91],
- les particules de maghémite [Sapp 97],

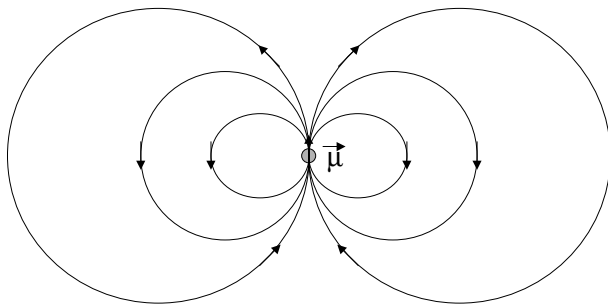


FIG. 2.10 – Champ magnétique rayonné par le moment magnétique $\vec{\mu}$ assimilé à un dipôle d'une particule. Celui-ci est à symétrie de révolution autour de l'axe polaire donné par $\vec{\mu}$. Dans le plan perpendiculaire à cet axe, l'interaction dipolaire induit un alignement antiparallèle. L'alignement est parallèle dans les directions proches de l'axe polaire.

- les particules de Fe dans du carbone [Djur 97],
- les nanocristaux de Co [Russ 00],
- et les alliages hétérogènes [Kech 00].

Une importante exception [Moru 94] a cependant encouragé le développement de modèles dynamiques de particules magnétiques anisotropes en interaction dipolaire [Dorm 92, Dorm 98, Hans 98, Papu 99, Pike 00]. Une grande gamme de comportements peuvent être observés, d'un comportement purement individuel à un comportement collectif de type verre de spins [Jons 95, Djur 97, Jons 98, Dorm 99b]. Il semble se dégager que les interactions dipolaires n'entravent pas nécessairement la rotation des moments en créant des frustration et des couplages antiferromagnétiques, mais elles peuvent aussi être à l'origine de domaines magnétiques, de chaînes de particules dont les moments sont relativement alignés justifiant le modèle d'anisotropie d'interactions dipolaires (cf. § précédent) [Papu 99] (figure 2.11). Les interactions dipolaires peuvent ainsi expliquer la faible valeur du champ coercitif mesuré sur une assemblée de particules qui, prises seules, possèdent des champs coercitifs plus élevés [Löff 00]. Les domaines magnétiques correspondent à des régions où les directions des moments magnétiques sont corrélées avec un alignement plus ou moins parallèle. De tels domaines ont été mis en évidence par diffusion aux petits angles des neutrons polarisés en spin dans Fe/Al₂O₃ [Bell 96], dans Co/SiO₂ [Sank 00b, Chen 98], ou dans des agglomérats de particules de Fe et Co [Löff 00]. Ils peuvent correspondre à des structures proches de vortex comme celles prédites par des simulations Monte Carlo dans une monocouche d'agrégats [Varg 97].

La coercitivité présente en général un pic pour une concentration x proche du seuil de percolation x_p à température fixée [Chie 91, Hadj 95, Kech 98, Otte 99, mYu 99, Babo 00a]. Pour les basses concentrations, la coercitivité augmente avec x en raison de l'augmentation de la taille des particules qui sont quasiment indépendantes (pour $D < 100 \text{ \AA}$). Pour les grandes concentrations, au delà de x_p , les particules sont très larges et multidomaines, la coercitivité est alors faible. Près du seuil de percolation, la coercitivité chute rapidement (avec x croissant) en raison de l'apparition de contacts entre les particules favorisant les interactions d'échange.

2.3.3.2 Phase magnétique

Les alliages granulaires en fonction de la concentration en métal présentent un diagramme de phase semblable à celui observé sur Ni/SiO₂ (figure 2.12). La frontière entre le régime ferromagnétique (FM) et superparamagnétique (SPM) est proche du seuil de percolation (concentration volumique en métal $\sim 50\%$). L'intensité des températures de transition dépend de manière complexe de la hauteur de barrière à franchir (somme des énergies d'anisotropie décrites ci-dessus) c'est à dire : (1) de l'élément métallique et (2) de la morphologie des particules et de leur organisation. Cette transition du point de vue de l'organisation des moments ne ressemble pas à la

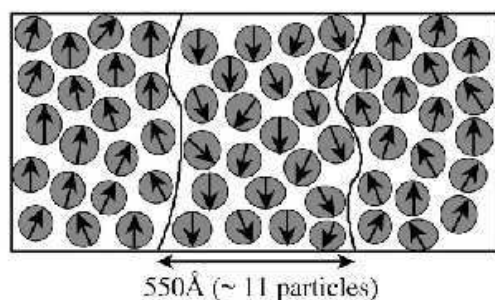


FIG. 2.11 – Illustration proposée de l'état magnétique d'un alliage granulaire Co₄₁/(SiO₂)₅₉ [Sank 00b] à champ nul d'après des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles. Les particules sont anisotropes uniaxiales avec une distribution aléatoire des axes faciles. Les interactions dipolaires créent des régions de corrélations magnétiques sous forme de rubans ou de blocs.

transition de Curie. Le ferromagnétisme en question correspond à des particules ferromagnétiques dont l'aimantation est bloquée.

Or, les propriétés de transport sont intéressantes à des températures proches de celle de la transition FM/SPM, correspondant à une certaine gamme de concentration et donc à une certaine organisation et morphologie des particules. Pour optimiser ces propriétés, on recherche un état de désordre magnétique maximal à champ nul ou au champ coercitif (cf. § 2.4.2.1). Il est donc très important de connaître les différentes phases magnétiques accessibles au système granulaire ainsi que la morphologie des domaines magnétiques éventuels, afin de mesurer le degré de désorientation relative des aimantations portés par deux particules voisines. La phase optimale pour le transport est la phase antiferromagnétique. Cependant, la relation entre la nanostructure du système granulaire et la phase magnétique en présence est encore mal comprise.

Observations directes des domaines L'observation de la morphologie des domaines magnétiques dans les *systèmes granulaires* n'est pas encore une opération de routine. La microscopie à force magnétique (MFM) et le microscope électronique à balayage avec analyseur de la po-

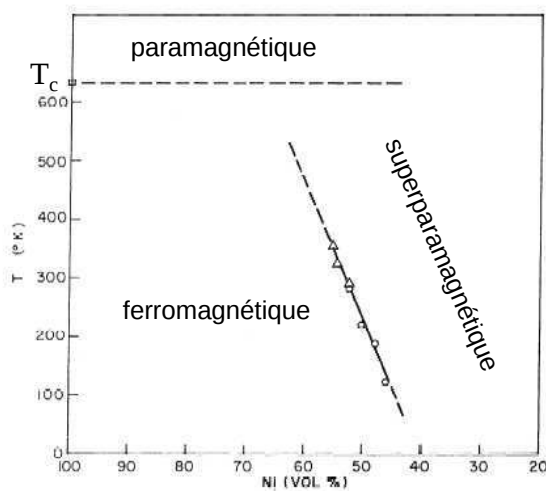


FIG. 2.12 – Diagramme de phase magnétique (T, x) de l'alliage granulaire $\text{Ni}_x/(\text{SiO}_2)_{100-x}$ [Gitt 72]. La frontière entre la phase superparamagnétique et ferromagnétique correspond aux températures de blocage observées avec $\tau_{mes} \sim 1\text{s}$. Pour $x=100$, la transition ferromagnétique-magnétique correspond à la température de Curie.

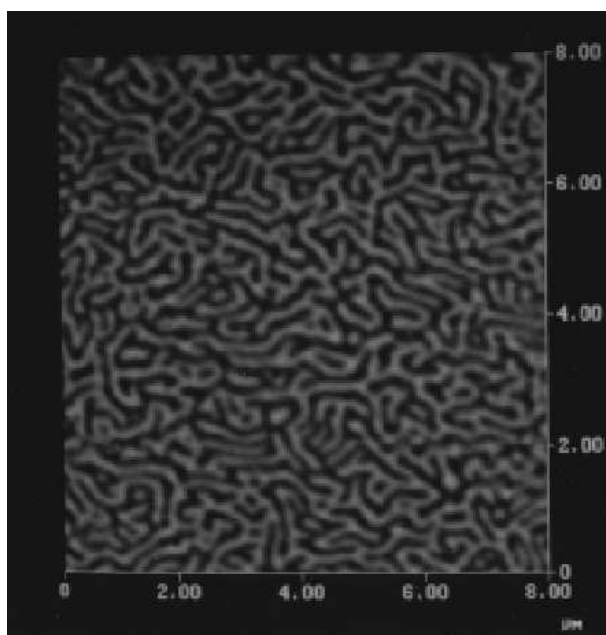


FIG. 2.13 – Image MFM des domaines magnétiques en forme de ruban d'un alliage hétérogène Co/Ag [Chen 98].

larisation de spin (SEMPA) ont été utilisés dans l'alliage hétérogène Co/Ag et dans le cermet $\text{Co}_{0.35}/(\text{SiO}_2)_{0.65}$. L'étude du premier système donne des résultats assez surprenants [Gavr 95, Chen 98] : les domaines magnétiques, en forme de rubans avec des singularités topologiques, sont très larges et comprennent plusieurs particules nanométriques (fig. 2.13). Les auteurs émettent l'hypothèse d'une anisotropie perpendiculaire effective. En raison des frustrations, les moments pourraient sortir du plan de la couche (canting). Dans le second système, les mesures MFM ont montré l'existence de domaines magnétiques composés de plusieurs particules [Xu 99]. Nous avons essayé de réaliser les mêmes mesures sur les MD. Malheureusement, aucun contraste magnétique n'est apparu probablement à cause de l'absence de lignes de fuite du champ d'induction avec une composante perpendiculaire au plan des couches.

Observations indirectes et prédictions théoriques La compréhension et le contrôle des propriétés magnétiques d'assemblées de particules suscitent beaucoup d'efforts dans le contexte du nanomagnétisme et de l'électronique de spin. De multiples phases sont observées ou prédites par les simulations : superferro, antiferro-magnétisme ou magnétisme de type super verre

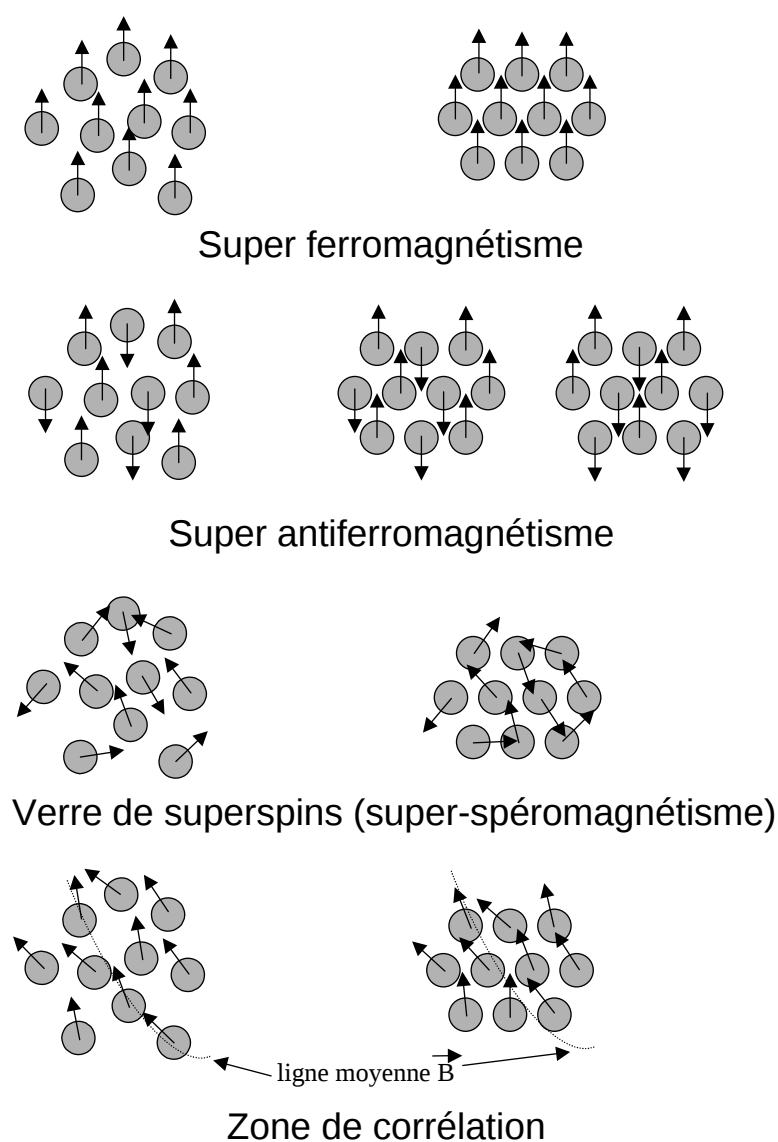


FIG. 2.14 – Représentation des différentes phases magnétiques possibles (ordonnée et désordonnée en position respectivement à droite et à gauche) dans les cermets ou dans le plan d'une MD. Les schémas du bas représentent une région de corrélation où les spins sont plus ou moins alignés en suivant une ligne d'induction $\vec{B}$ moyenne.

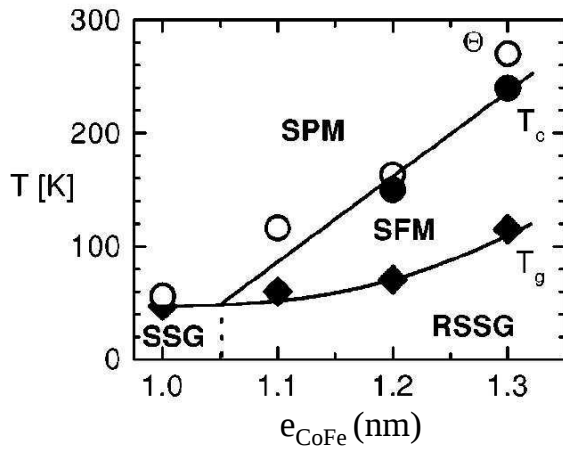


FIG. 2.15 – Diagramme de phases de multicouches discontinues $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de l'épaisseur de métal déposée e_{CoFe} et de la température T [Klee 01]. Le nom des phases magnétiques est abrégé : SPM superparamagnétisme, SFM superferromagnétisme, SSG super verre de spin (SVS), et RSSG super verre de spin réentrant (voir texte). Les symboles correspondent aux mesures des températures de transition : (cercles blancs, Θ) : température de Curie-Weiss par des mesures ZFC-FC. (symboles noirs) : température SFM $\rightarrow$ SPM et température vitreuse RSSG $\rightarrow$ SFM par des mesures de susceptibilités alternative et continue.

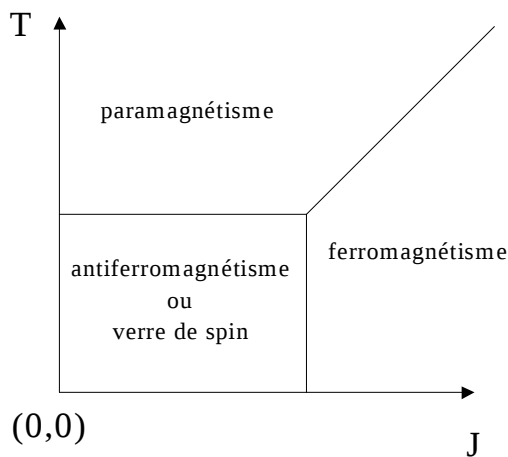


FIG. 2.16 – Domaines d'existence théoriques des phases ferro- (FM) antiferro- (AFM) et paramagnétique (PM) d'un système de particules nanométriques ferromagnétiques en interaction dipolaire d'intensité J .

de spin (figure 2.14). L'apparition de ces phases dépend de l'organisation générale des particules (ordre-désordre, distance moyenne de séparation des particules, taille des particules) et de la température. Le passage d'une phase à l'autre résulte d'une compétition entre des énergies d'anisotropie, d'interaction dipolaire à grande portée et d'interaction effective d'échange (comparable à celui qui donne naissance au ferromagnétisme) à courte portée. Cette interaction effective d'échange, proposée par [Slon 89, Brun 94, Sche 96, Kond 98] est qualifiée de superéchange² par [Kech 01, Igle 00, DeBe 00, ElHi 98]. Le couplage de superéchange est à l'origine d'un ordre superferromagnétique, bien que cet ordre puisse aussi être engendré par les interactions dipolaires seules dans les réseaux 3D C.F.C. ou C.C. [Bouc 93]. Kleemann *et coll.* ont montré le jeu complexe de ces interactions avec la température sur des MD $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ils observent selon les épaisseurs nominales déposées de métal et d'oxyde et la température : le superferromagnétisme (SFM), le superparamagnétisme (SPM), un comportement de super verre de spin (SVS) (figure 2.15).

Ce dernier comportement est qualifié de "réentrant" quand, avec la température, le système transite d'une phase désordonnée à une autre (SPM→SVS) en passant par une phase ordonnée (SFM). Le diagramme de phase (T , x_{CoFe}) de ce système multicouche est semblable à celui (T , x_{Fe}) de l'alliage granulaire Fe/SiO₂. On peut donc tirer des informations intéressantes des propriétés magnétiques des alliages granulaires 3D analogues à celles dans les multicouches discontinues. L'organisation particulière des agrégats en monocouches entraîne que le comportement magnétique d'une monocouche peut être rapproché de celui d'une assemblée de particules 2D.

Dans un réseau carré 2D de particules plates dont l'aimantation est contenue dans le plan, Gorobets *et coll.* ont déterminé le diagramme de phase à champ nul [Goro 00] (fig. 2.16). Lorsque l'interaction dipolaire domine celle d'échange, une phase antiferromagnétique apparaît. Celle-ci est intéressante pour les propriétés de transport. Cependant, tout comme la phase antiferromagnétique prédite dans un réseau cubique simple 3D de particules [Lutt 46], un léger désordre positionnel engendre une structure de type verre de spin [Sher 75, Gaba 81]. Seuls Scheinfein *et coll.* ont pu observer un ordre assez proche du superantiferromagnétisme (aimantation perpendiculaire et désordre de position) avec une monocouche en surface composée de particules de Fe. Le domaine de taille est cependant très restreint.

En conclusion, même si les interactions dipolaires sont intenses (particules grosses et rapprochées), il est difficile d'obtenir une phase antiferromagnétique possédant des alignements antiparallèles des moments de particules voisines et qui permettrait d'avoir le plus de magnétorésistance (MR) possible. Tout au plus, des domaines de corrélations magnétiques comportant plusieurs particules ou une phase de type super verre de spins peuvent être obtenus. Une situation très favorable pour la MR correspond donc à une assemblée de particules superparamagnétiques dont les axes faciles sont distribués au hasard.

2.4 Transport d'électrons polarisés en spin

La conjonction des propriétés de transport et de magnétisme conduit aux propriétés de MagnétoRésistance (MR) ainsi que d'Effet Hall dit Extraordinaire (EHE). Ces deux propriétés sont

²A ne pas confondre avec le couplage de superéchange du paragraphe 2.3.1

déterminées par l'aimantation dans l'échantillon, et ne diffèrent que par la géométrie de mesure de la résistance par rapport aux lignes de courant. La magnétorésistance et l'effet Hall sont respectivement des variations de la résistance électrique longitudinale et transversale quand on applique un champ magnétique. Ces deux effets sont exaltés près du seuil de percolation électrique. Les effets sont alors qualifiés de géant : magnétorésistance géante (MRG)[Gitt 72] et effet Hall extraordinaire géant. Ce dernier [Pakh 95, Zhao 97a, Zhao 97b, Xu 00] a été mis en évidence plus récemment dans les alliages granulaires métal-oxyde. Cette découverte a fait resurgir les difficultés de compréhension des mécanismes de transport d'électrons polarisés par effet tunnel dans ces systèmes.

2.4.1 La magnétorésistance tunnel dépendante du spin

2.4.1.1 Historique

La magnétorésistance est la propriété d'un composé à modifier sa résistance électrique sous application d'un champ magnétique extérieur. Elle peut être engendrée de plusieurs manières avec des amplitudes différentes dans les matériaux ferromagnétiques [Camp 82].

Intrinsèque aux métaux de transition à l'état massif, la magnétorésistance anisotrope provient de l'anisotropie du mélange des sous bandes d minoritaires et majoritaires due au couplage spin-orbite [Pott 74]. La résistivité varie avec l'angle entre l'aimantation et le courant de mesure de quelques %. Cette amplitude de variation est suffisante pour utiliser cet effet dans les capteurs de champ magnétorésistifs. D'autres effets magnétorésistifs sont observables pour des champs magnétiques intenses (entre autres la résistance de Hall) ou lorsque les fluctuations magnétiques sont grandes (température proche de la température de Curie). Ils n'atteignent cependant pas un 1% d'amplitude.

L'avancée dans l'élaboration de nanostructures a conduit à la fin des années 80 à la découverte de la magnétorésistance géante (50% à 4K) liée à la diffusion dépendante du spin dans des multicouches Fe/Cr [Baib 88, Bina 89] (fig. (2.17)). La diffusion dépendante de la direction du spin de l'électron par rapport à l'aimantation locale dans les électrodes magnétiques de Fer (espacées de Cr non magnétique) donne des taux de MR mêmes supérieurs à 100% à 4K [Full 93]. Ces taux sont modulés par l'intensité du couplage indirect des aimantations planaires de type RKKY [Park 90, Brun 91]. Dans les systèmes granulaires hétérogènes (particules magnétiques noyées en matrice métallique non-magnétique), la diffusion dépendante du spin conduit à de la MR [Berk 92, Xiao 92]. Les taux observés de MR sont supérieurs à 20% à 4K et décroissent avec la température [Meve 97].

Un autre mécanisme de transport conduit à une magnétorésistance importante. C'est seulement 20 ans après la première observation de la MagnétoRésistance Tunnel (MRT) [Jull 75] dans Fe/Ge/Co que les jonctions tunnels sont apparues comme des systèmes compétitifs à large amplitude, jonctions à base de Co, NiFe et Al_2O_3 [Mood 95, Miya 95, 24% à 4K et 10% à 300K]. Elles sont constituées de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une fine couche d'oxyde (non-magnétique) de quelques dizaines d'Angström d'épaisseur. Les électrons passent d'une électrode à l'autre par effet tunnel à travers la barrière isolante selon la direction de leur spin et celle de l'aimantation dans chaque électrode. De la même façon que la recherche d'une amplitude MR plus forte dans les multicouches métalliques a conduit à réaliser les alliages hétérogènes, les cermets, composés de grains métalliques nanométriques dans une matrice d'oxyde ont montré,

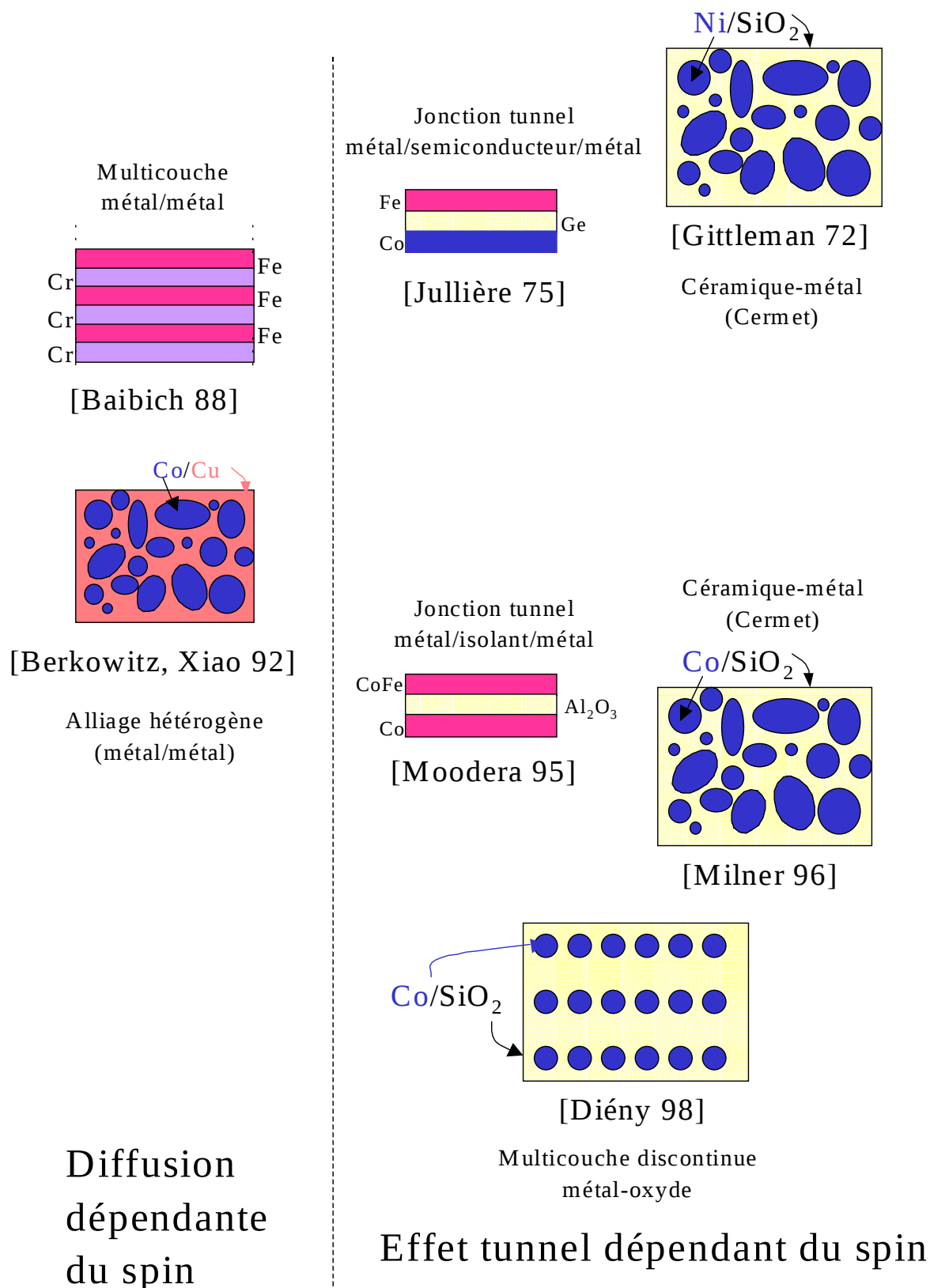


FIG. 2.17 – Historique des systèmes magnétorésistifs nanostructurés qui ont conduit à l'élaboration des multicouches métal-oxyde (de haut en bas). Quand la matrice et la couche non magnétique sont métalliques, la diffusion dépendante du spin est responsable de magnétorésistance (figures de gauche). Quand la matrice et la couche non magnétique sont isolantes ou semiconductrices, la magnétorésistance est due à l'effet tunnel dépendant du spin.

comme les jonctions tunnel, de la magnétorésistance tunnel (MRT) [Miln 96, Hond 97, Gerb 97, 4% à 300K dans Ni,Co,et Fe dans SiO₂]. La MRT avait pourtant été observée 20 ans plus tôt dans les cermets [Gitt 72]. Les multicouches discontinues s'inscrivent dans la démarche d'obtenir un système à forte magnétorésistance et facile à élaborer. Elles ne sont qu'une géométrie particulière d'un alliage cermet. Les vertus de cette géométrie avait déjà été perçues pour les alliages hétérogènes [Hylt 93, vanA 95, Fett 98a]. La figure (2.17) illustre les systèmes successifs qui ont conduit à l'élaboration de multicouches discontinues.

Des raffinements dans les systèmes précédents améliorent le taux de magnétorésistance. Le système "vanne de spins" se compose par exemple de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une couche de métal non-magnétique [Dien 94]. Une des électrodes est en contact avec une couche d'un antiferromagnétique (par exemple FeMn, NiO). L'aimantation de cette électrode est piégée par couplage d'échange avec l'aimantation de la dernière monocouche de l'antiferromagnétique. La variation du champ appliqué (dans une certaine gamme) induit uniquement le retournement de l'aimantation de l'électrode non-piégée (comme le robinet d'une vanne). Ce principe est analogue à utiliser deux électrodes ferromagnétiques avec des coercitivités différentes (Co et NiFe par exemple). La magnétorésistance observée est importante du fait du bon contrôle des aimantations relatives. Concernant les améliorations des propriétés électroniques, les efforts ont porté sur la nature des interfaces entre métaux ou entre métal et oxyde et la structure cristallographique des couches.

2.4.1.2 Principe de la magnétorésistance tunnel

Dans les métaux de transition (Fe, Co, Ni), les électrons de conduction sont les électrons *s*, *d* et hybridés *sd*. Le spin des électrons *d* peut être dirigé parallèlement à la direction de l'aimantation locale $\vec{M}$ dans le matériau ou antiparallèlement. L'électron est dit respectivement de spin haut ($\uparrow$) et de spin bas ($\downarrow$). Cette polarisation des électrons induit un décalage en énergie des sous-bandes $d \uparrow$ et $d \downarrow$. Ces sous-bandes ne sont pas remplies par le même nombre d'électrons : la sous-bande $d \downarrow$ est la plus incomplète. Les électrons à proximité du niveau de Fermi de la bande 3d sont les électrons de conduction et peuvent se déplacer d'un bout à l'autre du matériau sans perte d'énergie étant donné les états disponibles à ce niveau.

Le mécanisme avancé pour le transport tunnel des électrons polarisés 3d d'une électrode ferromagnétique à l'autre se fonde essentiellement sur la conservation du spin lors du transfert (figure 2.18). Il correspond alors à un modèle à deux courants (de spin $\uparrow$ et de spin $\downarrow$). Le nombre d'électrons de polarisation $\sigma=\uparrow$ ou $\downarrow$ traversant la barrière tunnel est proportionnel au produit des densités d'état électronique initiale et finale au niveau de Fermi E_F : $D_1^\sigma(E_F) D_2^\sigma(E_F)$. Dans la configuration des aimantations parallèles (resp. antiparallèles), le nombre d'électron qui traverse la barrière est proportionnel à $D_1^\uparrow(E_F) D_2^\uparrow(E_F) + D_1^\downarrow(E_F) D_2^\downarrow(E_F)$ (resp. $D_1^\uparrow(E_F) D_2^\downarrow(E_F) + D_1^\downarrow(E_F) D_2^\uparrow(E_F)$). Le taux polarisation P est un paramètre clé du transport tunnel d'électrons polarisés et traduit l'asymétrie de la structure de bande au niveau de Fermi d'une électrode i :

$$P_i = \frac{D_i^\downarrow(E_F) - D_i^\uparrow(E_F)}{D_i^\downarrow(E_F) + D_i^\uparrow(E_F)} \quad (2.8)$$

Les deux électrodes constituent l'équivalent d'un système optique composé d'un polariseur et d'un analyseur dévié d'un angle θ (angle entre les deux aimantations) (figure 2.19). Le nombre

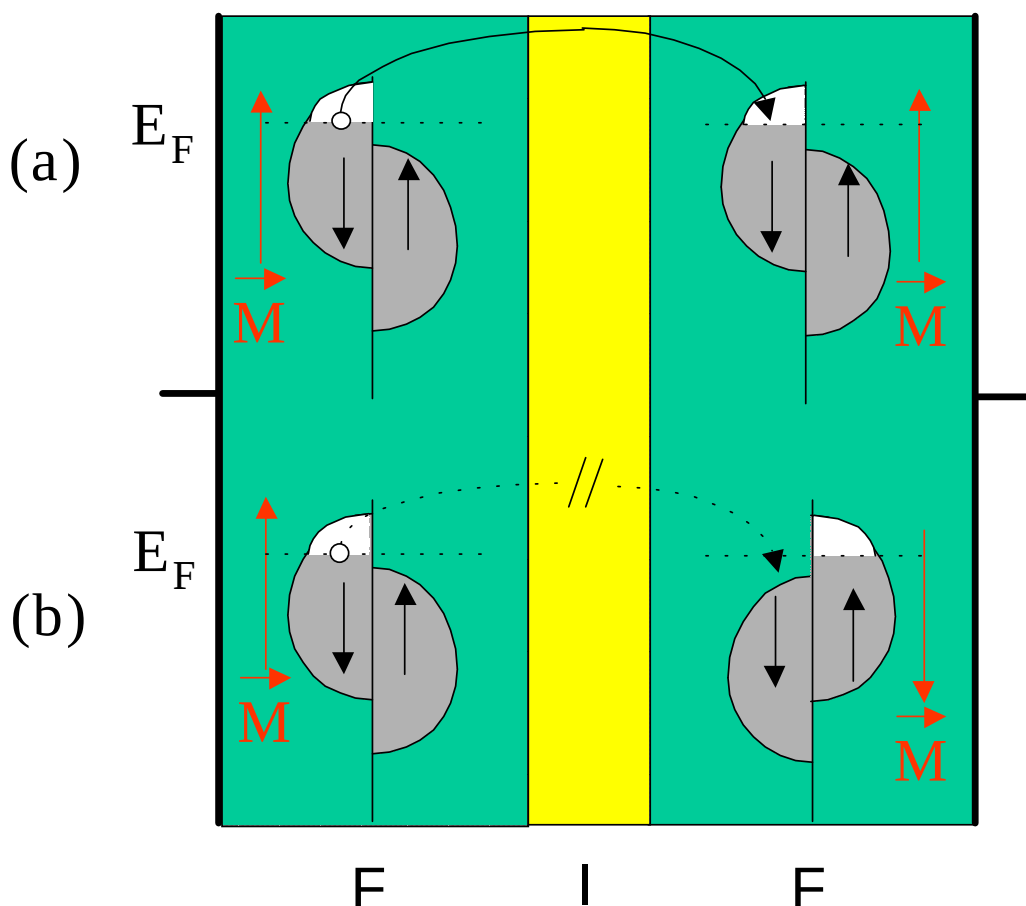


FIG. 2.18 – Transport tunnel à travers la barrière isolante (I) en fonction des états accessibles selon la densité d'état dépendante du spin d'un métal de transition 3d ferromagnétique (F). Seuls les électrons $\downarrow$ présents au niveau de Fermi participent au courant électronique (dans cet exemple le taux de polarisation est de 100%). Lorsque les aimantations $\vec{M}$ sont parallèles, un électron de spin bas peut accéder à un état de même direction de spin dans l'électrode de droite (a). Le dispositif est en régime de conduction (résistance relativement faible). Dans le cas contraire (b), la résistance est très élevée (dans ce schéma, elle est infinie).

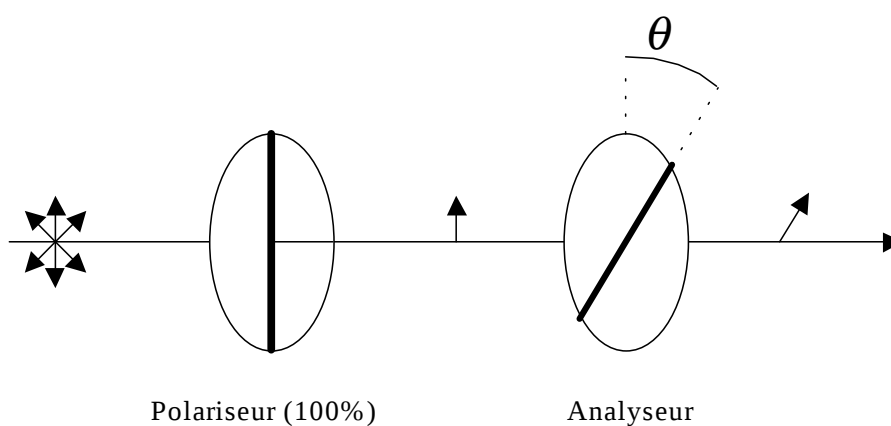


FIG. 2.19 – Principe d'un montage polariseur-analyseur en optique. Le polariseur ne laisse passer qu'une seule composante. L'intensité de la lumière à la sortie de l'analyseur est réduite d'un facteur $\cos^2 \theta$, où θ est l'angle entre la direction du polariseur et de l'analyseur.

d'électron transmis s'écrit en fonction de l'épaisseur de la barrière d [Inou 96],

$$n \propto (1 + P_1 P_2 \cos \theta) e^{-2\kappa d} \quad (2.9)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m^*(\Phi)}{\hbar^2}} \quad (2.10)$$

avec κ le vecteur d'onde de l'électron de masse effective m^* , $\hbar=2\pi\hbar$ la constante Planck, et Φ la hauteur de barrière. L'amplitude de magnétoresistance rapporté à la résistance de la configuration parallèle peut alors s'écrire à partir de (2.8) ou (2.9) [Jull 75, Stea 77, Slon 89] :

$$\text{MR}(\%) = \frac{R_{\parallel} - R_{\perp}}{R_{\parallel}} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (2.11)$$

Certains auteurs utilisent la résistance antiparallèle comme référence au dénominateur : le dénominateur en fonction des polarisations s'écrit alors $1 + P_1 P_2$. Les premières valeurs du taux de polarisation de Fe et Co ont été obtenues par des mesures de transport par un contact du métal avec un supraconducteur [Tedr 73]. Les taux mesurés sont respectivement de 44% et 34% pour Fe et Co. Les mêmes expérimentateurs observent des taux plus proches pour ces mêmes matériaux en utilisant des pointes : respectivement 40 et 35% [Tedr 94]. Plus récemment, des taux ont été mesurés à $\sim 43\%$ [Park 97, Soul 98].

La description et le formalisme précédents s'appliquent pleinement aux jonctions tunnel. De manière abusive, on emploie aussi la formule de Jullière (eq. 2.11) dans les systèmes granulaires bien que tous les taux de MRT observés soient environ deux fois plus petits que ceux alors prédits. Cette réduction est liée à la présence d'un grand nombre d'électrodes (couples d'électrodes voisines) avec des orientations relatives des aimantations différentes. Le taux de MRT dans un alliage granulaire dépend de la moyenne des angles de désorientation sur tous les couples de particules voisines [Gitt 72, Barz 81, Xiao 92] et donc de l'aimantation macroscopique relative $m = |\vec{M}|/M_{SAT}$ [Inou 96] :

$$\text{MR}(\%) = \frac{m^2 P^2}{1 - m^2 P^2} \quad (2.12)$$

$$m^2 = \langle \cos \theta \rangle \quad (2.13)$$

Cette expression utilise l'hypothèse formulée par Sheng *et coll.* pour les cermets qui considère que le produit de l'énergie électrostatique de charge d'un agrégat avec la distance qui le sépare de son voisin est en moyenne constant sur tout le système granulaire. Cette hypothèse permet d'expliquer la dépendance de la résistivité (à champ magnétique nul) en fonction de la température ($\ln \rho \propto T^{-1/2}$) [Shen 73]. Cette approche rappelle celle décrivant la conduction dans des systèmes à désordre de spin [DeGe 58].

2.4.1.3 Intérêt de la géométrie des multicouches discontinues

Une multicouche discontinue est un système hybride entre une jonction tunnel et un alliage céramique-métal. Les deux systèmes présentent des inconvénients et des avantages pour une application industrielle. La géométrie multicouche est motivée par le fait qu'elle ne retient que les avantages des deux systèmes [Dien 98].

Les jonctions tunnel magnétiques (JTM) A la suite de la première observation d'une magnétorésistance tunnel importante dans les jonctions tunnel, sandwich tricouche ferromagnétique/isolant/ferromagnétique [Miya 95, Mood 95], d'énormes progrès ont été faits dans l'élaboration à travers le monde (optimisation de la géométrie, utilisation de la lithographie électronique et du recuit thermique). Les taux obtenus sont importants : entre 20 et 50% avec une très grande sensibilité à bas champ (faible champ de saturation) [Gall 97, Sous 98, Card 00]. L'amplitude de MRT décroît avec la tension appliquée de mesure (de moitié pour 0.3 ou 0.4V). Les claquages électroniques sont fréquents à partir de 1V [Oept 98]. Les taux mesurés sont très dépendants des propriétés électroniques de l'oxyde et de l'interface métal-oxyde elles mêmes très sensibles aux paramètres d'élaboration et d'utilisation [Plat 96, Plat 97, Tsym 99, DaCo 00]. Avec des électrodes contenant du cobalt, une barrière particulièrement performante est l'alumine (Al_2O_3) obtenue par l'oxydation plasma d'une couche d'aluminium [Sato 98].

Les céramiques-métal (cermet) Les céramiques-métal présentent aussi de la MRT, plus faible que celle des JTM, du fait de la présence d'un très grand nombre de jonctions tunnel composées par deux grains ferromagnétiques. Ils sont faciles à préparer (notamment par pulvérisation cathodique) et supportent des tensions plus élevées que les jonctions tunnels. La tension globale appliquée se répartit sur les jonctions tunnel en série, chacune ayant à ses bornes une tension faible. Les cermets sont naturellement très résistants à l'oxydation étant donné la quantité importante d'oxyde déjà présente. Cependant, le contrôle des aimantations est difficile, en raison principalement des fluctuations thermiques et des couplages magnétiques entre les aimantations. La configuration correspondant à des aimantations locales toutes parallèles nécessite des champs de saturation H_S importants.

Vers un système hybride : les multicouches discontinues Les multicouches discontinues se composent d'un empilement de couches de particules ferromagnétiques séparées par des couches d'oxyde [Mora 95]. Elles sont faciles à préparer par pulvérisation cathodique alternée d'une cible métallique et d'oxyde. Comme les cermets, elles sont résistantes à l'oxydation et aux tensions élevées. Dans le transport CPP (Current Perpendicular to the Planes), chaque monocouche granulaire correspond globalement à une électrode, rappelant une suite de jonction tunnel. L'effet d'un court-circuitage couche à couche est considérablement réduit. Le dépôt alterné permet aussi de régler la distance entre couches métalliques pour un optimum de MRT. Le champ de saturation est expérimentalement plus faible que dans les cermets [Sank 97, Dien 98], vraisemblablement à cause de couplages magnétostatiques dipolaires réduisant le champ de saturation [Slon 94].

Toutefois, il est difficile de contrôler les aimantations relatives à champ nul. Les interactions dipolaires entre particules entraînent l'existence de régions dans lesquelles les aimantations locales (portées par les particules) sont plus ou moins parallèles [Dien 98]. La configuration des aimantations ne correspond alors pas à celle où la direction des aimantations est totalement aléatoire et qui conduit à une résistance maximale à champ nul [Sank 98]. L'étude et le contrôle des interactions restent ainsi d'actualité [Sank 00a, Klee 01], dans l'objectif d'un développement industriel des MD.

2.4.2 Comment améliorer le taux de magnétorésistance dans les multicouches discontinues

Nous décrivons dans ce paragraphe les conditions d'obtention de la MRT dans les multicouches discontinues et les alliages granulaires. Augmenter l'efficacité de la vanne pour les électrons polarisés requiert une optimisation des propriétés magnétiques et électriques. Cela passe par un choix adapté des matériaux, de leur (nano)structure et de leur organisation.

2.4.2.1 Conditions magnétiques et électriques

Pour obtenir un bon taux magnétorésistance tunnel (MRT), il faut une forte polarisation des électrons de conduction (cf. équation 2.11) et une variation aussi grande que possible de l'angle entre les aimantations de particules voisines sans champ magnétique.

Conditions électriques Le transport des électrons par effet tunnel d'un métal à un autre à travers une barrière isolante nécessite une épaisseur de barrière de l'ordre de quelques dizaines d'Å. La probabilité de passage de l'électron décroît en effet de manière exponentielle avec l'épaisseur selon un taux approximativement inversement proportionnel à la hauteur de barrière, Φ (cf. équation 2.10). On a donc intérêt à utiliser une barrière la plus fine possible dans les limites de l'élaboration (quelques Å) et présentant une structure de bande avec un gap sans états d'impuretés à l'intérieur. Dans la pratique, l'épaisseur optimale est déterminée expérimentalement puisque les propriétés électroniques dépendent aussi vraisemblablement de l'épaisseur [Mood 97]. Φ ne doit pas être trop petit pour éviter le passage de certains électrons "chauds" grâce aux fluctuations thermiques. Elle ne doit pas être aussi trop importante de façon à conserver un niveau de résistance du dispositif magnétorésistif pas trop élevé. Les valeurs typiques sont comprises entre 1 et 2 eV. Là encore, c'est par des mesures expérimentales des courbes courant-tension que l'on détermine la hauteur de barrière effective. Les fortes valeurs de résistance sont plus un problème pour le transport des électrons dans le plan (CIP) que pour celui entre plans car les largeurs de barrière dans le premier cas sont plus importantes.

L'autre paramètre important est la nature du ferromagnétique qui détermine le taux de polarisation. Une polarisation de 100% doit en théorie conduire à un taux de MR gigantesque, c'est pourquoi les études actuelles portent sur l'utilisation des semi-métaux (Fe_3O_4 ou CrO_2). En réalité, c'est la polarisation des dernières couches des électrodes au contact avec la barrière qui conditionne le taux de polarisation effectif du transport tunnel dépendant du spin. La structure électronique des dernières couches ressent la proximité de l'oxyde. Des mesures et des simulations récentes montrent de manière spectaculaire que pour une même électrode de Co la valeur et le signe même de la polarisation effective dépendent de la nature de l'interface et de l'oxyde utilisé [Tere 99, Boer 98, Olei 00, Tsym 00, Wies 99, Shar 99, LeCl 01a]

Conditions magnétiques Les conditions magnétiques sont essentielles pour obtenir de la MRT, puisque la variation de la résistance du système est associée à une variation de l'orientation relative des aimantations portées par les particules.

- Dans les *jonctions tunnel*, on piège généralement l'aimantation d'une électrode en la plaçant au contact d'un matériau antiferromagnétique (comme dans les vannes de spin). On

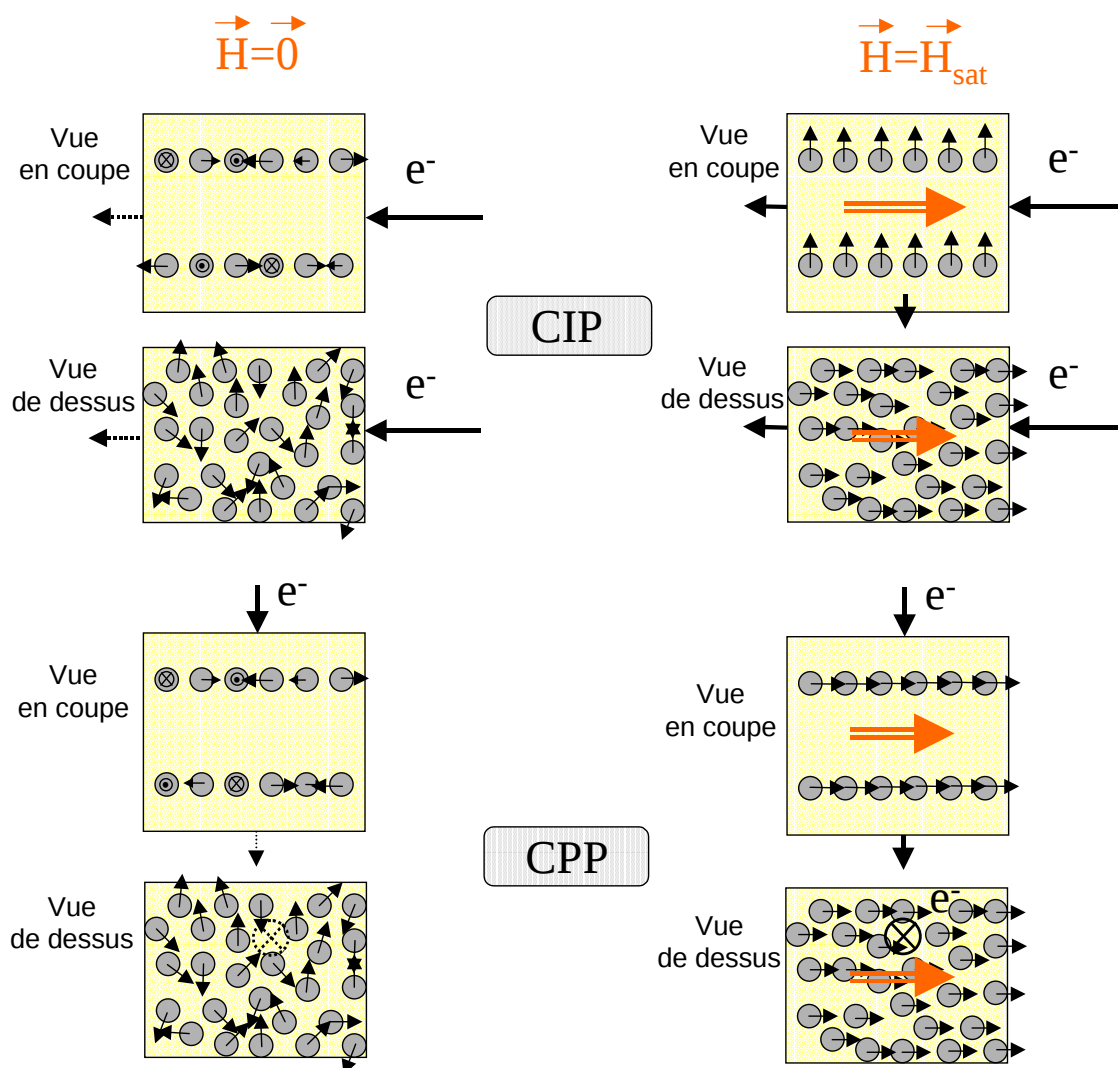


FIG. 2.20 – Géométrie Current-In-Plane (CIP) et Current-Perpendicular-to-Plane (CPP). La MD est vue du dessus (perpendiculairement aux plans des couches) ou de côté en coupe. Gauche : configuration magnétique à champ nul ou faible (résistance maximale et $\vec{M} = \vec{0}$). On a supposé un couplage antiferromagnétique d'une particule d'une couche à celle d'une autre. Droite : configuration magnétique à saturation (résistance minimale et $\vec{M} = \vec{M}_{\text{SAT}}$). Le vecteur $\vec{H}$ est matérialisé par une flèche épaisse.

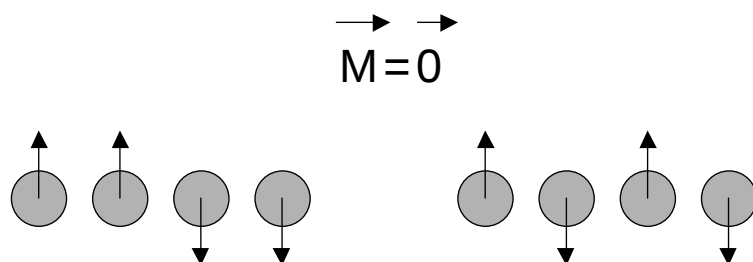


FIG. 2.21 – Deux configurations magnétiques correspondant à une aimantation nulle. La configuration de droite possède plus d'alignements antiparallèles favorables à un taux plus grand de MRT que la configuration de gauche comportant une seule jonction tunnel magnétique effective traversée.

- a donc pas de mal en balayant le champ magnétique à avoir un alignement parallèle à saturation et antiparallèle après basculement de l'aimantation de la couche douce.
- Dans les *multicouches continues métal-oxyde*, empilement de jonctions tunnel, le signe du couplage total observé en fonction des épaisseurs déposées et des rugosités demeure encore imprévisible [Mits 99, cYu 99, Varg 00, Plat 00].
 - Dans une *assemblée de particules*, la situation où tous les moments magnétiques portés par les particules sont alignés est l'état super-ferromagnétique (figure 2.14). Il correspond à l'état le plus conducteur, accessible avec des champs au moins supérieur au champ de saturation. L'état le plus résistant au transport dans un système granulaire est celui du super-antiferromagnétisme. Cependant, lorsque la position des particules est désordonnée, le superantiferromagnétisme n'existe vraisemblablement pas³. L'état le plus résistif d'une assemblée de particules n'est donc pas optimal. D'après le paragraphe (§ 2.3.3), le système granulaire possède en réalité des zones de corrélations magnétiques. Celles-ci contribuent à réduire considérablement le nombre effectif de jonctions tunnel traversées par les électrons.
 - L'intérêt d'une *multicouche discontinue* est que l'on peut éventuellement remédier à ce défaut dans la géométrie de mesure CPP (Current-Perpendicular-to-Plane), courant perpendiculaire au plan des couches contenant les aimantations à champ nul en raison du facteur de forme d'une monocouche (figure 2.20).

Degré d'alignement antiparallèle maximal Le degré d'alignement antiparallèle moyen entre les aimantations de particules voisines (DAA) est en pratique le facteur magnétique limitant le taux de MRT. A champ nul, il doit être maximal (et à saturation, nul). Il est d'autant plus grand qu'il y a de particules voisines dont les aimantations sont proches de l'alignement antiparallèle. La valeur de l'aimantation (somme des projections des aimantations dans une direction) permet seulement de mesurer le DAA de manière approchée compte tenu du fait qu'elle ne correspond pas à une configuration magnétique unique. En effet, quand l'aimantation totale d'une assemblée de particules est nulle, le nombre de particules voisines dont les aimantations sont antiparallèles n'est pas a priori déterminé (figure 2.21). Le DAA maximal que l'on peut atteindre à *champ nul* n'est pas le même selon la géométrie de mesure :

- Pour la MRT CPP, il faut un alignement antiparallèle en champ nul entre plans successifs.
- Pour la MRT CIP, comme on ne peut pas avoir d'alignement antiparallèle entre particules voisines d'un même plan, on se contente d'un alignement aussi désordonné que possible des aimantations. Ce désordre est réalisable pour une assemblée de particules dont l'orientation préférentielle du moment magnétique est donnée par l'anisotropie magnétocristalline ou par l'anisotropie de forme (exemple CoPt dans [Inom 98]).

La configuration optimale pour la MRT est donc celle d'une structure antiferromagnétique perpendiculaire au plan de transport.

Influence du magnétisme sur la réponse MRT(H) L'allure de la réponse MRT(H) (figure 2.22) doit être : (1) piquée pour disposer d'une bonne sensibilité (figure de mérite) $dMRT/dH$ et travailler avec des champs de saturation H_S pas trop élevés et (2), au contraire, pas trop piquée en $H=H_C$ afin de pouvoir accéder à un état d'alignements antiparallèles maximal aux erreurs

³La phase structurale ordonnée n'a pas été observée par pulvérisation cathodique. Nous ne la considérons donc pas.

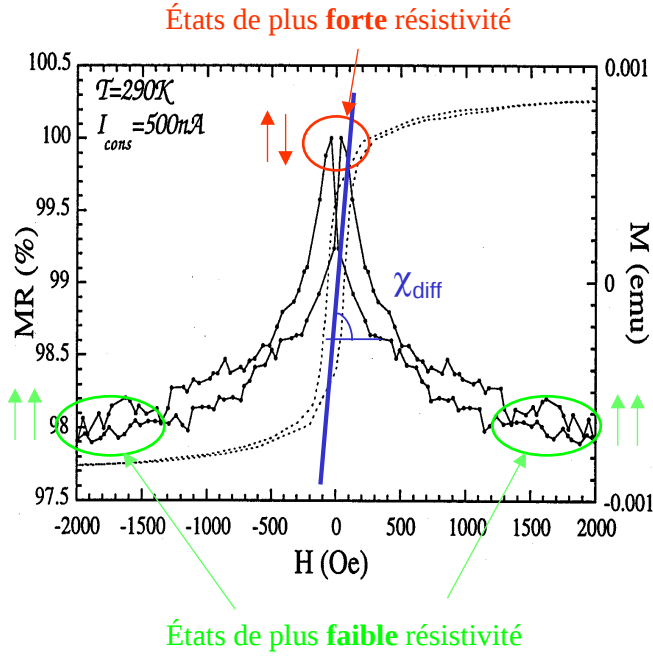


FIG. 2.22 – Courbe de MRT(H) mesurée sur une MD (Co12Å/ZrO₂ 30Å)₂₀ recuite à 550°C [Giac 98]. Trait continu : La résistance (ordonnée à gauche) est maximale à champ faible pour $H = H_C$ (états résistants) et minimale pour les champs de saturation élevés H_{SAT} . Pointillé : courbe d'aimantation $M(H)$ (ordonnée à droite). L'aimantation est nulle pour $H = H_C$ et atteint sa valeur à saturation pratiquement à 2kOe. La susceptibilité magnétique différentielle en $H = H_C$ est importante et conduit à une forme piquée de la courbe de réponse MRT(H).

sur H près (domaine d'existence d'un tel état avec H suffisamment grand). Qualitativement, la pente de la fonction MRT(H) est donnée par le taux de variation de M avec H , directement relié à la moyenne des désorientations relatives entre les aimantations de deux particules voisines. Elle est liée à la pente de l'aimantation en fonction de H dans la courbe d'aimantation (cycle majeur). En présence d'hystérésis, à $H=H_C$, cette pente est supérieure à la susceptibilité différentielle réversible, $\chi_{diff}=dM/dH$, que l'on pourrait mesurer en effectuant un petit cycle mineur autour de H_C . Plus la température de mesure augmente, plus H_C diminue et plus la valeur de χ_{diff} en H_C augmente et tend vers la pente du cycle majeur. Pour une température de mesure proche de la température de blocage, la courbe de MRT présente un maximum de sensibilité. D'après [Inou 96], la MRT en fonction de H est donnée par :

$$MRT(H)(\%) = \frac{m^2(H)P^2}{1 - m^2(H)P^2} \quad (2.14)$$

Dans le cas de particules superparamagnétiques, $m(H)$ est donnée par la fonction de Langevin. Les courbes MR(H) correspondantes pour deux assemblées de particules de taille différentes sont représentées sur la figure (2.23). Elles sont en bon accord avec l'expérience. Plusieurs conclusions importantes peuvent être tirées de ces courbes sur la MR dans les systèmes granulaires :

- (1) Avec un élément ferromagnétique donné, le meilleur taux de MRT, mesuré à un champ et une température donnés, est obtenu pour des particules superparamagnétiques larges⁴. Dans le cas d'une distribution de taille et pour une intensité du champ H limitée, la présence de petites particules difficiles à saturer réduit la MRT mesurée. La lente diminution de la résistance avec H correspond à ce qu'on appelle la traîne superparamagnétique.
- (2) A mesure que la taille des particules augmente, l'amplitude de MRT accessible à champ H donné augmente. On a donc intérêt à élaborer des particules larges. Cependant, le domaine en H définissant l'état d'alignement antiparallèle maximal devient plus petit pour

⁴Ce modèle ne tient pas compte de l'éventuelle dépendance de la MRT avec la surface des particules. Dans ce cas, la MRT (à H et T fixés) est plus importante dans les systèmes granulaires composés de petites particules.

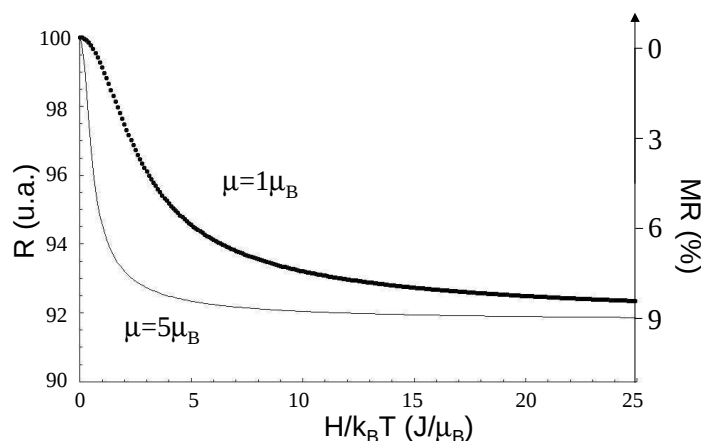


FIG. 2.23 – Variations théoriques de la résistance électrique en fonction du champ appliqué H , de la température T et de la taille des particules directement proportionnelle à leur moment magnétique μ (équation 2.14). Le taux de polarisation est pris égal à 30%. Il devrait théoriquement conduire à 20% de MRT dans les jonctions tunnels et à 9% dans les systèmes granulaires composés du même élément.

une assemblée de particules de grande taille. D'après ce qui précède, un compromis doit donc être trouvé pour une taille de particules optimale, ou une distribution de taille optimale. A cette fin et en raison de la traîne superparamagnétique, on comprend l'intérêt d'élaborer des nanoparticules monodisperses.

- (3) La valeur maximale de MRT est donnée par $P^2/(1 - P^2)$, quelle que soit la taille des particules dans la mesure où l'on est capable de les saturer (champs forts accessibles). Cette borne supérieure est nulle pour $P=0$ et augmente de manière monotone avec P pour tendre vers $+\infty$ quand $P \rightarrow 100\%$. Dans le cas de Fe et Co ($P \sim 30\%$), la borne supérieure de la MRT est donc de 9%, *taux deux fois plus petit que celui d'une jonction tunnel avec des électrodes du même métal.*

2.4.2.2 Choix des éléments des multicouches étudiées

Les systèmes multicouches élaborés et caractérisés dans cette étude sont les plus simples possibles afin de dégager les caractéristiques essentielles de la relation entre la structure et les propriétés physiques. Ils sont constitués d'un métal de transition 3d Co ou Fe (taux de polarisation le plus élevé dans la série 3d) et d'un oxyde isolant non magnétique SiO_2 ou ZrO_2 .

Naturellement, l'utilisation d'autres matériaux semble plus prometteuse si l'on désire obtenir un taux de MRT important dans les systèmes métal-oxyde : jonctions tunnel (JTM) ou alliage granulaire (AG).

- alliages ferromagnétiques afin de combiner des gains en coercitivité, en aimantation à saturation et en taux de polarisation (AG, JTM) : CoFe [Fuji 96, Mood 96a, Mood 96b, Plat 97], CoPt [Bobo 98, Mood 96a, Park 99, Inom 00], FePt [Mood 96a], NiFe [Covi 00, Mont 98, Yoon 01, Mood 96a, Zhao 97a];
- introduction de couche tampon ou de dopants pour changer le pouvoir de diffusion électronique dépendant du spin et/ou la densité d'état au niveau des interfaces (JTM) : Cr ou Ru [LeCl 01a, LeCl 01b];
- semi-métaux [Brat 97] (taux de polarisation de 100%) : Fe_3O_4 [Gupt 97], CrO_2 [Brat 97, Dai 01, Gupt 01], manganites (par exemple [Tere 99]);
- semiconducteurs épitaxiés pour la qualité des interfaces (JTM) : GaAs [Bowe 01, Mavr 00];
- oxydes non magnétiques (AG, JTM) Al_2O_3 , HfO_2 [Stri 98, Plat 97], MgO [Mood 96a, Bowe 01, Plat 97, Math 01, Butl 01], PbO [Huan 98];

- matrice isolante sans oxygène (AG) : AlN [Shar 00], MnF₂ [Furu 96].

Trois systèmes ont été étudiés : Co/SiO₂, Co/ZrO₂ et Fe/ZrO₂. Ils ont été choisis dans le but d'obtenir de véritables cermets, c'est à dire des nanoparticules métalliques dans une matrice d'oxyde sans impuretés avec des propriétés électriques et magnétiques semblables à celles observées dans leur état massif. Les critères retenus sont ainsi des critères thermodynamiques ou les propriétés des éléments constituant la MD dans leur état massif, même si, ces éléments sont de dimension nanométrique et hors équilibre en raison de la méthode d'élaboration par pulvérisation (comparable à une trempe [Sado 80]). Le choix des éléments est donc motivé par les raisons suivantes :

- (1) Faible miscibilité de l'élément métallique et de l'oxyde. Les oxydes SiO₂ et ZrO₂ sont utilisés dans l'industrie respectivement de la microélectronique et du nucléaire. Ils sont particulièrement résistants et réfractaires au transport de chaleur ou d'atome. A notre connaissance, il n'existe pas de diagramme de phase ternaire Fe-O-Zr, Co-O-Zr ou Co-Si-O. La solubilité de Fe et Co dans ZrO₂ et SiO₂ doit donc être probablement très faible.
- (2) Formation favorable de la phase métallique seule. Dans ZrO₂ cristallin, les ions métalliques de Co et de Fe peuvent se substituer à la position de l'ion de zirconium Zr⁴⁺, ou se placer en insertion d'une part dans les lacunes du réseau d'oxygène O²⁻ (ZrO₂ est bon conducteur ionique) ou d'autre part dans les joints de grain. Dans SiO₂ amorphe, la rigidité de l'édifice peut produire des barrières énergétiques importantes limitant la diffusion du métal. Les oxydes choisis sont à fortes chaleurs latentes de formation, d'environ 1000kJ par mole d'atomes de Zr ou de Si. Les chaleurs latentes des monoxydes (CoO, FeO) et des oxydes (Fe₂O₃, Fe₃O₄ et Co₃O₄) sont plus faibles, respectivement de ~250 kJ et ~400kJ par mole de Co ou Fe⁵. Les oxydes de fer et de cobalt ont des propriétés antiferro ou ferri ou ferro-magnétique faible (cf. § 2.3.1). Cela peut avoir trois conséquences : (a) diminution du signal ferromagnétique utile à la MRT, (b) perte de l'efficacité de polarisation au passage des électrons et (c) contrainte éventuelle (gain de coercitivité) par couplage du régime magnétiques des moments de coeur avec ceux de l'oxyde. La présence d'ions Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ isolés dans la matrice d'oxyde sans ordre structural magnétique peut nuire aussi à la MRT, compte tenu de (a) et (b) et aussi de la modification de la résistance de la barrière. Pourtant, selon la concentration de ces impuretés paramagnétiques, des études théoriques avancent des effets résonants bénéfiques à la MRT [Tsymb 99, Vedy 01].
- (3) Mauvais mouillage (ou adhérence) au niveau de l'interface métal-oxyde, favorable à la formation de nanoparticules de métal. L'adhérence métal-oxyde dépend de la rigidité des liaisons dans le métal, dans l'oxyde et entre ces deux éléments [Gaut 94, Nogu 96, Chat 86]. L'absence de formation d'un composé intermédiaire métal-oxyde augmente les propriétés d'adhérence. L'étude du mouillage de la phase liquide métallique sur un oxyde (solide) à l'équilibre thermodynamique [Chat 86] ou le calcul théorique des énergies potentielles d'interaction atomique permet d'établir les angles de contact θ (figure 2.24) et l'énergie de surface du métal et de l'oxyde (tension de surface), et l'énergie d'adhérence [Nogu 96,

⁵La chaleur latente de formation des oxydes en kJ par mole d'O est comprise entre 200 et 300 pour Co et Fe, et 450 et 550 pour Si et Zr. L'oxygène a plus d'affinité à former un oxyde avec Zr ou Si qu'avec Fe ou Co [Camp 97]

p.138].

Les conditions de croissance des métaux de transitions (Fe et Co) sur les oxydes (SiO_2 et ZrO_2) sont telles que les particules se forment spontanément (absence de mouillage) [Camp 97] : c'est le mode Volmer-Weber de croissance à trois dimensions. Pour des raisons cinétiques, lorsque la vitesse de dépôt par pulvérisation est élevée, la croissance peut commencer par la formation d'une couche continue instable, qu'un recuit thermique peut transformer en particules 3D. Les deux types de croissance ont été observées dans cette thèse.

TAB. 2.3 – Valeurs expérimentales de l'énergie d'adhésion pour les métaux solides sur les oxydes (en mJ/m^2) et de l'angle de contact (entre parenthèses) : 0° équivaut à un mouillage parfait et 180° à un contact ponctuel d'une sphère métallique sur l'oxyde (d'après [Chat 86, Eust 94]).

	Fe	Co	Ni
Al_2O_3	1200	1150 (110°)	1200
ZrO_2	1050	1000	850
SiO_2	(115°)	(120°)	750 ($>120^\circ$)

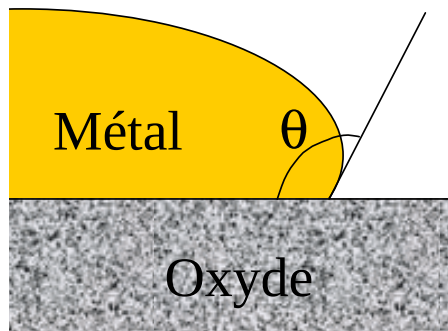


FIG. 2.24 – Mouillage d'une phase liquide métallique sur un oxyde. L'angle de contact θ dépend des énergies de surfaces (d'interfaces métal-vide et oxyde-vide) et d'interfaces métal-oxyde. Sa valeur détermine le degré de mouillage et d'adhérence. Lors d'un mouillage parfait, $\theta = 0^\circ$.

2.5 Conclusion du chapitre

Les systèmes composés de nanoparticules de métal magnétique noyées dans une matrice d'oxyde isolante non magnétique présentent des propriétés physiques très intéressantes tant pour la recherche fondamentale que pour les applications industrielles. Dans ces systèmes, les propriétés de transport électronique dépendant du spin sont fortement couplées aux propriétés magnétiques. L'obtention d'un taux de magnétorésistance notable dans ces systèmes nécessite le contrôle de la structure du métal, de l'oxyde et de leur interface ainsi que de la morphologie correspondant à la forme, la taille et à l'organisation des particules. Il se dégage la nécessité d'élaborer des nanoparticules répondant à plusieurs critères. (1) Bien calibrées, sans présence notamment de petites particules (super)paramagnétiques. (2) Entièrement métalliques, sans présence d'un oxyde du métal à l'interface avec la matrice d'oxyde. (3) Ferromagnétiques, avec un taux de polarisation et une aimantation à saturation importants, et, si possible, anisotropes avec des axes faciles d'aimantation distribués dans toutes les directions d'une particule à l'autre. (4) Disposées en monocouches séparées par la matrice d'oxyde et à l'intérieur desquelles elles sont placées dans une situation favorable à un désordre magnétique maximal au champ coercitif (qui peut être nul). Il faut aussi obtenir une matrice : (1) isolante, hauteur et largeur de barrière convenable, sans impuretés et (2) permettant la formation et la croissance des nanoparticules.

Chapitre 3

Méthodes d'élaboration et de caractérisation

Nous présentons dans ce chapitre la méthode d'élaboration des multicouches discontinues et les techniques qui ont été employées pour les caractériser, les mesures magnétiques macroscopiques, puis les techniques de caractérisation structurale. Les techniques de caractérisation de l'ordre local, spectroscopie d'absorption X et Mössbauer, et de l'ordre à plus grande distance, diffusion et diffraction des rayons X, seront décrites.

Nous décrivons tout d'abord la pulvérisation cathodique et le protocole de recuit thermique utilisés pour synthétiser les multicouches discontinues (MD) (§ 3.1.1). Les deux protocoles de mesures magnétiques qui ont été employées pour étudier le comportement magnétique des MD en fonction du champ magnétique appliqué et de la température seront ensuite exposés (§ 3.2). Nous poursuivrons le chapitre par la présentation de la spectroscopie d'absorption X qui permet de sonder l'état électronique et l'ordre local structural d'un élément atomique sélectionné (§ 3.3). Nous avons mené des expériences de diffusion aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) pour étudier la morphologie des couches métalliques granulaires (§ 3.4). Dans cette section, nous traiterons également des expériences de diffraction et de réflectivité menées. Enfin, nous exposerons la spectroscopie Mössbauer qui permet de décrire l'environnement magnétique local (qui dépend de l'environnement atomique local) autour des atomes de fer dans les MD Fe/ZrO₂ (§ 3.6).

3.1 Elaboration de multicouches discontinues métal-oxyde

L'élaboration de petits objets aux propriétés originales requiert un soin particulier. La petite dimension des objets les rend plus sensible aux paramètres d'élaboration. Cela se traduit par un certain manque de reproductibilité comparé à l'élaboration d'un matériau massif aux propriétés moyennées sur une plus large échelle. Nous donnerons un rapide descriptif du procédé de pulvérisation cathodique utilisé dans ce travail. Plus de détails sont donnés dans [Giac 98, Meve 97, Cowa 95].

D'autres méthodes d'élaboration de nanoparticules sont possibles. Elles sont semblables à celles utilisées pour déposer des films minces [Chopra]. Les méthodes d'élaboration peuvent suivre deux voies distinctes.

La voie physique consiste à arracher de la matière par pulvérisation (bombardement io-

nique), par évaporation d'une source (chauffage d'un filament ou d'un creuset, ablation laser, bombardement électronique), ou jet d'agrégats neutres ou ionisés, suivi d'une condensation sur un substrat. A partir de deux sources, la phase d'arrachage qui précède le dépôt sur un substrat peut être simultanée (co-déposition) ou alternée. L'arrachage peut aussi s'effectuer sur une seule cible contenant les éléments en proportion désirée.

La voie chimique consiste à former le matériau à la surface du substrat par réaction chimique (oxydation, réduction, nitruration...) à partir de phases liquides (électrodéposition, sol-gel, colloïdes, micelles) ou gazeuses (Chemical Vapor Deposition).

Enfin, une troisième voie correspond aux techniques de jets d'agrégats qui peuvent être couplées à une source de matière par voie physique (pulvérisation cathodique par exemple).

3.1.1 Dépôt par pulvérisation cathodique

3.1.1.1 Principe

L'élaboration des multicouches métal-oxyde a été effectuée par pulvérisation cathodique. Cette technique de fabrication de nano-objets est facile à mettre en oeuvre, pour un laboratoire fondamental comme dans l'industrie.

Le principe de la pulvérisation cathodique consiste à arracher les atomes appartenant à une cible portée à un potentiel négatif (cathode). Un gaz argon (chimiquement neutre) est injecté dans un bâti contenant à la fois les cibles et les substrats. Un plasma d'ions Ar^+ et d'électrons est généré par une différence de potentiel continue de quelques centaines de kV entre la cible (cathode) et le substrat (anode), placé directement au-dessus des cibles (incidence normale). En heurtant la cible, l'ion Ar^+ capture un électron puis en ressort neutre. L'entretien du taux d'ionisation du plasma est alors possible grâce aux électrons secondaires émis lors du choc en direction du substrat et des atomes de la cible, qui ionisent les atomes d'Ar en les percutant. La pression d'Ar est fixée en fonction de l'écart entre la cible et le substrat et de la vitesse de dépôt désirée, afin de maintenir le plasma par ce mécanisme. La régulation est effectuée sur le courant continu (DC).

Afin d'éviter la contamination de l'échantillon, l'effet magnétron permet de travailler à des pressions plus faibles en favorisant l'ionisation des atomes d'Ar par les électrons secondaires concentrés au niveau de la cible. Le confinement est effectué grâce à un aimant permanent placé derrière la cible. La trajectoire des électrons est allongée en s'enroulant autour des lignes de champ magnétique. La mise au potentiel en continu permet de pulvériser les cibles de métal, mais non celles d'oxyde en raison de l'accumulation des charges positives en surface. La difficulté est levée en établissant un potentiel alternatif radiofréquence (RF) : une demi-période sert à compenser les charges positives par des électrons de la cible pendant l'absence du bombardement ionique. La régulation est alors effectuée sur la puissance électrique de la cible.

Les atomes métalliques éjectés de la cible possèdent des énergies cinétiques de quelques dizaines d'eV et subissent plusieurs chocs avant de rencontrer le substrat.

3.1.1.2 Elaboration des multicouches

Avant chaque dépôt, un vide de base de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8}$ torr est atteint dans le bâti à l'aide d'une pompe cryogénique. La pression de travail en argon est généralement maintenue

en consigne à $2.7 \cdot 10^{-3}$ torr. A cette pression, le plasma est en effet stable et permet de déposer sans difficultés à des vitesses comprises entre 0.5 et 2 Å/s. La température mesurée au niveau des substrats refroidis à l'eau n'excède pas 35°C. L'ouverture et fermeture des caches (shutters) au niveau des cibles sont pilotées par un ordinateur sur lequel on peut programmer une séquence de dépôts.

Les multicouches discontinues (MD) ont été élaborées par pulvérisation cathodique alternée d'une cible de Fe ou de Co en courant continu et d'une cible de SiO₂ ou de ZrO₂ en tension RF. Les substrats choisis ont été dans un premier temps des lames de verre pour microscope optique (1x25x15 mm³). Les lames sont baignées avant dépôt dans un alcool éthylique anhydre et séchées méticuleusement au pistolet à azote. Dans un second temps, et en majorité, les substrats utilisés ont été des barrettes de Si [100] (0.6x3x26 mm³). Une couche tampon entre 1000 et 2000 Å de SiO₂ thermique est formée sur la face dédiée à recevoir le dépôt.

3.1.2 Recuits *ex situ*

Les recuits thermiques effectués ont été réalisés à l'aide d'un four commandé par un thermostat Eurotherm. Il est possible de régler les constantes PID pour jouer sur les rampes de chauffage. La procédure de recuit se pratique en plusieurs étapes :

- établissement du vide (après plusieurs injections d'argon) à 10^{-5} Torr,
- montée et maintien à 115°C pour un dégazage. Durée 10 min ou attente d'une pression redescendue à 10^{-5} Torr,
- montée à la température de consigne (entre 15 et 45 min) et palier minuté (10, 15 ou 20 minutes selon les cas),
- enfin, simultanément, coupure de l'alimentation du four et ouverture d'une circulation d'azote gazeux pour le refroidissement à température ambiante (~20 min).

3.2 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques permettent de connaître en fonction de la température T et du champ appliqué $\vec{H}$, le régime magnétique suivi par les moments. La variation de l'aimantation, à laquelle est soustraite le signal du substrat, avec l'intensité algébrique du champ magnétique appliqué $\vec{H}$ (cycle d'aimantation) ou avec T à $\vec{H}$ fixé (courbe de type Zero-field-cooled et Field-cooled) permet d'estimer la taille des particules dans le régime superparamagnétique.

3.2.1 Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation macroscopique ont été effectuées à l'aide de trois appareils : dispositif à effet Kerr (Laboratoire SP2M/NM), magnétomètre à échantillon vibrant (VSM commun laboratoire Louis Néel/SP2M), et magnétomètre à SQUID (DRFMC). Contrairement au dispositif à effet Kerr, les deux autres méthodes de mesure permettent de mesurer le moment magnétique de manière absolue.

- La réduction d'amplitude d'une onde polarisée p (champ $\vec{E}$ dans le plan d'incidence) par réflexion sur un matériau magnétique dépend de l'aimantation du matériau. C'est l'effet

magnéto-optique Kerr transverse. L'onde incidente est générée par une diode laser et polarisée avant la réflexion sur l'échantillon (figure 3.1). Après l'analyseur, l'intensité de l'onde polarisée p est mesurée à l'aide d'une photodiode. Le dispositif fonctionne à température ambiante, à l'air et dans une chambre noire pour prévenir toute source lumineuse extérieure. L'échantillon est placé au centre d'un électroaimant. L'intensité lumineuse est comparée au signal de référence correspondant à une réflexion "pure" sans champ magnétique appliqué. La différence est généralement amplifiée étant donnée la faible variation de l'intensité suivant le sens de l'aimantation (typiquement moins de 1%). Bien que l'on puisse accéder à des champs plus élevés, on se restreint à des intensités inférieures à 0.1T en raison d'un effet non linéaire au niveau de la photodiode placée sous un champ magnétique "intense". Le dispositif Kerr permet d'obtenir qualitativement et très facilement (immédiatement après élaboration) le comportement magnétique de l'échantillon et les principales caractéristiques : forme du cycle d'aimantation, champ coercitif, champ de saturation. Son utilisation reste cependant limitée à des mesures de l'aimantation en unité arbitraire.

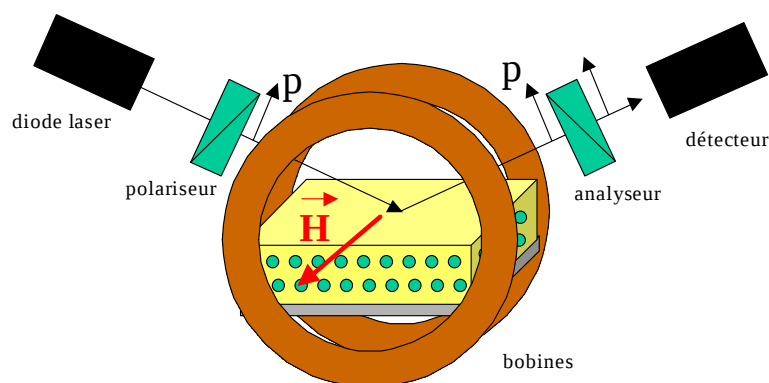


FIG. 3.1 – Schéma du dispositif à effet Kerr transversal : $\vec{H}$ perpendiculaire au plan d'incidence.

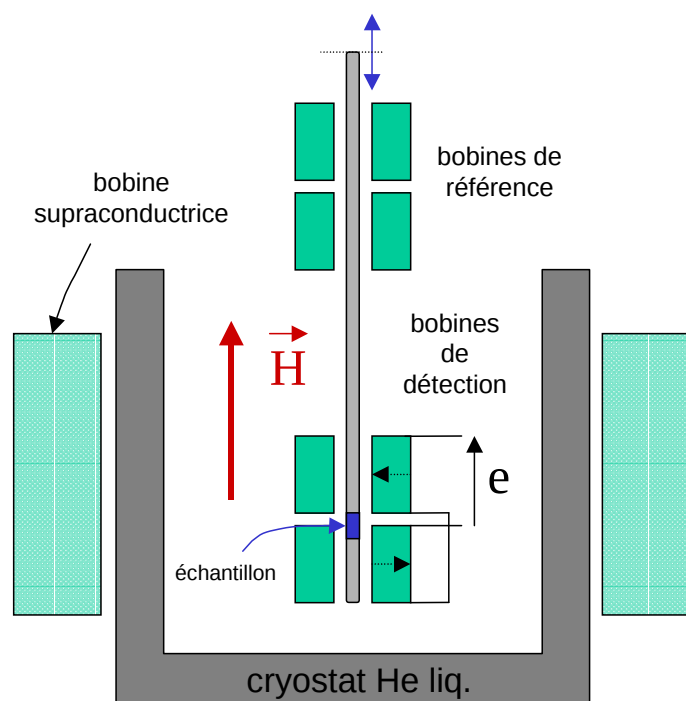


FIG. 3.2 – Schéma du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

- D'après la loi de Faraday, la variation au cours du temps du flux d'induction traversant une bobine induit une différence de potentiel aux bornes de la bobine. Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) consiste à placer l'échantillon, monté sur une canne, au centre de deux bobines branchées en série-opposition (figure 3.2). L'échantillon est aimanté (parallèlement à la canne) par des bobines supraconductrices ($\pm \mu_0 H_{max} = 5T$). L'échantillon en vibrant de manière sinusoïdale à 55Hz autour de sa position moyenne (1.5 mm d'amplitude), rayonne un champ d'induction variable à la même fréquence. L'amplitude des variations sinusoïdales du flux à travers les bobines de détection est mesurée à l'aide d'une détection synchrone (afin de bénéficier d'un bon rapport signal sur bruit). Cette amplitude est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Connaissant la surface des bobines de détection, la distance les séparant, et en assimilant l'échantillon à un dipôle magnétique (ponctuel), la mesure absolue de l'aimantation est obtenue avec une sensibilité de $2 \cdot 10^{-6}$ emu (bien supérieure à la méthode d'extraction directe). A l'aide d'un cryostat à He liquide, les mesures peuvent être effectuées à des températures de 4 à 300K. L'amplitude et la fréquence des oscillations ainsi que la position relative de l'échantillon et des bobines sont déterminées afin d'optimiser le rapport signal sur bruit.
- Le principe de fonctionnement du magnétomètre à SQUID est similaire à celui du VSM. La canne supportant l'échantillon exécute un mouvement semblable à une extraction unidirectionnelle le long de l'axe de 4 spires en série montées en opposition et bouclées sur une bobine induisant à son tour une variation de flux dans un anneau supraconducteur à interférence quantique (Superconducting QUantum Interferometer Device, figure 3.3). Les variations de flux dans la bobine sont proportionnelles à celles obtenues dans les 4 spires et donc à l'aimantation de l'échantillon. Le SQUID est un anneau composé de Nb et interrompu par une jonction Josephson (Nb/isolant/Nb). Celui-ci permet de mesurer la variation de la quantité de flux de manière très précise. Sur le principe, en injectant dans l'anneau d'un courant légèrement supérieur au courant critique de transition métal supraconducteur/métal normal, la tension de sortie V_s est périodique avec le l'intensité du flux

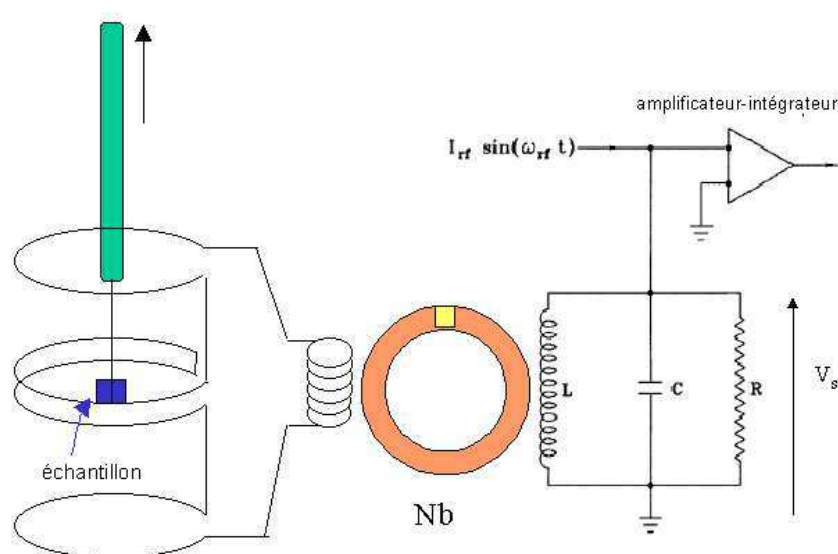


FIG. 3.3 – Schéma du magnétomètre à SQUID radio-fréquence.

qui traverse l'anneau : la période des oscillations correspond au "passage" d'un quantum de flux élémentaire ($\Phi_0 = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$). L'anneau SQUID utilisé dans cette étude est couplé de manière inductive à un circuit oscillant RF qui, à l'aide d'une détection synchrone, donne une tension proportionnelle au nombre intégré d'oscillations observées par V_s durant le temps d'extraction. La précision sur la variation du flux est de quelques pourcents de Φ_0 et la sensibilité de $5 \cdot 10^{-7}$ emu. Une description plus précise des magnétomètres à SQUID peut être trouvée dans [Jenk 97]. L'échantillon et les spires de détection sont placés dans un cryostat à He liquide fonctionnant entre 2 et 300K. Un four auxiliaire permet d'atteindre 400K. Les bobines supraconductrices permettent d'obtenir des champs magnétiques jusqu'à 5.5T.

3.2.2 Cycle d'aimantation

A une température fixée, le cycle d'aimantation $M(H)$ permet de connaître le régime magnétique suivi par les moments magnétiques (ferromagnétique, superparamagnétique ou verre de spin...) et permet d'évaluer le champ de saturation et le champ coercitif. L'ajustement des courbes d'aimantation peut permettre de remonter à des informations structurales sur la couche magnétique granulaire.

3.2.2.1 Soustraction du signal magnétique du substrat

Afin de tirer des informations quantitatives des mesures magnétiques, il est nécessaire d'extraire le signal relatif à la multicouche du signal total. Selon la température, le substrat possède une susceptibilité magnétique $\chi = dM/dH)_T$ soit positive (dominance paramagnétique à basse température) soit négative (dominance diamagnétique à haute température). La susceptibilité paramagnétique diminue en effet en $1/T$ alors que celle diamagnétique est constante. Pour le substrat [Si/SiO₂], χ décroît avec T en s'annulant entre 30 et 60K. Dans une courbe $M(H)$, le signal du substrat est une droite passant par l'origine et de pente χ qu'il faut donc soustraire aux données expérimentales pour obtenir l'aimantation propre à l'échantillon. La lame de microscope présente un comportement paramagnétique important, même à 300K, qui rend difficile l'étape d'extraction d'un signal paramagnétique ou superparamagnétique de l'échantillon. Nous avons donc opté pour le dépôt de multicouches sur [Si/SiO₂] afin de limiter les erreurs dans l'étude de l'approche à saturation avec H des échantillons granulaires.

3.2.2.2 Comportement superparamagnétique

Le superparamagnétisme correspond au paramagnétisme de macrospins évoluant de manière indépendante au cours du temps. Contrairement au ferromagnétisme qui se manifeste par un cycle d'aimantation ouvert (présence d'un certain ordre des moments magnétiques), le cycle d'aimantation d'un matériau superparamagnétique est fermée (absence d'ordre des moments portés par les particules). L'aimantation de ce matériau est donc réversible avec H . Les cycles d'aimantation mesurés à plusieurs températures se superposent aussi en traçant M en fonction de H/T . Très souvent les cycles mesurés à des températures proches de la température de blocage du système (cf. § 3.2.3) ressemblent à ceux de systèmes superparamagnétiques, sans vérifier pour autant les points (1) et (2). En toute rigueur, les énergies d'interaction entre particules et d'anisotropie doivent être prises en compte dans le calcul statistique du comportement magnétique.

Particules indépendantes à haute température

Le comportement magnétique avec $\vec{H}$ et T d'une assemblée de particules superparamagnétique indépendantes est donné par la statistique d'occupation des états d'orientation du moment magnétique μ d'une particule. Comme μ est proportionnel au volume de la particule, le comportement magnétique dépend aussi de la distribution de taille des particules

Statistique : Une assemblée de particules identiques, indépendantes, suit la statistique de Langevin si les moments peuvent être dirigés dans n'importe quelle direction de l'espace. L'aimantation macroscopique s'exprime :

$$M_{\text{Langevin}}(H, T) = M_S \mathcal{L}(H, T) = M_S \left(\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right) \quad (3.1)$$

L'aimantation à saturation est la somme des moments magnétiques atomiques par unité de volume magnétique.

Lorsque les particules présentent une distribution de taille $\mathcal{D}(D)$, l'aimantation mesurée devient ($\mu = M_S \pi D^3 / 6$) :

$$M_{\text{Langevin}}(H, T) = M_S \frac{\int_0^\infty D^3 \mathcal{L}(T, H, D) \mathcal{D}(D) dD}{\int_0^\infty D^3 \mathcal{D}(D) dD} \quad (3.2)$$

Distribution de taille : La distribution $\mathcal{D}(D)$ de taille de particules d'un échantillon granulaire élaboré par pulvérisation est généralement décrit avec une distribution de taille de type log-normale de particules sphériques [Gran 76a, Gang 92, Blac 94, Jing 96, Ferr 97, Fett 98b, Carr 00]. $\mathcal{D}(D)dD$ mesure la probabilité de choisir parmi un ensemble de particules, une particule de diamètre D à dD près. La distribution log-normale d'écart-type népérien s et de diamètre caractéristique D_0 s'exprime par :

$$\text{LogN}(D, D_0, s) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}D} e^{-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2s^2}} \quad (3.3)$$

Les moments d'ordre n et le diamètre le plus probable sont :

$$\langle D^n \rangle = \int_0^\infty D^n \text{LogN}(D) dD = D_0^n e^{\frac{n^2 \sigma^2}{2}} \quad (3.4)$$

$$D_{\text{prob}} = D_0 \exp(-s^2) \quad (3.5)$$

Développement limité de la fonction de Langevin pour $H/T \ll 1$ et $H/T \gg 1$: Des formules analytiques approchées de l'aimantation d'une assemblée de particules polydisperses sont disponibles dans deux situations extrêmes. Le comportement magnétique de l'assemblée n'est pas gouverné par les mêmes particules selon la valeur de H/T .

- A champ faible et/ou température élevée, la loi de Curie du paramagnétisme est vérifiée. En développant la fonction de Langevin au premier ordre, l'aimantation peut s'écrire simplement en fonction des moments de la distribution considérée :

$$M(H \rightarrow 0) = \frac{M_S^2 \pi}{18 k_B} \frac{H}{T} \frac{\int_0^\infty D^6 \mathcal{D}(D) dD}{\int_0^\infty D^3 \mathcal{D}(D) dD} \quad (3.6)$$

Le comportement magnétique est régi par des particules de taille supérieure à la taille moyenne. L'assemblée de particules polydisperses correspond à une assemblée de particules monodisperses de volume $\langle V^2 \rangle / \langle V \rangle$.

- A champ fort et/ou température peu élevée, l'approche à saturation de l'aimantation s'écrit au premier ordre :

$$M(H \rightarrow \infty) = M_S \left(1 - \frac{6k_B T}{M_S H \pi} \frac{1}{\int_0^\infty D^3 \mathcal{D}(D) dD} \right) \quad (3.7)$$

Le comportement à saturation correspond à celui d'une assemblée de particule monodisperse de volume $\langle V \rangle$. Ce volume est plus petit que le volume précédent $\sqrt{\langle V^2 \rangle / \langle V \rangle}$. Le comportement magnétique à saturation est donc régi par les particules de taille moyenne. Cependant, il faut aussi tenir compte de l'anisotropie des particules.

Effet de l'anisotropie sur le comportement magnétique

Une meilleure description du comportement magnétique des particules nécessite d'introduire le(s) terme(s) d'énergie d'anisotropie ($K_A V$). A très haute température tous les détails (cols et vallées) de l'énergie libre n'ont pas d'importance et toutes les orientations des moments portés par les particules sont activées. L'approche classique de Langevin ($S \rightarrow \infty$) est alors tout à fait valide. A plus basse température, les états d'orientations particulières liées à de l'anisotropie (magnétocristalline et/ou d'interface) et/ou à des interactions entre les moments des particules sont peuplés de manière préférentielle. L'introduction de l'anisotropie dans la simulation du cycle d'aimantation nécessite un traitement particulier. Dans un cycle d'aimantation, des effets notables de l'anisotropie n'apparaissent qu'à partir d'un certain champ magnétique appliqué [Resp 98]. L'approche à saturation est plus lente étant donnée la difficulté d'aligner une particule selon une direction difficile. L'expression analytique de l'aimantation à fort champ devient (cas de particules monodisperses de volume V) :

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{k_B T}{\mu H} - \frac{4}{15} \left(\frac{K_A V}{\mu H} \right)^2 \right) \quad (3.8)$$

L'ajustement de cette équation aux données expérimentales requiert de façon cruciale une soustraction correcte du signal linéaire de substrat $M_{\text{substrat}} = \alpha H$, ce qui le rend en pratique difficile.

De manière plus générale, un ajustement des cycles d'aimantation est loin d'être simple, compte tenu de la simplicité des modèles statistiques décrivant l'énergie libre (modèles extrêmes) et de la distribution de taille de particules supposées de surcroît sphériques. Pour accéder à des informations complémentaires sur la taille et la constante d'anisotropie, on peut s'aider de mesures de susceptibilité initiale à plusieurs températures (cycle ZFC-FC).

3.2.3 Mesures Zero-Field-Cooled et Field-Cooled (ZFC-FC)

Le protocole ZFC-FC est un cycle en température (figure 3.4). Il permet de décrire le régime magnétique suivi par les agrégats en fonction de la température, d'estimer la taille moyenne des particules (les plus grosses) et de connaître l'ordre de grandeur de la constante d'anisotropie

dominante uniaxiale. La comparaison des cycles ZFC-FC effectués sur des échantillons différents apporte ainsi des informations sur des différences morphologiques.

3.2.3.1 Description du cycle

Les courbes ZFC-FC reportent les évolutions en fonction de la température et sous un champ magnétique faible, de l'aimantation à partir d'états magnétiques initiaux différents. Les mesures sont faites au SQUID Quantum Design MPMS-5 ou SHE. Le domaine de température exploré est de 5K à 350K. Comme la réponse magnétique des systèmes granulaires dépend du temps, les vitesses de refroidissement et de chauffage doivent être en toute rigueur indépendantes de la température ainsi que du signe de sa variation. Dans la réalité, les variations de température sont plus lentes à haute température, et les températures de consigne sont dépassées. Aucune correction numérique n'est cependant effectuée sur les données. La mesure de l'aimantation est effectuée selon la direction du champ magnétique appliqué.

Les courbes ZFC-FC comportent une partie commune, pour les températures les plus hautes, dans laquelle les variations de l'aimantation avec la température sont superposées et réversibles. Inversement, la partie basse température traduit un comportement irréversible des mécanismes d'aimantation de l'échantillon. La température séparant ces deux parties est appelée température de blocage, notée T_B (fig. 3.4).

Etape ZFC : l'échantillon est refroidi de l'état A à B à champ H magnétique appliqué nul (Zero Field Cooling). Ensuite, un champ H faible, en général 50 ou 100 Oe, est appliqué pour amener le système à un nouvel état C_1 peu différent de l'état B. Le champ appliqué exerce un faible couple sur les moments incitant ceux-ci à réduire la déviation qu'ils ont avec la direction du champ (minimisation de l'énergie Zeeman $E = -\vec{H} \cdot \vec{\mu}$). L'aimantation est faible (projection des moments sur l'axe du champ). Elle permet d'estimer la susceptibilité magnétique initiale (à champ faible) $\chi_0 = \partial M / \partial H)_{T \rightarrow 0}$. La variation de χ_0 pendant la remontée de la température est notée RZFC.

Etape FC : l'échantillon est refroidi de l'état D à C_2 sous le même champ magnétique précédent. $\chi_0(T)$ du FC se superpose à $\chi_0(T)$ du ZFC jusqu'à la température de blocage, T_B , à partir de laquelle les susceptibilités FC et RZFC diffèrent.

Domaine $T > T_B$ Le comportement magnétique à haute température est celui du paramagnétisme pour des moments géants (superparamagnétisme). A ces températures, l'aimantation obéit à la loi de Curie-Weiss :

$$M(T) = \frac{1}{3} \frac{\mu^2 H}{k_B T} \quad (3.9)$$

$$\mu = M_S V \quad (3.10)$$

La loi de Curie-Weiss peut être corrigée : T est remplacée par $T - T_0$ pour tenir compte d'interactions magnétiques entre particules. Dans une approche de type champ moyen moléculaire, T_0 peut indiquer l'intensité et le signe des couplages de type ferromagnétique, moments parallèles ($T_0 > 0$), ou antiparallèles ($T_0 < 0$). Le coefficient $1/3$ provient du développement limité de la fonction de Langevin. La statistique de Langevin qui correspond à des directions équiprobables du moment, peut être valide dans le cas de particules anisotropes uniaxiales dont les axes sont

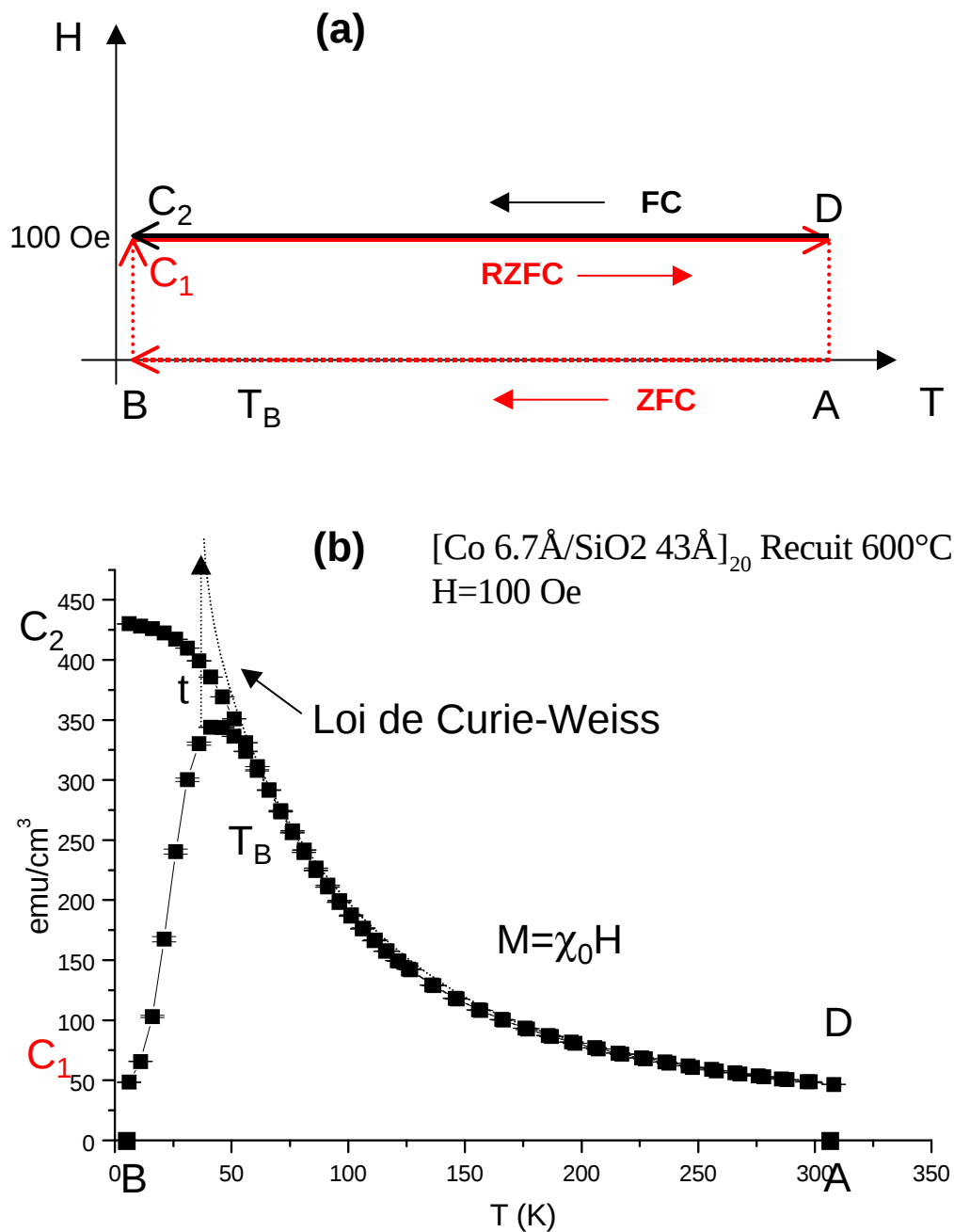


FIG. 3.4 – (a) Définition du cycle de mesures thermomagnétiques : refroidissement à champ nul (ZFC) ($A \rightarrow B$), application du champ $H=100$ Oe ($B \rightarrow C_1$), mesure de l'aimantation pendant la remontée en température (RZFC) ($C_1 \rightarrow D$), refroidissement sous champ (FC) ($D \rightarrow C_2$). (b) Mesures d'aimantation effectuées durant le cycle ZFC-FC ($H=100$ Oe) sur une multicouche discontinue Co/SiO₂. La température de blocage T_B sépare la partie réversible à haute température de la partie irréversible à basse température. L'aimantation dans la partie haute température vérifie la loi du (super)paramagnétisme de Curie-Weiss. Cette loi est extrapolée à basse température. Les états correspondants sont des états magnétiques fictifs d'équilibre thermodynamique de particules magnétiques indépendantes à orientation aléatoire (Langevin). Les états auxquels on accède effectivement dans le refroidissement FC possèdent une aimantation inférieure à la courbe précédente (en pointillé) en raison la phase plus ou moins ordonnée formée par les moments portés par les particules. Les états RZFC à basse température ne sont pas à l'équilibre thermodynamique (contraintes H et T) comme ceux du FC. La cinétique de transition (RZFC $\rightarrow$ FC) est donnée par une loi de type Arrhenius (voir texte).

orientés aléatoirement.

Domaine $T < T_B$

Le comportement magnétique à basse température est en général celui d'un verre de spin de moments magnétiques gelés. Ce comportement dépend de l'histoire magnétique du matériau. La susceptibilité initiale mesurée χ_0 est différente parce que les états magnétiques initiaux sont différents. Dans, le cas du FC, l'état initial est l'état superparamagnétique à T_B , tandis que dans le cas du ZFC, l'état initial est C_1 . L'état C_1 n'est pas un état d'équilibre thermodynamique. Il paraît figé en raison d'une cinétique de réorientation des moments très lente. Si la mesure était effectuée au bout d'un temps infini après l'application de H (entre B et C_1), le système serait dans l'état E donné par l'extrapolation de la loi de Curie-Weiss à basse température (en pointillé sur la figure 3.4) en l'absence de couplage. Cependant, l'assemblée de moments forment à l'équilibre une phase magnétique plus ou moins ordonnée dont les états sont accessibles par la descente FC.

La cinétique de passage d'un état de RZFC à FC à H et T fixés est décrite par une loi d'Arrhenius.

$$\tau = \tau_0 \exp(-E_m/k_B T) \quad (3.11)$$

Elle traduit le fait que l'assemblée doit nécessairement passer par une configuration magnétique intermédiaire défavorable et donc franchir une barrière énergétique de hauteur E_m . La probabilité, et par conséquent la fréquence de transition $1/\tau$, augmente avec la température. τ représente le temps caractéristique d'essai ou de fluctuations browniennes des moments. τ_0 est compris entre 10^{-9} et 10^{-13} secondes selon les auteurs. Le retour du système de l'état C_1 vers l'état C_2 suit une loi d'amortissement exponentielle avec la température :

$$M_r = M_0 \exp(-t/\tau)$$

Pour la partie RZFC, en augmentant la température, l'agitation thermique permet aux moments de franchir des barrières élevées et par là d'augmenter le degré d'alignement de l'ensemble des moments au champ magnétique appliqué. En contre-partie, la projection des moments selon la direction de mesure de l'aimantation diminue à mesure que les moments ont accès à une plus grande variété d'orientation. Il existe donc un maximum de susceptibilité RZFC. La température T_M de ce maximum dépend du degré de désordre magnétique : si $T_M > T_B$ ou si un pic marqué apparaît sur le FC et RZFC, alors les frustrations et un désordre de spin existent à basse température. T_M dépend aussi de la vitesse de chauffage et de l'intensité du champ appliqué. Au delà de ce maximum, l'aimantation décroît de façon monotone et asymptotique vers 0 pour $T \rightarrow +\infty$.

Température de Blocage T_B

La valeur de T_B dépend du temps caractéristique de mesure ainsi que de la statistique de population des états magnétiques accessibles à l'assemblée de moments portés par les particules. Quand le temps caractéristique de fluctuations τ , correspondant à la plus haute barrière énergétique à franchir ΔE , est plus grand que le temps caractéristique d'observation τ_{mes} , les moments paraissent figés ou bloqués. On définit alors la température de blocage T_B par l'égalité $\tau_{\text{mes}} = \tau$:

$$\tau_{\text{mes}} = \tau_0 \exp(-\Delta E/k_B T_B) \quad (3.12)$$

Cette équation est utilisée couramment dans le but de déterminer la taille des particules. On suppose alors que la hauteur de barrière ΔE est proportionnelle au volume de la particule. Le facteur multiplicatif est pris égal à constante d'anisotropie magnétocristalline K_a de l'élément à l'état massif. Evaluer la taille des particules à l'aide de (3.12) requiert une évaluation correcte de K_a et τ_0 .

- Une sous estimation de K_a entraîne une surestimation du volume, et inversement. Dans les alliages granulaires métal-oxyde fabriqués dans les mêmes conditions que les multicouches, il a été souvent observé un excès d'anisotropie expliqué par la présence de spins gelés à l'interface métal-oxyde et par la taille très petite des particules [Xiao 86, Gavr 90].
- L'incertitude sur τ_0 conduit à une erreur relative inférieure à 30% sur la détermination absolue du volume V . Par contre, la variation du volume ainsi mesuré d'un échantillon à l'autre est significative et fiable. Habituellement, on choisit le coefficient 25 ($=\ln(60/10^{-9})$) pour estimer le volume de la particule V_B :

$$25k_B T_B = K_a V_B \quad (3.13)$$

3.2.3.2 Effet de la distribution de taille

Dans le cas de particules monodisperses, la montée RZFC présente une forte pente pour rejoindre l'aimantation du FC à la température de blocage. Une distribution des barrières d'activation E_m entraîne une distribution des températures de blocage. En supposant que l'énergie volumique d'anisotropie est indépendante de la taille de la particule, les grandes particules ($V > V_B$) ont leur aimantation figée tandis que les petites ($V < V_B$) relaxent. Dans ce cas, *la température de blocage d'une assemblée de particules polydisperses (de même forme) correspond à la température de blocage de la plus grosse particule.*

3.3 Spectroscopie d'absorption d'absorption X

La présence d'information structurale dans les oscillations près des seuils d'absorption a été reconnue dans les années 30 par Kronig [Kron 31]. La description théorique n'est apparue qu'en 1970 avec les travaux Sayers, Lytle, et Stern [Sayer 70]. Les améliorations successives de la théorie grâce notamment à l'introduction de la diffusion multiple, permettent à partir de l'étude complète des seuils d'absorption d'obtenir des informations uniques sur l'ordre local [Lee 75, Ashl 75, Rehr 90, Zabi 95]. Grâce au développement conjoint des installations de rayonnement synchrotron, la spectroscopie d'absorption X est devenue une technique rapide d'utilisation et relativement simple à mettre en oeuvre du point expérimental (cf. appendice). Elle fournit des informations structurales sur des matériaux complexes, désordonnés, amorphes, informations parfois inaccessibles par les techniques classiques telles que la diffraction X. De plus, le choix du seuil d'absorption permet de sonder l'environnement local autour d'un élément donné : cette technique spectroscopique est sélective d'un point de vue chimique. On pourra se référer entre autres aux proceedings de XAFS XI [Rehr 01, Rehr 00, Rehr 98] pour mesurer les enjeux et les progrès réalisés dans le traitement théorique des signaux d'absorption X. Dans cette partie, nous apportons les éléments de la théorie sur l'absorption X qui vont nous permettre de comprendre les résultats obtenus sur les MD métal-oxyde (§ 3.3.1). Nous indiquons les informations structurales présentes près du seuil d'absorption et notamment dans les oscillations XANES (§

3.3.2) (fig. 3.5). Nous exposons l'analyse classique des oscillations après seuils (EXAFS) comme composées d'une somme de signaux relatifs à des couches de voisins rétrodiffuseurs (§ 3.3.3). Dans le chapitre des résultats (??), nous montrerons comment on peut exploiter la réduction d'amplitude des oscillations EXAFS pour estimer la taille des particule.

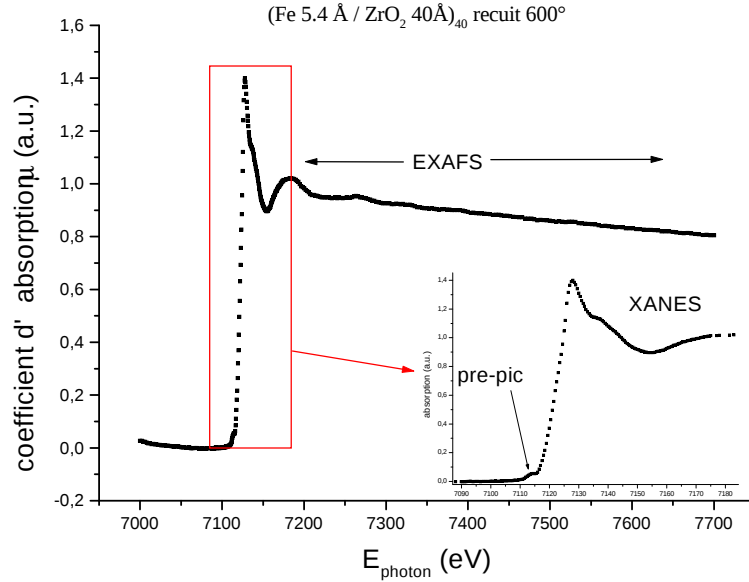


FIG. 3.5 – Spectre d'absorption X au seuil K du fer d'une multicouche Fe/ZrO₂ comportant par ordre croissant d'énergie, un prépic avant la forte montée au niveau du seuil, puis les oscillations fines d'après seuil XANES et EXAFS.

3.3.1 Éléments d'absorption X

Il existe maintenant de nombreux livres, traités et articles décrivant de façon précise la technique EXAFS, de ses dérivées (EXAFS de surface, en réflexion, ou magnétique), et du XANES [Köni 88, Fèvr 99, Lee 81, Gurm 95, Eise 78, Teo 86, Rehr 00]. La liste n'est pas exhaustive et les références précédemment citées comportent des bibliographies plus complètes. Nous nous limiterons à une présentation simple de l'absorption X et de la théorie EXAFS en explicitant certains points qui éclairciront la discussion des résultats obtenus sur les multicouches discontinues.

En mode transmission, la réduction d'intensité d'un faisceau de photons lors de la traversée d'un matériau d'épaisseur d est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_{\text{mesuré}} = I_{\text{incident}} e^{-\mu(E) d} \quad (3.14)$$

μ est appelé coefficient d'absorption linéaire. Il dépend de l'énergie des photons incidents $E = \hbar\omega$. En raison de la nature discrète des niveaux d'énergies électronique, $\mu(E)$ présente des sauts d'absorption à des énergies caractéristique des éléments chimiques. L'absorption d'un photon X par la matière s'effectue de manière résonante quand E est proche de l'énergie de liaison E_{liaison} d'un électron d'une couche profonde (1s pour les seuils K étudiés ici). Quand

$E > E_{\text{liaison}}$, l'absorption du photon X résulte en terme classique par l'émission d'un électron dit "photoélectron" de masse m , d'énergie cinétique $E_{\text{cin}} = E - E_{\text{liaison}}$, et de vecteur d'onde k :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_{\text{liaison}})}{\hbar^2}} \quad (3.15)$$

L'état électronique laissé vacant (ou trou profond) rend instable la structure électronique toute entière. La relaxation s'effectue en comblant l'état vacant par un électron venu d'un état supérieur moins stable (d'énergie de liaison moins grande). Cette transition libère de l'énergie soit sous forme radiative, avec l'émission d'un photon X de fluorescence, soit sous forme non-radiative avec l'éjection d'un électron dit Auger qui appartenait à la même couche supérieure précédente (fig. 3.6). D'autres électrons Auger moins énergétiques sont émis à partir de niveaux moins profond en raison des mécanismes de relaxation en cascade.

Les oscillations observées après le seuil d'absorption proviennent de la diffusion de l'onde associée au photoélectron par les voisins très proches. Lorsque l'atome absorbeur est dans solide, l'onde diffusée contribue par un mécanisme d'interférence à modifier la section efficace d'absorption des photons au niveau du noyau absorbeur (et émetteur du photoélectron) (fig. 3.7). En terme plus formel, la section efficace d'absorption est décrite par la règle d'or de Fermi donnant dans notre cas la probabilité de transition d'un état profond vers un état du continuum. L'absorption $\mu(E)$ est donc proportionnelle au carré de l'élément de matrice de l'hamiltonien H (réduit au terme dipolaire prépondérant).

$$\mu \propto \sum_f \langle f | H | i \rangle^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) = \langle f | \vec{r} \cdot \vec{E} | i \rangle^2 \rho(E_f) \quad (3.16)$$

$\vec{E}$ représente le champ électrique et $\vec{r}$ l'opérateur position. $|i\rangle$ correspond au vecteur de l'état initial quand l'électron est dans son état stationnaire localisé au niveau de l'atome absorbeur-émetteur. La sommation effectuée sur les états finaux du continuum peut se réduire, en tenant compte de la conservation de l'énergie (symbole de Kronecker), à la densité d'états ρ prise en E_f . L'état final $|f\rangle$ correspond à la superposition d'une onde sphérique et d'ondes engendrées par la diffusion multiple ou simple (rétrodiffusion) de cette dernière.

Les diffusions décrites ci-dessus sont des processus élastiques pour lesquelles l'énergie du pho-

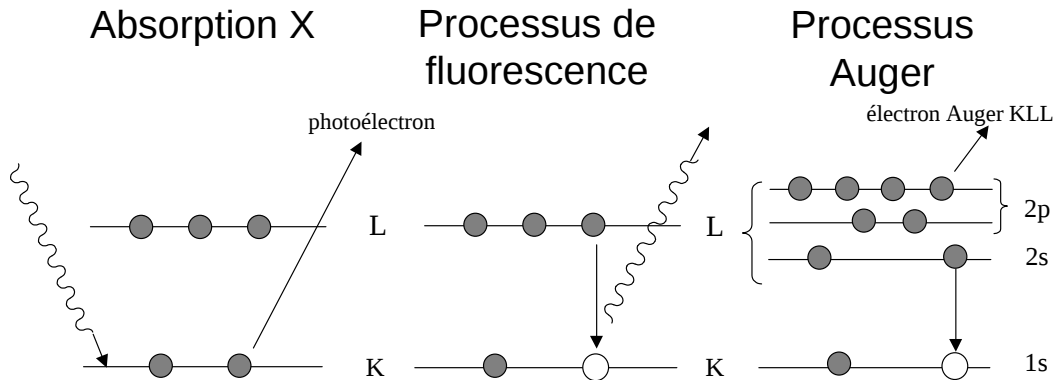


FIG. 3.6 – Schéma des deux mécanismes de relaxation de la structure électronique après l'absorption au seuil K : émission d'un rayon X de fluorescence $K\alpha$ et $K\beta$ ou émission d'un électron Auger KLL.

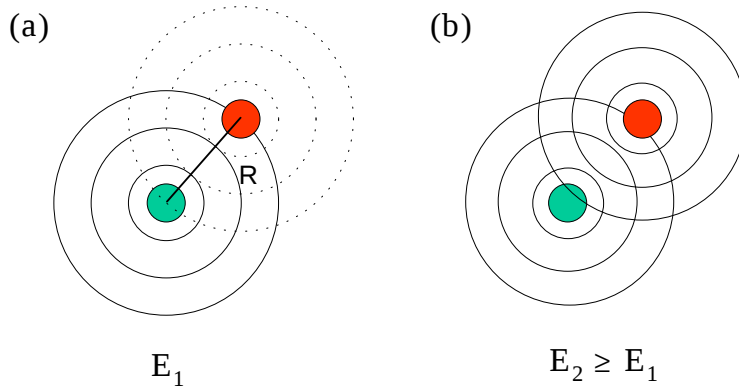


FIG. 3.7 – Exemple de rétrodiffusion (sans déphasage) de l'onde associée au photoélectron par un voisin à une distance R de l'atome absorbeur. (a) Maximum de probabilité d'absorption pour E_1 , quand le maximum d'amplitude de l'onde rétrodiffusée se situe au centre de l'atome absorbeur. (b) Diminution de la probabilité d'absorption pour une énergie des photons incidents légèrement supérieure à E_1 . On obtient des maxima de probabilité quand $2(\frac{2\pi}{\lambda})R$ est un multiple de 2π . L'oscillation de la section efficace d'absorption est donc π/R périodique en fonction de k .

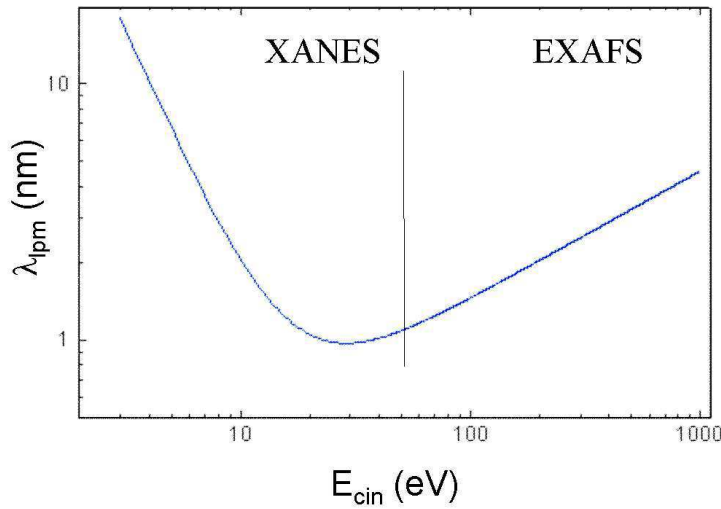


FIG. 3.8 – Variation schématique du libre parcours moyen λ_{lpm} du photoélectron en fonction de son énergie cinétique E_{cin} . A partir de 50 eV après le seuil, λ_{lpm} est proportionnel à E_{cin} . Les domaines XANES et EXAFS correspondants sont représentés.

toélectron est conservé de son émission à son retour à l'atome central. Les processus inélastiques sont mesurés par le libre parcours moyen du photoélectron λ_{lpm} . Celui-ci varie de manière importante avec l'énergie du photoélectron (fig. 3.8). Quand $E_{cin} < 50\text{eV}$, λ_{lpm} est grand et l'onde émise pour les petites énergies est sphérique. Les oscillations du rendement d'absorption X sont alors majoritairement dues à la diffusion multiple. D'autres oscillations liées aux résonances avec le cortège électronique s'ajoutent aux précédentes. C'est le domaine du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Son interprétation est souvent difficile parce qu'il faut traiter l'environnement dans son ensemble (angles et distances entre atomes) et les variations de $\rho(E)$. Pour $E_{cin} > 50\text{eV}$, les oscillations sont majoritairement dues à la diffusion simple en raison de la faible valeur de λ_{lpm} , du caractère directionnel de l'onde émise, et des variations monotones de $\rho(E)$. Cette partie est appelée EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Par rapport au XANES, l'analyse des oscillations EXAFS est plus aisée puisque seule importe la nature de l'atome rétrodiffuseur et sa distance à l'atome émetteur. Au cours de cette étude, les spectres EXAFS uniquement ont été simulés.

3.3.1.1 Détection d'électrons et de Fluorescence

Les deux modes de détection, d'électrons et de fluorescence, ont été utilisés dans cette thèse. Le mode "transmission" n'est en effet pas adapté à la mesure de spectres d'absorption de couches minces déposées sur un substrat épais.

Les processus de relaxation consécutifs à l'absorption aboutissent à l'émission d'électrons Auger et de rayons X de fluorescence. La mesure du nombre de ces produits de l'absorption X par rapport au nombre de photons incidents permet aussi de mesurer le coefficient d'absorption. Sous certaines conditions propres à chacun des modes utilisés (cf. ci-dessous), l'absorption est proportionnelle à ce rapport :

$$\mu(E) \propto \frac{I_{\text{produit}}}{I_0} \quad (3.17)$$

Des mécanismes avec émission de plusieurs particules simultanément sont très improbables. C'est pourquoi la somme du rendement de fluorescence et du rendement Auger est pratiquement égal à 1. Pour les seuils K, le mécanisme de fluorescence est le plus probable pour les éléments lourds (numéro atomique $Z > 30$). De ce point de vue, aucun des deux modes n'est préférable à l'autre dans le cas de l'étude des seuils K de Fe et Co.

Mode Fluorescence

La mesure expérimentale d'un spectre EXAFS à l'aide du rayonnement de fluorescence X consiste à sélectionner en énergie les raies d'émission X $K_{\alpha 12}$ à l'aide de détecteurs semiconducteurs solides (à l'ESRF/BM32, multidétecteurs 30 éléments Ge refroidis à 77K)(figure 3.9). Pour Fe, $K_{\alpha 12} \cong 6400\text{eV}$ et pour Co, $K_{\alpha 12} \cong 6920\text{eV}$. Après réglage des seuils de détection, le rapport de l'intensité de fluorescence sur l'intensité incidente est proportionnel à l'absorption de l'élément sondé à condition que celui-ci soit en concentration suffisamment faible (sur le volume sondé par les photons X incidents)[Köni 88]. A défaut, la relation (3.17) n'est plus linéaire et des corrections doivent être envisagées [Trög 92]. Dans notre cas, les échantillons étudiés étaient constitués au plus de 40 couches de 20 Å de métal. Les profondeurs analysées sont de l'ordre de 10 μm autour de 7 et 8 keV. Les concentrations sont donc inférieures à 0.8% ce qui nous permet d'utiliser ce mode de détection sans apporter de corrections au signal mesuré.

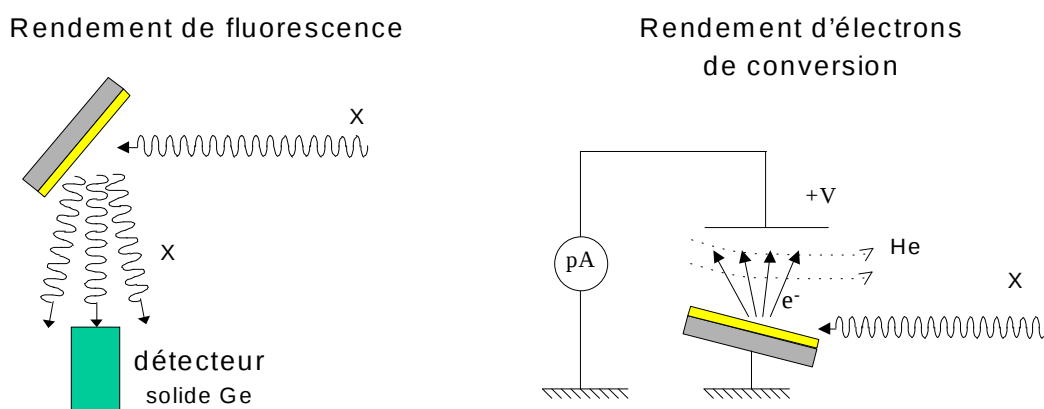


FIG. 3.9 – Principe des modes de détections : (a) des rayons X de fluorescence et (b) d'électrons de conversion.

Mode détection d'électrons

La détection d'électrons consiste à récolter les électrons s'échappant de la surface de l'échantillon à l'aide d'une collectrice métallique portée à un potentiel positif V [Lee 76, Guda 72] (figure 3.9). Le courant est mesuré à l'aide d'un picoampèremètre. Les électrons détectés ont plusieurs origines. Des électrons sont émis des atomes absorbeurs (photoélectron, électron Auger). A la suite d'interaction inélastique dans la matière, ceux-ci peuvent générer d'autres électrons et perdre leur énergie initiale [Erbi 88]. Les électrons issus des interactions inélastiques sont les plus nombreux et constituent pratiquement le rendement total d'électrons (TEY : Total Electron Yield).

Parmi toutes les techniques de détection d'électrons sélectives sur un type d'électrons particuliers [Stöh 84], l'une consiste à augmenter le poids des électrons Auger KLL les plus énergétiques, en faisant circuler entre la surface de l'échantillon et la collectrice un léger flux d'hélium gazeux [Elam 88, Guo 85] (à pression atmosphérique). Les atomes d'He s'ionisent au passage d'un électron énergétique et perdent un électron. Ainsi, un électron Auger de l'ordre de 5keV peut générer en pratique une centaine d'ions He⁺. On mesure ainsi le rendement des électrons de conversion (CEY : Conversion Electron Yield) [Kord 84]. Cette étude a utilisé la détection d'électron en CEY.

L'épaisseur sondée, typiquement comprise entre 500 et 1000 Å, fait de l'EXAFS en CEY une technique de surface appropriée à l'étude de films minces, de couches et de multicouches déposés et concentrés en éléments absorbants [Boul 87]. Elle dépend du libre parcours moyen des électrons Auger dans la matière, c'est à dire des éléments déposés et de leur concentration dans l'échantillon [Gira 92, Schr 95, Prou 01]. Elle représente une épaisseur caractéristique d'exploration puisque la contribution des atomes sondés est d'autant plus faible qu'ils sont éloignés de la surface (décroissance de type exponentiel en première approximation)[Gira 92, Naka 99]. Ce mode de détection peut être utilisé à basse température (77K), pour diminuer l'amortissement des oscillations (cf. § 3.3.3.1). Pour cela, on utilise un cryostat à azote liquide dans lequel on peut insérer ou enlever rapidement le porte échantillon [Mima 94].

3.3.1.2 Extraction du signal d'absorption

Le signal total d'absorption μ se compose

- d'un signal de fond μ_{fond} , accumulation des signaux d'absorption situés à des énergies plus basses et correspondant à tous les éléments présents dans le matériau ;
- d'un signal d'absorption dit atomique, que l'on observerait s'il n'y avait pas de voisins proches autour de l'atome absorbeur(cas du gaz), μ_0 ;
- et du signal EXAFS qui oscille en moyenne autour de μ_0 et qui est généré par la présence de voisins rétrodiffuseurs.

Le signal EXAFS s'exprime donc en fonction de l'absorption mesurée selon :

$$\chi(E) = \frac{\mu - \mu_0 - \mu_{fond}}{\mu_0 - \mu_{fond}} \quad (3.18)$$

Le dénominateur permet de normaliser les oscillations à un atome sondé et de pouvoir comparer facilement les signaux EXAFS entre eux.

Le signal XANES est normalisé par la hauteur de seuil :

$$\text{XANES}(E) = \frac{\mu - \mu_{\text{fond}}}{H_{\text{seuil}}} \quad (3.19)$$

Deux aperçus de l'état de l'art de l'extraction sont donnés dans [Köni 88, Mich 00]. L'extraction

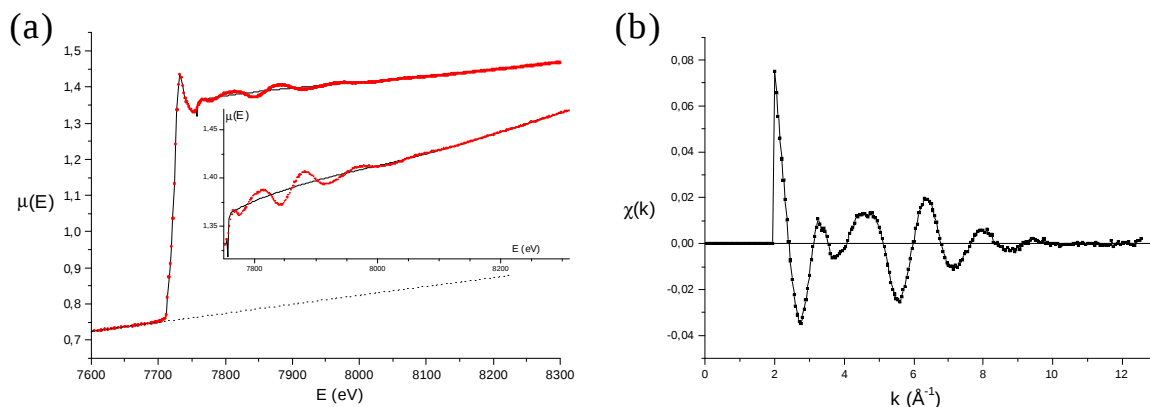


FIG. 3.10 – Principe de l'extraction sur un spectre d'absorption X mesuré sur la multicouche (Co 15.8 Å/ZrO₂ 37.8 Å)₂₀. (a) Signal brut d'absorption comportant les oscillations après seuil à extraire. En insertion, l'absorption atomique passe au centre des oscillations. Elle présente une modulation de faibles fréquences (i. e. de faible distance cf. texte). L'absorption de fond est donnée par l'extrapolation de la partie du spectre avant seuil (pointillé). (b) Le signal EXAFS $\chi(k)$ issu de l'extraction.

s'avère être en pratique une opération délicate puisqu'elle conditionne *in fine* la précision des informations tirées des ajustements (EXAFS) ou des comparaisons des spectres (XANES). La courbe d'absorption atomique $\mu_0(E)$ d'un atome dans la matière condensée n'est pas semblable à celle du même atome en phase gazeuse (auquel cas l'absorption atomique suit la loi de décroissance comme une interaction résonante d'un photon avec un électron profond). L'EXAFS atomique prédit des oscillations basses fréquences engendrées par des résonances de type Ramsauer-Townsend du photoélectron dans un "potentiel multiélectronique" [Rehr 94]. Ainsi, même si les calculs *ab initio* de μ_0 sont prometteurs, l'extraction de $\mu_0(E)$ est encore effectuée de manière semi-empirique. La méthode la plus naturelle (et ancienne) consiste à lisser les oscillations EXAFS [Cook 81] pour en trouver la valeur moyenne. Dans le même esprit, deux démarches sont actuellement pratiquées et ont été utilisées dans l'étude EXAFS des MD métal-oxyde.

La première, employée dans le programme SEDEM [Aber 98] réalise l'extraction à partir d'une base théorique et en accompagnant graphiquement l'utilisateur. L'absorption moyenne est extraite à l'aide d'une fonction polynômiale (de type *spline*) dont les paramètres sont ajustables par l'utilisateur. Une pondération préférentielle du spectre à haute énergie permet d'estimer graphiquement la courbe d'absorption atomique dans le début de la partie EXAFS. La normalisation est ensuite effectuée en recalant la courbe, avant et après-seuil, sur les valeurs théoriques déduites des calculs de Cromer-Liberman.

La seconde démarche est utilisée par le programme Autobk¹ [Newv 93]. Celui-ci déduit la courbe d'absorption atomique par un ajustement dans l'espace de Fourier de façon à minimiser les composantes à basses fréquences. C'est dans cet espace qu'apparaîtra la distribution radiale relative

¹ Autobackground removal

à l'environnement local mesurée en EXAFS (§ 3.3.3). La fréquence de coupure d'extraction est généralement fixée à 1 Å par l'utilisateur, puisqu'aucune information structurale ne se trouve en deçà de cette distance.

3.3.2 Analyse du seuil et du XANES

L'analyse des prépics, du seuil et du XANES permet de résoudre la structure locale et électronique de composés ou d'objets, inaccessibles par d'autre technique. Les structures fines d'absorption X près du seuil sont largement utilisées en géochimie, dans les sciences de l'environnement, ou en catalyse. Elles sont notamment caractéristiques de sites de coordination particuliers. L'analyse quantitative du seuil et du XANES par des simulations est délicate ; cependant un grand profit peut être tiré de la comparaison des spectres expérimentaux avec des spectres de composés de référence.

3.3.2.1 Position du seuil et déplacement chimique

La position du seuil donne une indication de l'état de charge de l'atome sondé. Elle ne se repère pas par un pic particulier mais appartient à la forte montée du coefficient d'absorption. L'énergie de seuil (E_{liaison}) sépare deux régions distinctes, correspondant à des transitions d'un électron d'un niveau profond vers des états localisés ($E < E_{\text{liaison}}$) ou vers des états délocalisés appartenant au continuum ($E > E_{\text{liaison}}$). La position du seuil est entourée de multiples oscillations et larges pics de résonance correspondant à des transitions vers des états localisés ou des excitations multiélectroniques.

Dans la pratique, l'énergie de seuil est souvent prise au point d'inflexion de la montée de l'absorption. Cela permet notamment de calibrer le monochromateur avant d'effectuer la mesure de spectroscopie proprement dite. Cette énergie correspond en théorie à l'origine de l'énergie cinétique du photoélectron (équation 3.15). Elle constitue un paramètre d'ajustement dans les simulations EXAFS.

A partir de cette définition pratique du seuil d'absorption, on peut alors observer son déplacement, dit déplacement chimique, selon l'état de charge de l'atome sondé. En effet, la modification de la configuration électronique, après le retrait (ou l'ajout) d'un électron, est ressentie sur l'énergie de liaison du niveau profond. Le spectre entier est alors décalé respectivement vers les hautes (basses) énergies de quelques eV. Le déplacement chimique est d'autant plus important que le degré d'oxydation est grand. L'étude de la position énergétique des seuils K de Co et Fe renseigne de manière qualitative sur le degré d'oxydation moyen du métal dans les MD. Pour cela on mesure dans les mêmes conditions des spectres d'absorption de composés de référence dont on connaît l'état de charge. Des comparaisons sont ensuite effectuées avec le spectre dont l'état de charge est inconnu.

3.3.2.2 Pré-pics

Des pics peuvent apparaître avant la forte montée de l'absorption au niveau du seuil. Ils sont appelés pics d'avant-seuil ou pré-pics. Ils sont dues à des transitions quadrupolaires ou dipolaires 1s vers des orbitales localisées 3d hybridées. Ils relèvent dans les deux cas de transitions électroniques d'atomes dans des sites de coordination particuliers. Dans le cas des MD au seuil

K du métal, le pré-pic est significatif de la présence du métal 3d avec des atomes voisins d'oxygène [Grun 83]. La reconnaissance complète de tels sites de coordination est délicate et passe soit par la comparaison du spectre expérimental avec des spectres de composés de référence dont les sites de coordination sont parfaitement connus [Cala 83], soit par une analyse de l'intensité (aire sous le pic) en fonction de la polarisation du faisceau X [Dräg 88]. De manière qualitative, l'intensité du pré-pic est généralement plus importante pour des sites d'absorption tétraédriques (non centrosymétriques) que ceux octaédriques. Un pré-pic fin et intense (au seuil K d'un métal 3d) peut devenir une signature d'une prédominance de sites tétraédriques [Maru 95, Stud 86]. Quand il est large et de plus faible intensité, le pré-pic provient généralement d'un mélange de transitions dipolaires et quadrupolaires [?].

3.3.2.3 XANES

Les structures fines XANES après-seuil proviennent à la fois de transitions électroniques et de diffusions (multiples) de l'onde associée au photoélectron par les atomes voisins. La simulation des spectres XANES est difficile. Comme l'analyse du pré-pic, l'interprétation du XANES est très souvent qualitative. Il est parfois possible d'effectuer des combinaisons linéaires de spectres de références pour ajuster l'ensemble au spectre expérimental. Dans notre cas, le XANES peut donner des indications sur l'empilement cristallographique (cfc ou hc) et la présence d'oxygène au voisinage de nanoparticules de Fe ou de Co. Il convient cependant de prendre garde à l'effet de la diminution de la taille de particules métalliques à la fois sur la structure électronique et l'environnement [Köni 88, p. 75].

3.3.3 Analyse EXAFS

3.3.3.1 Modèle de l'ordre local et formule EXAFS

La prédominance de la rétrodiffusion sur la diffusion multiple dans la partie EXAFS simplifie l'analyse du signal oscillant, puisqu'il peut être assimilé à une somme de contributions oscillantes. Chaque contribution correspond à la rétrodiffusion de l'onde associée au photoélectron par un atome voisin. La nature du voisin rétrodiffuseur est identifiée par son facteur d'amplitude complexe de rétrodiffusion (phase et amplitude). La distance du voisin rétrodiffuseur à l'atome central est donnée par la fréquence des oscillations et peut être mesurée précisément (formule 3.22). L'EXAFS est donc sensible à la distribution radiale autour d'un atome sélectionné. L'ordre local est sondé tant que l'onde associée au photoélectron et l'onde de rétrodiffusion reste cohérente, c'est à dire quand l'énergie est conservée en l'absence de processus inélastique. Plus la rétrodiffusion a lieu à des distances éloignées de l'atome central plus la probabilité d'une interaction inélastique est grande. Au delà d'un trajet aller-retour d'une dizaine d'Å, aucune information de l'environnement rétrodiffusant ne revient de manière cohérente à l'atome central.

L'environnement moyen autour des atomes sondés peut être assimilé à des couches sphériques de voisins rétrodiffuseurs semblables. Chaque couche i est caractérisée par la nature des atomes rétrodiffuseurs i en nombre N_i . Ces atomes se répartissent selon une loi normale autour de la distance moyenne, R_i , avec un écart type, σ_i , dont le carré est appelé communément facteur de Debye-Waller. L'écart type peut avoir deux origines, l'une topologique (désordre lié à la diversité des sites occupés par l'atome central) indépendant de la température et l'autre due aux

vibrations thermiques. On découple très souvent les deux contributions dans l'approximation harmonique. Cette hypothèse est d'autant plus valable que les désordres sont faibles. Le facteur de Debye-Waller total s'écrit comme la somme des deux contributions [Sevi 79] :

$$\sigma^2(T) = \sigma_{topo.}^2 + \sigma_{therm.}^2(T) \quad (3.20)$$

Dans le modèle d'une onde plane incidente avant rétrodiffusion, on peut relier la fréquence, l'amplitude et l'amortissement des oscillations grâce aux paramètres structuraux (N_i, R_i et σ_i) et à des paramètres quantiques de diffusion (élastique) d'une onde électronique par un atome ($|f(k)|_i, \Phi_i(k), \delta$, et S_0^2) par la formule EXAFS :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{k R_i^2} e^{-\frac{\Gamma R_i}{k}} e^{-2\sigma_i^2 k^2} |f(k)|_i \sin(2k R_i + \Phi_i(k) + 2\delta) \quad (3.21)$$

$$= \sum_i \chi_{couche_i}(k) \quad (3.22)$$

δ représente le déphasage de l'onde du photoélectron lors de son passage dans le potentiel de l'atome absorbeur (le facteur 2 tient compte du passage à l'aller et au retour). Le terme d'amortissement dû aux diffusions élastiques du photoélectron, $e^{-\frac{\Gamma R_i}{k}}$, se réduit à $e^{-\frac{\Gamma R_i}{k}}$ puisqu'en première approximation le libre parcours moyen élastique est proportionnel à k pour des énergies cinétiques supérieures à 50eV (fig. 3.8). S_0^2 est un rendement quasiment indépendant de k (en première approximation) proche de 0.75 traduisant l'effet de l'excitation du cortège électronique pendant le court laps de temps des processus d'absorption X et d'émission électronique "simultanés". L'amplitude complexe de rétrodiffusion au niveau d'une couche de voisins est séparée en deux termes appelés couramment phase et amplitude, Φ_i et $|f(k)|_i$. Les phases et amplitudes sont obtenues à partir de calculs théoriques (tables de Mac Kale [McKa 88] ou de Teo et Lee [Teo 79]), FEFF [Rehr 90, Zabi 95, Newv 95, Newv 01]) ou s'extraient de mesures EXAFS sur un composé de référence dont les paramètres structuraux sont connus. Connaissant ces paramètres atomiques et électroniques, on peut remonter aux paramètres structuraux inconnus grâce à l'ajustement de spectres simulés aux données expérimentales.

La formule EXAFS (équ. 3.22) conserve toute sa généralité quand on tient compte de la courbure de l'onde associée au photoélectron lors de la rétrodiffusion. Il suffit de rajouter un terme de phase et d'amplitude dans la formule précédente. La diffusion multiple peut être introduite en l'assimilant à une rétrodiffusion effective. La formule EXAFS devient en définitive une somme de signaux sinusoïdaux amortis correspondant à des "chemins de diffusion" (simple ou multiple) du photoélectron autour de l'atome central :

$$\chi(k) = \sum_{chemin} \chi_{chemin}(k) \quad (3.23)$$

3.3.3.2 Utilisation de la transformée de Fourier

La pseudo fonction de distribution radiale

L'utilisation de la Transformée de Fourier (TF) permet de traiter le signal EXAFS en séparant la contribution de chaque chemin (équ. 3.23), à la fois dans l'espace des vecteurs d'ondes k et dans celui réciproque des distances R . Le filtrage en k ou la sélection d'une partie du signal en R facilite l'ajustement des paramètres structuraux aux oscillations concernant une ou plusieurs couches

de voisins. Il s'effectue au moyen d'une fenêtre de type Hanning (pour éviter des rebonds dus à une fonction fenêtre trop abrupte) dont les bornes coïncident avec deux noeuds du signal $\chi(k)$. Dans l'espace des R , $\tilde{\chi}(R)$ est une fonction complexe qui contient autant d'informations que la partie sélectionnée Δk de $\chi(k)$ utilisée pour la construire :

$$\tilde{\chi}(R) = \int_{\Delta k} k^p \chi(k) e^{2ikR} dk \quad (3.24)$$

Le module de $\tilde{\chi}(R)$ illustre l'environnement rétrodiffuseur local autour de l'atome sondé, c'est la pseudo Fonction de Distribution Radiale (FDR). La correspondance avec l'environnement réel autour de l'atome sondé doit être effectuée avec précaution principalement en raison de l'information perdue contenue dans la phase de $\tilde{\chi}(R)$. Comme $\chi(k)$ est une somme de sinusoides amorties, $|\tilde{\chi}(R)|$ se compose de pics positionnés en R_i mais décalés vers les basses distances de 0.2 à 0.5 Å selon la nature de l'atome rétrodiffuseur. La largeur des pics est principalement donnée par le désordre mesuré par σ , mais le profil des pics n'est pas symétrique à cause de la légère non linéarité de Φ_i avec k .²

La multiplication du signal $\chi(k)$ par k^p est généralement utilisée pour pondérer la partie basse ($p = 1$) ou haute ($p = 3$) du signal. Étant donnée la dépendance de l'amplitude de rétrodiffusion $|f(k)|$ avec le numéro atomique, on peut dans notre cas évaluer avec plus de précision les contributions EXAFS liés à des voisins oxygène ($p = 1$) ou métalliques (Fe et Co) ($p = 3$). On peut donc exercer une sorte de contraste chimique dans la FDR [Köni 93].

Transformée de Fourier inverse et ajustement

La transformée de Fourier inverse de $\tilde{\chi}(R)$ sur un domaine ΔR permet de sélectionner la partie du signal EXAFS $\chi(k)$ correspondant à une couche de voisins aux distances correspondantes. Si la région sélectionnée ne contient qu'une seule couche de voisin, la contribution de la couche i au signal EXAFS $\chi_i(k)$ dans 3.22 se déduit donc de $\tilde{\chi}(R)$ par :

$$\chi_i(k) = \tilde{\chi}_i(k) = \int_{\Delta R} \tilde{\chi}(R) e^{-2ikR} dR \quad (3.25)$$

La sélection de la couche s'effectue de la même manière que précédemment en prenant soin de fixer les bornes de la fenêtre de part et d'autre d'un pic lorsque $|\tilde{\chi}(R)|$ prend les valeurs les plus faibles. Il est préférable de choisir des zéros de la partie imaginaire de $\tilde{\chi}(R)$. Par ce procédé de filtrage de Fourier, $\tilde{\chi}_i(k)$ peut alors être comparé à un signal théorique calculé à partir de paramètres structuraux et atomiques correspondant à la couche i . L'ajustement consiste à minimiser, par la méthode des moindres carrés, l'écart numérique ou le facteur de reliabilité, r , entre le spectre de la couche i expérimental $\tilde{\chi}_i(k)$ et le spectre théorique $\chi_{th.i}$, au moyen des paramètres structuraux (N_i, R_i et σ_i) (cet ajustement peut aussi s'effectuer sur les parties réelle et imaginaire de $\tilde{\chi}(R)$) :

$$r(N_i, R_i, \sigma_i) = \frac{1}{N_{\text{points}}} \sum_{\text{points } j}^{N_{\text{points}}} (\tilde{\chi}_i(k_j) - \chi_{th.i}(k_j, N_i, R_i, \sigma_i))^2 \quad (3.26)$$

²Cependant, il faut être très prudent quant à l'interprétation hâtive des modules de $\tilde{\chi}(R)$, dans le cas où les amplitudes et phases de rétrodiffusion sont complexes, des profils très perturbés de $|\tilde{\chi}(R)|$ peuvent être observés alors que l'ordre local autour de l'atome central reste relativement simple (et réciproquement).

Lors de l'ajustement, la taille des deux fenêtres de sélection (Δk et ΔR) et le nombre de paramètres d'ajustement conditionnent le nombre de solutions possibles et leur pertinence. Le nombre de paramètres ajustables N_{par} ne doit pas raisonnablement dépasser le nombre de points indépendants N_{ind} mesurant la quantité d'information contenue dans le signal expérimental d'extension Δk et filtré sur ΔR :

$$N_{ind} = \frac{2\Delta R \Delta k}{\pi} + 2 \quad (3.27)$$

La fonction à minimiser est une fonction à N_{par} variables. Cependant, ces variables ne sont pas indépendantes les unes des autres. A une amplitude d'oscillation relative à une couche i de voisins correspond généralement plusieurs combinaisons des valeurs solutions de N_i et σ_i^2 . La fréquence, quant à elle, est déterminée principalement par la distance R_i . L'information la plus fiable de l'EXAFS est donc la distance séparant l'atome sondé de ses premiers voisins. L'incertitude sur les paramètres structuraux résultant de l'ajustement est d'autant plus grande que les corrélations entre les paramètres sont importantes. Cette erreur statistique lors de l'ajustement s'ajoute à celle expérimentale, de modélisation et de filtrage. Les valeurs de l'erreur relative totale généralement admises sont au moins de 10% sur N , de 1% sur R et de 20% sur σ^2 [Leng 80].

Dans cette étude, les phases et amplitudes de rétrodiffusion ont été calculées *ab initio* grâce au programme FEFF6.01 et les ajustement ont été effectués à l'aide de FEFFIT2.54 [Newv 95, Newv 01].

Résumé

La spectroscopie d'absorption X permet d'apporter des informations sur la structure électronique et l'ordre local autour d'un élément chimique. L'analyse quantitative et comparative des structures fines de seuil, d'avant-seuil et XANES indique l'état de charge de l'atome sondé, la présence de voisins oxygène ainsi que la géométrie du site de coordination. L'ajustement des oscillations EXAFS permet de décrire l'environnement local moyen autour d'un élément chimique en terme de couches "sphériques". La nature et le nombre de voisins ainsi que la distance les séparant de l'atome central sondé peuvent être déterminés.

3.4 Diffusion X aux petits angles en incidence rasante

Généralités

La technique GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) est une variante de la diffusion aux petits angles en transmission [Levi 89]. Elle est adaptée à l'étude des inhomogénéités de la densité électronique présentes en surface ou enterrées sous la surface. Dans le cas d'agrégats, la figure de diffusion est déterminée par leur forme et leurs dimensions ainsi que par les corrélations entre leur position à des échelles variant de 10 Å à plusieurs centaines d'Å.

Le GISAXS fut d'abord appliqué à l'étude d'agrégats en surface [Thia 96, Naud 97, Guén 96, Roba 97, Schm 98]. La position des maxima d'intensité, la largeur des pics, ou les lois de décroissance ont donné des informations qualitatives sur la morphologie des dépôts de particules. Ces données étaient en relativement bon accord avec celles issues de la microscopie électronique en transmission ou à force atomique. Ces deux dernières techniques se limitent à une cartographie de l'espace direct sur plusieurs centaines d'agrégats alors que le GISAXS apporte une description moyenne des corrélations de densité électronique sur un volume nettement plus grand (donné

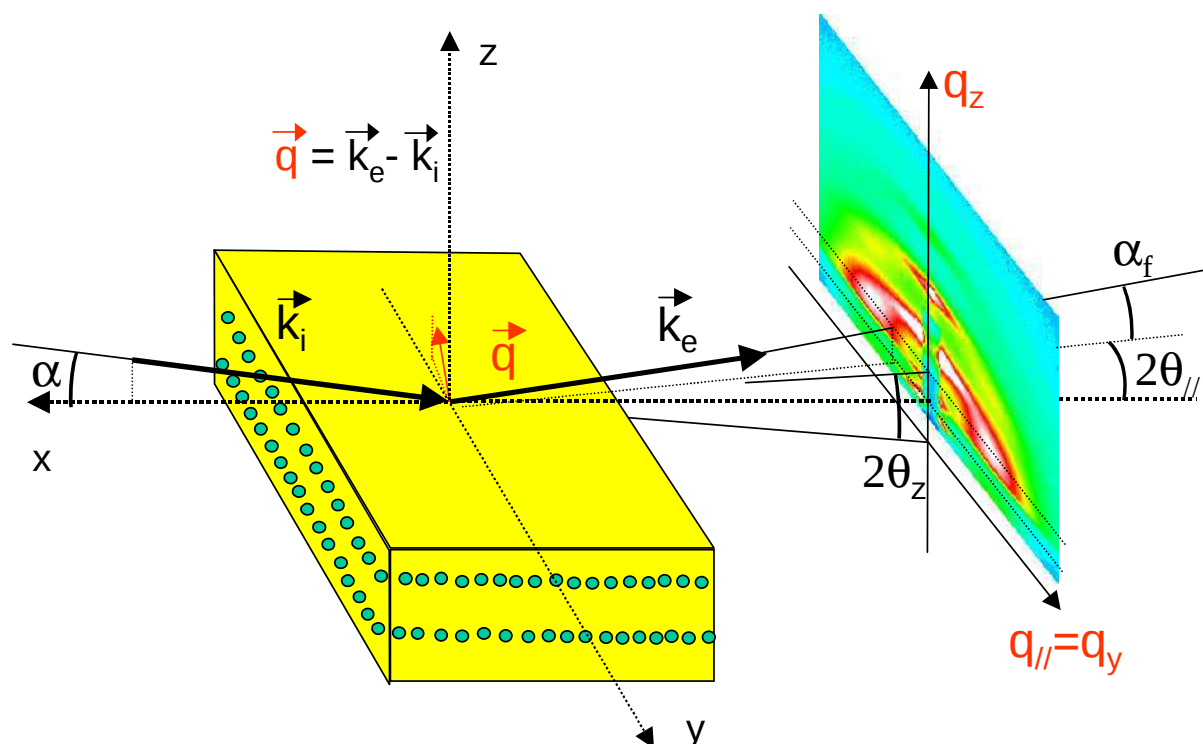


FIG. 3.11 – Expérience GISAXS. Le vecteur de diffusion $\vec{q}$ est la différence des vecteurs d'onde incident et émergent. Pour un angle incident très faible (et légèrement supérieur à l'angle critique α_c), l'angle d'ouverture du cône de diffusion est aussi petit, et la composante q_x du vecteur de diffusion est nulle en première approximation. L'écart angulaire au plan d'incidence est donnée par $2\theta_y$. La hauteur angulaire par rapport à la hauteur donnée par le faisceau transmis (centre GISAXS) est mesurée par $2\theta_z$. Le détecteur à deux dimensions (caméra CCD) placé après l'échantillon mesure alors l'intensité diffusée dans une direction correspondant pratiquement pour l'analyse à un vecteur de diffusion à deux dimensions $\vec{q}_y$ et $\vec{q}_z$.

par la taille du faisceau $300 \times 300 \mu\text{m}^2$). L'extraction des informations morphologiques à partir de clichés de diffusion X n'est pas immédiate. L'interprétation complète de l'intensité d'un spectre de diffusion aux petits angles reste en effet encore délicate. L'étude plus fine de l'intensité nécessite en toute rigueur un traitement formel plus élaboré que celui utilisé dans la diffusion central des rayons X [Guin 55, Glat 82]. Notamment l'approximation de Born dans le cadre de l'onde distordue (DWBA : Distorted Wave Born Approximation) tient compte de l'absorption et constitue une bonne avancée dans l'interprétation des figures GISAXS [Raus 95]. Dans cette thèse, nous tiendrons compte de la DWBA de manière qualitative pour justifier la présence d'un angle d'émergence critique (pic de Yoneda).

Après avoir montré l'intérêt de travailler en incidence rasante pour obtenir des figures de diffusions centrale sur les MD, nous établirons l'expression de l'intensité diffusée une direction donnée. Dans des matériaux composés de particules, cette expression peut s'écrire sous certaines conditions comme le produit d'un facteur de forme, relatif à la forme et la taille moyenne des particules, et d'un facteur de structure tenant compte des positions relatives des particules. Cette présentation du GISAXS s'inspire de celle donnée dans la thèse de D. Thiaudière en 1996 [Thia 96]. Des éléments propres à cette étude ont été également ajoutés.

3.4.1 Particularité des rayons X en incidence rasante

L'indice optique n dans la gamme des rayons X peut être traité dans le cadre classique de l'interaction des électrons avec une onde électromagnétique de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$ et de vecteur d'onde k [Dosc 92] :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (3.28)$$

La réfraction de l'onde, décrite par la partie réelle de n , $1 - \delta$, est très faible (δ de l'ordre de 10^{-5}), tandis que l'absorption est donnée par la partie imaginaire β . Ces termes calculés pour les éléments des MD (table 3.1) sont donnés par :

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_i N_i (Z_i + f'_i) \quad (3.29)$$

$$\beta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_i N_i f''_i = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (3.30)$$

où $r_e = 2.82$ fm est le rayon classique de l'électron (ou longueur caractéristique de diffusion Thomson). N_i représente le nombre d'atomes par unité de volume avec Z_i électrons au total par atome, corrigés selon l'énergie de facteurs de diffusion f'_i et f''_i . μ est le coefficient d'absorption linéaire déterminée semblable à celui utilisée pour la spectroscopie d'absorption X.

L'indice optique de l'air pris égal à 1 est légèrement supérieur à celui du matériau dans la gamme des rayons X ($n_{\text{air}} = 1 > n_{\text{matériau}}$). Il existe un angle d'incidence dit critique, α_c tel que toute incidence inférieure à α_c conduit à une réflexion totale des rayons X. Au delà de α_c , il y a réflexion (dont l'intensité décroît très rapidement avec l'incidence cf. § 3.5.1) et réfraction (ou transmission avec déviation) (figure 3.12 gauche). Du fait de la très faible valeur de δ , α_c est pratiquement de l'ordre de quelques dixièmes de degrés (quelques mrad). L'expression de α_c se déduit de la loi de Snell-Descartes ($\cos \alpha = n_{\text{matériau}} \cos \alpha_t$) en prenant l'angle de transmission α_t égal à zéro (fig 3.12). En négligeant la partie imaginaire de l'indice et du fait de la faible valeur de α_c ($\cos \alpha_c \sim 1 - \alpha_c^2/2$) :

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (3.31)$$

Les valeurs de δ , β et α_c sont présentées à l'énergie de travail (17700eV, $\lambda = 0.7\text{\AA}$) dans la table (3.1). Nous nous sommes toujours placés à une incidence supérieure ou égale à 0.2° au-dessus

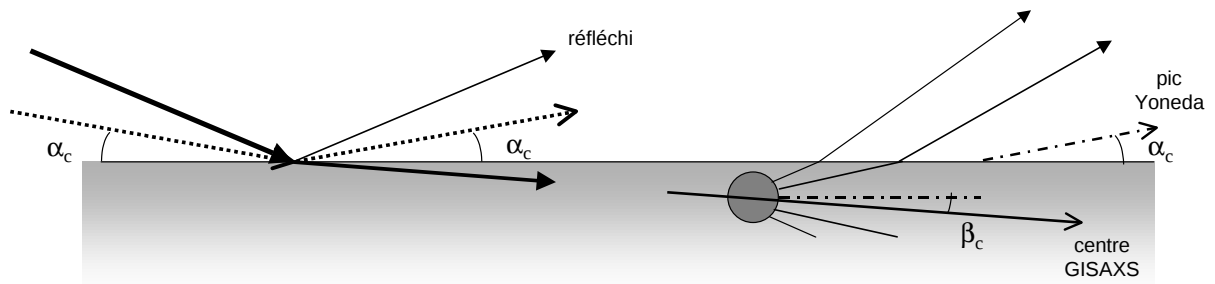


FIG. 3.12 – Schémas de la diffusion d'une onde électromagnétique en présence d'une discontinuité d'indice en incidence rasante (les angles sont exagérés dans le cas des rayons X). (Gauche) : Réflexion totale à l'angle critique (pointillé). Réfraction et réflexion au-dessus de l'angle critique (trait plein). L'intensité de l'onde est représentée par l'épaisseur du trait. (Droite) : Cas de l'étude d'agrégats enterrés. Définition du pic Yoneda (voir texte), du rayon réfléchi (ou spéculaire), du faisceau direct indiquant la direction du centre des figures GISAXS, origine du réseau réciproque.

TAB. 3.1 – Valeur des paramètres de réfraction et d'absorption $n = 1 - \delta - i\beta$ pour les éléments et les composés étudiés à l'énergie de travail 17700eV, ou $\lambda = 0.7\text{\AA}$. L'angle critique α_c a été calculé en supposant β négligeable devant δ : $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$. Les valeurs viennent de calculs sur le serveur du LBNL, USA [CRXO].

élément ou composé	densité (g/cm ³)	δ	β	α_c (°)
Si	2.3	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$7.5 \cdot 10^{-9}$	0.1
SiO ₂	2.2	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-9}$	0.095
Zr	6.5	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-8}$	0.15
ZrO ₂	6	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-8}$	0.16
Fe	7.9	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	0.18
Co	8.9	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	0.19

de l'angle critique de la première couche d'oxyde SiO₂ ou ZrO₂.

Rappelons que l'indice de réfraction n , défini d'abord en optique géométrique puis en optique ondulatoire, garde tout son sens en optique des rayons X, du moment que l'on peut considérer le corps traversé comme un milieu homogène dans un espace comportant plusieurs longueurs d'onde dans les directions longitudinale et transversale. On peut alors écrire la variation de phase de l'onde (plane) de vecteur d'onde $\vec{k}$ sur une distance $\vec{r}$ par $\exp(in\vec{k} \cdot \vec{r})$ en notation complexe. Rigoureusement, cette définition suppose une continuité du milieu matériel à l'échelle de λ . Les valeurs présentées dans la table (3.1) sont les valeurs correspondant au matériau semi infini. L'utilisation de ces valeurs dans les MD peut être sujette à caution puisque les épaisseurs caractéristiques sont de l'ordre de la dizaine d'Angström et que les interface métal-oxyde ne sont ni abruptes ni planes. Notamment, l'angle critique est déterminée de manière expérimentale par des mesures de réflectivité. Une estimation théorique grossière de l'angle critique moyen consiste à trouver l'indice moyen de la multicouche en supposant que celle-ci est sondée dans son ensemble. L'angle critique moyen $\bar{\alpha}_c$ se détermine en connaissant le rapport des épaisseurs $e_{\text{métal}}/e_{\text{oxyde}}$ à partir d'une simple combinaison linéaire des δ :

$$\bar{\alpha}_c^2 = (e_{\text{métal}}/e_{\text{oxyde}}) \alpha_c^2 \text{ métal} + (1 - e_{\text{métal}}/e_{\text{oxyde}}) \alpha_c^2 \text{ oxyde} \quad (3.32)$$

Une estimation plus élaborée nécessiterait de pondérer les épaisseurs des couches par leur ordre de traversée et en tenant compte de la profondeur de pénétration associée à chaque couche métallique ou oxyde. En effet, à des incidences rasantes, le faisceau transmis voit son intensité se réduire considérablement en fonction de la profondeur z . L'intensité transmise s'amortit selon un loi exponentielle de longueur caractéristique z_0 [Thia 96]. Pour $\alpha \gg \alpha_c$, z_0 tend rapidement vers la profondeur caractéristique d'atténuation donnée par l'absorption $\sin(\alpha)/\mu$.

$$z_0 = \frac{\lambda\sqrt{2}}{4\pi} \left(\sqrt{(\alpha^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - \alpha^2 + \alpha_c^2 \right)^{-1/2} \quad (3.33)$$

D'après la figure (3.13), la profondeur sondée est de l'ordre de quelques milliers d'Å, toujours

supérieure à l'épaisseur totale du film multicouche. Elle décroît au fur et à mesure que la MD contient de plus en plus de Co plus absorbant que l'oxyde.

L'intensité transmise est proportionnelle à la transmittance T , carré du coefficient de transmission t . Dans le cas d'une polarisation s ($\vec{E}$ parallèle à la surface), t et T peuvent s'écrire [Dosc 92, Thia 96, Char 97] :

$$\begin{aligned} t &= \frac{\vec{E}_t}{\vec{E}_i} = \frac{2 \sin(\alpha)}{\sin(\alpha) + n \sin \alpha_t} \\ T &= |t|^2 = \frac{4\alpha^2}{(\alpha + a)^2 + b^2} \\ a - ib &= \sqrt{(1 - \delta - i\beta)^2 - (1 - \frac{\alpha^2}{2})^2} \end{aligned} \quad (3.34)$$

La transmittance en fonction de l'angle d'incidence est tracée pour SiO_2 et pour Co dans la figure (3.14). On observe une exaltation marquée de l'intensité transmise qui atteint son maximum à l'angle critique. En dessous de α_c , la réflexion est d'autant plus totale que l'onde incidente tend à être parallèle à la surface. Au delà de α_c , l'intensité de l'onde transmise (réfractée) décroît pour atteindre pratiquement la valeur de 1 pour $\alpha > 2\alpha_c$. La transmission est alors totale. La violation de la conservation de l'énergie $T > 1$ n'est qu'apparente. Elle ne tient pas compte du confinement de l'énergie dans la section du rayon réfractée plus étroite que celle du rayon incident [Thia 96, Char 97]. Le calcul des vecteurs de Poynting conduit effectivement à la conservation de l'énergie.

Réciproquement, un rayon à l'intérieur du matériau arrivant à la surface avec une incidence α_t ressort réfracté au-dessus de la surface avec une incidence α . Tout rayon émergeant de la surface de l'échantillon émerge alors avec un angle au moins égal à l'angle critique α_c (fig. 3.14).

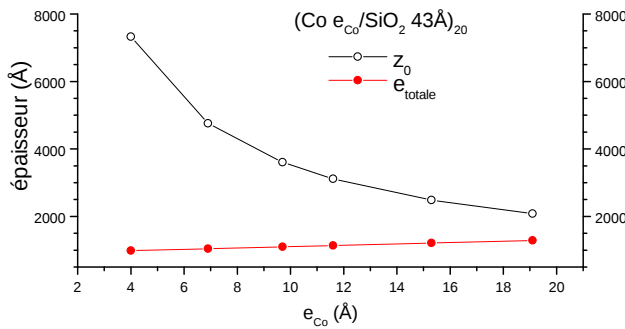


FIG. 3.13 – Epaisseur caractéristique sondée z_0 et épaisseur totale de la multicouche $(\text{Co } e_{\text{Co}}/\text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA})_{20}$ en fonction de l'épaisseur nominale déposée de Co, e_{Co} , sous un angle d'incidence $\alpha = 0.2^\circ$. Les valeurs de δ et β utilisés dans la formule (3.33) sont obtenues par combinaison linéaire des valeurs du tableau 3.1.

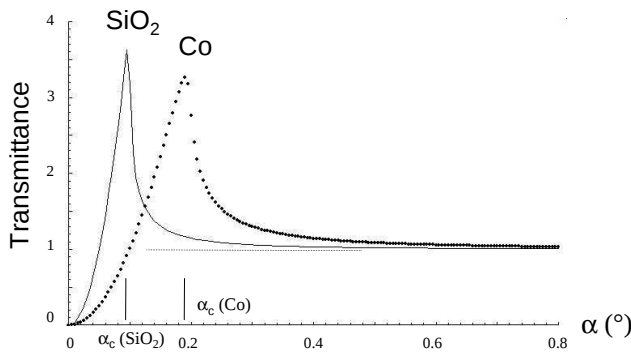


FIG. 3.14 – Variation de la transmittance en fonction de l'angle d'incidence α dans le cas de Co et SiO_2 . A l'angle critique, on observe une exaltation de l'amplitude réfractée. Réciproquement, l'intensité émergente à l'angle α suit la même loi. Il n'y a pas pratiquement d'intensité diffusée en dessous de l'angle donné par le pic de Yoneda.

Concernant l'intensité émergente, il n'est pas évident que celle ci soit exaltée aux angles proches de l'angle critique. On met en avant habituellement le principe de réciprocité d'Helmholtz. La théorie DWBA permet de tenir notamment compte de cet effet [Robi 91, Sinh 88, Raus 95]. La loi décrivant les variations de l'intensité avec α_t est décrite par la transmittance de Fresnel (équ. (3.35)), avec une exaltation de l'intensité à l'angle d'émergence α_c , que l'on appelle pic anomal de Yoneda. Ce pic s'ajoute à celui du rayon réfléchi pour des incidences proches de l'angle critique.

Résumé

Les théories de l'optique classique s'appliquent aux rayons X en incidence rasante. A des incidences rasantes proches de l'angle critique, le faisceau réfracté se propage quasi parallèlement à la surface avec une intensité exaltée. Le faisceau réfracté peut être utilisé comme un rayon sonde pour la diffusion aux petits angles. Les rayons émergents de la surface avec un angle supérieur à l'angle critique du matériau, forment les figures de diffusion des corps rencontrés par le rayon sonde. L'intensité selon la direction perpendiculaire à la surface décroît par le simple fait de la réfraction.

3.4.2 Expression de l'intensité diffusée

Dans cette section, nous donnons l'expression formelle de l'intensité en précisant les effets de l'incidence de rasante. Nous indiquons aussi l'effet du désordre qui nécessite de calculer une valeur moyenne de l'intensité. Ce formalisme sera utilisé par la suite, car il sera transposé dans la partie résultat à l'effet d'un désordre à deux dimensions d'un motif à trois dimensions. Enfin, nous exposons le formalisme décrivant l'intensité diffusée par une assemblée de particules. Nous introduirons le facteur de forme duquel il est possible de tirer la taille des particules et le facteur de structure décrivant l'organisation relative des particules duquel il est possible d'obtenir une distance caractéristique de corrélations.

On se limite dans cette partie à une approche classique de la diffusion X. Le calcul de l'intensité passe par la détermination préalable de l'amplitude totale diffusée par tous les corps diffuseurs $A(\vec{q})$. Cette amplitude est une grandeur complexe dont seul le module, le facteur de forme, est accessible par la mesure de l'intensité $I(\vec{q})$.

Soit $\vec{k}_i$, le vecteur d'onde d'une onde plane rencontrant un objet de densité électronique $\rho_e(\vec{r})$ et de volume V . L'amplitude totale diffusée dans la direction donnée par $\vec{k}_f$ est donnée par la transformée de Fourier de la densité électronique :

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int_V \rho_e(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (3.35)$$

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (3.36)$$

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3.37)$$

$A_e(\vec{q})$ représente l'amplitude diffusée par un électron. 2θ correspond à l'angle de déviation par rapport à la direction initiale. Les coordonnées du vecteur de diffusion ou transfert de moment, $\vec{q}$, dans le repère (Oxyz) sont (fig. 3.11) :

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \alpha_f \cos 2\theta_y - \cos \alpha)$$

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} \cos \alpha_f \sin 2\theta_y$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha_f + \sin \alpha)$$

Le plan (xOz) est appelé plan d'incidence. L'existence d'intensité en dehors des directions appartenant au plan d'incidence indique des corrélations spatiales dans la direction y (ou x).

3.4.2.1 Effet de l'incidence rasante

Aux petits angles en négligeant la réfraction, les composantes de $\vec{q}$ se réduisent au premier ordre à :

$$q_x \cong 0 \quad (3.38)$$

$$q_y \cong \frac{2\pi}{\lambda} \sin 2\theta_y \quad (3.39)$$

$$q_z \cong \frac{2\pi}{\lambda} \sin 2\theta_z \quad (3.40)$$

La composante q_x est donc négligeable devant les autres composantes. Elle peut être considérée comme nulle. On obtient alors séparément, en très bonne approximation, les composantes du vecteur de diffusion correspondant à un point du détecteur à deux dimensions.

Quelle que soit l'incidence, l'intensité diffusée $I(\vec{q})$ mesurée dans la direction 2θ correspond au carré du module de $A(\vec{q})$. Comme l'amplitude de diffusion est complexe, on peut seulement accéder aux informations contenues dans le module de $A(\vec{q})$ (le terme de phase disparaît dans le calcul du produit).

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) \quad (3.41)$$

Ce formalisme général est repris dans le cas de la diffusion aux petits angles de particules enterrées. Le vecteur de diffusion correspond au transfert de moment sous la surface. L'intensité doit être corrigée de la réfraction en incidence (α) et en émergence (α_f) par la transmittance de Fresnel. L'intensité mesurée dans cette géométrie devient donc [Raus 95] :

$$I(\vec{q}) \propto T(\alpha) A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) T(\alpha_f) \quad (3.42)$$

3.4.2.2 Expression de l'intensité dans le cas d'un désordre d'orientation

Nous redémontrons la formule de Debye appliquée déterminant l'intensité diffusée par une molécule polyatomique pouvant être orientée dans toutes les directions.

Lorsque la matière diffusante est composée d'atomes ponctuels diffuseurs, on associe un pouvoir diffusant à chacun d'eux, f^2 (homogène à une intensité et que l'on appellera plus tard facteur de forme). f est l'amplitude (réelle) de diffusion et ne dépend que de l'arrangement spatial des électrons autour du noyau de l'atome. En supposant une symétrie sphérique du cortège électronique, f n'est fonction que de $|\vec{q}| = q$. L'intensité diffusée s'écrit donc en sommant sur les atomes [Guin 63] :

$$I(\vec{q}) = \sum_n \sum_n f_n(q) f_{n'}(q) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})} \quad (3.43)$$

Elle peut se décomposer en un terme constant qui est le pouvoir total de diffusion et un terme d'interférence dépendant des positions relatives des atomes (si f_n est indépendant de n) :

$$I(\vec{q}) = \sum_n f_n^2(q) + \sum_n \sum_{n' \neq n} f_n(q) f_{n'}(q) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})} \quad (3.44)$$

Comme $I(q)$ est réel, le terme d'interférence peut aussi s'écrire comme une somme de cosinus. L'intensité diffusée par N atomes semblables vaut, en posant $\vec{r}_{nn'} = \vec{r}_n - \vec{r}_{n'}$:

$$I(\vec{q}) = N f^2(q) + f^2(q) \sum_n \sum_{n' \neq n} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{nn'}) \quad (3.45)$$

A partir des positions relatives des atomes, on peut déterminer l'intensité diffusée. Comme celles ci peuvent fluctuer dans le temps et dans l'espace, l'intensité effectivement mesurée est une valeur moyenne prise dans le temps (temps d'acquisition) et l'espace (hétérogénéité de l'échantillon et fluctuations éventuelles de la position du faisceau X incident). En considérant que les fluctuations sont isotropiques à 3 dimensions (3D), on aboutit à l'équation de Debye d'une poudre, correspondant à un motif élémentaire constitué des N atomes orientés dans toutes les directions dans l'échantillon sondé [Guin 63, Sado 80] :

$$\overline{\cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{nn'})} = \frac{\sin(qr_{nn'})}{qr_{nn'}} \quad (3.46)$$

$$I(q) = N f^2(q) + f^2(q) \sum_n \sum_{n' \neq n} \frac{\sin(qr_{nn'})}{qr_{nn'}} \quad (3.47)$$

Cette démarche nous sera très utile pour interpréter les figures GISAXS des multicouches discontinues comme étant semblables à celles obtenues par un motif à 3D de particules pouvant prendre toutes les orientations contenues dans le plan des couches.

3.4.2.3 Intensité diffusée par une assemblée de particules

Intensité diffusée par une particule

Quand la matière peut être considérée comme continue, le pouvoir de diffusion est alors donné par la densité électronique $\rho_e(\vec{r})$. Pour des atomes semblables formant une particule $\mathcal{P}$ homogène de densité ρ , la fonction $\rho_e(\vec{r})$ peut être étendue à tous les vecteurs $\vec{r}$ de l'espace à condition d'introduire la fonction de forme $\sigma(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} \sigma(\vec{r}) &= 1, \quad \vec{r} \in \mathcal{P} \\ &= 0, \quad \vec{r} \notin \mathcal{P} \end{aligned} \quad (3.48)$$

L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) A^*(\vec{q}) = I_0(\vec{q}) \rho^2 \int \int \sigma(\vec{r}_1) \sigma(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (3.49)$$

$$= I_0(\vec{q}) \rho^2 F^2(\vec{q}) \quad (3.50)$$

$I_0(\vec{q})$ est l'intensité diffusée par un électron ($A_e(\vec{q}) A_e^*(\vec{q})$) et le carré de $F(\vec{q})$ est par définition le facteur de forme de l'assemblée de points diffusants. Par la suite, les intensités seront exprimées

en unité I_0 . En posant $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, l'intensité diffusée correspond à la transformée de Fourier de la fonction de Patterson (ou fonction d'autocorrélation de la densité électronique) :

$$I(\vec{q}) = \int P(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (3.51)$$

$$P(\vec{r}) = \int \rho_e(\vec{r}') \rho_e(\vec{r}' - \vec{r}) dV' \quad (3.52)$$

La fonction de Patterson diffère à une constante près de la fonction d'autocorrélation de la fluctuation de la densité électronique $\mathcal{A}(\vec{r})$:

$$\mathcal{A}(\vec{r}) = P(\vec{r}) - \rho_e^2 V \quad (3.53)$$

$$\mathcal{A}(\vec{r}) = \int \eta(\vec{r}') \eta(\vec{r}' - \vec{r}) dV' \quad (3.54)$$

$$\eta(\vec{r}) = \rho_e(\vec{r}) - \bar{\rho}_e \quad (3.55)$$

$$\bar{\rho}_e = \int \rho_e(\vec{r}) dV \quad (3.56)$$

La transformée de Fourier d'une constante est un pic de Dirac en $\vec{q} = \vec{0}$, toute l'information sur l'arrangement des atomes est donc donnée par la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des fluctuations en dehors de l'origine du réseau réciproque :

$$I(\vec{q}) = \rho_e^2 V \delta(q) + \int_V \mathcal{A}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (3.57)$$

La diffusion des rayons X est donc sensible aux fluctuations spatiales (et temporelles) de la densité électronique et non à sa valeur absolue. On peut introduire la fonction d'autocorrélation sans dimension $\gamma(\vec{r})$ définie par :

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{\rho_e^2 V} \mathcal{A}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \sigma(\vec{u}) \sigma(\vec{u} + \vec{r}) d\vec{u}^3 \quad (3.58)$$

A partir de ces définitions, deux approches sont possibles pour déterminer l'intensité diffusée par une assemblée de particules de densité électronique différente de celle de la matrice dans laquelle elles baignent. La première seulement sera traitée par la suite. Elle considère qu'il n'y a pas de corrélations entre la forme des particules et leurs positions relatives. La seconde approche non développée ici considère l'assemblée comme un tout, sans distinguer forme et organisation relative, formant un mélange biphase. Elle se base sur la description de la fonction d'autocorrélation sans dimension obtenue à partir de l'intensité mesurée, dans le cas de système 2D ou 3D. Elle semble rigoureusement inapplicable à l'étude des clichés GISAXS des MD présentant un désordre 2D avec des corrélations dans la troisième dimension.

Décorrélation position-forme

Lors du calcul de l'intensité moyenne sur le temps et l'espace, on peut considérer que du point de vue statistique le facteur de forme d'une particule donnée est la réalisation de la variable aléatoire $F(\vec{q})$. De même, les positions relatives des particules sont des réalisations d'une variable aléatoire appelée facteur de structure $S(\vec{q})$. Cette description statistique est justifiée par le grand nombre de particules. A partir de l'équation (3.44), en supposant la décorrélation entre les réalisations du facteur de forme et celles du facteur de structure (la moyenne du produit de

grandeurs aléatoires décorrélées est le produit des moyennes), l'intensité diffusée moyenne par N particules peut s'écrire :

$$I(\vec{q}) = N \overline{F^2(\vec{q})} + \overline{F(\vec{q})}^2 \sum_n \sum_{n' \neq n} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})} \quad (3.59)$$

Dans le cas de particules **identiques** centrosymétriques orientées de manière aléatoire, l'intensité est le produit du terme de forme $(\overline{F^2(\vec{q})} = \overline{F(\vec{q})}^2)$ par le facteur de structure $S(\vec{q})$ décrivant l'organisation relative des barycentres des particules :

$$I(\vec{q}) = N \overline{F^2(\vec{q})} S(\vec{q}) \quad (3.60)$$

$$= \overline{F^2(\vec{q})} \left(N + \sum_n \sum_{n' \neq n} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})} \right) \quad (3.61)$$

Facteur de structure - fonction de corrélation réduite $g(\vec{r})$

Pour un grand nombre N de particules, on peut définir une fonction $g(\vec{r})$ telle que $N g(\vec{r}) dV/V$ représente (en moyenne sur tous les centres de particules de l'échantillon de volume total V) le nombre de centres dans le volume dV distant de $\vec{r}$ d'un centre donné. $g(\vec{r})$ tend pour les grandes distances vers sa valeur moyenne égale à 1 (figure 3.15). L'intensité diffusée correspondante $S(\vec{q})$ hors origine provient des déviations à cette moyenne. Les déviations apparaissent en raison de l'impossibilité d'interpénétration des particules et quand il y a une organisation préférentielle marqué par un maximum de probabilité en $r = \lambda_c$. Le facteur de structure $S(\vec{q})$ présente alors lui aussi un pic dont la position tend vers $q_c = 2\pi/\lambda_c$, d'autant plus que le pic de la $g(\vec{r})$ est marqué (i.e. que la disposition relative des particules est ordonnée). De plus, $S(q)$ tend vers 1 à grand q . L'écart à la densité moyenne N/V constitue le contraste électronique effectif. Le facteur de structure se détermine donc en fonction de la fonction $g(\vec{r})$ ou de la même fonction moyennée selon toutes les directions $g(r)$ [Guin 55, Glat 82] :

$$N S(q) = N \left(1 + \frac{N}{V} \delta(\vec{q}) + \frac{N}{V} \int_V (g(\vec{r}) - 1) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \right) \quad (3.62)$$

$$N S(q) = N \left(1 + \frac{N}{V} \delta(q) + \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr \right) \quad (3.63)$$

$$g(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} g(\vec{r}) d\Omega \quad (3.64)$$

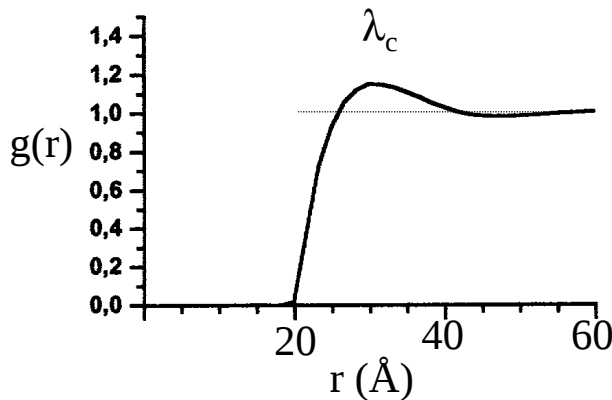


FIG. 3.15 – Fonction de corrélation radiale $g(r)$ typique des centres de particules de rayon 20Å (d'après [Vass 00]). $g(r)$ est nulle jusqu'à 20Å en raison de l'impossibilité d'interpénétration des particules (modèle des sphères dures). Elle présente un maximum en λ_c et tend de manière oscillante vers 1 pour les grandes valeurs de r .

De manière générale, $g(r)$, appelée fonction de corrélation radiale (réduite), n'est pas connue. Elle peut se calculer à partir de modèles physiques au prix de simplifications [Guin 63, p. 66]. Si l'allure et le comportement de $g(r)$ influence directement le comportement de $S(q)$ avec q , plusieurs assemblées de particules de morphologie et d'organisation différentes peuvent conduire à des intensités diffusées $I(\vec{q})$ similaires compte tenu de l'incertitude due aux erreurs de mesures et d'analyses.

Facteur de forme

Quand le terme de structure vaut 1, les variations de $I(q)$ sont gouvernées par celles du facteur de forme (le dernier terme d'interférence de l'équation (3.61) disparaît). Cette situation existe pour tout q dans le cas où les particules sont diluées (grande distance de séparation par rapport aux dimensions caractéristiques des particules). Elle existe aussi à grand q après les oscillations de structure de $S(q)$. Cependant, deux raisons principales rendent difficile l'extraction d'information morphologique à grands q . D'une part, le rapport signal sur bruit et sur fond est plus faible à grand q qu'à petits q . Il est ainsi impératif de soustraire au mieux le fond continu.

La détermination des paramètres morphologiques est donc possible à petits q à condition qu'il n'y ait pas de pic de la fonction $S(q)$. Guinier a montré dans le cas de particules centrosymétriques orientées de manière aléatoire, que le facteur de forme moyen s'apparentait en très bonne approximation à une gaussienne :

$$I(q) \sim I(0)e^{-q^2 R_G^2/3} \quad (3.65)$$

En pratique, on détermine un rayon caractéristique des particules, rayon dit de "giration" R_G , donnée par la pente de $\ln(I)$ en fonction de q^2 pour des valeurs de q proches de l'origine (équ. 3.65). Le rayon de giration est analogue au moment d'inertie en mécanique. Il dépend de la position des atomes relativement au centre de symétrie :

$$R_G^2 = \frac{1}{V} \int r^2 dV \quad (3.66)$$

Pour une sphère de rayon R , le calcul donne :

$$R_G = \sqrt{\frac{3}{5}} R \quad (3.67)$$

3.4.3 Détails expérimentaux

Nous avons utilisé le goniomètre multitechnique à l'air de la ligne CRG-IF (BM32) de l'ESRF pour mesurer les figures GISAXS des multicouches discontinues. Ces expériences correspondent aux premières expériences (exploratoires) GISAXS sur cet instrument. L'incidence a été fixée selon les systèmes entre 0.2 et 0.3° . L'intensité diffusée a été détectée avec une caméra CCD à 2 dimensions.

- La caméra CCD est constituée d'une fine couche de Gd déposée sur une plaque de verre ($65 \times 65 \text{ mm}^2$). Sous irradiation X, l'atome Gd émet un rayonnement de fluorescence dans le visible. La plaque de verre est en vis à vis avec un tableau d'entrée de fibres optiques qui vont transmettre le signal de fluorescence vers un tableau de semiconducteurs de type CCD plus petit ($24 \times 24 \text{ mm}^2$) composé de 1242 par 1152 pixels de $56 \mu\text{m}$ de large (au niveau

de l'entrée de la fibre optique). La lecture du tableau CCD prend une vingtaine de secondes quelles que soient les charges accumulées sur les pixels et le temps d'exposition. Ce type de détecteur possède une dynamique de 16 bits et un très faible niveau de bruit.

- L'énergie de travail a été fixée à 17700 eV en raison de la présence du seuil d'absorption du Zr à 18000eV et pour bénéficier du maximum de flux ($\sim$ énergie critique) à la sortie de l'aimant de courbure de la ligne BM32.
- La diffusion des rayons X par les feuilles de kapton situées au deux extrémités d'un tube à vide placé entre l'échantillon et le détecteur nous a obligé à travailler à l'air. La distance échantillon-détecteur a été choisie la plus petite possible (325mm) de façon à limiter la diffusion par l'air (fond diffus). Elle a été limitée par la fin du rail sur lequel on pouvait translater la caméra CCD sur plus de 1500mm. La taille des figures GISAXS pouvait atteindre 400x400 pixels² (soit 2cm² environ). Nous n'avons donc pas utilisé tous les pixels de la caméra ni une résolution spatiale optimale.

Résumé

La diffusion centrale aux petits angles en incidence rasante est adaptée à l'étude de la morphologie de particules noyées dans un film mince déposé sur un substrat. Elle est non destructive et permet de déterminer avec une très bonne statistique les distances de corrélation entre les fluctuations de densité électronique. L'intensité mesurée est directement reliée à la forme moyenne des particules ainsi qu'à leur taille, et à leur organisation dans le film déposé. Toutefois, ce signal ne correspond pas à une morphologie unique compte tenu des erreurs de mesures et d'analyse.

3.5 Réflectivité et Diffraction X

Les techniques de diffraction X en laboratoire sont très souvent utilisées dans la caractérisation des matériaux sous forme de film mince et multicouches. Elle permettent d'obtenir des informations sur la qualité des empilements atomiques, le degré de cristallinité des couches continues, la rugosité aux interfaces et la périodicité. Le rayonnement synchrotron est requis dans la détermination de la structure cristallographique des couches discontinues (couches granulaires).

3.5.1 Réflectivité X

La réflectivité X aux petits angles (incidence $< 10^\circ$) est donnée par le profil de densité selon la direction perpendiculaire au plan des couches. Le diffractomètre utilisé permet de varier de manière symétrique l'angle d'incidence θ en tournant l'échantillon et de mesurer l'intensité réfléchi à un angle d'émergence θ à l'aide d'un détecteur fixée sur bras mobile (figure 3.16). Le faisceau X incident est un faisceau monochromatique issu d'une cathode de Cu ($\lambda_{Cu} = 1.54\text{\AA}$). L'intensité réfléchi décroît avec θ et présente dans le cas de multicouches périodiques de nombreuses petites franges dites de Kiessig et plusieurs pics de Bragg. Les mesures de réflectivité X sur les MD ont servi à la calibration des vitesses de dépôt et à fixer le bon angle d'incidence pour les mesures GISAXS. L'analyse quantitative des courbes n'a pas été entreprise pour l'instant et constitue une perspective d'études.

Les franges de Kiessig sont dues aux interférences constructives et destructives entre les amplitudes diffusées au niveau de l'interface air/multicouche et de celle multicouche/substrat

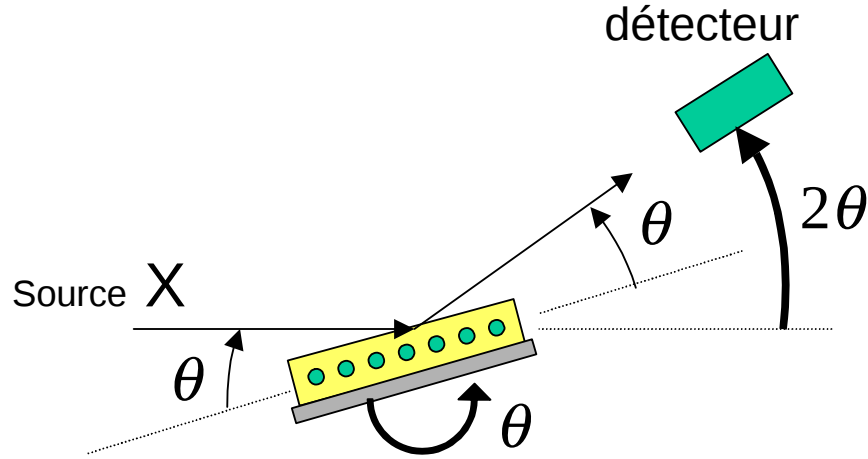


FIG. 3.16 – Mesure de l'intensité réfléchie en configuration symétrique : rotation de l'échantillon de θ et mouvement du détecteur de 2θ .

[Kies 31]. La période des franges est liée à l'épaisseur totale du film e_{totale} . L'amplitude des oscillations des franges ainsi que le domaine angulaire où elles apparaissent indiquent la qualité des deux interfaces en terme de rugosité. La position angulaire des maxima des franges vérifie la loi de Bragg corrigée de la réfraction :

$$\sin^2 \theta_n = \left(\frac{\lambda}{2\Lambda_z}\right)^2 n^2 + 2\delta \quad (3.68)$$

Dans cette étude, nous nous sommes limités aux mesures classiques de réflectivité spéculaire (variation de θ couplée de manière symétrique avec celle du détecteur de 2θ). L'analyse s'est en définitive limitée à l'obtention de la période Λ_z et l'observation qualitative de l'état de rugosité des interfaces juste après le dépôt et le recuit éventuel. Il demeure en effet encore délicat d'ajuster les courbes de réflectivité mesurées à partir de modèles traditionnels ou de tirer par inversion de transformée de Fourier le profil de la densité électronique [Hazr 00, Sany 98]. L'intensité réfléchie dans l'approximation cinématique (intensité des rayons diffusés négligeable devant le rayon incident) dépend de la dérivée du profil de la densité électronique projeté suivant z (direction normal à la surface) :

$$I_{\text{réfléchi}} = I_{\text{incident}} R_F(q_z) \quad (3.69)$$

$$R_F(q_z) = \frac{(4\pi r_e)^2}{q_z^4} \left| \int \frac{\partial \rho_{\text{el}}(z)}{\partial z} e^{i q_z z} dz \right|^2 \quad (3.70)$$

Cette expression est valable dans le cas de surface plane. On peut tenir compte des rugosités de surface en modifiant en conséquence le profil de $\rho_{\text{el}}(z)$ projeté. Si l'on admet une distribution gaussienne des aspérités, de largeur σ_z , le profil de densité aura la forme d'une fonction erreur, sa dérivée une gaussienne. L'intensité réfléchie doit être alors multipliée par $\exp(-q_z^2 \sigma_z^2)$. La réflectivité sur les MD rentre difficilement dans le cadre du modèle précédent d'une faible rugosité. Des études plus approfondies à l'aide de "rocking curves" (variations de θ à détecteur fixe) et de la réflectivité hors spéculaires (variation de θ et du détecteur en $2\theta - \epsilon$) devraient permettre de mieux déterminer les contributions spéculaires et hors spéculaires diffuses liées au caractère discontinu des couches.

3.5.2 Diffraction X aux grands angles

La diffraction X aux grands angles permet de résoudre la structure cristallographique des films minces, c'est à dire la nature de l'empilement atomique, distance et angles dans la maille. Les interférences entre les ondes diffusées apparaissent pour des distances de corrélations de l'ordre de l'Angström.

La géométrie de mesure couramment utilisée est semblable à celle d'une mesure de réflectivité. La diffusion dans la direction 2θ s'apparente à une réflexion de l'onde plane sur des plans réticulaires d'atomes. On parle de diagramme de poudre quand la désorientation aléatoire de ces plans conduit à des anneaux de diffusion de rayon angulaire 2θ . L'orientation préférentielle des plans est appelée texture et se traduit par des maxima de l'intensité dans les anneaux de diffusion à certains azimuths. A partir des angles de diffusion d'un diagramme de poudre, on peut remonter aux dimensions de la maille et à celle du motif. Pour les petites entités diffusantes que sont les nanoparticules, il est nécessaire de disposer d'un très grand flux de photons. Le rayonnement synchrotron est alors tout indiqué. Nous avons effectuées quelques expériences de diffraction à l'ESRF-BM32 et deux diagrammes ont pu aussi être enregistrés sur ID09. L'analyse des profils de raie permet de séparer les contributions liées aux variations du paramètre de maille au sein de la particule et à la taille des cristallites. Elle nécessite une bonne statistique, un diagramme bien résolu, et plusieurs pics de diffraction correspondant à la phase en question.

3.6 Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique de sonde local des interactions hyperfines entre le noyau d'un élément atomique sélectionné et son environnement. Elle permet notamment dans le cas du fer de sonder l'ordre local magnétique (magnétisme provenant des électrons). Le mode de détection de conversion d'électron permet de sonder des profondeurs variables des premières rangées atomiques à $1\mu\text{m}$ sous la surface. Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter à [Gons 75, Gibb 76, Régn 70].

3.6.1 L'effet Mössbauer

L'effet Mössbauer consiste en l'émission ou l'absorption résonante d'un photon γ sans perte d'énergie par recul du noyau. Cet effet est seulement observable pour des noyaux emprisonnés dans une matrice solide. Le spectre énergétique d'émission γ du noyau atomique ^{57}Fe est une lorentzienne de largeur naturelle $\Gamma = \hbar/\tau$, où τ est le temps de vie de l'état nucléaire excité ($E_\gamma = 14.4\text{keV}$, $\tau = 1.4 \cdot 10^{-7}\text{s}$, $\Gamma = 4.6 \cdot 10^{-9}\text{eV}$). La lorentzienne est très piquée, $\Gamma/E_\gamma = 3 \cdot 10^{-13}$. Quand le noyau est isolé, l'émission du photon γ entraîne de manière mécanique le recul du noyau. L'énergie de recul E_R du noyau de ^{57}Fe vaut $2 \cdot 10^{-3}\text{eV}$. Comme le noyau n'est jamais au repos, l'énergie du photon émis doit être corrigée de l'effet Doppler. Quand les directions d'émission γ et du vecteur vitesse $\vec{v}$ forment un angle θ , l'énergie du photon émis devient $E_{\gamma D} = E_\gamma |\vec{v}| \cos \theta / c$, où c est la célérité de la lumière dans le vide. Dans le cas du déplacement thermique des noyaux de ^{57}Fe , la largeur de raie d'émission vaut $7 \cdot 10^{-3}\text{eV}$. L'absorption par un noyau de ^{57}Fe d'un photon γ émis par un autre noyau ^{57}Fe exige que l'énergie du photon appartienne à la fois aux spectres d'émission et d'absorption. Ceux-ci sont décalés en raison du

recul (énergie $\pm E_R$ selon le processus) et élargie par l'agitation thermique (fig. 3.18).

L'absorption résonante des photons γ lorsqu'il n'y a pas de recul du noyau (noyau ancré dans le cristal) et lorsque l'agitation thermique est faible (basse température) est appelée effet Mössbauer. L'efficacité de cet effet est mesurée par une fraction f d'atomes de Fe sondé, facteur

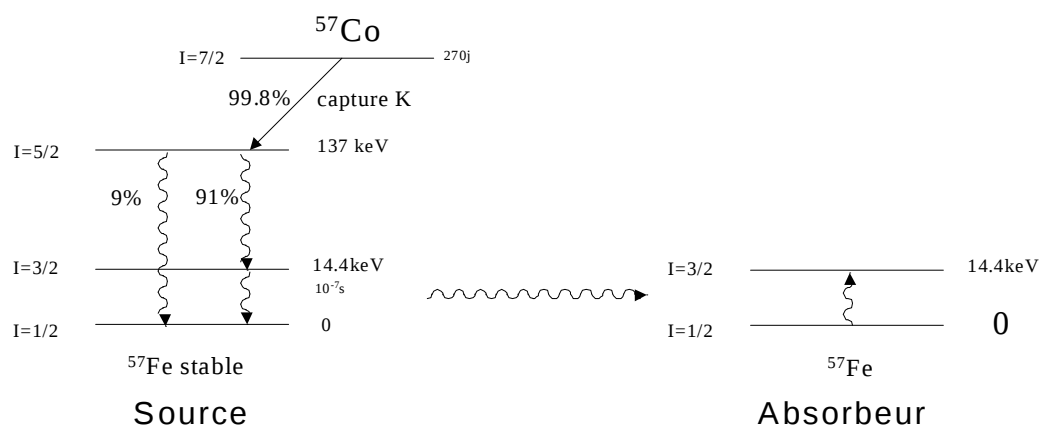


FIG. 3.17 – L'effet Mössbauer dans le fer consiste à l'absorption résonante d'un photon γ sans recul du noyau. La source de photon γ est un élément parent ^{57}Co qui par désintégration devient un élément ^{57}Fe semblable à ceux présents dans l'échantillon à étudiés. Le photon émis par la source possède exactement l'énergie résonante correspondant à la transition dans le noyau absorbeur quand il n'y a pas dégradation de l'énergie par son recul.

Lamb-Mössbauer ou facteur d'absorption sans recul, qui dépend de la température de Debye du cristal (traduisant la rigidité des liaisons atomiques) et de la température de mesure (f augmente lorsque T diminue).

La spectroscopie Mössbauer utilise l'effet Mössbauer en effectuant un balayage en énergie des photons γ incidents par effet Doppler. La largeur des spectres Mössbauer est typiquement de 10^{-6}eV autour de E_γ . A une vitesse v (algébrique) donnée de la source correspond une énergie des photons incidents par la relation :

$$E_{inc} = E_\gamma \frac{v}{c}$$

Dans le cas du fer, une vitesse de 1cm/sec de la source correspond à une variation de $5 \cdot 10^{-7}\text{eV}$ par rapport à 14.4keV ! Le déplacement de la source permet donc d'étudier les structures hyper-fines des niveaux d'énergie nucléaire sensibles à l'environnement électronique et magnétique du noyau dans l'échantillon absorbeur. La modulation en énergie est réalisée par effet doppler sur une source monochromatique d'un élément parent de l'élément absorbeur (fig. 3.19). Dans le cas du noyau ^{57}Fe , la source utilisée est du Rh dopé au ^{57}Co radioactif. Avec une durée de vie de 270 jours, le noyau de Co se désintègre en un noyau radioactif de ^{57}Fe excité qui relaxe à son tour en émettant principalement un photon γ d'énergie $E_\gamma = 14.4\text{keV}$ (transition $I=3/2$ à $I=1/2$). Le photon va pouvoir être absorbé par un noyau de ^{57}Fe présent naturellement dans l'échantillon avec une abondance d'isotopique de 2.2%.

De façon analogue au mode détection d'électrons de conversion en EXAFS, la spectroscopie Mössbauer peut être pratiquée en récoltant les électrons provenant de l'échantillon en conséquence de l'absorption (CEMS : Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy). Un processus de

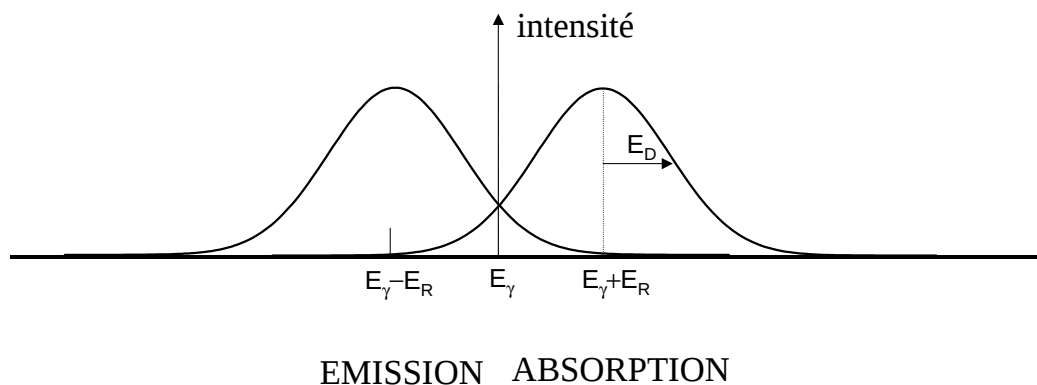


FIG. 3.18 – Superposition des probabilités d'émission et d'absorption en fonction de l'énergie. La partie commune des spectres de probabilité correspond à la probabilité d'émission et d'absorption d'un photon γ par un atome émetteur et un atome absorbeur agités thermiquement (largeur E_D) et non ancrés dans un cristal (énergie de recul $\pm E_R$).

relaxation après absorption d'un rayon gamma alternatif à celui d'une réémission d'un rayon gamma, est celui de l'éjection d'un électron de la couche K avec une énergie cinétique de 7.3 keV. Le signal électronique récolté et amplifié par un channeltron est donné principalement par ces électrons qui proviennent d'une profondeur maximale de l'ordre de 1000Å [Kord 84]. Le signal est proportionnel à l'absorption gamma. La CEMS est donc une technique de caractérisation de surface. Elle est par ailleurs sensible à au moins 10^{14} atomes de ^{57}Fe par cm^2 . A l'aide d'un channeltron on mesure un courant proportionnel à l'absorption γ dans l'échantillon à l'énergie E . A l'aide d'un cryostat, les spectres CEMS ont pu être mesurés entre 4.2K et 300K.

Les niveaux d'énergies nucléaires présentent des structures hyperfines. Celles-ci apparaissent en raison des couplages des grandeurs nucléaires et électroniques intervenant dans l'Hamiltonien d'interaction hyperfine. Trois types d'interactions hyperfines peuvent être présentes dans un spectre Mössbauer. L'intensité des énergies de couplage et les champs hyperfin sont données de manière usuelle en mm/s.

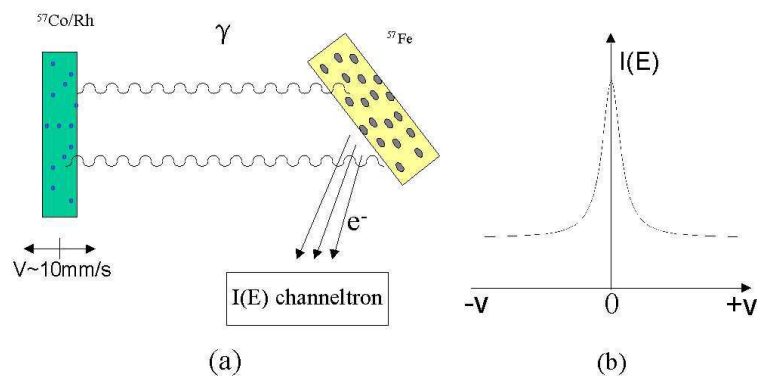


FIG. 3.19 – (a) modulation de l'énergie de la raie γ émise par la source de ^{57}Co par effet Doppler en déplaçant la source de $\pm v$. Les produits électroniques issus de l'absorption des rayons γ au niveau de l'échantillon absorbeur sont récoltés par un channeltron. (b) Courbe d'intensité d'absorption en fonction de v , i.e. de l'énergie des photons γ .

3.6.2 interactions hyperfines

3.6.2.1 interaction monopolaire électrique-Déplacement isomérique

L'interaction monopolaire électrique couple la variation du rayon nucléaire avec la densité de probabilité électronique dans le noyau. C'est une interaction coulombienne entre le noyau et les électrons. Le noyau n'est pas une charge ponctuelle et ne possède pas le même rayon selon qu'il est dans son état fondamental ou dans son état excité. Cette interaction se traduit par un déplacement dit "isomérique", δ , du pic d'absorption par rapport à une énergie de référence ($\delta=0$ mm/s pour le centre de gravité du spectre magnétique hyperfin du fer avec la même source γ). D'un point de vue expérimental, δ est proportionnel, d'une part à la variation relative du rayon nucléaire entre l'état excité et fondamental et d'autre part à la différence de densité électronique des

ORIGINE	ELECTROSTATIQUE		MAGNETIQUE
	(a) DEPLACEMENT ISOMERIQUE δ	(b) COUPLAGE QUADRUPOLAIRE $\frac{1}{2}Q$	(c) INTERACTION MAGNETIQUE ZEEMAN $\frac{1}{2}\mu_N$
QUANTITE NUCLEAIRE	$\langle R^2 \rangle$	Q	μ_N
QUANTITE ATOMIQUE	$ \Psi(0) ^2$	$\vec{\nabla} \vec{E}$	H_{hf}
NIVEAU D'ENERGIE et TRANSITIONS			
SPECTRE MÖSSBAUER TYPE			

FIG. 3.20 – Illustration des trois types d'interaction hyperfine. Colonne (a) : interaction hyperfine monopolaire électrique ou déplacement isomérique δ (produit de la valeur moyenne du carré du rayon nucléaire R par la densité électronique au niveau du noyau $|\Psi(0)|^2$). Colonne (b) : interaction hyperfine quadrupolaire électrique ou couplage quadrupolaire (produit du moment quadrupolaire du noyau Q par le gradient de champ électrique $\vec{\nabla} \vec{E}$ au niveau du noyau). Colonne (c) : interaction hyperfine magnétique ou Zeeman (produit du moment magnétique du noyau μ_N par le champ magnétique hyperfin H_{hf} au niveau du noyau). Alors que δ produit un décalage en énergie des raies Mössbauer, la présence d'une interaction quadrupolaire électrique et magnétique hyperfine se traduit respectivement par une levée de dégénérescence partielle et complète des niveaux nucléaires $I=3/2$ et $I=5/2$ du noyau ^{57}Fe .

électrons s au niveau des noyaux source et absorbant. Comme en absorption X, la spectroscopie Mössbauer peut permettre de déterminer l'état de charge de l'atome de Fe, principalement parce que la couche $3d^6$ (Fe^{2+}) écrante davantage la probabilité de présence des électrons de la couche $4s$ au niveau du noyau que ceux de la couche $3d^5$ (Fe^{3+}). Les déplacements isomériques observés selon la nature des ligands (remplissage de la couche $4s$) sont : $\delta(Fe^{2+})=0.7-1.5$ mm/s et $\delta(Fe^{3+})=0.2-0.7$ mm/s.

3.6.2.2 interaction quadrupolaire électrique-Eclatement quadrupolaire

L'interaction quadrupolaire électrique couple le moment quadrupolaire électrique du noyau avec le gradient de champ électrique crée par les charges extérieures au noyau. La distribution de charge nucléaire dans l'état excité n'est pas nécessairement sphérique alors qu'elle l'est dans l'état fondamental. Cette distribution est généralement supposée être représentée par un ellipsoïde de révolution. Elle est alors décrite par le moment quadrupolaire électrique défini par

$$Q = \int \frac{\rho(\vec{r})}{e} r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) dV$$

où e est la charge de l'électron, ρ la densité électrique et θ l'angle entre le vecteur position dans le noyau et l'axe du spin nucléaire. Quand $Q > 0$, l'axe principal des charges nucléaires est selon l'axe du spin. Quand $Q < 0$, l'axe principal est perpendiculaire à l'axe.

Les charges extérieures créent un gradient de champ électrostatique de nature tensorielle. Le couplage du gradient électrique avec Q provoque un éclatement quadrupolaire de l'état nucléaire excité ($I=3/2$ de ^{57}Fe) : en supposant que la distribution des charges extérieures est à symétrie axiale, le niveau d'énergie dégénéré se clive en deux niveaux séparés par l'énergie quadrupolaire $\Delta = e^2 q Q / 2$. Le facteur $q = V_{zz} / e$ est l'intensité du gradient électrique (dérivée seconde du potentiel électrostatique) selon la direction principale où il est le plus intense, rapportée à la charge de l'électron. En absence d'interaction magnétique hyperfine (cf. § suivant), l'éclatement quadrupolaire se traduit dans les spectres Mössbauer par l'existence de deux pics appelé doublet quadrupolaire. Il a pour origine une asymétrie de la distribution des charges extérieures : charges du réseau atomique et charges électroniques de la couche de valence de l'atome absorbant ionique. Du fait de ces deux contributions, il est en pratique difficile de donner une correspondance unique entre la valeur de l'éclatement quadrupolaire et les distortions de l'environnement atomique du noyau de $^{57}Fe^{2+}$ ($\Delta = 0.7 - 1.8$ mm/s). Dans le cas de $^{57}Fe^{3+}$, Δ est uniquement due à l'asymétrie de distribution des charges du réseau atomique ($\Delta = 0 - 0.8$ mm/s).

3.6.2.3 interaction magnétique-Eclatement hyperfin

L'interaction dipolaire magnétique couple le spin nucléaire μ_N avec le champ magnétique hyperfin H_{hf} produit indirectement le champ de polarisation de cœur ou de spin des électrons. H_{hf} se traduit par une levée de la dégénérescence des niveaux nucléaires du noyau sondé. Dans le cas du fer, selon le nombre quantique de spin I , l'énergie de l'état fondamental ($I=1/2$) se sépare en deux sous niveaux espacés de $\mu_N H_f / I$ et celle de l'état excité ($I=3/2$) se sépare en quatre sous niveaux (espacés aussi de $\mu_N H_f / I$ avec le nombre I correspondant). Les spectres Mössbauer sont alors composés de seulement six pics (sextuplet) en raison des règles de sélection dipolaires

sur le nombre quantique nucléaire magnétique $m_I = -I, -I + 1, \dots, I$.

Le champ hyperfin H_f est une somme algébrique de champs de plusieurs origines :

- L'interaction d'échange entre les électrons $1s$ de coeur et ceux de la couche $3d$ incomplète dépend du spin. Il en résulte une différence de probabilité de présence de la densité $1s$ en fonction du spin ($\uparrow$ et $\downarrow$) au niveau du noyau. Ce déséquilibre induit un champ hyperfin, appelé champ hyperfin de coeur H_c .
- Le moment orbital des électrons dans les couches incomplètes $3d$ produit un champ hyperfin appelé champ hyperfin orbital H_{orb} (de sens opposé à H_c).
- Le noyau ressent aussi le champ dipolaire hyperfin H_{dip} rayonné par le moment de spin des électrons.

Pour le fer métallique, le champ hyperfin est essentiellement donné par le champ hyperfin de coeur (-330kOe). Le champ hyperfin de l'ion ferrique Fe^{3+} est d'environ -550kOe (la symétrie cubique de l'ion implique que $H_{orb} = 0$). Dans le cas de l'ion ferreux, Fe^{2+} , la contribution orbitale H_{orb} domine les autres et H_{hf} vaut typiquement entre 100 et 200kOe .

L'intensité relative des six raies du sextuplet magnétique vaut $3, R, 1, 1, R, 3$ avec $R = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta)$ où θ est l'angle entre la direction incidente des rayons γ et la direction de l'aimantation $\vec{M}$. On peut connaître par ce biais la direction moyenne de $\vec{M}$ de l'échantillon.

3.7 Présentation des résultats

Le tableau 3.2 récapitule les études réalisées sur les trois systèmes de multicouches discontinues métal-oxyde, dont les résultats seront présentés dans les trois chapitres suivants.

Chaque système peut se diviser en plusieurs séries correspondant à des séances d'élaborations différentes. Les premières séries ont été élaborées avant le début de cette thèse et les suivantes durant la thèse en fonction des résultats de la caractérisation obtenus sur les premières. Les vitesses de dépôt de l'élément métallique et de l'oxyde sont de l'ordre de $1\text{\AA}/\text{s}$ pour les premières séries et de $0.5\text{\AA}/\text{s}$ pour les dernières dans le but de limiter les phénomènes d'interdiffusion du métal et de l'oxyde et d'augmenter le degré d'ordre structural des couches de métal. Les épaisseurs déposées d'oxyde sont proches de $40\text{\AA}$ pour les trois systèmes étudiés, sauf pour certaines multicouches Co/ZrO_2 mesurées en GISAXS pour lesquelles l'épaisseur d'oxyde est plus faible. Les premières séries comportaient quatre épaisseurs de métal différentes, tandis que les dernières au moins six. Le domaine en épaisseur de métal couvert est de $20\text{\AA}$. Le nombre de répétitions était de 40 pour les premières séries et de 20 pour les suivantes. Pour des études spécifiques le nombre de répétitions a pu être descendu à 10, 5 ou 1. Le dernier cas est appelée tricouche, succession de trois couches oxyde/métal/oxyde. Les recuits après le dépôt (sur des échantillons différents) ont été effectués à des températures inférieures à 600°C . Les séries à base de ZrO_2 sont généralement recuites à des températures plus importantes que celles à base de SiO_2 en raison des propriétés de transport (cf. § 4.1).

La caractérisation a été menée de deux manières (tableau 3.2). La première consiste à mesurer systématiquement tous les échantillons d'une série, ou la plupart (signe X). La seconde, partielle, procède en caractérisant plusieurs échantillons représentatifs de l'ensemble d'une série (signe $\sim$).

		Fe/ZrO ₂		Co/ZrO ₂		Co/SiO ₂		
Elaboration	Vitesse de dépôt (Å/s)	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série	1 ^{ère} série	2 ^{ème} série	3 ^{ème} série
	V _{Métal}	1.5	0.5	0.87	0.51	0.85	1.17	0.94
	V _{Oxyde}	1.3	0.3	0.89	0.31	0.98	1.27	1.19
	Épaisseur métal (épaisseur oxyde~40 Å)	9.5, 12.5, 15.5 et 18.5 Å	5.8, 7.8 et 10.4 Å	4.6, 6.3, 10.7 et 15.8 Å	1.7, 5.7, 7.7, 9.7, 11.7, 13.7, 16.2, 21.1, 31.8 et 62.7 Å	4.5, 6.2, 10.5 et 14.8 Å	5, 9.7, 14.4 et 19.1 Å	4, 6.9, 9.7, 11.6, 15.3 et 19.1 Å
	Recuit thermique	500, 550 et 600°C		400 et 600°C	500 et 600°C	200, 300 et 400°C	200, 400 et 600°C	200, 300, 400, 500 et 600°C
Morphologie	Résistivité et Magnéto-résistance	×		×				
	Réflectivité	~		~		~		
	Microscopie Electronique en Transmission	~			~			~
	GISAXS	~	×		×	×		×
Structure	Diffraction X	~		~				~
	EXAFS et XANES	×		×		×		
	Spectroscopie Mössbauer	×						
Mesures Magnétiques		×	~	×	~			×

TAB. 3.2 – Tableau récapitulatif des trois systèmes multicouches étudiés avec leurs séries. La croix (X) ou le signe (~) indiquent respectivement que sur le nombre d'échantillons appartenant à une série donnée, la caractérisation a été (quasi) systématique ou partielle sur des échantillons représentatifs.

La *caractérisation morphologique* comprend quatre techniques, les trois premières de laboratoire et la dernière utilisant le rayonnement synchrotron. Les mesures de transport dont nous rappellerons les résultats obtenus avant le début de cette thèse, et les mesures de réflectivité X seront présentées en premier. Ensuite, plusieurs clichés de microscopie électronique en transmission ont été obtenus sur les trois systèmes. Enfin, le point fort de la caractérisation morphologique réside dans la mesure de clichés de diffusion GISAXS. La troisième série de Co/SiO₂ a notamment été mesurée de manière systématique.

La *caractérisation structurale* comprend deux techniques utilisant le rayonnement synchrotron, en diffraction en incidence rasante (aux grands angles) et en absorption (EXAFS et XANES). La troisième technique utilise l'absorption résonante Mössbauer des rayons gamma. La caractérisation par EXAFS a été effectuées sur toutes les séries des trois systèmes. Celle par diffraction à quelques échantillons représentatifs des trois systèmes. Les spectres Mössbauer à l'aide d'une source de ^{57}Co ont été mesurés pour le système Fe/ZrO_2 . L'utilisation des techniques de sondes locales dans ces matériaux est rare et représente un des intérêts de ce travail.

Enfin, la caractérisation magnétique concerne les trois systèmes. Les deux systèmes Fe et Co/ZrO_2 ont été moins étudiés que Co/SiO_2 en raison des résultats obtenus antérieurement dans la thèse de L. Giacomoni [Giac 98] sur Co/ZrO_2 et le stage de DEA de M. Cartier sur Fe/ZrO_2 . La réalisation de mesures magnétiques systématiques sur Co/SiO_2 a été motivée par les caractérisations GISAXS et EXAFS sur les mêmes échantillons.

Chapitre 4

Résultats : caractérisation morphologique

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de la caractérisation morphologique des multicouches discontinues. Les mesures de résistance permettent de connaître l'état de continuité ou de discontinuité de la couche au sens du transport électronique (dans le plan des couches). De tous les échantillons élaborés et recuits, seulement quelques uns, présentant une forte résistance électrique, ont été caractérisés du point de vue de la magnétorésistance. Nous présenterons les résultats obtenus durant les travaux antérieurs à cette thèse pour Co et Fe/ZrO₂ et ceux obtenus dans des échantillons très similaires à ceux étudiés ici pour Co/SiO₂. Les courbes de réflectivité ont été mesurées afin de vérifier simplement la structure périodique des multicouches après le dépôt et le recuit thermique consécutif, sans chercher à extraire la morphologie et la taille des particules. Les clichés de microscopie électronique permettent de confirmer directement l'existence d'une structure à la fois granulaire, observée par les mesures de transport, et périodique, observée par les mesures de réflectivité, et d'en mesurer les paramètres morphologiques. Les clichés GISAXS obtenus sur un grand nombre de multicouches permettent d'étudier la morphologie, et son évolution avec les épaisseurs déposées et le recuit thermique, des multicouches discontinues : taille et forme des particules et arrangement des particules dans le plan des couches et selon la direction perpendiculaire aux plans.

4.1 Transport électronique : résistivité et magnétorésistance

Les résultats présentés ici sont antérieurs à cette thèse et concernent les échantillons des premières séries de Fe/ZrO₂ et Co/ZrO₂. De manière plus ancienne encore, les propriétés de transport du système Co/SiO₂ ont été étudiées (sur d'autres échantillons que ceux caractérisés par la suite). Nous rappellerons les données présentes maintenant dans la littérature. Les conditions d'élaboration étant comparables, on peut donc considérer que les propriétés de transport des multicouches élaborées et caractérisées dans cette étude sont analogues à celles présentées ci-dessous, aux erreurs près sur les épaisseurs de métal déposées et le traitement thermique. Les mesures de transport ont été effectuées dans la géométrie CIP (cf. figure 2.20).

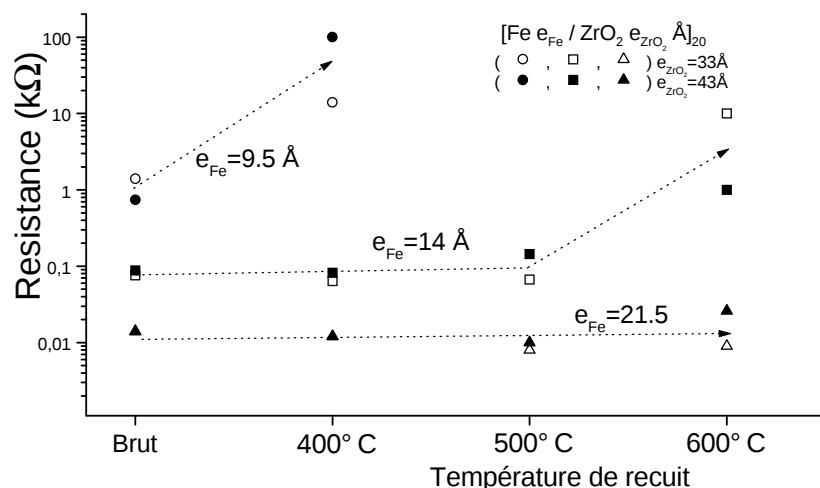


FIG. 4.1 – Mesure de résistance dans le plan (CIP) pour trois épaisseurs de fer, e_{Fe} et deux de ZrO_2 , à l'état brut de dépôt et pour plusieurs température de recuit [Giac 98]. Le palier de recuit a duré 20 min.

4.1.1 Multicouches Fe/ ZrO_2

Des mesures effectuées sur des multicouches Fe/ ZrO_2 ont donné des résultats moins fluctuants que ceux présentés dans [Auri 00]. Les valeurs des résistances sont présentées dans la figure (4.1) en fonction des épaisseurs déposées de fer e_{Fe} et pour deux épaisseurs d'oxyde e_{ZrO_2} .

Pour les faibles valeurs de résistance jusqu'à $R \sim 100 \Omega$, la couche de métal est continue au sens électrique, c'est à dire au-dessus du seuil de percolation. Il existe au moins un chemin de conduction entre les deux électrodes ($\sim 1 cm$). Pour des valeurs de résistance supérieures, la couche métallique est discontinue ou granulaire. A l'état brut de dépôt, les couches métalliques présentent un amas de percolation. Cet état n'exclut pas l'existence de particules métalliques en marge du chemin de percolation. Plus l'épaisseur déposée de fer, e_{Fe} , est importante moins la multicouche est résistante dans des proportions qui ne sont pas expliquées simplement par l'augmentation de la section métallique S dans la formule donnant la résistance $R = \rho l / S$, en fonction de la résistivité, ρ , de la longueur l du trajet des électrons d'une électrode à l'autre. La diminution de la résistance quand e_{Fe} augmente est attribuée à l'augmentation du nombre de chemins de percolation et de la fraction de surface occupée par la phase métallique des couches vues de dessus.

Avec le recuit thermique, les couches au-dessus du seuil de percolation et de faibles épaisseurs, $e_{Fe} \leq 14 \text{ Å}$, deviennent discontinues. La température de recuit, T_R , nécessaire à la transition continue-discontinue est d'autant plus importante que e_{Fe} est grand. Comme T_R est limitée à $600^\circ C$, il n'est pas possible de briser en îlots les couches d'épaisseurs supérieures ou égales à 21 Å .

Un recuit à température élevée ($T_R > 500^\circ C$) est nécessaire pour mesurer la magnétorésistance tunnel dans Fe/ ZrO_2 . Le taux de magnétorésistance obtenu sur la multicouche discontinue [Fe $9.5 \text{ Å} / ZrO_2$ 38 Å]₄₀ recuite à $550^\circ C$ a été de 0.3% à température ambiante.

4.1.2 Multicouches Co/ ZrO_2

La caractérisation électrique des multicouches Co/ ZrO_2 a été faite en partie dans la thèse de L. Giacomoni [Giac 98]. Nous redonnons ici les résultats principaux. Pour les multicouches, semblables à celles de la première série de cette étude, à l'état brut de dépôt, la résistivité dans

le plan (CIP) présente une chute importante de deux décades autour de $e_{Co}=12\text{\AA}$ qui correspond donc au seuil de percolation dans le plan. Pour $e_{Co}\leq 12\text{\AA}$, les couches sont discontinues, tandis que pour $e_{Co}\geq 12\text{\AA}$, elles sont au-dessus du seuil de percolation. Un recuit thermique permet de transformer les couches continues à l'état brut de dépôt en des couches discontinues. La courbe de magnétorésistance correspondant à la multicouche d'épaisseur e_{Co} immédiatement supérieure à $12\text{\AA}$ et recuite à 550°C est montrée dans la figure (2.22) du premier chapitre. Le taux de magnétorésistance obtenu est de 2% à température ambiante et pour $H=2\text{kOe}$.

4.1.3 Multicouches Co/SiO₂

Le transport électronique dans les multicouches discontinues Co/SiO₂ a été étudié par B. Diény et S. Sankar [Dien 98, Sank 98]. Les auteurs trouvent que la résistance est optimum pour $e_{Co}=20\text{\AA}$ avec un recuit à une température modérée, 300 et 350°C . Le taux maximal de magnétorésistance (MR) obtenu est de 3% à température ambiante et $H=2\text{kOe}$. L'augmentation du taux de MR en diminuant la température de mesure est aussi observée. De plus, le taux de MR CPP est supérieur à celui en CIP avec une traîne superparamagnétique à partir de 2kOe . La réponse MR(H) est toutefois beaucoup plus piquée à faible champ ($H<2\text{kOe}$) que celle du cermet Co/SiO₂ présentant le taux le plus important de magnétorésistance tunnel. Le maximum de résistance est atteint pour des champs supérieurs au champ coercitif (mesuré par un cycle d'aimantation), montrant par là l'existence de couplages magnétostatiques entre les moments portés par les particules de cobalt.

Résumé

Les multicouches discontinues présentent des propriétés de magnétorésistance à des degrés variables. A température ambiante, le système Co/SiO₂ présente la plus forte amplitude de magnétorésistance, un taux de 3%. Viennent ensuite, le système Co/ZrO₂, avec un taux de 2%, et Fe/ZrO₂ avec 0.3%. Ces amplitudes inférieures à celles observées sur les cermets Co, Ni dans Al₂O₃ et SiO₂, ont motivé l'étude approfondie de la structure et de la morphologie.

Des indications sur la morphologie des couches métalliques sont accessibles par des mesures de résistance électrique. Le seuil de percolation dans le plan des couches de Fe/ZrO₂, Co/ZrO₂ et Co/SiO₂ est atteint pour une épaisseur de métal déposé respectivement de 9, 12 et $20\text{\AA}$. En dessous de cette épaisseur critique, les couches brutes de dépôt sont discontinues ou granulaires à deux dimensions. Au-dessus, les couches sont continues au sens électrique. Avec le recuit thermique, il est possible de briser une couche continue en îlots. Les multicouches composées de ZrO₂, Fe et Co/ZrO₂, nécessitent des températures de recuit relativement plus intense ($T_R>500^\circ\text{C}$) pour observer la magnétorésistance tunnel, comparée à Co/SiO₂ ($T_R>200^\circ\text{C}$). Ces mesures sont effectuées sur des multicouches dont l'épaisseur de métal déposé est à la fois supérieure et proche de l'épaisseur correspondant au seuil de percolation à l'état brut de dépôt.

4.2 Réflectivité X

Les mesures de réflectivité permettent de vérifier : (1) l'existence de la structure multicouche par la présence des pics de Bragg, (2) la valeur de la période de la bicouche métal/oxyde, ainsi que (3) l'épaisseur totale du dépôt. La détermination précise de ces trois informations morphologiques ne nécessite pas d'ajustement de l'intensité réfléchie. L'ajustement des données est en effet difficile en raison de la morphologie granulaire dans le plan des couches.

4.2.1 Effet qualitatif du recuit sur les courbes de réflectivité

De la même façon que la qualité des interfaces air/multicouche et multicouche/substrat en terme de rugosité influe sur l'amplitude et l'amortissement des franges de Kiessig, la structure granulaire des couches métalliques conditionne de manière non univoque le nombre et l'intensité des pics de Bragg. Pour comprendre l'évolution des courbes de réflectivité avec le recuit thermique et l'épaisseur de métal déposé, il faut tenir compte de la relation entre la morphologie des couches granulaires et le profil de densité électronique projeté. La figure (4.2) représente deux situations schématiques. A l'état brut de dépôt, les agrégats formant les couches granulaires peuvent être assimilés à des cylindres. Le profil de la densité électronique de toute la multicouche projetée sur l'axe z est semblable à des créneaux. Après un recuit thermique, les agrégats sont plus volumineux et occupent une partie de l'espace initialement occupé par la

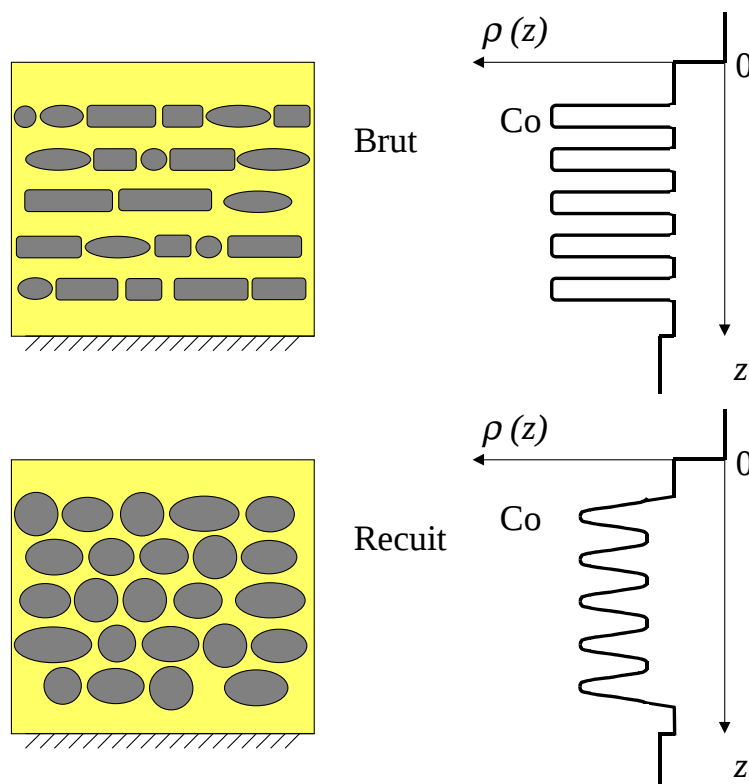


FIG. 4.2 – Schéma de MDs brute et recuite avec le profil de la densité électronique projetée $\rho(z)$. $\rho(z)$ varie de manière périodique avec z . Les variations de forme et de volume des particules entraînent une variation de la hauteur et de la largeur des oscillations de $\rho(z)$: brut de dépôt (cf. fig. 4.7), oscillations abruptes et amples ; recuit (cf. fig. 4.11), oscillations moins pentues et d'amplitude moins importante.

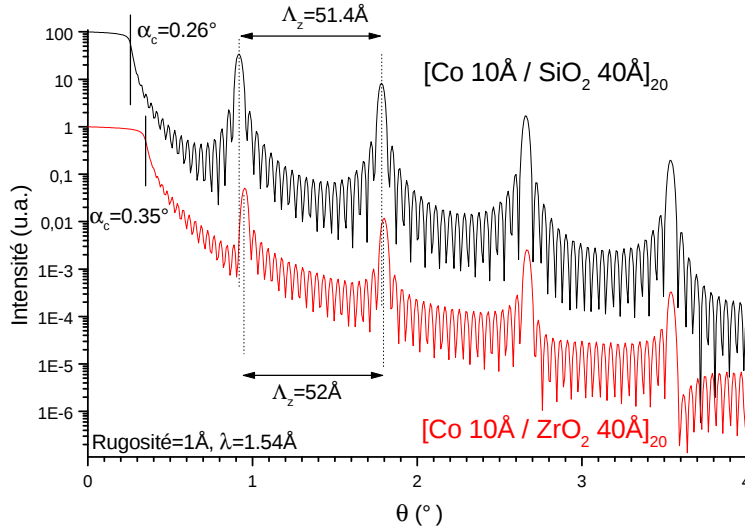


FIG. 4.3 – Simulation de l'intensité réfléchie par des multicouches de $[\text{Co } 10\text{\AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 40\text{\AA}]_{20}$ et $[\text{Co } 10\text{\AA} / \text{ZrO}_2 \text{ } 40\text{\AA}]_{20}$ à la longueur d'onde $\lambda=1.54\text{\AA}$. La rugosité a été fixée à $1\text{\AA}$. Les valeurs de la table (4.1) ont été utilisées dans le calcul par le serveur [CRXO]. L'estimation de la période de la bicouche conduit à une valeur supérieure de quelques $\text{\AA}$ à celle attendue. Les valeurs des angles critiques déduits des courbes sont en très bon accord avec ceux obtenus à partir de la formule (3.32). En raison du contraste électronique, l'intensité réfléchie de Co/SiO_2 est supérieure à celle de Co/ZrO_2 d'un facteur compris entre 5 et 7 selon les épaisseurs étudiées dans cette thèse.

matrice. Le profil de densité électronique projetée est alors semblable à une oscillation de plus faible amplitude que les créniaux précédents. Comme l'intensité des pics de Bragg est donnée par l'amplitude des oscillations, les pics de la multicouche recuite sont moins intenses et donc moins nombreux.

Un autre mécanisme lors du recuit contribue à augmenter l'intensité des pics de Bragg. L'amélioration de l'interface métal-oxyde par la séparation du métal et de l'oxyde permet en effet de réduire la dimension des régions en z dans lesquelles la densité électronique projetée varie entre la densité du métal et celle de l'oxyde. Les pentes accrues de la densité électronique projetée provoque ainsi l'augmentation de l'intensité des pics de Bragg. Pour les multicouches *discontinues*, la réduction de cette rugosité effective liée à de l'interdiffusion métal-oxyde est vraisemblablement négligeable devant celle liée à la taille et la forme tridimensionnelle des particules métalliques.

L'intensité au niveau des pics de Bragg dépend aussi du facteur de forme du motif que constitue la bicouche métal-oxyde, transformée de Fourier de la densité électronique projetée de la bicouche seule. Le facteur de forme module et atténue l'intensité due à la structure multicouche, peigne de sinus cardinaux (transformée de Fourier d'un peigne de Dirac dont le nombre de dents est fini, égal au nombre de répétitions du motif bicouche). Il présente des minima locaux dont la position peut coïncider avec celles de pics Bragg, en fonction du rapport de l'épaisseur du métal sur celle de l'oxyde¹.

Nous avons essayé d'ajuster les courbes existantes sans obtenir de résultats satisfaisants en raison de la forte valeur de la rugosité nécessaire pour reproduire l'intensité réfléchie au niveau des pics de Bragg. Nous nous sommes donc limités à estimer la période de la bicouche, de façon très simple, en mesurant l'écart angulaire entre les pics de Bragg. L'erreur commise en raison de la réfraction est maximale si l'on tient compte de l'écart entre les deux premiers pics. Elle dimi-

¹Dans le cas de bicouches non rugueuses, un rapport d'épaisseur de $1/2$ provoque l'extinction des pics de Bragg d'ordre pair.

TAB. 4.1 – Valeur des paramètres de réfraction et d'absorption $n = 1 - \delta - i\beta$ pour les éléments et les composés étudiés avec une anode en Cu ($K_\alpha = 1.54\text{\AA}$). Les valeurs résultent de calculs sur le serveur du LBNL, USA [CRXO].

élément ou composé	densité (g/cm ³)	δ	β	α_c (°)
SiO ₂	2.2	$7.2 \cdot 10^{-6}$	$9.4 \cdot 10^{-8}$	0.22
ZrO ₂	6	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-7}$	0.34
Fe	7.9	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	0.39
Co	8.9	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	0.4

nue avec l'ordre des pics.

L'erreur commise sur des courbes simulées (figure 4.3) ou sur des courbes expérimentales est acceptable. Nous avons sélectionné pour les trois systèmes multicouche étudiés quelques courbes caractéristiques, regroupées en deux parties, l'une traitant des multicouches à base de ZrO₂ et l'autre de celles à base de SiO₂. Le tableau (4.1) reporte les valeurs de l'angle critique et de la densité massique des composés et éléments des multicouches étudiées à la longueur d'onde de fluorescence du Cu : $\lambda=1.54\text{\AA}$. Ces données ainsi que les simulations permettent de comparer de manière générale les courbes de réflectivité dans les trois systèmes étudiés .

4.2.2 Multicouches Fe et Co/ZrO₂

La figure 4.4 représente la courbe de réflectivité d'une multicouche Fe/ZrO₂ de la seconde série brute de dépôt et recuite à 600°C. Il est remarquable que les pics de Bragg et les franges de Kiessig existent encore même après un recuit à 600°C. Leur amplitude et leur nombre ont diminué dans la plage angulaire considérée. Cette diminution est notable pour un recuit à une température supérieure à 500°C [Cart 97]. Après le recuit, la structure périodique est donc conservée. La rugosité aux interfaces externes de la multicouche avec l'air et le substrat ne s'est que faiblement détériorée. La valeur de la période de la bicouche mesurée par l'écart angulaire entre les

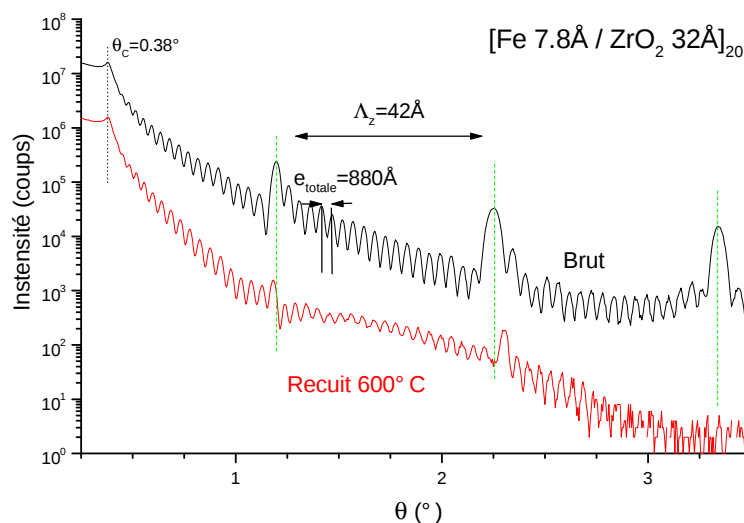


FIG. 4.4 – Courbes de réflectivité de MD [Fe 7.8Å / ZrO₂ 38Å]₂₀ brute de dépôt et recuite à 600°C mesurées avec la longueur d'onde $\lambda=1.54\text{\AA}$. Avec le recuit, l'intensité des pics de Bragg est réduite. Leur nombre est passé de 3 à 2. La position du premier pic de Bragg est incertaine en raison de la présence des franges de Kiessig. La position du second pic de Bragg indique une contraction de la période de la bicouche après le recuit thermique.

pics de Bragg, sans tenir compte de la réfraction, est satisfaisante. De même, l'écart angulaire entre les franges de Kiessig permet de bien estimer l'épaisseur totale du dépôt (880 au lieu de 830Å).

La réflectivité des multicouches Co/ZrO₂ de la première série a été étudiée par L. Giacomoni [Giac 98]. L'évolution des courbes de réflectivité avec e_{Co} et le recuit thermique est conforme à l'interprétation qualitative précédente (§ 4.2.1). L'intensité des pics diminue considérablement entre les recuits à 500 et 600°C. Cette diminution peut être due à la formation de grosses particules, séparées par la matrice de ZrO₂ ou non (pontage entre couches). Les courbes de réflectivité de la seconde série sont semblables à celles de Fe/ZrO₂ présentées précédemment. Nous focaliserons donc notre attention sur la première série de Co/ZrO₂ avec de fines épaisseurs de cobalt déposées.

La figure (4.5) représente les courbes de réflectivité correspondantes. L'intensité des pics de Bragg est très faible. L'intensité du premier pic de Bragg est en particulier inférieure d'au moins trois ou quatre ordres de grandeur à celle de l'intensité du faisceau incident. La partie oscillante du profil de densité électronique possède donc une faible amplitude. Cette faible amplitude ne peut pas s'expliquer par la faiblesse du contraste électronique entre Co et ZrO₂ (différence des densités électroniques), ni par la faible épaisseur de cobalt déposée comparée à celle de la matrice. Elle est due à une très forte rugosité (relativement à l'épaisseur de cobalt) aux interfaces métal-oxyde par interdiffusion des atomes du métal et de ZrO₂. Avec le recuit thermique, l'intensité des pics diminue pour $e_{Co}=4.6\text{Å}$ et est inchangée pour $e_{Co}=6.3\text{Å}$. De plus, la période s'accroît ou décroît selon l'épaisseur considérée. L'accroissement de la période pour la petite épaisseur, $e_{Co}=4.5\text{Å}$, peut être expliqué par la formation d'objets plus volumineux dans la couche nominale métallique. Ce peut être des agrégats dans une matrice rigide ou plus vraisemblablement

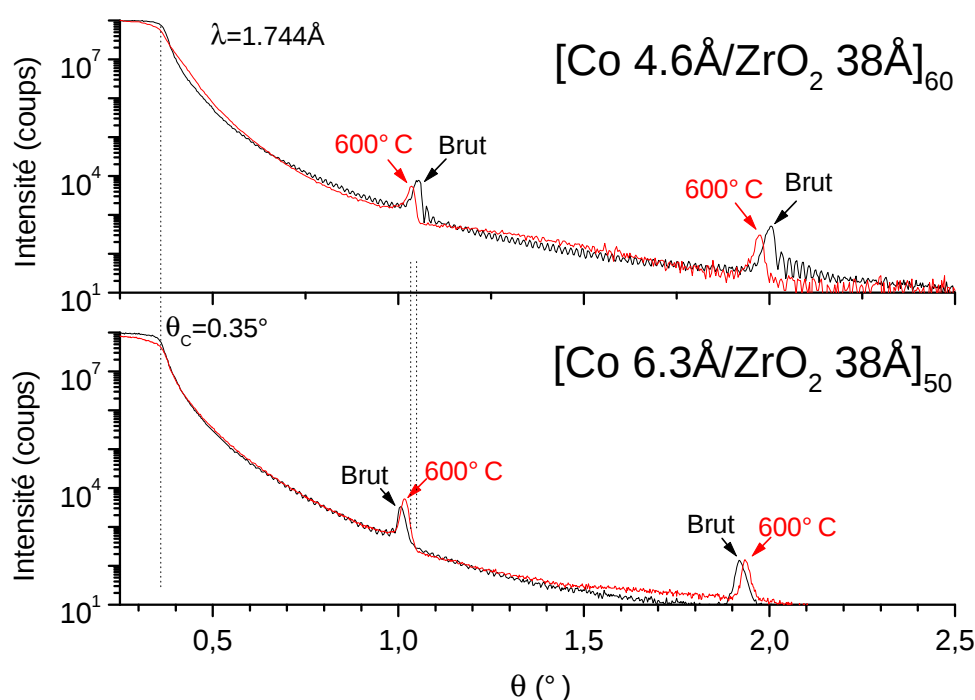


FIG. 4.5 – Courbes de réflectivité des MD [Co/ZrO₂ 38Å] brut de dépôt et recuites à 600°C pour deux épaisseurs de cobalt déposées, 4.5Å et 6.3Å. La longueur d'onde utilisée est de 1.744Å.

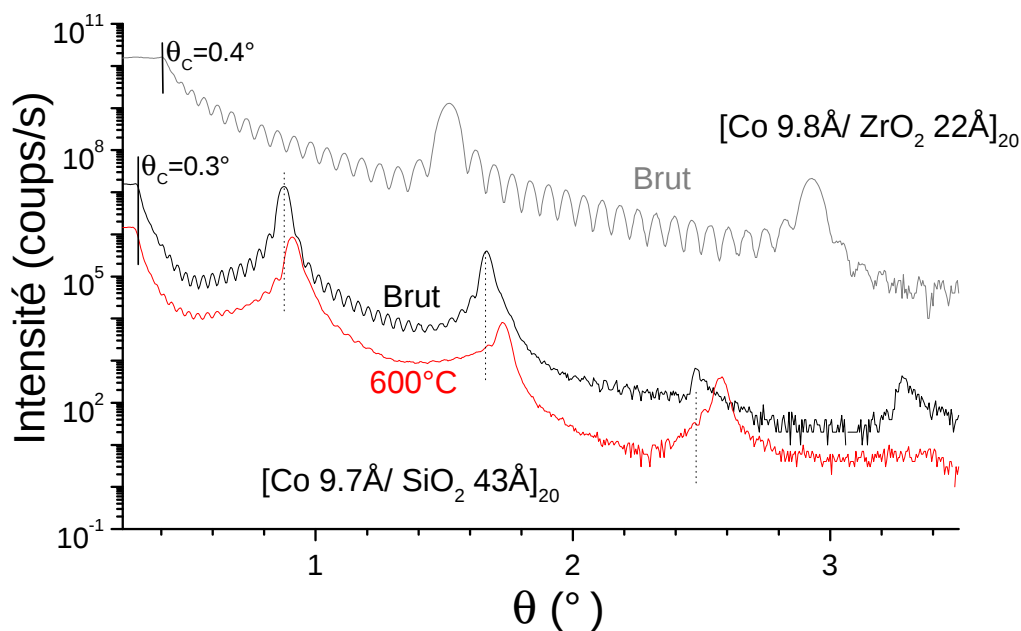


FIG. 4.6 – Courbes de réflectivité des multicouches $[\text{Co } 9.7\text{\AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA}]_{20}$ brute de dépôt et recuite à 600°C et pour comparaison $[\text{Co } 9.8\text{\AA} / \text{ZrO}_2 \text{ } 22\text{\AA}]_{20}$ brut de dépôt.

d'une phase d'un oxyde de cobalt, qui est moins dense que celle du cobalt métallique. La diminution de la période pour $e_{Co}=6.3\text{\AA}$ peut être liée à la relaxation de la multicouche élaborée par pulvérisation cathodique. En effet, le dépôt rapide des atomes sur le substrat et les couches déjà déposées forme une structure très désorganisée hors équilibre caractérisée par des distances entre atomes supérieures à celles existantes dans les cristaux. Le recuit permet à l'édifice atomique dans le métal et dans l'oxyde de relaxer vers une structure d'équilibre thermodynamique dans laquelle les distances interatomiques sont plus petites que celles dans les multicouches brutes de dépôt.

4.2.3 Multicouches Co/SiO₂

Les deux courbes de réflectivité présentées sur la figure (4.6) correspondent aux mesures effectuées sur les MD $[\text{Co } 9.7\text{\AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA}]_{20}$ brut de dépôt et recuites à 600°C . Même après recuit à 600°C , le profil de densité électronique projetée n'est pas sensiblement modifié et l'empilement périodique est remarquablement conservé. La période diminue de $2\text{\AA}$ de l'état brut à l'état recuit, probablement en raison de la relaxation des distances interatomiques avec le recuit. De plus, la rugosité aux interfaces externes de la multicouche n'est que faiblement augmentée avec le recuit thermique (existence de franges de Kiessig de faible d'amplitude). Enfin, l'intensité réfléchie présente des pics de Bragg intenses, même après un recuit à 600°C .

Résumé

Les spectres de réflectivité permettent de confirmer la structure périodique des multicouches des trois systèmes étudiés, même après un recuit à 600°C. Le recuit thermique altère faiblement l'état de rugosité des interfaces externes de la multicouche avec l'air et le substrat, pour les trois systèmes étudiés, confirmant la rigidité des oxydes choisis. Par contre, il modifie la morphologie des couches de métal initialement granulaire ou non dans les multicouches à base de ZrO_2 . Cette modification s'effectue pour un recuit à une température supérieure à 500°C. L'augmentation de la rugosité avec l'élargissement tridimensionnel des particules et leurs éventuelles connexions d'un plan à l'autre peut être avancée. Dans le cas de Co/SiO_2 , pour $e_{\text{Co}}=9.7\text{\AA}$, la réflectivité perçoit une structure multicouche bien contrastée, même après un recuit à 600°C, suggérant que les éventuelles modifications morphologiques des couches (grossissement des particules notamment) conservent suffisamment le contraste et la périodicité de la densité électronique projetée. Pour les trois systèmes, une contraction de la période avec le recuit est aussi fréquemment observée, mettant probablement en évidence la relaxation de la structure atomique hors équilibre élaborée par pulvérisation avec le recuit. Enfin pour les deux petites épaisseurs de Co (première série $e_{\text{Co}}\leq 6.3\text{\AA}$), une interdiffusion des atomes de Co et de ceux de ZrO_2 semble exister même après un recuit à 600°C. La multicouche étudiée de plus petite épaisseur de cobalt, $e_{\text{Co}}=4.5\text{\AA}$, recuite à 600°C, pourrait notamment contenir un oxyde de cobalt.

4.3 Microscopie électronique en transmission

Deux types de clichés ont été réalisés sur les multicouches discontinues. Le premier type utilise la haute résolution du microscope 400kV du CEA/DRFMC/SP2M pour des coupes transverses ou des vues planes de tricotouches oxyde/métal/oxyde. Le second type correspond à une image numérique d'un contraste chimique en sélectionnant les seuils du fer ou de cobalt dans le spectre de perte d'énergie des électrons (EELS). Ce second type de cliché est moins bien résolu dans l'espace que le premier, mais il permet d'obtenir une image de tricotouches à base de ZrO_2 à grande densité électronique. De ce fait, les trois systèmes ont pu être étudiés. Avant de montrer les clichés obtenus, nous donnons des précisions sur la préparation des échantillons qui doit être effectuée avec beaucoup de précautions. La préparation et l'étude des échantillons ont été réalisées par P. Bayle-Guillemaud et F. Ernult.

4.3.1 Préparation des échantillons

Les *clichés de vue plane* sont effectués sur une tricotouche oxyde/métal/oxyde élaborée dans les mêmes conditions de dépôt que les multicouches. Le substrat est constitué d'une grille en cuivre sur lequel est déposée une membrane de carbone. Cette dernière cède généralement lors du dépôt entre les mailles de la grille de cuivre sous le flux d'atomes pulvérisés. De nombreuses régions résistent pourtant près de la maille de cuivre et sont scrutées au microscope électronique. La préparation est donc très simple pour obtenir des vues planes de couches métalliques granulaires sans artefacts de préparation. Cependant, on ne peut pas étudier l'influence du recuit avec des grilles de cuivre qui se détériorent à la chaleur (les grilles d'or sont plus résistantes mais n'ont été disponibles qu'en fin de thèse). De plus, il persiste un léger doute sur la correspondance exacte de la morphologie d'une couche granulaire en sandwich dans une tricotouche et celle dans une multicouche. A ce jour, aucune différence sur les propriétés magnétiques de la couche granulaire en tricotouche et multicouche n'a été décélée. Vraisemblablement avec la possibilité de recuire les grilles substrats, on pourra s'attendre à des différences en raison de la formation de grosses particules. On suppose donc dans cette étude que la morphologie des couches granulaires dans les multicouches correspond à celle observée en vue plane par microscopie électronique (haute résolution ou imagerie chimique).

La préparation de l'échantillon pour une *vue transverse* consiste à couper l'échantillon substrat+dépôt en deux morceaux, puis à coller ces derniers de manière à ce que les multicouches soient face à face. L'ensemble collé est aminci par un polissage mécanique jusqu'à une épaisseur permettant de passer le relai à l'amincissement ionique. Les régions scrutées sont celles de faibles épaisseurs au bord des trous créés par l'amincissement ionique. Celui-ci est effectué à froid ($T=77\text{K}$) afin de limiter les dommages ou les modifications structurales (cristallisation par exemple) de l'échantillon lors de sa préparation en lame mince. Pour tous les échantillons étudiés au microscope, la structure multicouche était présente, avec un empilement périodique, sans modification de la période dans une direction particulière. A certains endroits, des défauts au niveau du substrat se répercutent sur la MD en entier. Le décalage selon la direction verticale s'intensifie à mesure que l'on se rapproche de la surface (cf. figure 4.11). Le cliché de la figure (4.7) représente 10 périodes de la multicouche $[\text{Fe } 15.5\text{\AA}/\text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]_{40}$. Après plusieurs tentatives de préparation, ce cliché permet de montrer que la couche continue de fer est amorphe. Les clichés précédents, effectués sur la même multicouche amincie à température ambiante ou

sous un flux ionique un peu plus important, comportaient à l'évidence de grandes zones de fer cristallisé.

4.3.2 Multicouches Fe et Co/ZrO₂

Les clichés de microscopie électronique en imagerie chimique permettent de suivre l'évolution dans ZrO₂ de couches métalliques granulaires brut de dépôt avec l'épaisseur de fer déposée e_{Fe} (figure 4.8) et celle de cobalt e_{Co} (figure 4.10). Ces clichés sont obtenus sur des multicouches appartenant aux secondes séries.

Pour $e_{Fe}=6.3\text{\AA}$, la couche de fer (contraste clair) est discontinue et formée de particules non sphériques (figure 4.8). La couche de fer est donc discontinue. Pour $e_{Fe}=9.3\text{\AA}$, la couche est encore apparemment discontinue. Cependant, la concentration métallique doit être proche de la concentration critique de percolation. En effet sur la petite région observée, plusieurs chemins continus de fer sont visibles. Pour $e_{Fe}=12.4\text{\AA}$, le dépôt de fer n'est plus granulaire, mais lacunaire. De nombreuses inclusions de ZrO₂ apparaissent au sein de la couche continue de fer.

Ces trois clichés montrent que le fer croît spontanément en îlots sur la surface de ZrO₂ lors du dépôt par pulvérisation cathodique. La croissance semble être de type Volmer-Weber, sans organisation particulière des particules. Vraisemblablement, les sites de nucléation se localisent sur les défauts de la matrice de ZrO₂. A mesure que la quantité de fer déposée augmente, les particules s'élargissent, deviennent encore moins sphériques, moins compactes mais filandreuses, pour former un chemin de percolation ($e_{Fe}=12.4\text{\AA}$). Le seuil de percolation 2D de la couche de fer se situe probablement vers $e_{Fe}=9-10\text{\AA}$.

Le cliché de la figure (4.9) correspond à la vue transverse d'une multicouche recuite à 600°C ayant une épaisseur de fer déposée supérieure à celle correspondant à la percolation des couches de fer brutes de dépôt. Compte tenu de la résolution de l'imagerie chimique, la rugosité appa-

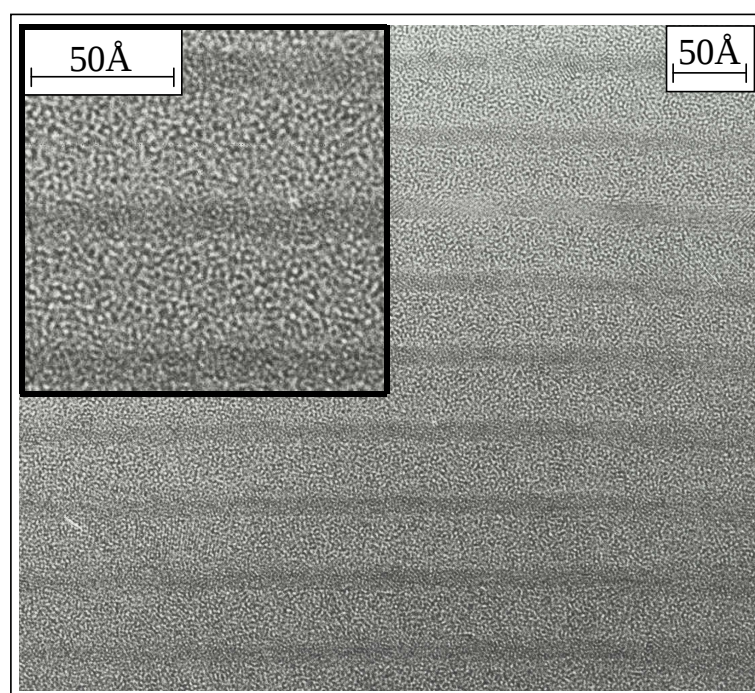


FIG. 4.7 – Vue transverse par microscopie électronique à haute résolution d'une MD [Fe 15.5Å/ ZrO₂ 38Å]₄₀ brute de dépôt. La région photographiée ne présente que 10 périodes sur les 40. Les couches de fer en contraste foncé sont apparemment continues. L'agrandissement du cliché montre qu'il n'y a pas d'arrangements cristallins des atomes de fer. Cette observation est confirmée quelle que soit l'orientation de la lame mince de l'échantillon par rapport au faisceau électronique. L'intensité tachetée à la fois des couches de métal et d'oxyde (contraste plus clair) est caractéristique d'une structure atomique amorphe.

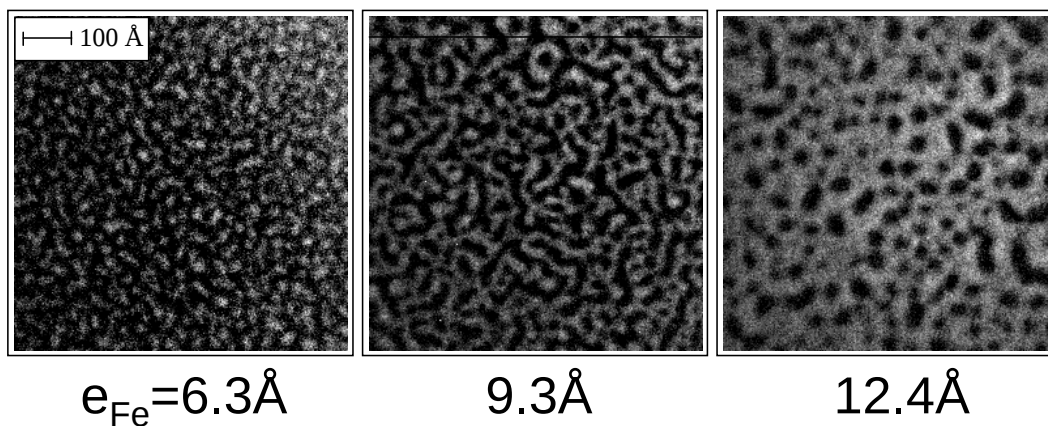


FIG. 4.8 – Cartographie chimique du fer sur des vues planes de tricouches $\text{ZrO}_2/\text{Fe}/\text{ZrO}_2$ brutes de dépôt en fonction de l'épaisseur de fer déposé e_{Fe} pour une épaisseur de ZrO_2 de 47Å . Les tricouches appartiennent à la seconde série Fe/ZrO_2 ($v_{\text{Fe}}=0.5\text{Å/s}$). Le fer est en contraste clair et la matrice de ZrO_2 en contraste sombre. Pour $e_{\text{Fe}}=6.3$ et 9.3Å , on peut estimer que les distances entre les îlots bord à bord sont de l'ordre de 20 et 25Å .

rente sous forme d'ondulation des couches de fer correspond à celle de couches discontinues.

Pour les deux vues planes de tricouches $\text{ZrO}_2/\text{Co}/\text{ZrO}_2$ brutes de dépôt (figure 4.10), les évolutions sont semblables à celles observées pour le système Fe/ZrO_2 . Pour $e_{\text{Co}}=7.8\text{Å}$, la couche de cobalt discontinue, formée de petites particules grossièrement sphériques ($D<50\text{Å}$) et de particules plus grosses et de formes plus complexes. Les dernières particules semblent résultées de l'agrégation des plus petites particules sphériques. Pour $e_{\text{Co}}=9.8\text{Å}$, la couche de cobalt demeure

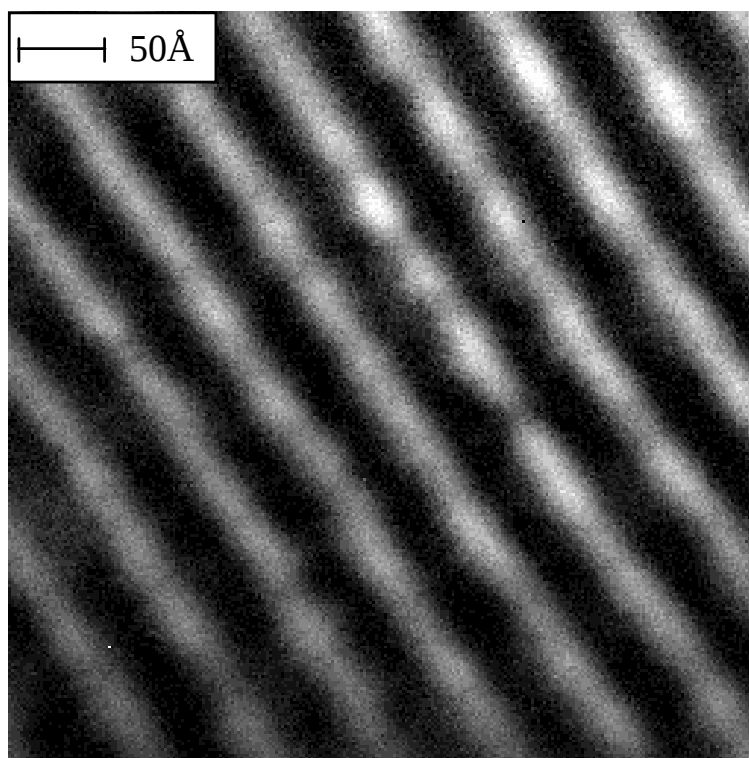


FIG. 4.9 – Cartographie chimique du fer sur une vue transverse d'une multicouche $[\text{Fe } 13.4\text{Å}/\text{ZrO}_2 \text{ } 31\text{Å}]$ recuite à 600°C . Les couches granulaires de fer apparaissent en contraste clair et les couches de ZrO_2 en sombre.

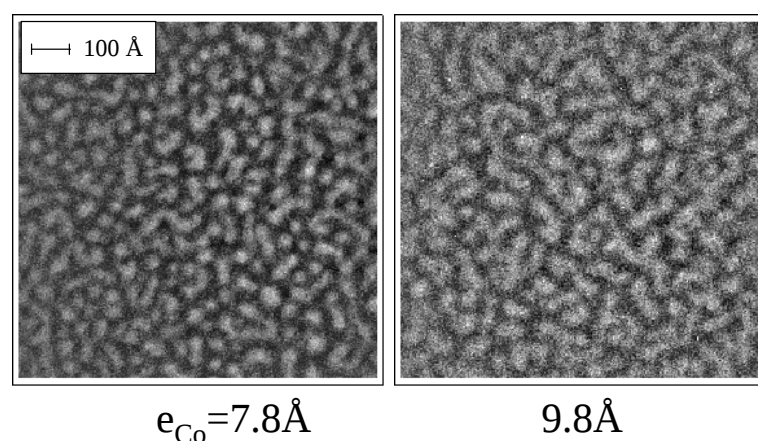


FIG. 4.10 – Cartographie chimique du cobalt sur des vues planes de tricouches $\text{ZrO}_2/\text{Co}/\text{ZrO}_2$ brutes de dépôt de la seconde série ($v_{\text{Co}}=0.5\text{\AA}/\text{s}$) en fonction de l'épaisseur de cobalt déposée e_{Co} pour une épaisseur de ZrO_2 de $41\text{\AA}$. Le cobalt est en contraste clair et la matrice de ZrO_2 en contraste foncé. Les distances bord à bord sont estimées entre 25 et $30\text{\AA}$.

discontinue, constituée de particules allongées. Cette épaisseur semble proche de l'épaisseur critique de percolation électrique vraisemblablement supérieure à $10\text{\AA}$.

4.3.3 Multicouches Co/SiO₂

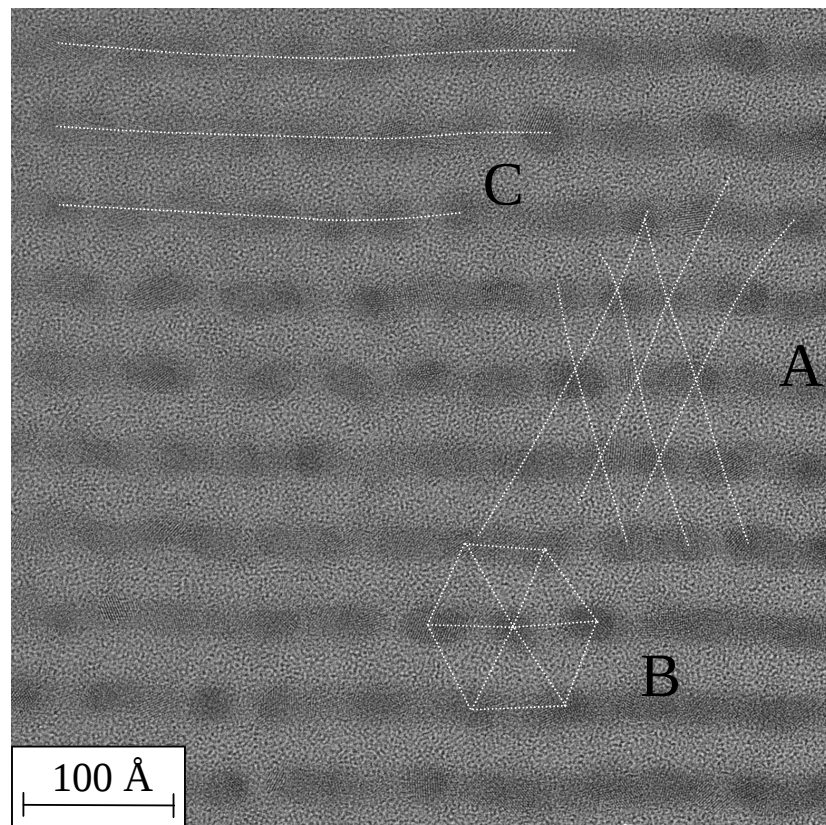
Deux clichés de vues transverses ont été effectués en microscopie électronique à haute résolution (figure 4.11). Ils correspondent à la multicouche discontinue $[\text{Co } 15.3\text{\AA} / \text{SiO}_2 43\text{\AA}]_{20}$ recuite à 400 et 600°C . Le cobalt (contraste sombre) forme des plans d'agrégats dans les deux cas. En raison de la projection de la densité électronique dans le plan de coupe, les couches d'agrégats peuvent apparaître à première vue continues. L'examen attentif de ces couches indique qu'elles se composent d'agrégats situés à des profondeurs différentes (figure 4.12). Les particules sont cristallisées avec un diamètre entre 20 et $30\text{\AA}$ sans texture préférentielle, tandis que la matrice de SiO_2 est amorphe.

Pour l'échantillon recuit à 400°C (figure 4.11), les particules sont remarquablement alignées de manière à ce que chacune d'elles se trouve au-dessus du centre de deux autres (région A). Cette organisation peut être observée dans [Dien 98] pour le même système et a été remarquée dans les multicouches $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ élaborées dans des conditions proches des multicouches de cette étude [Babo 00b] (En raison de l'épaisseur de la lame mince de plusieurs centaines d' $\text{\AA}$, les réseaux se superposent.). Par une coïncidence sur la valeur de période (épaisseur de la couche de métal et d'oxyde), le réseau dans la région B est proche d'un hexagone. Les couches granulaires semblent de plus onduler selon la direction perpendiculaire aux plans des couches (région C).

L'échantillon recuit à 600°C présente encore remarquablement la structure périodique avec des particules grosses ($50\text{\AA}$ de diamètre) (région D). Les particules sont globalement sphériques et semblent également s'organiser localement de manière à ce que l'une soit au-dessus de deux autres.

Les sept autres clichés présentés (figures 4.13, 4.14 et 4.15) concernent des vues planes obtenues sur des tricouches Co/SiO_2 avant le début de cette thèse. Ils confirment la structure discontinue d'un dépôt de cobalt sur de la silice amorphe et une croissance de type Volmer-Weber. En augmentant l'épaisseur de cobalt déposée e_{Co} , les agrégats de cobalt (en blanc) deviennent plus gros et moins sphériques (figure 4.13). Sans l'influence des autres couches de cobalt et de SiO_2 présentes dans une multicouche, le seuil de percolation 2D dans une tricouche est vraisemblablement

400°C



600°C

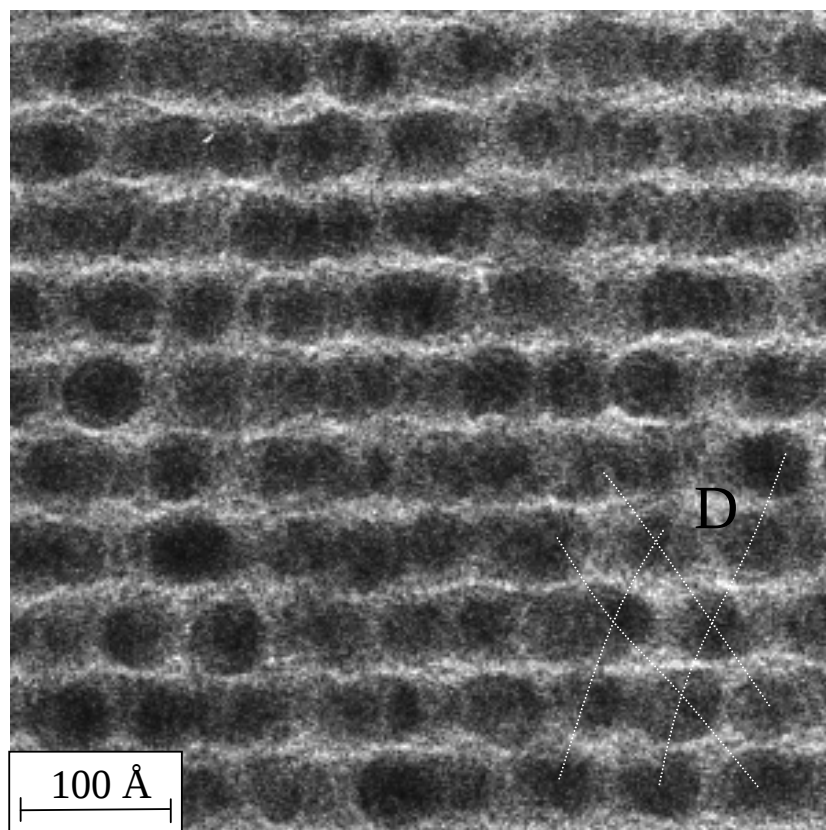


FIG. 4.11 – Clichés de microscopie électronique en transmission à haute résolution de MD $[\text{Co } 15.3\text{\AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA}]_{20}$ pour des recuits effectués à 400 et 600°C. Le cobalt est en contraste sombre et la matrice de SiO_2 en contraste clair. Les régions A, B, C et D sont discutées dans le texte.

blement proche de $e_{Co}=20\text{\AA}$.

Après un recuit à température modérée, les grandes particules filandreuses se scindent en particules plus petites (figure 4.14b). Après un recuit à température plus élevée, comparable à un recuit thermique effectué sous bombardement électronique, les particules deviennent plus compactes et tridimensionnelles (figure 4.15). Lors de la phase de coalescence, les petites particules se joignent pour former de plus grandes (figure 4.14c). Le nombre de particules par unité de surface et la surface de SiO_2 recouverte par le cobalt diminuent.

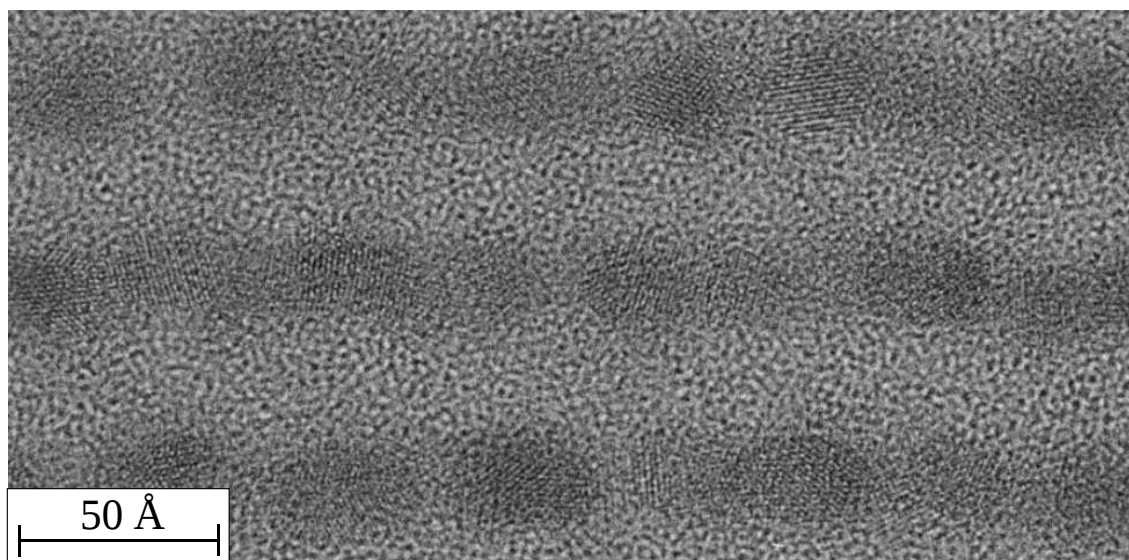


FIG. 4.12 – Agrandissement de la vue transverse de la multicouche $[\text{Co } 15.3\text{\AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA}]_{20}$ recuite à 400°C . De nombreux agrégats sont sphériques, entre 20 et $30\text{\AA}$ de diamètre. Les agrégats sont tous cristallisés apparemment sans texture préférentielle. La taille des agrégats et la distance bord à bord peut être estimée à $30\text{\AA}$.

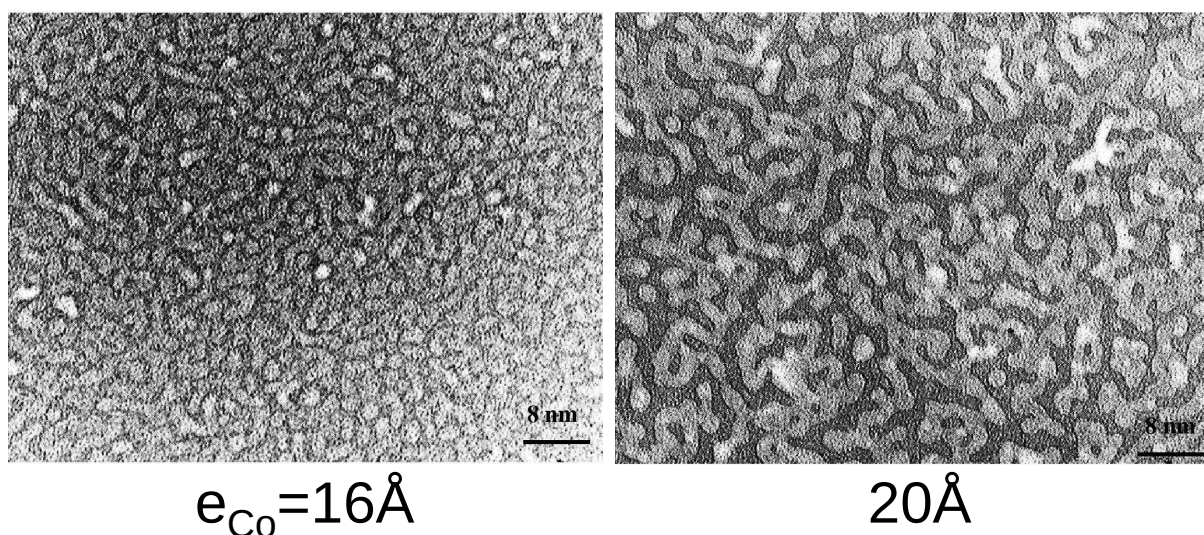


FIG. 4.13 – Vues planes en haute résolution de tricouches $\text{SiO}_2/\text{Co}/\text{SiO}_2$ brutes de dépôt en fonction de l'épaisseur de cobalt déposée e_{Co} . L'épaisseur de SiO_2 est de $200\text{\AA}$. Le cobalt et la matrice de SiO_2 sont respectivement en contraste clair et sombre.

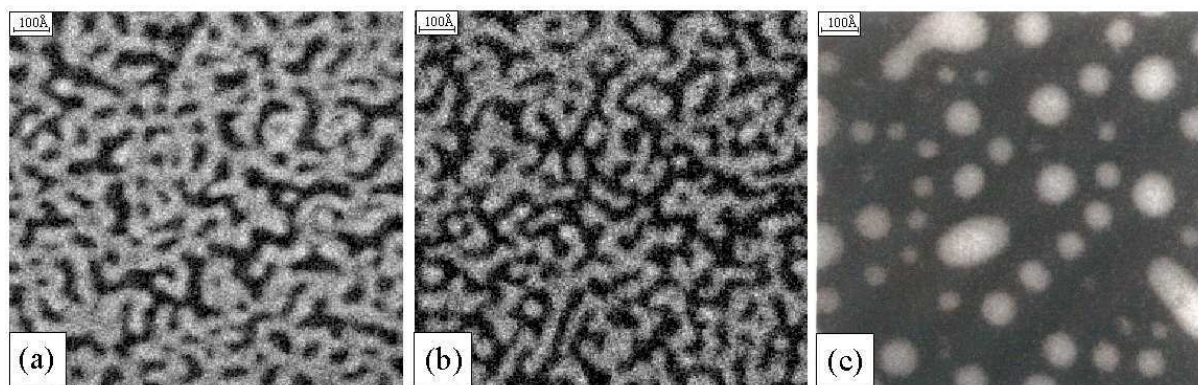


FIG. 4.14 – Cartographies du cobalt en vue plane dans les tricouches $\text{SiO}_2/\text{Co } e_{\text{Co}}=18\text{\AA}/\text{SiO}_2$: (a) à l'état brut, (b) recuit *ex situ* à température modérée $\sim 300^\circ\text{C}$, et (c) recuit *in situ* sous faisceau électronique à $T_R \sim 300^\circ\text{C}$.

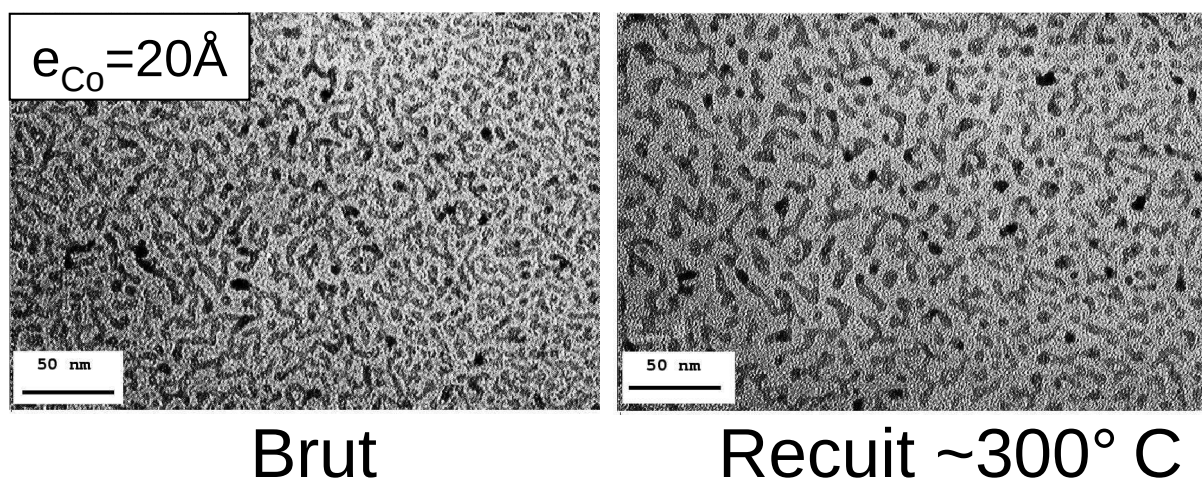


FIG. 4.15 – Vues planes en haute résolution de tricouches $\text{SiO}_2/\text{Co}/\text{SiO}_2$ brute de dépôt et recuite sous le faisceau électronique (température de recuit estimée à 300°C). L'épaisseur de cobalt déposée est de $20\text{\AA}$ et celle de SiO_2 de $200\text{\AA}$. Le cobalt et la matrice de SiO_2 sont respectivement en contraste sombre et clair.

Résumé

A partir des clichés de microscopie électronique, nous avons la confirmation de la structure discontinue et périodique des multicouches. La morphologie des couches de métal dépend de la matrice d'oxyde, de l'épaisseur de métal déposé, e_M , et du traitement thermique.

Dans le cas de Fe/ZrO₂, à l'état brut de dépôt, le fer en couche continue et la zirconne peuvent être amorphes. Le cobalt dans Co/SiO₂ est cristallisé, sans texture préférentielle.

À l'état brut de dépôt, le fer et le cobalt croissent en îlots sur les oxydes de SiO₂ et ZrO₂. Les agrégats de métal sont petits et sphériques pour les petites valeurs de e_M . La fraction de surface d'oxyde recouvert par le métal augmente avec l'augmentation de e_M . Le seuil de percolation se situe autour de $e_M=10\text{\AA}$ pour la couche de fer ou cobalt déposée sur ZrO₂ et de $e_{Co}=20\text{\AA}$ pour le cobalt déposé sur SiO₂. Sur la même matrice de ZrO₂, l'épaisseur de percolation est légèrement plus faible pour le fer que pour le cobalt.

Le recuit thermique permet de former des particules larges, plus compactes et espacées. Même après un recuit à 600°C, l'empilement périodique initial des agrégats est conservé. Les matrices de ZrO₂ et de SiO₂ assurent donc une cohésion mécanique suffisante pour empêcher la détérioration de l'empilement. Elles permettent aussi d'éviter la formation de ponts métalliques entre deux couches métalliques adjacentes lorsque les particules sont petites. Dans Co/SiO₂, les agrégats de cobalt peuvent s'organiser de manière remarquable à courte distance.

4.4 Diffusion X aux petits angles en incidence rasante

L'organisation de l'élément magnétique a été étudiée à l'échelle d'au moins une dizaine d'Å à l'aide de la diffusion aux petits angles en incidence rasante. Les figures de diffusion des multicouches Fe et Co/ZrO₂ sont similaires. Elles varient aussi de manière semblable avec le traitement thermique et l'épaisseur du métal déposée. Nous les présentons donc en commun dans la première partie. Dans la seconde partie, nous traiterons des figures de diffusion obtenues sur le système Co/SiO₂ qui comportent des motifs très marqués. Nous proposons un modèle morphologique de l'organisation locale des particules permettant d'expliquer les taches de diffusion observées.

4.4.1 Co-Fe/ZrO₂

4.4.1.1 Description des images GISAXS

Les deux premières figures rassemblent les images de diffusion obtenues sur les systèmes Fe/ZrO₂ (figure 4.16) et Co/ZrO₂ (4.17). Elles présentent de nombreux points communs :

- l'intensité est particulièrement importante sur l'axe q_z comparée à celle sur l'axe $q_{//}$ ou en dehors de ces deux axes. Des maxima locaux sont observés selon l'axe q_z et correspondent

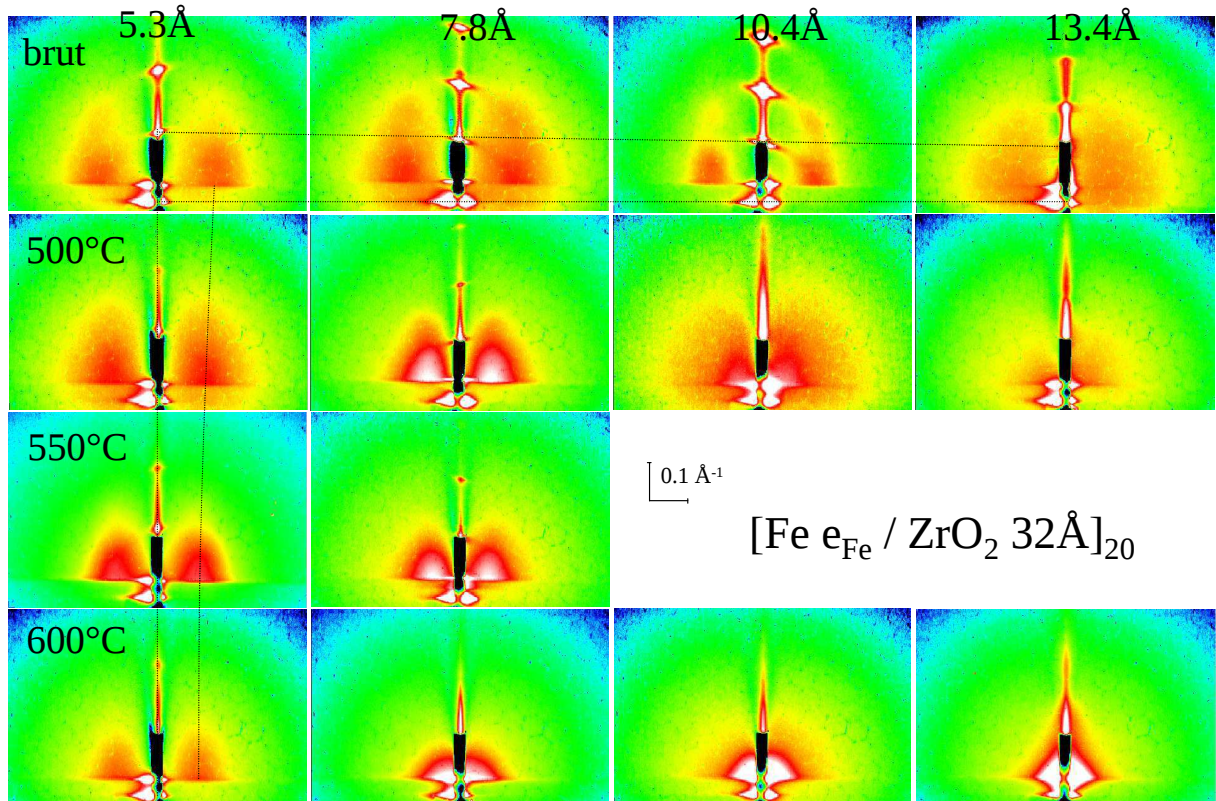


FIG. 4.16 – Figures GISAXS mesurées sur les multicouches $[\text{Fe } e_{\text{Fe}} / \text{ZrO}_2 \text{ } 32\text{\AA}]_{20}$ en fonction de l'épaisseur de fer déposée, $e_{\text{Fe}} = 5.3, 7.8, 10.4$ et $13.4\text{\AA}$, et de la température de recuit $T_R = 500, 550$ et 600°C . Le trait horizontal (resp. vertical) indique la position de l'axe $q_{//}$ (resp. q_z). Les lignes incurvées passent par les pics de Bragg et les pics de corrélations selon $q_{//}$.

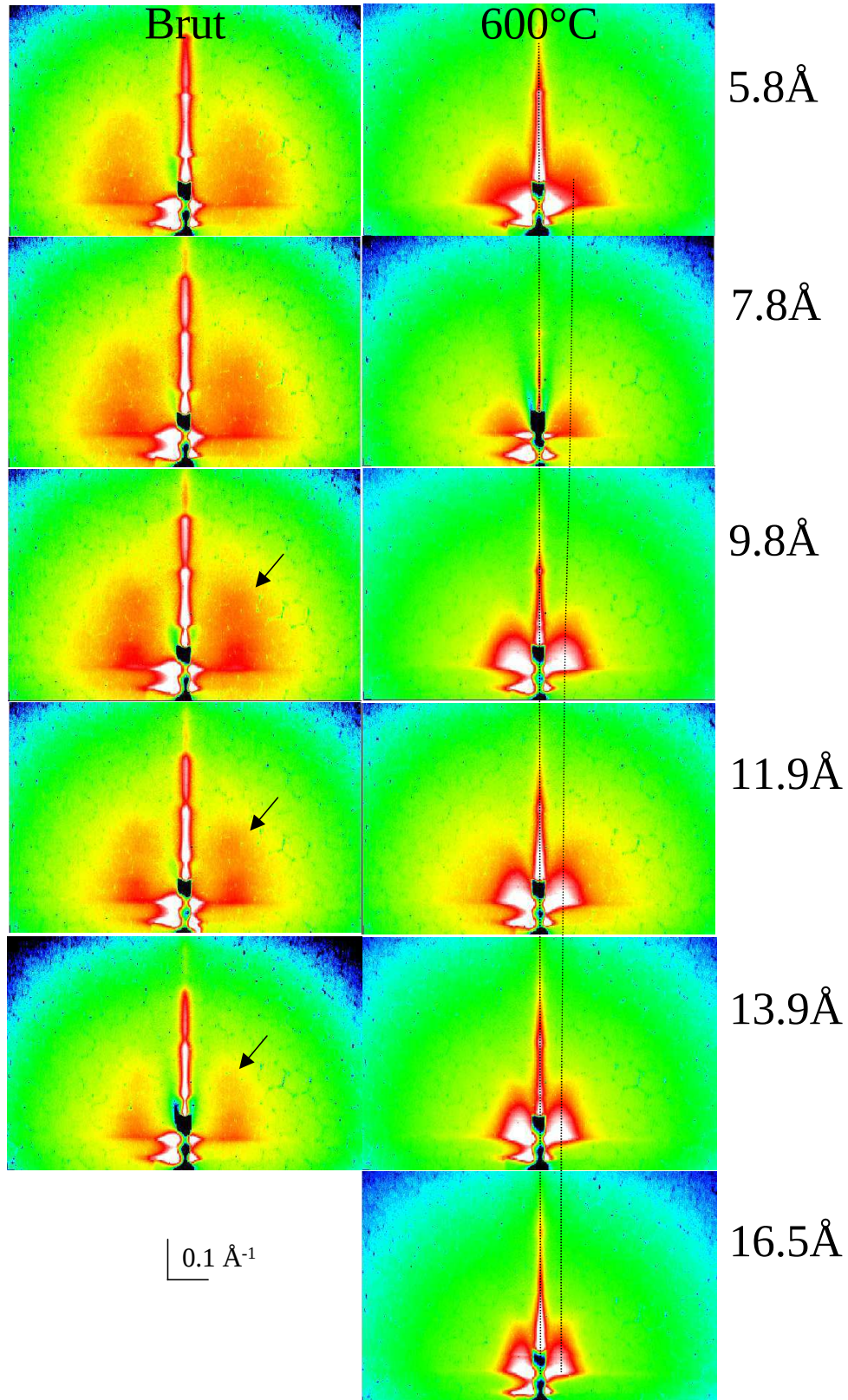


FIG. 4.17 – Figures GISAXS mesurées sur les multicouches $[\text{Co } e_{\text{Co}}/\text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]\text{ }_{20}$ à l'état brut de dépôt ou recuites à 600°C en fonction de l'épaisseur de cobalt déposée, $e_{\text{Co}}=5.8, 7.8, 9.8, 11.9, 13.9$ et $16.5\text{\AA}$. Le trait vertical indique la position de l'axe q_z . La ligne incurvée passe par les pics de corrélations selon $q_{//}$. Les flèches signalent la présence d'un maximum local de l'intensité diffusée en dehors des axes q_z et $q_{//}$.

aux pics de Bragg de la structure multicouche. La distance angulaire diminue avec l'épaisseur de métal déposée en raison de l'augmentation de la période la bicouche métal-oxyde. Quand ils sont présents, les pics de Bragg montrent que l'empilement des couches est de bonne qualité. Le nombre et l'intensité des pics de Bragg diminuent avec la température de recuit et l'épaisseur de métal déposée pour les raisons invoquées dans les résultats de réflectivité (cf. § 4.2.1). En effet, la température de recuit et l'épaisseur de métal déposée tendent à diminuer l'amplitude des fluctuations de la densité électronique, en favorisant la formation de particules tridimensionnelles et en diminuant l'épaisseur relative de ZrO_2 de plus faible densité dans la bicouche.

- La plupart des figures présentent aussi de l'intensité diffusée selon l'axe $q_{//}$, avec un maximum en dehors de celui à $q_z=0$ (sauf $e_{Fe}=13.4\text{\AA}$ et $e_{Fe}\geq 7.8\text{\AA}$ et $e_{Co}=5.8\text{\AA}$ recuit à 600°C). Ce maximum en $q_{c//}$ est relié à une distance préférentielle entre particules dans le plan des couches, distance dite de corrélation $\Lambda_{//}$: $q_{c//}=2\pi/\Lambda_{//}$. La présence d'un tel maximum selon la direction $q_{//}$ prouve la nature discontinue des couches. La position de ce maximum se rapproche de l'origine lorsque e_M et T_R augmentent montrant que la distance moyenne séparant les particules métalliques augmente pour les températures de recuit et les quantités de métal déposées croissantes. La position du pic peut être si proche de l'origine qu'elle est masquée par le puits ("beam stop") pour $e_{Fe}=13.4\text{\AA}$ et $e_{Fe}\geq 7.8\text{\AA}$ et $e_{Co}=5.8\text{\AA}$ recuit à 600°C .
- Certaines figures ($e_{Fe}=7.8$ et $10.4\text{\AA}$ et $e_{Co}\geq 9.8\text{\AA}$ brut de dépôt) présentent des taches de diffusion en dehors des axes q_z et $q_{//}$. Ces taches traduisent l'existence de corrélations entre des particules ou des fluctuations ondulantes de la densité électronique appartenant au niveau de deux plans différents. Ces taches n'apparaissent plus après un recuit à 600°C . Dans le cas de Fe/ZrO_2 , elles disparaissent dès le premier recuit à 500°C . En définitive, les taches de corrélation des figures GISAXS des multicouches Fe et Co/ZrO_2 sont de faible intensité. Nous discuterons ces observations de façon plus approfondie lors de l'étude des figures de diffusion des multicouches Co/SiO_2 qui possèdent pratiquement toutes des taches similaires et plus intenses.
- Enfin, l'étendue angulaire de la diffusion diminue avec l'augmentation de la température de recuit et l'épaisseur du métal déposé, l'intensité diffusée se "concentrant" plus vers l'origine. Cette concentration est liée à l'augmentation de la taille des particules métalliques.

4.4.1.2 Analyse quantitative des images GISAXS

Nous interprétons maintenant plus finement les clichés de diffusion obtenus afin d'en tirer des paramètres morphologiques caractéristiques des couches. Nous avons représenté sur la figure (4.18) un cliché de diffusion typique mesuré sur les multicouches composées de ZrO_2 . La position de l'origine de l'axe $q_{//}$ est déterminée avec précision, située sur l'axe de symétrie de la figure. L'origine de l'axe q_z est plus difficile à situer en raison de la réfraction du faisceau X incident à la surface de l'échantillon. On peut considérer que l'origine est très proche de la position verticale du rayon transmis. L'intensité selon la direction q_z est modulée par la fonction de réfraction, nulle aux petits angles, maximum à l'angle critique d'émergence de Yoneda, puis décroissant vers une valeur limite constante. En raison de cette fonction, la position des pics de

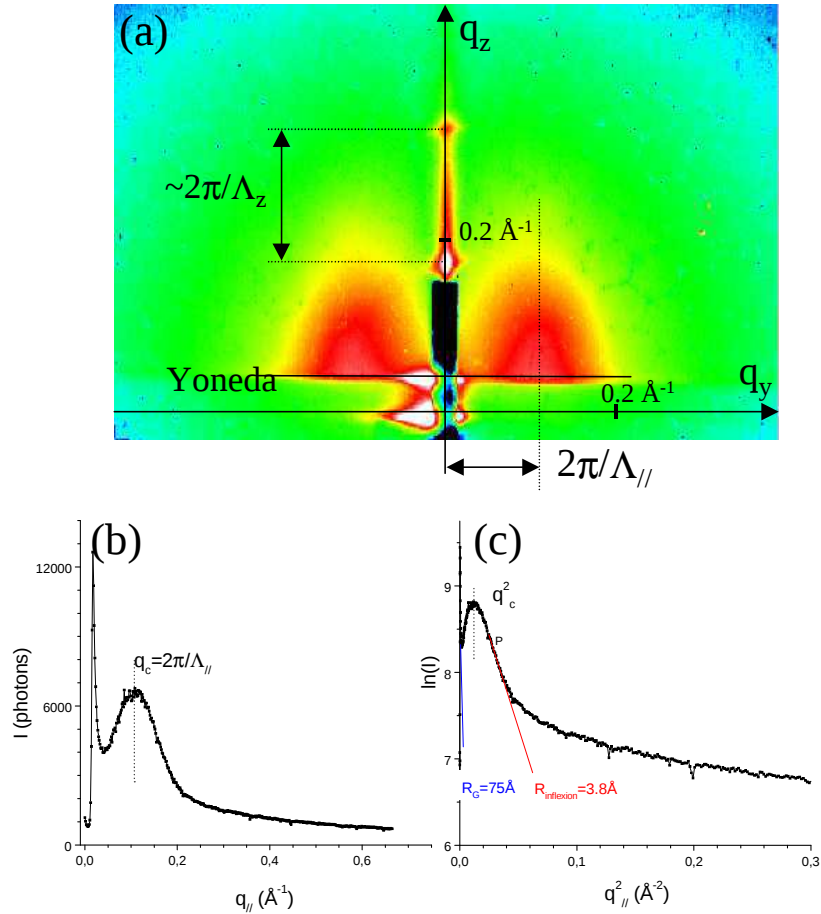


FIG. 4.18 – Image GISAXS obtenue sur la multicouche $[\text{Fe } 5.3 \text{ Å}/\text{ZrO}_2 \text{ } 32 \text{ Å}]_{20}$ recuite à 550°C . Les variations de l'intensité diffusée dans la direction $q_{//}$ au niveau de l'horizon du Yoneda est tracée en échelle linéaire en fonction $q_{//}$ et en échelle logarithmique en fonction de $q_{//}^2$ (tracé de Guinier).

Bragg en q_z est supérieure à celle attendue. L'écart entre les pics de Bragg permet de remonter approximativement à la période de la bicouche.

Analyse de l'intensité $I(q_{//})$

La variation de l'intensité avec $q_{//}$ au niveau de l'"horizon" yoneda ($q_z \neq 0$) présente un maximum que l'on relie à la distance de corrélation, $\Lambda_{//}$ entre particules dans le plan (figure 4.18 b). Si les couches étaient constituées d'une assemblée monodisperse de particules sphériques diluées, l'intensité diffusée présenterait des minima et maxima à plus grand q dont la position serait reliée de manière univoque à la taille des particules. En raison de la polydispersité et d'une organisation inconnue des particules dans le plan, la détermination de la taille des particules est délicate et ne peut que conduire à des résultats très approchés. En l'absence de modèle de réfraction, l'estimation de la taille ne peut s'effectuer qu'en considérant l'amortissement de l'intensité selon la direction $q_{//}$. En toute rigueur, pour des particules sphériques diluées monodisperses dont le rayon est inférieur à 25 Å , le tracé de Guinier, $\ln(I(q_{//}))$ en fonction $q_{//}^2$, comporte une partie linéaire entre l'origine et $q_{//}^2 = 0.02 \text{ Å}^{-2}$: la pente est proportionnelle au rayon des particules supposées sphériques : $p = R_G^2/3 = R_{\text{sphère}}^2/5$ (R_G est le rayon de giration). Dans notre cas,

	$\Lambda_{//}$ (Å)			
Fe/ZrO ₂	5.3Å	7.8Å	10.4Å	13.4Å
brut	39	43	43	~180
500° C	50	74		~190
550° C	57	81		
600° C	60			

TAB. 4.2 – Distance de corrélation dans le plan des couches $\Lambda_{//}$ déduite de la position du maximum local d'intensité selon la direction $q_{//}$ dans les multicouches Fe/ZrO₂ en fonction de l'épaisseur de métal déposé et la température de recuit.

	$\Lambda_{//}$ (Å)					
Co/ZrO ₂	5.8Å	7.8Å	9.8Å	11.9Å	13.9Å	16.5Å
brut	44	48	56	57	60	
600° C	90	90	110	140	140	140

TAB. 4.3 – Distance de corrélation dans le plan des couches $\Lambda_{//}$ déduite de la position du maximum local d'intensité selon la direction $q_{//}$ dans les multicouches Co/ZrO₂ en fonction de l'épaisseur de métal déposé et la température de recuit.

la présence du pic de corrélation ne permet pas de déduire la taille des particules par cette méthode. D'une part, la pente initiale de l'intensité est aussi influencée par les variations du facteur de structure : le rayon obtenu est beaucoup trop important (au moins 75Å). D'autre part, au delà du pic de corrélation, l'approximation de Guinier n'est plus valable.

A défaut de trouver de manière absolue la taille des particules, nous proposons de tirer du tracé de Guinier un rayon caractéristique de manière systématique. Ce rayon caractéristique se déduit de la pente de l'intensité au niveau du point d'inflexion de manière similaire à l'extraction du rayon de giration ($p_{\text{inflexion}} = R_{\text{inflexion}}^2 / 3$). Le choix du point d'inflexion est motivé par sa proximité de la région à grand q où le facteur de structure est égal à 1. Le point d'inflexion permet aussi d'effectuer une estimation systématique et objective. Enfin, quand le pic de structure est très proche de l'origine, le puits masque l'intensité située avant ce pic. L'information sur la taille doit donc être extraite au delà du pic de structure. Avec cette méthode, le rayon obtenu au point d'inflexion (3.8Å) correspond à des particules de 10Å de diamètre. Cette valeur est probablement inférieure à la taille réelle des particules. Elle a cependant le mérite de pouvoir être comparée aux valeurs obtenues sur les clichés d'autres multicouches.

Dans le cas des multicouches composées de ZrO₂, l'évolution des rayons estimés avec e_{Co} , e_{Fe} et T_R n'est pas acceptable, indiquant vraisemblablement que la plupart des multicouches contiennent des particules non sphériques dont l'organisation (facteur de structure) se modifie

notablement avec le recuit thermique et l'épaisseur de métal déposé : le modèle d'une assemblée monodisperse de particules sphériques diluées n'est donc pas adapté à décrire la morphologie.

Les tables (4.2) et (4.3) reportent les valeurs mesurées des distances de corrélation, $\Lambda_{//}$. $\Lambda_{//}$ peut être considérée comme la distance la plus probable séparant deux régions de même densité électronique sans faire d'hypothèse sur la forme et l'organisation des particules : la phase métallique (resp. oxyde) constitue la phase pour laquelle les fluctuations de la densité électronique par rapport à sa valeur moyenne sont positives (resp. négatives). Son existence démontre ainsi la structure granulaire ou lacunaire (selon le point de vue, d'après le théorème de Babinet) des couches déposées. L'absence de pic d'intensité de corrélation est due soit au fait que la distance de corrélation est grande et que le pic d'intensité correspondant est masqué par le puits, soit au fait qu'il y a une grande distribution de distance de corrélation (bosse peu intense de corrélation dans la courbe d'intensité), situation rencontrée dans les systèmes de particules concentrés.

$\Lambda_{//}$ augmente pour les températures de recuit et les épaisseurs de métal déposé croissantes. L'augmentation relative de $\Lambda_{//}$ avec le recuit thermique est la plus importante. Elle correspond principalement à l'accroissement de la taille des particules par un mécanisme de coalescence, car la brisure des particules filandreuses en plusieurs particules et la mise en forme compacte des particules contribuent au contraire à diminuer la distance de corrélation. Dans le cas de l'augmentation relative moins nette de $\Lambda_{//}$ avec e_{Co} et e_{Fe} , le grossissement des particules et la mise en forme moins compacte des particules contribuent à la fois à accroître la distance de corrélation. Nous en déduisons que pour un traitement thermique donné, les variations relatives de la forme des particules en terme de compacité et de taille sont faibles d'une épaisseur à l'autre de métal déposé.

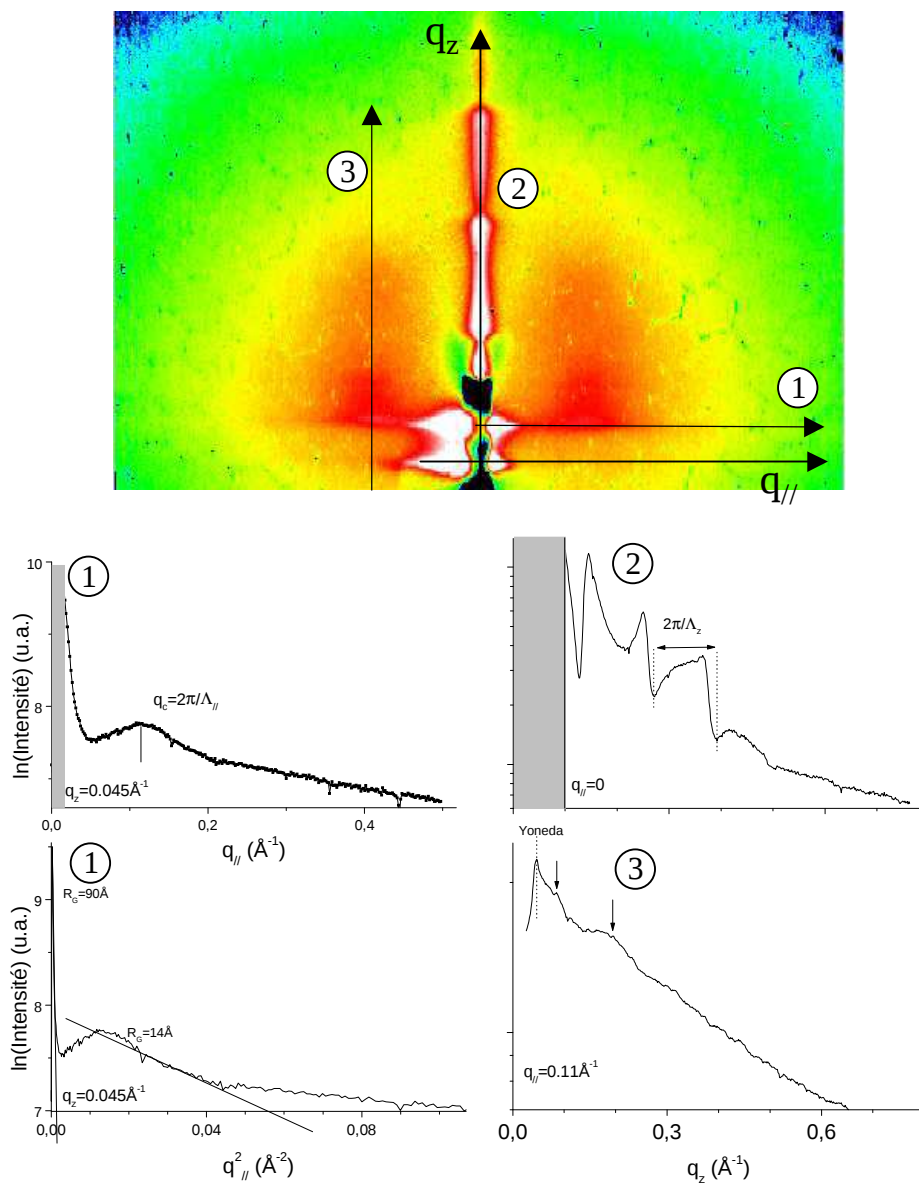
Dans le cas de particules sphériques monodisperses diluées, la distance de corrélation est la distance centre à centre la plus probable. Dans le cas de particules sphériques polydisperses diluées, la distance de corrélation la plus probable est donnée par la distance séparant centre à centre les particules voisines les plus grosses. $\Lambda_{//}$ peut donc servir à estimer la taille des particules en considérant que le rayon des particules est au maximum égal à la moitié de $\Lambda_{//}$. La distance de corrélation peut devenir ainsi une distance caractéristique d'un système de particules. D'une part, elle constitue une borne supérieure au diamètre des particules sphériques : $D < D_{max} = \Lambda_{//}$, et d'autre part, on peut raisonnablement déduire le rayon des particules :

$$\Lambda_{//}/3 \leq R < \Lambda_{//}/2$$

Origine des "taches" de diffusion hors des axes q_z et $q_{//}$

Certaines figures des multicouches Fe/ZrO₂ et Co/ZrO₂ brutes de dépôt présentent des taches de diffusion en dehors des axes q_z et $q_{//}$. Dans l'exemple de la figure (4.19), une coupe selon la direction q_z au niveau du maximum d'intensité en $q_{//}$ met en évidence un rebond d'intensité à $q_z = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. Ce rebond se situe au milieu des deux pics de Bragg dus à la période de la bicouche. Ces taches reflètent l'existence de corrélation entre des régions de deux plans voisins où la fluctuation de la densité électronique est similaire. Elles sont de faible intensité. L'organisation du métal dans une couche dépend donc de l'organisation de celui-ci dans les couches immédiatement voisines. On peut s'en assurer en diminuant l'épaisseur d'oxyde séparant les couches de métal. Sur les figures (4.20) et (4.21) sont représentés les figures GISAXS de multicouches Fe et

FIG. 4.19 – Figure GISAXS de la multicouche $[\text{Co } 9.8\text{\AA}/\text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]_{20}$ brute de dépôt. Les variations de l'intensité diffusée selon les directions de coupe indiquées sont données dans les graphiques du bas. (1) coupe // au niveau de l'horizon, (2) coupe dans le plan d'incidence à $q_{//}=0$, (3) coupe selon q_z au niveau du maximum d'intensité en $q_{//}$. Les régions masquées par les puits sont signalées en gris.



Co/ZrO_2 avec une faible épaisseur d'oxyde déposé (respectivement 13 et 22 Å). Les taches de diffusion en dehors des axes q_z et $q_{//}$ sont nettement visibles pour $e_{\text{Co}}=13.9$ et $e_{\text{Fe}}=6.6$ Å. La hauteur en q_z de ces taches est la moitié de celle du premier pic de Bragg situé sur l'axe q_z . Le facteur de structure dépend donc de q_z . Dans la figure GISAXS de l'épaisseur $e_{\text{Co}}=5.8$ Å (figure 4.20), les taches sont de faible intensité en raison de la faible épaisseur de cobalt déposé. Dans celle de $e_{\text{Fe}}=13.5$ Å (figure 4.21), la hauteur de l'horizon Yoneda est nettement plus importante que dans les autres figures. Cette augmentation de l'angle critique est due à la prépondérance des couches de fer dans le profil de densité électronique selon la direction z . Les franges de Kiessig sont de ce fait très visibles en raison du fort contraste électronique. Le premier pic de Bragg est particulièrement intense et élargi dans la direction $q_{//}$. Cette intensité diffusée au niveau du

pic de Bragg est vraisemblablement reliée à la rugosité des interfaces Fe/ZrO₂. La figure possède aussi des taches de diffusion en dehors des axes qui proviennent de fluctuations de densité électronique corrélées de plans voisins. Ces fluctuations peuvent être attribuées à la structure discontinue et/ou rugueuse des couches de fer. L'arche de faible intensité entre le pic de Bragg et la tache de diffusion résulte de ces deux contributions.

[Co e_{Co}/ZrO₂ 22Å]

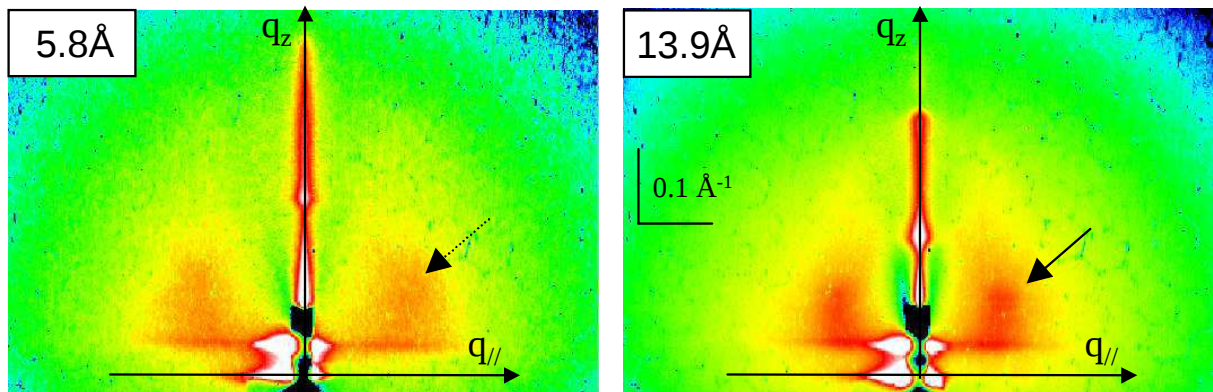


FIG. 4.20 – Figures GISAXS des multicouches [Co/ZrO₂ 22Å] brutes de dépôt pour deux épaisseurs de cobalt déposées. Les flèches indiquent la position d'une tache de diffusion hors des axes q_z et $q_{//}$.

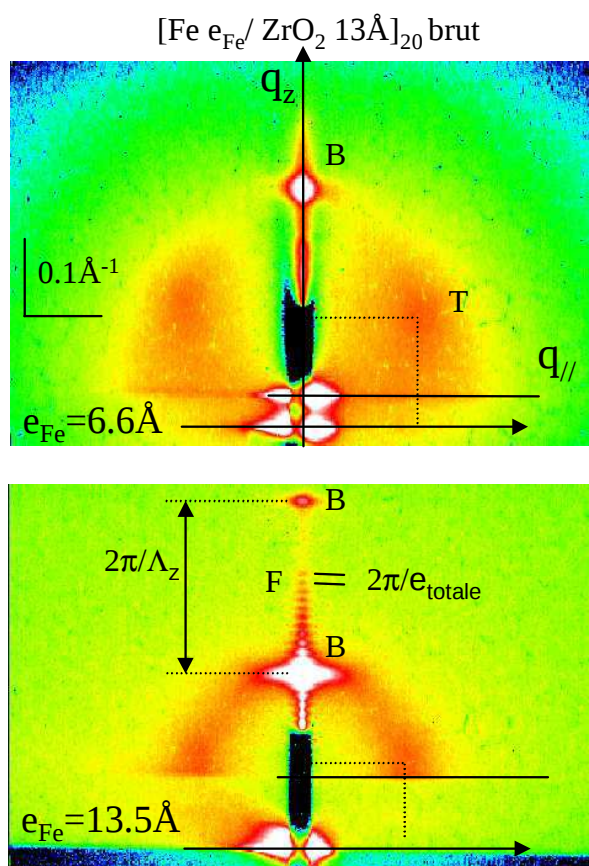


FIG. 4.21 – Figures GISAXS de multicouches Fe/ZrO₂ brutes de dépôt ayant une très faible épaisseur d'oxyde pour deux épaisseurs de fer déposées. (B) Pic de Bragg, (F) Franges de Kiessig reliées à l'épaisseur totale de la multicouche (T) Taches de diffusion hors des axes q_z et $q_{//}$.

4.4.2 Co/SiO₂

Nous commençons par décrire l'évolution des figures GISAXS en fonction de la température de recuit, T_R et de l'épaisseur de cobalt déposée, e_{Co} . Nous proposons ensuite un modèle simple d'organisation des particules qui rend compte des taches intenses de diffusion observées hors des axes q_z et $q_{//}$. Ce modèle prend en considération un désordre à deux dimensions dans le plan des couches et un ordre dans la direction qui leur est perpendiculaire. Enfin, nous donnons des valeurs numériques des paramètres morphologiques décrivant les multicouches discontinues : distances de corrélation dans et entre les plans et estimation de la dimension des particules .

4.4.2.1 Description qualitative des figures de diffusion

Les deux figures (4.22) et (4.23) contiennent toutes les figures de diffusion obtenues sur les multicouches Co/SiO₂ . Plusieurs caractéristiques sont visibles sur les figures de diffusion, certaines ont déjà été évoquées précédemment :

- Pics de Bragg : Situés sur l'axe q_z , les pics de Bragg sont intenses et nombreux pour les faibles épaisseurs de cobalt déposé e_{Co} et les recuits à température modérée. Comme dans les mesures de réflectivité, le nombre de pics de Bragg visibles traduit la qualité de l'empilement des couches et est déterminé par l'amplitude des *variations* de la densité électronique selon z (axe perpendiculaire aux plans des couches). La table (4.4) reporte le nombre de pics observés sur les clichés GISAXS. A traitement thermique égal, ce nombre augmente avec l'augmentation de e_{Co} . En outre, ce nombre augmente avec T_R jusqu'à 550°C, puis diminue entre le recuit à 500°C et 600°C. La diminution relative est d'autant plus importante que la valeur de e_{Co} est grande. Pour les deux plus grandes épaisseurs, $e_{Co}=15.3$ et $19.1\text{\AA}$, le recuit à 600°C provoque pratiquement la disparition des pics de Bragg. Ces évolutions sont liées à la nature discontinue des couches de cobalt et à la qualité de l'interface métal-oxyde. Cette dernière conditionne l'épaisseur sur laquelle la densité électronique varie entre ces deux valeurs extrêmes. Cette épaisseur de "transition" de la densité électronique diminue avec le recuit thermique. Cette épaisseur rapportée à l'épaisseur de la

e_{Co} (Å)	Brut	400°C	500°C	600°C
4	3	3	2	2
6.9	2	2	2-3	1
9.7	3	2-3	2	1-2
11.6	3	3-4	3-4	2
15.3	3-4	1-2	4-5	1
19.1	3-4	5-6	5	0

TAB. 4.4 – Nombres de pics de Bragg relevés sur les clichés de diffusion GISAXS des multicouches [Co e_{Co} /SiO₂ 43.2Å]₂₀ pour six épaisseurs de cobalt déposée $e_{Co}=4, 6.9, 9.7, 11.6, 15.3$ et $19.1\text{\AA}$ et le traitement thermique (brut de dépôt, recuit à 400 et 600°C).

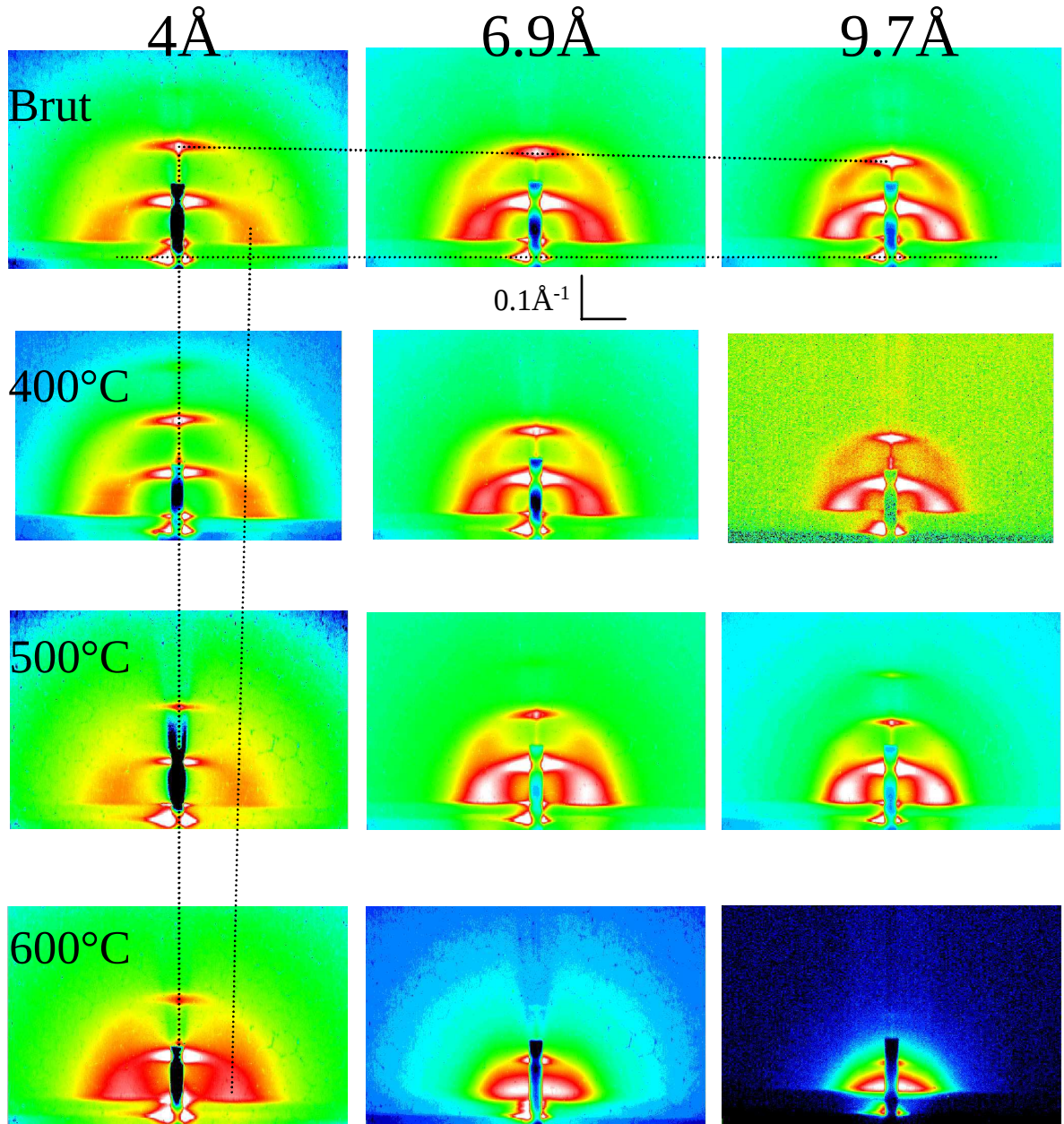


FIG. 4.22 – Clichés de diffusion GISAXS des multicouches $[\text{Co } e_{\text{Co}} / \text{SiO}_2 \text{ } 43.2 \text{ \AA}]_{20}$ pour trois épaisseurs de cobalt déposé $e_{\text{Co}} = 4, 6.9$ et $9.7 \text{ \AA}$ en fonction du recuit thermique (brut de dépôt, recuit à $400, 500$ et 600°C). L'échelle angulaire est commune à tous les clichés qui ont été alignés verticalement selon $q_{\parallel}=0$, et horizontalement selon la hauteur du faisceau direct. L'échantillon $e_{\text{Co}}=9.7 \text{ \AA}$ recuit à 400°C a été mesuré avec un temps de comptage inférieur à celui des autres échantillons. L'échelle des intensités est logarithmique.

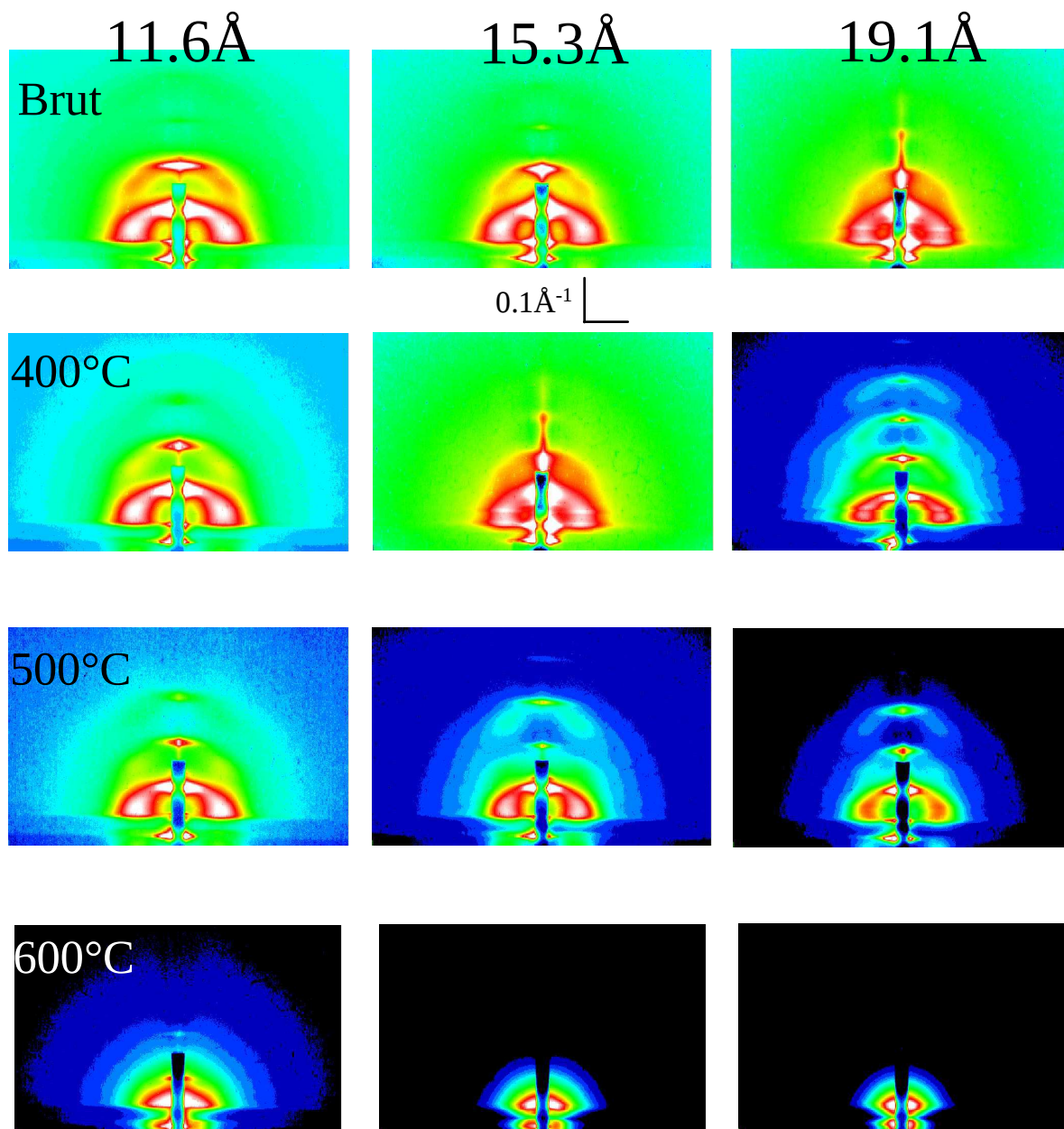


FIG. 4.23 – Clichés de diffusion GISAXS des multicouches $[\text{Co } e_{\text{Co}} / \text{SiO}_2 \text{ } 43.2 \text{ \AA}]_{20}$ pour trois épaisseurs de cobalt déposé $e_{\text{Co}} = 11.6, 15.3$ et $19.1 \text{ \AA}$ et le traitement thermique (brut de dépôt, recuit à 400, 500 et 600°C). L'échelle angulaire est commune à tous les clichés qui ont été alignés verticalement selon $q_{\parallel} = 0$ et horizontalement selon la hauteur du faisceau direct. Pour l'épaisseur $e_{\text{Co}} = 19.1 \text{ \AA}$, l'état brut de dépôt correspond en réalité à un recuit à 200°C.

e_{Co} (Å)	Brut	400°C	500°C	600°C
19.1		oui	oui	aucune
15.3	oui		oui	aucune
11.6	oui	oui	oui	aucune
9.7	oui	oui	oui	aucune
6.9	faible	oui	faible	aucune
4	très faible	très faible	très faible	très faible

TAB. 4.5 – Présence de corrélations entre particules appartenant à des plans voisins dans les multicouches $[Co\ e_{Co}/SiO_2\ 43.2\text{Å}]_{20}$ en fonction de l'épaisseur de cobalt déposée et de la température de recuit. L'intensité de ces corrélations est mesurée par la largeur des taches et la valeur du rapport κ . On se fie de préférence aux taches d'ordre supérieur à 1, quand elles sont présentes. On peut séparer approximativement et schématiquement ces intensités en trois groupes : (Aucune) indique qu'il n'y pas de corrélations interplans visibles. (Oui) désigne, au contraire, une présence nette de corrélations entre plans granulaires, le rapport κ vaut 1/2. (Faible) indique que la tache est plus étendue, moins intense et avec un rapport κ inférieur à 1/2. (très faible) signifie que la tache est à la limite de la visibilité (peu intense) et très basse (κ proche de 0).

bicouche métal-oxyde diminue à mesure que l'épaisseur de cobalt augmente. La diminution du nombre de pics entre $T_R=500$ et 600°C est liée à la formation de grandes particules tridimensionnelles qui atténue l'amplitude et les variations de la densité électronique selon z .

- Pics de corrélation : Situés de manière symétrique par rapport à l'axe q_z et hors de l'axe $q_{//}$, ils correspondent à des corrélations de position entre des particules situées dans des plans voisins (figure 4.24). Ces taches forment avec les pics de Bragg un réseau dans l'espace réciproque à deux dimensions ($q_{//}$, q_z). L'intensité de ces taches diminue plus vite dans la direction de $q_{//}$ que dans celle de q_z . Les particules sont donc organisées de manière plus désordonnée dans le plan des couches que selon la direction d'empilement. La hauteur des pics de corrélation par rapport aux pics de Bragg est mesurée par le facteur κ . Celui-ci rapporte la distance séparant la projection sur l'axe q_z des pics de corrélations d'ordre $i+1$ du pic de Bragg d'ordre i à la distance séparant les deux pics de Bragg d'ordre i et $i+1$. Il est toujours inférieur ou égal à 1/2. La valeur de κ dépend du nombre de pics de corrélation visibles sur la figure GISAXS. Les pics de corrélation sont d'autant plus intenses et moins larges que la valeur de κ est grande. On peut rendre compte de la présence de corrélations entre plans granulaires à partir de la mesure de la valeur de κ . Le tableau (4.5) résume les résultats de l'étude des pics de corrélations dans les figures GISAXS. Les corrélations interplans sont manifestes pour $e_{Co} \geq 9.7\text{Å}$ et recuit à une température inférieure ou égale à 500°C . Il n'y a pratiquement pas, au contraire, de corrélations dans les figures GISAXS des multicouches recuites à 600°C . Pour les figures des multicouches de faibles épaisseurs $e_{Co}=4$ et 6.9Å recuites jusqu'à $T_R=500^\circ\text{C}$, les corrélations sont peu marquées en raison de la faible intensité des pics de corrélation, de leur largeur, et du rapport κ inférieur à 1/2.
- Étalement des pics de Bragg dans la direction $q_{//}$ et arche : La présence d'une arche de diffusion joignant les pics de corrélations au pic de Bragg du même ordre est très remarquable. Elle n'apparaît pas pour les ordres supérieurs correspondant à des valeurs de q_z plus élevées. Par exemple, pour $e_{Co}=6.9\text{Å}$ recuit à 500°C , l'arche au premier ordre est visible tandis qu'elle est absente au deuxième. La présence de l'arche n'est donc pas déter-

minée par les pics de corrélations mais par l'intensité du pic de Bragg du même ordre. Quand ce dernier est intense, l'intensité diffusée s'étale dans la direction $q_{//}$. Certaines figures (de multicouches recuites à 500°C notamment) montrent même un ou deux pics dans cette direction de part et d'autre du pic de Bragg. Ces caractéristiques sont produites par des ondulations corrélées de plans voisins de la densité électronique dans les directions parallèles aux plans des couches. L'étalement de l'intensité selon $q_{//}$ au niveau des pics de Bragg est alors déterminée par la distribution des longueurs de corrélation dans le plan des couches.

Les multicouches Co/SiO₂ sont sans aucun doute discontinues en raison de maxima locaux d'intensité diffusée en dehors du plan d'incidence (i.e. en dehors de l'axe q_z). L'organisation des particules dans un plan donné dépend de celle des plans voisins. Cette organisation est prononcée pour des épaisseurs de cobalt pas trop petites ($e_{Co} \geq 9.7 \text{Å}$) et des températures de recuit modérées $T_R \leq 550^\circ\text{C}$.

4.4.2.2 Modèle de l'organisation locale des particules

A) Interprétation simple des maxima de l'intensité : réseau 2D

L'interprétation immédiate consiste à avancer l'existence d'un réseau à deux dimensions dans l'espace réel direct. Le motif est alors constitué d'une particule. Les maxima observés sont des pics de diffraction d'un réseau réciproque à deux dimensions. Les positions des pics, $\vec{G}$, sont données par une combinaison linéaire des deux vecteurs définissant la maille 2D : $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$ ($h, k \in \mathbb{Z}^2$). Les vecteurs de base de la maille du réseau direct sont donnés en fonction de la surface de la maille du réseau réciproque, $S^* = |\vec{a}^* \wedge \vec{b}^*|$, et du vecteur unitaire $\vec{c}_u^*$ perpendiculaire à $\vec{a}^*$ et $\vec{b}^*$ dans le sens direct, par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{a} &= 2\pi \frac{\vec{b}^* \wedge \vec{c}_u^*}{S^*} \\ \vec{b} &= 2\pi \frac{\vec{c}_u^* \wedge \vec{a}^*}{S^*}\end{aligned}$$

La correspondance est donnée sur la figure (4.25). Le vecteur $\vec{a}$ appartient au plan des particules tandis que $\vec{b}$ répète par translation le motif d'un plan à un autre de la multicouche. La distance de corrélation dans le plan $\Lambda_{//}$ et la distance séparant les plans Λ_z sont alors données par :

$$\Lambda_{//} = \frac{2\pi}{a_{//}^*} \quad (4.1)$$

$$\Lambda_z = \frac{2\pi}{|b^*|} \quad (4.2)$$

Quand les particules atteignent des dimensions comparables à celles de la maille, il n'est pas possible d'avoir une particule en C au-dessus d'une autre en A. La position de la projection de C sur l'axe OA est donc assez proche du milieu de OA et se mesure par la composante de $\vec{a}^*$ selon q_z rapporté à la norme de $\vec{b}^*$, c'est à dire le rapport κ :

$$\frac{P_C A}{\Lambda_{//}} = \frac{a^* z}{|b^*|} = \kappa \quad (4.3)$$

Les valeurs de κ mesurées sur les figures GISAXS sont pour la plupart proches de 1/2. Les

4.4. GISAXS

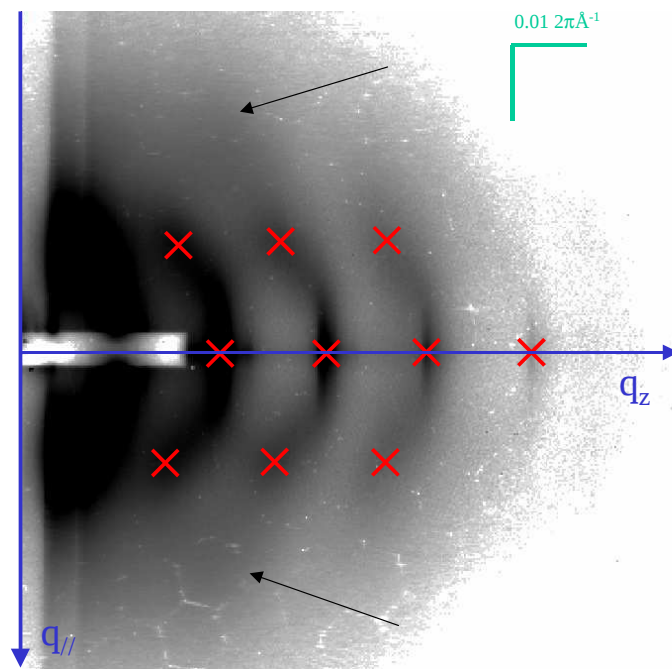


FIG. 4.24 – Figure GISAXS de la multicouche $[\text{Co } 19.1\text{\AA}/\text{SiO}_2 \text{ } 43.2\text{\AA}]_{20}$ recuite à 400°C . Les croix représentent les maxima locaux de l'intensité. Elles forment un réseau dans l'espace réciproque $(q_{//}, q_z)$. Le rapport κ de la distance séparant un noeud B_i (pic de Bragg d'ordre i) de la projection P_{i+1} d'un noeud N_{i+1} sur l'axe q_z , sur la distance $B_i B_{i+1}$ est égale à $1/2$. Les flèches indiquent la position de pics de très faible intensité dans la direction $q_{//}$ à la même hauteur q_z que les pics situés sur l'axe q_z .

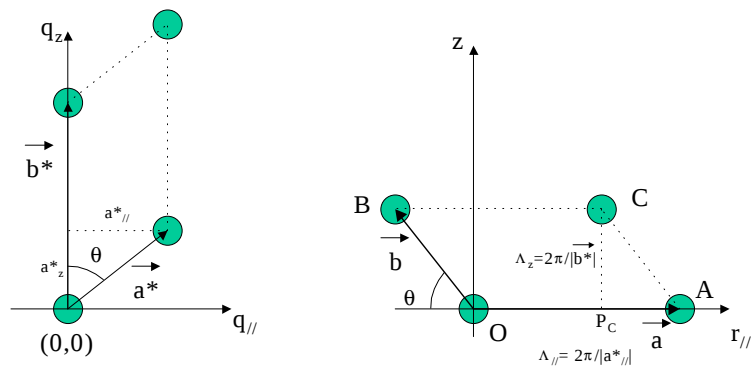


FIG. 4.25 – Correspondance entre le réseau réciproque et le réseau direct dans le cas d'un espace à deux dimensions.

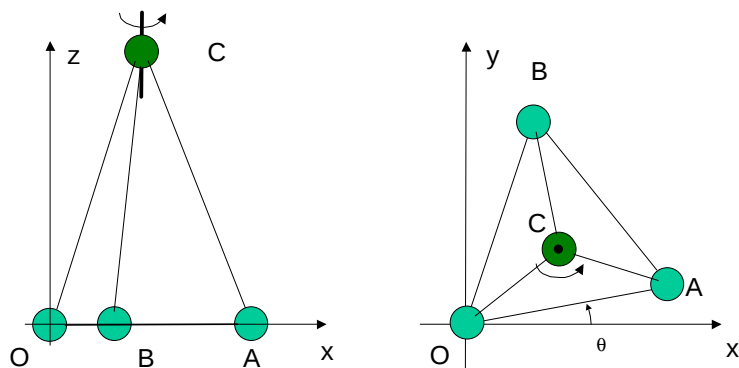


FIG. 4.26 – Modèle à quatre particules de l'ordre local dans les multicouches discontinues. Quatre particules forment une pyramide de hauteur H et à base triangulaire équilatérale. La super-structure ainsi constituée est présente dans les multicouches de manière statistique selon toutes les orientations dans le plan (xOy) . Pour le calcul, l'axe Ox est la direction incidente des rayons X . Une orientation possible du motif est donnée par la valeur de θ .

particules s'organisent donc de manière à se placer sur la médiatrice de deux particules situées dans le plan en dessous (et au-dessus). Cette interprétation est cependant rapide car elle considère que les particules sont agencées selon un réseau à deux dimensions, alors que dans la réalité l'organisation des particules est à trois dimensions. De plus, l'absence d'autres maxima au delà de celui observé dans les directions $q_{//}$ ou $\vec{a}^*$ indique que les particules sont organisées localement et qu'il n'y a donc pas d'ordre à grande distance. Une meilleure interprétation nécessite donc de tenir compte du désordre de position dans le plan des couches tout en conservant un empilement des plans granulaires de bonne qualité (nombreux pics intenses selon q_z).

B) Modèle de l'organisation locale des particules

Dans les deux paragraphes qui suivent je propose un modèle de l'ordre local dans l'organisation des particules qui permet d'expliquer l'origine des pics de corrélations en dehors des axes q_z et $q_{//}$. Le premier modèle à quatre particules a le mérite de bien décrire la démarche qui est utilisée aussi dans le second modèle à trois particules. Ce second modèle prend en compte un nombre minimal de corrélations entre particules.

Modèle à quatre particules

La présence de pics de corrélation dans le cliché GISAXS n'implique pas nécessairement un cristal parfait. Par exemple, les larges pics de diffraction dans SiO_2 amorphe indiquent un ordre local correspondant à un *désordre orientationnel* d'un *motif ordonné* constitué d'un tétraèdre SiO_4 . Nous nous inspirons de la démarche de Debye pour déterminer l'intensité diffusée par une molécule polyatomique orientée de manière aléatoire dans l'échantillon. Dans notre cas, nous considérons une superstructure pyramidale de quatre particules (sphériques) que les rayons X peuvent sonder selon tous les directions contenues dans le plan normal à l'axe Oz (fig. 4.26). Une particule (C) se situe à une hauteur H du barycentre des trois autres formant un triangle équilatéral dans le plan (O, A, B). Pour le calcul, la direction incidente des X est selon l'axe Ox. Connaissant les six vecteurs de positions relatives,

$$\begin{aligned}\vec{OA} &= (a \cos \theta, a \sin \theta, 0) \\ \vec{OB} &= \left(\frac{a}{2}(\cos \theta - \sqrt{3} \sin \theta), \frac{a}{2}(\sin \theta + \sqrt{3} \cos \theta), 0\right) \\ \vec{OC} &= \left(\frac{a}{6}(3 \cos \theta - \sqrt{3} \sin \theta), \frac{a}{6}(3 \sin \theta + \sqrt{3} \cos \theta), H\right) \\ \vec{AB} &= \left(\frac{a}{2}(-\cos \theta - \sqrt{3} \sin \theta), \frac{a}{2}(-\sin \theta + \sqrt{3} \cos \theta), 0\right) \\ \vec{BC} &= \left(\frac{a\sqrt{3}}{3} \sin \theta, -\frac{a\sqrt{3}}{3} \cos \theta, H\right) \\ \vec{AC} &= \left(\frac{a}{6}(-3 \cos \theta - \sqrt{3} \sin \theta), \frac{a}{6}(-3 \sin \theta + \sqrt{3} \cos \theta), H\right)\end{aligned}$$

on peut déterminer l'intensité diffusée à partir de l'équation (3.45) et en effectuant une moyenne sur toutes les valeurs de θ :

$$\begin{aligned}I(\vec{q}) &= N f^2 + 2 f^2 (\cos(\vec{q} \cdot \vec{OA}) + \cos(\vec{q} \cdot \vec{OB}) + \cos(\vec{q} \cdot \vec{OC}) \\ &\quad + \cos(\vec{q} \cdot \vec{AB}) + \cos(\vec{q} \cdot \vec{AC}) + \cos(\vec{q} \cdot \vec{BC}))\end{aligned}\quad (4.4)$$

$\vec{q}$ possédant seulement deux composante q_z et $q_{//}$ ($q_x=0$). Ce calcul revient à calculer formel-

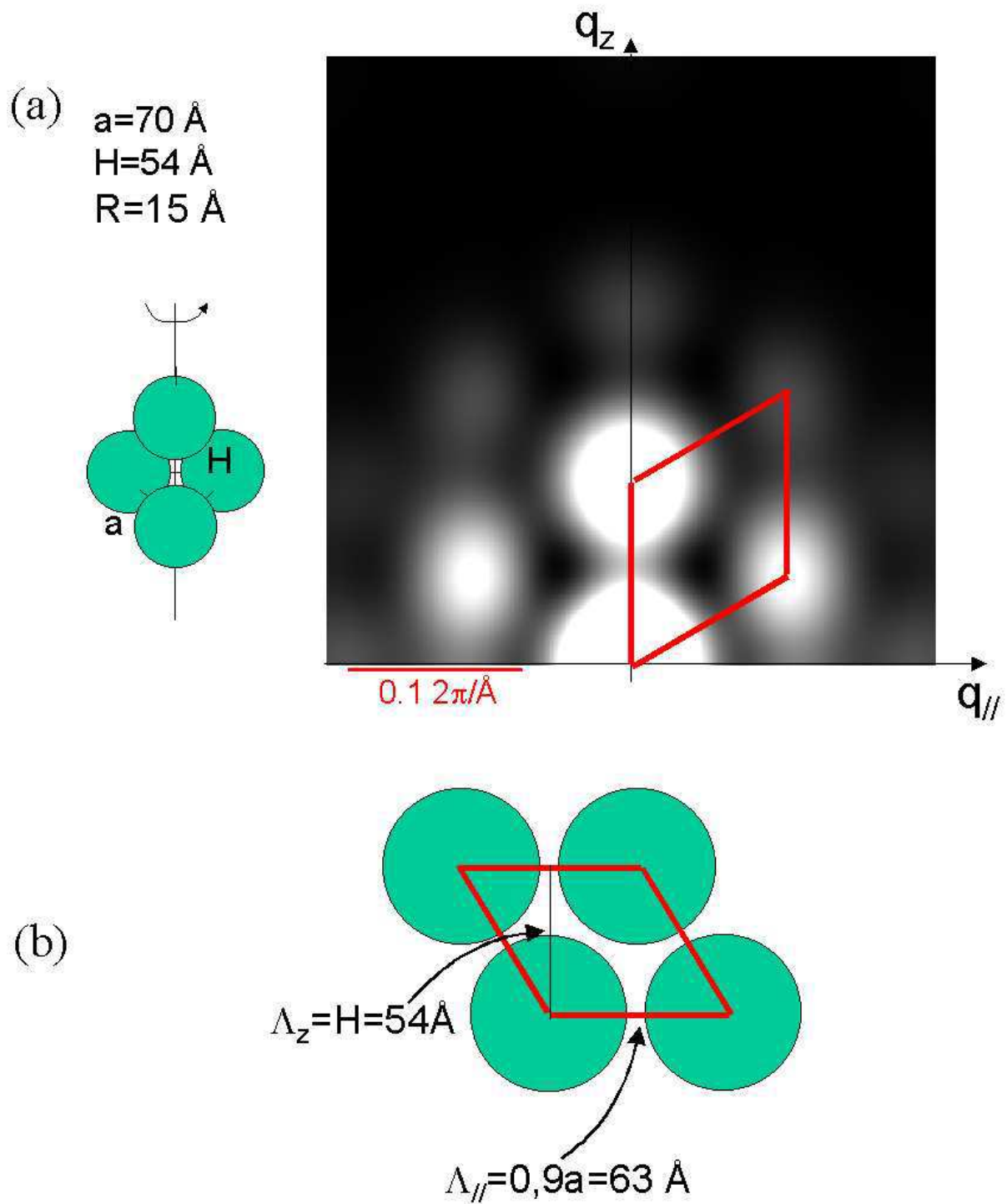


FIG. 4.27 – (a) Simulation de la diffusion aux petits angles d'un motif 3D constitué de quatre particules sphériques de rayon R . Trois particules forment un triangle équilatéral de côté a . Au-dessus du barycentre du triangle se trouve la quatrième particule à une hauteur H . La simulation tient compte du facteur de forme (sans distribution), mais ne considère aucun effet de réfraction (pic de Yoneda). (b) Réseau 2D direct correspondant au réseau des maxima de l'intensité. La distance de corrélation dans le plan est plus courte que a d'un facteur 0.9.

lement l'intensité moyenne diffusée par 3 molécules diatomiques (tournant autour de Oz) de longueur a contenues dans le plan (xOy) (OA, OB et AB) et par 3 autres molécules diatomiques (OC, AC, BC) ayant une composante constante dans le plan $\frac{2}{3}\frac{a\sqrt{3}}{2} = a/\sqrt{3}$ et une autre selon l'axe de rotation. Les trois premières molécules donne le terme $3J_0(q_{//}a)$. Le second terme s'écrit comme le produit d'une fonction de Bessel et d'un cosinus de période H :

$$\begin{aligned} & 3 \frac{1}{2\pi} \int_{2\pi} \cos(q_{//} \frac{a}{\sqrt{3}} \cos \theta + q_z H) \\ &= 3 \frac{1}{2\pi} \int_{2\pi} \cos(q_{//} \frac{a}{\sqrt{3}} \cos \theta) \cos(q_z H) - \sin(\frac{a}{\sqrt{3}} q_{//} \cos \theta) \sin(q_z H) \\ &= 3J_0(q_{//} \frac{a}{\sqrt{3}}) \cos q_z H \end{aligned}$$

En tenant compte du facteur de forme $f(q) = \sqrt{q_z^2 + q_{//}^2}$, décorrélé de la position des particules, l'intensité moyenne totale est donc :

$$I(q_{//}, q_z) = 4f^2(q) + 6f^2(q) \left(J_0(q_{//}a) + J_0(q_{//} \frac{a}{\sqrt{3}}) \cos(q_z H) \right) \quad (4.5)$$

On peut donc écrire de manière générale pour un motif à N atomes pouvant tourner autour de l'axe Oz :

$$I(q_{//}, q_z) = N f^2(q) + 2f^2(q) \sum_n \sum_{n' \neq n \text{ et } n' > n} J_0(q_{//} r_{nn'}) \cos(q_z z_{nn'}) \quad (4.6)$$

Le résultat graphique de cette intensité (fig. 4.27) est en très bon accord avec les figures GI-SAXS obtenues sur les multicouches Co/SiO₂ : pic de diffraction hors des axes d'intensité plus faible que les pics de Bragg sur l'axe q_z . Nous n'avons pas tenu compte de la réfraction qui module l'intensité selon q_z et qui introduit l'horizon Yoneda. Le rayon des particules ($R=15\text{\AA}$) a été choisi de manière à ce que le premier zéro du facteur de forme soit situé au delà du deuxième ordre ($\sim 0.2\text{\AA}^{-1}$).

- Le désordre orientationnel dans le plan induit une diminution apparente de la distance de corrélation $\Lambda_{//}$ que l'on pourrait déduire de la position du maximum d'intensité en $q_{//}$. En effet, l'expression des différentes coupes à q_z fixé sont d'après (4.5) :

$$\begin{aligned} I(q_{//}, q_z = 0) &= f^2(q) \left(4 + 6(J_0(q_{//}a) + J_0(q_{//} \frac{a}{\sqrt{3}})) \right) \\ I(q_{//}, q_z = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{H}) &= f^2(q) \left(4 + 6(J_0(q_{//}a) - J_0(q_{//} \frac{a}{\sqrt{3}})) \right) \end{aligned}$$

Le premier pic de la deuxième coupe se situe à $q_{//max} \simeq 1.098 (2\pi/a)$. Nous avons donc la relation entre $\Lambda_{//}$ et la distance a séparant réellement le centre des particules :

$$\Lambda_{//} \simeq 0.91 a \quad (4.7)$$

La sous-estimation maximale de a à partir de $\Lambda_{//}$ est réalisée sur la première coupe (selon $q_z = 0$) qui conduit à $\Lambda_{//} \simeq 0.86 a$.

- Le réseau direct 2D apparent possède la particularité que la projection selon z d'un atome tombe au milieu de deux atomes. Cette particularité est indépendante de la valeur de H

choisie puisqu'elle provient de la périodicité de la fonction $\cos(q_z H)$. Les coupes selon q_z de l'intensité sont en effet H-périodiques (en négligeant les variations du facteur de forme), l'amplitude et la valeur moyenne dépendent de la valeur de $q_{//}$:

$$\begin{aligned} I(q_{//} = 0, q_z)/f^2(q) &= 10 + 6 \cos(q_z H) \\ I(q_{//} \sim q_{y \max}, q_z)/f^2(q) &\simeq 5.79 - 2.39 \cos(q_z H) \end{aligned}$$

Pour la coupe passant par le pic de diffraction, nous donnons les coefficients approchés.

Modèle à 3 particules

Le modèle précédent est très satisfaisant du point de vue de l'encombrement stérique des particules dans les multicouches. Toutefois, il considère des corrélations entre 4 particules, alors qu'un modèle dans le même esprit avec 3 particules constitue en quelque sorte le modèle optimal. En effet, les simulations de l'intensité diffusée par un mélange de structures rigides à deux particules, l'une perpendiculaire à l'axe de rotation et l'autre déviée par rapport à cet axe, ne donnent pas des résultats satisfaisants. Le nombre de particules dont les positions sont corrélées est donc au moins égal à 3. Nous considérons donc maintenant une superstructure de 3 particules pouvant être illuminée par les rayons X selon toutes les directions du plan.

L'intensité moyenne sur θ diffusée en $q = \sqrt{q_{//}^2 + q_z^2}$ se déduit de l'équation (4.6) par :

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) = f^2(q) & \left(3 + 2 J_0(q_{//} a) \right. \\ & \left. + 2 \cos(q_z H) (J_0(q_{//} \sqrt{u^2 + v^2}) + J_0(q_{//} \sqrt{(u-a)^2 + v^2})) \right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

On peut donc simuler les figures GISAXS en fonction de la position relative des trois particules O, A et B (figure 4.28). La position de la particule B par rapport à celle des particules O et A influence les caractéristiques des figures de diffusion (figure 4.29). Les figures GISAXS effectivement mesurées sur les multicouches peuvent être considérées comme étant une moyenne pondérée des figures de diffusion correspondant à quatre configuration choisies.

Le réseau de pics de corrélations, avec $\kappa=1/2$, apparaît dans deux cas (figure 4.29) : lorsque la particule B se situe au barycentre d'un triangle équilatéral formé par les particules O, A et une autre virtuelle en C (en pointillé sur la figure), ou lorsque B se situe au-dessus du milieu de OA. De manière plus générale, les pics de corrélation sont nets avec $\kappa=1/2$ lorsque B se situe au-dessus de la médiatrice de OA. Le réseau de pics de corrélation est moins net lorsque B se rapproche de O. κ est inférieur à $1/2$ dans la configuration (c) et vaut 0 dans la configuration (d).

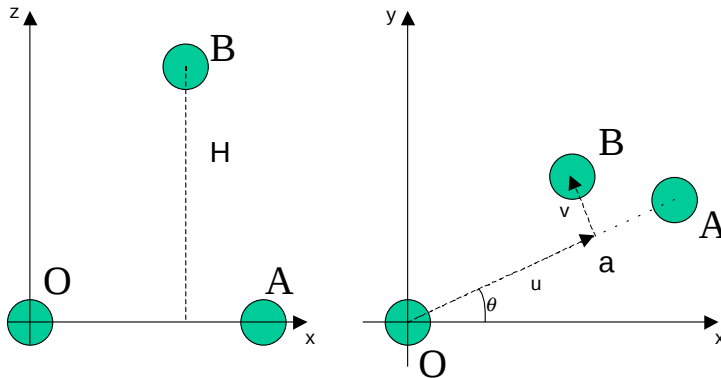


FIG. 4.28 – Modèle de l'organisation locale des particules par une superstructure rigide à 3 particules présents dans l'échantillon selon toutes les orientations dans le plan (angle θ) de manière équiprobable. Pour le calcul, les rayons X incidents sont parallèles à l'axe Ox. La particule B se trouve à une hauteur H d'un point défini par ses coordonnées polaires (u,v) dans le repère (O, $\vec{OA}$, θ).

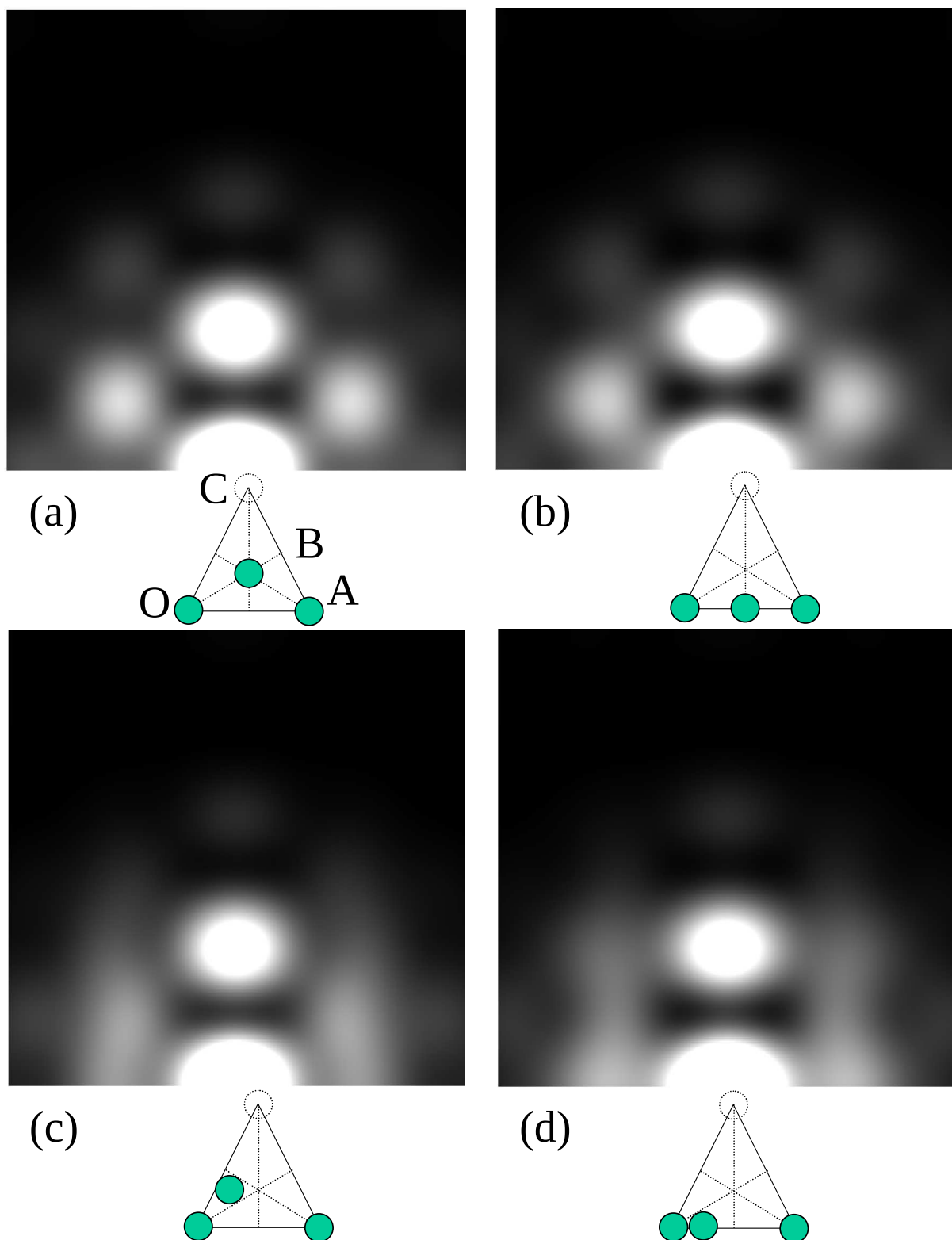


FIG. 4.29 – Simulations des figures GISAXS ($q_x=0$, sans réfraction) dans le modèle à 3 particules de rayon $15\text{\AA}$ avec une distance a dans le plan de $70\text{\AA}$ et en fonction de la position de la particule B à une hauteur $H = 54\text{\AA}$. (a) position virtuelle au-dessus du barycentre du triangle équilatéral de côté a , ($u=a/2, v=2/3\sqrt{3}a/2$). (b) position au-dessus du milieu des des autres particules ($u=a/2, v=0$). (c) position décalée et proche de O ($u=a/4, v=2/3\sqrt{3}a/2$). (d) position au-dessus de l'axe OA proche de O ($u=a/4, v=0$).

L'écart à l'organisation naturelle des particules en fonction de l'encombrement stérique et de la symétrie (configuration (a)) peut donc être relié à la hauteur des pics de corrélations (valeur de κ), à leur intensité et à leur largeur. Les quatre configurations proposées peuvent être classées selon le degré d'organisation des particules, de la configuration (a) la plus ordonnée à (d) la moins ordonnée.

Les pics de corrélation observés sont donc une signature d'une organisation des particules au sein des multicouches. Toutefois, le nombre de pics visibles est limité, indiquant que l'ordre n'existe qu'à courte distance. Le désordre de position des particules dans le plan et la qualité de l'empilement des couches granulaires peut être analogue à un désordre orientationnel 2D d'une superstructure rigide composée de trois particules, superstructure présente dans toutes les directions du plan des couches. Cependant, le modèle de désordre orientationnel est un modèle approché du désordre positionnel dans le plan des couches et de l'ordre dans la direction de l'empilement des couches. Il ne permet donc pas de prédire correctement l'intensité diffusée pour toutes les valeurs de $\vec{q}$. Il permet de comprendre l'origine des pics de corrélations observés et de les relier à un degré d'organisation des particules dans les multicouches.

4.4.2.3 Données morphologiques des multicouches Co/SiO₂

Au vu de ce qui précède, les variations de l'intensité sont surtout données par les variations du facteur de structure. La distance de corrélation déduite de la position du maximum d'intensité dans la direction $q_{//}$ (pics de corrélation) est déterminée avec beaucoup de précision. Quand les pics de corrélation sont marqués, les particules sont organisées localement. Les multicouches discontinues sont alors constituées de particules plutôt sphériques avec une distribution de taille peu importante. La distance a séparant les particules peut se déduire de $\Lambda_{//}$, par :

$$a = \Lambda_{//} / 0.91$$

La valeur de a correspond aussi à la borne supérieure du diamètre des particules :

$$D \leq D_{\text{MAX}} = a$$

Les valeurs de $\Lambda_{//}$ et a obtenues sur les multicouches en fonction de l'épaisseur de cobalt déposée, e_{Co} , et de la température de recuit, T_R , sont données dans la figure (4.30). Ces grandeurs

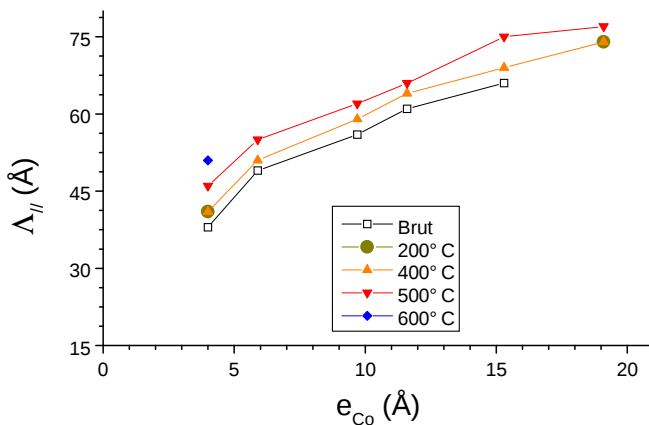


FIG. 4.30 – Distance de corrélation dans le plan des couches mesurée dans les multicouches discontinues [Co e_{Co} /SiO₂ 43Å]₂₀. Ces valeurs sont tirées de la position du maximum d'intensité dans la direction $q_{//}$ (quelle que soit la valeur de q_z). En tenant compte du désordre positionnel dans le plan, la distance a séparant les particules est supérieure de près de 10% à la distance de corrélation (ordonnée de droite : $a = \Lambda_{//} / 0.91$).

augmentent de manière monotone avec l'augmentation de e_{Co} et T_R . Parallèlement, la taille des particules augmente vraisemblablement.

Une estimation du rayon des particules peut d'ailleurs être effectuée dans le tracé de Guinier ($\ln(I(q))$ en fonction de q^2) d'une coupe de l'intensité diffusée dans la direction $q_{//}$. Des rayons de giration peuvent être déduits de la pente à l'origine et au point d'inflexion après le pic de structure (figure 4.31). Parmi tous les rayons de *giration* estimés, un seul est physiquement acceptable : tous les autres rayons sont beaucoup trop grands. L'estimation d'un rayon de giration caractéristique au niveau du point d'inflexion donne des valeurs plus acceptables. Pour les multicouches recuites à 600°C, le pic de structure est d'ailleurs si proche de l'origine, que seul le rayon au point d'inflexion est disponible. Les valeurs obtenues augmentent de manière linéaire avec l'épaisseur de cobalt déposée (figure 4.32). Les valeurs de $R_{inflexion}$ pour les autres états de recuits ont des comportements plus variés avec e_{Co} , en raison de la modification du facteur de structure d'une figure GISAXS à l'autre. La tendance des variations de $R_{inflexion}$ avec e_{Co} et T_R est globalement acceptable : les rayons trouvés sont d'autant plus grands que les valeurs de e_{Co} et T_R sont grandes. Les diamètres correspondants ($D=2\sqrt{5/3}R_{inflexion}$) sont en accord avec la borne supérieure donnée par $a = \Lambda_{//}/0.91$.

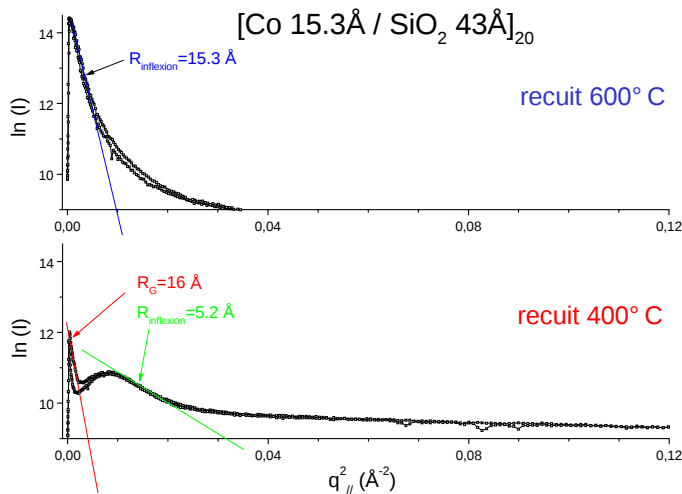


FIG. 4.31 – Coupes d'intensité diffusée dans la direction $q_{//}$ à la hauteur de l'horizon Yoneda pour les multicouches $[Co\ 15.3\text{\AA} / SiO_2\ 43\text{\AA}]_{20}$ recuites à 400 et 600°C. L'intensité est tracée selon la méthode de Guinier, $\ln(I(q))$ en fonction de q^2 . La pente à l'origine de l'intensité dans ce tracé donne le rayon de giration des particules, R_G : $p(0)=R_G^2/3$. Par analogie en l'absence de pente à l'origine, on peut extraire un rayon de giration au point d'inflexion de la courbe d'intensité : $p(\text{inflexion})=R_{inflexion}^2/3$. Le rayon des particules sphériques est supérieur de 30% au rayon de giration mesuré : $R=\sqrt{5/3}R_G$.

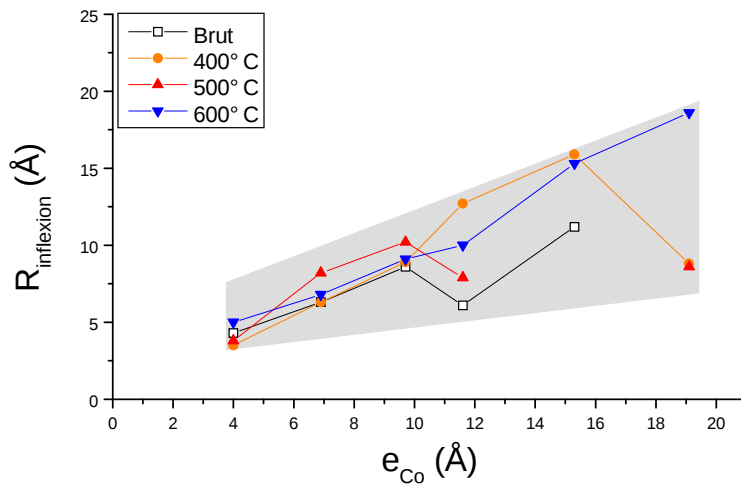


FIG. 4.32 – Valeurs du rayon de giration $R_{inflexion}$, mesuré au moyen de la pente au point d'inflexion de l'intensité dans le tracé de Guinier, dans les multicouches $[Co\ e_{Co} / SiO_2\ 43\text{\AA}]_{20}$ en fonction de l'épaisseur de cobalt déposée, e_{Co} , et du traitement thermique (brut de dépôt, recuit à 400, 500 et 600°C).

Résumé

Une grande variété de clichés GISAXS a été mesurée sur les multicouches des trois systèmes composés de fer, de cobalt, de silice ou de zircon. L'intensité diffusée hors du plan d'incidence est plus importante dans Co/SiO₂ que dans Co ou Fe/ZrO₂, pour deux raisons : la première est liée au contraste de densité électronique plus faible dans les multicouches composées de ZrO₂, la seconde provient de la morphologie des couches granulaires différente selon la matrice d'oxyde utilisée.

Dans Co/SiO₂, des pics de corrélations sont très marqués et mettent en évidence un ordre à courte distance (quelques 100 Å) des particules dans le plan des couches et des particules les plus proches appartenant à des plans voisins. Le degré de désordre est plus important dans le plan que dans la direction d'empilement. La forme des particules est vraisemblablement proche d'une sphère avec une faible distribution de taille. La taille des particules et la distance qui les sépare augmentent avec la température de recuit et l'épaisseur de cobalt déposée. Par ailleurs, la diminution de l'amplitude des variations de la densité électronique selon la direction d'empilement est responsable de la diminution apparente du nombre de pics de Bragg observés. Elle ne remet pas en cause la structure périodique des multicouches. L'intensité diffusée autour des pics de Bragg traduit l'existence d'ondulations à différentes échelles de l'interface métal-oxyde qui peuvent être corrélées d'un plan granulaire à l'autre.

Dans Co et Fe/ZrO₂, les paramètres morphologiques, distance entre particule, taille et forme des particules, sont très dispersés. Pour les multicouches brutes de dépôt, de faibles corrélations entre plans et dans le plan existent. Les particules ne sont vraisemblablement pas sphériques et sont disposées de manière intriquée les unes par rapport aux autres. Avec le recuit, les corrélations disparaissent. Les couches sont alors constituées de particules organisées de manière désordonnée avec une distance préférentielle dans le plan. Chaque couche possède une morphologie indépendante de celle des autres couches. Pour le recuit à la température la plus élevée (600°C), les distances de corrélation sont plus grandes et on peut s'attendre à des particules assez sphériques. Pourtant, il n'y a pas apparemment d'organisation ordonnée des particules comme dans le cas de Co/SiO₂. Il n'y a donc pas d'organisation corrélée des couches granulaires séparées par les couches de ZrO₂.

Chapitre 5

Résultats : caractérisation structurale

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des mesures donnant des informations sur la structure atomique des multicouches discontinues. La diffraction X aux grands angles en incidence rasante a permis de connaître la structure cristallographique de l'élément métallique (dans la plupart des cas sous forme de particules) et de l'oxyde. Etant donné la taille réduite des particules et l'importance de la structure à l'interface métal-oxyde, des informations plus précises ont été obtenues par l'étude des structures fines d'absorption X (XANES et EXAFS). L'évolution de la structure électronique et de l'ordre local structural autour des atomes du métal a été suivie en fonction du recuit thermique et de l'épaisseur de métal déposé. Enfin, l'évolution de l'ordre local structural et magnétique en fonction des deux paramètres précédents a été étudiée par spectroscopie Mössbauer pour le système Fe/ZrO₂. La nature des informations tirées de cette technique complète celle obtenue par EXAFS et par les mesures magnétiques.

5.1 Diffraction X

La diffraction des rayons X aux grands angles permet d'obtenir des informations sur la structure cristallographique des couches de métal continues ou discontinues et sur celle de la matrice. Les diagrammes de diffraction ont été mesurés à l'aide d'un détecteur ponctuel (ESRF-BM32) ou d'une caméra CCD 2D (ESRF-ID09). Ces expériences ont été effectuées sous une incidence fixe rasante, à quelques degrés de l'angle critique, afin de fixer la longueur de pénétration des rayons X et de sonder uniquement les couches granulaires de métal. Seul le détecteur en 2θ se déplaçait pendant l'acquisition du spectre. Les positions des pics en 2θ correspondent à celles obtenues dans des "poudres" (avec une géométrie symétrique θ - 2θ). Les raies des spectres de diffraction peuvent donc être indexées. Les multicouches étudiées sont donc composées d'un grand nombre de cristallites. Quelques échantillons choisis dans chaque système multicouche ont été mesurés. Les résultats sont présentés par système.

5.1.1 Multicouches Fe/ZrO₂

Le spectre de diffraction X d'une multicouche d'épaisseur de fer $e_{Fe} = 12.5 \text{ \AA}$ et recuite à 600°C est présenté dans la figure (5.1). La multicouche de même épaisseur, brute de dépôt, ne présente aucun pic de diffraction.

5.1.1.1 Structure de ZrO₂

La position et l'intensité relative des pics de ZrO₂ indique une cristallisation de la matrice d'oxyde dans une maille cubique. La texture est vraisemblablement orientée (111) parallèlement à la surface, étant donnée la forte intensité du pic correspondant. A partir des pics (111) et (200), on trouve un paramètre de maille $a = 5.014 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Cette valeur indique une contraction de la matrice par rapport à la phase de volume cubique ($a = 5.070 \text{ \AA}$).

Ces résultats ne sont pas surprenants. Bien que la phase monoclinique soit la phase stable à température ambiante, la phase haute température cubique peut être stabilisée à température ambiante (sous pression atmosphérique) en ajoutant des dopants. Dans notre cas, lors de l'élaboration, la cible de zircone contient quelques % de MgO pour assurer une tenue mécanique suffisante lors du bombardement par des atomes d'argon. Sa structure initiale est donc vraisemblablement cubique ou quadratique. En outre, la présence de particules nanométriques, éventuellement la diffusion d'éléments métalliques dans la matrice de ZrO₂, et l'épaisseur nanométrique des couches de ZrO₂ déposées par pulvérisation peuvent constituer autant d'éléments favorisant la cristallisation de la matrice de ZrO₂ dans une phase cubique. Enfin, l'incidence normale des atomes constituant ZrO₂ lors du dépôt et la géométrie en sandwich sont vraisemblablement responsables d'une texture préférentielle : l'empilement compact adopté par les atomes de la matrice est selon la direction du dépôt. La géométrie multicouche peut aussi expliquer la légère contraction de la maille cubique de ZrO₂.

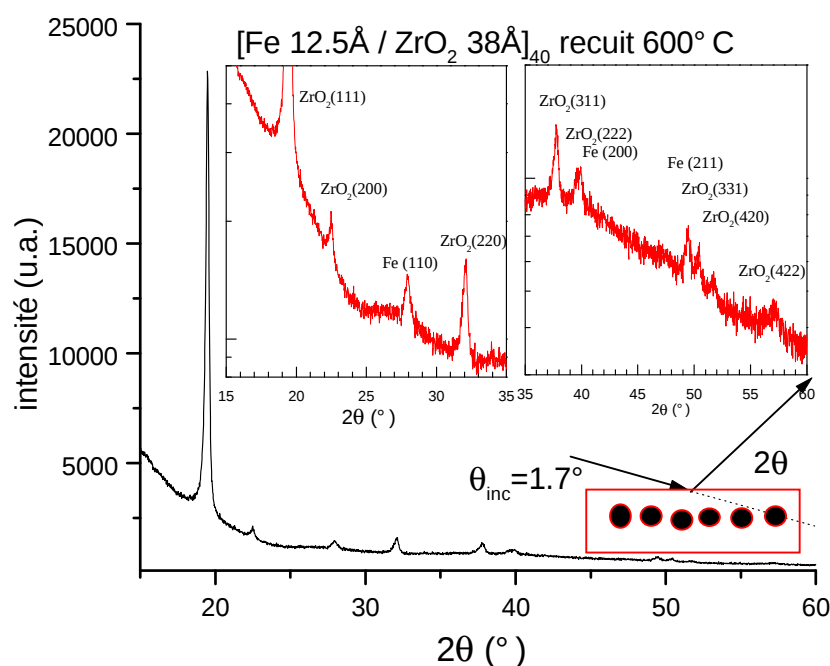


FIG. 5.1 – Diffraction X aux grands angles en incidence rasante sur une multicouche [Fe 12.5Å / ZrO₂ 38Å]₄₀ recuite à 600°C. Le spectre a été réalisé sur BM32 à l'aide d'un détecteur ponctuel (NaI) sous une incidence de 1.7° et pour $\lambda = 0.98 \text{ \AA}$.

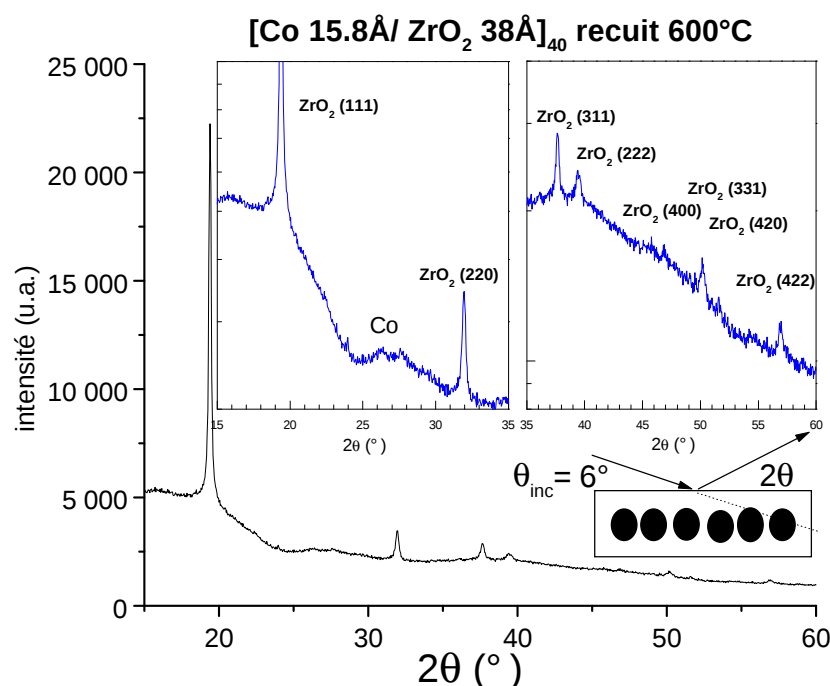


FIG. 5.2 – Diffraction X à aux grands angles en incidence rasante sur une multicouche $[\text{Co } 15.8\text{\AA} / \text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]_{40}$ recuite à 600°C . Le spectre a été réalisé sur BM32 sous une incidence de 6° et pour $\lambda=0.98\text{\AA}$.

5.1.1.2 Structure de Fe

Trois pics sont attribués au fer dans une structure Cubique Centrée (C.C.) : (110), (200) et (211). A partir de la position de ces trois pics, on trouve un paramètre de maille semblable à celui du fer massif, $a=2.868\text{\AA}$. L'établissement correct de la texture des cristallites de fer nécessiterait une mesure en géométrie symétrique. Cependant, les intensités relatives des pics de fer n'indiquent *pas a priori de texture notable*. Des spectres ont été effectués selon l'angle azimuthal de l'échantillon en se fixant sur un pic de diffraction. Ils confirment l'isotropie de l'empilement des atomes de fer dans la multicouche recuite à 600°C .

5.1.2 Multicouches Co/ZrO₂

Des diagrammes de diffraction aux grands angles ont été mesurés sur des multicouches Co/ZrO₂. Une seule multicouche ($e_{\text{Co}}=10.7\text{\AA}$ recuit à 600°C) présente des pics de diffraction parmi les quatre multicouches étudiées ($e_{\text{Co}}=6.3$ recuit 600°C , $e_{\text{Co}}=10.7\text{\AA}$ recuit 550 et 600°C , et $e_{\text{Co}}=15.8\text{\AA}$ recuit 600°C).

Le spectre correspondant est présenté sur la figure (5.2) et possède des pics relatifs à la matrice ZrO₂. La position des deux premiers pics donnent un paramètre de maille de ZrO₂, $a=5.035\pm0.002\text{\AA}$, inférieur aussi à celui de ZrO₂ cubique à l'état massif. Une texture (111) parallèle à la surface est aussi vraisemblable compte tenu de la très forte intensité du pic ZrO₂ (111). Nous n'avons pas constaté de texture selon l'azimuth (isotropie dans le plan). Ces observations sont confirmées par la figure à 2D obtenue sur le même échantillon où l'on voit la modulation de l'intensité sur l'anneau (111) (figure 5.3). Dans le plan d'incidence, cette intensité est maximale.

Sur le même spectre de la figure (5.2), on décèle de très faibles pics que l'on peut attribuer à ceux du cobalt. Ces pics sont faibles d'une part en raison du contraste électronique et de la taille

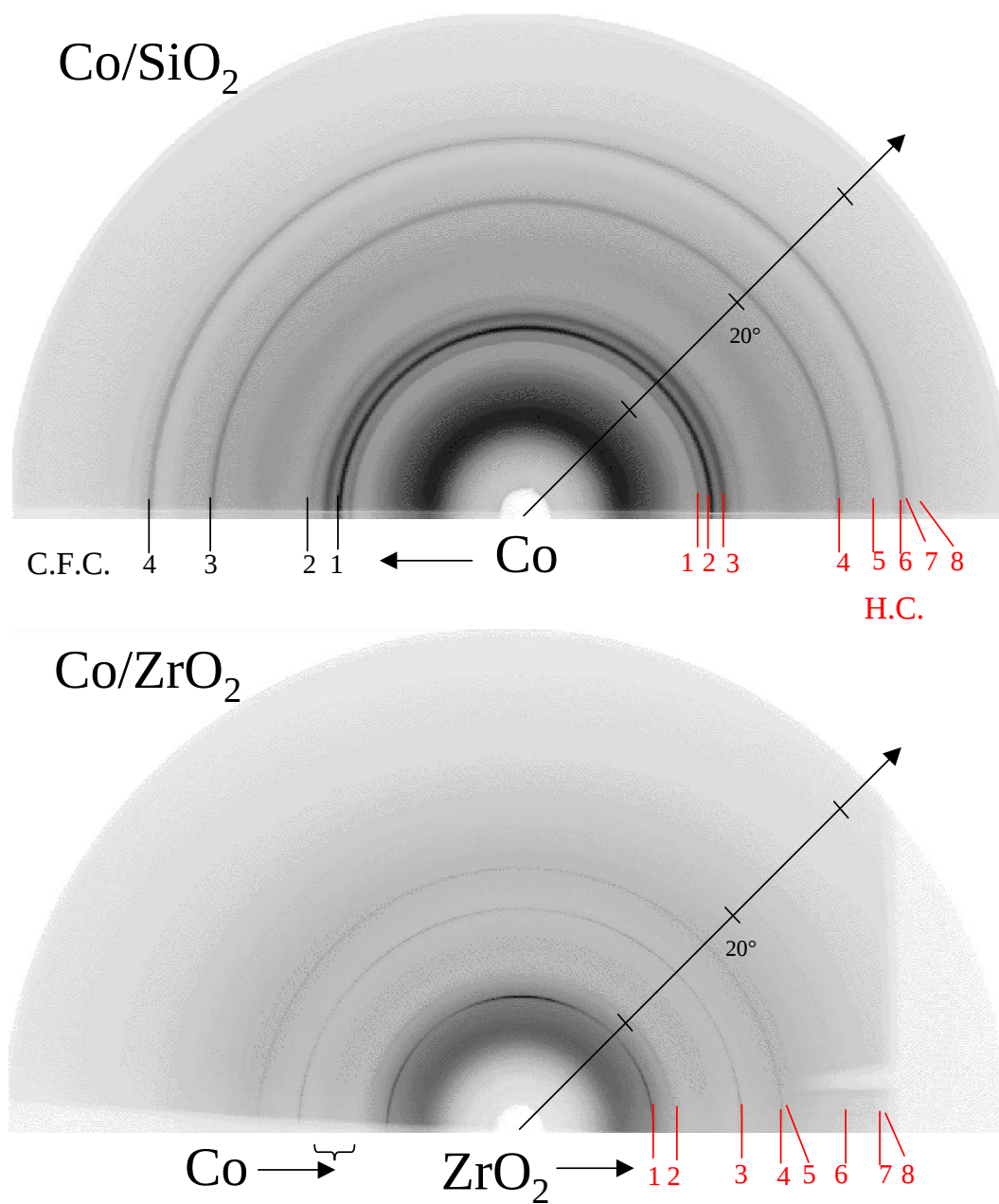


FIG. 5.3 – Diffraction X aux grands angles en incidence rasante sur [Co 15.3Å/SiO₂ 43Å] (haut) et [Co 10.7Å/ZrO₂ 38Å] (bas) recuits à 600°C effectuée sur ID09 par F. d’Acapito. $\lambda=0.46\text{\AA}$. Les chiffres repères pour l’élément métallique et la matrice les raies suivantes dans l’ordre : Co (H.C.) : (100), (002), (101), (110), (103), (200), (112) et (201) ; Co (C.F.C.) : (111), (200), (220) et (311). ZrO₂ cubique : (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420).

des cristallites, et d'autre part parce que l'ordre à grande distance est limité.

Pour les trois autres spectres (non représentés), aucun pic de ZrO_2 ou de cobalt est visible : le recuit à 550°C ($e_{\text{Co}}=10.7\text{\AA}$) n'est peut être donc pas suffisant pour permettre la cristallisation de la matrice. Pour $e_{\text{Co}}=6.3\text{\AA}$ recuit 600°C , l'absence de pic peut s'expliquer par l'absence d'ordre à grande distance en raison d'un désordre important ou d'une taille très réduite des cristallites. Etrangement, le spectre de la multicouche $e_{\text{Co}}=15.8\text{\AA}$ recuit 600°C , ne comporte pas non plus de pics. La matrice de ZrO_2 pourrait subir de fortes contraintes, liées à la quantité de cobalt déposée, qui bloqueraient le processus de cristallisation.

5.1.3 Multicouches Co/SiO₂

Les spectres de quatre échantillons recuits à 600°C ont été mesurés. Nous présentons sur la figure (5.4) le spectre correspondant à la plus forte épaisseur de cobalt étudiée ($e_{\text{Co}}=19.1\text{\AA}$). Nous traiterons des autres échantillons à la fin de cette section. Le spectre présenté comporte des pics de diffraction du cobalt en phase Hexagonale Compacte (H.C.) et à un degré moindre en phase Cubique Face Centrée (C.F.C.). Les larges pics non indexés correspondent vraisemblablement à SiO_2 dont la structure est intermédiaire à celle d'un amorphe ou d'un cristal. Ces pics se retrouvent aussi sur les spectres de multicouches composées de ZrO_2 brutes de dépôt et recuites. Ils correspondent alors à la couche tampon de SiO_2 thermique entre le substrat de Si et la multi-

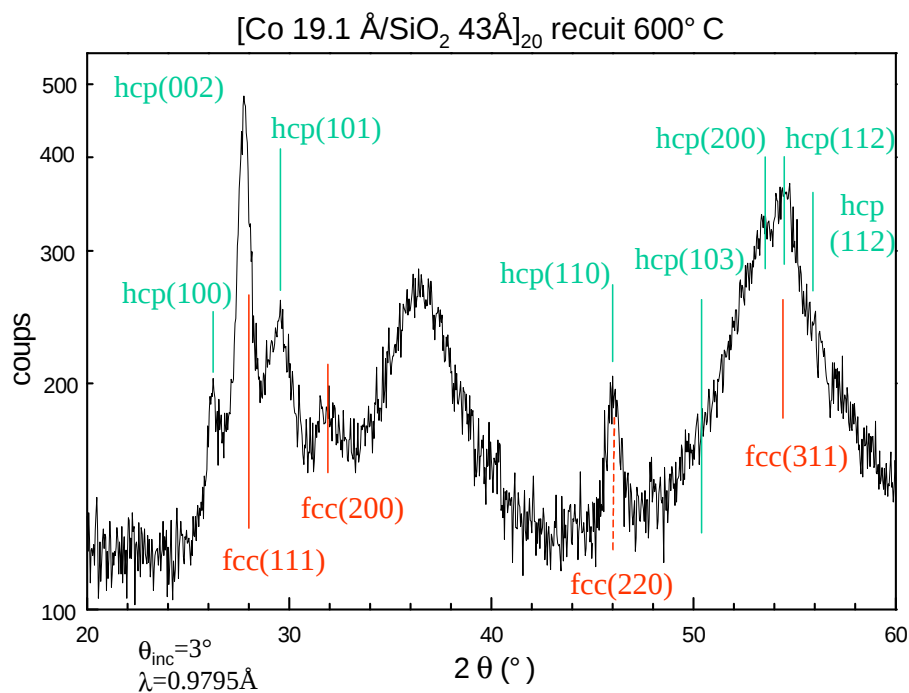


FIG. 5.4 – Diffraction X à aux grands angles en incidence rasante sur une multicouche $[\text{Co } 19.1\text{\AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA}]_{20}$ recuite à 600°C . Les pics larges à 36° et 55° sont vraisemblablement liés au début de la cristallisation de la couche tampon d'oxyde thermique SiO_2 située entre le substrat et la multicouche. Le spectre a été réalisé sur BM32 à l'aide d'une détection ponctuelle, à l'incidence de 3° et pour $\lambda=0.98\text{\AA}$.

couche. La matrice de SiO_2 composant les multicouches demeure donc très mal organisée même après un recuit à 600°C .

La position des trois premiers pics de la phase H.C. permet d'estimer les paramètres de maille : $a=2.496\pm0.01\text{\AA}$ et $c=4.083\pm0.002\text{\AA}$. Les incertitudes sont liées à l'erreur éventuelle effectuée sur la mesure de la position du maximum des pics. Les valeurs sont en accord avec les valeurs du cobalt hexagonal à l'état massif. Le paramètre de maille de la phase C.F.C. est trouvé égale à $3.547\pm0.01\text{\AA}$ correspondant à une première distance entre voisins cobalt de $2.508\pm0.007\text{\AA}$. Cette valeur supérieure au paramètre de maille de la structure H.C. peut suggérer la présence de nombreux défauts d'empilement atomique. La présence commune de pics correspondant à la phase C.F.C. et H.C. indique la présence des deux empilements atomiques compacts possibles, l'empilement cubique étant considéré comme un défaut pour le cobalt qui cristallise à température ambiante dans la phase hexagonale. On ne peut pas toutefois exclure l'existence de petites particules de cobalt ($D<30\text{\AA}$) qui peuvent adopter la structure C.F.C.. Enfin, d'après la figure 5.3, il n'y a pas de directions d'empilement atomique privilégiées.

Le spectre de diffraction de la multicouche Co/SiO_2 d'épaisseur $15.3\text{\AA}$ présente seulement les pics les plus intenses du spectre précédent. Pour les deux plus petites épaisseurs étudiées, $e_{\text{Co}}=9.7$ et $11.6\text{\AA}$, on devine uniquement le pic H.C.(002) ou C.F.C.(111).

Résumé

A l'état brut de dépôt, les multicouches métal-oxyde sont très mal cristallisés, que ce soit les particules métalliques ou la matrice d'oxyde.

Après un recuit à 600°C , (1) la matrice de ZrO_2 cristallise dans une structure cubique avec une texture (111) tandis que (2) la matrice de SiO_2 demeure très mal cristallisée. Les particules métalliques sont cristallisées sans texture préférentielle dans les phases des matériaux massifs, (3) cubique centré pour le fer et (4) hexagonal compact pour le cobalt (avec des défauts d'empilement correspondant à l'empilement de la structure cubique face centrée)

5.2 EXAFS

Afin de caractériser l'ordre local autour des atomes métalliques et magnétiques des multicouches, une étude EXAFS au seuil K du métal a été menée. Dans un premier temps, nous décrirons brièvement les différents choix effectués pour optimiser cette analyse, que ce soit sur les conditions de mesures, d'analyse et d'ajustement des signaux EXAFS. Dans un second temps, nous présentons les résultats obtenus pour les trois systèmes de multicouches métal-oxyde.

5.2.1 Méthode d'analyse

5.2.1.1 Choix de la température de mesure des spectres analysés

Les spectres EXAFS ont été mesurés dans un premier temps en CEY à 77K afin de disposer d'oscillations dans un domaine en k plus étendu que dans celui des spectres mesurés à 300K. Cependant, la présence d'oxyde dans les multicouches et la structure granulaire des couches métalliques dont les propriétés résistives ont été étudiées dans le paragraphe (4.1) perturbe l'acquisition de spectres EXAFS dans ces conditions. A cette température et pour certains échantillons très résistifs, le signal d'absorption mesuré et donc le rapport signal sur bruit étaient très faibles. Ceci était particulièrement vrai sur BM32-ESRF où le faisceau X est focalisé sur le centre de l'échantillon avec une taille de $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$. Lorsque la taille du faisceau est plus grande (comme sur D42-LURE : $1 \times 1 \text{ mm}^2$) mais également lorsque la température d'analyse est plus importante (pour ces systèmes, la résistivité décroît avec la température), l'écoulement des charges, donc la mesure du signal par CEY, est nettement meilleure. Pour ces raisons, toutes les mesures EXAFS ultérieures en CEY ont été effectuées à 300K, de même que celles effectuées en détection de fluorescence pour faciliter la comparaison. Pour le système Fe/ZrO₂, les mesures à 77K ont également été possibles. Les résultats des ajustements des spectres mesurés à 300K concordent avec ceux des ajustements des spectres mesurés à 77K qui sont plus précis. *Pour Fe/ZrO₂, les ajustements des spectres mesurés à 77K ont donc été effectués. Pour les deux autres systèmes composés de cobalt, les résultats des ajustements présentés concernent les spectres mesurés à 300K.*

5.2.1.2 Choix de la pondération du signal EXAFS $\chi(k)$

Les spectres $\chi(k)$ analysés ont été pondérés par k afin d'amplifier le poids de la contribution des liaisons métal-oxygène. La figure (5.5) donne la variation de la phase et de l'amplitude de rétrodiffusion par un atome d'oxygène ou de cobalt du photoélectron émis par l'atome central de cobalt en fonction du vecteur d'onde du photoélectron. Ces fonctions sont très similaires à celles obtenues pour le système fer-oxygène. Dans le domaine en k correspondant à celui utilisé dans les ajustements, la pondération en k permet d'exalter à bas k le signal venant de la rétrodiffusion par un atome d'oxygène par rapport à celui de la rétrodiffusion par un atome de cobalt. Les pondérations de puissance supérieure en k , rendent pratiquement insensible l'analyse EXAFS aux liaisons métal-oxygène. Or ces dernières existent comme nous le verrons plus loin. Afin de pouvoir mieux comparer les spectres EXAFS des trois systèmes (comportant plusieurs séries) entre eux, nous avons donc analysé tous les spectres EXAFS en $k\chi(k)$.

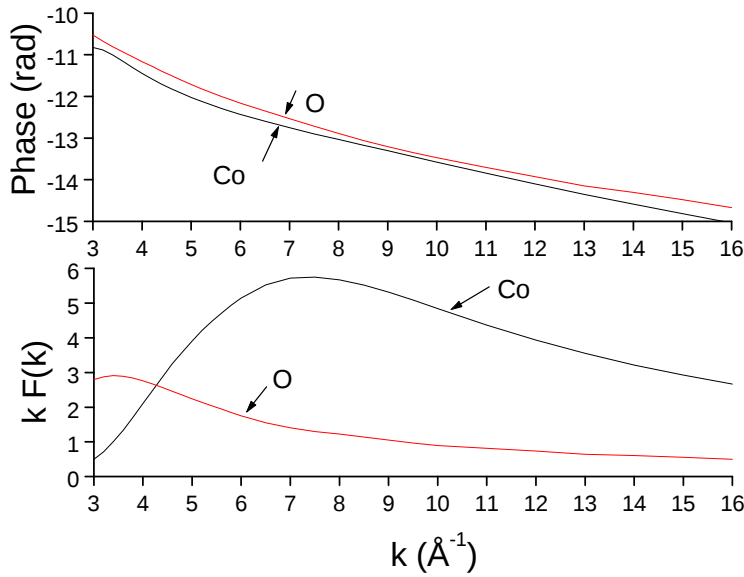


FIG. 5.5 – Phase et amplitude de rétrodiffusion de l'atome de cobalt et d'oxygène en fonction du vecteur d'onde du photoélectron. Les phases et amplitudes de rétrodiffusion de l'atome de fer sont similaires à celles du cobalt.

5.2.1.3 Contraintes sur les paramètres d'ajustement

Dans le cas du système Fe/ZrO_2 , le nombre de paramètres structuraux nécessaire à la simulation du signal EXAFS est important. La simulation de l'environnement rétrodiffuseur le plus proche du fer dans la structure C.C. requiert en effet deux couches de voisins atomiques fer. Dans le cas de la présence de fer près ou dans la matrice de ZrO_2 , une couche supplémentaire de voisins atomiques oxygène est alors requise. Le nombre de paramètres structuraux nécessaires pour décrire ces trois couches est important. Si nous les laissons tous varier de manière indépendante, un ajustement correct d'un point de vue mathématique pourra très certainement être réalisé, sans toutefois que les valeurs obtenues aient une signification physique. Il est donc nécessaire de guider l'ajustement et de le contraindre à demeurer dans l'espace des solutions physiques. Pour cela, nous avons relié les paramètres structuraux des deux couches de fer selon la structure C.C.. Le rapport des nombres de voisins fer vaut alors $N_{Fe_2}/N_{Fe_1}=3/4$, et celui des distances à $d_{Fe-Fe_2}/N_{Fe-Fe_1}=2/\sqrt{3}$. Pour certains spectres, il a fallu de surcroît fixer des paramètres structuraux à des valeurs physiques acceptables, obtenues à partir de spectres d'échantillons semblables (même état de recuit ou même épaisseur de métal déposée).

L'ajustement des spectres de multicouches composées de cobalt soulève moins de difficultés. Il nécessite en effet, au plus, deux couches de voisins (Co et O), puisque la première couche de coordination des atomes de cobalt dans la structure métallique massive peut être facilement séparée de la seconde couche.

5.2.2 Multicouches Fe/ZrO₂

5.2.2.1 Etude qualitative

Spectres $\chi(k)$

La figure (5.6) représente les signaux EXAFS non pondérés $\chi(k)$ mesurés à 300K sur les multicouches Fe/ZrO₂ à l'état brut de dépôt en fonction de l'épaisseur nominale de fer déposée e_{Fe} . Les spectres correspondant aux multicouches recuites comportent les mêmes caractéristiques que ceux présentés ici.

Pour $e_{Fe} \leq 15.5\text{\AA}$, les signaux $\chi(k)$ sont composés d'une seule oscillation d'amplitude plus faible que celle de l'oscillation principale du fer massif. Ces spectres sont caractéristiques d'un environnement local limité aux seuls premiers voisins, et indiquent que le désordre structural est très important. La période de l'oscillation est plus grande que celle de l'oscillation principale du fer massif. La distance reliant les premiers voisins à l'atome central est donc plus petite que celle reliant les atomes de fer dans le fer massif.

Pour $e_{Fe}=18.5\text{\AA}$, le spectre est composé de plusieurs oscillations semblables à celles du spectre du fer massif, avec toutefois une amplitude plus faible. Les atomes de fer cristallisent donc dans la même structure que celle du fer massif Cubique Centré (C.C.). Il existe donc une épaisseur critique de fer déposée nécessaire à la cristallisation des atomes de fer dans la structure C.C..

A partir de l'étude de tous les spectres mesurés ($e_{Fe}=9.5, 12.5, 15.5$ et $18.5\text{\AA}$ et recuits à 500, 550 et 600°C), il ressort que sous l'effet du recuit thermique ou avec l'augmentation de l'épaisseur de fer déposée, le spectre EXAFS possède de plus en plus les caractéristiques du fer massif.

Modules des Transformées de Fourier des Spectres $k\chi(k)$

Les modules des transformées de Fourier (TF) des spectres $k\chi(k)$ sont comparés à traitement thermique semblable en fonction de l'épaisseur de fer déposée (figure 5.7) et à épaisseur

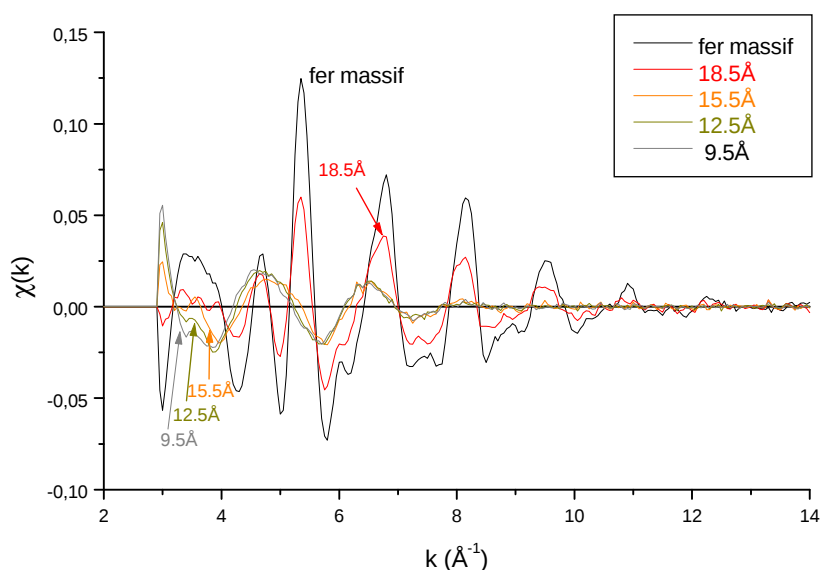


FIG. 5.6 – Spectres $\chi(k)$ des multicouches Fe/ZrO₂ brutes de dépôt, mesurés en CEY à 300K, en fonction de l'épaisseur nominale de fer e_{Fe} . Pour la comparaison, le spectre du fer massif mesuré dans les mêmes conditions est aussi représenté.

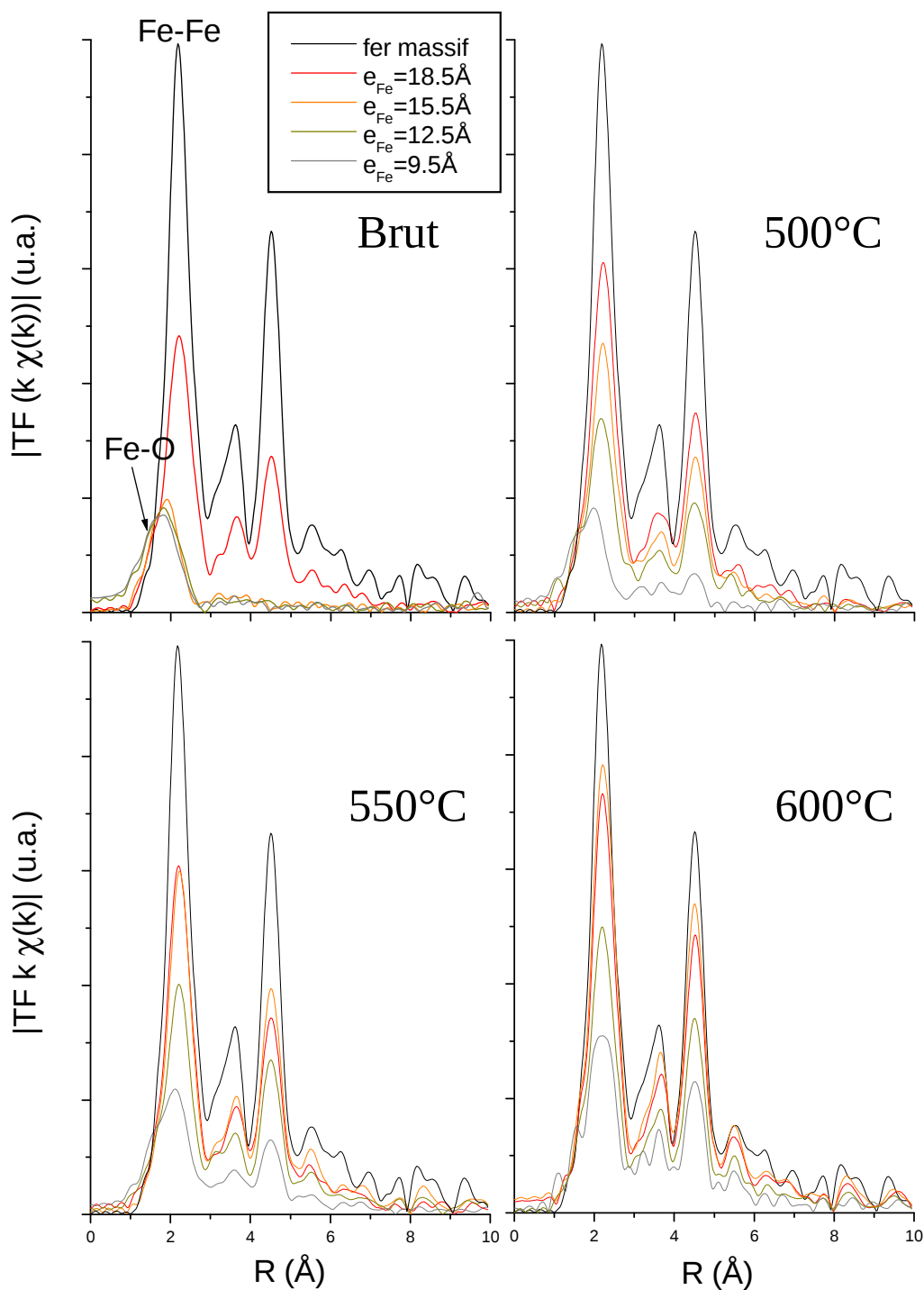


FIG. 5.7 – Module de la transformée de Fourier (TF) des signaux $k\chi(k)$ de multicouches Fe/ZrO₂ à l'état brut et recuites à 500, 550 et 600°C, en fonction de l'épaisseur nominale de fer e_{Fe} . Les spectres ont été mesurés à 300K en CEY et sont comparés au spectre de référence du fer massif. Dans le spectre du fer massif, le premier pic de la TF correspond à deux couches de voisins fer que l'EXAFS ne peut séparer : 8 premiers voisins à 2.48Å et 6 à 2.87Å. Les autres pics correspondent aux voisins atomiques de fer plus lointains. Le pic centré à 4.5Å (distance non corrigée en phase) possède une intensité accrue du fait d'un chemin de diffusion mettant en jeu trois atomes alignés (effet de focalisation).

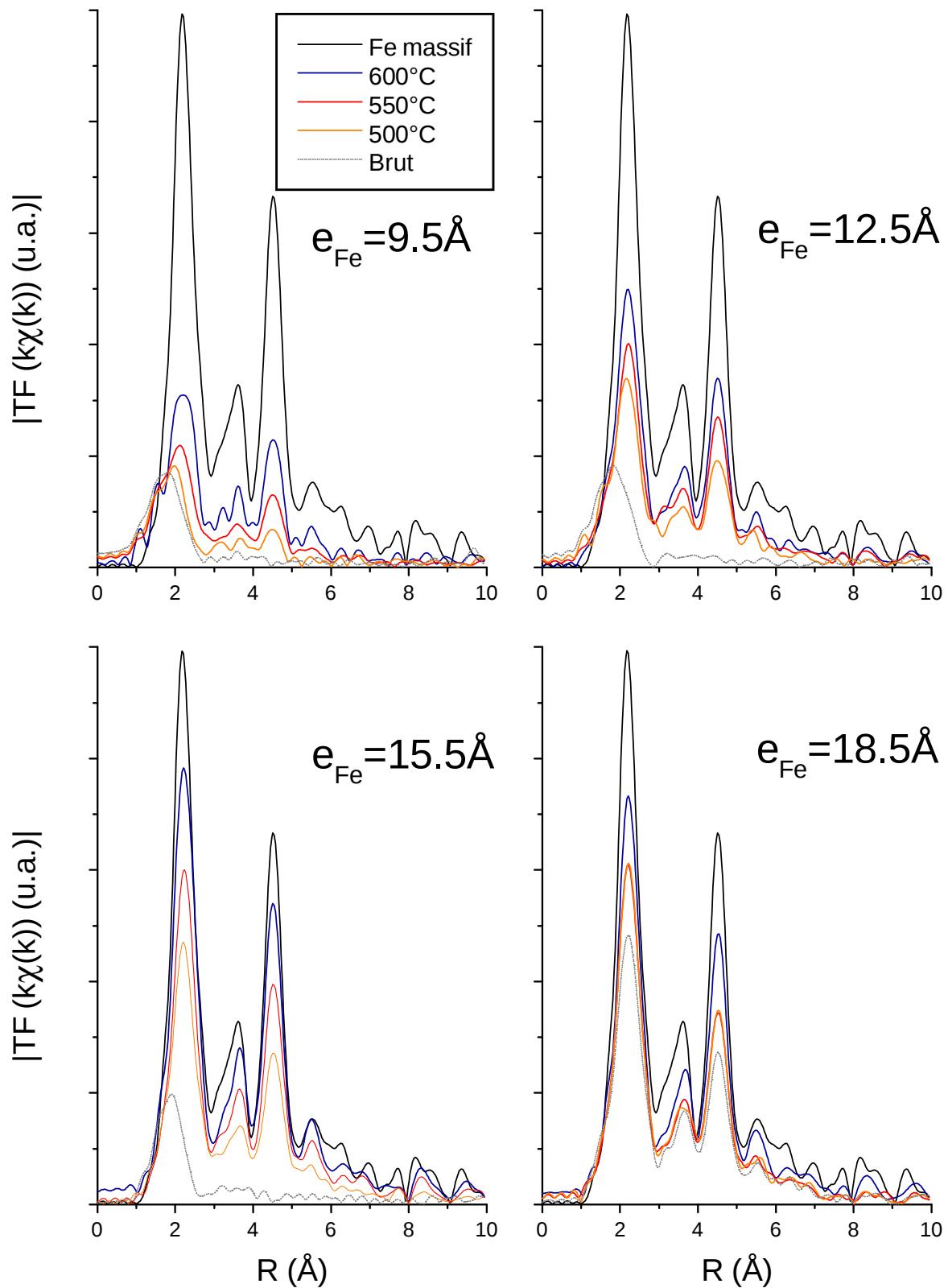


FIG. 5.8 – Module de la transformée de Fourier des signaux $k\chi(k)$ de multicouches Fe/ZrO₂ à l'état brut et recuites à 500, 550 et 600°C, en fonction de l'épaisseur nominale de fer e_{Fe} . Les spectres ont été mesurés à 300K en CEY et sont comparés au spectre de référence du fer massif dont l'intensité générale a été ramenée à celle du spectre de la multicouche recuite à 600°C pour chacune des figures.

constante en fonction de l'intensité du traitement thermique (figure 5.8).

Etat brut de dépôt

L'environnement local autour des atomes de fer est très désordonné pour $e_{Fe} \leq 15.5 \text{ \AA}$, compte tenu de l'unique pic, large et de faible intensité, présent dans la TF. Ce pic est centré sur une distance plus basse que celle du premier pic de la structure C.C. du fer massif correspondant à la première distance entre atomes de fer ($2.48 \text{ \AA}$). Ce décalage peut être relié en grande partie à la présence d'atomes d'oxygène au voisinage des atomes de fer situés à une distance inférieure à celle entre les premiers voisins atomiques de fer dans la structure C.C.. Pour $e_{Fe} = 18.5 \text{ \AA}$, les atomes de fer cristallisent dans le réseau C.C. Le degré d'ordre structural est meilleur que dans les cas précédents, car le spectre de la multicouche correspond à un facteur multiplicatif près à celui du fer massif.

Effet du recuit

Pour une épaisseur donnée, l'intensité générale des pics de la TF correspondant à l'environnement en atomes de fer augmente avec la température de recuit.

Les spectres des multicouches $e_{Fe} \leq 15.5 \text{ \AA}$ recuites à 500°C présentent plusieurs pics correspondant à la structure C.C. (figure 5.7). L'amélioration de l'ordre local autour des atomes de fer dans les multicouches brutes de dépôt et recuite à 500°C est donc très nette. Cette amélioration se poursuit encore après un recuit à des températures plus élevées. Après un recuit à 600°C , le degré d'ordre local est probablement très proche de celui présent dans le fer massif, compte tenu de la largeur des deux principaux pics de la TF des spectres des multicouches $e_{Fe} = 12.5, 15.5$ et $18.5 \text{ \AA}$ est comparable à celle du spectre de référence.

Les spectres mesurés sont des spectres *moyens* (moyenne sur tous les atomes de fer sondés) composés de deux contributions. La première correspond à l'environnement en atomes de fer. Le spectre représentatif est celui du fer massif dont le premier pic centré à $2.1 \text{ \AA}$ (non corrigé en phase) correspond aux liaisons Fe-Fe. La seconde contribution est celle des liaisons Fe-O. Le spectre représentatif de cette contribution serait un pic centré à environ $1.5 \text{ \AA}$. Il apparaît comme un épaulement (centré à $1.5 \text{ \AA}$) dans la TF des multicouches de faibles épaisseurs ($e_{Fe} = 12.5 \text{ \AA}$ et surtout $e_{Fe} = 9.5 \text{ \AA}$) brutes de dépôt ou recuites à température modérée (500°C). Elle disparaît, pour les épaisseurs de fer et les températures de recuit croissantes, au profit de celle des liaisons Fe-Fe. De plus, la position du maximum d'intensité du premier pic de la TF, se situant entre 1.5 et $2.1 \text{ \AA}$, se décale vers les grandes distances avec le recuit à épaisseur de fer constante (cf. $e_{Fe} = 9.5, 12.5$ et $15.5 \text{ \AA}$). Ce décalage est également net avec l'augmentation de l'épaisseur de fer déposée à température de recuit fixée (cf. $T_R = 500$ et 550°C). Ces décalages n'apparaissent pas sur les autres pics des TF, démontrant que les atomes de fer possèdent deux voisinages immédiats distincts : le premier composé d'atomes de fer et le second composé d'atomes d'oxygène. La fraction d'atomes de fer liés à des atomes de fer augmente donc avec le recuit et l'épaisseur de fer déposée.

5.2.2.2 Etude quantitative : ajustements des spectres $k\chi(k)$

L'ajustement des spectres filtrés dans la fenêtre entre 1 et $3 \text{ \AA}$ permet de préciser l'environnement local moyen le plus proche des atomes de fer. A titre d'exemple, nous montrons sur la figure

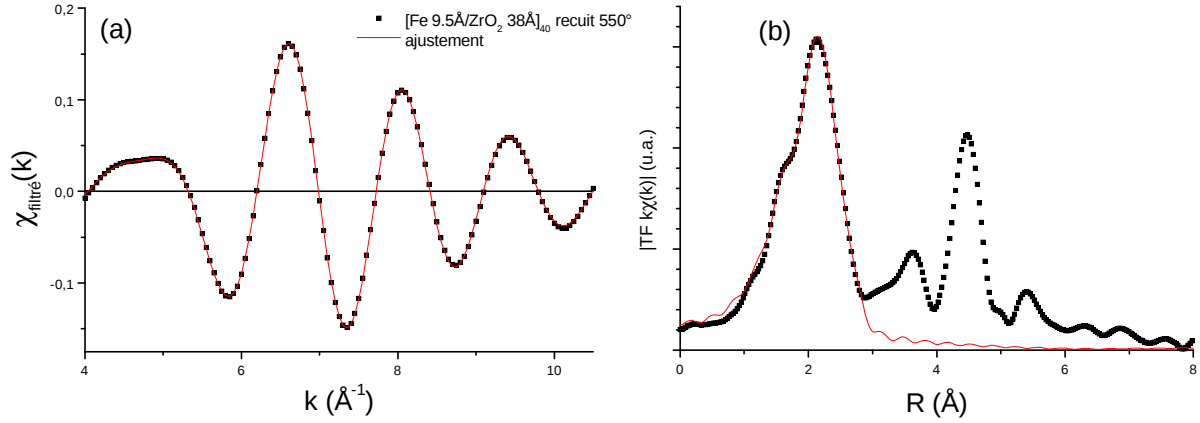


FIG. 5.9 – Comparaison du spectre expérimental (points) de la multicouche $[\text{Fe } 9.5\text{\AA}/\text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]_{40}$ recuite à 550°C avec le spectre issu de l’ajustement des paramètres structuraux (ligne) (a) dans l’espace k ($\chi(k)$ filtré dans la bande passante $[1-3]\text{\AA}$) et (b) dans l’espace R (module de la transformée de Fourier de $k\chi(k)$ entre 4 et $10.5\text{\AA}^{-1}$).

(5.9) les signaux filtrés expérimentaux et simulés dans les deux espaces k et R . L’ajustement a été conduit sur les spectres mesurés à 77K . La série complète des multicouches n’a pas pu être mesurée dans les mêmes conditions à cause des difficultés d’écoulement des charges (cf. § 5.2.1.1). Les multicouches de petite épaisseur de fer ont été mesurées au LURE, et les autres à L’ESRF. L’ajustement des spectres mesurés à L’ESRF (grandes épaisseurs de fer) nécessite de faire intervenir deux couches de voisins atomiques fer dont les paramètres structuraux sont liés selon la structure C.C. : $N_{Fe_2}/N_{Fe_1}=3/4$ et $d_{Fe-Fe_2}/N_{Fe-Fe_1}=2/\sqrt{3}$. L’ajustement des spectres mesurés au LURE, nécessite les deux couches de fer liées dans la structure C.C. précédente et une couche de voisins oxygène, sauf pour les spectres des multicouches brutes de dépôt dont l’ajustement requiert en raison du désordre une seule couche de voisins atomiques fer et une couche de voisins oxygène. Les résultats des ajustements sont reportés sur la figure (5.10) pour les spectres mesurés à L’ESRF, discutés en premier, et sur la figure (5.11) pour ceux mesurés au LURE.

Pour les deux grandes épaisseurs de fer étudiées (figure 5.10), le voisinage ne contient que des atomes de fer. La distance entre premiers voisins atomiques de fer (d_{Fe-Fe_1}) est pratiquement constante et égale à celle présente dans le fer massif ($2.48\text{\AA}$). Le facteur de Debye-Waller ($\sigma_{Fe-Fe_1}^2$) mesurant le désordre, est pratiquement égal à celui mesuré sur le spectre du fer massif. Le nombre de premiers voisins atomiques fer (N_{Fe_1}) est toujours inférieur à 8. Il augmente avec le recuit thermique et l’épaisseur déposée. Le premier voisinage des atomes de fer dans ces multicouches est donc semblable à celui des atomes de fer dans la structure massive, en terme de distance et de désordre.

Pour les multicouches des spectres mesurés au LURE ($e_{Fe}=15.5\text{\AA}$ brut et les deux petites épaisseurs de fer, figure 5.11), le voisinage moyen des atomes de fer est composé d’atomes de fer et d’oxygène.

Voisinage en atomes de fer :

- Les premières distances interatomiques fer-fer sont égales à celles mesurées dans le fer massif de référence.

	Brut	500°C	550°C	600°C	
18.5Å	5.1 (0.7)	5.7 (0.6)	5.5 (0.6)	6.7 (0.3)	N_{Fe1}
15.5Å		4.1 (0.7)	5.1 (0.6)	6.6 (0.5)	
					8.0 (0.5)
18.5Å	30 (10)	30 (10)	25 (10)	30 (10)	σ^2_{Fe-Fe1} ($10^{-4}\text{\AA}^2$)
15.5Å		25 (10)	25 (10)	25 (10)	
					25 (10)
18.5Å	2.48 (0.01)	2.49 (0.01)	2.49 (0.01)	2.48 (0.01)	d_{Fe-Fe1} (Å)
15.5Å		2.48 (0.01)	2.48 (0.01)	2.48 (0.01)	
					2.48 (0.01)
18.5Å	27	20	23	4	r
15.5Å		49	26	11	
					8

FIG. 5.10 – Résultats des ajustements des spectres $k\chi(k)$ mesurés à 77K à L'ESRF des multicouches Fe/ZrO₂ à l'état brut ou recuites à 500, 550 et 600°C, en fonction de l'épaisseur nominale de fer e_{Fe} . La fenêtre sélectionnée est $\Delta R=1-3\text{\AA}$. Les deux premiers nombres de voisins atomiques fer et les deux premières distances sont reliées selon la structure C.C. du fer massif : $N_{Fe2}/N_{Fe1}=3/4$ et $d_{Fe-Fe2}/d_{Fe-Fe1}=2/\sqrt{3}$. Le facteur S_0^2 a été fixé à 0.678 d'après l'ajustement du fer à l'état massif. La valeur entre parenthèses mesure l'incertitude statistique de l'ajustement. L'écart numérique entre les points du spectre simulé et ceux du spectre expérimental est donné par le facteur de qualité r . Les valeurs des paramètres E_0 obtenues non représentées ne varient pas notablement d'un échantillon à l'autre (fer massif de référence inclus). Les valeurs de σ^2_{Fe-Fe2} obtenues sont toujours trouvées supérieures à celles de σ^2_{Fe-Fe1} . Pour la comparaison, les valeurs des paramètres structuraux obtenues sur le fer massif sont grisées.

	Brut	500°C	550°C	600°C		Brut	500°C	550°C	600°C
15.5Å	4.2 (0.5)	N_{Fe1}			8.0 (0.8)	1.8 (0.1)	N_O		
12.5Å	6.2 (1.6)	3.8 (0.6)	4.2 (0.5)	4.6 (0.4)		2.0 (0.4)	2.4 (0.4)	2.1 (0.4)	2.0 (0.4)
9.5Å	4.4 (0.3)	2.4 (0.3)	2.7 (0.5)	3.3 (0.4)		4.6 (2.4)	2.4 (0.6)	3.0 (1.0)	2.6 (0.5)
15.5Å	130 (20)	σ^2_{Fe-Fe1} ($10^{-4}\text{\AA}^2$)			20 (10)	80	σ^2_{Fe-O} ($10^{-4}\text{\AA}^2$)		
12.5Å	170 (30)	30 (10)	25 (10)	20 (10)		<u>110</u>	<u>80</u>	<u>80</u>	<u>80</u>
9.5Å	210 (60)	60 (10)	40 (10)	25 (10)		140 (60)	80 (30)	90 (50)	<u>80</u>
15.5Å	<u>2.48</u>	d_{Fe-Fe1} (Å)			2.48 (0.02)	<u>1.99</u>	d_{Fe-O} (Å)		
12.5Å	<u>2.48</u>	2.48 (0.02)	<u>2.48</u>	2.48 (0.01)		<u>1.99</u>	2.01 (0.06)	<u>1.99</u>	<u>1.99</u>
9.5Å	<u>2.48</u>	2.48 (0.02)	2.48 (0.02)	2.48 (0.01)		1.99 (0.05)	1.99 (0.03)	2.00 (0.04)	<u>1.99</u>
15.5Å	7	r			4				
12.5Å	14	7	9	4					
9.5Å	4	2	5	9					

FIG. 5.11 – Résultats des ajustements des spectres $k\chi(k)$ mesurés à 77K au LURE des multicouches Fe/ZrO₂ à l'état brut ou recuites à 500, 550 et 600°C, en fonction de l'épaisseur nominale de fer e_{Fe} . La fenêtre sélectionnée est $\Delta R=1-3\text{\AA}$. Les deux premiers nombres de voisins atomiques fer et les deux premières distances sont reliées selon la structure C.C. du fer massif : $N_{Fe2}/N_{Fe1}=3/4$ et $d_{Fe-Fe2}/d_{Fe-Fe1}=2/\sqrt{3}$, sauf pour les spectres des multicouches brutes qui ne nécessitent qu'une couche de voisins fer. Le facteur S_0^2 a été fixé à 0.652 d'après l'ajustement du fer à l'état massif. Deux paramètres E_0 sont utilisés dans le cas de la présence de voisins Fe et O. Les paramètres structuraux fixés lors de l'ajustement sont soulignés. La valeur entre parenthèses mesure l'incertitude statistique de l'ajustement. L'écart entre le spectre simulé et expérimental est donné par le facteur de qualité r . Les valeurs des paramètres E_0 obtenues non représentées ne varient pas notablement d'un échantillon à l'autre (fer massif de référence inclus). Les valeurs de σ_{Fe-Fe2}^2 obtenues sont toujours trouvées supérieures à celles de σ_{Fe-Fe1}^2 . Pour la comparaison, les valeurs des paramètres structuraux obtenues sur le fer massif sont grisées.

- Le facteur de Debye-Waller de la première couche de fer dans les multicouches recuites diminue avec le recuit thermique et l'épaisseur de fer. Après un recuit à 600°C, la valeur de ce facteur indique que le degré d'ordre au niveau des liaisons Fe-Fe est semblable dans les multicouches à celui dans le fer massif. Les multicouches brutes de dépôt possèdent un voisinage atomique fer très désordonné ($\sigma_{Fe-Fe1}^2 \geq 100 \cdot 10^{-4} \text{Å}^2$). Ce fort désordre nécessite un traitement particulier, à l'aide de cumulants dans la distribution des distances. L'absence de solutions marquées pour les spectres des multicouches brutes ne permet pas de trouver la valeur du premier terme cumulant au moyen d'un ajustement. Cette valeur peut être toutefois fixée à une valeur négative, traduisant une asymétrie de la distribution des distances Fe-Fe, sans modifier sensiblement la qualité de l'ajustement.
- Le nombre de premiers voisins atomiques fer est inférieur à 8. Pour les multicouches recuites (analyse avec deux couches de fer), ce nombre augmente avec la température de recuit et avec l'épaisseur de fer déposée. Pour les multicouches brutes (analyse différente avec une seule couche de fer), ce nombre demeure constant ou diminue légèrement, dans la barre d'erreur, avec l'épaisseur de fer.

Voisinage en atomes d'oxygène :

- Les premières distances interatomiques fer-oxygène (dont certaines ont été fixées durant l'ajustement) sont égales à $2.00 \pm 0.01 \text{Å}$. Cette distance est en accord avec celles trouvées dans les oxydes de fer référencés (α - γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, et FeO [Wu 97]) comprises entre 1.89 et 2.15Å.
- Le facteur de Debye-Waller de la couche d'oxygène dans les multicouches recuites a une valeur importante ($80 \cdot 10^{-4} \text{Å}^2$) indiquant un fort désordre. Cette valeur ne dépend pas de la température de recuit. Dans les multicouches brutes de dépôt, le voisinage atomique en oxygène est particulièrement important pour les deux petites épaisseurs ($e_{Fe}=9.5$ et 12.5Å) ($\sigma_{Fe-O}^2 \geq 100 \cdot 10^{-4} \text{Å}^2$).
- Le nombre de premiers voisins atomiques oxygène est globalement compris entre 2 et 3 sauf pour la multicouche $e_{Fe}=9.5 \text{Å}$ brute de dépôt. Ce nombre diminue de manière générale avec l'épaisseur déposée de fer. Pour un même degré de désordre (σ_{Fe-O}^2 constant) le nombre de voisins atomiques oxygène diminue légèrement avec le recuit thermique (multicouches $e_{Fe}=12.5 \text{Å}$).

Composition moyenne de l'environnement local des atomes de fer

Des valeurs des paramètres structuraux obtenues par les ajustements et de leurs évolutions avec le recuit thermique et l'épaisseur de fer déposée, nous déduisons les points suivants :

- L'environnement local des atomes de fer est un environnement moyen sur tous les atomes de fer sondés. Il comporte des voisins atomiques fer et oxygène pour les deux épaisseurs $e_{Fe}=9.5$ et 12.5Å quel que soit le traitement thermique et $e_{Fe}=15.5 \text{Å}$ brut de dépôt. Pour les autres multicouches, notamment d'épaisseurs plus grandes, $e_{Fe}=15.5 \text{Å}$ recuites et $e_{Fe}=18.5 \text{Å}$, il est composé quasi-uniquement de voisins atomiques fer.
- L'environnement local de type "métallique" est composé d'atomes de fer. Les premiers voisins sont situés à une distance semblable à celle présente dans le fer massif C.C.. Des voisins atomiques fer plus éloignés se placent à des distances de l'atome central correspondant à celles de la structure C.C. du fer massif. L'environnement "métallique" constitue l'environ-

nement majoritaire. L'environnement local de type "oxyde" est composé d'atomes d'oxygène en unique voisin à une distance de 2.00Å (pas de couches ordonnées au delà). Son poids est le plus important pour les plus petites épaisseurs déposées à l'état brut de dépôt. Un atome de fer ayant au moins un premier voisin oxygène (il peut posséder aussi des voisins fer) possède dans cette description un environnement "oxyde".

- L'environnement local de type "métallique" est désordonné à l'état brut de dépôt, et devient plus ordonné avec le recuit thermique. L'environnement local de type "oxyde" demeure désordonné même après un recuit thermique.
- Les variations observées du nombre moyen de voisins et du facteur de Debye-Waller avec l'épaisseur de fer déposée et le recuit thermique, peuvent être interprétées comme la conséquence des variations des fractions d'atomes de fer ayant des voisinages différents d'atomes de fer. En effet, après un recuit à 600°C, le facteur de Debye-Waller est semblable à celui du fer massif. Le nombre de voisins fer est inférieur à 8, indiquant que les atomes de fer n'ont pas tous le même environnement du point de vue du nombre de voisin (atome en bordure de couches ou d'agrégats) *et/ou* du point de vue du désordre (un atome possédant des voisins fer à des distances très distribuées contribue beaucoup moins aux oscillations EXAFS). Avec le recuit thermique, l'environnement local s'ordonne (le facteur de Debye-Waller diminue). Pour une quantité inchangée d'atomes de fer sondés, le nombre d'atomes de fer dans des sites ordonnés augmente en conséquence. *Le nombre de voisins atomiques fer augmente donc avec le recuit thermique à épaisseur de fer constante.* Par ailleurs, pour le même traitement thermique, le nombre d'atomes de fer en bordure d'agrégat *et/ou* en site désordonné diminue *a priori* avec l'épaisseur de fer déposée. Par conséquent, *le nombre de voisins fer augmente avec l'épaisseur de fer à traitement thermique égal.*
- La diminution du nombre de voisins atomiques oxygène avec le recuit thermique est moins importante que celle avec l'épaisseur déposée (cf. multicouches brutes). Avec le recuit, cette diminution peut s'expliquer par une réduction "réelle" du nombre d'atomes oxygène au voisinages des atomes de fer et une réduction du nombre d'atomes de fer possédant un voisinage composé d'atomes d'oxygène. Avec l'épaisseur déposée, c'est très probablement la réduction du nombre d'atomes de fer avec des voisins oxygène qui est principalement en cause, puisque les atomes de fer des multicouches de fortes épaisseurs ne possèdent pratiquement pas d'atomes d'oxygène dans leur voisinage.

Interprétation des nombres de voisins mesurés en EXAFS

Les valeurs des nombres de voisins atomiques fer et oxygène sont donc déterminées par la fraction d'atomes de fer dont le voisinage est respectivement composé d'atomes de fer et d'oxygène. Ces fractions évoluent de manière opposée avec le recuit thermique et l'épaisseur de fer déposée indiquant qu'elles peuvent être considérées comme complémentaires. Le désordre et la distribution des sites occupés par les atomes de fer ne permet pas de donner une relation explicite. On peut toutefois définir un degré de "métallicité" par le nombre de voisins atomiques de fer mesuré, ce nombre étant mesuré avec plus de précision que celui de voisins atomiques oxygène. Le degré de métallicité est d'autant plus important que l'environnement local moyen contient plus de voisins fer dans une couche plus ordonnée.

5.2.3 Multicouches Co/ZrO₂

5.2.3.1 Première série, $v_{Co}=0.9\text{\AA}/s$

Quatre multicouches d'épaisseurs de cobalt différentes ($e_{Co}=4.6, 6.3, 10.7$ et $15.8\text{\AA}$) à l'état brut de dépôt ou recuites à 400, 500 et 600°C ont été étudiées. Nous commencerons par décrire de manière qualitative des signaux EXAFS mesurés d'abord dans l'espace des vecteurs d'onde k puis dans l'espace des distances R .

Analyse qualitative

Signaux $\chi(k)$

La figure (5.12) montre une sélection des spectres $\chi(k)$ mesurés sur cette série au seuil K du cobalt. Les spectres sur les multicouches sont comparés au spectres de référence du cobalt massif et à des spectres d'un environnement uniquement composé de voisins atomiques oxygène calculé par FEFF.

Pour $e_{Co}=4.6$ et $6.3\text{\AA}$, quel que soit le traitement thermique, les spectres comportent une seule oscillation avec notamment un maximum local à $k=4\text{\AA}^{-1}$. La période (resp. fréquence) de cette oscillation est plus grande (resp. basse) que celle de l'oscillation principale du spectre du cobalt massif. Cette oscillation est très bien simulée par une simple couche de voisins atomiques oxy-

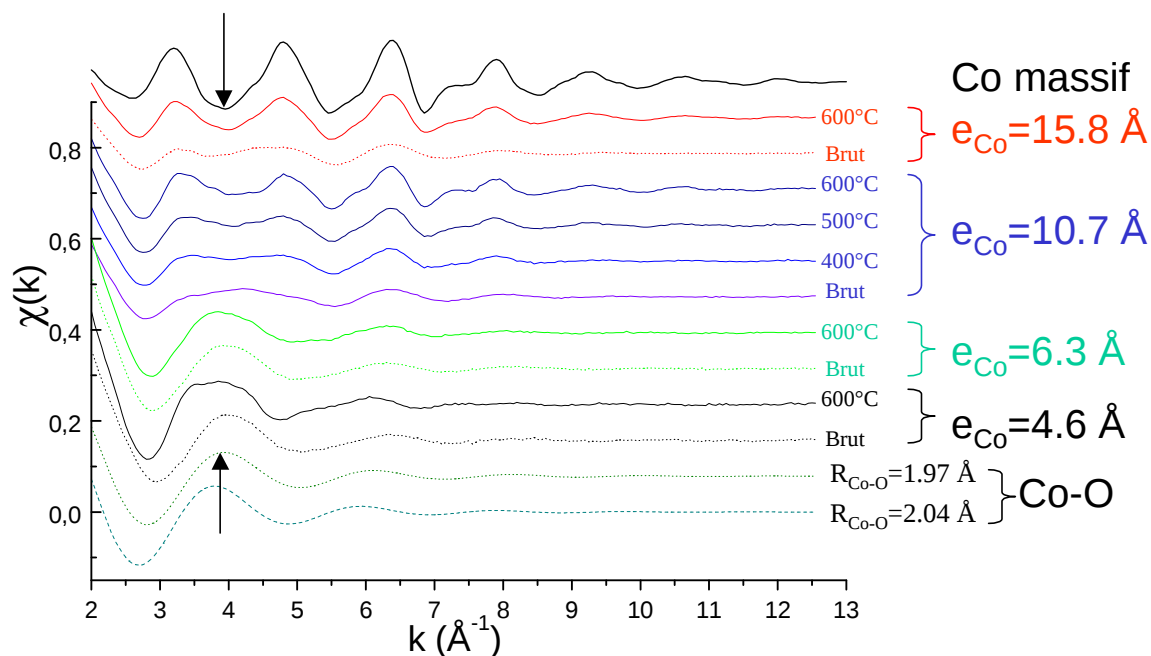


FIG. 5.12 – Oscillations EXAFS $\chi(k)$ mesurées à 300K en CEY au LURE sur des multicouches [Co e_{Co} /ZrO₂ 38Å] brutes de dépôt ou recuites à 400, 500 et 600°C. Les flèches signalent des contributions à l'amplitude opposées de l'environnement en atome de cobalt (Co massif) et en atome d'oxygène. Les contributions Co-O sont issues du calcul par FEFF pour deux distances.

gène distante de l'ordre de $2\text{\AA}$ de l'atome central de cobalt.

Pour $e_{Co}=10.7$ et $15.8\text{\AA}$, les spectres sont constitués de plusieurs sinusoïdes amorties. Les spectres des multicouches $e_{Co}=15.8\text{\AA}$ ressemblent à celui du cobalt massif avec toutefois une plus faible amplitude d'oscillation. Avec le recuit, l'amplitude des oscillations et la ressemblance avec le spectre du cobalt massif augmente. Les spectres des multicouches $e_{Co}=10.7\text{\AA}$ se composent d'un signal semblable à celui du cobalt massif et d'un signal semblable à celui calculé par FEFF ou mesuré sur la multicouche $e_{Co}=4.6$ ou $6.3\text{\AA}$ brute de dépôt. Le signal $\chi(k)$ du cobalt massif est négatif vers $k=4\text{\AA}^{-1}$ et donc de signe opposé au signal de Co-O. On voit ainsi, qu'avec le recuit, le signal de la multicouche $e_{Co}=10.7\text{\AA}$ à $k=4\text{\AA}^{-1}$ diminue : en terme imagé la bosse du spectre entre 3 et $5\text{\AA}^{-1}$ se creuse avec la température de recuit. Le poids du signal Co-O diminue donc avec le recuit. De manière générale, on peut observer que ce poids diminue aussi avec l'augmentation de l'épaisseur de cobalt déposée.

Transformée de Fourier des signaux $k\chi(k)$

La figure (5.13) reporte les modules des Transformées de Fourier (TF) des signaux $k\chi(k)$.

Pour $e_{Co}=4.6$ et $6.3\text{\AA}$, les transformées de Fourier (TF) des signaux $k\chi(k)$ sont dominées par un pic à basse distance ($1.5\text{\AA}$) de voisins atomiques oxygène. Le recuit thermique modifie très peu l'allure de la TF, sauf pour l'échantillon $e_{Co}=4.6\text{\AA}$ recuit à 600°C , pour lequel un pic peu après $3\text{\AA}$, en l'absence d'un pic plus intense vers $2\text{\AA}$, pourrait être dû à la formation d'un oxyde de cobalt. Un faible pic relié à des voisins atomiques cobalt apparaît pour $e_{Co}=6.3\text{\AA}$ à une distance légèrement supérieure à celle de la première distance Co-Co. Cette contribution correspond également à un épaulement centré sur la première distance Co-Co pour $e_{Co}=4.6\text{\AA}$.

Pour $e_{Co}=15.8\text{\AA}$, la TF de l'échantillon brut de dépôt comporte un pic à $R=2.1\text{\AA}$ correspondant à des atomes de cobalt, et un épaulement à $R=1.5\text{\AA}$ relié à la présence de voisins oxygène. Le recuit thermique augmente l'intensité du pic de cobalt à $R=2\text{\AA}$ et fait émerger les pics suivant positionnés sur la structure du cobalt massif (H.C.). Dès le recuit à 500°C , l'intensité des pics a atteint son maximum.

Pour $e_{Co}=10.7\text{\AA}$, on remarque clairement la présence de deux pics dont les intensités varient de manière opposée avec T_R . Le pic attribué aux voisins oxygène à $R=1.5\text{\AA}$ diminue avec T_R , tandis qu'inversement le pic de cobalt centré en $R=2.1\text{\AA}$ augmente avec T_R . Comme pour l'épaisseur $e_{Co}=15.8\text{\AA}$, le premier recuit à 400°C permet d'ordonner l'environnement de cobalt dans la structure du cobalt massif.

Ces observations confirment que l'environnement local moyen autour des atomes de cobalt est (1) majoritairement composé de voisins atomiques oxygène pour la plus faible épaisseur étudiée, $e_{Co}=4.6\text{\AA}$, (2) majoritairement composé de voisins atomiques cobalt pour la plus grande, $e_{Co}=15.8\text{\AA}$, et (3) composé des deux types de voisinages pour les épaisseurs intermédiaires, $e_{Co}=6.3$ et $10.7\text{\AA}$. Avec l'augmentation de la température de recuit et celle de l'épaisseur de cobalt déposée, le poids de l'environnement composé de cobalt augmente au détriment de celui de l'environnement composé d'oxygène. L'environnement local composé de cobalt est désordonné à l'état brut de dépôt, et s'ordonne visiblement pour les deux grandes épaisseurs ($e_{Co}=10.7$ et $15.8\text{\AA}$) après un recuit à 400°C . L'environnement local composé d'oxygène est limité à une seule couche d'atomes d'oxygène dans le voisinage immédiat des atomes de cobalt.

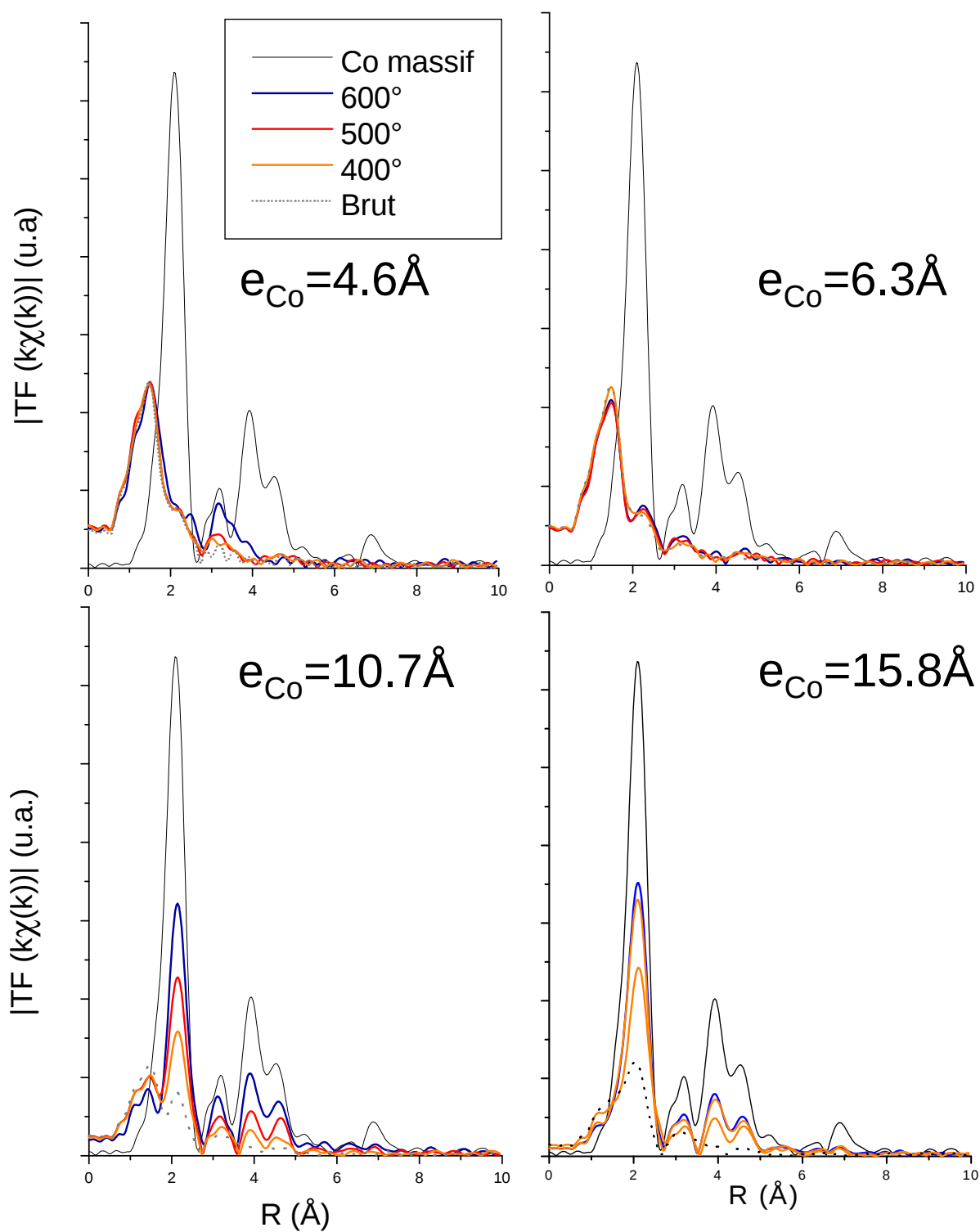


FIG. 5.13 – Module de la transformée de Fourier des signaux $k\chi(k)$ mesurés à 300K sur les multicouches Co/ZrO₂ brutes de dépôt et recuites à 400, 500 et 600°C, en fonction de l'épaisseur nominale de cobalt, e_{Co} . Le spectre du cobalt massif mesuré et traité dans les mêmes conditions est aussi présenté pour la comparaison.

Une structure locale se rapprochant d'un oxyde de cobalt semble exister dans la multicouche de plus fine épaisseur de cobalt et recuite à 600°C. Pour les autres multicouches d'épaisseur de cobalt plus importante, aucun pic supplémentaire de voisins oxygène à plus grande distance n'est apparemment observé quel que soit le recuit thermique.

Analyse quantitative

Les ajustements ont été effectués sur les spectres précédents $k\chi(k)$ mesurés à 300K. Les bornes des fenêtres de sélection en k et en R ont été communes à tous les spectres analysés : $\Delta k = [3.25-12 \text{ \AA}^{-1}]$ et $\Delta R = [0.5-2.85 \text{ \AA}]$. Les modèles choisis pour simuler l'environnement local comportent une couche harmonique d'atomes rétrodiffuseurs d'oxygène. L'ajustement des spectres $e_{Co} = 10.7$ et $15.8 \text{ \AA}$ requiert une couche supplémentaire de voisins atomiques cobalt. Cette couche n'est pas nécessaire pour obtenir un bon ajustement des spectres $e_{Co} = 6.3 \text{ \AA}$. Lors des ajustements, tous les paramètres d'ajustement sont laissés libres. Les résultats de l'ajustement des paramètres structuraux des deux couches de voisins atomiques cobalt et oxygène sont présentés sur la figure (5.14).

Voisinage en atomes de cobalt :

- La distance entre premiers voisins atomiques cobalt est trouvée à $2.44 \text{ \AA}$ dans les multicouches $e_{Co} = 10.7$ et $15.8 \text{ \AA}$ brutes de dépôt. Cette valeur est plus faible que celle mesurée dans le cobalt massif Hexagonal Compact (H.C., $d_{Co-Co} = 2.497 \text{ \AA}$). Il y a donc une contraction de la première distance Co-Co de l'ordre de 2%. Cette contraction n'est pas un artefact d'analyse. En effet, l'introduction d'un terme cumulant d'ordre 3, pour tenir compte du désordre important, augmente de seulement $0.01 \text{ \AA}$ la valeur de la distance mesurée. Cette augmentation est contenue dans la barre d'erreur. Il existe donc une réelle contraction des distances Co-Co dans les multicouches brutes de dépôt. Avec le recuit, cette contraction disparaît. La distance est trouvée égale ou supérieure de $0.01 \text{ \AA}$ à la première distance atomique mesurée dans le cobalt massif.
- Le désordre de la première couche de voisins atomiques cobalt est important à l'état brut de dépôt et diminue avec la température de recuit, jusqu'à une limite atteinte après le recuit à 500°C. Ce degré d'ordre limite est apparemment inférieur à celui mesuré dans le cobalt massif. L'analyse du cobalt massif et des multicouches est cependant différente puisque les atomes de cobalt ne possèdent évidemment pas de voisins atomiques oxygène dans la structure massive. En fixant la valeur du facteur de Debye-Waller à celle du cobalt massif, les ajustements des spectres des multicouches recuites à 500 et 600°C sont encore bons. On peut donc considérer que l'ordre de la première couche de voisins cobalt est semblable à celui du cobalt massif pour une température de recuit supérieure ou égale à 500°C.
- Le nombre de premiers voisins atomiques cobalt augmente avec le recuit. A traitement thermique égal, il est d'autant plus grand que l'épaisseur nominale de cobalt déposée est élevée.

Voisinage en atomes d'oxygène :

- Les distances obtenues entre atomes de cobalt et oxygène sont comprises entre 1.98 et $2.02 \text{ \AA}$. Une majorité des distances valent 1.98 ou $1.99 \text{ \AA}$ (brut de dépôt et recuit jusqu'à 500°C). Les valeurs obtenues pour les multicouches recuites à 600°C sont plus grandes. On

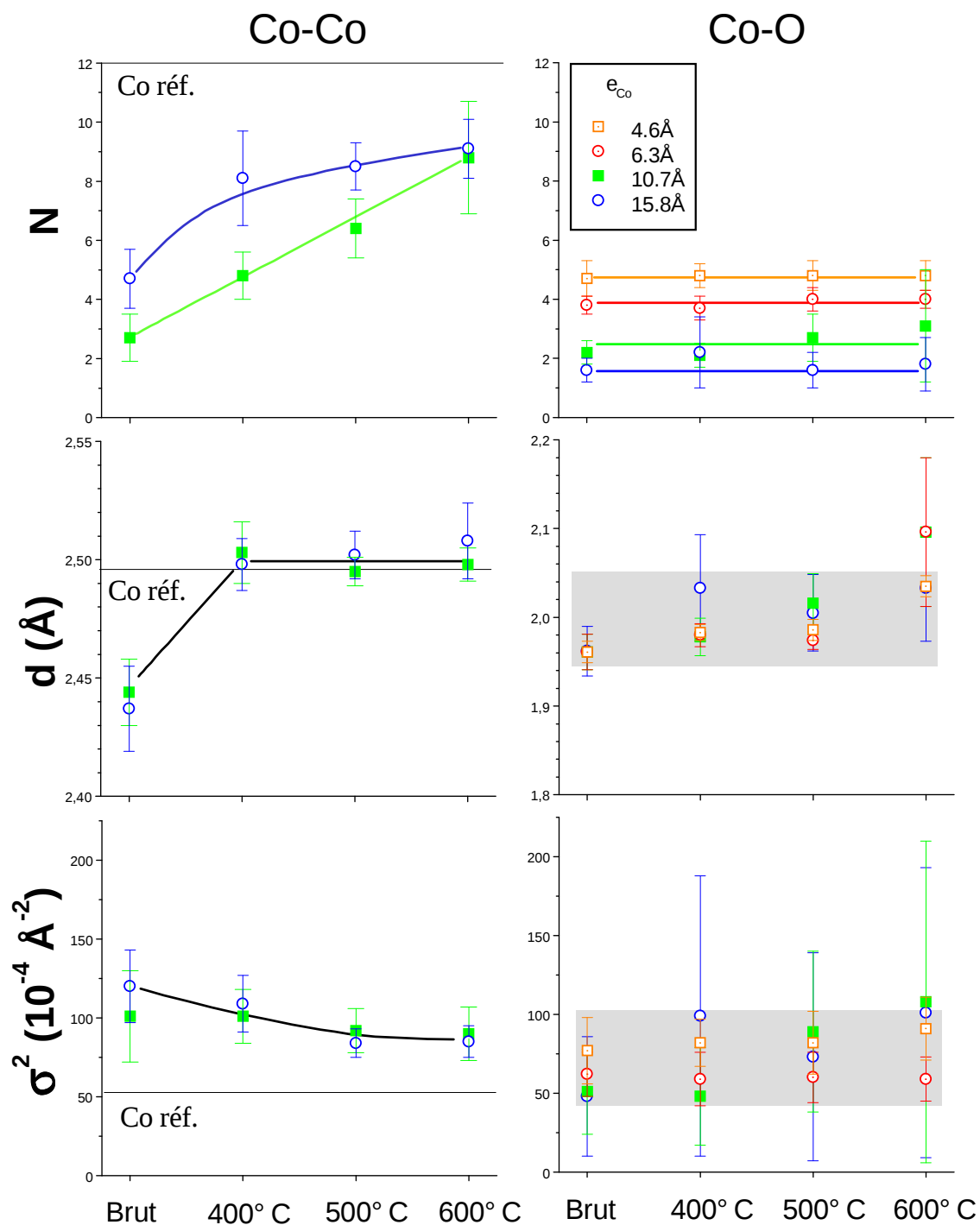


FIG. 5.14 – Valeurs des paramètres structuraux (N , nombre de voisins, d , première distance, et σ^2 , facteur de Debye-Waller) issus des ajustements des spectres des multicouches $[\text{Co } e_{Co}/\text{ZrO}_2 \text{ 38 Å}]_{20}$ brutes de dépôt, recuites à 400 et 600°C en fonction de l'épaisseur de cobalt, e_{Co} , pour la couche de voisins atomiques cobalt (colonne de gauche) et oxygène (colonne de droite). Les valeurs obtenues des facteurs E_0 ne sont pas représentées : elles varient relativement peu d'un échantillon à l'autre. Le facteur de qualité r est plus important pour les multicouches de faibles épaisseurs ($e_{Co}=4.6$ et 6.3 Å) et celles à l'état brut de dépôt ou recuites à 400°C.

peut cependant fixer la première distance Co-O à 1.99Å sans que cela altère la qualité de l'ajustement. On peut donc considérer que la distance Co-O vaut $1.99 \pm 0.01 \text{Å}$ pour toutes les multicouches. Les distances rencontrées dans les oxydes de cobalt, CoO et Co_3O_4 , sont comprises entre

- Le facteur de Debye-Waller de la couche de voisins oxygène est estimé avec une grande incertitude pour les deux grandes épaisseurs, en raison de la faiblesse du signal relatif au voisinage en atome d'oxygène. Au contraire, pour les deux petites épaisseurs, les valeurs mesurant le désordre sont fiables. Dans ces cas, le facteur de Debye-Waller ne varie pas avec le recuit thermique, et il diminue avec la quantité de cobalt déposée.
- Le nombre de voisins oxygène est remarquablement indépendant du traitement thermique. Par contre, il diminue avec l'épaisseur de cobalt déposée.

Composition moyenne de l'environnement local des atomes de cobalt

De manière analogue à l'analyse EXAFS des multicouches Fe/ZrO₂, nous pouvons déduire les points suivants des valeurs obtenues et de leurs variations avec le recuit et l'épaisseur de cobalt.

- L'environnement local des atomes de cobalt correspond à la moyenne de l'environnement de tous les atomes de cobalt sondés. Cet environnement moyen comporte quasi uniquement des voisins atomiques oxygène pour les deux petites épaisseurs $e_{Co}=4.6$ et 6.3Å . Il se compose à la fois de voisins atomiques cobalt et oxygène pour $e_{Co}=10.7 \text{Å}$ brut de dépôt et essentiellement de voisins cobalt pour $e_{Co}=15.8 \text{Å}$.
- L'environnement local de type "métallique" est semblable à celui du cobalt H.C. de référence. La première distance Co-Co est contractée à l'état brut de dépôt et tend vers celle du cobalt massif à l'état recuit. L'environnement local de type "oxyde" est composé d'atomes d'oxygène en unique voisin à une distance de $1.99 \pm 0.01 \text{Å}$. Pour la multicouche $e_{Co}=4.6 \text{Å}$ recuite à 600°C, un oxyde de cobalt cristallisé jusqu'aux premiers voisins atomiques cobalt pourrait même se former.
- L'environnement local de type "métallique" est désordonné à l'état brut de dépôt, et s'ordonne avec le recuit thermique. L'environnement local de type "oxyde" demeure désordonné même après un recuit thermique.
- Les nombres de voisins atomiques cobalt et oxygène varient de manière opposée avec le recuit thermique et l'épaisseur de cobalt déposée. Ces variations sont liées aux variations des fractions d'atomes de cobalt avec des voisinages de type métallique et oxyde. Les valeurs mesurées des nombres de voisins atomiques cobalt et oxygène sont donc significatives de la fraction d'atomes de cobalt dont le voisinage est respectivement composé d'atomes de cobalt et d'oxygène. On peut donc définir un degré de métallicité par le nombre de voisins atomiques de cobalt mesuré. Les multicouches de faibles épaisseurs $e_{Co}=4.6$ et 6.3Å possèdent un degré nul de métallicité et sont donc du point de vue de l'ordre local moyen complètement oxydées.

5.2.3.2 Seconde série, $v_{Co}=0.5\text{\AA/s}$

D'autres multicouches Co/ZrO₂ ont été élaborées avec des vitesses de dépôt plus faibles que celles de la série précédente dans le but d'augmenter le degré de métallicité.

Analyse qualitative

Les spectres EXAFS sont extraits des spectres d'absorption X mesurés à 300K en mode de détection de fluorescence. Les TF des signaux $k\chi(k)$ dans la gamme des épaisseurs e_{Co} de la série précédente sont comparées à la TF du cobalt massif dans la figure (5.15). La fenêtre commune choisie est $\Delta k=[3.25-12.5\text{\AA}^{-1}]$.

- Brut de dépôt : Pour $e_{Co} \geq 9.7\text{\AA}$, les TF ne comportent pas de signal notable relatif à la présence d'atomes d'oxygène au voisinage d'atomes de cobalt. Dans les deux autres TF ($e_{Co}=5.7$ et $7.7\text{\AA}$), la contribution Co-O est bien plus faible que celle observée dans la série précédente pour des épaisseurs de cobalt déposées comparables.
- Recuit à 600°C : Les spectres des échantillons $e_{Co} \geq 5.7\text{\AA}$ recuits à 600°C indiquent une structure local des atomes de cobalt semblable à celle du cobalt massif jusqu'au quatrième voisin.

Nous constatons un degré de métallicité supérieur dans les multicouches Co/ZrO₂ de la seconde série comparé à la première série, pour une épaisseur de cobalt déposée et un traitement thermique comparable, seule la vitesse de dépôt diffère.

Analyse quantitative

Les spectres $k\chi(k)$ ont été ajustés sur la fenêtre $\Delta R=[0.5-2.85\text{\AA}]$ contenant les voisins atomiques oxygène et cobalt. Deux modèles de l'environnement local moyen ont été utilisés. Le premier modèle comporte deux couches de voisins, l'une d'atomes d'oxygène et l'autre d'atomes de cobalt. Le second comporte uniquement une couche de voisins cobalt. L'utilisation de l'un ou l'autre des modèles dépend du degré de métallicité de l'environnement. Le premier modèle est requis pour l'ajustement des spectres correspondant aux multicouches de faibles épaisseurs de cobalt, brut de dépôt ou recuit à une température modérée. Le second modèle est employé pour l'ajustement des spectres correspondant aux multicouches de grandes épaisseurs de cobalt et celles recuites à 600°C. Les résultats des ajustements sont rassemblées dans les figures (5.16) et (5.17).

- Voisinage en atome d'oxygène :

Le nombre de voisins atomiques oxygène est inférieur à 3. Ce nombre maximal est plus faible que celui de la première série (5). Le nombre de voisin décroît avec e_{Co} et le recuit thermique (figure 5.16). Par ailleurs, le facteur de Debye-Waller est mesuré avec beaucoup d'incertitude, en raison de la faiblesse du signal relatif au voisinage en atomes d'oxygène. Les distances mesurées Co-O trouvées sont les plus fiables. Elles sont comprises entre 1.93 et 1.95Å, distances qui peuvent être rencontrées dans les oxydes de cobalt référencés.

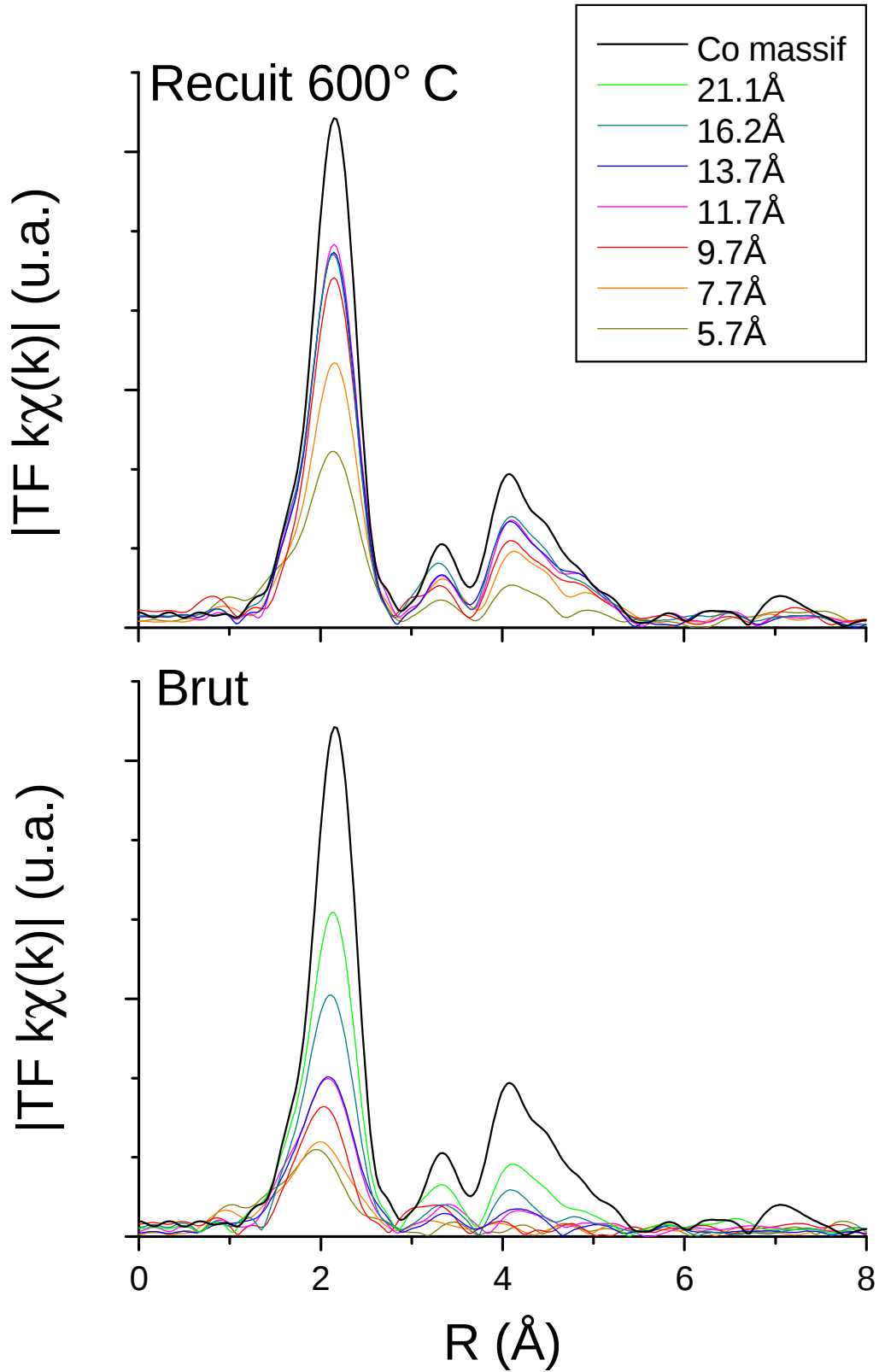


FIG. 5.15 – Module de la transformée de Fourier des signaux $k\chi(k)$ mesurés à 300K en mode de détection de fluorescence sur les multicouches Co/ZrO₂ brutes de dépôt et recuites à 600°C en fonction de l'épaisseur nominale de cobalt, e_{Co} . Le spectre du cobalt massif mesuré en transmission et traité dans les mêmes conditions est présenté pour la comparaison.

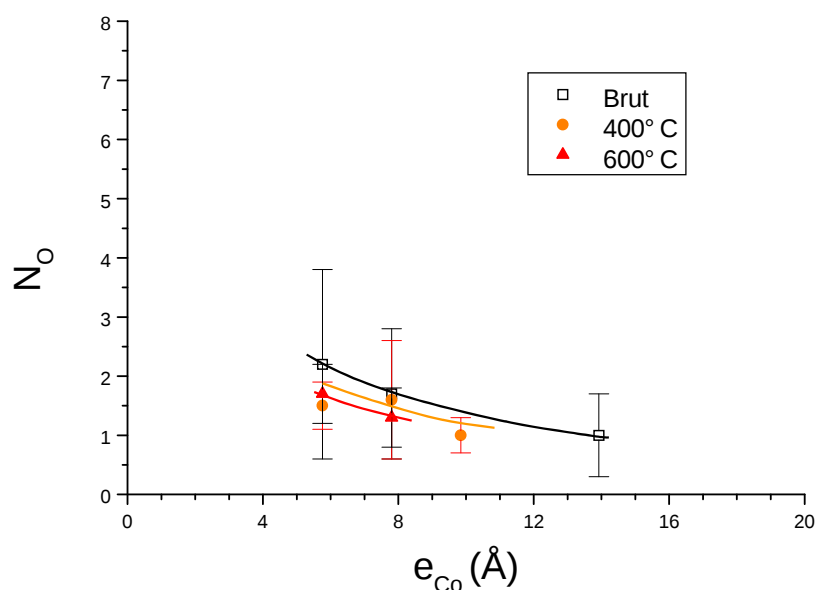


FIG. 5.16 – Valeurs du nombre de voisins atomiques O, N_O , en fonction de l'épaisseur de cobalt e_{Co} pour des multicouches $[Co\ e_{Co}/ZrO_2\ 38\text{\AA}]_{20}$ brutes de dépôt, recuites à 400 et 600°C. Malgré la pondération en k du signal EXAFS avantageuse pour la contribution Co-O, l'environnement local des atomes de cobalt contient peu d'atomes d'oxygène.

– Voisinage en atome de cobalt :

- La première distance d_{Co-Co} mesurée varie notablement selon le recuit thermique et l'épaisseur de cobalt déposée (figure 5.17 centre). Cette distance, comparée à la distance mesurée dans le cobalt massif, est la plus contractée dans la multicouche de plus faible épaisseur de cobalt étudiée ($e_{Co}=5.7\text{\AA}$) brute de dépôt. La contraction atteint près de 4% ($2.4\text{\AA}$ comparé à $2.5\text{\AA}$). Cette contraction est cependant surestimée par l'analyse (modèle harmonique), puisque que l'ajout du terme cumulatif d'ordre 3 réduit la contraction en valeur absolue à $0.03\text{\AA}$ et en valeur relative à 1.2%. Les valeurs obtenues de l'écart à la distance de référence décrivent très bien l'évolution de l'ordre local avec le recuit et e_{Co} , mais sont dans l'absolu surestimées. La contraction de la première distance Co-Co diminue notamment avec l'épaisseur déposée de cobalt et le recuit thermique. Pour les multicouches recuites à 600°C, celles recuites à 400°C avec $e_{Co}\geq 15\text{\AA}$, et celles brutes de dépôt avec $e_{Co}\geq 22\text{\AA}$, la première distance Co-Co est comparable à celle du cobalt H.C. de référence.
- Le désordre local des liaisons Co-Co est important dans les multicouches brutes de dépôt ($\sigma_{Co}^2 \geq 100 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^2$). Il diminue avec le recuit thermique et avec e_{Co} (figure 5.17 bas). La première diminution est liée à l'amélioration de l'ordre local avec le recuit thermique. Le degré d'ordre local peut être considéré égal à celui de la référence de cobalt massif pour les multicouches recuites à 600°C, ou recuites à 400°C avec $e_{Co}\geq 14\text{\AA}$, ou brutes de dépôt pour $e_{Co}>30\text{\AA}$.
- Le nombre de voisins atomiques cobalt N_{Co} augmente avec le recuit et l'épaisseur de cobalt déposée.

Composition moyenne de l'environnement local des atomes de cobalt

L'environnement local correspond à un environnement local moyen composé d'atomes voisins de cobalt et d'oxygène. Le pourcentage d'atomes de cobalt possédant un voisinage de type "métallique", composé de voisins atomiques cobalt, ou "oxyde", composé de voisins atomiques

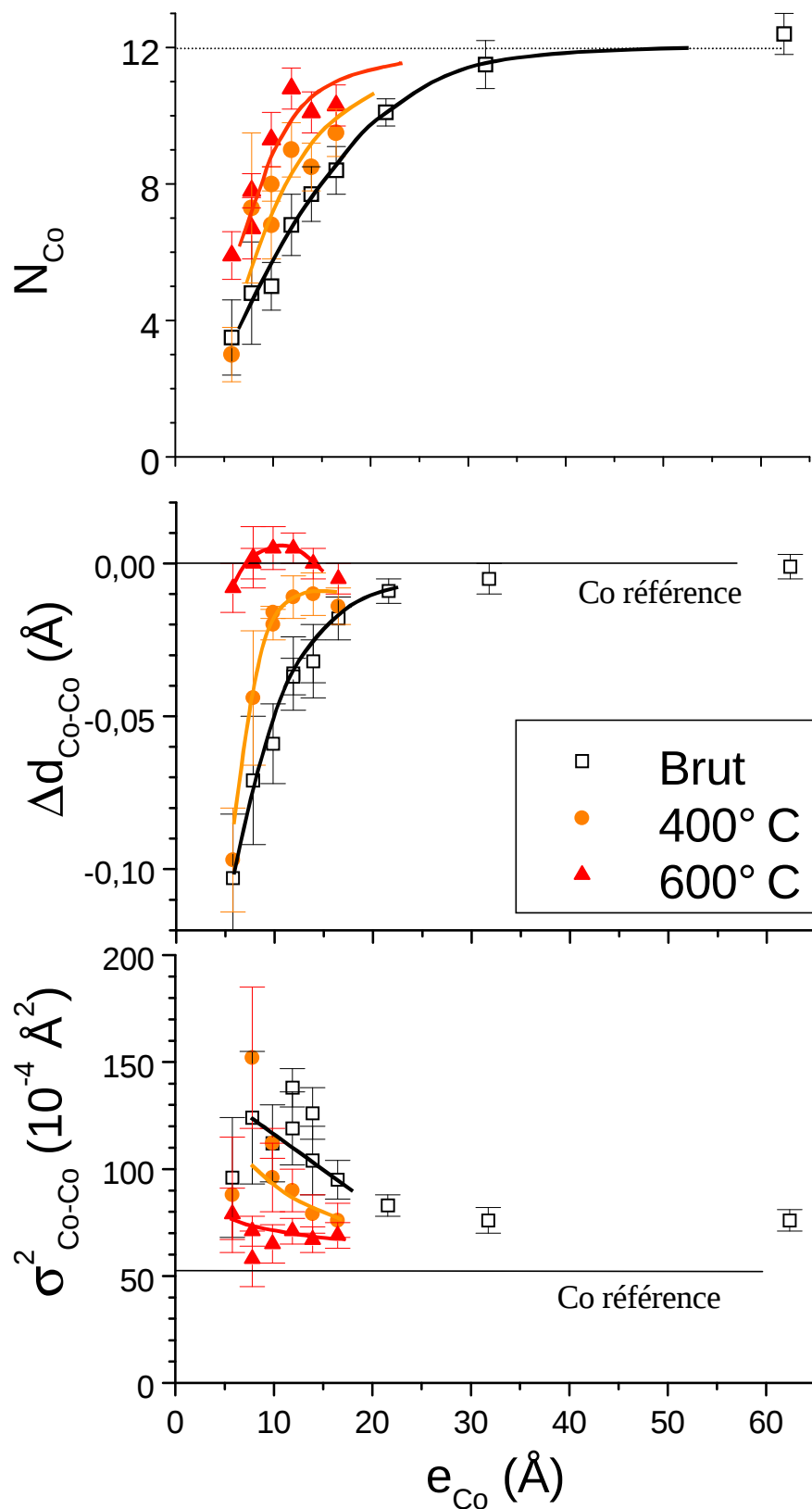


FIG. 5.17 – Valeurs du nombre de voisins atomiques Co, N_{Co} , de l'écart de la première distance atomique entre voisins cobalt à la distance mesurée dans le cobalt massif (2.497Å), Δd_{Co-Co} , et du désordre de la première couche de voisins cobalt σ^2_{Co-Co} , en fonction de l'épaisseur de cobalt e_{Co} pour des multicouches $[\text{Co } e_{Co}/\text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{Å}]_{20}$ brutes de dépôt, recuites à 400 et 600°C. Les spectres ont été mesurés à 300K en CEY en mode de détection de fluorescence. Pour les ajustements, les signaux EXAFS ont été multipliés par k . L'erreur statistique est indiquée par une barre d'erreur. Les lignes tracées sont des guides pour les yeux.

oxygène, détermine le nombre de voisins cobalt ou oxygène associés. On peut ainsi définir un degré de métallicité par le nombre de premiers voisins cobalt mesuré. Ce degré de métallicité est plus important, à épaisseur de cobalt déposée et traitement thermique égaux, dans les multicouches de la seconde série élaborées avec des vitesses de dépôt plus faibles que dans celles de la première série. Les distances Co-Co sont trouvées contractées à l'état brut de dépôt. Cette contraction diminue avec le recuit et l'épaisseur de cobalt déposée. Elle disparaît après un recuit à 600°C. La distance Co-O est estimée à $1.99 \pm 0.01 \text{ \AA}$ dans la première série et à $1.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$ dans la seconde, valeurs typiques des liaisons Co-O dans les oxydes de cobalt cristallisés. Le voisinage en atome de cobalt est désordonné à l'état brut de dépôt. Après un recuit à 600°C, l'ordre local correspondant est semblable à celui du cobalt massif (plusieurs couches de voisins). Le voisinage en atome d'oxygène est limité à une seule couche de voisins oxygène et demeure désordonné quel que soit le traitement thermique. Pour la multicouche de plus petite épaisseur de cobalt étudiée, $e_{Co} = 4.6 \text{ \AA}$, recuite à 600°C, un oxyde de cobalt ordonné jusqu'aux premiers voisins atomiques cobalt pourrait exister (deux premières couches de voisins autour des atomes de cobalt).

5.2.4 Multicouches Co/SiO₂

La première série de multicouches Co/SiO₂ a été élaborée avec une vitesse de dépôt de cobalt de 0.9Å/s. La température de recuit maximale a été de 400°C. La deuxième série a été déposée avec $v_{Co}=1.2\text{\AA}/s$, et des recuits jusqu'à 600°C ont été réalisés. Enfin, la troisième série, la plus importante en nombre d'épaisseurs de cobalt sondées et en nombre de températures de recuit pratiquées, a été élaborée avec $v_{Co}=0.9\text{\AA}/s$. Les spectres des deux premières séries ont été mesurés en CEY au LURE à 300K et ceux de la dernière série à l'ESRF en mode de détection de fluorescence à 300K. Nous analyserons de manière qualitative les spectres mesurés sur les deux premières séries et de manière quantitative les spectres des deux dernières.

5.2.4.1 Analyse qualitative

Première série

La figure (5.18) reporte les modules des Transformées de Fourier (TF) des signaux $k\chi(k)$ mesurés en CEY à 300K. Les TF des spectres correspondant aux multicouches sont comparés à celle du spectre de référence mesuré en CEY sur du cobalt massif.

Etat brut de dépôt :

- Pour $e_{Co}=4.5$ et $6.2\text{\AA}$, les spectres sont composés essentiellement d'un pic de faible amplitude (comparée à celle du premier pic Co-Co du spectre de référence de Co massif). La position du maximum est aussi décalée par rapport au premier pic du spectre de référence. L'environnement local autour des atomes de cobalt sondés est donc, par analogie avec le système Co/ZrO₂, composé d'atomes de cobalt et d'oxygène. Toutefois, le signal relatif au voisinage en atome d'oxygène est faible comparé à celui relatif au voisinage en atome de cobalt. Par ailleurs, l'absence de pic supplémentaire de rétrodiffuseurs indique que les couches de voisins atomiques cobalt (la première incluse) sont désordonnées.
- Pour $e_{Co}=10.5$ et $14.8\text{\AA}$, le voisinage des atomes de cobalt est comparable à celui de la structure du cobalt massif (H.C.). Le signal relatif aux voisins atomiques oxygène semble inexistant.

Effet du recuit :

- Pour $e_{Co}=4.5$ et $6.2\text{\AA}$, le recuit n'a pratiquement pas d'influence. Toutefois, on peut noter, pour la multicouche $e_{Co}=6.2\text{\AA}$ recuit à 400°C, l'émergence d'un signal de rétrodiffusion à $4\text{\AA}$, correspondant aux troisièmes voisins cobalt dans la structure H.C.. Le poids du signal lié aux voisins atomiques cobalt est vraisemblablement plus important à cet état de recuit qu'à l'état brut de dépôt.
- Pour $e_{Co}=10.5$ et $14.8\text{\AA}$, l'intensité générale de la TF augmente avec la température de recuit, surtout entre 200 et 400°C. Cependant, cette intensité n'atteint pas celle du spectre de référence après un recuit à 400°C. On peut par ailleurs observer que le recuit à 200°C n'a pas d'effet notable sur l'ordre local autour des atomes de cobalt des multicouches étudiées.

Deuxième série

Pour cette série, au vue des résultats précédents, nous avons effectué des recuits à une température plus élevée (600°C), ainsi qu'un dépôt pour une épaisseur nominale de cobalt plus grande. La figure (5.19) reporte les modules des Transformées de Fourier (TF) des signaux $k\chi(k)$ mesurés

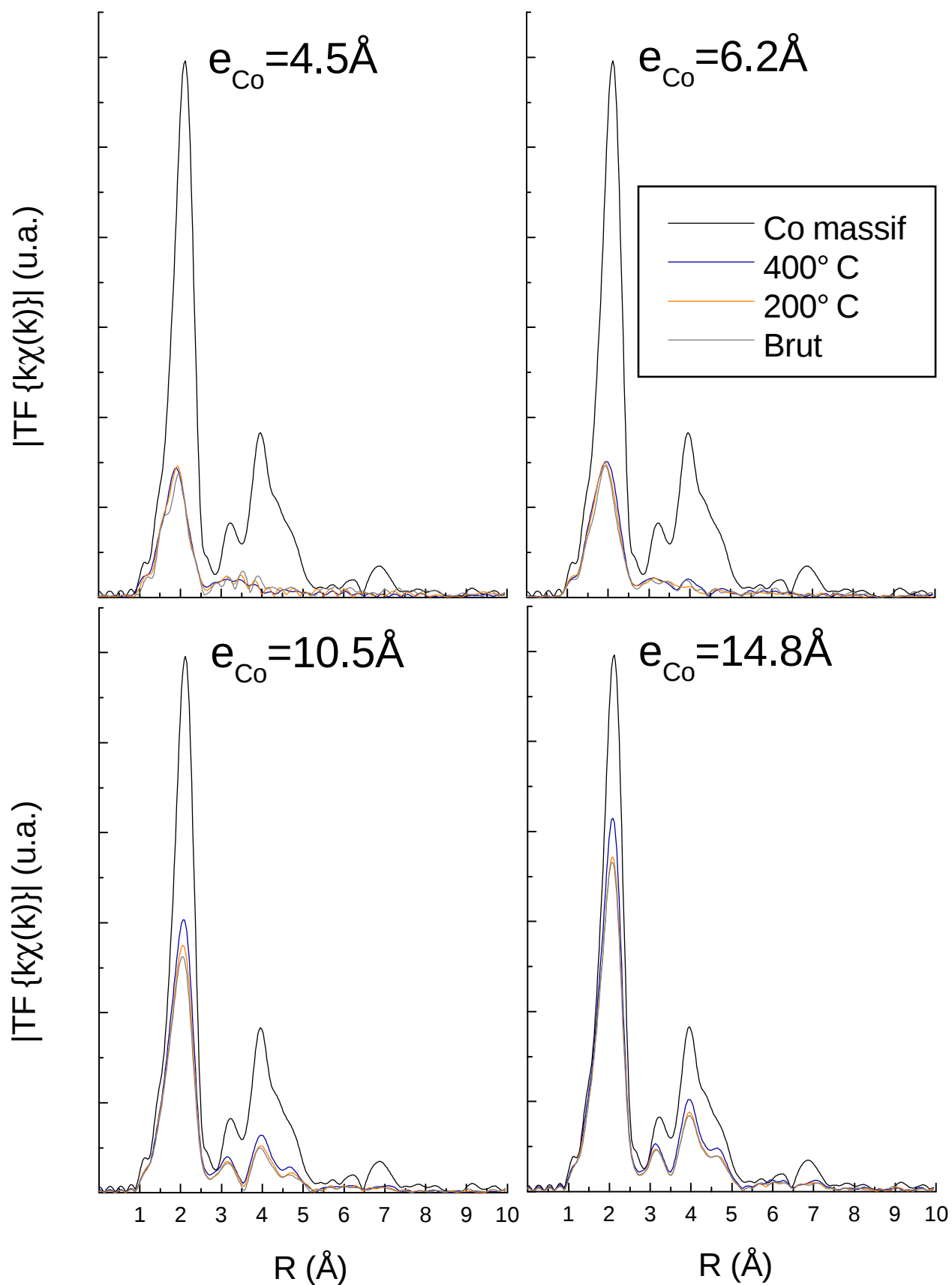


FIG. 5.18 – Module de la transformée de Fourier des signaux $k\chi(k)$ mesurés en CEY à 300K au LURE sur les multicouches Co/SiO₂ (première série), en fonction de l'épaisseur de cobalt, e_{Co} , et du traitement thermique, brut ou recuit à 200 et 400°C.

en CEY à 300K. Les TF des spectres correspondant aux multicouches sont comparées à celles des spectres de référence mesurés sur une feuille de cobalt et un film mince de 700Å de cobalt déposé dans les mêmes conditions que les multicouches (par pulvérisation cathodique). Les caractéristiques des TF sont semblables à celles des TF de la série précédente.

Etat brut de dépôt :

Les spectres de cette série confirment les observations précédentes. Nous pouvons donner un encadrement plus précis de l'épaisseur critique d'établissement de l'ordre local dans la structure H.C. pour les couches de cobalt à l'état brut de dépôt. L'épaisseur minimale de cobalt *nécessaire* (resp. *suffisante*) est $e_{Co}=6.2\text{\AA}$ (resp. $e_{Co}=9.7\text{\AA}$).

Effet du recuit jusqu'à 600°C :

Le recuit à 600°C permet de modifier considérablement l'environnement local autour des atomes de cobalt. Pour $e_{Co}=5\text{\AA}$ (analogue à $e_{Co}=4.5\text{\AA}$ de la série précédente), un faible pic de rétrodiffusion émerge à $R=4\text{\AA}$, indiquant que l'environnement local en atomes de cobalt est ordonné. Pour $e_{Co}\geq 9.7\text{\AA}$, l'intensité générale de la TF est plus importante que celle des TF des spectres correspondant aux multicouches recuites à 400°C. L'intensité du premier pic de la TF (premiers voisins Co) augmente fortement entre le recuit à 400 et celui à 600°C. Pour $e_{Co}=14.4$ et $19.1\text{\AA}$, le recuit à 600°C permet d'obtenir un ordre local moyen autour des atomes de cobalt dans les multicouches (jusqu'à au moins $8\text{\AA}$) pratiquement identique à celui présent dans le cobalt massif : l'amplitude des oscillations est d'ailleurs supérieure à celle mesurée pour la référence. Ce résultat soulève la question de la mesure correcte d'un spectre de référence en détection d'électrons. En effet, en raison d'un signal après seuil supplémentaire constant lié à la génération d'électrons par les photons de fluorescence dans les matériaux épais, l'amplitude EXAFS est sous-estimée (jusqu'à plusieurs pourcents) pour les échantillons massifs concentrés par rapport à l'amplitude de référence mesurée en transmission [Prou 01].

5.2.4.2 Analyse quantitative

Nous présentons les résultats des ajustements des spectres de la deuxième et troisième série de multicouches Co/SiO₂ analysés en $k\chi(k)$ dans la figure (5.20), réalisés avec une seule couche d'atomes de cobalt, le nombre de voisins atomiques oxygène n'étant pas significatif (inférieur à 1 pour tous les échantillons).

- Première distance interatomique

La première distance interatomique cobalt-cobalt mesurée est sensible au recuit thermique et à l'épaisseur de cobalt déposée. A l'état brut de dépôt, celle-ci est plus faible que celle mesurée dans le spectre de référence. En raison des valeurs du désordre ($\sigma_{Co-Co}^2 \leq 110 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^2$), la contraction des distances ainsi observée est un peu surestimée pour tous les échantillons étudiés. Cette contraction diminue avec le recuit thermique et l'épaisseur de cobalt déposée. Même pour les fortes épaisseurs de cobalt déposées ($e_{Co}\geq 15\text{\AA}$) ou après recuit à 600°C, la première distance Co-Co est trouvée contractée de quelques centièmes d'Å par rapport à la distance de référence.

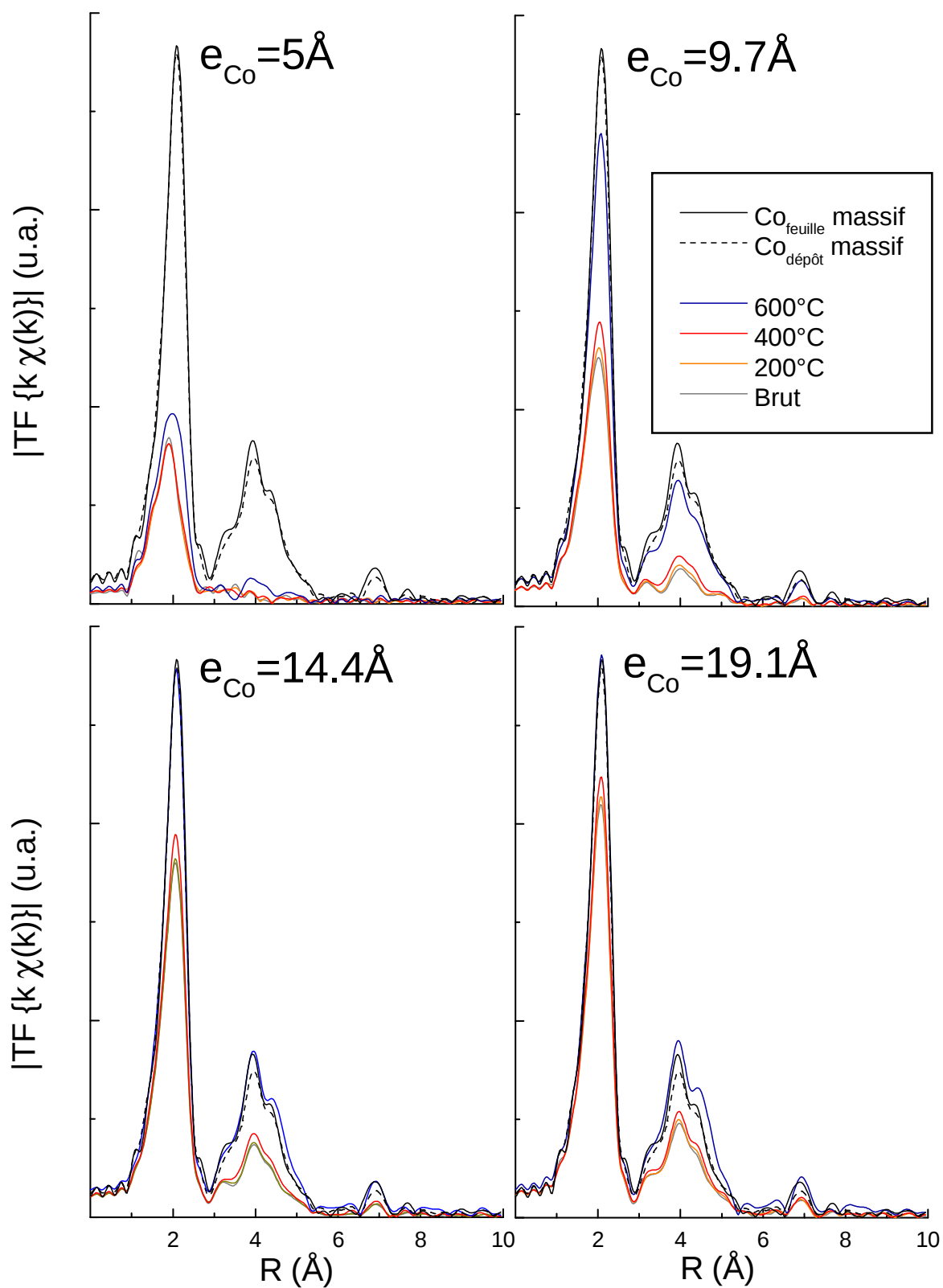


FIG. 5.19 – Variation du module de la transformée de Fourier des signaux $k\chi(k)$ en fonction de l'épaisseur nominale de cobalt e_{Co} , et de l'état de recuit (brut de dépôt et recuit à 200, 400 et 600°C) des multicouches Co/SiO₂ de la seconde série. Les spectres ont été mesurés à 300K en CEY au LURE et sont comparés aux spectres de référence du cobalt massif sous forme d'une feuille (épaisseur 125μm) ou d'un film mince $\sim 700\text{Å}$ déposé par pulvérisation cathodique.

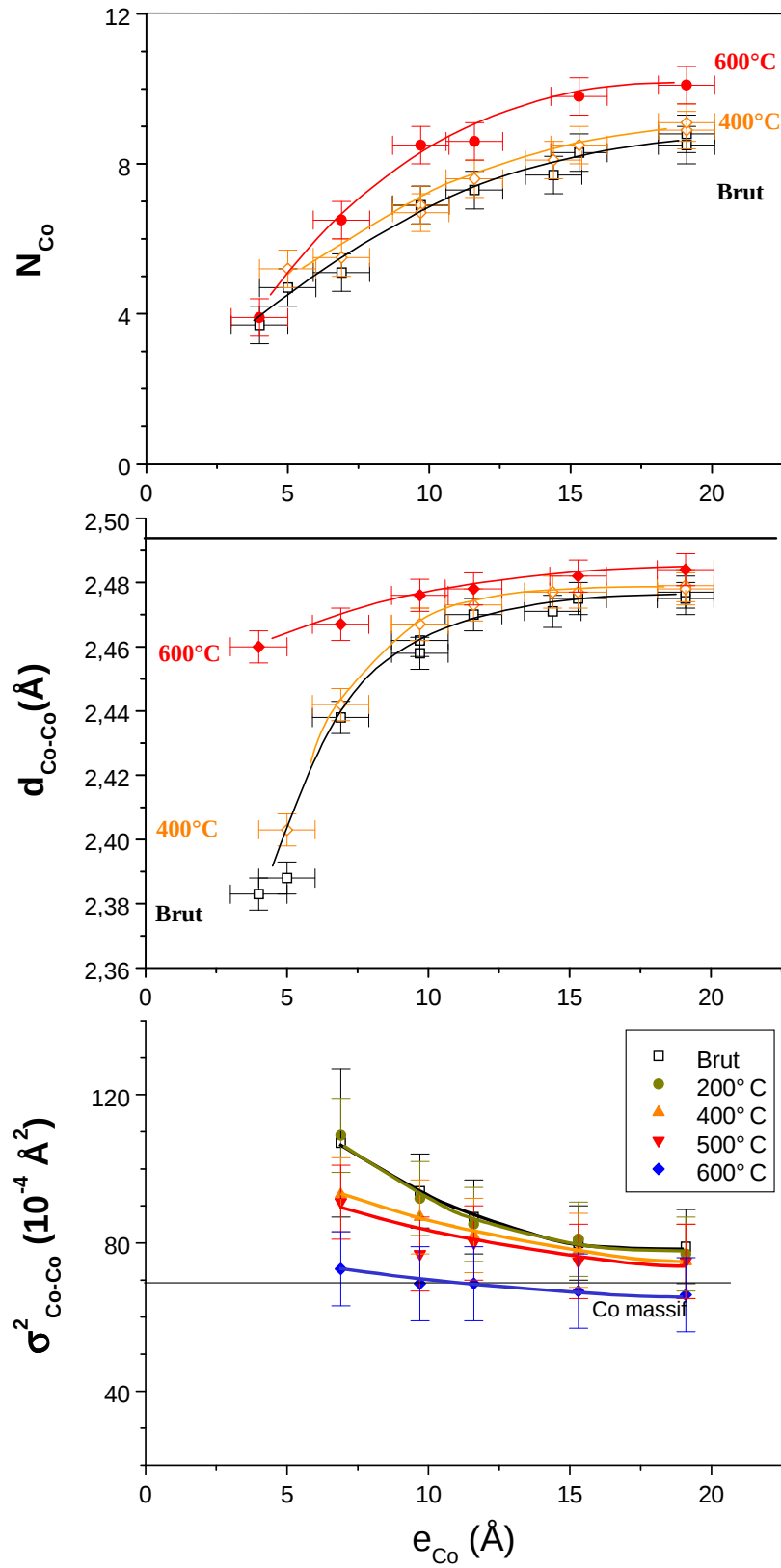


FIG. 5.20 – Variation du nombre de premiers voisins atomiques cobalt, N_{Co} , de la première distance interatomique cobalt-cobalt, d_{Co-Co} , et du facteur de Debye-Waller, σ^2_{Co-Co} , avec l'épaisseur de cobalt déposé, e_{Co} pour les multicouches Co/SiO₂ (seconde et troisième série) brutes de dépôt et recuites entre 200 et 600°C.

- Désordre

Le désordre de la première couche de voisins atomiques cobalt est important dans les multicouches de faibles épaisseurs déposées, brutes de dépôt et recuites à température modérée ($\leq 400^\circ\text{C}$). Il diminue avec la température de recuit et l'épaisseur de cobalt. Aux erreurs d'ajustement près, le facteur de Debye-Waller correspondant aux multicouches recuites à 600°C est égale à celui mesuré dans le cobalt massif. Le recuit à 600°C permet donc d'obtenir dans les multicouches un degré d'ordre semblable à celui du cobalt massif. Par ailleurs, les variations du facteur de Debye-Waller avec le recuit, à épaisseur de cobalt fixée, sont d'autant plus importantes que la température de recuit est importante. Cela pourrait être en partie lié à des franchissements de barrières de diffusion activées thermiquement permettant d'améliorer le degré d'ordre positionnel des atomes de cobalt.

- Nombre de voisins

Le nombre de premiers voisins atomiques cobalt augmente de manière monotone avec le recuit thermique et l'épaisseur déposée. A épaisseur de cobalt fixée, il augmente surtout pour un recuit effectué à une température supérieure à 400°C . Plus précisément, les variations du nombre de voisins avec la température de recuit (non représentées) sont semblables à celles du facteur de Debye-Waller. Elles sont vraisemblablement liées au nombre croissant, avec la température de recuit, d'atomes de cobalt dont l'environnement est ordonné. Le nombre de voisins cobalt, N_{Co} , constitue donc une mesure du degré de métallicité de la multicouche. Sa valeur peut aussi être reliée à un effet de taille. La fraction d'atomes de cobalt sous-coordinés en bordure de particules diminue lorsque la taille moyenne des particules augmente : cette taille doit vraisemblablement augmenter avec la température de recuit et l'épaisseur de cobalt déposée plus importantes.

Composition moyenne de l'environnement local des atomes de cobalt

L'environnement local des atomes de cobalt est composé d'atomes de cobalt et d'oxygène. Le signal relatif à la présence de premiers voisins atomiques oxygène est toutefois très faible comparé à celui relatif à des voisins cobalt. Le désordre structural est important pour les multicouches de faibles épaisseurs ($e_{Co} \leq 6.2\text{\AA}$) et brutes de dépôt. Ce désordre structural diminue avec le recuit thermique et l'épaisseur de cobalt déposée. Le degré d'ordre dans les multicouches recuites à 600°C atteint celui présent dans le cobalt massif. Les distances interatomiques cobalt-cobalt sont très contractées dans les multicouches à l'état brut de dépôt. Le taux de contraction diminue avec l'épaisseur de cobalt et la température de recuit, mais ne s'annule pas pour les multicouches recuites à 600°C et de grandes épaisseurs ($15\text{\AA} \leq e_{Co} \leq 20\text{\AA}$). Le nombre de premiers voisins atomiques cobalt augmente de manière monotone avec la température de recuit et l'épaisseur de cobalt. Ces variations sont déterminées par le nombre d'atomes de cobalt possédant des voisins atomiques cobalt à une distance peu distribuée. Elles peuvent aussi être liées à la variation de la taille des particules.

Résumé

L'environnement local autour des atomes de l'élément métallique est composé de deux types de voisins atomiques : métal (M) et oxygène (O). Le premier type de voisinage, "métallique", correspond à des voisins atomiques métalliques. Le second type, "oxyde" se compose d'une unique couche de voisins atomique oxygène. Trois types d'informations sont obtenues à partir de l'étude des oscillations EXAFS :

Distance : La première distance Fe-Fe est trouvée égale à celle du fer massif C.C.. La première distance Co-Co est trouvée contractée dans les multicouches de faibles épaisseurs à l'état brut ou recuites à température modérée par rapport à celle du cobalt massif H.C.. Cette contraction peut être liée à la taille réduite des particules de cobalt. La distance M-O est proche de 2.00Å en accord avec les valeurs de distance mesurées dans les oxydes de l'élément métallique.

Désordre : Le degré de désordre de la première couche de voisins est important pour les multicouches brutes de dépôt. Il s'améliore avec le recuit thermique pour la couche de voisins atomiques métalliques, atteignant après un recuit à 600°C le même degré d'ordre présent dans le métal massif. Il demeure constant avec le recuit thermique pour la couche de voisins atomiques oxygène.

Fraction métallique : L'amplitude EXAFS associée à la première couche de voisins M (resp. O) correspond au rapport du nombre de liaisons M-M (resp. M-O) sur le nombre total d'atomes présent dans la multicouche. Ce rapport est quantifié dans l'analyse classique EXAFS par le nombre de voisins M (resp O), N_M (N_O). On peut aussi considérer qu'il définit une échelle de métallicité de la multicouche. Le rapport de N_M sur le nombre de voisins dans l'environnement massif (12 pour Co H.C. et 8 pour Fe C.C.) permet d'estimer un degré de métallicité. Ce degré de métallicité comptabilise la fraction d'atomes de métal possédant au moins un voisin métallique. Compte tenu du désordre dans la distance séparant deux voisins atomiques métalliques, ce degré de métallicité constitue la fraction minimal d'atomes de métal possédant au moins un voisin métallique. Le degré de métallicité augmente de manière monotone à la fois avec la température de recuit et l'épaisseur de métal déposée. Il atteint, à épaisseur de métal déposée et traitement thermique égaux, des valeurs plus importantes dans le cas (1) des multicouches Co/SiO₂ et (2) des multicouches Co/ZrO₂ seconde série déposées "lentement" que celles obtenues dans le cas des multicouches composées de ZrO₂ et déposées "plus rapidement".

Les variations du nombre de premiers voisins M mesurés en EXAFS peuvent aussi être liées dans une moindre mesure à l'évolution de la morphologie des couches métalliques : la fraction d'atomes M en bordure de couches ou d'agrégats diminue lorsque leurs dimensions augmentent.

5.3 Seuil d'absorption X et XANES

L'étude du seuil d'absorption et de la région XANES permet d'obtenir des informations sur la structure électronique des atomes de métal sondés et sur l'ordre local autour d'eux. Elle met en évidence des atomes de l'élément métallique à l'état métallique et à l'état oxydé (ayant perdu des électrons).

5.3.1 Multicouches Fe/ZrO₂

Les spectres d'absorption X au seuil K du fer de multicouches Fe/ZrO₂ ($e_{Fe}=2.8$ et $12.5\text{\AA}$) et de références (Fe et Fe₂O₃) sont comparés sur la figure (5.21). Ils sont représentatifs de l'évolution des spectres mesurés sur les multicouches Fe/ZrO₂ avec l'épaisseur nominale de fer déposée, e_{Fe} , et le traitement thermique.

Le spectre correspondant à la multicouche $e_{Fe}=12.5\text{\AA}$ brute de dépôt présente des structures fines XANES très amorties avec un maximum d'absorption au niveau de 7130eV. Ce maximum ressemble à celui observé sur le spectre de l'oxyde de fer¹. Par contre, les autres caractéristiques du spectre de l'oxyde dans la partie XANES n'apparaissent pas sur celui de la multicouche. Le spectre XANES correspond alors plus à celui de la référence de fer, avec toutefois des oscillations de plus faible amplitude. L'environnement structural moyen des atomes de fer dans la multicouche semble donc être composé d'un voisinage désordonné d'atomes de fer métalliques et d'atomes d'oxygène. Enfin, la position du seuil d'absorption est située entre celle de la référence de fer métallique (Fe⁰) et celle du fer oxydé (Fe³⁺). La valeur de l'énergie de seuil est reliée à la valence moyenne des atomes de fer dans une multicouche : une explication à cette valeur intermédiaire est que les atomes de fer dans la multicouche peuvent être de deux types, soit métallique, soit "oxydé".

Avec le recuit thermique, le signal XANES évolue peu. Toutefois, la résonance à $E=7140\text{eV}$ émerge avec la température de recuit croissante. Cette dernière apparaît de manière très nette dans le spectre du fer massif. Le caractère métallique (environnement semblable à celui du fer massif) de la multicouche augmente ainsi avec le recuit. Le déplacement du seuil vers les basses énergies corrobore cette observation. Le poids des atomes de fer avec une structure électronique semblable à celle du fer massif augmente avec le recuit. *L'étude des spectres d'absorption des multicouches Fe/ZrO₂, au niveau du seuil et de la partie XANES, montre que le caractère métallique augmente avec le recuit thermique et l'épaisseur de fer déposée.*

Afin de préciser la nature de l'environnement des atomes de fer "oxydés" et à proximité d'atomes oxygènes, nous avons élaboré une multicouche de référence de très faible épaisseur de fer, $e_{Fe}=2.8\text{\AA}$. Nous avons ensuite pratiqué des recuits semblables à ceux effectués sur les multicouches d'épaisseur de fer plus importante. Les spectres correspondants sont présentés sur la figure (5.21). Les parties XANES sont très similaires à celle de la référence d'oxyde de fer. L'environnement structural des atomes de fer est donc dominé par des voisins oxygène. Quel que soit le traitement thermique, cet environnement est fortement désordonné compte tenu de l'absence de la structure à 7150eV, caractéristique des chemins de diffusion multiple présents dans l'oxyde

¹Nous avons seulement représenté le spectre de Fe₂O₃, car il contient un seul type d'ions (Fe³⁺) à la différence de Fe₃O₄ qui en compte deux (Fe²⁺ et Fe³⁺). Mise à part la position du seuil pour Fe₃O₄ situé à plus haute énergie, les parties XANES des spectres de Fe₃O₄ et Fe₂O₃ sont très similaires.

de fer entre l'atome central et son deuxième voisin fer.

Avec le recuit thermique, le seuil d'absorption se déplace vers les basses énergies. Pour les deux températures supérieures à 550°C, le maximum d'absorption se situe à plus basse énergie que celui du spectre de l'oxyde et de la multicouche brute de dépôt. La structure fine à $E=7140\text{eV}$, dans la descente de l'absorption, est une réminiscence du maximum d'absorption des spectres bruts et recuit à 500°C. Pour un recuit à une température supérieure ou égale à 550°C, la multicouche de référence est donc composée d'atomes de fer avec des voisins atomiques fer et oxygène. De plus, l'aire sous le prépic diminue avec le recuit. Le prépic correspond, dans le cas de Fe_2O_3 , à des sites de fer entourés d'oxygène (un épaulement dans le spectre du fer coïncide avec le pré-pic du spectre de l'oxyde fer, il provient de la structure électronique du fer ordonné *métallique* et son intensité est dans le rapport de la hauteur du seuil d'absorption). Le recuit permet d'augmenter le caractère métallique de la multicouche et de diminuer la fraction d'atomes de fer "oxydés".

La multicouche de référence est donc dominée par un signal relatif à la présence d'atomes oxygène au voisinage des atomes de fer. Avec le recuit thermique, le poids de ce signal diminue en faveur de celui relatif à la présence d'atomes de fer (métallique) au voisinage des atomes de fer. Le recuit favorise la réduction des atomes de fer plutôt que leur oxydation. Il n'y a pas notamment formation d'un oxyde de fer cristallisé identifié.

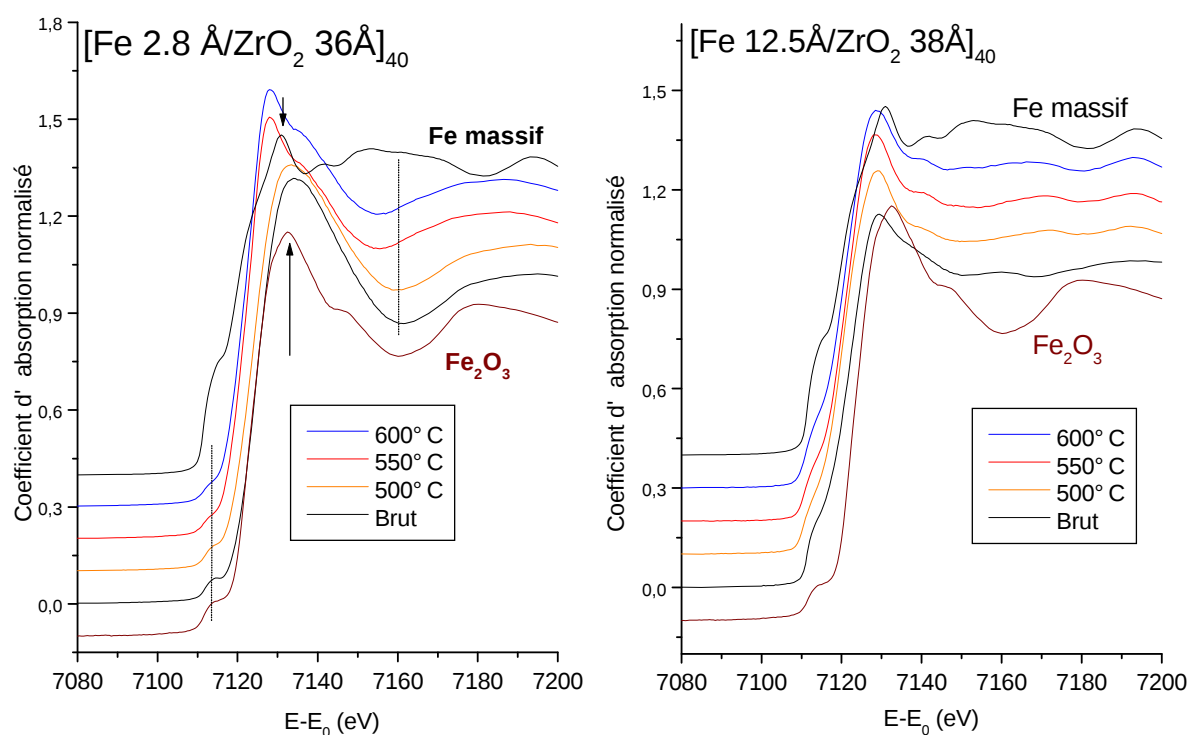


FIG. 5.21 – Spectres XANES des multicouches $[\text{Fe} / \text{ZrO}_2]_{40}$ brutes de dépôt et recuites à 500, 550 et 600°C, comparés à ceux des références de fer massif et d'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour deux épaisseurs nominales de fer : (a) $e_{\text{Fe}}=2.8\text{\AA}$ et (b) $e_{\text{Fe}}=12.5\text{\AA}$.

5.3.2 Multicouches Co/ZrO₂

Nous donnons un certain nombre de spectres représentatifs de tous les spectres mesurés sur les multicouches Co/ZrO₂ dans la figure (5.22). Deux séries ont été mesurées avec des résolutions en énergie différente : cristaux du monochromateur Si(311) pour la première série et Si(111) pour la seconde.

5.3.2.1 Première série de multicouches ($v_{Co}=0.9\text{\AA/s}$)

Pour la première série, le spectre des multicouches de faibles épaisseurs, $e_{Co} \leq 6.3\text{\AA}$, possède les mêmes caractéristiques que celui de l'oxyde de cobalt : existence du pré-pic étroit, forte intensité d'absorption à 15eV, vallée à 40eV et maximum à 65eV dans la partie XANES. Toutefois, les oscillations XANES de la multicouche sont moins marquées que celles de la référence CoO [Jian 96]. Même après un recuit à 600°C, l'environnement local autour des atomes de cobalt est désordonné comparé à celui présent dans l'oxyde cristallisé de référence. La position du seuil d'absorption est pour ces multicouches quasi identique à celle de la référence CoO : les atomes de cobalt semblent être dans état d'oxydation semblable à Co²⁺. La présence d'ions Co³⁺ (comme ceux dans l'oxyde Co₃O₄ que nous avons étudié) entraîne en effet un décalage du seuil vers les hautes énergies. Pour les deux épaisseurs supérieures de cobalt, $e_{Co}=10.7$ et $15.8\text{\AA}$, le pré-pic

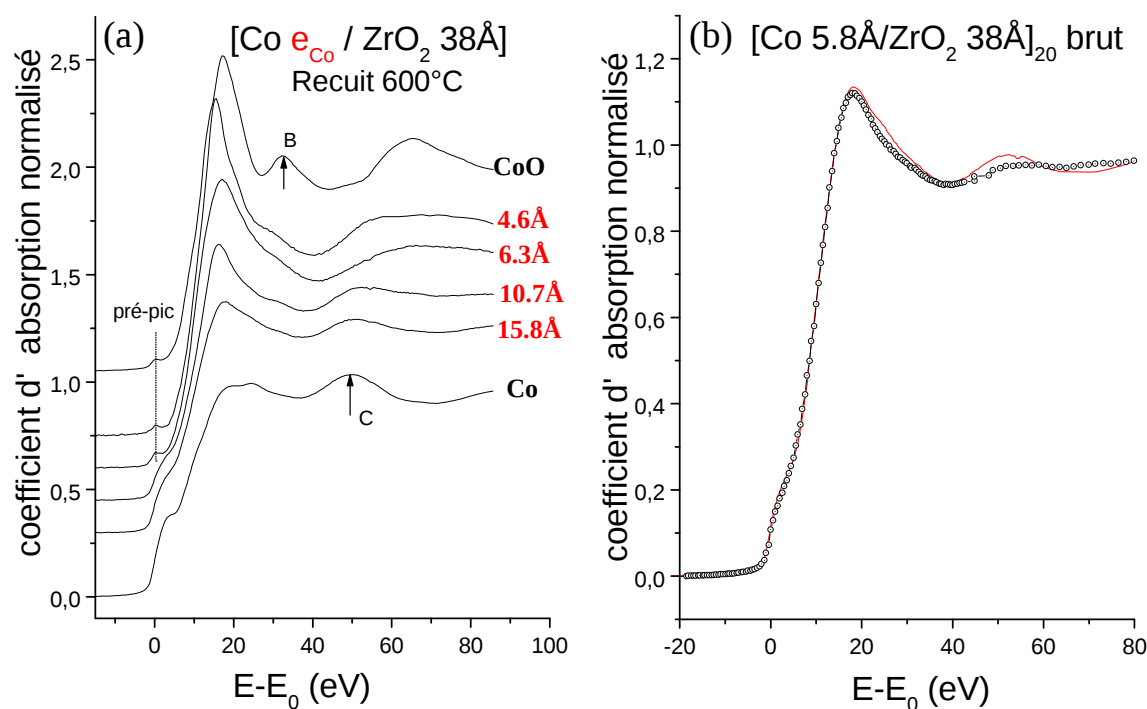


FIG. 5.22 – (a) Comparaisons du seuil et de la partie XANES des spectres expérimentaux de multicouches [Co/ZrO₂ 38 Å]₂₀ recuites à 600°C (première série, $v_{Co}=0.9\text{\AA/s}$) pour les quatre épaisseurs de cobalt déposées, avec ceux des spectres de référence de cobalt massif et du monoxyde de cobalt CoO. La structure fine d'absorption X de l'oxyde de cobalt, marquée par la lettre B, correspond à un environnement ordonné des premiers voisins atomiques cobalt. (b) Ajustement du seuil d'absorption de la multicouche [Co 5.8 Å / ZrO₂ 38 Å]₂₀ brute de dépôt : combinaison linéaire des seuils d'absorption de la référence de cobalt massif et de la multicouche [Co 1.7 Å / ZrO₂ 38 Å] brute de dépôt (atomes de cobalt exclusivement entourés d'oxygène).

a disparu et a laissé place à un épaulement semblable à celui observé sur le spectre du cobalt massif, mais moins marqué. Les oscillations XANES sont caractéristiques du cobalt massif. Les deux spectres des multicouches possèdent donc un caractère métallique prononcé. Cependant, la forme du coefficient d'absorption à 15eV indique la présence d'atomes de cobalt "oxydés".

Effet du recuit

Pour les faibles épaisseurs ($e_{Co} \leq 6.3 \text{ \AA}$), les spectres des multicouches brutes de dépôt et recuites sont identiques. Pour les épaisseurs plus grandes ($e_{Co} \geq 10.7 \text{ \AA}$), de légères modifications apparaissent avec le recuit. La forme du seuil d'absorption tend progressivement vers celui de la référence de cobalt métallique. Le caractère "oxyde" du cobalt diminue légèrement avec les recuits.

5.3.2.2 Seconde série de multicouches ($v_{Co}=0.5 \text{ \AA/s}$)

Les spectres de la seconde série ont été mesurés avec une moins bonne résolution que la précédente. Le spectre présenté sur la figure (5.22b) correspond à une épaisseur déposée, $e_{Co}=5.8 \text{ \AA}$. Il ressemble dans la partie XANES à celui de la multicouche $e_{Co}=10.7 \text{ \AA}$ recuite à 600°C de la série précédente. On peut donc exclure l'interprétation de l'épaulement comme un pré-pic élargi par la fenêtre de résolution du monochromateur. Les spectres de cette seconde série de multicouches présentent les mêmes caractéristiques que ceux de la première série. Pour les faibles épaisseurs nominales de cobalt, le seuil est caractéristique d'un voisinage désordonné d'atomes d'oxygène autour de l'atome central de cobalt. Avec l'augmentation de e_{Co} , la forme du seuil tend progressivement vers celle de la référence de cobalt métallique : une fraction de plus en plus importante d'atomes de cobalt possède alors un caractère métallique.

Estimation de la fraction d'atomes de cobalt métalliques

Nous avons estimé la fraction d'atomes de cobalt dont l'environnement est semblable à celui du cobalt métallique en supposant que les atomes de cobalt pouvaient être soit dans une configuration identique à celle du cobalt métallique soit exclusivement entourés d'atomes d'oxygène. Le spectre de la multicouche peut donc être approximé par une combinaison linéaire de spectres caractéristiques de ces deux états.

L'ajustement est effectué au niveau de la totalité du seuil (de -20 à 20 eV en énergie du photo-électron) sans tenir compte des oscillations XANES. Pour les deux séries, les spectres de référence sont des spectres expérimentaux mesurés dans les mêmes conditions que les spectres des multicouches. Le spectre de référence "métallique" est celui du cobalt massif. Pour la première série, le spectre de référence "oxyde" est celui de la référence massive CoO. Pour la seconde, il s'agit du spectre de la multicouche élaborée avec la plus petite épaisseur déposée de cobalt ($e_{Co}=1.7 \text{ \AA}$) pour laquelle l'analyse EXAFS complète montre que les atomes de cobalt sont exclusivement entourés d'atomes d'oxygène. La figure (5.23) reporte les valeurs de la fraction métallique ainsi estimées pour les deux séries de multicouches Co/ZrO₂ brutes de dépôt. La fraction augmente avec l'épaisseur de cobalt déposée et tend de manière asymptotique vers 1 pour les grandes épaisseurs. Cette fraction est plus élevée pour la série élaborée avec une faible vitesse de dépôt ($0.5 \text{ \AA/s}$) que pour celle élaborée avec une vitesse presque double ($0.9 \text{ \AA/s}$). L'évolution de cette fraction est très bien décrite par un modèle simple : la quantité d'atomes de cobalt non-métallique

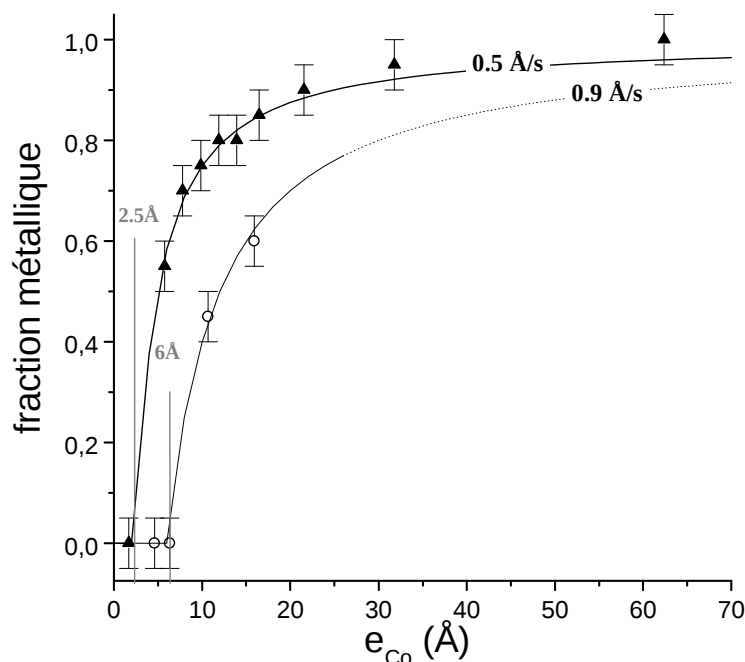


FIG. 5.23 – Valeurs de la fraction d'atomes de cobalt métallique obtenues sur les deux séries Co/ZrO₂ brutes de dépôts à partir de l'ajustement du seuil par une combinaison linéaire de spectres de références respectifs à chaque série. La première série a été élaborée avec une vitesse de dépôt de cobalt de 0,9 Å/s, plus grande que celle utilisée pour élaborer la seconde série (0,5 Å/s). Les valeurs obtenues sont en très bon accord avec celles du modèle simple qui considère une quantité constante d'atomes de cobalt "oxydé". Cette quantité non métallique représente l'équivalent d'une épaisseur nominale de cobalt de 6 Å dans le cas des multicouches de la première série et de 2,5 Å dans le cas de la seconde série déposée plus lentement.

est constante quelle que soit l'épaisseur déposée. Dans ce modèle, l'équivalent de cette quantité constante en épaisseur nominale de cobalt déposée est notée l . La fraction métallique F_{Co} vaut 0 pour $e_{Co} \leq l$ et $1-l/e_{Co}$ pour $e_{Co} \geq l$. L'ajustement donne $l=2,5\text{Å}$ pour la série dont la vitesse de dépôt du cobalt $v_{Co}=0,5\text{Å/s}$ et $l=6\text{Å}$ pour la série avec $v_{Co}=0,9\text{Å/s}$. A l'état brut de dépôt, la multicouche Co/ZrO₂ déposée à une vitesse plus faible comporte une quantité moindre d'atomes de cobalt non métalliques. La vitesse de dépôt a donc une importance sur la quantité d'atomes de cobalt non métalliques présents dans les multicouches.

5.3.3 Multicouches Co/SiO₂

Pour les trois séries étudiées, les spectres d'absorption au niveau du seuil et dans la région XANES évoluent de la même façon. Les évolutions caractéristiques du XANES sont représentées dans la figure (5.24) et correspondent à la série élaborée dans des conditions très proches de la première série Co/ZrO₂ : même cible de cobalt utilisée et vitesse de dépôt du cobalt semblable.

Les spectres des échantillons bruts de dépôt et recuits sont à première vue très semblables au spectre du cobalt massif. La ressemblance augmente avec la température du recuit thermique et l'épaisseur des couches de cobalt déposées. Toutefois, pour $e_{Co}=5\text{Å}$ à l'état brut et recuit à 600°C, les spectres montrent une légère exaltation du coefficient d'absorption au niveau de son maximum à 7730eV, que l'on peut attribuer à la présence d'atomes d'oxygène dans le proche voisinage des atomes de cobalt sondés. Pour les multicouches brutes de dépôt, cette exaltation disparaît en augmentant e_{Co} . Pour les multicouches recuites à 600°C, elle laisse la place à un maximum d'absorption à 7735eV caractéristique du spectre du cobalt massif. Les atomes de cobalt dans les multicouches Co/SiO₂ sont donc situés sur deux sites. Le site largement majoritaire correspond à un environnement local métallique composé d'atomes de cobalt. Le site très mineur correspond à un atome de cobalt à environnement local désordonné d'atomes d'oxygène, même après un recuit à 600°C.

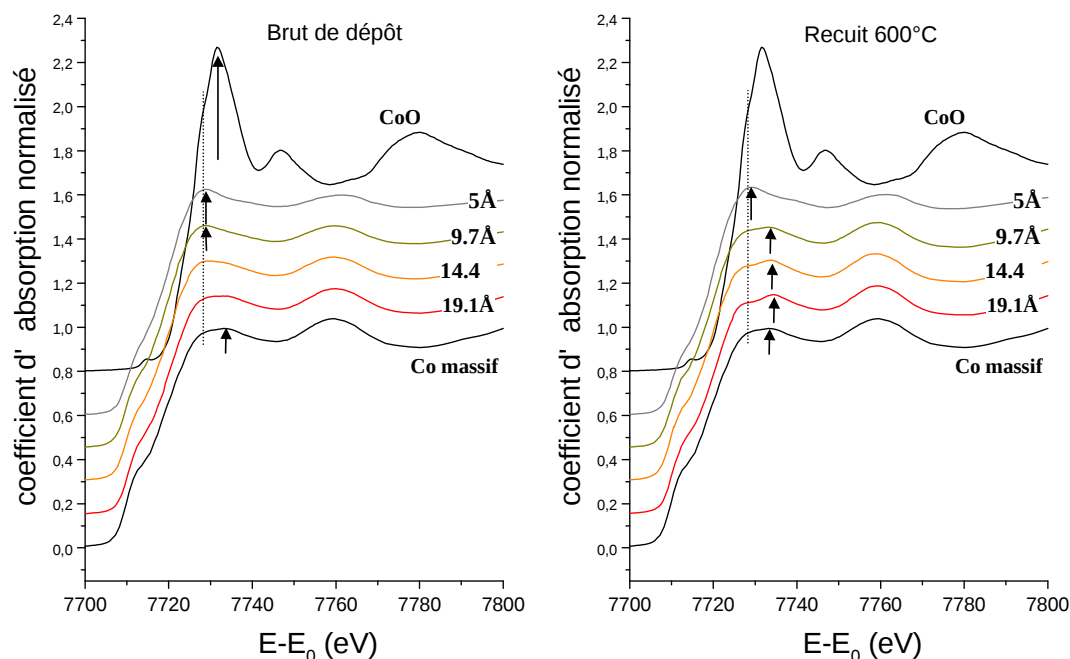


FIG. 5.24 – Région du seuil d'absorption K du cobalt et partie XANES correspondante aux multicouches $[\text{Co}_{e_{\text{Co}}}/\text{SiO}_2 \text{ 41 \AA}]_{40}$ (seconde série) brutes de dépôt (à gauche) et recuites à 600°C (à droite).

Résumé

L'étude des seuils d'absorption montrent que les atomes de métal sondés peuvent se placer dans deux sites distincts. Le premier site, "oxyde", peut être comparé à l'environnement local des atomes de l'élément métallique dans les oxydes correspondants référencés. Cependant, cet environnement local est très désordonné, même après un recuit à 600°C. Le taux d'occupation d'un tel site est important et augmente en diminuant l'épaisseur de métal déposé pour les deux systèmes multicouches composés de ZrO_2 avec des vitesses de dépôt du métal supérieures ou égales à 0.9 Å/s. Le second site correspond à un environnement de type métallique, semblable à ceux des atomes dans le métal à l'état massif. La fraction d'atomes de fer ou de cobalt métallique dans ce site, augmente lorsque l'épaisseur nominale de métal déposé augmente mais également sous l'effet des recuits thermiques. Cette fraction métallique est prédominante d'une part dans les multicouches Co/SiO_2 et, d'autre part, dans celles de Co/ZrO_2 avec une vitesse de dépôt du métal de 0.5 Å/s. La fraction métallique a pu être quantifiée pour le système Co/ZrO_2 . Elle est d'autant plus grande que la vitesse de dépôt du cobalt est faible et peut être modélisée en considérant qu'une quantité constante d'atomes de cobalt est "oxydée" dans la multicouche. Pour le système Co/SiO_2 , les atomes de cobalt sont très majoritairement métalliques.

5.4 Spectroscopie Mössbauer : multicouches Fe/ZrO₂

La spectroscopie Mössbauer permet d'étudier l'ordre local structural et magnétique autour des atomes de fer dans les multicouches Fe/ZrO₂. Trois composantes du spectre total Mössbauer peuvent être mises en évidence, attribuées aux atomes de fer : (1) dans un environnement magnétique analogue à celui du fer massif ferromagnétique et possédant un moment magnétique apparemment fixe pendant le temps caractéristique de mesure Mössbauer ($\tau_{\text{mes}} \simeq 10^{-9}$ s), (2) dans un environnement magnétique semblable au précédent mais appartenant à une particule de taille réduite dont le moment magnétique fluctue pendant le temps caractéristique de mesure Mössbauer (superparamagnétisme), ou (3) comparable à des ions Fe²⁺ et Fe³⁺. Les atomes dans l'environnement (1) et (2) sont dénommés par la suite atomes magnétiques, les atomes (3) étant paramagnétiques situés dans des sites non métalliques. Nous divisons les résultats Mössbauer en deux parties, l'une concernant les échantillons bruts de dépôt et l'autre les échantillons recuits. Ces résultats peuvent être trouvés dans [Auri 00]. La première partie traite successivement des trois contributions citées précédemment. La seconde comporte l'évolution des spectres en fonction du recuit pour une épaisseur de fer donnée ($e_{\text{Fe}}=9.5\text{\AA}$) et en fonction de l'épaisseur de fer déposée pour trois échantillons recuits à 600°C.

5.4.1 Multicouches Fe/ZrO₂ brutes de dépôt

Nous avons enregistré le spectre Mössbauer de deux multicouches d'épaisseur $e_{\text{Fe}}=9.5$ et 12.5Å à plusieurs températures. Nous commençons par décrire en détail les spectres mesurés à 300K (figure 5.25), puis nous étudierons un spectre mesuré à 20K (figure 5.26). Les spectres à 300K comportent les trois composantes évoquées précédemment.

5.4.1.1 Composante ferromagnétique

Pour les deux multicouches brutes de dépôt, $e_{\text{Fe}}=9.5$ et 12.5Å, les spectres présentent un sextuplet magnétique hyperfin avec de grandes largeurs de raie. Les paramètres Mössbauer du

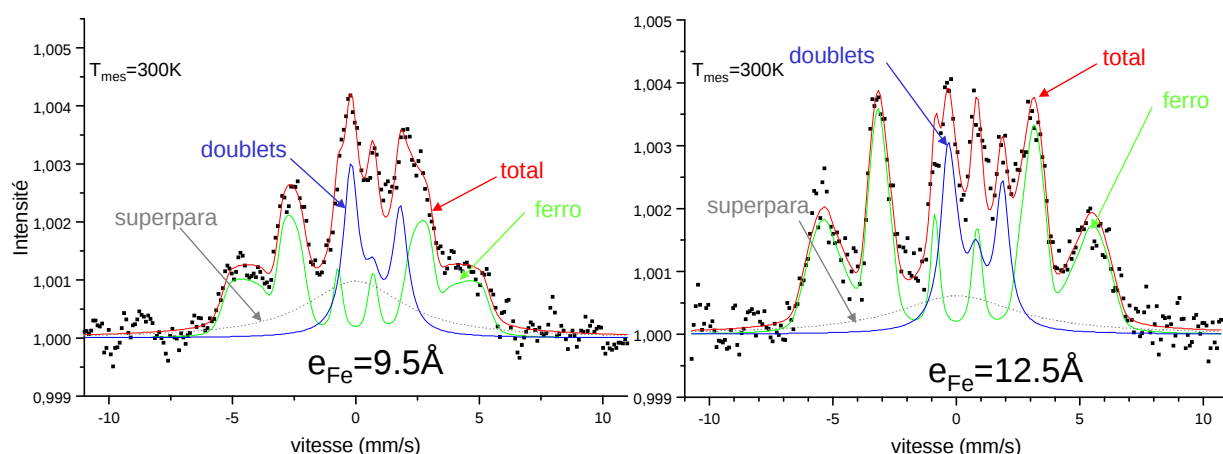


FIG. 5.25 – Spectres Mössbauer de multicouches Fe/ZrO₂ mesurés à 300K pour deux épaisseurs de fer déposées, $e_{\text{Fe}}=9.5$ et 12.5Å. La composante magnétique est composée du sextuplet ferromagnétique et du pic large superparamagnétique situé vers $v=0$ mm/s. Les deux doublets correspondent à la composante des ions fer. Le signal total est le résultat d'un ajustement des points expérimentaux composant le spectre.

sextuplet sont donc très distribués.

Champ hyperfin

La distribution du champ hyperfin H_{hf} est importante (10T à 300K). Elle correspond à une grande diversité des sites "ferromagnétiques" occupés par les atomes de fer. Ces sites sont divers du point de vue du nombre de voisins atomiques fer, des distances et des directions des liaisons métalliques. Le fer est donc très mal cristallisé, voire amorphe. Du point de vue du magnétisme, la valeur moyenne de H_{hf} et sa variation avec la température sont semblables à celles du fer massif pour $e_{Fe}=12.5\text{\AA}$. Au contraire, pour $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ à 300K, cette valeur moyenne (27.5T) est inférieure à celle du fer massif (33T), ce qui est une propriété fréquente pour les couches minces métalliques (continues) qui ont une température de Curie plus petite que celle du même matériau à l'état massif. Enfin, les intensités relatives des raies du sextuplet indiquent pour les deux épaisseurs que la direction du champ hyperfin est contenue dans le plan de la couche compte tenu de l'anisotropie magnétique générale de forme du dépôt métallique bidimensionnel.

Couplage quadrupolaire

Le couplage quadrupolaire est quasiment nul en raison vraisemblablement de l'orientation aléatoire des directions de distorsion dans les différents sites de fer.

Déplacement isomérique

La valeur moyenne du déplacement isomérique est assez importante ($DI=0.34\text{ mm/s}$). Cette valeur trouve vraisemblablement son origine dans la structure électronique du fer très mal organisé.

5.4.1.2 Composante superparamagnétique

La composante superparamagnétique se caractérise à 300K par un pic unique et large au centre du spectre ($v=0\text{ mm/s}$) (figure 5.25). La largeur importante du pic indique de manière qualitative que le temps de relaxation du moment porté par les particules concernées est légèrement inférieur au temps de mesure Mössbauer. Vraisemblablement, la température de mesure (300K) est assez proche de la température de blocage Mössbauer des plus grandes particules contenues dans la multicouche [Moru 81]. En effet, de manière analogue aux mesures magnétiques effectuées au SQUID, au VSM ou par effet Kerr, il existe une température de blocage T_{BM} proportionnelle à la taille des particules dont l'aimantation, au-dessus de T_{BM} , fluctue pendant la durée de mesure Mössbauer (τ_{mes}).

Pour $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$, il n'y a pas de composante superparamagnétique dans le spectre mesuré à 87K. Il n'y a donc pas de particules magnétiques dont les dimensions sont inférieures à $H=10\text{\AA}$ et $R=54\text{\AA}$, en prenant $\ln(\tau_{mes}/\tau_0)=4$ et $K_{Fe}=0.53\cdot 10^6\text{ erg/cm}^3$ dans l'équation (2.3) et en supposant des particules cylindriques (compte tenu du volume obtenu et la disposition en couche) de hauteur égale à l'épaisseur nominale déposée. A 300K, 60% des atomes magnétiques appartiennent à des particules dont le moment possède un comportement superparamagnétique. Il y a donc une distribution de la température de blocage Mössbauer T_{BM} et par conséquent une

distribution de taille des particules magnétiques. Les couches sont donc constituées de particules de dimensions supérieures ou égales à $H=10\text{\AA}$ et $R=100\text{\AA}$.

Pour $e_{Fe}=12.5\text{\AA}$, 25% des atomes de fer magnétiques ont un moment superparamagnétique à 300K, tandis que tous les moments sont gelés à 120K. Les couches sont aussi composées de particules de taille différente. En supposant que les particules sont cylindriques de hauteur $H=13\text{\AA}$, le rayon minimal des particules est de $55\text{\AA}$. Des particules de plus $87\text{\AA}$ de rayon existent aussi. Enfin, la fraction d'atomes appartenant à une particule superparamagnétique est plus faible pour cette épaisseur que pour $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$. Ce résultat est lié à la taille plus grande des particules en raison de la quantité plus importante d'atomes de fer déposé.

5.4.1.3 Composante paramagnétique

La partie centrale des deux spectres de la figure (5.25) possède deux doublets quadrupolaires. Les valeurs obtenues du déplacement isomérique et de la séparation quadrupolaire (table 5.1) sont analogues à celles des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} haut spin et comparables à celles trouvées dans les systèmes Fe-ZrO₂ (implantation de Fe ou dopage par Fe de ZrO₂) étudiés dans le passé [Burg 88, Sawi 88, Bhag 89, gZhan 98, hZhan 98]. Etant donnée la distribution de ces valeurs, la composante paramagnétique correspond à tous les atomes liés partiellement ou complètement à des atomes d'oxygène. Ces atomes non magnétiques seront appelés par la suite ions fer. Pour les deux épaisseurs étudiées, la fraction d'ions de type Fe^{2+} est toujours supérieure à celle des ions de type Fe^{3+} (cf. table 5.1). La diminution de la fraction totale d'ions, de 27 à 23%, lorsque l'épaisseur de fer déposée augmente de $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ à $12.5\text{\AA}$, peut être reliée à un effet d'interface. Les ions fer se situeraient en bordure ou à proximité des couches continues ou discontinues métalliques Fe^0 .

Les paramètres Mössbauer des doublets quadrupolaires n'évoluent pas avec la température, en particulier la largeur de raie des doublets. Cette largeur de raie, comprise entre 0.5 et 0.9 mm/s selon l'échantillon, la température de mesure et le doublet considéré, indique une grande diversité de sites occupés par les ions fer paramagnétiques. Même à basse température (20K), ces doublets quadrupolaires sont présents dans les spectres Mössbauer (figure 5.26). Il faut noter également qu'il n'apparaît pas à 20K de sextuplet magnétique hyperfin caractéristique d'un

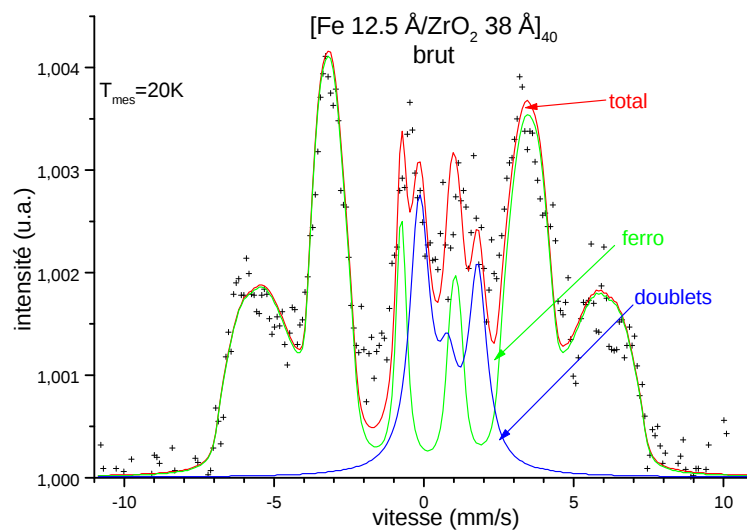


FIG. 5.26 – Spectre Mössbauer de la multicouche $e_{Fe}=12.5\text{\AA}$ brute de dépôt mesuré à 20K.

TAB. 5.1 – Valeur des paramètres des doublets quadrupolaires issus des ajustements pour les multicouches brutes de dépôt $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ et $12.5\text{\AA}$: fraction (fraction d'atomes de fer sous forme ionique), DI (déplacement isomérique), $e^2qQ/4$ (intensité du couplage quadrupolaire). Les mesures ont été effectuées à plusieurs températures (T_{mes}), montrant que les paramètres ne varient pas notablement avec la température. Le premier doublet peut être attribué aux ions Fe^{2+} et le second aux ions Fe^{3+} . Les doublets persistent dans le spectre Mössbauer même à $T_{mes}=20\text{K}$ pour l'épaisseur la plus grande.

e_{Fe}	T_{mes}	Doublet 1			Doublet 2		
		fraction	DI (mm/s)	$e^2qQ/4$ (mm/s)	fraction	DI (mm/s)	$e^2qQ/4$ (mm/s)
9.5Å	87K	20%	0.88	1.05	7%	0.43	0.45
	300K	19%	0.93	1.00	7%	0.38	0.45
12.5Å	20K	15%	0.97	1.00	7%	0.57	0.40
	120K	16%	0.91	1.00	7%	0.51	0.40
	300K	15%	0.84	1.12	8%	0.46	0.45

ordre structural et magnétique d'un oxyde de fer. *L'existence des doublets quadrupolaires semble être liée à une région très désordonnée d'atomes de fer et d'oxygène, à l'interface métal-oxyde ou à proximité de cette interface.*

5.4.2 Multicouches Fe/ZrO₂ recuites

Plusieurs multicouches Fe/ZrO₂ recuites ont été mesurées en spectroscopie Mössbauer afin d'étudier l'évolution de l'ordre structural et magnétique, d'une part avec la température de recuit ($e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ recuit 500 et 600°C) et d'autre part avec l'épaisseur de fer déposée, e_{Fe} , pour les échantillons recuits à 600°C ($e_{Fe}=9.5, 12.5$ et $18.5\text{\AA}$).

5.4.2.1 Influence du recuit pour $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$

Nous considérons dans un premier temps l'évolution de la composante magnétique (composante ferromagnétique + superparamagnétique) et dans un second temps de la composante paramagnétique.

Composante magnétique (ferro- et superparamagnétique) : recuit à 500°C et 600°C

Le spectre Mössbauer de la multicouche $[Fe\ 9.5\text{\AA}/ZrO_2\ 35\text{\AA}]_{40}$ recuite à 500°C a été enregistré à trois températures : 4.4, 120 et 300K. Les deux spectres des températures extrêmes sont présentés sur la figure (5.27). A 300K, la fraction d'atomes de fer ferromagnétique (sextuplet magnétique hyperfin) est petite (7%). La fraction d'atomes superparamagnétiques est de 40% et celle d'atomes paramagnétiques domine à 53%. La fraction superparamagnétique est réduite à seulement 6% à 120K pour disparaître à 4.4K. A 4.4K, le spectre Mössbauer ne comporte donc que les doublets et le sextuplet magnétique hyperfin dont les pics larges reflètent la présence d'un désordre structural important, même après le recuit à 500°C. L'observation de la composante superparamagnétique à 120 et 300K indique que la taille des particules est distribuée. A 300K,

environ 90% des atomes de fer magnétiques appartiennent à une particule au comportement superparamagnétique (pour le temps caractéristique de mesure Mössbauer). Il existe donc des particules de très grandes dimensions dont la température de blocage Mössbauer est supérieure à 300K ($H=10\text{\AA}$, $R=100\text{\AA}$, en considérant des cylindres de hauteur égale à e_{Fe}). A 120K, seulement 11% des atomes magnétiques appartiennent à des particules superparamagnétiques. On peut considérer approximativement que la plupart des particules ont alors une taille au moins supérieure à celle donnée par une température de blocage Mössbauer de 120K ($H=10\text{\AA}$, $R=63\text{\AA}$).

Le spectre de la multicouche $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ recuite à 600°C est composé à 300K d'un sextuplet magnétique hyperfin (38%) et des doublets quadrupolaires (62%) (figure 5.28). La composante superparamagnétique est absente, indiquant que la température de blocage est au-dessus de 300K ($H=10\text{\AA}$, $R>R_{\min}$) et probablement très supérieure à celle de l'échantillon recuit à 500°C . La taille des plus petites particules augmente donc avec la température de recuit. De manière générale, les amas de fer grossissent en taille entre les recuits à 500 et 600°C .

Enfin, après examen de l'intensité relative des raies du sextuplet, le champ hyperfin est orienté en moyenne dans le plan des couches pour la multicouche recuite à 500°C et à 25° du plan après recuit à 600°C . Cette déviation angulaire moyenne correspond à celle que l'on peut observer dans les matériaux magnétiques granulaires à anisotropie aléatoire.

Composante paramagnétique : recuit à 500°C et 600°C

L'intensité des doublets quadrupolaires, correspondant à la composante paramagnétique, augmente avec la température de recuit pour $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$. Elle passe de 26% pour l'échantillon brut à 53% pour celui recuit à 500°C et à 62% pour celui recuit à 600°C . Après recuit, les couches de

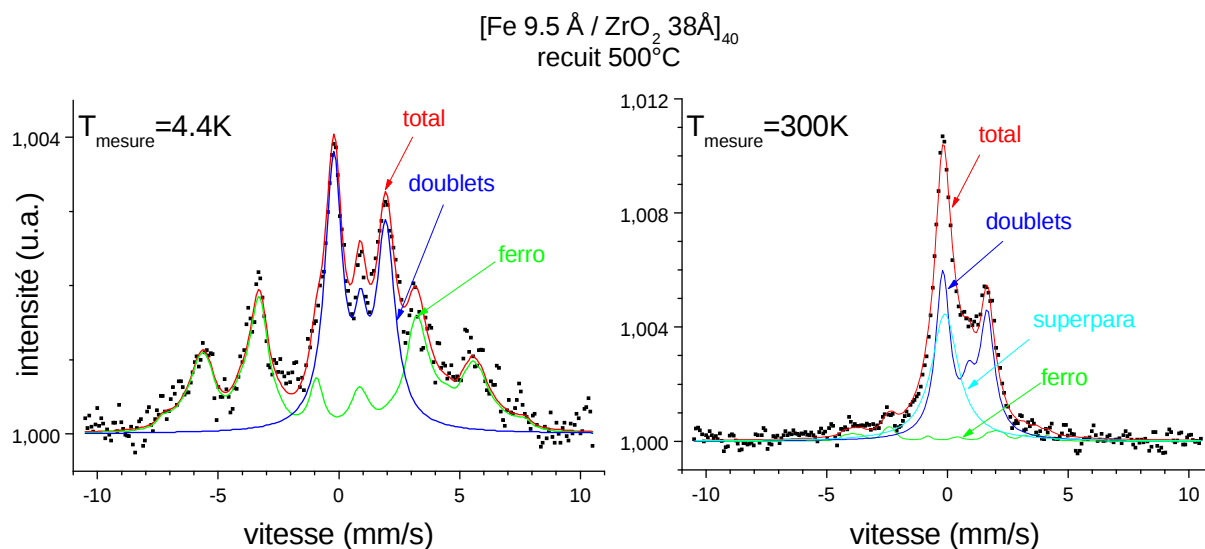


FIG. 5.27 – Spectres Mössbauer mesurés à 300K et 4.4K de la multicouche $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ recuite à 500°C . Les deux spectres comportent en commun les composantes ferromagnétique (sextuplet magnétique hyperfin) et paramagnétique (doublets quadrupolaires). L'intensité relative de la composante paramagnétique varie peu avec la température comparée à celle de la composante ferromagnétique qui augmente de façon importante entre 300 et 4.4K. La composante superparamagnétique, absente à 4.4K, est importante à 300K.

fer sont donc composées en majorité d'ions paramagnétiques. Par ailleurs, la fraction d'atomes de fer correspondant au doublet attribué aux ions Fe^{3+} augmente avec la température de recuit : elle atteint 22% pour $T_R=600^\circ\text{C}$. Le recuit thermique semble donc favoriser une augmentation du degré d'oxydation des atomes de fer. Toutefois les ions fer ne font pas partie intégrante d'une structure ordonnée, puisque le spectre mesuré à 4.4K (recuit 500°C) ne présente pas de sextuplets caractéristiques d'un oxyde de fer référencé, mais toujours deux doublets quadrupolaires (figure 5.27). La composante paramagnétique quadrupolaire ne correspond vraisemblablement pas uniquement à des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} purement ioniques, mais aussi à des états de charge intermédiaires avec une distribution de charge liée à la configuration des liaisons chimiques Fe-O et Fe-Fe avec les premiers voisins.

5.4.2.2 Influence de l'épaisseur e_{Fe} pour les multicouches recuites à 600°C

Nous avons comparé les spectres des multicouches recuites à 600°C mesurés à 120K pour trois épaisseurs de fer : $e_{Fe}=9.5$, 12.5 et $18.5\text{\AA}$ (figure 5.29). Tous les spectres sont composés seulement du sextuplet magnétique hyperfin et des doublets quadrupolaires. L'absence de la composante superparamagnétique indique que les couches de fer contiennent des particules donc l'aimantation est bloquée (pour $e_{Fe}=9.5$ et $12.5\text{\AA}$) ou qu'elles sont continues et ferromagnétiques ($e_{Fe}=18.5\text{\AA}$).

La largeur des raies du sextuplet magnétique hyperfin des multicouches est semblable à celle des raies du fer massif ($\Gamma_{Fe}<0.3-0.4\text{ mm/s}$). La valeur du champ hyperfin est aussi égale à celle du fer massif, sauf pour l'épaisseur la plus petite $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ où le champ hyperfin est légèrement réduit (32.5T contre 33T) en raison de la basse dimensionnalité du système magnétique (température de Curie plus petite que celle du fer massif). *Le recuit à 600°C permet d'obtenir un ordre local dans les couches de fer déposées par pulvérisation semblable à celui du fer massif.*

D'après l'intensité relative des raies du sextuplet, la direction moyenne du champ hyperfin est située hors du plan des couches de fer pour $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ et $12.5\text{\AA}$. Les couches de fer, composées de particules, forment un système magnétique dans lequel l'aimantation peut prendre toutes les directions d'une particule à l'autre. *Le recuit à 600°C permet donc d'obtenir de grandes particules, sans texture de l'empilement atomique, relativement sphériques, pour les deux petites épaisseurs $e_{Fe}=9.5$ et $12.5\text{\AA}$. Pour $e_{Fe}=18.5\text{\AA}$, le champ hyperfin est en moyenne orienté dans le plan des couches. Les couches $e_{Fe}=18.5\text{\AA}$ recuites à 600°C ne sont donc pas granulaires.*

Les paramètres Mössbauer de la composante paramagnétique (doublets quadrupolaires) ont pratiquement les mêmes valeurs que ceux des spectres bruts de dépôt. A la différence de l'ordre local magnétique et structural des atomes de fer magnétiques, l'ordre local moyen autour des sites occupés par les ions contribuant à la composante paramagnétique n'est pas modifié après un recuit, même effectué à 600°C . Seule la fraction atomique de la composante paramagnétique évolue en fonction de la température de recuit et de e_{Fe} : elle diminue de manière monotone quand e_{Fe} augmente. A 120K, cette fraction vaut respectivement 59, 42 et 20% pour les multicouches $e_{Fe}=9.5$, 12.5 et $18.5\text{\AA}$. La variation de cette fraction sera interprétée dans la discussion au chapitre 6.

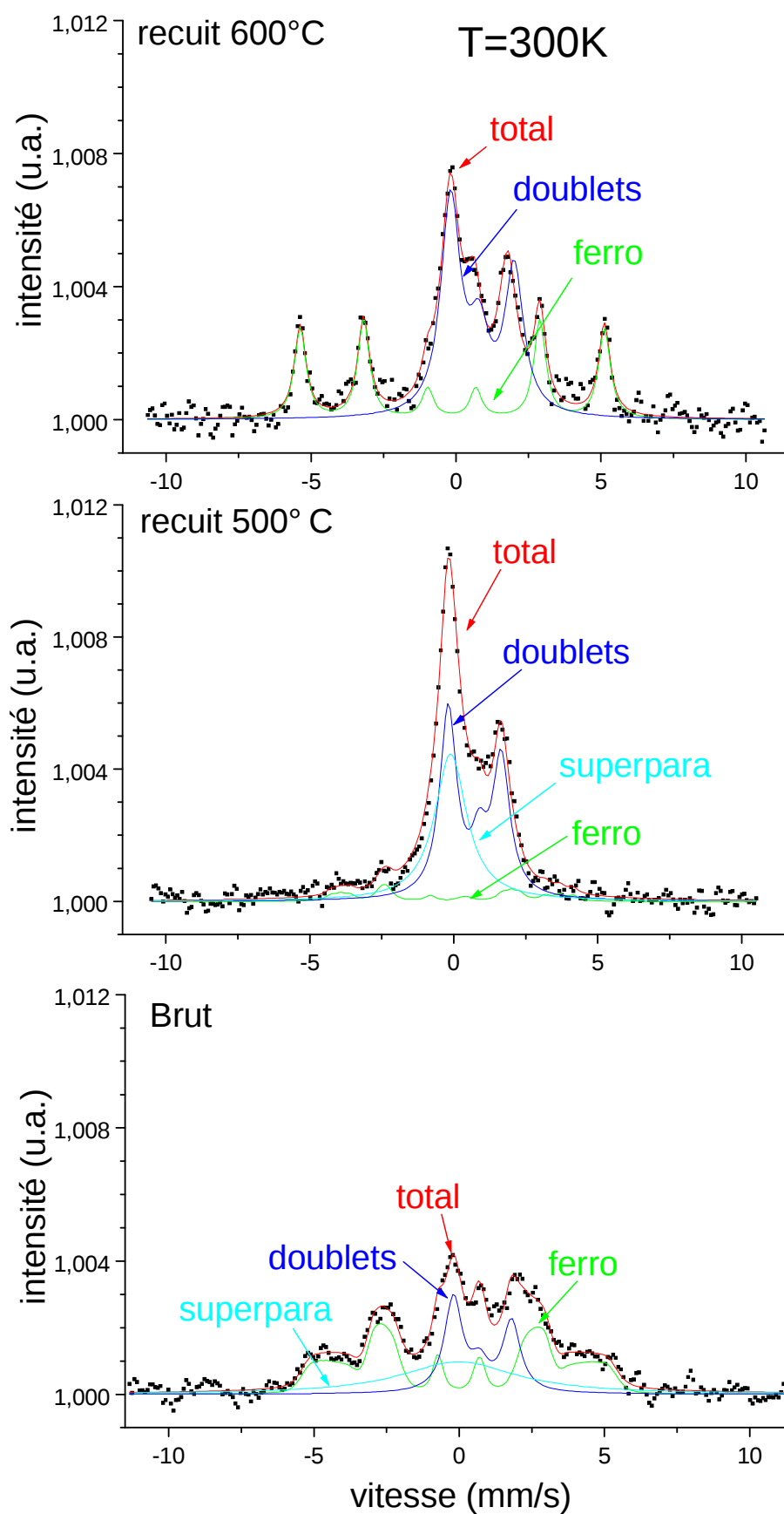


FIG. 5.28 – Spectres Mössbauer mesurés à 300K de multicouches $[\text{Fe } 9.5\text{\AA}/\text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]_{40}$ à l'état brut de dépôt, recuites à 500 et 600°C.

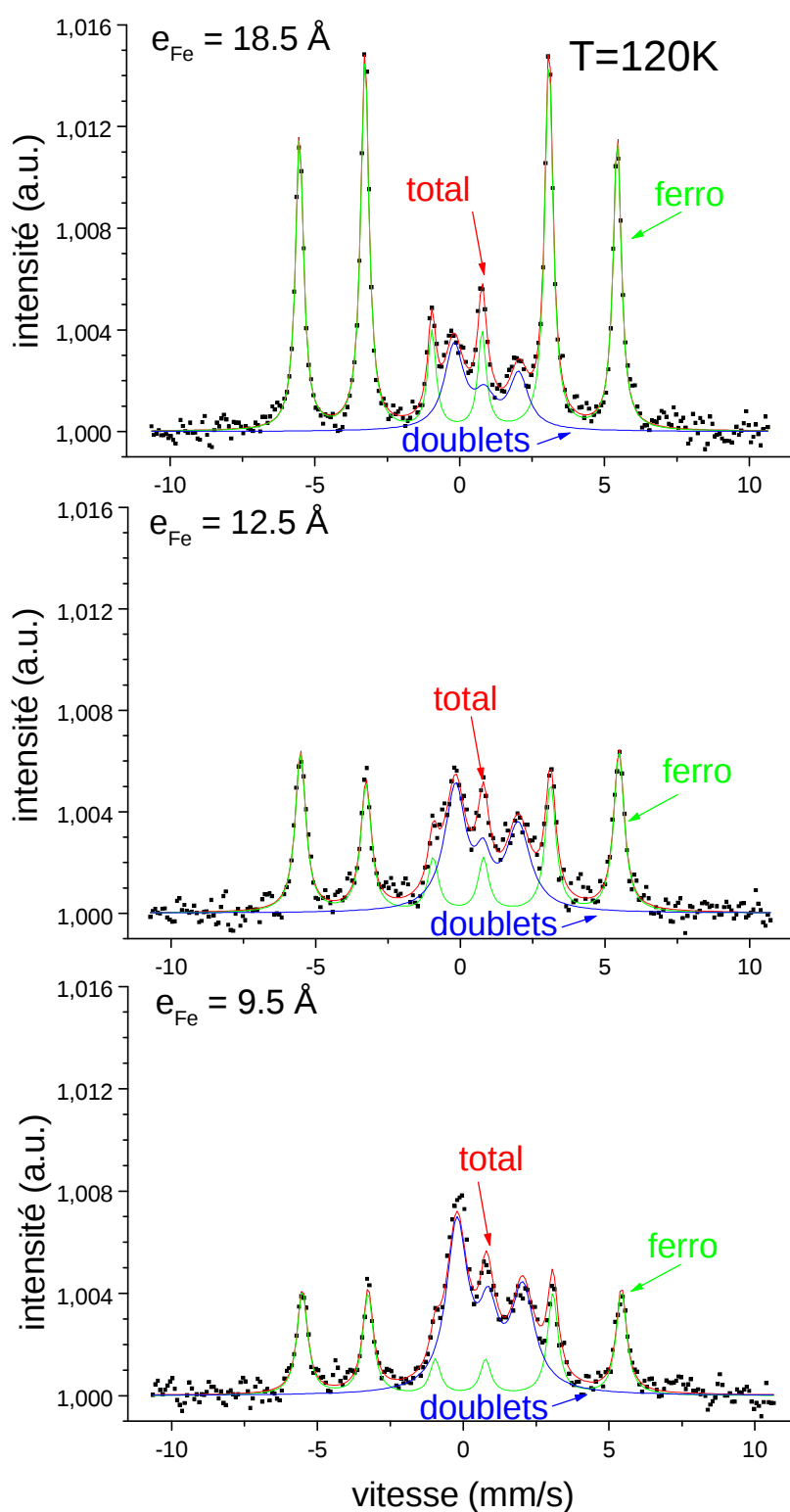


FIG. 5.29 – Spectres Mössbauer mesurés à 120K de multicouches $[Fe\ e_{Fe}/ZrO_2\ 38\text{\AA}]_{40}$ recuites à 600°C pour trois épaisseurs $e_{Fe}=9.5, 12.5$ et $18.5\text{ \AA}$. L'intensité du signal des doublets attribués aux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} décroît à mesure que e_{Fe} augmente.

Résumé

Informations structurales

L'ordre local structural autour des atomes de fer sondé par la spectroscopie Mössbauer est très désordonné dans les multicouches brutes de dépôt. Il est composé d'atomes de fer et d'oxygène. Les atomes de fer entourés d'atomes de fer sont métalliques et magnétiques. Ceux possédant un certain nombre de voisins oxygène s'apparentent à des ions fer et sont paramagnétiques. Avec le recuit thermique, l'ordre local des atomes de fer métalliques s'améliore et la distribution des paramètres relatifs sites de fer devient moins grande. Au contraire, l'environnement local des ions fer demeure très désordonné. La fraction d'ions fer augmente avec la température de recuit (multicouche $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$) et diminue lorsque l'épaisseur de fer déposé augmente (multicouches recuites à 600°C).

Informations magnétiques

Le comportement du moment magnétique d'un atome de fer sondé *métallique* dépend de la taille de la particule à laquelle il appartient et de la température de mesure. Pour une température donnée, ce moment peut :

- être apparemment bloqué pendant le temps de mesure Mössbauer (τ_{mes}), l'atome correspondant est alors situé dans une particule de grande taille ou une couche continue. Le comportement du moment est de type ferromagnétique,
- avoir une direction qui fluctue pendant le temps τ_{mes} , l'atome correspondant appartient alors à une particule plus petite. Le comportement du moment total de la particule est de type superparamagnétique.

La transition entre ces deux comportements correspond à un volume dit de "blocage" de particule, fonction de la température. Le moment magnétique d'un atome de fer sondé peut alors apparaître bloqué en dessous d'une température dite de blocage, T_{BM} , et fluctuer au-dessus de T_{BM} . L'atome correspondant appartient dans le spectre Mössbauer respectivement à la composante ferromagnétique ou à celle superparamagnétique.

Les multicouches $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ brute de dépôt et recuites à 500 et 600°C , $e_{Fe}=12.5\text{\AA}$ brute et recuite à 600°C contiennent des particules magnétiques avec une distribution de taille assez importante. La taille moyenne des particules augmente lorsque l'épaisseur de fer déposée et la température de recuit croissent. Pour $e_{Fe}=9.5$ et $12.5\text{\AA}$, la majorité des moments du fer a un comportement ferromagnétique, et est dirigée en moyenne dans le plan des couches. Pour $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ recuit à 500°C , la majorité des moments est superparamagnétique, et pour la minorité ferromagnétique, les moments sont dirigés en moyenne dans le plan des couches. Pour $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ recuit à 600°C , la majorité des moments est de nouveau ferromagnétique, avec des moments orientés de façon aléatoire. Cette dernière situation est aussi observée pour la multicouche $e_{Fe}=12.5\text{\AA}$ recuite à la même température. Par contre, la multicouche $e_{Fe}=18.5\text{\AA}$ recuite à 600°C est ferromagnétique avec la direction moyenne de l'aimantation dans le plan.

Pour $e_{Fe}=9.5$ et $12.5\text{\AA}$, à l'état brut de dépôt, le comportement ferromagnétique est différent de celui du fer massif, avec une température de Curie plus faible et une structure électronique différente, compte tenu respectivement de la valeur du champ hyperfin et du déplacement isomérique. De ce point de vue, après le recuit à 600°C , le ferromagnétisme est semblable à celui du fer massif, pour $e_{Fe}=12.5$ et $18.5\text{\AA}$, mais toujours un peu plus "faible" pour $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$.

Chapitre 6

Mesures magnétiques et discussion des résultats

6.1 Résultats des mesures magnétiques

Nous présentons les résultats des mesures magnétiques effectuées sur les trois systèmes. Les mesures magnétiques ont consisté à effectuer des cycles d'aimantation à des températures comprises entre 10 et 300K, des cycles de type Zero Field Cooling-Field Cooling (ZFC-FC) avec un champ magnétique appliqué de 100Oe dans la plupart des cas, et à déterminer l'aimantation à saturation en fonction de la température. Des trois systèmes, Co/SiO₂ a été le plus étudié. Les résultats de ces mesures sont confrontés à ceux des autres techniques de caractérisation. Ils sont présentés par ordre d'épaisseur de métal déposé croissante.

6.1.1 Multicouches Fe/ZrO₂

6.1.1.1 $e_{Fe}=5.8$ et $7.8\text{\AA}$

Les propriétés magnétiques des multicouches de plus petites épaisseurs de métal déposé ont été étudiées en fonction du recuit thermique. Les courbes ZFC-FC correspondantes sont présentées sur la figure (6.1).

Etat brut de dépôt

Les couches de fer de plus petite épaisseur étudiée ($e_{Fe}=5.8\text{\AA}$) sont superparamagnétiques pour des températures supérieures à 50K. La température de blocage est de l'ordre 25K. Le volume maximal de blocage obtenu à partir de cette température correspondrait à une particule de trop grand volume V compte tenu du cliché de microscopie effectué sur une couche un peu plus épaisse ($e_{Fe}=6.3\text{\AA}$, figure 4.8). Ce volume peut correspondre à une sphère de $34\text{\AA}$ ou à un cylindre de hauteur $6\text{\AA}$ (épaisseur nominale de fer déposé) et de rayon $R=93\text{\AA}$. Il est surestimé en raison principalement de la hauteur de la barrière de blocage qui est ramenée ici à KV seulement, $K=0.53 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ étant la constante d'anisotropie magnétocristalline du fer massif en volume. La contribution de l'énergie d'anisotropie de forme à l'énergie totale de blocage ne peut

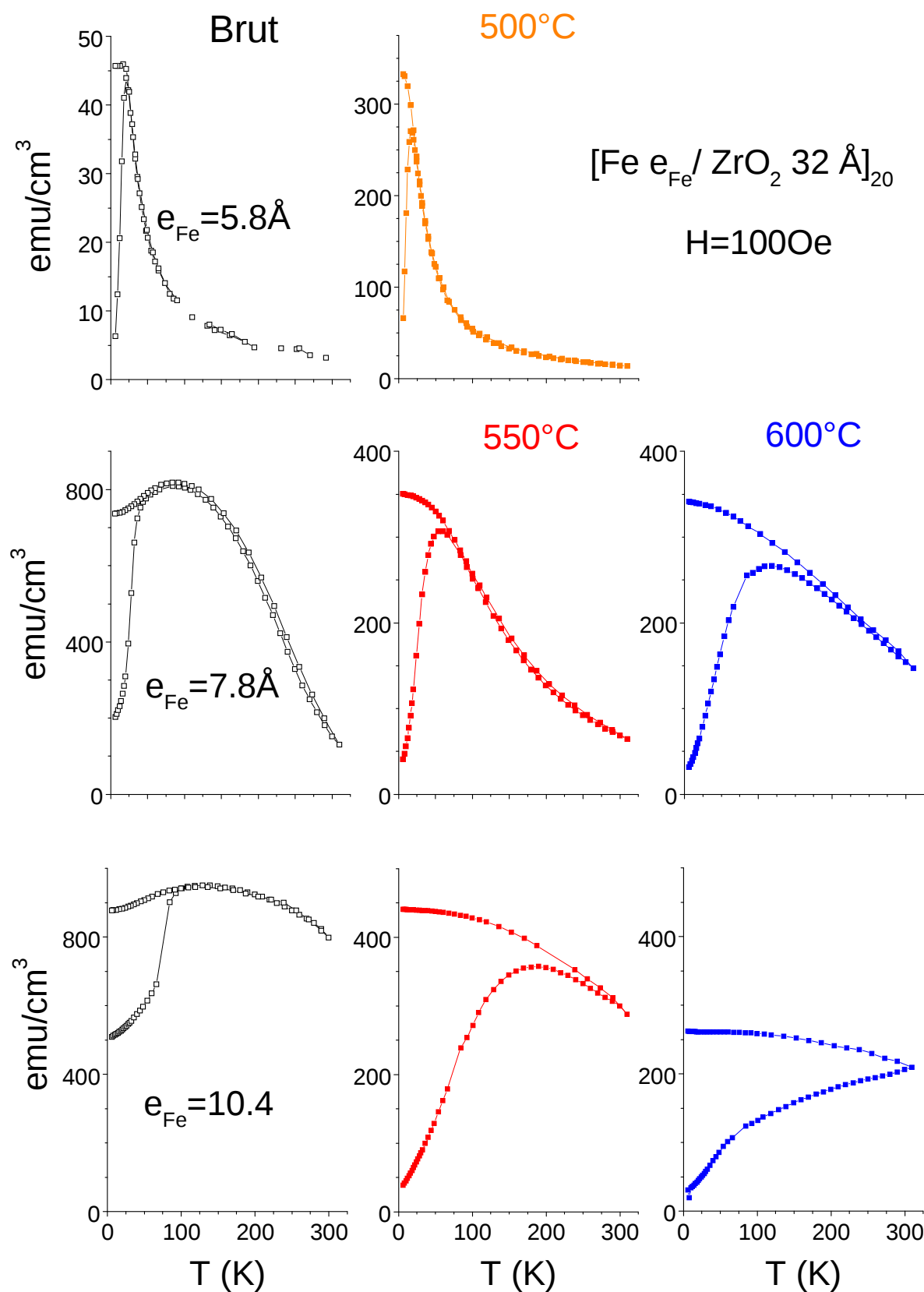


FIG. 6.1 – Courbes ZFC-FC des multicouches $[\text{Fe } e_{\text{Fe}} / \text{ZrO}_2 \text{ } 32 \text{ Å}]_{20}$ brutes de dépôt et recuites à 500, 550 et 600°C. Le champ appliqué est de 100 Oe. La multicouche d'épaisseur $e_{\text{Fe}} = 5.8 \text{ Å}$ est recuite à 500°C, celles d'épaisseur $e_{\text{Fe}} = 7.8$ et 10.4 Å le sont à 550 et 600°C.

pas être négligée malgré la forme relativement sphérique des petites particules. Une autre estimation de la taille des particules consiste à ajuster la partie réversible de l'aimantation avec la loi de Curie-Weiss. Le volume obtenu est alors beaucoup plus petit que celui déduit de la température de blocage. Il correspond à des particules sphériques de 7 Å de rayon. Ce rayon est par contre sous-estimé en raison de la surestimation de la valeur de l'aimantation à saturation des particules (moments magnétiques de surface sont moins intenses et/ou déviés comparés à ceux au coeur). En outre, la température de Curie-Weiss obtenue par l'ajustement précédent est nulle, montrant que les couches $e_{Fe}=5.8\text{Å}$ brutes de dépôt sont composées de particules indépendantes du point de vue magnétique.

Les couches $e_{Fe}=7.8\text{Å}$ comportent des particules moins compactes, plus filandreuses et plus grandes que celles dans les couches $e_{Fe}=6.3\text{Å}$ (figure 4.8). L'allure de la courbe ZFC-FC est différente de celle des couches $e_{Fe}=5.8\text{Å}$. Les parties RZFC et FC se rejoignent à 50K et présentent un maximum d'aimantation vers 100K. D'une part, le champ appliqué correspond vraisemblablement au champ de saturation des couches, et d'autre part, le maximum de susceptibilité indique la présence d'un comportement de type verre de spin des moments magnétiques portés par les particules et couplés entre eux. Les couplages magnétiques désordonnés ont probablement ici une origine magnétostatique, étant donné que les particules sont aléatoirement réparties dans les plans.

Effet du recuit

Toutes les courbes ZFC-FC étudiées indiquent l'existence de particules superparamagnétiques à 300K. Pour le même champ appliqué, $H=100\text{ Oe}$, la température de blocage augmente de manière monotone avec la température de recuit et l'épaisseur de fer déposée. L'estimation de la taille des particules superparamagnétiques à 300K ($e_{Fe}=5.8\text{Å}$ recuit 500°C et $e_{Fe}=7.8\text{Å}$ recuit 550°C) à partir de la température de blocage conduit à des valeurs importantes du volume supposé ici cylindrique, respectivement ($H=6\text{Å}$, $R=90\text{Å}$) et ($H=8\text{Å}$, $R=134\text{Å}$), vraisemblablement en raison de la sous-estimation de K et des interactions magnétiques entre particules qui contribuent à former des domaines de corrélation magnétiques de grandes dimensions pouvant contenir plusieurs particules. L'ajustement de la partie réversible de l'aimantation avec la loi de Curie-Weiss fournit respectivement des valeurs plus petites du volume, ($H=6\text{Å}$, $R=11\text{Å}$) et ($H=8\text{Å}$, $R=16\text{Å}$). Après un recuit à 600°C , les couches d'épaisseurs $e_{Fe}=7.8\text{Å}$ possèdent une température de blocage supérieure à 300K indiquant l'existence de grandes particules magnétiques dont les moments magnétiques à 300K sont gelés.

6.1.1.2 $e_{Fe}=9.5$ et 10.4Å

Brut de dépôt

A l'état brut de dépôt, les couches de fer sont continues (au dessus du seuil de percolation) et forment des particules filandreuses interconnectées (figure 4.8). La spectroscopie Mössbauer a montré que les couches contenaient des particules de taille variable. La taille minimale correspond à des cylindres avec $H=10\text{Å}$ et $R=54\text{Å}$. Certaines particules ont un rayon plus grand que 100Å (avec $H=10\text{Å}$). Elles correspondent donc à celles formant un chemin de percolation, d'autres particules peuvent avoir des comportements magnétiques indépendants et sont donc séparées des précédentes. Le comportement magnétique macroscopique ($\tau \sim 1\text{-}100\text{s}$) à 300K des

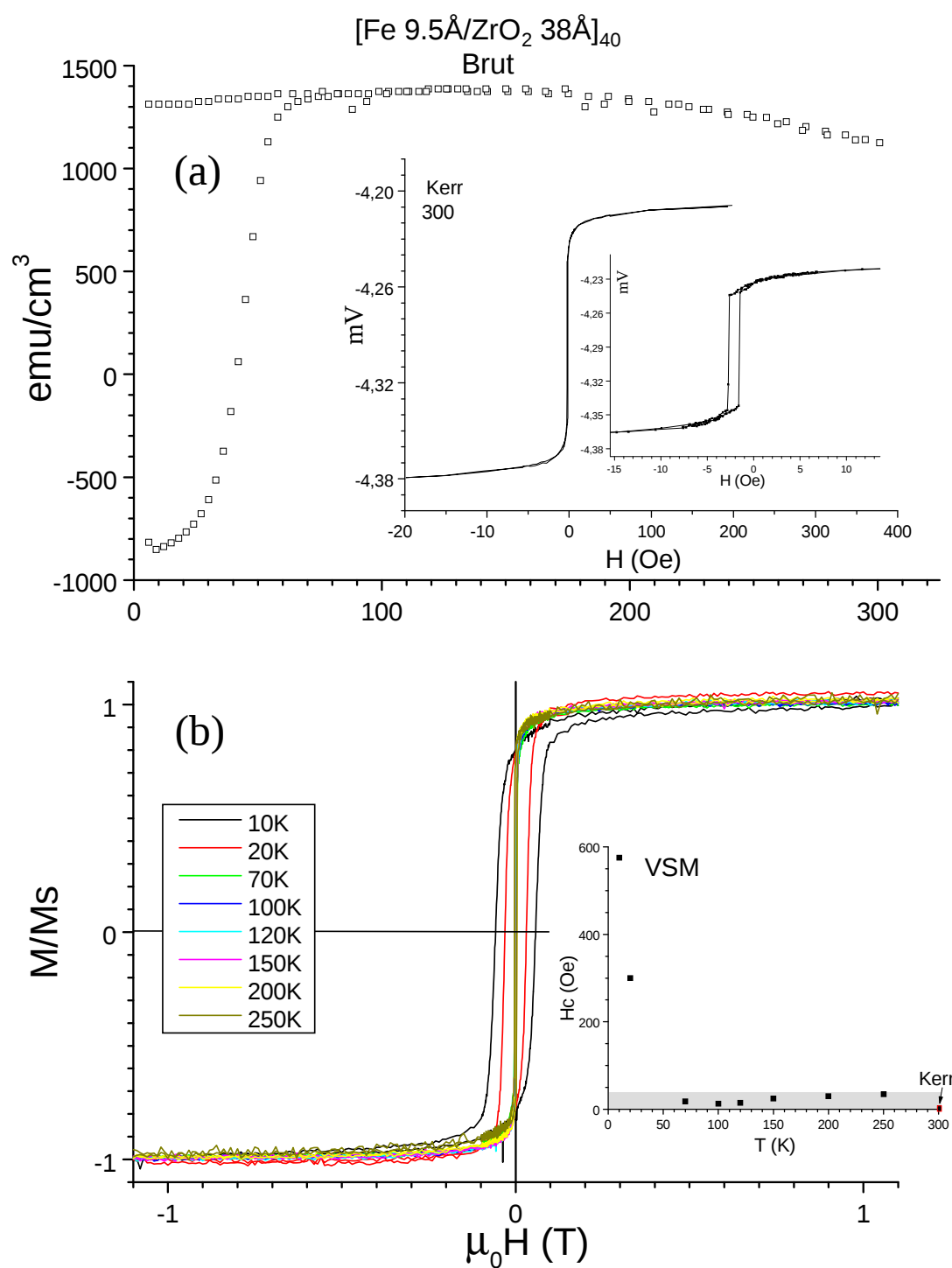


FIG. 6.2 – Comportement magnétique de la multicouche $[\text{Fe } 9.5\text{\AA} / \text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]_{40}$ brute de dépôt : (a) Courbe ZFC-FC avec $H=100\text{Oe}$. En insertion, cycle d'aimantation mesuré par effet Kerr à 300K , avec un agrandissement du cycle à faible champ : $H_C \sim 10\text{Oe}$. Le décalage est dû à la rémanence des bobines de champ. (b) Cycles mesurés au VSM à plusieurs températures. En insertion, valeurs du champ coercitif mesurées en fonction de la température de mesure au VSM et par effet Kerr à 300K .

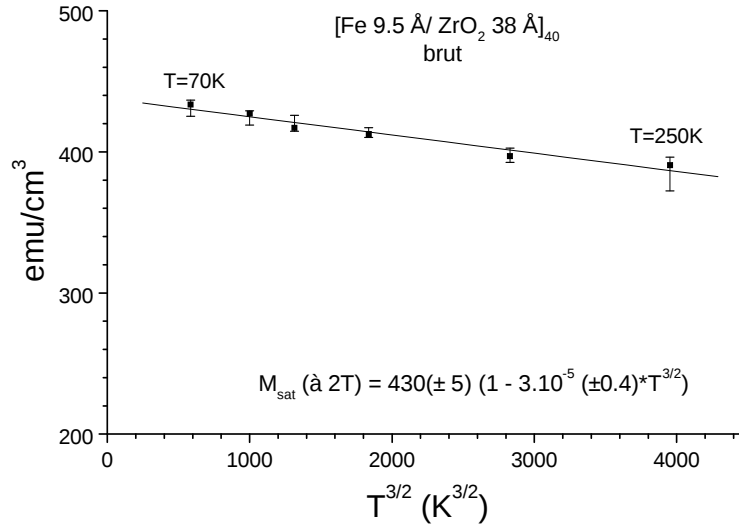


FIG. 6.3 – Variation de l'aimantation mesurée à 20 kOe au VSM de la multicouche [Fe 9.5Å / ZrO₂ 38Å]₄₀ en fonction de la température. Un bon accord est obtenu avec la loi de Bloch pour un coefficient de raideur de $3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ plus grand que celui du fer massif $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$. Le coefficient de Bloch est proche de celui mesuré dans du fer amorphe, $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ [Grin 93].

couches de fer est gouverné par les plus grandes particules qui sont ferromagnétiques douces (figure 6.2a). A partir de 80K, $H=100 \text{ Oe}$ permet pratiquement de les saturer (aimantation importante sous forme de plateau). Puisque $H \sim H_{\text{SAT}}$, la température de jonction $T=80\text{K}$ ne correspond pas à une température de blocage mais à une température au dessus de laquelle le champ coercitif du système devient inférieur au champ de mesure permettant ainsi à l'aimantation de basculer dans la direction du champ appliqué. La faible courbure FC à haute température montre en effet que le champ appliqué de 100Oe est trop important pour mettre en évidence la température de blocage ($T_B > 300\text{K}$). Enfin la faible diminution de l'aimantation FC à basse température indique l'existence de couplages magnétiques désordonnés qui engendrent une configuration des moments magnétiques gelés, dans laquelle l'aimantation peut s'écarter de façon notable de la direction du champ appliqué. Le comportement magnétique de la multicouche [Fe 9.5Å / ZrO₂ 38Å]₄₀ brute de dépôt est comparable à celui d'un verre de spin à basse température.

Les cycles d'aimantation mesurés à plusieurs températures sont reportés dans la figure (6.2b). A 300K, la susceptibilité initiale est très grande indiquant l'existence de grands domaines. En diminuant la température de mesure, le cycle s'élargit notablement à partir de $T=80\text{K}$, en raison de l'augmentation du désordre des moments et de leur gel. En raison de la forte susceptibilité des couches, cette température est voisine de la température de jonction mesurée sur la courbe ZFC-FC (figure 6.2a). Pour $T > 80\text{K}$, le champ coercitif est très faible (au plus quelques Oe). Les valeurs mesurées au VSM correspondent en réalité au champ rémanent des bobines supraconductrices (de l'ordre de 20-30Oe).

Les valeurs de l'aimantation à saturation des couches de fer peuvent être ajustées selon la loi de Bloch. Le coefficient de Bloch est un indicateur de la "raideur" ou de la "force" du couplage d'échange donnant lieu au ferromagnétisme. La puissance α de la température dans la loi de Bloch dépend de la dimensionnalité du système. $\alpha=3/2$ correspond à un système en volume (3D). En toute rigueur, les couches étudiées possèdent probablement un comportement 2D, pour lequel $\alpha=1$. Compte tenu du peu de points disponibles, nous ne pouvons identifier la valeur de α . Par contre, nous avons estimé le coefficient de Bloch avec $\alpha=3/2$. Le résultat de l'ajustement est présenté sur la figure (6.3). Le coefficient de Bloch est trouvé du même ordre de grandeur que

celui du fer amorphe, c'est à dire un ordre supérieur à celui du fer cristallisé. La "douceur" du magnétisme de $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ semble liée au désordre structural observé en microscopie électronique (4.7) et par les techniques de sonde locale EXAFS (distribution des distances Fe-Fe, figure 5.11) et Mössbauer (distribution du champ hyperfin, figure 5.25).

Pour $e_{Fe}=10.4\text{\AA}$, le comportement magnétique est semblable à celui des couches $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$, c'est à dire ferromagnétique doux à 300K et super verre de spin à basse température (figure 6.1). La température de jonction est plus élevée en raison de l'épaisseur de métal plus importante qui réduit le rôle relatif de l'activation thermique dans la propagation des parois lors du retournement de l'aimantation.

Effet du recuit

Après un recuit à 500°C , les connexions entre particules filandreuses disparaissent et des îlots de fer plus ou moins compacts se forment (démouillage des couches métalliques). A 300K, la fraction d'atomes appartenant à une particule superparamagnétique selon la spectroscopie Mössbauer est de 90%, comparée à 60% à l'état brut de dépôt. Avec le recuit à 550°C , les particules grossissent par un mécanisme de coalescence (qui diminue ainsi le nombre de particules). La fraction Mössbauer précédente devient nulle après un recuit à 600°C , en raison de la taille importante des particules ($T_{BM} > 300\text{K}$).

Les courbes ZFC-FC correspondent à une assemblée de particules superparamagnétiques dont la température de blocage augmente avec la température de recuit (figure 6.4). Pour le recuit à 500°C , $T_B=165\text{K}$ et les particules sont superparamagnétiques à 300K. Le volume de corrélation magnétique est encore important et *peut* correspondre à une particule cylindriques de hauteur $H=10\text{\AA}$ et de rayon $R=185\text{\AA}$. La spectroscopie Mössbauer est en bon accord avec ce résultat puisqu'elle estime la taille minimale des particules à $H=10\text{\AA}$ et $R=63\text{\AA}$ et met en évidence des particules dont la taille est supérieure à $H=10\text{\AA}$ et $R=100\text{\AA}$. La température de blocage Mössbauer de cette multicouche est donc très élevée : $T_{BM} \sim 1000\text{K}$. Pour le recuit à 550°C , les moments portés par les particules sont gelés à 300K car $T_B > 300\text{K}$. Les couches de fer sont constituées de particules encore plus grandes et/ou plus couplées qu'après le recuit à 500°C . Cette tendance est confirmée par la spectroscopie Mössbauer, car il n'y a pas de particules plus petites que $H=10\text{\AA}$ et $R=100\text{\AA}$ dans la multicouche recuite à 600°C .

Malgré une légère hystérésis, on peut ajuster le cycle d'aimantation à 300K de la multicouche recuite à 500°C avec une fonction de Langevin [Auri 00]. Compte tenu de la grandeur du volume obtenu, les particules sont probablement de forme cylindrique. Le rayon des domaines magnétiques pour une hauteur H de $10\text{\AA}$ est alors de $R=90\text{\AA}$. Pour la multicouche recuite à 550°C , la pente à l'origine du cycle d'aimantation est approximativement supérieure à celle du cycle de la multicouche recuite à 500°C . Le volume des particules dans la première multicouche est donc supérieur à celui des particules dans la seconde.

L'évolution avec le recuit de la courbe ZFC-FC pour $e_{Fe}=10.4\text{\AA}$ (figure 6.1) est comparable à celle correspondant à $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ (pour des champs appliqués différents). L'absence de maximum d'aimantation FC avec la température pour un champ de 100Oe montre le caractère discontinu des couches. La température de blocage après un recuit à 550°C est vraisemblablement supérieure à 300K et encore plus importante après un recuit à 600°C . Les particules grossissent donc

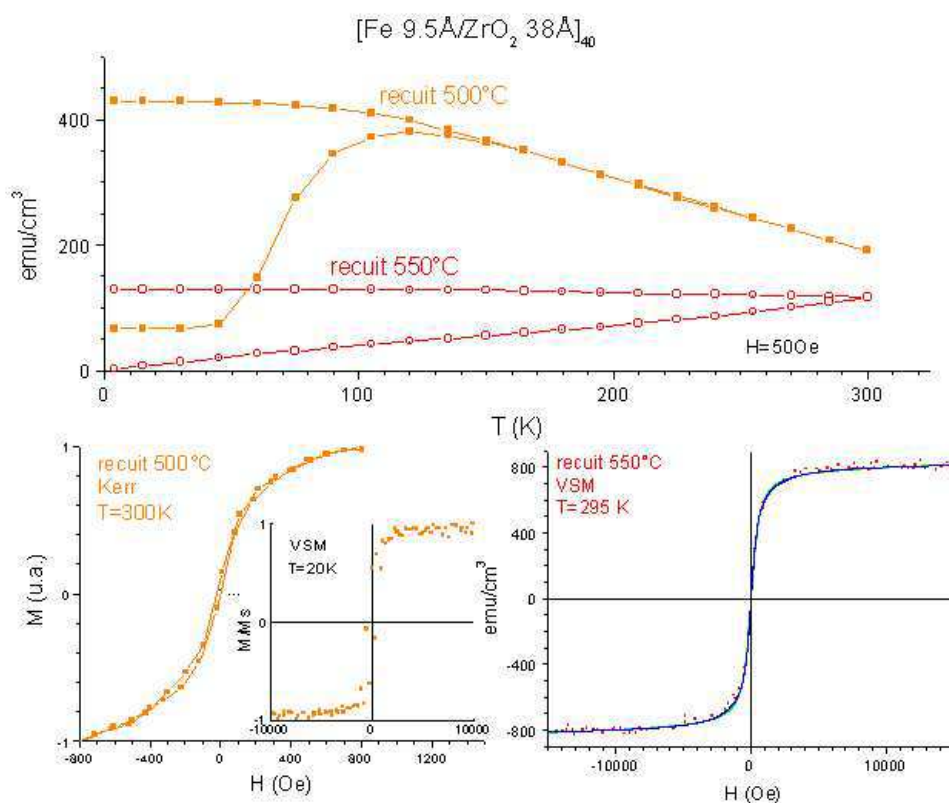


FIG. 6.4 – Comportement magnétique des multicouches $[\text{Fe } 9.5\text{\AA}/\text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]_{40}$ recuites à 500 et 550°C. En haut, courbes ZFC-FC avec $H=500\text{Oe}$. En bas, cycles d'aimantation au VSM à 20K par effet Kerr à 300K (recuit 500°C) et au VSM à 300K.

en taille pour des températures de recuit croissantes. Pour les deux états de recuit, les moments magnétiques des particules sont gelés dans la gamme de température étudiée.

6.1.1.3 $e_{Fe}=12.5\text{\AA}$

Brut de dépôt

La figure (6.5) reporte les cycles d'aimantation mesurés à plusieurs températures. A 300K, le cycle correspond à un ferromagnétique de coercitivité moyenne ($H_C \sim 200\text{ Oe}$), en accord avec la nature continue du point de vue électrique des couches de fer observée en microscopie électronique (figure 4.8). Les inclusions de ZrO_2 forment des pièges pour les parois de domaines et entravent la propagation de celles-ci. La spectroscopie Mössbauer indique la présence de particules, déconnectées des plus grandes formant des chemins de percolation, dont les dimensions sont au moins supérieures à $H=13\text{\AA}$ et $R=55\text{\AA}$. A plus basse température, les cycles d'aimantation sont nettement ouverts, l'ouverture diminuant avec la température. Les cycles sont aussi décalés vers les champs "négatifs" en raison du refroidissement des couches aimantées selon la direction des champs "positifs". L'aimantation initiale correspond à une aimantation rémanente après le centrage de l'échantillon à 500 Oe. Ce décalage indique la présence d'une anisotropie d'échange probablement due à un couplage entre les spins à la surface d'une particule et ceux au coeur. Il suggère l'existence d'une couche d'oxyde de fer antiferromagnétique ou simplement désordonné autour des particules de fer. Les décalages observés sont en effet analogues à ceux

mis en évidence par Meiklejohn *et coll.* sur des particules de Co entourés de CoO [Meik 56].

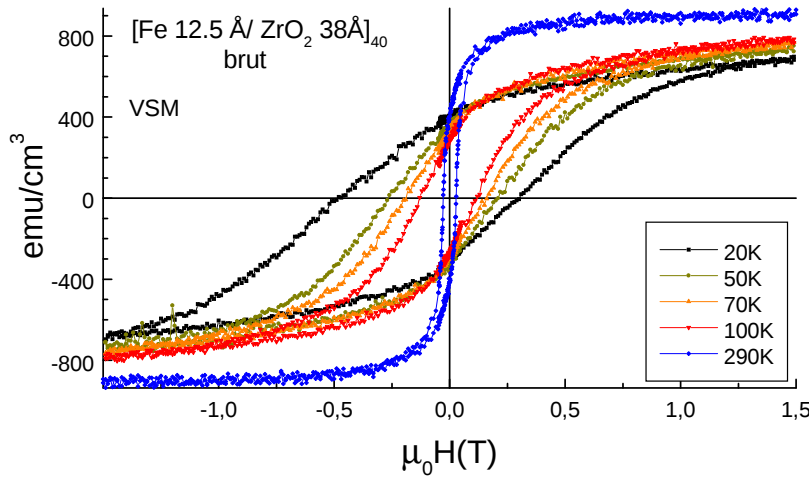


FIG. 6.5 – Cycles d'aimantation mesurés au VSM sur la multicouche $[\text{Fe } 12.5\text{\AA} / \text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]_{40}$ brute de dépôt à plusieurs températures.

Recuit à 500, 550 et 600°C :

Les cycles mesurés à plusieurs températures sur les multicouches recuites à 500, 550 et 600°C sont présentés sur la figure (6.6).

Après un recuit à 500°C, le cycle d'aimantation possède un champ coercitif relativement faible à 290K, $H_C < 60\text{Oe}$. Les couches de fer peuvent être considérées à limite du superparamagnétisme. La température de blocage est probablement peu supérieure à 300K. L'ajustement du cycle permet d'estimer les dimensions des domaines magnétiques cylindriques : $H=13\text{\AA}$ et $R=80\text{\AA}$.

Après un recuit à 550 et 600°C, les cycles mesurés à plusieurs températures sont ouverts. Ils correspondent à une assemblée de particules dont la température de blocage est supérieure à 300K. Ce résultat est compatible avec la borne inférieure de la température de blocage ($T_{B \text{ min}} = 48\text{K}$) déduite de l'absence de la composante superparamagnétique dans le spectre Mössbauer de la multicouche recuite à 600°C mesuré à 300K ($25T_B = 4T_{B \text{ M}}$). Les dimensions des particules sont supérieures à $H=13\text{\AA}$ et $R_{\text{min}}=90\text{\AA}$.

Ce volume minimal est en désaccord avec la taille des particules du cliché de microscopie électronique effectué sur une multicouche d'épaisseur comparable recuite à 600°C (figure 4.9) : les particules semblent être des sphères de 50Å de diamètre environ. La température de blocage dans les mesures ZFC-FC devrait être de l'ordre 80K, au lieu de la température effectivement mesurée supérieure à 300K. La principale raison de ce désaccord vient de la sous-estimation de la barrière d'énergie de blocage, qui ne prend pas en compte l'anisotropie d'interface ou de forme¹ et des interactions magnétostatiques entre particules qui tendent à former des domaines de corrélation magnétique contenant plusieurs particules de fer.

Par ailleurs, la diminution de H_C avec la température de mesure permet d'estimer la température de blocage (figure 6.6). En effet, dans une situation simple où les axes d'anisotropie des

¹Même si les particules sont grossièrement sphériques, l'anisotropie de forme peut être importante

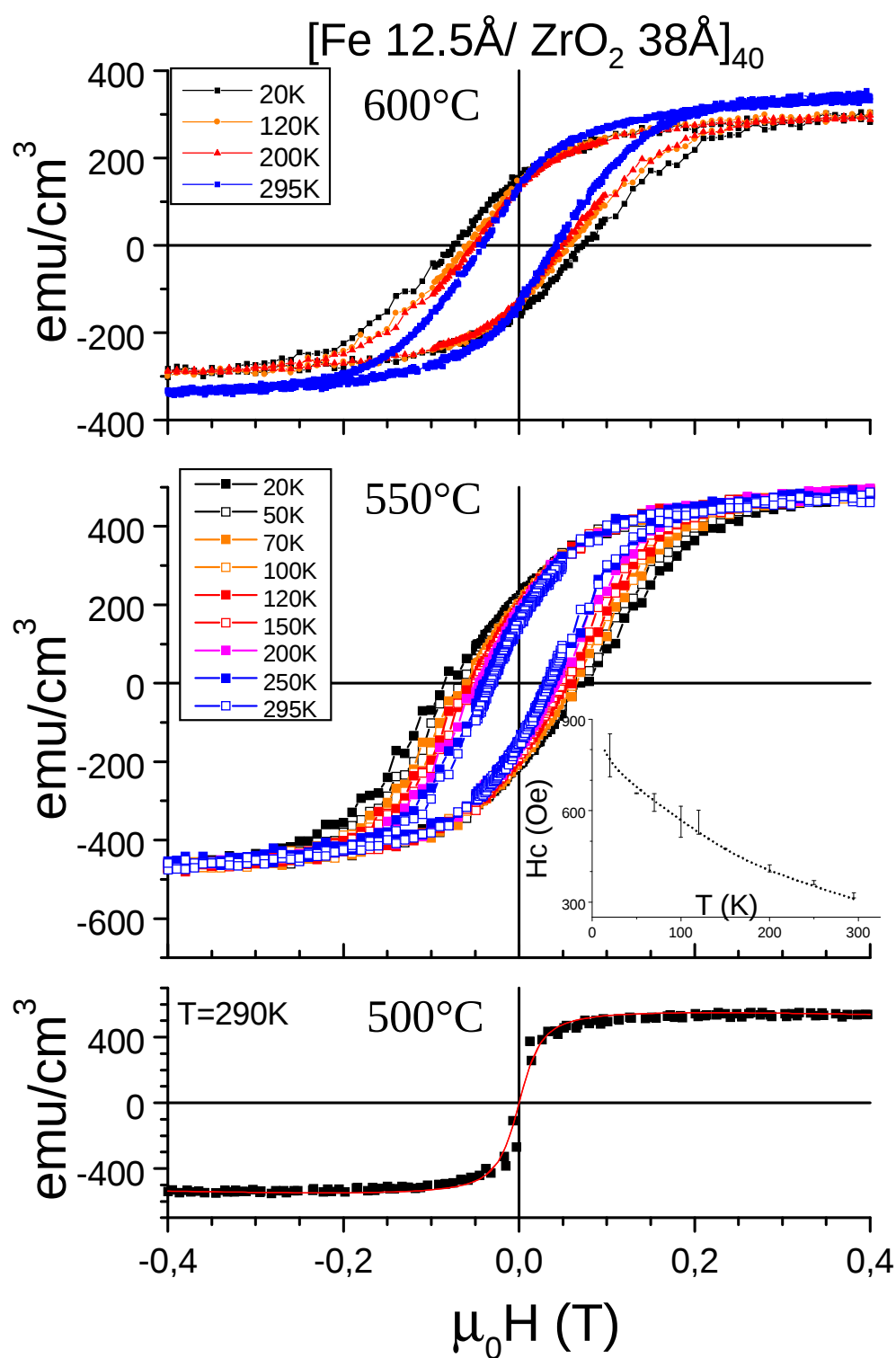


FIG. 6.6 – Cycles d'aimantation mesurés à plusieurs températures au VSM sur les multicouches $[\text{Fe } 12.5\text{\AA} / \text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]_{40}$ recuites à 500, 550 et 600°C. En insertion, variation du champ coercitif de la multicouche recuite à 550°C avec la température.

particules sont alignés, la diminution du champ du coercitif H_C avec la température T est donnée par :

$$H_C(T) = 2 \frac{K}{M_S} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}}\right) \quad (6.1)$$

où K est la constante d'anisotropie et M_S l'aimantation à saturation. La présence d'une distribution angulaire aléatoire des axes d'anisotropie, observée en spectroscopie Mössbauer par la direction aléatoire du champ hyperfin², introduit un coefficient multiplicatif égal à 0.48 dans le second membre de cette équation, mais ne modifie pas la dépendance en $\sqrt{T/T_B}$ [Berk 69, p. 411]. Nous avons ajusté les valeurs expérimentales de H_C à la l'aide de cette loi. L'accord est remarquablement bon. La température de blocage est alors de 670 ± 30 K. Cette température est très supérieure à 300 K. Il est possible d'estimer la valeur de K , en fixant l'aimantation à saturation à sa valeur dans le fer massif (1735 emu/cm^3) : nous obtenons $K = 0.8 \pm 0.4 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Cette valeur suggère l'existence d'une barrière d'anisotropie supplémentaire à celle de l'anisotropie magnétocristalline. Elle peut être due :

- à une énergie d'anisotropie de surface ou d'interface liée à la présence d'une couche de spins à la surface des particules dont le comportement est différent de celui des spins de coeur,
- à une énergie d'anisotropie liée à la forme non sphérique des particules,
- et/ou à une énergie effective liée aux interactions magnétostatiques entre particules.

6.1.1.4 $e_{Fe} = 15.5$ et 18.5 Å

La figure (6.7) présente les cycles mesurés à 300 K sur les multicouches $e_{Fe} = 15.5$ et 18.5 Å brutes de dépôt et recuites à 500, 550 et 600 °C.

Pour les multicouches brutes de dépôt, les cycles correspondent à un matériau doux ($e_{Fe} = 15.5 \text{ Å}$, $H_C < 20 \text{ Oe}$) et un peu plus dur ($e_{Fe} = 18.5 \text{ Å}$, $H_C \sim 100 \text{ Oe}$). Le recuit thermique augmente très nettement la coercitivité des couches à partir du recuit à 550 °C pour $e_{Fe} = 15.5 \text{ Å}$ et à 600 °C pour $e_{Fe} = 18.5 \text{ Å}$. Les champs coercitifs atteints sont importants à 300 K, $H_C > 700 \text{ Oe}$ pour les premières couches et moins importants, $H_C < 600 \text{ Oe}$, pour les secondes. Ces résultats sont analogues à ceux observés dans le système Co/ZrO₂ (cf. section suivante). L'augmentation de la coercitivité est vraisemblablement liée au caractère discontinu des couches³. La spectroscopie Mössbauer montre dans la multicouche $e_{Fe} = 18.5 \text{ Å}$ recuite à 600 °C que la direction moyenne de l'aimantation est dans le plan des couches contrairement à celle des multicouches discontinues d'épaisseurs plus faibles, $e_{Fe} = 9.5$ et 12.5 Å , aussi recuites à 600 °C, qui s'en écarte. Les particules doivent donc être très grandes et plates et posséder des températures de blocage SQUID et Mössbauer

²ce résultat est en accord avec le fait que le rapport M_R/M_S est proche de 1/2 dans les cycles des multicouches recuites à 550 et 600 °C. Une assemblée de particules indépendantes dont les axes d'anisotropie sont distribués dans toute l'hémisphère (rotation à l'unisson) possède en effet un cycle d'aimantation avec $M_R/M_S = 1/2$ [Berk 69, p. 410]. Cependant, la valeur de ce rapport est aussi déterminée par les couplages entre particules.

³L'augmentation de H_C peut aussi être expliquée par la déformation des couches. Des ondulations spatiales de l'interface métal-oxyde peuvent créer des charges magnétostatiques contre lequel il faut lutter pour aligner tous les spins. Cette déformation entrave le déplacement des parois dans les sections d'épaisseur plus faible. Les effets liés à la rugosité dépendent de son amplitude par rapport à l'épaisseur de la couche. Les couches épaisses requièrent plus d'énergie thermique pour se déformer que les couches fines

supérieures à 300K. Les couches épaisses requièrent plus d'énergie thermique pour démouiller que les couches fines, expliquant l'accroissement important de H_C à une température de recuit plus élevée.

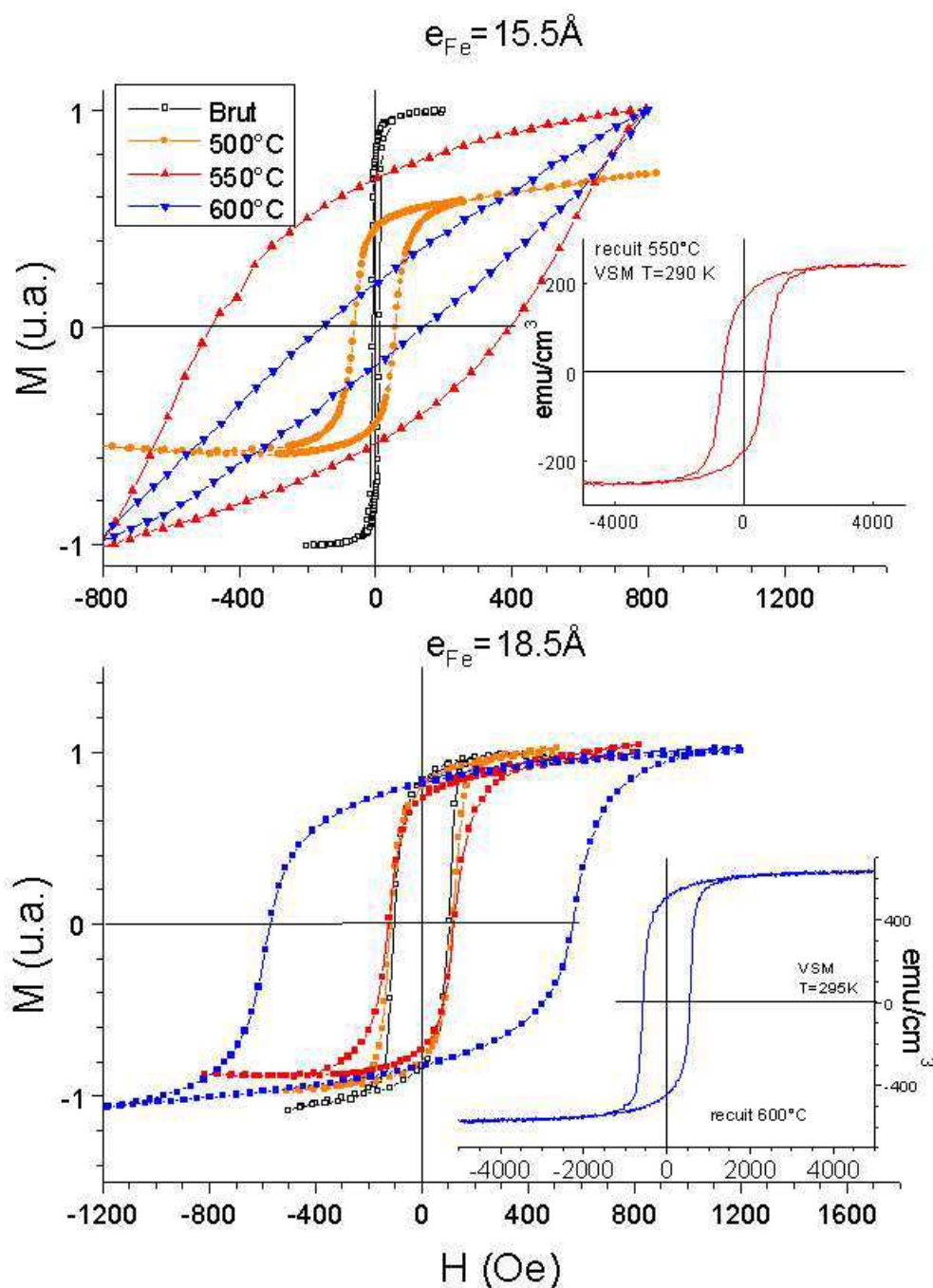


FIG. 6.7 – Cycles d'aimantation des multicouches Fe/ZrO₂, $e_{Fe}=15.5$ et $18.5\text{\AA}$ brutes de dépôt et recuites à 500, 550 et 600°C, mesurés par effet Kerr à 300K. L'aimantation pour chacun des cycles est en unités arbitraires. En insertion, cycles d'aimantation des multicouches $e_{Fe}=15.5\text{\AA}$ recuite à 550°C et $e_{Fe}=18.5\text{\AA}$ recuite à 600°C mesurés au VSM à 300K.

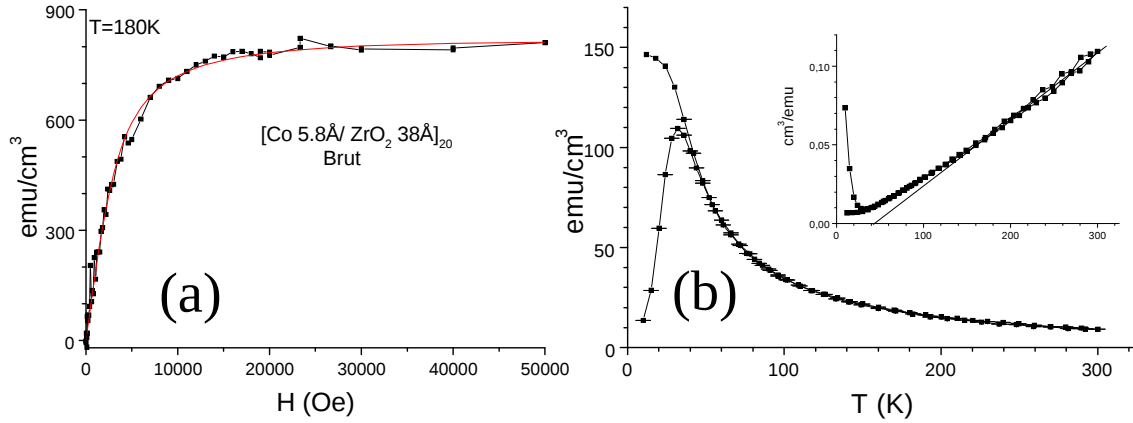


FIG. 6.8 – Magnétisme de la multicouche $[\text{Co } 5.8 \text{ \AA} / \text{ZrO}_2 \text{ } 38 \text{ \AA}]_{20}$ brute de dépôt. (a) Cycle d'aimantation mesuré à 180K. (b) Courbe ZFC-FC avec $H=100\text{Oe}$. En insertion, inverse de l'aimantation mesurée dans le cycle ZFC-FC.

6.1.2 Multicouches Co/ZrO₂

Le magnétisme des multicouches Co/ZrO₂ a été étudié à l'aide de mesures de cycle d'aimantation et de courbe ZFC-FC. La thèse de L. Giacomoni comporte une étude des multicouches brutes de dépôt, élaborées dans les mêmes conditions que les multicouches de cette étude, pour des épaisseurs proches de celle correspondant au seuil de percolation [Giac 98]. Nous nous y référerons à plusieurs reprises.

6.1.2.1 $e_{Co}=5.8$ et $6.3\text{\AA}$

La figure (6.8) regroupe les mesures magnétiques effectuées sur une multicouche de faible épaisseur de cobalt, $e_{Co}=5.8\text{\AA}$. Les couches de cobalt sont assurément composées de particules. Ces particules sont superparamagnétiques pour des températures supérieures à la température de blocage estimée à 48K. Cette température de blocage peut être reliée à un volume maximal des particules. A 180K, une taille des particules peut être estimée à l'aide d'un ajustement du cycle à l'aide de la fonction de Langevin. Elle peut être aussi estimée à l'aide d'un ajustement de la partie réversible ZFC-FC par la loi de Curie-Weiss (CW). Nous obtenons ainsi trois estimations de la taille des particules supposées sphériques : $R_{CW}=12\text{\AA} < R_{cycle}=14\text{\AA} < R_{TB}=21\text{\AA}$. Les deux premières estimations sont comparables. L'écart entre les tailles extrêmes obtenues est par contre significatif. Le rayon de Curie-Weiss ainsi que celui déduit du cycle d'aimantation est donné par les grosses particules plutôt que par les petites. En effet, les petites particules ne sont pas alignées pour un champ faible de 100 Oe et la courbe d'ajustement du cycle possède toujours une susceptibilité initiale plus grande que la courbe expérimentale. Une erreur d'estimation de l'aimantation à saturation peut être envisagée, en raison de la présence de spins désordonnés en surface qui ne s'alignent pas complètement avec la majorité des spins de la particule (aimantation effective des atomes de surface inférieure à M_S).

La méconnaissance de la valeur précise de la constante d'anisotropie K peut aussi conduire à surestimer la taille des particules à partir de leur température de blocage. En effet, en présence d'une distribution de taille, la taille moyenne obtenue par la loi de Curie-Weiss est théorique-

ment comprise entre la taille la plus probable et la taille maximale obtenue à partir de la valeur de T_B . La taille la plus probable peut être déduite de la mesure ZFC-FC. La dérivée de la différence FC-RZFC correspond à la distribution des températures de blocage et par conséquent à la distribution des volumes de blocage. La température de blocage la plus probable se situe entre 15 et 35K. Le rayon le plus probable se situe donc entre 14 et 19Å. Les tailles estimées à partir des températures de blocage sont par conséquent surestimées. Dans le cas présent, dans la mesure où le logarithme népérien du rapport des temps caractéristiques est fixé à 25, la valeur de la constante d'anisotropie est au moins de $K=6.6 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, c'est à dire supérieur de 50% à celle utilisée. Cette augmentation de l'anisotropie effective a déjà été observée dans des systèmes similaires. Elle pourrait être liée à la différence des comportements magnétiques des moments à la surface et au coeur des particules (anisotropie de surface ou d'interface) ou à l'anisotropie de forme des particules, ainsi qu'à la présence de d'éventuels couplages entre particules.

La comparaison des valeurs des tailles obtenues par les mesures magnétiques semblent indiquer la présence de spins en surface dont le comportement ne suit pas celui des spins à l'intérieur des particules. La difficulté à saturer complètement les particules en raison de leur forme non sphérique (anisotropie de forme) ou de la présence de spins à leur surface plus ou moins couplés à ceux dans leur coeur (réduction de l'aimantation à saturation effective en surface), explique l'écart entre les tailles obtenues par les mesures magnétiques. *Les tailles obtenues par la loi de Curie-Weiss et de Langevin sont sous-estimées (surestimation de M_S) tandis que les tailles obtenues à partir de la température de blocage sont surestimées (sous-estimation de K).*

La multicouche d'épaisseur $e_{Co}=6.3\text{Å}$ brute de dépôt est granulaire, compte tenu de l'épaisseur déposée plus faible que celle étudiée en microscopie électronique (figure 4.10). Elle possède un cycle d'aimantation à 300K réversible (figure 6.9). Les particules sont superparamagnétiques à 300K. L'aimantation à saturation est assez faible ($\sim 100 \text{ emu/cm}^3$) corroborant les résultats obtenus en XANES et EXAFS qui indique une fraction importante d'atomes de cobalt possédant au moins un premier voisin oxygène. L'ajustement du cycle à l'aide d'une fonction de Langevin est difficile. En comparant les pentes à l'origine de $M(H)$ proportionnelles au volume moyen des grandes particules, on déduit que les couches $e_{Co}=6.3\text{Å}$ comportent des particules de taille inférieure à celles des couches brutes de dépôt d'épaisseur plus grande $e_{Co}=10.7\text{Å}$.

6.1.2.2 $e_{Co}=9.8$ et 10.7Å

D'après la microscopie électronique, l'épaisseur $e_{Co}=10.7\text{Å}$ est proche de celle correspondant à la percolation électrique (cf. microscopie électronique figure 4.10). Les mesures magnétiques réalisées par L. Giacomoni pour $e_{Co}=10.6\text{Å}$ montre que les particules sont superparamagnétiques à 300K. A basse température, un pic de susceptibilité FC correspond à un désordre dans l'orientation des moments magnétiques de type verre de spin [Giac 98, p. 128]. Les mesures effectuées ici sur $e_{Co}=10.7\text{Å}$ sont analogues avec toutefois une légère ouverture du cycle d'aimantation que l'on peut attribuer au champ rémanent des bobines de champ (figure 6.9). Lorsque la température de recuit augmente, les couches sont composées de particules de plus en plus grandes. La pente à l'origine de $M(H)$ augmente en conséquence. L'ouverture du cycle est la plus importante après le recuit à 600°C . Dans ce cas, la température de blocage est vraisemblablement légèrement supérieure à 300K.

On peut estimer le volume des domaines magnétiques en ajustant les cycles à l'aide de la

fonction de Langevin avec $M_S=1445 \text{ emu/cm}^3$. Ce volume représente le volume minimal que l'on peut obtenir avec un tel ajustement puisque l'aimantation à saturation des particules est

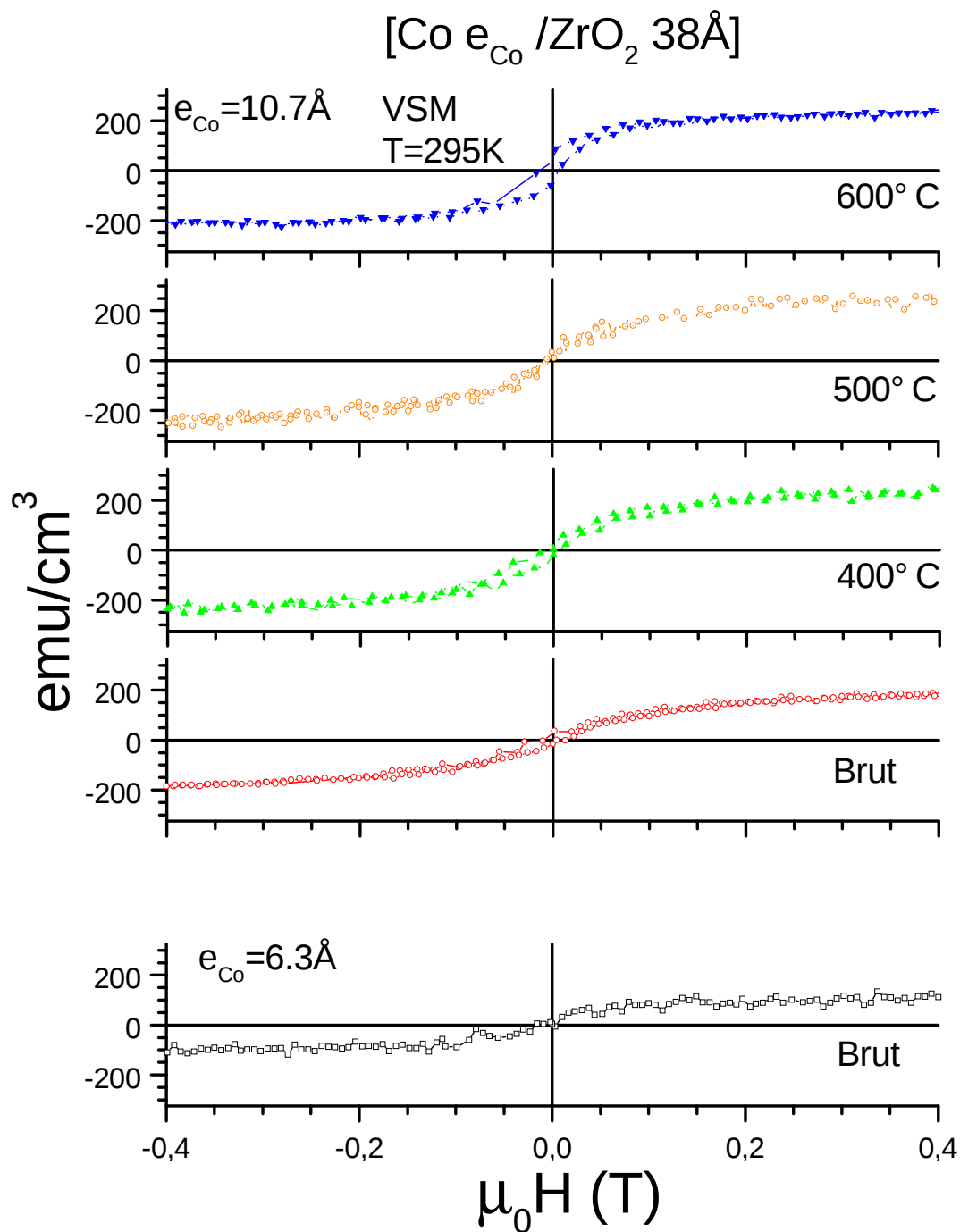


FIG. 6.9 – Cycles d'aimantation des multicouches [Co/ZrO₂] brutes de dépôt et recuites à 500, 550 et 600°C pour deux épaisseurs de cobalt, $e_{Co}=6.3$ et $10.7\text{\AA}$, mesurés au VSM à 295K.

vraisemblablement inférieure à M_S . Les volumes obtenus sont importants et *peuvent* correspondre à des cylindres de même hauteur que l'épaisseur nominale déposée, $H=e_{Co}=10.7\text{\AA}$, et de rayon : 20, 23, 24 et $29\text{\AA}$ pour la multicouche respectivement brute de dépôt et recuite à 400, 500 et 600°C . Ce volume augmente donc avec le recuit thermique, surtout à la suite du premier et du dernier recuit.

La figure (6.10) rapporte le cycle d'aimantation mesuré sur la multicouche $e_{Co}=9.8\text{\AA}$ recuite à 600°C . Cette multicouche est discontinue (cf. cliché de microscopie de la multicouche brute de dépôt correspondante discontinue, figure 4.10). Le cycle sans hystérésis mesuré à 300K montre que les particules de cobalt sont superparamagnétiques à cette température. L'ajustement du cycle fournit une estimation du volume des domaines magnétiques. Ce volume peut correspondre à une sphère de $32\text{\AA}$ de rayon ou à un cylindre de hauteur $H=10\text{\AA}$ et de rayon $R=65\text{\AA}$. Il est plus important que celui trouvé dans la multicouche recuite à 600°C et d'épaisseur $e_{Co}=10.7\text{\AA}$ pourtant supérieure. Ce désaccord peut provenir d'une anisotropie importante liée à la forme des particules pour $e_{Co}=10.7\text{\AA}$, qui rend difficile la saturation de l'aimantation. Les variations plus faibles de l'aimantation avec H correspondent alors, aux erreurs d'ajustement près, à des particules petites plus.

Par ailleurs, nous avons effectué un refroidissement de l'échantillon sous un champ de $+25000$ Oe jusqu'à 10K afin de mettre en évidence la présence éventuelle d'une couche d'oxyde de cobalt même désordonné autour des particules. Un décalage du cycle caractéristique d'un champ d'échange n'est pas décelé (figure 6.10). D'un point de vue magnétique, les particules de cobalt ne sont donc pas entourées d'une couche d'oxyde de cobalt antiferromagnétique, ou alors cette couche est suffisamment fine pour que son aimantation soit entraînée par celle du coeur de cobalt, lorsque cette dernière bascule sous champ.

6.1.2.3 $11\text{\AA} < e_{Co} < 12\text{\AA}$

La figure 6.11 rassemble les mesures magnétiques effectuées sur des couches de cobalt brutes de dépôt d'épaisseurs comprises entre 11 et $12\text{\AA}$. La courbe ZFC-FC d'une seule couche de cobalt,

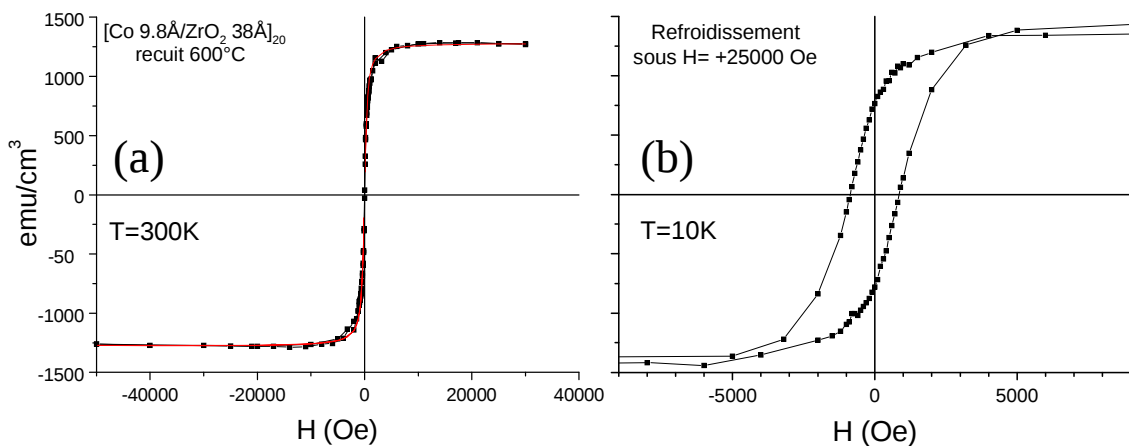


FIG. 6.10 – Magnétisme de la multicouche $[\text{Co } 9.8 \text{ \AA} / \text{ZrO}_2 \text{ } 38 \text{ \AA}]_{20}$ recuite à 600°C . (a) Cycle d'aimantation mesuré à 300K. (b) Cycle d'aimantation mesuré à 10K après un refroidissement à partir de 300K sous un champ $H = + 25000$ Oe.

$e_{Co}=11.9\text{\AA}$, en sandwich entre deux couches de ZrO_2 , montre un comportement magnétique des couches dominé par des couplages ferromagnétiques et des frustrations (saturation à 100Oe et diminution de l'aimantation FC à basse température). L'épaisseur de cobalt déposée est en effet très proche de l'épaisseur de percolation mise en évidence dans [Giac 98]. Les couplages entre les moments magnétiques s'établissent par l'intermédiaire des ponts métalliques entre des régions où les moments magnétiques sont très corrélés.

L'aimantation à saturation en fonction de la température suit la loi de Bloch avec un coefficient de "raideur" de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-3/2}$, en supposant que la dimensionnalité est égale à 3 (figure 6.11). Cette valeur confirme le caractère plus "dur" du ferromagnétisme du cobalt par rapport à celui du fer.

6.1.2.4 $e_{Co}=15.8\text{\AA}$

Les couches de plus grande épaisseur, $e_{Co}=15.8\text{\AA}$, contiennent des domaines magnétiques plus grands que les couches étudiées précédemment (figure 6.12). A l'état brut de dépôt, les couches sont continues et les couplages magnétiques conduisent à un comportement ferromagnétique à 300K.

- Le premier recuit effectué à 400°C conduit à un comportement réversible superparamagnétique. Les couches deviennent donc discontinues et sont composées de particules magnétiques indépendantes.
- Après le recuit à 500°C , le cycle semble correspondre à une superposition de deux cycles. Le premier, correspondant à des particules superparamagnétiques est semblable au cycle des couches recuites à 400°C . Le second est ouvert et plus carré, correspondant à des particules dont les moments sont bloqués. Il est analogue à celui mesuré sur les couches recuites à 600°C . Les couches recuites à 500°C pourraient donc contenir des particules de deux tailles : des petites particules encore superparamagnétiques et des plus grandes dont l'aimantation est bloquée. Ce résultat est compatible avec un mécanisme de coalescence activé par le recuit thermique.
- Les couches recuites à 600°C , sont composées de grandes particules dont le moment est bloqué. La température de blocage est supérieure à 300K.

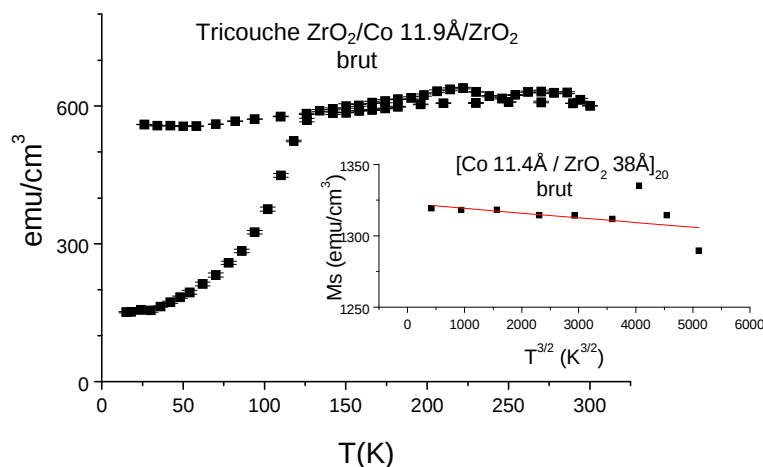


FIG. 6.11 – Courbe ZFC-FC d'une trilocouche $ZrO_2/Co\ 11.9\text{\AA}/ZrO_2$ brute de dépôt avec $H=100\text{Oe}$. Les fluctuations des mesures d'aimantation sont liées à la faiblesse du signal. En insertion : variation de l'aimantation à saturation déduite de l'aimantation à 20 et 30 kOe de la multicouche $[Co\ 11.4\text{\AA}/ZrO_2\ 38\text{\AA}]_{20}$ brute de dépôt en fonction de $T^{3/2}$ (point). Ajustement par la loi de Bloch (ligne continue).

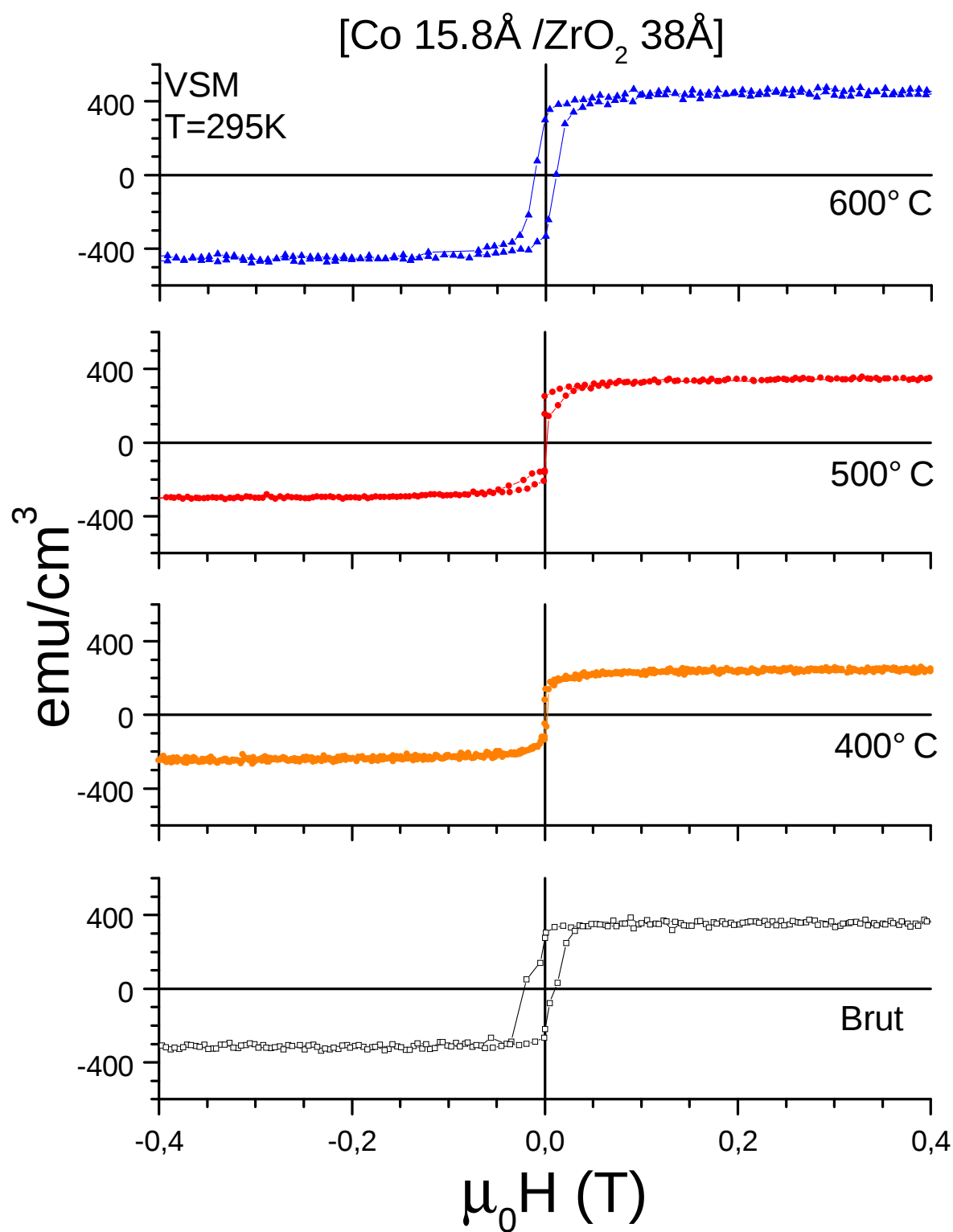


FIG. 6.12 – Cycles d'aimantation des multicouches $[\text{Co } 15.8\text{\AA} / \text{ZrO}_2 \text{ } 38\text{\AA}]_{40}$ brute de dépôt et recuites à 500, 550 et 600° C, mesurés au VSM à 295K.

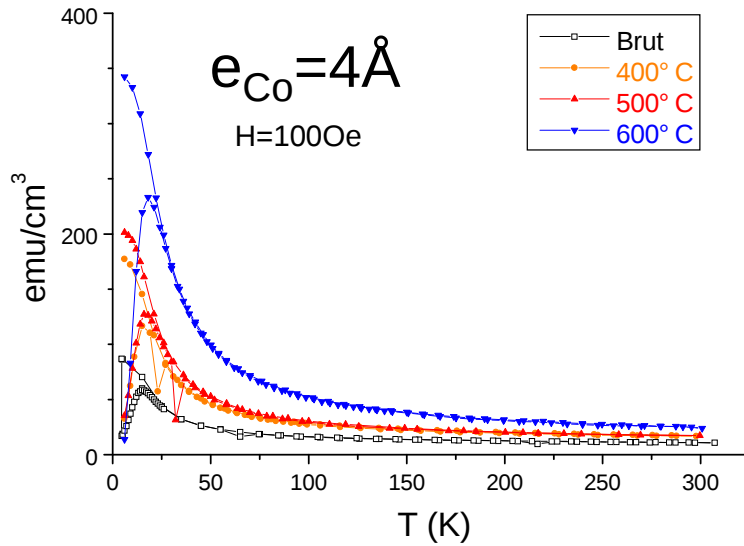


FIG. 6.13 – Courbes ZFC-FC des multicouches $[\text{Co } 4\text{\AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA}]_{20}$ brute de dépôt et recuites à 400, 500 et 600°C, avec $H=100$ Oe.

6.1.3 Multicouches Co/SiO₂

Des mesures de ZFC-FC, de cycles d'aimantation et d'aimantation à saturation ont été effectuées sur les multicouches Co/SiO₂. Nous présentons, dans un premier temps, une revue des résultats par ordre croissant d'épaisseur de cobalt déposé (multicouches brute et recuites). Dans un second temps, nous récapitulons les informations morphologiques et structurales extraites des mesures magnétiques.

6.1.3.1 Revue des résultats par épaisseur de cobalt déposé

$e_{\text{Co}}=4$ et $6.9\text{\AA}$

Les couches d'épaisseur $e_{\text{Co}}=4\text{\AA}$ brutes de dépôt sont composées de petites particules relativement sphériques, étant donné que le seuil de percolation est atteint pour $e_{\text{Co}}\sim 20\text{\AA}$. Ces particules sont superparamagnétiques à 300K d'après l'allure des courbes ZFC-FC (figure 6.13). La température de blocage est très petite, de l'ordre de 30K. En prenant $K=4.4 \cdot 10^6$ erg/cm³, constante d'anisotropie magnétocristalline du cobalt massif, le rayon des particules est estimé à $18\text{\AA}$. Avec le recuit thermique, la température de blocage augmente très peu, les particules restent superparamagnétiques à 300K. Après un recuit à 600°C, les particules possèdent un rayon $R_{TB}=20\text{\AA}$, d'après T_B . L'ajustement du cycle d'aimantation mesuré à 295K fournit un rayon plus petit : $R_{\text{Lang}}=13\text{\AA}$. Une troisième estimation peut être effectuée à partir de l'ajustement de la partie réversible de l'aimantation FC et RZFC à l'aide de la loi de Curie-Weiss. Le rayon obtenu est alors comparable au précédent $R_{CW}=11\text{\AA}$. Enfin, la taille la plus probable peut être estimée à partir de la température correspondant au point d'inflexion de la courbe RZFC : $R_{\text{prob}}=13\text{\AA}$.

Le désaccord entre certaines de ces méthodes d'estimation de la taille des particules a déjà été évoqué dans les deux systèmes précédents. Il peut avoir plusieurs origines : sous-estimation de K dans la conversion entre la température des courbes ZFC-FC et le volume de blocage correspondant, sous-estimation de l'anisotropie dans l'ajustement des cycles $M(H)$ (la difficulté à saturer l'assemblée est interprétée comme une taille réduite de particules), et surestimation de l'aimantation à saturation des particules. Selon la valeur de e_{Co} , certaines origines sont plus vraisemblables que d'autres. Nous reviendrons en détail sur cette délicate détermination *absolue* de

la taille des particules dans la section (§ 6.1.3.2). Jusqu'alors, nous pouvons nous fier aux variations *relatives* des tailles obtenues d'une multicouche à l'autre.

Pour les multicouches $e_{Co}=4\text{\AA}$, les tailles obtenues montrent que les particules grossissent avec la température de recuit. Compte tenu de l'absence de distribution de taille des particules et de leur forme assez sphérique, la différence entre les estimations de la valeur absolue de la taille des particules provient principalement de la surestimation de la valeur de M_S des particules et de la sous-estimation de l'anisotropie et de sa constante K : les spins à la surface des particules ou proches de celle-ci peuvent constituer une couche difficile à saturer en raison de la déviation des spins par rapport au champ appliqué ("canting") et ajouter un terme d'anisotropie supplémentaire.

Pour les multicouches $e_{Co}=6.9\text{\AA}$ (figure 6.14), les courbes ZFC-FC sont analogues à celles mesurées sur les multicouches $e_{Co}=4\text{\AA}$. Les particules des quatre multicouches brute ou recuites sont superparamagnétiques à 300K. A traitement thermique égal, la température de blocage dans les multicouches $e_{Co}=6.9\text{\AA}$ est supérieure à celle dans les multicouche $e_{Co}=4\text{\AA}$. Ce résultat traduit le fait que les particules sont plus grosses pour l'épaisseur e_{Co} la plus grande, quelque soit le traitement thermique. De même que pour $e_{Co}=4\text{\AA}$, le désaccord entre les différentes estimations semblent montrer la présence d'atomes de surface dont le moment possède un comportement magnétique différent des moments au coeur des particules.

$e_{Co}=9.7$ et $11.6\text{\AA}$

Les couches d'épaisseurs $e_{Co}=9.7\text{\AA}$ sont composées de particules superparamagnétiques à 300K (figure 6.15a et b). La température de blocage augmente avec la température de recuit et est maximale pour le recuit à 600°C , $T_B \sim 125\text{K}$. En dessous de cette température, le cycle d'aimantation s'ouvre de plus en plus à mesure que la température diminue (cf. les variations du champ coercitif en fonction de T en insertion de la figure 6.15a). La température de blocage correspond bien à la température à partir de laquelle il n'y a pas d'hystérésis et que le comportement superparamagnétique s'instaure. Ce comportement superparamagnétique peut être mis en évidence en superposant les cycles d'aimantation en fonction de H/T (figure 6.15 b).

De manière qualitative, l'augmentation de la taille des particules avec le recuit est donnée

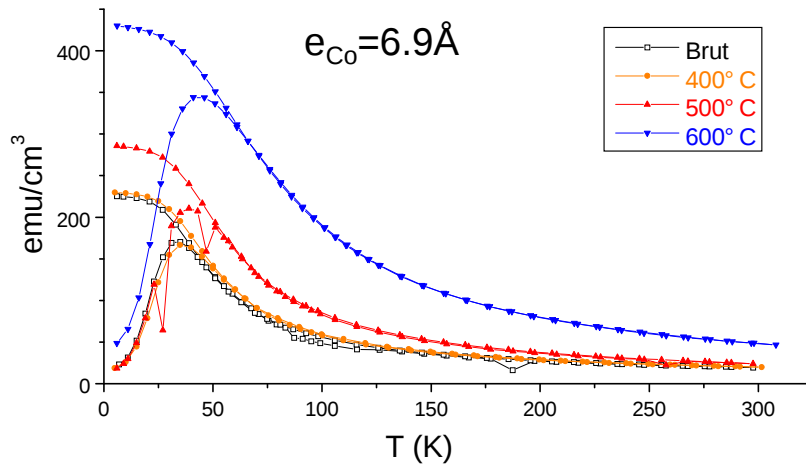


FIG. 6.14 – Courbes ZFC-FC avec $H=100$ Oe des multicouches $[\text{Co } 6.9\text{\AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA}]_{20}$ brute de dépôt et recuites à 400, 500 et 600°C .

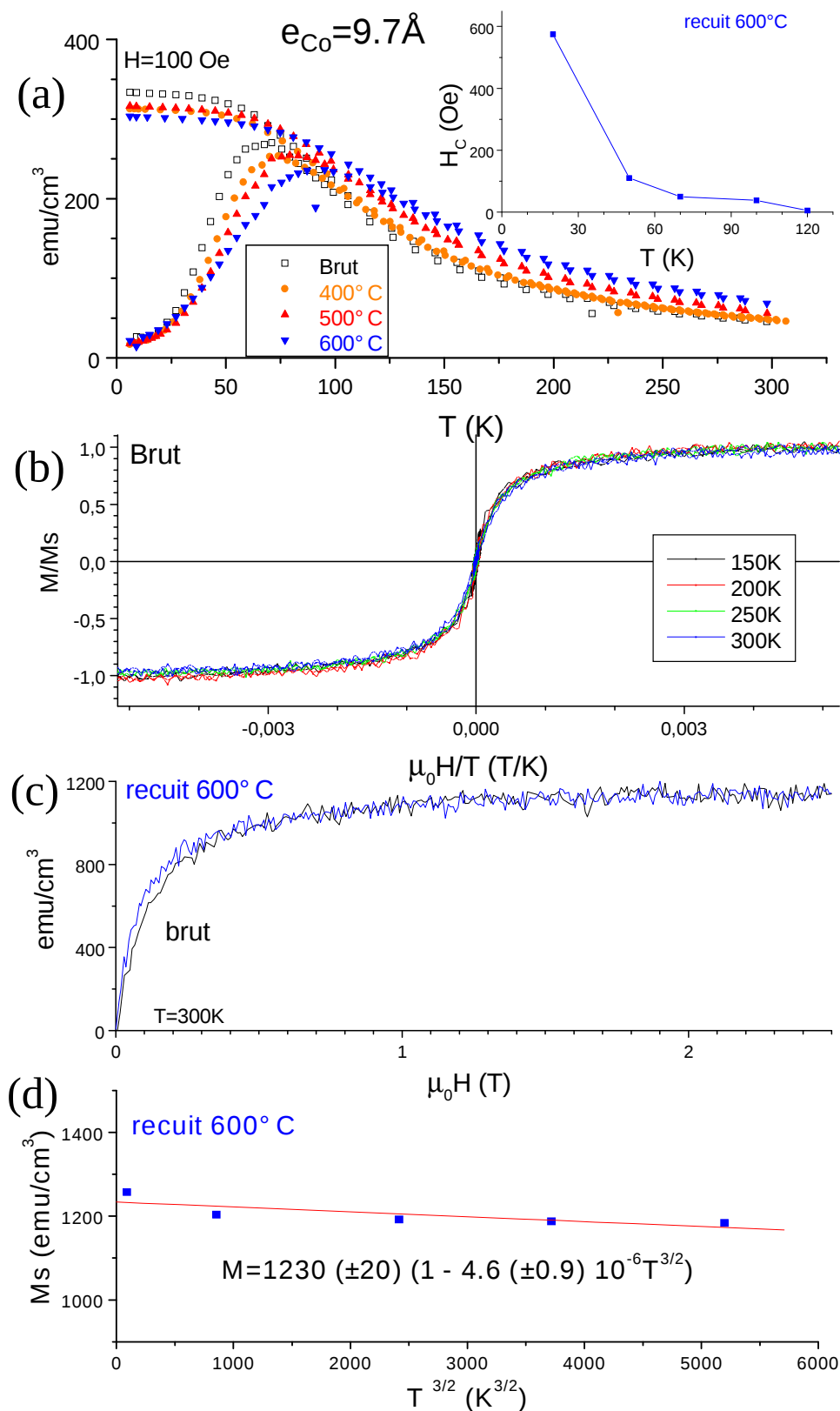


FIG. 6.15 – Mesures magnétiques sur les multicouches $[\text{Co } 9.7\text{\AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA}]_{20}$ brute de dépôt et recuites à 400, 500 et 600°C. (a) Courbes ZFC-FC. En insertion, variation du champ coercitif mesuré au VSM sur les cycles d'aimantation de la multicouche recuite à 600°C en fonction de la température. (b) Superposition des cycles d'aimantation mesurés à plusieurs températures et tracés en fonction de H/T pour la multicouche brute de dépôt. (c) Comparaison des cycles d'aimantation des multicouches brutes et recuites à 600°C mesurés à 300K. (d) Variation avec la température de l'aimantation à saturation de la multicouche recuite à 600°C selon la loi de Bloch.

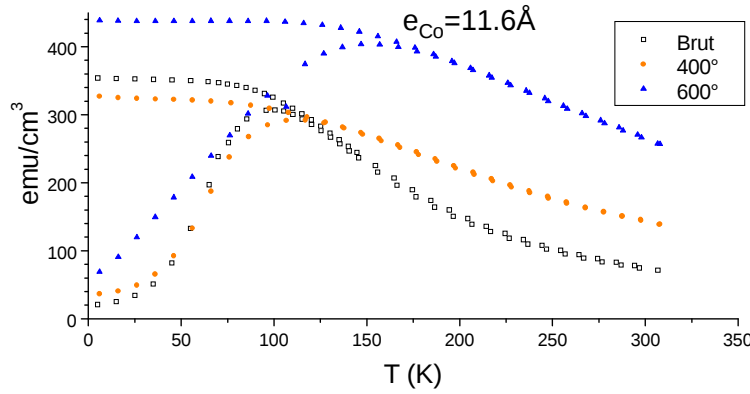


FIG. 6.16 – Courbes ZFC-FC des multicouches $[\text{Co } 11.6\text{\AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA}]_{20}$ brute de dépôt ou recuite à 400 et 600°C, avec $H=100\text{Oe}$.

par la pente à l'origine des courbes $M(H)$ (figure 6.15c). Cette pente est déterminée par les plus grosses particules, d'une part parce qu'elles contiennent plus d'atomes magnétiques et d'autre part parce qu'elles gagnent plus d'énergie que les petites particules à aligner leur moment dans la direction du champ appliqué (direction de mesure). La partie haute température des courbes ZFC-FC confirme évidemment ce résultat, puisque pour $H=100\text{Oe}$ la pente à l'origine de $M(H)$ suit la loi de Curie-Weiss (figure 6.15a). L'ajustement des courbes ZFC-FC donne $R=18$ et $20\text{\AA}$ pour les multicouches respectivement brute et recuite à 600°C. L'ajustement des cycles (figure 6.15c) à l'aide de la fonction de Langevin donne pour sa part des rayons comparables, de 22 et $24\text{\AA}$.

La variation de l'aimantation à saturation avec la température a été étudiée sur la multicouche discontinue $e_{Co}=9.7\text{\AA}$ recuite à 600°C (figure 6.15d). Avec les quelques points obtenus à partir des cycles d'aimantation, cette variation a été ajustée selon la loi de Bloch avec l'exposant $\alpha=3/2$ (système 3D). La valeur du coefficient de Bloch est du bon ordre de grandeur, $B=5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{3/2}$, indiquant qu'il n'y a pas de réduction de la dureté du ferromagnétisme du cobalt qui pourrait être due aux dimensions nanométriques des cristallites.

Le comportement magnétique de la multicouche d'épaisseur supérieure $e_{Co}=11.6\text{\AA}$, est analogue à celui de la multicouche $e_{Co}=9.7\text{\AA}$. La température de blocage augmente avec la température de recuit (figure 6.16). Quelque soit le traitement thermique (jusqu'à $T_R=600^\circ\text{C}$), les particules sont superparamagnétiques à 300K. Après un recuit, les particules sont nettement plus grandes que celles de l'épaisseur inférieure ($e_{Co}=9.7\text{\AA}$), compte tenu de la forte valeur de l'aimantation à 300K sous $H=100\text{Oe}$: $M>150 \text{ emu/cm}^3$.

$e_{Co}=15.3$ et $19.1\text{\AA}$

Quel que soit le traitement thermique, l'aimantation FC des couches $e_{Co}=15.3\text{\AA}$ varie peu avec la température (figure 6.17a). Le champ appliqué, $H=100 \text{ Oe}$, permet de polariser en majeure partie ces couches. Ces couches possèdent une température de blocage d'au moins 200K que l'on pourrait mesurer avec un champ appliqué plus petit (figure 6.17). La taille des particules est donc plus grande que celles des particules des couches d'épaisseurs plus petites.

T_B passe de 125K à au moins 200K pour les couches brutes de dépôt lorsque e_{Co} augmente de 11.6 à $15.3\text{\AA}$. Cet accroissement de la température de blocage est lié à l'augmentation de la taille.

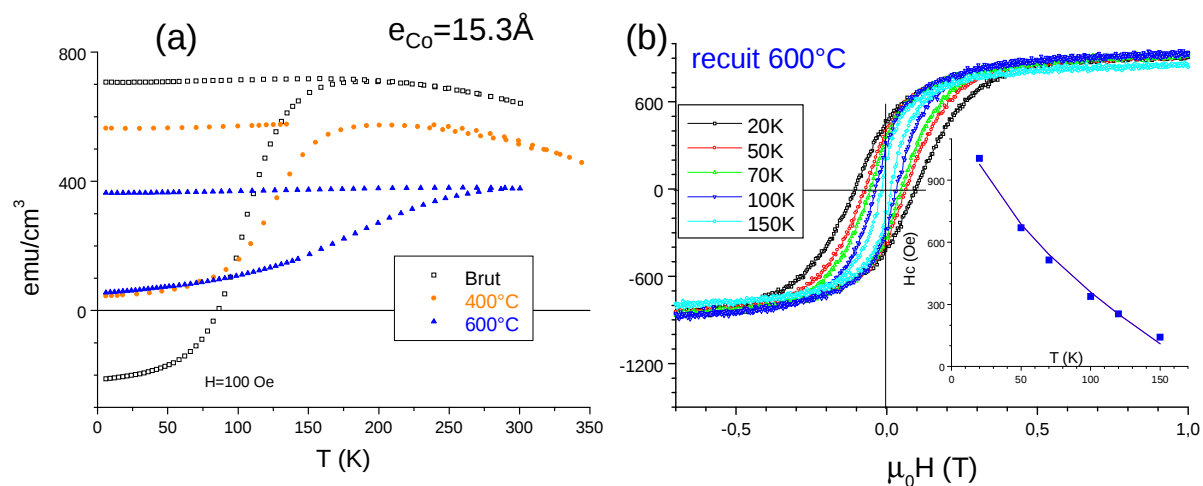


FIG. 6.17 – Mesures magnétiques effectuées sur la multicouche $[\text{Co } 15.3 \text{ \AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43 \text{ \AA}]_{20}$ brute de dépôt ou recuite à 400 et 600°C : (a) Courbes ZFC-FC en fonction du traitement thermique avec $H = 100 \text{ Oe}$; (b) Cycles d'aimantation de la multicouche recuite à 600°C mesurés à plusieurs températures. En insertion : variation du champ coercitif avec la température.

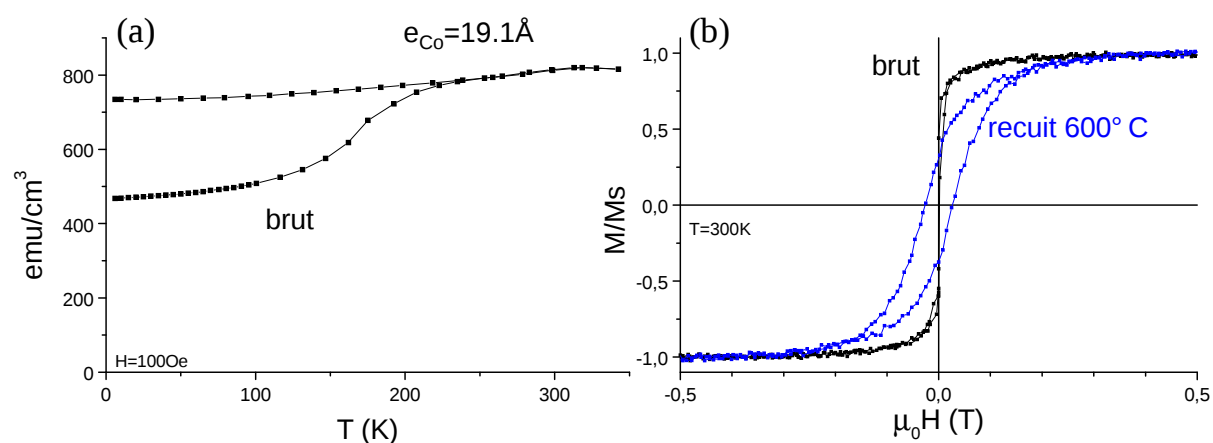


FIG. 6.18 – Mesures magnétiques effectuées sur les multicouches $[\text{Co } 19.1 \text{ \AA} / \text{SiO}_2 \text{ } 43 \text{ \AA}]_{20}$ brute de dépôt et recuite à 600°C : (a) courbe ZFC-FC avec $H = 100 \text{ Oe}$; (b) cycles d'aimantation mesurés au VSM à 300K.

La variation du champ coercitif avec la température dans les couches $e_{Co}=15.3\text{\AA}$ recuites à 600°C (figure 6.17b), suggère une température de blocage proche de 200K. La multicouche $e_{Co}=15.3\text{\AA}$ recuite à 600°C possède donc une température de blocage semblable à celle à l'état brut de dépôt. Deux termes se compensent donc dans la hauteur de la barrière de blocage. D'un côté, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline augmente en raison du volume croissant des particules. De l'autre, la mise en forme plus compacte des particules tend à diminuer l'énergie d'anisotropie de forme (Le cliché de microscopie électronique effectué sur une couche d'épaisseur analogue ($e_{Co}=16\text{\AA}$) brute de dépôt montre que la plupart des particules ne sont pas sphériques (figure 4.13)).

L'aimantation FC des couches $e_{Co}=19.1\text{\AA}$ brutes de dépôt, varie peu avec la température (figure 6.18a). Le champ appliqué, $H=100\text{ Oe}$, permet de polariser entièrement les couches d'épaisseurs $e_{Co}=19.1\text{\AA}$. Celles-ci se composent de particules magnétiques encore plus grandes que celles des couches $e_{Co}=15.3\text{\AA}$ (cf. cliché de microscopie, figure 4.13). Le comportement magnétique correspond à celui d'un ferromagnétique doux à 300K. A plus basse température, la forme filandreuse des particules intriquées les unes dans les autres se traduit par des couplages indirects magnétostatiques antagonistes (frustrés) et un désordre d'orientation des moments magnétiques⁴. Après un recuit à 600°C , l'ouverture du cycle est plus importante en raison de la température de blocage supérieure à 300K (figure 6.18b). Les moments magnétiques sont gelés à 300K et la taille des particules est vraisemblablement très grande, compte tenu de la taille observée sur des clichés de microscopie électronique (figures 4.14 et 4.15).

6.1.3.2 Données structurales et morphologiques

Aimantation à saturation

Les valeurs de l'aimantation à saturation des multicouches Co/SiO₂ brutes et recuites mesurées au VSM ou au SQUID sont présentées sur la figure (6.19). L'aimantation à saturation augmente avec l'épaisseur de cobalt déposée et tend vers celle du cobalt massif, $M_S(\text{Co massif})=1445\text{ emu/cm}^3$. La courbe moyenne en pointillé correspond à un ajustement par la formule suivante :

$$M_S(e_{Co}) = M_S(\text{Co massif}) (1 - 3\delta/R)$$

où R est le rayon des particules supposé être proportionnel à l'épaisseur de cobalt déposée e_{Co} . Ce modèle considère que l'équivalent d'une couche atomique d'épaisseur constante, δ autour des particules est perdue du point de vue magnétique (aimantation à saturation nulle). L'accord de ce modèle avec les valeurs expérimentales suggère donc fortement la présence d'une aimantation réduite à la surface des particules. En supposant une aimantation nulle en surface, l'épaisseur de cette couche "morte" est très faible ($<1\text{\AA}$). En supposant une couche d'aimantation non nulle simplement réduite, l'épaisseur de couche "morte" est trouvée plus grande.

La présence d'une couche magnétique avec une aimantation réduite peut être due à la présence de spins de surface déviés par rapport à la direction du champ même sous 5T. Elle peut aussi être due à la présence d'ions paramagnétiques en bordure d'agrégats, dans une zone interfaciale entre les agrégats et la matrice SiO₂, et/ou isolés dans la matrice.

⁴Des couplages directs d'échange s'effectuent par les ponts métalliques séparant des régions dans lesquelles les moments magnétiques sont localement corrélés

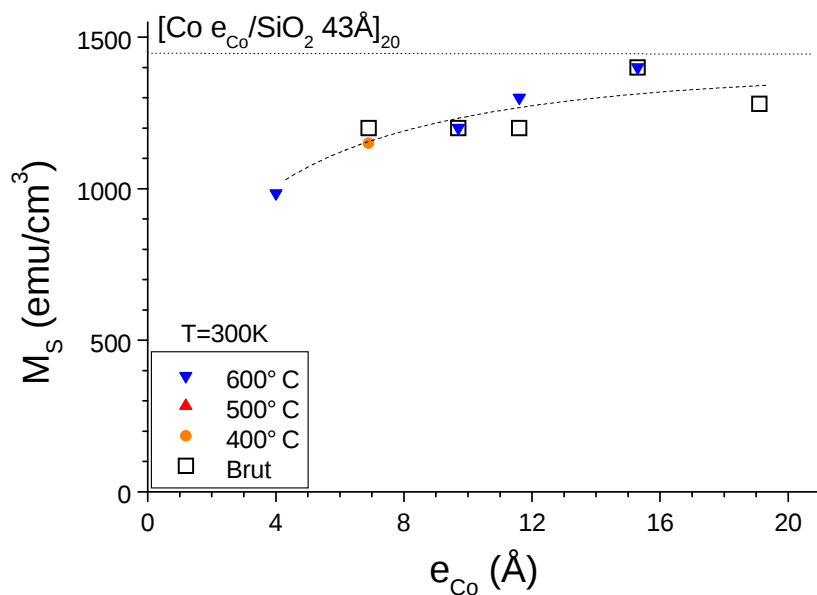


FIG. 6.19 – Valeur de l'aimantation à saturation mesurée au SQUID ou au VSM à 300K des multicouches $[Co e_{Co}/SiO_2 43\text{\AA}]_{20}$ en fonction de l'épaisseur de cobalt déposée e_{Co} et du recuit thermique. La dispersion des valeurs par rapport au modèle de couche morte (ligne pointillée) est due à l'erreur d'estimation de la surface de l'échantillon pour connaître le volume de cobalt présent dans l'échantillon. La valeur de M_s dans du cobalt massif est indiquée par une droite horizontale.

Estimations de la taille des particules magnétiques

Le but de cette section est de montrer comment tirer des informations sur la morphologie des particules (taille et forme) à partir des mesures magnétiques. Nous montrons les limitations des diverses méthodes d'estimation compte tenu de la distribution de taille des particules, des couplages entre leur moment magnétique et de l'éventuelle présence de spins à l'interface particules/oxyde dont le comportement est différent de ceux au coeur des particules. A partir des mesures ZFC, trois tailles caractéristiques peuvent être obtenues : le volume le plus probable, le volume maximal et le volume de Curie-Weiss situé entre les deux premiers. A partir du cycle d'aimantation, on peut obtenir un volume de Langevin. Pour faciliter la comparaison des volumes estimés, les particules sont supposées sphériques quelque soient e_{Co} et T_R . Cette supposition est d'autant moins adaptée à décrire la morphologie des particules lorsque les couches de cobalt sont épaisses, brutes de dépôt ou recuites à température modérée. Pour terminer, nous comparons les rayons estimés avec ceux issus des autres techniques : GISAXS, Microscopie et EXAFS

Distribution de taille

Les variations des courbes ZFC-FC à basse température sont en partie liées à la distribution de taille (et forme) des particules. Prenons le cas simple d'une assemblée de particules polydisperses de même forme. La remontée de l'aimantation RZFC lorsque T croît est due au déblocage des particules de plus en plus grandes dont le moment n'était pas aligné selon le champ appliqué. La redescente de la partie ZFC avant la température de déblocage de la plus grande particule est liée à la diminution de la composante selon le champ appliqué de l'aimantation des particules libres (plus petites) en raison des fluctuations thermiques croissantes. Dans cette même gamme de température, la diminution de l'aimantation FC est aussi liée à la réduction de la composante selon le champ de l'aimantation des particules libres. On suppose d'une part que les particules bloquées de même volume V ne contribuent pas à l'aimantation RZFC (orientations aléatoires des moments gelés), mais qu'elles contribuent pleinement à l'aimantation FC (moments bloqués dans la direction du champ). D'autre part on considère que le comportement des moments libres est semblable dans la remontée ZFC et la descente FC. La descente FC est

donc supposée réversible (assemblée de particules indépendantes). Avec ces hypothèses, la différence des aimantations FC-ZFC correspond à la loi de Curie-Weiss intégrée par la distribution de volume. Comme la température de blocage d'une particule est proportionnelle à son volume, la dérivée de la différence entre l'aimantation FC et ZFC par rapport à T équivaut donc à la distribution des températures de blocage. La distribution de la température de blocage correspond donc à une distribution du volume des particules.

La figure (6.20) représente la distribution de taille obtenue à partir des courbes ZFC-FC. La température de blocage la plus probable augmente avec l'épaisseur de cobalt déposée en relation avec la taille des particules. La distribution paraît asymétrique pour les deux petites épaisseurs, $e_{Co}=4$ et $6.9\text{\AA}$, et symétrique pour les épaisseurs plus grandes. L'ajustement par une distribution log-normale donne finalement un facteur d'asymétrie faible. De manière approchée, on peut estimer le volume le plus probable par la température du point d'inflexion de la partie RZFC. Pour les multicouches recuites, nous avons utilisé cette méthode pour estimer le volume le plus probable des particules supposées sphériques.

Rayon le plus probable : R_{prob}

La figure (6.21) reporte les valeurs des rayons les plus probables estimés à partir des courbes ZFC-FC. Dans la conversion entre la température et le volume de blocage, la valeur de la constante

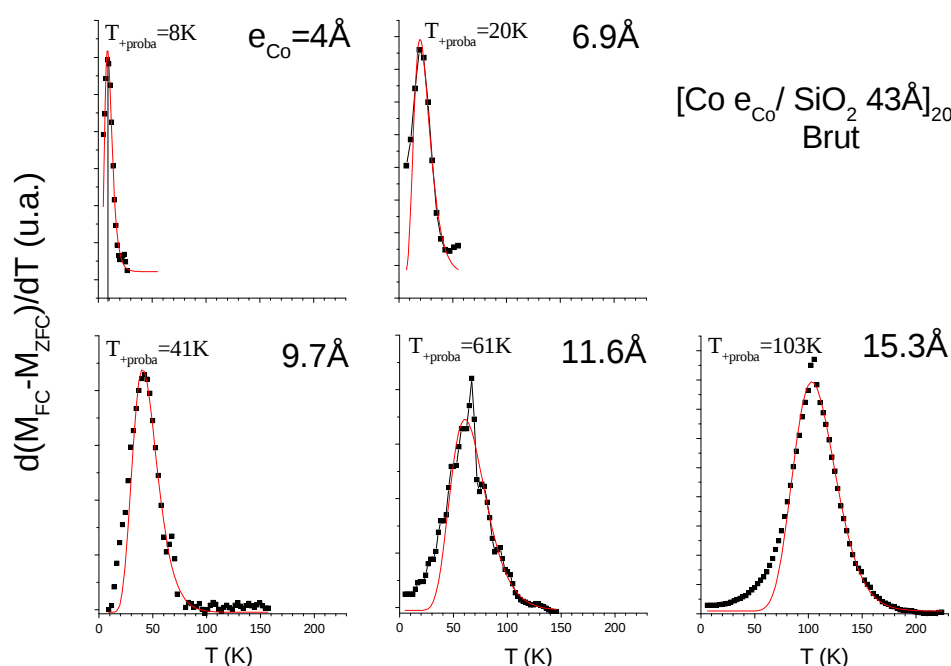


FIG. 6.20 – Détermination de la distribution de taille par l'intermédiaire de la dérivée de la différence des parties irréversibles FC et RZFC à basse température, pour les multicouches $[\text{Co } e_{Co} / \text{SiO}_2 \text{ } 43\text{\AA}]_{20}$ brutes de dépôt pour plusieurs épaisseurs de cobalt déposé e_{Co} . L'abscisse des températures peut être converti en volume. Le volume le plus probable de la distribution de taille est donnée par la température du maximum des courbes. Ces distributions sont ajustées par une fonction log-normale.

d'anisotropie a été choisie égale à celle de l'anisotropie magnétocristalline du cobalt massif (hexagonal compact) : $K=4.4 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$.

Le rayon le plus probable augmente de manière linéaire avec l'épaisseur croissante de cobalt déposée. Il augmente lorsque la température de recuit augmente. Cette augmentation par le recuit thermique est relativement plus faible que celle liée à l'augmentation de la quantité de cobalt déposée.

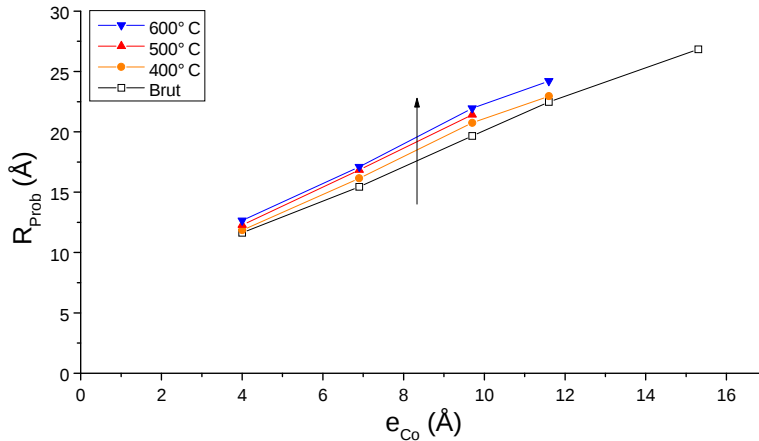


FIG. 6.21 – Evolution du rayon le plus probable déterminée par la distribution de température de blocage (échantillon brut) ou par le point d'inflexion de la courbe RZFC (échantillon recuit) en fonction de e_{Co} et du recuit thermique dans les multicouches $[Co \ e_{Co}/SiO_2 \ 43\text{Å}]_{20}$. Le rayon augmente de manière linéaire avec e_{Co} .

Rayon maximal : R_{MAX}

Les rayons déduits de la température de blocage des courbes ZFC-FC sont rassemblés sur la figure (6.22). La même valeur de K a été utilisée pour la conversion température-volume de blocage. Le rayon maximal, R_{MAX} , est évidemment supérieur à celui le plus probable. R_{MAX} augmente avec l'épaisseur de cobalt déposée et la température de recuit de la même manière que R_{prob} . Les valeurs obtenues peuvent apparaître incompatibles avec la période de la multicouche, $e_{Co}+e_{SiO_2}$, notamment pour les grandes épaisseurs déposées et recuites à 600°C. En fait, l'organisation des particules, observées d'une part en microscopie (figure 4.11) et décrite d'autre part en GISAXS pour expliquer les pics de corrélation en dehors des axes, n'introduit pas de restrictions sur la valeur du rayon selon e_{Co} et $e_{Co}+e_{SiO_2}$, lorsqu'une particule appartenant à un plan supérieur est au dessus du barycentre de trois particules formant un triangle équilatéral dans le plan inférieur⁵. L'absence de variation brusque de R_{MAX} avec le recuit thermique permet aussi de penser qu'il n'y a pas de connexions entre des particules de plans voisins. La valeur de K utilisée peut être remise en cause puisqu'elle ne tient pas compte de l'anisotropie de forme ou d'interface. Enfin, l'intensité du champ appliqué qui doit être la plus petite possible, peut conduire à surestimer le volume de blocage. Ces considérations sont valables pour toute utilisation de la conversion température-volume de blocage : *Les rayons R_{prob} et R_{MAX} déduits des températures de blocage sont surestimés.*

⁵On peut montrer que la condition sur le rayon des particules s'écrit : $2R < \sqrt{\Lambda_{//}^2/3 + (e_{Co} + e_{SiO_2})^2}$, où $\Lambda_{//}$ est la distance séparant le centre des particules dans le plan. En tenant compte de la conservation du volume métallique déposé entre la couche continue nominale d'épaisseur e_{Co} et la couche granulaire de particules dans un réseau hexagonal, $e_{Co} = \frac{8\pi}{3\sqrt{3}} \frac{R^3}{\Lambda_{//}^2}$, la condition précédente équivaut à une inégalité qui est vérifiée, quelque soit e_{Co} , pour $e_{SiO_2}=43\text{Å}$ et toutes les valeurs de R

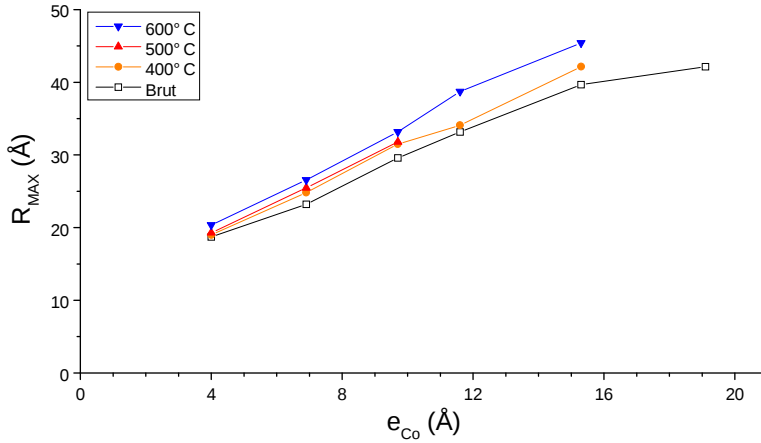


FIG. 6.22 – Valeurs du rayon de la plus grande particule, en fonction de e_{Co} et du recuit thermique, dans les multicouches $[Co\ e_{Co}/SiO_2\ 43\text{Å}]_{20}$.

Rayon de Curie-Weiss : R_{CW}

Dans le cas d'une distribution de taille, le rayon moyen déduit par l'ajustement de la loi de Curie-Weiss correspond à $\sqrt[3]{\langle R^6 \rangle / \langle R^3 \rangle}$ (cf. équation 3.6). Il est compris entre $\langle R \rangle$ et R_{MAX} . Les valeurs obtenues sur les multicouches sont rassemblées sur la figure (6.23).

Le rayon de Curie-Weiss augmente avec l'épaisseur déposée de cobalt et la température de recuit. Il est inférieur aux autres rayons obtenus à partir des températures de blocage à épaisseur de cobalt et traitement thermique égaux. Ce fait, nous l'avons vu précédemment, est lié à la présence de mécanismes gênant la rotation des moments et la saturation complète des particules (M_S surestimée et K sous-estimée).

De l'ajustement par la loi de Curie-Weiss, nous tirons aussi la nature et l'intensité des couplages magnétiques moyens locaux ressentis par les particules. Les valeurs obtenues de la température de Curie-Weiss, T_{CW} , sont relativement imprécises, en raison de la faiblesse du signal. Le signal doit être comparé à celui dû aux impuretés dans le substrat et sur la canne portant l'échantillon pour les petites épaisseurs déposées. La plupart des températures T_{CW} sont positives, indiquant la présence de couplages de type ferromagnétique. L'intensité du couplage augmente avec l'épaisseur de cobalt déposée en raison probablement de l'émergence de couplage direct par les connexions et ramifications entre particules. Pour la plus petite épaisseur sondée, nous ne pouvons pas exclure la présence de couplages antiferromagnétiques (moments antiparallèles) en raison de l'incertitude sur les températures mesurées. L'évolution de T_{CW} avec la température de recuit n'est pas nette. Nous proposons l'interprétation suivante. Pour $e_{Co}=4\text{Å}$, les couplages locaux ferromagnétiques augmentent légèrement d'intensité en raison de l'accroissement de la taille des particules sphériques. Pour les deux épaisseurs les plus grandes, les couplages ferromagnétiques diminuent avec l'augmentation de la compacité des particules (plus sphériques).

Rayon de Langevin : R_{Lang}

Les cycles d'aimantation de plusieurs multicouches ont été ajustés afin d'estimer la taille des domaines magnétiques. Pour les deux petites épaisseurs de cobalt étudiées, $e_{Co}=4$ et 6.9Å , les rayons obtenus à partir des cycles sont semblables à ceux obtenus par l'ajustement des courbes ZFC-FC avec la loi de Curie-Weiss. Par contre, pour les épaisseurs de cobalt plus grandes, le rayon issu de l'ajustement du cycle est plus grand que celui issu de l'ajustement de la courbe ZFC-FC. La loi de Curie-Weiss est valable tant que H/T est faible. Elle est vérifiée dans la par-

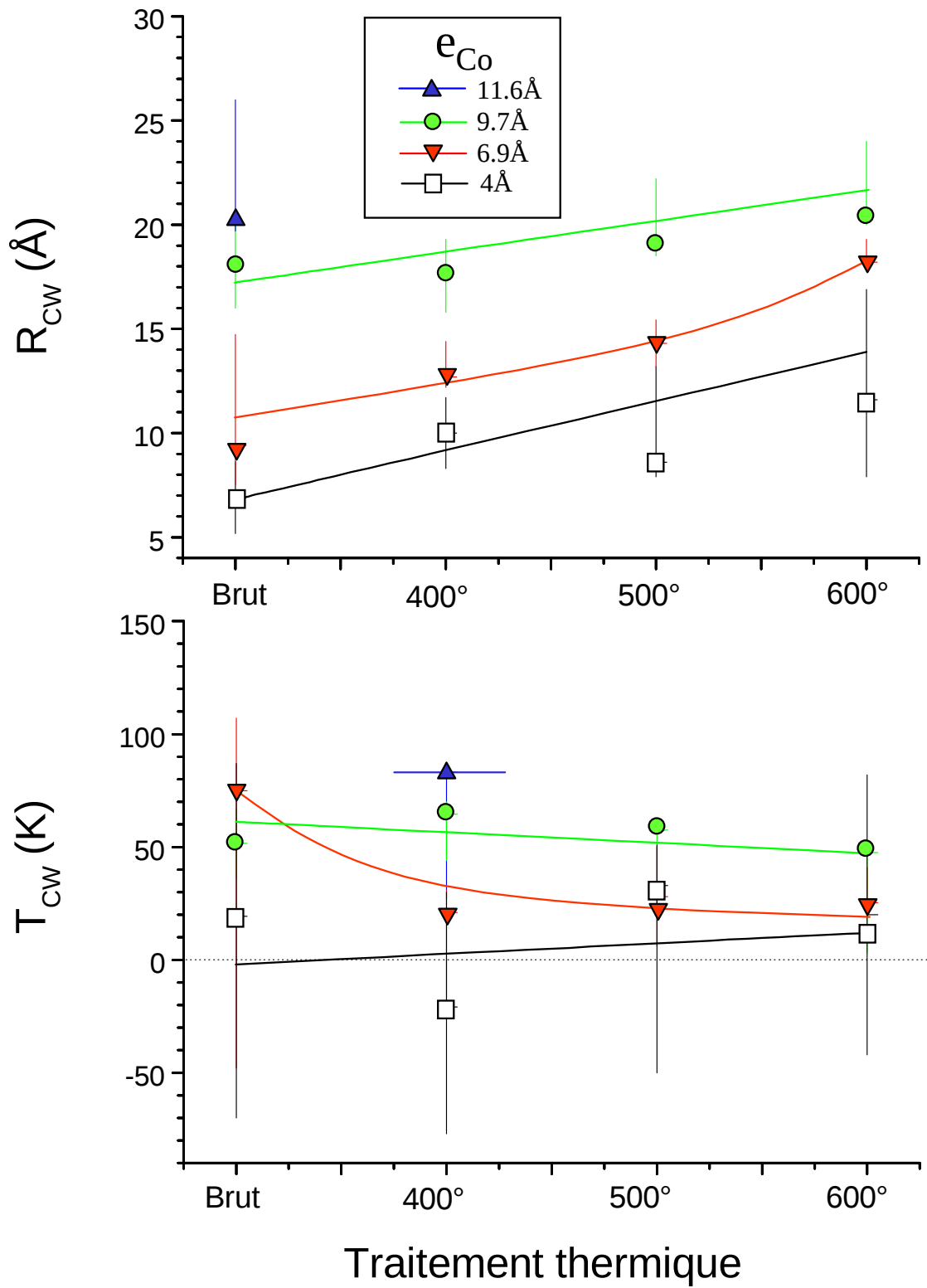


FIG. 6.23 – (a) Valeurs du rayon des particules obtenu à partir de l'ajustement de la partie des courbes ZFC-FC vérifiant la loi de Curie-Weiss dans les multicouches $[Co\ e_{Co}/SiO_2\ 43\text{Å}]_{20}$ en fonction de l'épaisseur de cobalt déposé e_{Co} et du recuit thermique. (b) Valeur de la température de Curie-Weiss donnant l'intensité du couplage magnétique local moyen entre particules voisines. Le signe indique la nature ferro- ou antiferromagnétique de ce couplage.

tie réversible haute température (au dessus de T_B) à champ constant faible (100Oe) dans une mesure ZFC-FC et correspond au développement limité de la fonction de Langevin en H à l'origine à T fixée. Cependant, les valeurs de M au voisinage de l'origine ne déterminent que partiellement la courbe d'ajustement du cycle. Les rayons R_{Lang} et R_{CW} sont donc différents. De manière générale, la pente initiale de la courbe d'ajustement est supérieure à celle de la courbe expérimentale. Cette pente initiale correspond à loi de Curie-Weiss qui est déterminée par les grandes particules. Par conséquent, généralement on obtient $R_{Lang} > R_{CW}$, l'écart entre ces deux valeurs étant relativement faible pour les petites particules (cas de $e_{Co}=4$ et $6.9\text{\AA}$). Par ailleurs, ce rayon est probablement surestimé compte tenu de la valeur maximale de M_S utilisée pour l'ajustement. De plus, la fonction de Langevin n'est pas adaptée à décrire des systèmes magnétiques anisotropes. L'anisotropie gouverne notamment les variations de l'aimantation à champ fort et influence donc davantage les valeurs de R_{Lang} que celles de R_{CW} (que l'on obtient à partir de M à 100Oe). Les valeurs des rayons déduites des courbes ZFC-FC (R_{CW} , R_{MAX} , R_{prob}) sont donc plus fiables que celles obtenues des cycles d'aimantation (R_{Lang}).

Comparaison des tailles magnétiques, GISAXS et EXAFS

La figure (6.24) reporte les valeurs des rayons estimées dans les multicouches Co/SiO₂ en fonction de l'épaisseur de métal déposé. Les variations des rayons avec e_{Co} et la température de recuit, T_R , sont semblables quelque soit la technique utilisée : R augmente de manière monotone lorsque e_{Co} et T_R augmentent. Les polygones délimitent ainsi les valeurs de R obtenues pour chaque technique. Afin d'établir une correspondance entre les rayons GISAXS et ceux issus de la microscopie électronique, la partie supérieure du polygone relatif au GISAXS est déplacée vers les grandes valeurs de R . Les rayons EXAFS sont obtenus en considérant que la réduction du nombre de premiers voisins est intégralement déterminée par l'effet de taille réduite des particules.

Les rayons issus des mesures magnétiques, du GISAXS, de l'EXAFS et de la microscopie électronique (MET) ne sont pas identiques. Les rayons magnétiques R_{MAX} et R_{prob} sont supérieurs aux rayons GISAXS et magnétiques R_{CW} , eux-mêmes supérieurs aux rayons EXAFS. Les rayons GISAXS correspondent vraisemblablement le plus aux rayons réels.

Les rayons R_{MAX} et R_{prob} sont surestimés, en raison de la valeur de la constante d'anisotropie sous-évaluée et des couplages entre particules. Les rayons R_{CW} devraient être compris entre R_{MAX} et R_{prob} , ils sont sous-estimés en raison de la valeur maximale de M_S utilisée pour les obtenir. Etant donné que les rayons R_{CW} sont comparables aux rayons GISAXS seulement pour les petites valeurs de e_{Co} , *les rayons déduits des mesures magnétiques sont donc surévalués par rapport à ceux du GISAXS et de la microscopie*. Même lorsque les particules sont sphériques (recuit 600°C), les couplages magnétiques d'échange lorsque les particules sont très proches (figure 4.11) ou magnétostatiques lorsqu'elles sont plus éloignées, forment probablement des domaines de corrélations magnétiques (correspondant à des "particules magnétiques") dépassant la taille réelle des particules métalliques.

Les rayons EXAFS sont tous inférieurs à ceux mesurés en GISAXS et MET, parce que des atomes de cobalt sondés possèdent un nombre peu important de voisins cobalt (<6), voire aucun, et/ou possèdent des premiers voisins cobalt à des distances trop écartées de la distance moyenne Co-Co (liaisons Co-Co "désordonnées"). En tenant compte de la fraction métallique, f , fraction d'atomes de cobalt possédant au moins un atome voisin de cobalt à une distance très

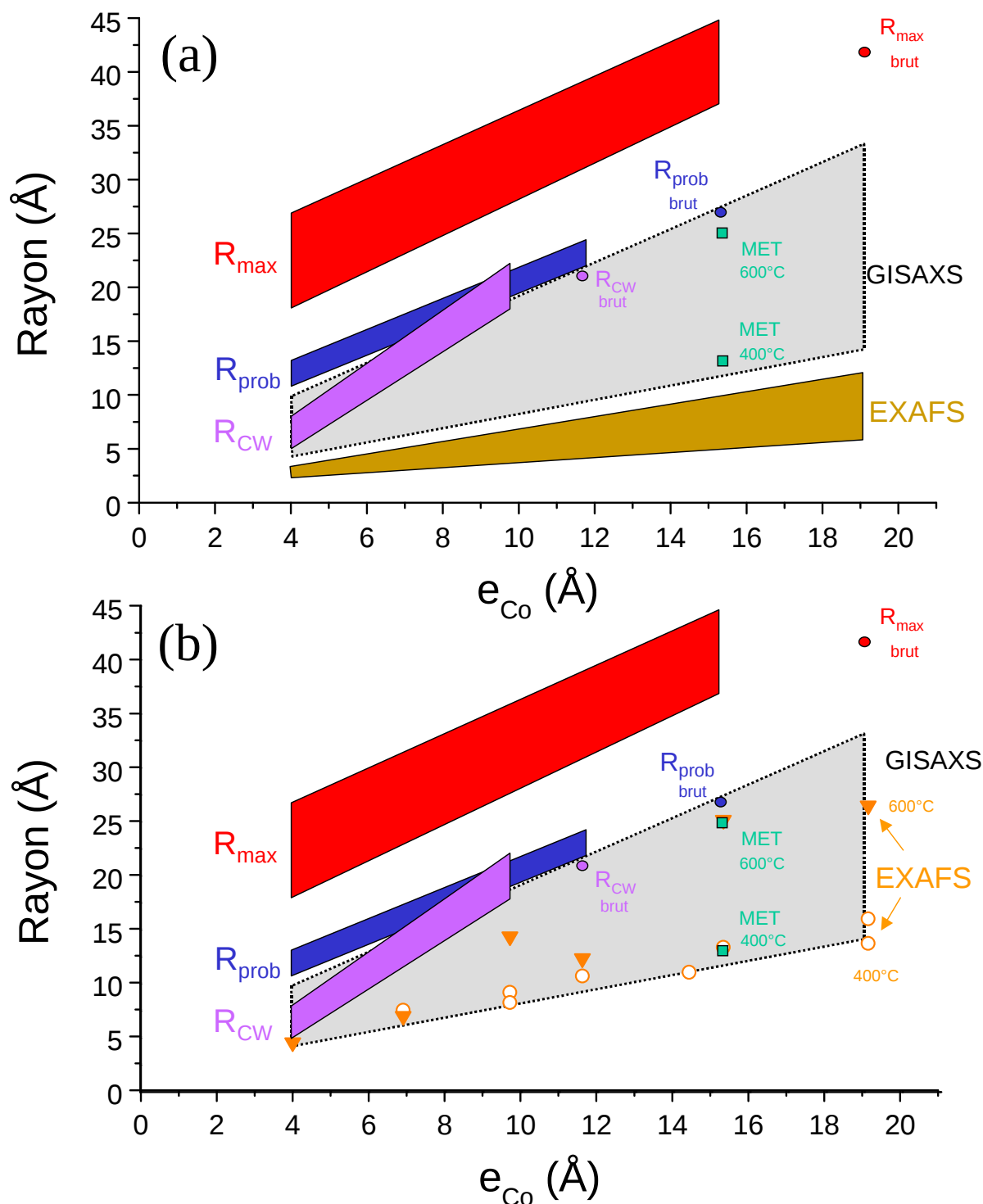


FIG. 6.24 – Comparaison des rayons estimés par les mesures magnétiques (R_{prob} , R_{MAX} et R_{CW}), les images GISAXS, l'EXAFS et la microscopie électronique (MET), dans les multicouches $[Co\ e_{Co}/SiO_2\ 43\text{\AA}]_{20}$ en fonction de l'épaisseur de cobalt déposé e_{Co} et du recuit thermique. Les polygones représentent les limites atteintes par ces valeurs. Pour une épaisseur donnée e_{Co} , quelque soit la technique utilisée, le rayon augmente de l'état brut de dépôt au recuit à 600°C. (a) La limite supérieure du polygone des rayons GISAXS a été agrandie afin de correspondre aux rayons mesurés par microscopie. (b) Les séries de rayons EXAFS obtenus pour les deux recuits à 400 et 600°C (resp. cercles creux et triangles) ont été corrigées à l'aide de la fraction métallique pour les ajuster aux rayons MET de l'épaisseur $e_{Co}=15.3\text{\AA}$ (voir texte).

voisine de la distance moyenne Co-Co dans l'échantillon, le rayon déduit du nombre de voisins EXAFS est alors réhaussé. En supposant qu'une épaisseur nominale constante λ d'atomes de cobalt déposés est perdue, *atomes isolés sans aucun voisin cobalt*, f varie en fonction de e_{Co} selon :

$$f = (e_{Co} - \lambda) / e_{Co} \quad (6.2)$$

En tenant compte de cette fraction, les rayons EXAFS peuvent correspondre à ceux mesurés au MET et en GISAXS pour une certaine valeur de λ (figure 6.24b). Pour les couches recuites à 400 et 600°C, λ vaut respectivement 2.8 et 1.8Å. En l'absence de données sur la taille des particules sphériques à l'état brut de dépôt, les rayons EXAFS correspondant n'ont pas été corrigés et présentés sur la figure (6.24b). Toutefois, une valeur de λ d'au moins 3Å est nécessaire pour satisfaire la relation d'ordre entre les rayons des couches brutes de dépôt et recuites à 400°C : $R_{brut} < R_{400^\circ C}$.

6.1.4 Résumé

Les propriétés magnétiques des multicouches métal-oxyde dépendent de la nature du métal, de l'épaisseur de métal déposé, du traitement thermique et de la température de mesure. Deux mécanismes régissent ces propriétés magnétiques. Le premier mécanisme correspond à la présence de petites particules superparamagnétiques dont les moments fluctuent par rapport au temps de mesure (1-100s) au delà d'une température dite de blocage. En dessous de cette température, les moments sont apparemment figés dans des directions distribuées de manière plus ou moins désordonnées. La taille maximale des particules est liée à la température de blocage qui augmente avec l'épaisseur de métal déposée et la température de recuit. Le second mécanisme correspond aux couplages magnétiques existant entre les moments des particules. Ceux-ci sont d'autant plus déterminants que la température est basse et que les particules sont grandes, connectées et ramifiées.

A 300K, les multicouches brutes de dépôt sont superparamagnétiques en dessous d'une certaine épaisseur de métal déposé qui correspond à l'épaisseur de percolation magnétique, e_{MAG} . Au dessus de ce seuil, le comportement magnétique est proche de celui du ferromagnétisme de l'élément métallique à l'état massif. Cette épaisseur critique dépend du métal. Pour les multicouches Fe/ZrO₂, Co/ZrO₂ et Co/SiO₂, la percolation magnétique se situe respectivement vers $e_{Fe}=9\text{Å}$, $e_{Co}=12\text{Å}$ et $e_{Co}=20\text{Å}$. Un recuit thermique permet de déplacer ce seuil de percolation vers les grandes épaisseurs : les couches de métal d'épaisseur supérieure et proche de e_{MAG} sont ferromagnétiques à l'état brut de dépôt et deviennent superparamagnétiques après recuit. Le recuit des plus grandes épaisseurs (supérieures à e_{MAG}) provoque une augmentation de la coercitivité, liée à la présence de très grandes particules dont les moments sont gelés à 300K.

Les mesures magnétiques montrent que tous les atomes de métal déposés ne participent pas au magnétisme des multicouches, en accord avec la présence d'atomes non-métalliques mise en évidence par la spectroscopie d'absorption X et Mössbauer. Dans Fe/ZrO₂, la présence d'une couche d'oxyde autour des particules est mise en évidence par un décalage de cycle. Dans

Co/SiO₂, les variations de l'aimantation à saturation avec l'épaisseur suggère qu'une couche morte effective du point de vue magnétique existe aussi autour des particules. Enfin, ces atomes non-magnétiques sont partiellement responsables du désaccord général entre les valeurs des rayons obtenus par les différentes mesures via une surestimation de l'aimantation à saturation et/ou d'une sous-estimation de la barrière d'énergie définissant la température de blocage (les couplages magnétiques expliquent aussi ce désaccord).

La taille des particules magnétiques est distribuée, en accord avec la microscopie électronique et la spectroscopie Mössbauer. Plusieurs tailles caractéristiques de cette distribution peuvent être estimées à partir des mesures ZFC-FC : la taille maximale donnée par la température de blocage, la taille la plus probable donnée en bonne approximation par le point d'inflexion de la remontée ZFC, et la taille d'écart-type relatif, $\langle R^2 \rangle / \langle R \rangle$, tirée de la loi de Curie-Weiss dans la partie réversible hautes températures. Les rayons déduits des mesures magnétiques sont plus grands que les rayons obtenus au MET, en GISAXS et en EXAFS.

Du point de vue de la température de Curie (coefficient de Bloch), le ferromagnétisme du fer dans les couches brutes de dépôt est trouvé plus "doux" que celui du fer à l'état massif, et analogue à celui du fer amorphe ou très mal organisé comme cela est observé par EXAFS et spectroscopie Mössbauer. Au contraire, le ferromagnétisme du cobalt sous forme de particules de tailles réduites est comparable à celui du cobalt à l'état massif.

6.2 Synthèse des résultats

Cette partie du chapitre a pour but de discuter des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation et d'en dégager des points communs. Les trois systèmes étudiés sont comparés à plusieurs reprises mettant en lumière les propriétés intrinsèques de l'élément métallique et de la matrice d'oxyde. Les grandeurs mesurées par chaque technique dépendent des quantités d'atomes de métal présents (figure 6.25) :

- au coeur des agrégats,
- à la surface des agrégats,
- ou isolés dans la matrice d'oxyde.

Les fractions d'atomes de métal (M) localisés dans ces trois sites influent fortement sur les propriétés :

- électroniques : ceux au coeur des agrégats sont métalliques M^0 , tandis que les autres à la périphérie sont des ions de charge δ ($M^{\delta+}$),
- magnétiques : ceux au coeur des agrégats ont leur moment avec un comportement ferro- ou superparamagnétique (FSPM) selon la température, le temps de mesure de la technique utilisée et la taille de l'agrégat, tandis que les autres ont leur moment qui fluctue au cours du temps (PM) quels que soient les trois critères précédents.

Les propriétés de magnétorésistance tunnel entre agrégats dépendent par conséquent de la localisation des atomes de l'élément métallique dans la multicouche et donc de leur organisation à une échelle atomique. Elles dépendent aussi de l'organisation des agrégats, de leur forme et de leur taille à une échelle un peu plus grande que le nanomètre.

6.2.1 Structure atomique

6.2.1.1 Etat du désordre

Le degré de cristallinité des couches de métal brutes de dépôt est étudié à l'aide de quatre techniques : la microscopie électronique, l'EXAFS, la diffraction X et la spectroscopie Mössbauer. La microscopie électronique permet de mesurer "directement" le degré d'ordre des couches de métal dans l'espace. L'EXAFS et la diffraction X en effectuent une moyenne sur l'espace par l'intermédiaire d'une transformée de Fourier (TF). L'EXAFS permet d'obtenir une description de l'ordre *local* ($<10\text{\AA}$) autour des atomes de métal en terme de liaisons avec les voisins atomiques, ordre moyenné sur tous les atomes de métal. La diffraction X indique la nature de l'empilement atomique et requiert un ordre à grande distance. Enfin, la spectroscopie Mössbauer permet de connaître la répartition des atomes de fer dans les différents site selon leur état électronique et magnétiques.

Degré de cristallinité à l'état brut de dépôt

Structure des couches de métal

Le degré de cristallinité des couches de métal Fe et Co à l'état brut de dépôt dépend de l'épaisseur de métal déposé e_M .

L'environnement local autour du métal suivi en EXAFS en fonction de e_M est un environnement moyen composé de voisins atomiques de métal ou oxygène. Pour les plus faibles valeurs de e_M étudiées, l'environnement moyen est dominé par les voisins oxygène. Inversement, pour les plus grandes, l'environnement moyen est composé essentiellement de voisins métalliques. L'information que l'on peut tirer du voisinage en atomes de métal est d'autant plus fiable que la valeur de e_M est grande.

Le nombre de voisins atomiques métal autour des atomes de métal sondés en EXAFS est faible dans les multicouches de faibles épaisseurs e_M . A l'origine de cela, il y a trois raisons qui peuvent se combiner :

- a) Désordre structural important dans l'organisation des atomes de métal. Ce désordre atténue d'autant plus l'intensité des pics de Fourier correspondant à des voisins plus éloignés de l'atome central métallique sondé ;
- b) Absence réelle de voisins métalliques pour un certain nombre d'atomes de métal sondés (taille très réduites des particules et/ou finesse des couches).
- c) Faible fraction d'atomes de métal sondé possédant des voisins atomiques métalliques (même dans une structure ordonnée).

Les raisons b) et c) sont d'autant moins importantes que la valeur de e_M est grande. En consé-

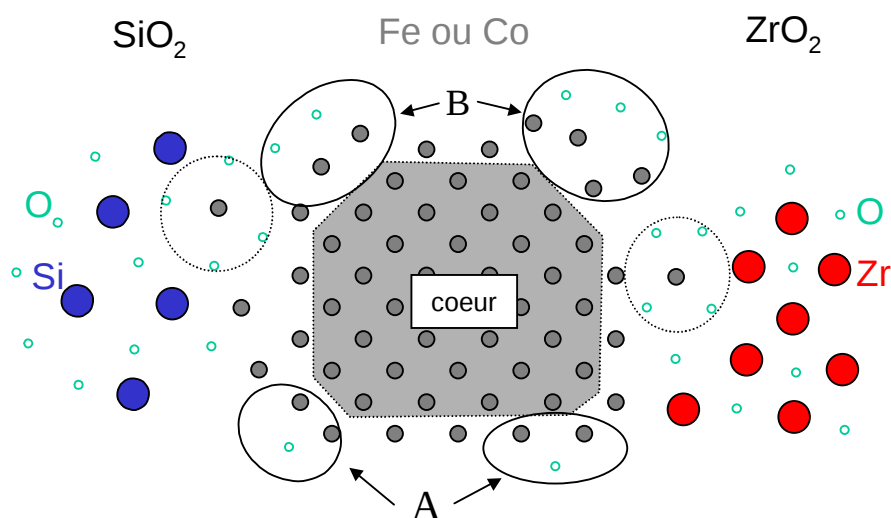


FIG. 6.25 – Schéma de l'ordre local autour des atomes de métal selon leur position éventuelle dans les multicouches discontinues : au cœur de l'agrégat ordonné (zone sombre), en bordure d'agrégats (zones A et B selon la cohérence avec la structure atomique au cœur) ou isolés des atomes de métal et entourés d'atomes d'oxygène, à proximité de l'agrégat (zones pointillées) ou à l'intérieur de la matrice (non représenté). La position des atomes en (A) est cohérente avec celles des atomes au cœur, à l'inverse des atomes en (B). La matrice de SiO_2 est supposée amorphe et celle de ZrO_2 cristallisée. Les moments des atomes de métal dans le cœur ont un comportement ferromagnétique ou superparamagnétique selon la taille de l'agrégat, la température et le temps caractéristique de mesure. Les atomes de cœur sont métalliques M^0 . Ceux entourés complètement d'atomes d'oxygène sont des ions de charge entière : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} et Co^{3+} . Leur moment magnétique possède un comportement paramagnétique. Les atomes des régions (A) et (B) ont un degré d'oxydation variable $M^{\delta+}$ selon le nombre de liaisons M-O mises en jeu, et leurs moments couplés entre eux et avec ceux des atomes de cœur ont un comportement intermédiaire entre celui du paramagnétisme et du ferromagnétisme.

quence, l'ordre local dans les multicouches de grandes épaisseurs de métal est trouvé différent de celui dans les multicouches de petites épaisseurs : pour les grandes épaisseurs, l'environnement local composé de voisins métalliques apparaît ordonné, et pour les petites il est très désordonné. La transition avec e_M d'un environnement local désordonné à ordonné n'est pas brutale. Elle se situe entre $e_{Fe}=15.5$ et $18.5\text{\AA}$ pour Fe/ZrO₂, entre $e_{Co}=6.3$ et $11.7\text{\AA}$ pour les deux séries Co/ZrO₂, et entre $e_{Co}=6.2$ et $9.7\text{\AA}$ pour Co/SiO₂.

- Pour la même matrice (ZrO₂), la transition s'effectue à des épaisseurs plus importantes de fer que de cobalt. Vraisemblablement, la structure moins compacte du fer comparée à celle du cobalt en est principalement la cause puisqu'elle est alors plus sujette au désordre de position atomique. Du point de vue de l'EXAFS, la proximité des deux premières couches de voisins fer ($\Delta R \approx 0.4\text{\AA}$), peut aussi contribuer à introduire un désordre fictif d'analyse.
- Pour le même élément métallique (Co), la transition s'effectue à des épaisseurs plus importantes pour les multicouches composées de ZrO₂ que pour celles composées de SiO₂. L'utilisation de la matrice de SiO₂ est donc préférable. La matrice ZrO₂ peut introduire un désordre dans les couches de métal et/ou diminuer le nombre d'atomes de métal situés dans un environnement métallique ordonné (cf. spectres EXAFS des premières séries de Co et Fe/ZrO₂).

Les trois raisons a), b) et c) influent également sur la valeur du facteur de Debye-Waller (DW) de la première couche de voisins métalliques issue des ajustements, compte tenu de la corrélation entre celui-ci et le paramètre nombre de voisins EXAFS. Le facteur DW est en effet important pour les trois systèmes étudiés pour les petites valeurs de e_M . Il diminue lorsque e_M augmente pour tendre vers des valeurs proches de celles du métal à l'état massif.

A partir de l'analyse EXAFS seule, on ne peut exclure l'existence d'une structure ordonnée des atomes de métal dans les multicouches de faibles épaisseurs de métal compte tenu des deux raisons b) et c). La microscopie électronique à transmission à haute résolution a cependant montré dans un cas critique, celui de la multicouche Fe/ZrO₂ $e_{Fe}=15.5\text{\AA}$, que les couches de fer continues étaient effectivement très mal organisées. De plus, les mesures magnétiques, effectuées sur le même système avec $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$, indiquent cette absence d'ordre, ce qui se traduit par un ferromagnétisme "moins fort" que celui correspondant au fer cristallisé dans la structure cubique centré. Ce point est confirmé en spectroscopie Mössbauer par la réduction de l'intensité du champ hyperfin. Enfin, cette dernière technique met en évidence une largeur importante des raies du sextuplet magnétique hyperfin provenant d'une très grande diversité des sites métalliques entourés de fer. Cette diversité correspond à une certaine distribution des distances séparant les atomes de fer et à un nombre variable de voisins fer autour de l'atome de fer sondé. Ces deux paramètres déterminent l'intensité du champ hyperfin. *Le désordre structural dans les couches de fer brutes de dépôt est donc grand. D'après l'EXAFS, il est plus important que celui dans les couches de cobalt à épaisseur de métal déposée égale.*

Structure des couches d'oxyde

A l'état brut de dépôt, la matrice d'oxyde n'est pas cristallisée comme le montre d'une part l'étude des spectres de diffraction (absence de pics), et d'autre part les clichés de microscopie en haute résolution sur les systèmes Fe/ZrO₂ et Co/SiO₂.

Degré de cristallinité à l'état recuit

Structure des couches de métal

Amélioration de l'ordre :

Le recuit thermique permet d'améliorer très nettement l'ordre structural dans les couches de métal. Cette amélioration se traduit par une diminution du facteur DW issu de l'ajustement des spectres EXAFS. De manière analogue aux multicouches brutes de dépôt, ce facteur diminue en augmentant la valeur de e_M pour une température de recuit donnée. La largeur des raies du sextuplet magnétique hyperfin des spectres Mössbauer, due à la fois à la distribution du déplacement isomérique et de champ hyperfin, diminue avec la température de recuit dans les multicouches Fe/ZrO₂, indiquant la diminution de la diversité des sites occupés par les atomes de fer. Les spectres de diffraction X présentent des pics de diffraction relatif à la couche métallique pour des multicouches des trois systèmes recuites à 600°C. Dans le cas de Co/SiO₂, la présence commune de pics de structure H.C. et C.F.C. indique vraisemblablement des "défauts" d'empilement, la structure H.C. étant la structure de référence du cobalt à l'état massif. La présence de deux structures ordonnées à grande distance est compatible avec l'existence d'un ordre à courte distance de bonne qualité en EXAFS, étant donné que l'EXAFS ne peut faire de distinction entre ces deux empilements compacts (même en comparant les TF des signaux EXAFS des deux structures).

Absence de texture :

Les clichés de microscopie à haute résolution montrent des particules de cobalt cristallisées dans les multicouches Co/SiO₂. L'empilement des atomes de cobalt ne possède pas de direction préférentielle. L'absence de texture est aussi observée par diffraction X sur les trois systèmes : les intensités relatives des pics correspondant au métal sont aux incertitudes près semblables à celles que l'on peut mesurer sur un diagramme de poudre du métal. D'après les spectres des multicouches Fe/ZrO₂ de petites épaisseurs, $e_{Fe}=9.5$ et $12.5\text{\AA}$, recuites à 600°C, la direction du champ hyperfin de la composante ferromagnétique est en dehors du plan des couches. L'angle de déviation par rapport à ce plan est analogue à celui correspondant à un alliage granulaire à anisotropie aléatoire. Les axes faciles d'anisotropie magnétocristalline donnés par les grandes diagonales de la maille cubique sont donc distribuées dans toutes les directions de l'espace.

Structure des couches d'oxyde

La microscopie électronique à haute résolution montre que la matrice de SiO₂ demeure amorphe même après un recuit à 600°C. Les spectres de diffraction conduisent à la même constatation : les larges pics correspondent à la couche tampon de SiO₂ thermique encore très mal organisée (cette couche est formée après un recuit à une température supérieure à 800°C). La matrice de ZrO₂, d'après les spectres de diffraction, cristallise seulement pour un recuit effectué à une température supérieure à 550°C. La structure est cubique avec une orientation préférentielle des plans (111) parallèlement aux plans des couches et à la surface de l'échantillon.

6.2.1.2 Origine des composantes non métalliques et non magnétiques

Les spectres obtenus en EXAFS et par effet Mössbauer comportent respectivement une contribution correspondant à des liaisons métal-oxygène, M-O, et une composante paramagnétique

qui ne peut être reliée à des atomes métalliques et/ou des atomes dont le moment possède un comportement collectif ferromagnétique ou superparamagnétique. Nous donnons dans cette section une interprétation de l'environnement local autour des atomes de l'élément métallique compatible avec les résultats obtenus par ces deux techniques.

Point de vue électronique et structural

La présence de liaisons M-O en EXAFS laisse penser qu'il peut se former un oxyde de l'élément métallique. Les spectres de diffraction montrent que, pour $e_M > 5\text{\AA}$, il n'y a pas d'ordre à grande distance correspondant à la structure d'un oxyde, même après un recuit à 600°C : les pics de diffraction relatifs à l'élément métallique sont caractéristiques d'une structure atomique de référence du métal à l'état massif et non oxydé (M^0). La structure fine d'absorption X au niveau du seuil et le XANES indiquent que l'environnement local moyen autour des atomes de métal ne correspond pas non plus à celui des atomes de métal dans un des oxydes cristallisés connus. Pour des petites épaisseurs de métal déposées brutes ou recuites à 600°C , les TF des spectres EXAFS et les oscillations XANES indiquent que le désordre structural est très important et que l'ordre est limité aux premiers voisins oxygène et tout au plus aux seconds voisins d'atomes de métal. Il existe donc des ions $M^{\delta+}$ de degré d'oxydation intermédiaire, possédant un ou plusieurs voisins oxygène. *Ces ions et ces atomes d'oxygène ne s'organisent pas dans une structure ordonnée à grande échelle.* La majorité des ions ne sont pas complètement entourés d'oxygène comme le sont les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} et Co^{3+} dans les oxydes de fer de de cobalt, puisque même un recuit à 600°C ne modifie pas notablement l'amplitude des oscillations XANES et EXAFS. *Les ions $M^{\delta+}$ sont donc situés en périphérie des couches ou des particules composées d'un coeur métallique (Fe^0 ou Co^0).*

Point de vue du magnétisme

Les doublets quadrupolaires présents sur les spectres Mössbauer, et leurs paramètres déduits des ajustements, rappellent ceux observés pour des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} liés à des voisins oxygène. Les spectres Mössbauer mesurés jusqu'à 4K comportent toujours cette composante paramagnétique (fluctuation rapide du moment atomique), indiquant que les moments atomiques des atomes sondés n'ont pas de comportement collectif comme celui du ferro- de l'antiferro- ou du ferrimagnétisme des oxydes de fer. Pour autant, le cycle d'aimantation de la multicouche $e_{Fe}=12.5\text{\AA}$ brute de dépôt est décalé à basse température après refroidissement sous champ. Il existe en définitive des couplages magnétiques entre les moments des atomes que nous qualifions de "paramagnétiques"⁶ et ceux des atomes de coeur en nombre majoritaire. Les couplages peuvent être d'échange ou de super-échange par l'intermédiaire d'un ion oxygène.

Les spectres des multicouches de fer recuites à 600°C comportent aussi les doublets quadrupolaires relatifs à la composante paramagnétique avec notamment des largeurs de raies aussi grandes que celles des raies des spectres des multicouches à l'état brut de dépôt. Le recuit thermique ne modifie donc pas l'organisation des atomes de fer "paramagnétiques" ni leur comportement magnétique. L'absence d'ordre magnétique local à basse température même dans les multicouches recuites à 600°C suggère l'absence d'un ordre structural, confirmant les conclusions tirées dans la section précédente d'un point de vue électronique et structural.

⁶Les guillemets soulignent que le comportement du moment d'un atome paramagnétique est en toute rigueur indépendant de celui de tous les autres

La présence de tels atomes de fer "paramagnétiques" doit se manifester par :

- une surestimation de la valeur de l'aimantation à saturation car la quantité d'atomes de fer réellement magnétiques est inférieure à celle que l'on dépose. Cette surestimation est d'autant plus grande que l'épaisseur de métal déposée est plus petite.
- une sous-estimation de la hauteur de la barrière effective entre les directions d'aimantation des particules, puisque les couplages entre les moments des atomes de fer "paramagnétiques" et ceux des atomes au coeur des particules ne sont pas pris en compte.

Ces deux faits peuvent effectivement être mis en évidence dans les multicouches discontinues métal-oxyde étudiées ici.

Les deux points de vue sur l'origine des signaux non métalliques et non magnétiques sont en accord en considérant que ces signaux proviennent d'atomes de l'élément métallique aux bords des agrégats ou des couches métalliques. Ces atomes peuvent posséder à la fois des voisins atomiques de l'élément métallique (M) et d'oxygène (O). Ils sont chargés positivement et possèdent un moment magnétique dont la direction est gouvernée à la fois par les fluctuations thermiques (paramagnétisme) et par les couplages d'échange (M-M) et/ou de superéchange (M-O-M) entre les moments voisins d'atomes M. Ces atomes ne forment pas une phase d'oxyde magnétique cristallisée identifiée mais une région désordonnée composée de l'élément métallique, neutre ou chargé, et d'oxygène.

6.2.1.3 Estimation de la fraction métallique

D'après la spectroscopie Mössbauer, la fraction d'atomes "paramagnétiques" augmente pour les températures de recuit croissantes. Pour $e_{Fe}=9.5\text{\AA}$ recuit à 600°C , elle devient même la fraction majoritaire ($\simeq 60\%$).

Cette valeur importante de la fraction d'atomes "paramagnétiques" peut intriguer. Elle pose le problème de l'estimation par les différentes techniques de la quantité d'atomes de métal au coeur des particules ou des couches métalliques, en bordure de celles-ci, ou isolés dans la matrice d'oxyde. A partir seulement de la valeur de cette fraction, on pourrait conclure à une "oxydation" importante de la multicouche en question au sens macroscopique du terme.

Le recuit thermique peut en effet favoriser la diffusion des ions oxygène à travers la matrice ZrO_2 vers les atomes de fer neutres pour les oxyder. ZrO_2 est connue pour ses propriétés de "superconduction" ionique à l'état massif lorsqu'elle est dopée (phase tétragonale ou cubique), utiles pour les futures piles à combustibles. Le recuit peut aussi permettre alors la diffusion de l'élément métallique sous forme ionique dans la matrice. Ce type d'"oxydation" est de plus compatible avec le fait que la fraction d'atomes "paramagnétiques" est d'autant plus importante que la quantité déposée d'atomes de fer est petite.

Toutefois, même après un recuit à 600°C , les spectres EXAFS et XANES des mêmes multicouches ne possèdent pas de signatures d'un voisinage ordonné d'atomes d'oxygène autour des atomes de métal sondé. D'un autre côté, la fraction d'atomes métalliques, complémentaire de celle d'atomes "paramagnétiques", est, aux incertitudes près, égale la fraction métallique déduite des spectres EXAFS :

- Au sens de la spectroscopie Mössbauer, la fraction métallique est donnée par l'intensité relative des composantes ferro- et superparamagnétique. Elle correspond aux atomes intégrés dans des particules dont les moments possèdent un comportement FSPM.

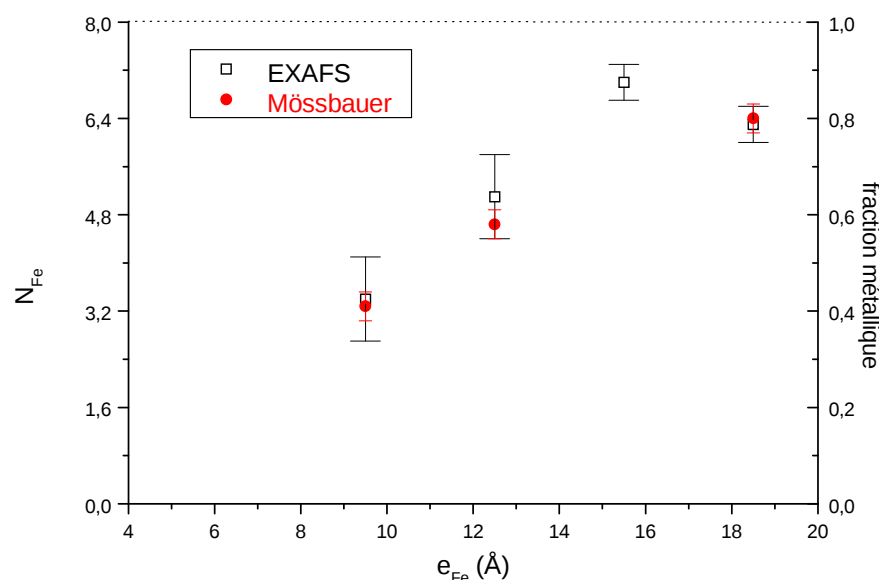


FIG. 6.26 – Comparaison des valeurs de la fraction métallique dans les multicouches $[Fe\ e_{Fe}/ZrO_2]$, mesurée à partir de l'intensité des composantes ferro- et superparamagnétique des spectres Mössbauer et du nombre de premiers voisins atomiques fer issus des ajustements des spectres EXAFS.

- Au sens de l'EXAFS, la borne inférieure de la fraction métallique est donnée par le rapport du nombre de premiers voisins de l'élément métallique, N_M , sur celui dans la structure du métal à l'état massif ($N_{massif}=8$ pour Fe C.C. et 12 pour Co H.C.P.), à condition que le désordre de la couche de premiers voisins ne soit pas important. Plus précisément, N_M/N_{massif} mesure la fraction d'atomes M possédant au moins une liaison avec un atome M, la distance de liaison étant semblable à celle de la majorité des liaisons interatomiques M-M.

La fraction métallique déduite du Mössbauer diminue avec la température de recuit. Elle reste supérieure à la fraction minimale déduite de l'EXAFS qui augmente au contraire avec la température de recuit. Les deux fractions sont égales de manière remarquable pour $T_R=600^\circ C$ (figure 6.26). Nous déduisons que l'effet de taille⁷ n'explique pas la réduction de l'amplitude EXAFS correspondant à la première couche de voisins fer : les agrégats de fer sont donc de taille importante ($D>50\text{Å}$). Cette réduction d'amplitude est principalement donc liée à la fraction non métallique ($1-N_M/N_{massif}$) d'atomes de fer isolés ou possédant des premiers voisins atomiques fer à une distance très différente de la distance interatomique Fe-Fe moyenne dans la multicouche. Le recuit thermique en améliorant l'ordre local, contribue à augmenter le nombre de voisins EXAFS apparent⁸. L'augmentation de la fraction minimale métallique avec la température de recuit est observée dans les trois systèmes multicouches étudiés.

⁷l'effet de taille est relatif à la réduction du nombre moyen de voisins métalliques dans le coeur *ordonné* d'un agrégat par les atomes sous-coordinés en bordure du coeur en raison du désordre ou de la réduction réelle du nombre de voisins métalliques (voir figure 6.25)

⁸Cette corrélation d'origine structurale entre N_M et le facteur de Debye-Waller mesurant le degré de désordre, s'ajoute à la corrélation statistique entre les deux mêmes paramètres lors de l'ajustement

La montée du seuil d'absorption (MSD) permet aussi d'estimer la fraction métallique, en supposant que l'environnement local moyen, du point de vue à la fois électronique et structural, des atomes de l'élément métallique peut être composé de deux environnements locaux distincts. L'environnement de type "métallique" est semblable à celui des atomes M dans le métal à l'état massif. L'environnement de type "oxyde" correspond à celui des atomes M dans un oxyde de l'élément M pris comme référence et dont on connaît la structure locale autour des ions M^{n+} et le degré d'oxydation moyen.

Au sens de la MSD, la fraction métallique est donnée par la fraction d'atomes M ayant un environnement de type métallique obtenu par un ajustement du signal d'absorption de la multicouche par une combinaison linéaire des spectres de référence "métallique" et "oxyde". Il y a deux limitations à cette méthode. D'une part, la valeur de la fraction obtenue dépend de la référence d'oxyde choisi et d'autre part un environnement quelconque n'est pas nécessairement une moyenne pondérée de deux environnements. L'estimation de la fraction métallique à partir de la MSD peut être effectuée dans les multicouches Co/ZrO₂ brutes de dépôt. La référence choisie est l'oxyde de cobalt CoO (structure NaCl) comportant un seul type d'ions, Co²⁺, situés dans les sites octaédriques du réseau d'ions oxygène O²⁻. Quelle que soit l'épaisseur de cobalt déposé, la fraction F_{MSD} obtenue est supérieure à celle tirée de l'EXAFS, F_{EXAFS} , qui correspond bien à une fraction minimale.

Dans les trois systèmes, la fraction métallique EXAFS augmente de manière monotone lorsque l'épaisseur de métal déposé augmente. Elle tend vers 1 pour les très grandes épaisseurs de métal déposé. A épaisseur de métal déposé et traitement thermique égaux, la fraction métallique EXAFS est plus importante dans les multicouches (1) Co/SiO₂ et (2) dans la série Co/ZrO₂ déposée "lentement" ($v \sim 0.5 \text{ \AA/s}$) que dans les multicouches Fe ou Co/ZrO₂ déposées "plus rapidement" ($v > 1 \text{ \AA/s}$). Ce résultat met en lumière une différence importante de l'ordre local autour l'élément métallique selon la matrice d'oxyde utilisée. A l'état massif, ZrO₂ est connue pour ses propriétés de transport ionique. Elle peut donc être considérée comme plus "poreuse" que SiO₂, la taille de l'atome de Si est plus petite que celle de l'atome de Zr. ZrO₂ présente donc des lacunes dans lequel peuvent se loger des atomes étrangers, favorisant le transport ionique ou la diffusion des atomes légers. On peut donc supposer que la dispersion de l'élément métallique est plus importante dans ZrO₂ comparée à SiO₂ où elle reste vraisemblablement très limitée. Cette dispersion serait d'autant plus probable que les vitesses de dépôt auraient été grandes. Cela expliquerait la sensibilité des résultats obtenus avec ZrO₂ à la vitesse de dépôt, au contraire de SiO₂. Un flux plus important d'atomes incidents peut en effet se traduire :

- (1) par un nombre plus important d'atomes déposés par unité de temps. La structure de la couche ainsi déposée comporte généralement des lacunes. Après un recuit, ces lacunes ont tendance à disparaître, la structure devient plus dense (cf. mesures de réflectivité X)
- (2) par une vitesse des atomes incidents plus importante, dans une moindre mesure. Il peut en résulter une interdiffusion des atomes de l'élément métallique et des atomes constituant l'oxyde précédemment déposé, les atomes d'oxygène étant les plus mobiles.

Si la vitesse de dépôt n'a pas de conséquences sur l'ordre local de l'élément métallique dans Co/SiO₂, elle favorise, dans Co/ZrO₂ et Fe/ZrO₂, la perte d'atomes de métal du point de vue des propriétés magnétiques et électriques. Dans Co/ZrO₂, la quantité d'atomes métalliques "morts" du point de vue magnétique et électrique est approximativement constante quelque soit la quantité de métal déposée. Cette quantité d'atomes "morts" est équivalente à une épaisseur nominale de quelques Å, appelée par la suite "couche morte".

6.2.2 Morphologie

6.2.2.1 Seuils de percolation

Multicouches à l'état brut de dépôt

La morphologie des couches métalliques varie selon le système métal-oxyde choisi, l'épaisseur de métal déposé, e_M , et le traitement thermique effectué à une température T_R :

- Pour les petites valeurs de e_M , les couches sont formées de très petites particules relativement compactes : elles sont granulaires.
- Pour les grandes valeurs de e_M , les couches sont continues.

• Seuil de percolation électrique :

Entre ces deux morphologies extrêmes, les couches sont qualifiées simplement de "discontinues" quand les particules sont grandes, filandreuses, non sphériques et qu'il n'existe pas de chemin continu de percolation. Au seuil de percolation, correspondant à une épaisseur nominale de métal déposé e_p , il existe un chemin permettant la conduction des électrons d'un bout à l'autre de la couche. La couche est dite "continue électriquement". On considère donc ici, que la percolation structurale équivaut à la percolation électrique. Pour des valeurs croissantes de e_M supérieures à e_p , le nombre de chemins de percolation augmente et le nombre d'inclusions de la matrice dans la couche continue électriquement diminue. A partir d'une certaine valeur de e_M , la couche est continue dans tout le sens du terme. Par la suite, nous omettrons l'adverbe "électriquement".

• Seuil de percolation magnétique :

Comme la morphologie détermine en grande partie les propriétés magnétiques des multicouches, il existe un seuil dit de percolation magnétique correspondant à une épaisseur nominale de métal déposé e_{mag} . Le comportement des couches est ferromagnétique pour des valeurs de e_M supérieures à e_{mag} . Au contraire, pour $e_M < e_{mag}$, il existe une température T inférieure à la température de Curie T_C de l'élément magnétique, au dessus de laquelle tous les moments magnétiques peuvent fluctuer entre au moins deux directions. Les couches d'épaisseur nominale e_M , "en dessous" du seuil de percolation magnétique sont nécessairement discontinues, et qu'elles peuvent être superparamagnétiques pour $T_B < T < T_C$, où T_B est la température de blocage de la plus grande particule.

Compte tenu des couplages magnétiques, le seuil de percolation magnétique correspond à une épaisseur e_M plus petite que celle correspondant au seuil de percolation électrique.

Nous représentons sur la figure (6.27), l'évolution schématique de la morphologie dans le plan des couches des multicouches métal-oxyde à l'état brut de dépôt en fonction de l'épaisseur de métal déposée, d'après les résultats de la caractérisation. Toutes séries confondues, les multicouches peuvent être classées selon la valeur des épaisseurs de percolation magnétique et électrique correspondantes : Fe/ZrO_2 ($\sim 9\text{\AA}$) < Co/ZrO_2 ($\sim 10\text{\AA}$) < Co/SiO_2 ($\sim 20\text{\AA}$).

- Pour la même matrice (ZrO_2), les différences morphologiques entre les couches de fer et de cobalt sont peu importantes. Le fer "mouille" cependant un peu mieux ZrO_2 que le cobalt : pour des épaisseurs croissantes de métal déposé, les couches de fer ont tendance à s'étaler davantage et former un chemin de percolation plus tôt que celles de cobalt. Cette diffé-

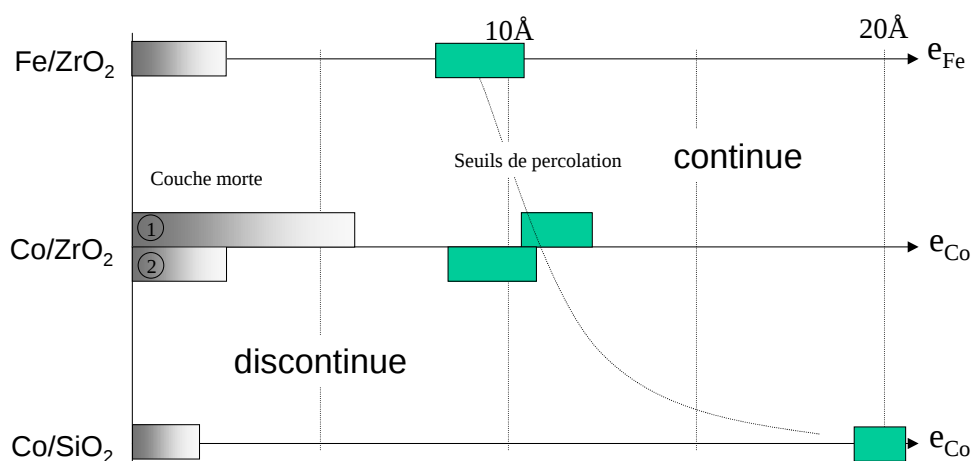


FIG. 6.27 – Positions des seuils de percolation magnétique et électrique en fonction de l'épaisseur de métal déposé et valeurs estimées de l'épaisseur de couche morte dans les trois systèmes multicouches. Les résultats des deux séries Co/ZrO₂ élaborées à des vitesses de dépôt différentes ($v_1 \sim 0.5$ et $v_2 > 1 \text{ \AA/s}$) sont présentés (chiffres 1 et 2 entourés). Le dégradé sur l'épaisseur de couche morte indique de manière schématique la fraction décroissante d'atomes magnétiquement et électriquement "morts". La ligne oblique est un guide pour les yeux pour faciliter la comparaison des seuils de percolation.

rence est en accord d'une part avec l'utilisation fréquente du fer pour former une couche fine continue tampon et d'autre part avec l'observation de la formation aisée de particules de cobalt pour des petites quantités de cobalt déposé. D'un point de vue théorique, cette différence est confirmée par la valeur de l'énergie de surface plus importante du cobalt par rapport au fer.

- Pour le même métal, les couches dans Co/ZrO₂ et Co/SiO₂ possèdent des morphologies nettement différentes. Les épaisseurs nominales de percolation passent du simple au double. Ce résultat met en évidence le rôle joué par la matrice dans la morphologie des couches métalliques. Le mouillage est nettement plus important entre Co et ZrO₂ qu'entre Co et SiO₂. L'origine de l'adhérence supérieure de ZrO₂ doit vraisemblablement être liée à sa structure "poreuse" évoquée plus haut. La structure de l'oxyde utilisé peut avoir un effet sur la morphologie des couches métalliques. Sur la même figure (6.27) sont représentées les épaisseurs équivalentes d'atomes métalliques "morts" du point de vue magnétique et électrique. Ces épaisseurs ne concernent que la matrice ZrO₂. Dans Co/SiO₂, cette épaisseur n'a pas pu être estimée et est probablement bien plus faible que celle de Co/ZrO₂.

Deux conclusions peuvent être tirées de ces deux points, la première concerne l'élaboration de multicouches, la seconde leur morphologie :

- Afin de trouver l'épaisseur de métal optimale pour les propriétés de magnétorésistance, on a intérêt à disposer d'une épaisseur de percolation magnétique et électrique la plus grande possible. La limitation sur les temps de dépôt (nombre entier de secondes) est moins contraignante et les variations de la morphologie avec e_M sont plus faibles. Le système Fe/ZrO₂ est donc le système dont la morphologie est la plus difficile à "optimiser". Vient ensuite le système Co/ZrO₂. Le système Co/SiO₂ est parmi les trois systèmes étudiés le plus simple à optimiser, puisque les couches brutes de dépôt sont discontinues jusqu'à $e_M \simeq 20 \text{ \AA}$.

- Les morphologies des couches des trois systèmes peuvent être comparées. Elles sont *globalement* semblables dans la limite des petites valeurs de e_M les couches sont composées de petites particules relativement sphériques et dans la limite où e_M tend vers l'épaisseur correspondant au seuil de percolation, e_p . Bien que les propriétés de mouillage soient différentes entre les éléments métalliques et l'oxyde, l'évolution de la morphologie en fonction de e_M/e_p variant entre 0 et 1, est approximativement semblable pour les trois systèmes. A épaisseur e_{Co} égale ($e_{Co} < e_p(\text{Co/ZrO}_2)$), la taille des particules de cobalt est nettement plus grande dans Co/ZrO_2 que dans Co/SiO_2 . De même, à épaisseur de métal déposé égale, $e_{Fe} = e_{Co} < e_p(\text{Fe/ZrO}_2)$, la taille des particules métalliques est plus grande dans Fe/ZrO_2 que dans Co/ZrO_2 .

Multicouches recuites

Le recuit thermique permet de modifier la morphologie des couches métalliques. Il favorise le démouillage. Les couches continues à l'état brut de dépôt ($e_M > e_p$) se brisent en îlots lors du recuit : les quelques chemins de percolation disparaissent. Pour une température de recuit donnée, le seuil de percolation est donc déplacé vers de plus grandes épaisseurs de métal déposé. Avec la température de recuit T_R croissante, les particules deviennent dans un premier temps plus compactes, puis dans un second, se rejoignent formant ainsi par coalescence des particules plus grosses. Les propriétés magnétiques des multicouches discontinues dépendent donc de e_M et de T_R . Les couches les plus intéressantes du point de vue de la magnétorésistance sont celles qui sont discontinues et dont la température de blocage est proche de la température d'utilisation du dispositif magnétorésistif ($T=300\text{K}$).

Nous donnons dans la figure (6.28), les propriétés magnétiques dans un diagramme schématique (T_R, e_M) des trois multicouches étudiées. D'un point de vue structural et électrique, le diagramme est divisé en deux domaines dans lesquelles les couches sont discontinues ou continues. D'un point de vue magnétique ($T=300\text{K}$, $\tau_{\text{mes}} \sim 1-100\text{s}$), le diagramme comporte au plus quatre domaines :

- un domaine correspondant à des couches ferromagnétiques,
- trois domaines, en fonction de la température de blocage T_B comparée à 300K , correspondant à des fractions de couches ou des îlots qui peuvent être superparamagnétiques pour une température inférieure à T_C .

Les frontières entre ces domaines sont placées en fonction des résultats de la caractérisation. Les trois diagrammes sont différents.

- Fe/ZrO_2 : le diagramme est séparé en deux domaines structuraux de continuité ou de discontinuité. Après un recuit à 600°C , le seuil de percolation électrique se déplace de quelques Å seulement.
- Co/ZrO_2 : le diagramme est aussi séparé en deux domaines. Cependant, il est dominé par le domaine correspondant aux couches discontinues. Le seuil de percolation se déplace "rapidement" vers les grandes épaisseurs après un recuit thermique. Le démouillage du cobalt sur ZrO_2 est donc plus facile avec le recuit thermique que celui du fer sur le même oxyde.

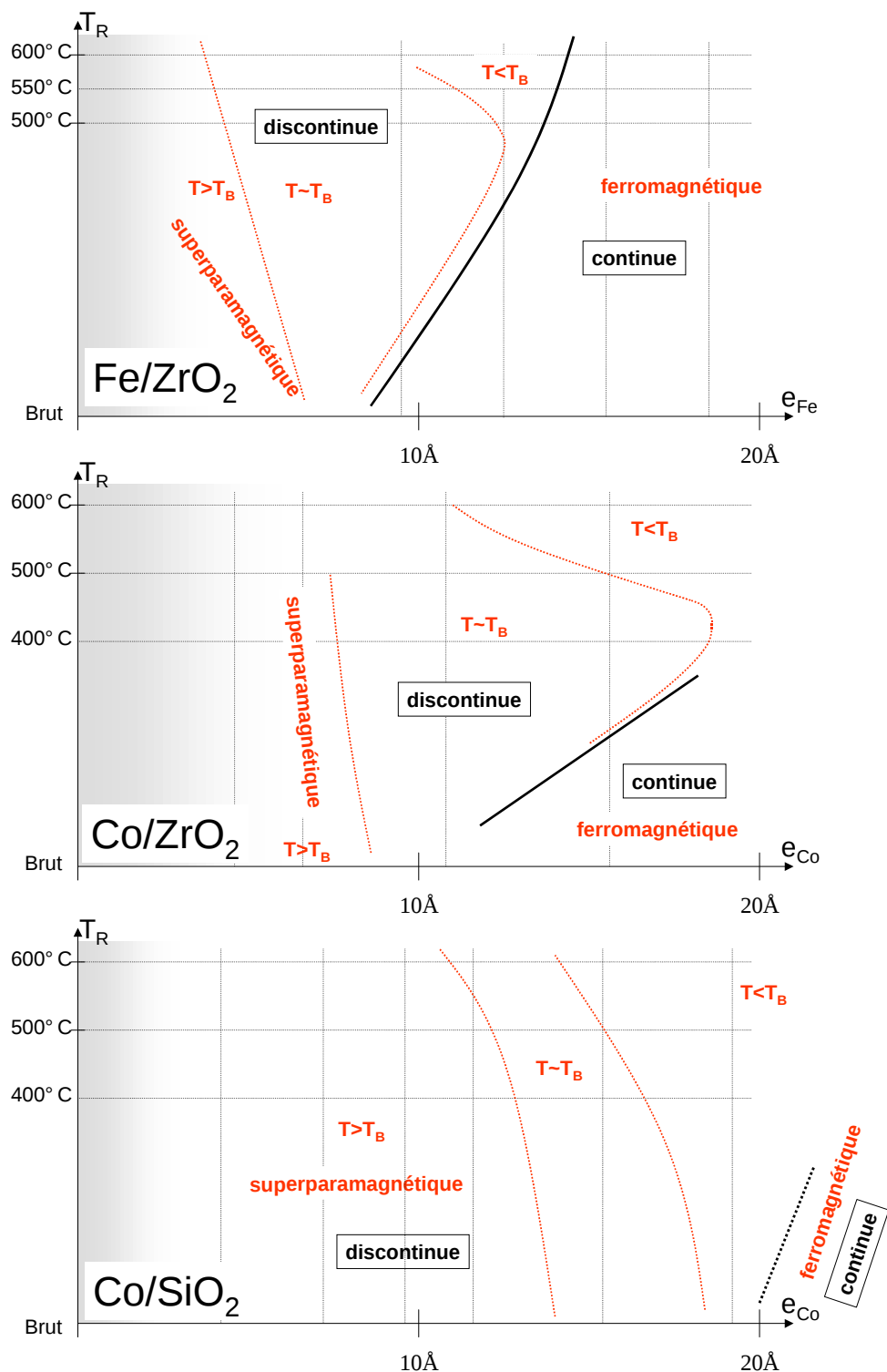


FIG. 6.28 – Diagrammes structuraux, morphologiques et magnétiques des trois systèmes multicouches Fe/ZrO₂, Co/ZrO₂ et Co/SiO₂, en fonction de l'épaisseur de métal déposé ($e_M = e_{Co}$ ou e_{Fe}) et du traitement thermique (recuit à la température T_R). Positions schématiques : des seuils de percolation magnétique et électrique (trait épais continu ou pointillé) séparant les domaines d'existence des couches discontinues et continues, des régions magnétiques en fonction de la température de blocage comparée à $T=300K$ et pour un temps de mesure de l'ordre de 10s, et des épaisseurs nominales de métal déposé correspondant à une très large majorité d'atomes perdus du point de vue magnétique et électrique (zone grisée dégradée). L'intersection des traits verticaux et horizontaux correspond à une combinaison de e_M et T_R étudiée. Le domaine optimal pour la magnétorésistance tunnel dépendant du spin correspond à celui pour lequel $T \sim T_B$.

- Co/SiO₂ : le diagramme ne contient que des multicouches discontinues dans la gamme d'épaisseur e_M étudiée (2-20Å).

Les diagrammes montrent les régions intéressantes pour obtenir le meilleur taux de magnéto-résistance ($T_B \sim 300K$) dans les trois systèmes multicouches étudiés.

6.2.2.2 Organisation des particules de métal

A l'inverse des systèmes Co/ZrO₂ et Fe/ZrO₂, les particules de cobalt forment nettement une structure organisée dans SiO₂ (résultats de microscopie électronique et GISAXS).

La morphologie des particules de métal est donc différente dans Co/SiO₂ et ZrO₂. L'organisation des particules de cobalt dans SiO₂ suppose que ces particules sont relativement de même forme et de même taille. Les particules de cobalt sont assez sphériques et calibrées, comme le confirme la microscopie électronique. La distance séparant les particules doit être aussi peu distribuée (cf. intensité du pic de corrélation). L'origine de cette organisation est liée à la transmission à travers la couche d'oxyde des contraintes d'une interface métal-oxyde à celle immédiatement voisine dans la direction verticale d'empilement. La matrice de SiO₂ possède des propriétés mécaniques et structurales permettant cette transmission d'une part, et favorise d'autre part la diffusion des atomes de métal le long des particules pour leur mise en forme au cours des recuits. La matrice SiO₂ amorphe pourrait posséder des propriétés particulières de viscosité ou de fluidité observées dans les matériaux vitreux. La matrice de ZrO₂ possède peut être aussi des propriétés mécaniques favorisant l'organisation et la mise en forme des particules, mais seulement après un recuit à température élevée lorsqu'elle est cristallisée (cf. cliché de microscopie en coupe transverse de [Fe 13.4Å/ZrO₂] recuite à 600°C, figure 4.9, cf. les clichés de diffraction X). On peut favoriser le degré d'ordre de l'organisation des particules en diminuant l'épaisseur d'oxyde déposé séparant les couches granulaires métalliques. Les images GISAXS obtenues sur des multicouches avec de très faibles épaisseurs de ZrO₂ ($e_{ZrO_2}=13$ ou $22\text{\AA}$) montre en effet des taches de diffusion correspondant à des corrélations entre des particules de plan voisins.

L'absence d'organisation est vraisemblablement liée au mouillage du métal sur l'oxyde. Ce mouillage semble important avec ZrO₂. Les ondulations des couches sur des grandes distances sont liées à la nature discontinue de ces couches et au fait qu'elles sont formées de particules dont la position verticale peut varier légèrement. Ces ondulations sont responsables de l'arche et de l'intensité diffusée autour des pics de Bragg en GISAXS. Ces deux caractéristiques sont absentes sur les images GISAXS de Co/ZrO₂. Les couches de cobalt sont donc vraisemblablement insérées de manière rigide entre deux couches de ZrO₂ et ne peuvent former des particules sphériques, mais plutôt des particules cylindriques de type galette.

Conclusions et perspectives

Cette thèse a porté sur la caractérisation structurale et morphologique de multicouches discontinues métal-oxyde magnétorésistives. L'influence sur les propriétés magnétiques, électroniques, morphologiques et structurales, du métal (Fe ou Co), de l'oxyde (ZrO_2 ou SiO_2), de l'épaisseur de métal déposé e_M , de la température de recuit T_R et de la vitesse de dépôt a été étudiée. L'originalité de ce travail réside principalement dans l'étude d'un même matériau multicouche à l'aide de différentes techniques complémentaires, permettant de caractériser sa structure :

- à l'échelle atomique (spectroscopie d'absorption X, spectroscopie Mössbauer, diffraction X et microscopie électronique),
- à l'échelle supérieure du nanomètre (réflectivité X, diffusion X aux petits angles en incidence rasante, mesures magnétiques et de transport).

Les résultats issus de ces techniques ont été confrontés, permettant d'une part d'obtenir des informations plus précises sur la structure et la morphologie des couches métalliques et d'autre part de mieux comprendre les propriétés magnétiques et de transport des multicouches discontinues. Nous avons pour cela dû préciser la sensibilité de chacune des techniques aux paramètres qui caractérisent la structure et la morphologie.

- Du point de vue structural, nous avons suivi l'évolution de la cristallinité (degré d'ordre de l'empilement atomique) des particules de métal et de la fraction f d'atomes de métal qui possèdent au moins un voisin oxygène et qui peuvent être considérés comme "perdus" pour les propriétés magnétiques et électriques des multicouches.

- Les couches de métal sont désordonnées à l'état brut de dépôt (celles de fer sont quasi amorphes) et s'ordonnent pour les valeurs croissantes de T_R . Après un recuit à 600°C , la cristallinité des particules de métal dans les multicouches est semblable à celle du métal à l'état massif. Par ailleurs, il n'y pas de direction préférentielle d'empilement atomique .
- La fraction f diminue à mesure que e_M augmente et que T_R devient plus importante. Pour les petites valeurs de e_M dans les multicouches composées de zircone et déposées avec des vitesses de dépôt relativement grandes ($v > 1\text{\AA}/\text{s}$), cette fraction est dominante. La fraction f est plus petite d'une part dans le cas des multicouches composées de silice et d'autre part dans celles composées de zircone déposées plus lentement ($v < 1\text{\AA}/\text{s}$). Les atomes de métal comptabilisés dans cette fraction sont situés à la périphérie des agrégats métalliques, à proximité, ou dans la matrice d'oxyde. Ils forment avec les atomes d'oxygène une région désordonnée entre les agrégats et la matrice, même après un recuit à 600°C , qui ne peut être assimilée à un oxyde magnétique de l'élément métallique.

- Du point de vue morphologique, nous avons précisé les épaisseurs de métal déposé e_{perc} correspondant à la percolation électrique dans le plan des couches et nous avons suivi les variations

de la taille, de la forme des particules et des distances interparticules.

Les couches sont discontinues pour les petites valeurs de e_M et continues pour les grandes. La valeur de e_{perc} correspondant au seuil de percolation électrique dépend de l'élément métallique et de l'oxyde : le mouillage du fer avec la zircone est meilleur que celui du cobalt ($e_{perc}=10$ et $12\text{\AA}$ respectivement), et le mouillage des métaux est meilleur avec la zircone qu'avec la silice ($e_{perc}=10-12$ contre $20\text{\AA}$). Le recuit thermique favorise le démouillage des couches métalliques. Les seuils de percolation sont ainsi déplacés vers les grandes valeurs de e_M . Les propriétés relatives de mouillage sont cependant conservées : à épaisseur de métal et température de recuit équivalentes, les particules de fer dans la zircone sont plus grandes et filandreuses (moins compactes) que celles de cobalt dans la zircone, elles-mêmes plus grandes que celles de cobalt dans la silice. Dans Co/SiO_2 , les particules magnétiques sont sphériques, relativement bien calibrées, et forment une structure organisée.

De manière générale, les particules sont de petite taille et relativement sphériques pour les plus petites épaisseurs e_M . A l'état brut de dépôt, les particules grossissent pour les valeurs croissantes de e_M au détriment de leur compacité, pour devenir filandreuses et organisées de manière intriquée (augmentation du mouillage). Sous l'effet du recuit thermique, dans un premier temps les particules deviennent plus compactes, les plus grandes se divisent en plus petites. Dans un second temps, les particules devenues relativement sphériques augmentent en taille par coalescence. Parallèlement, le nombre de particules par unité de surface diminue entraînant une augmentation des distances entre particules.

L'ensemble des études de caractérisation menées a conduit à l'élaboration d'un diagramme de phase structural, morphologique et magnétique pour chacun des systèmes multicouches en fonction de e_M et T_R . Chaque diagramme permet notamment de repérer les domaines morphologiques, structuraux et magnétiques susceptibles de conduire à un taux de magnétorésistance élevé. La magnétorésistance, en vue d'applications industrielles, requiert une fraction négligeable d'atomes morts du point de vue électrique et magnétique et l'existence de couches discontinues de particules dont la température de blocage est proche de la température ambiante.

Cette étude a mis en évidence deux éléments de réponse permettant d'expliquer pourquoi l'amplitude de magnétorésistance est inférieure à celle attendue. D'un côté, la couche désordonnée métal-oxygène à la périphérie des particules et/ou les atomes de métal isolés dans la matrice d'oxyde ont pour effet de diminuer l'efficacité de la barrière tunnel. La présence de tels atomes "paramagnétiques" induit un retournement de la direction du spin de l'électron lors du transport tunnel (perte de mémoire du spin électronique), ce qui diminue le taux de polarisation effectif du couple métal-oxyde, et modifie le comportement des moments atomiques au coeur des particules (couplages d'échange et de super-échange). D'un autre côté, les couplages magnétiques entre le coeur des particules superparamagnétiques voisines forment des domaines magnétiques de grande dimension, diminuant le nombre de jonctions métal-oxyde-métal effectivement traversées et le degré d'alignement antiparallèle des moments magnétiques portés par les particules. Ces couplages peuvent s'opérer de manière directe par les couplages d'échange le long de ponts métalliques et de manière indirecte par les couplages magnétostatiques dipolaires.

Cette étude a mis également en lumière la limitation des modèles, utilisés dans cette étude, dans l'analyse des données expérimentales pour extraire des informations structurales et morphologiques.

- D'un côté, les limitations proviennent du matériau même. Le désordre peut être en effet important dans les multicouches discontinues métal-oxyde, tant sur le plan morphologique (distribution de taille, de forme des particules et des distances interparticules) que sur le plan structural (diversité des sites occupés par les atomes de métal). Ce désordre aux multiples visages permet difficilement d'apporter une interprétation simple et unique des résultats. L'effet de moyenne ne permet pas d'utiliser les outils descriptifs habituels de systèmes plus ordonnés.
- D'un autre côté, les limitations proviennent des imprécisions dues à la complexité des signaux mesurés dans les modèles théoriques d'analyse et du choix d'une analyse avec un nombre minimal de paramètres qui peuvent conduire à une description trop simplifiée de la structure et la morphologie réelles.

Dans le but d'obtenir un système magnétorésistif optimal, ce travail a apporté des arguments en défaveur de l'utilisation de la matrice de ZrO_2 élaborée à partir de la pulvérisation d'une cible du même oxyde. Le dépôt à des vitesses de l'ordre de 1 Å/s induit une fraction trop importante d'atomes de métal "perdus" pour les propriétés magnétiques et de transport. Au vu des taux de MR obtenus sur des cermets FeHfO [Stri 98] ou des jonctions tunnel Fe/HfO_2 [Plat 96], il semblerait préférable d'élaborer les couches de ZrO_2 en déposant le métal Zr sous atmosphère réactive Ar/O_2 (l'oxyde de Zr et de Hf ont des propriétés structurales et chimiques très similaires).

Avec des vitesses de dépôt plus faibles, la fraction d'atomes "perdus" diminue mais le mouillage des particules de métal avec ZrO_2 demeure important. Pour cette raison, la formation de particules compactes, relativement peu distribuées en taille n'apparaît pas à l'état brut de dépôt mais nécessite des recuits à une température relativement élevée. Elle conditionne en pratique l'observation de la magnétorésistance dans les multicouches composées de ZrO_2 . Pour la même raison, la plage de travail en épaisseur de métal déposé (domaine de discontinuité et de température de blocage proche de 300 K) est réduite ($0 < e_M \leq 12 \text{ Å}$).

Le meilleur taux de MR obtenu avec la matrice de SiO_2 peut s'expliquer :

- par la faible fraction d'atomes "perdus". La mesure du taux MR dans la série Co/ZrO_2 comportant également une faible fraction d'atomes "perdus" devrait montrer si cette fraction constitue un facteur limitant la magnétorésistance.
- par la structure amorphe et la faible densité de SiO_2 . De manière similaire aux multicouches discontinues $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, les propriétés mécaniques de la matrice favorisent la formation d'une organisation ordonnée de particules sphériques. A ce titre, il serait intéressant d'étudier des multicouches Fe/SiO_2 élaborée dans les mêmes conditions que Co/SiO_2 .

L'amplitude de MR obtenue sur Co/SiO_2 reste toutefois faible comparée à ce que l'on peut mesurer sur des jonctions tunnel. En plus de la difficulté à obtenir un degré d'alignement antiparallèle maximal, la réduction d'amplitude de MR peut avoir une origine électronique. Plusieurs résultats expérimentaux [Tere 99, Shar 99] montrent que le taux de polarisation en spin est déterminée par la structure électronique à l'interface métal-oxyde, c'est à dire du métal et de l'oxyde choisi, et la structure atomique à l'interface. Le taux de polarisation peut même être de signe opposé à celui du métal à l'état massif. Des études théoriques récentes sur les propriétés électroniques à l'interface métal-isolant [Boer 98, Jong 99] montrent que la valeur et le signe du taux de polarisation dépendent de l'épaisseur du métal et de l'oxyde. Par conséquent, les distributions de taille des particules et des distances interparticules peuvent contribuer à réduire le taux de polarisation effectif dans les systèmes granulaires composés d'une multitude de jonctions tun-

nels. Notamment, le meilleur taux MR est obtenu dans les multicouches Co/SiO₂ présentant des paramètres morphologiques les moins distribués parmi les trois systèmes étudiés, malgré le fait que les valeurs de ces paramètres ne soient pas vraisemblablement optimisées.

D'autres informations sur les multicouches discontinues pourraient être obtenues en utilisant d'autres techniques que celles employées ici ou en effectuant des simulations de spectres XANES et des figures GISAXS (dans l'approximation DWBA).

- Concernant la structure, il reste à préciser le degré d'oxydation des ions et la nature des sites qu'ils occupent et à compléter ainsi les informations obtenues en Mössbauer et en XANES. Dans ce sens, des spectres de spectroscopie X des photoélectrons (XPS) ou des électrons Auger (AES), et des spectres d'émission de fluorescence à haute résolution en énergie, devraient être enregistrés et analysés. Des études de résonance paramagnétique électronique (RPE) et de résonance magnétique nucléaire (RMN) pourraient également apporter des informations [Thom 97].

Cette étude s'est concentrée sur la structure de l'élément métallique. Il serait intéressant de mesurer les spectres XPS autour des seuils correspondant à l'atome de Zr ou Si, afin d'en tirer une mesure du gap des oxydes déposés en couche mince par pulvérisation cathodique. Des informations sur la rigidité mécanique devraient aussi être obtenues à partir des fréquences de vibration des liaisons atomiques par des spectres de diffusion inélastique Raman. Enfin, les récentes avancées dans les nanosondes en microscopie électronique à haute résolution en sélectionnant un seuil d'absorption de perte d'énergie des électrons (EELS) pourraient permettre une meilleure connaissance de la zone interfaciale et de la localisation spatiale des ions.

- Concernant la morphologie, des mesures de réflectivité X hors-spéculaire et des images AFM sur des tricouches oxyde-métal-oxyde sont envisagées. Des mesures complémentaires de réflectivité ou de diffusion aux petits angles des *neutrons* devraient fournir des informations sur la morphologie magnétique (taille magnétique des particules, domaines de corrélation magnétique, distance de corrélation) qui pourraient être avantageusement comparées aux données morphologiques structurales. La taille réduite des particules et la structure multicouche peut aussi se manifester dans les spectres optiques et magnéto-optiques.
- Concernant le magnétisme, l'étude de spectres Mössbauer sous champ magnétique devrait permettre de mieux identifier les différents comportements magnétiques des atomes métalliques et des ions. Les mesures de dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) aux seuils L des éléments métalliques devraient permettre d'obtenir avec une bonne précision la valeur du moment atomique moyen.

Pour l'avenir, il reste à valider les modèles d'analyse quantitative du nombre de voisin EXAFS, des figures GISAXS et des mesures magnétiques, avec un système granulaire "idéal" dont les paramètres morphologiques et structuraux seraient peu dispersés et bien connus. Des études sur de tels systèmes élaborés à partir de dépôt d'agrégats bien calibrés permettraient sans nul doute d'améliorer la compréhension des facteurs limitant la magnétorésistance tunnel.

Appendice

Détermination de la taille des particules à partir des spectres EXAFS et des figures GISAXS

Dans cet appendice, nous supposerons que les particules ne sont pas texturées (pas de directions d'empilement atomique préférentielles) dans l'analyse EXAFS, et que l'approximation de Guinier est valable dans l'analyse GISAXS. Nous traiterons dans un premier temps d'une assemblée de particules *identiques*. Nous discuterons, tout d'abord, de la relation entre la taille des particules et le nombre de voisins mesurés en EXAFS. Nous proposerons ensuite une formule générale reliant le nombre de voisins EXAFS à *la forme et la taille* de ces particules. L'application de cette formule sera d'autant plus valable que la forme moyenne des particules possède une symétrie sphérique. Nous étudierons dans un second temps les conséquences d'une distribution de taille sur la valeur de la taille moyenne estimée en EXAFS, en GISAXS et par les mesures magnétiques. Les particules seront alors supposées sphériques. Nous effectuerons une comparaison des différents diamètres obtenus par les trois techniques sur deux distributions courantes, log-normale et gaussienne.

A- Relation entre la taille des particules et l'EXAFS

A-1 Influence de la taille des particules sur le signal EXAFS

La réduction des dimensions des particules métalliques de l'ordre du nanomètre se traduit par des modifications des propriétés électroniques et structurales visibles par spectroscopie d'absorption X [Trav 98]. Notamment, la réduction de taille des particules s'accompagne principalement,

- (1) d'une réduction de l'amplitude des oscillations EXAFS [Via 79, Bale 85, D'Ago 93, Pint 95, D'Aca 96, Boro 96, Reve 97, Gota 97, Prou 99, Zang 00],
- (2) d'une variation du paramètre de maille, en général une décroissance [Mont 84, Mont 86, Mont 89, Apai 79, Bale 85, Purd 82, D'Ago 93, Maur 99, Bria 99].

La contraction de la maille cristallographique est provoquée par une tension de surface analogue à celle rencontrée dans une goutte d'eau [Bale 85, Jian 87, Hans 90]). Le premier effet est lié au poids important des atomes de surface sous-coordinés par rapport à ceux à l'intérieur de la particule. Par un effet de moyenne, la coordination locale est plus petite dans un agrégat que dans un cristal massif. La mesure de la coordination moyenne peut donc être mise à profit pour estimer la taille des particules dont on connaît la forme. Nous présentons dans cette section, une

formule reliant le nombre moyen de voisins à la morphologie des particules (surface et volume) tout en donnant les limites d'utilisation d'une telle relation.

A-2 Estimation de la taille grâce au nombre de voisins

L'EXAFS est sensible à l'environnement local autour d'un élément chimique donné. C'est par le nombre de premiers voisins *métalliques* moyen, $\langle N_1 \rangle$ obtenu par un ajustement des spectres expérimentaux au moyen de la formule EXAFS, qu'il est possible de remonter à la taille d'une particule nanométrique⁹. La moyenne est effectuée sur tous les sites i qu'occupent les atomes dont le seuil a été sélectionné. Chaque site i est en concentration f_i et possède N_i^* premiers voisins effectifs, tous à la même distance R_i de l'atome absorbeur :

$$\langle N \rangle = \sum_{\text{site } i} f_i N_i^* \quad (6.3)$$

$$N_i^* = 3 \sum_{\text{atomes } j}^{N_i} \cos^2(\theta_{ij}) \quad (6.4)$$

La seconde équation relie le nombre de voisins effectif en raison de la polarisation du faisceau X au nombre réel de voisins, N_i , par l'angle θ_{ij} entre le vecteur électrique $\vec{E}$ du faisceau X et le vecteur R_{ij} reliant l'atome absorbeur i au voisin rétrodiffuseur j . Dans le cas de matériaux épitaxiés [Fèvr 96, Geha 98, Gord 00] ou de multicouches texturées [Croz 97], la polarisation doit être prise en compte si l'on cherche à connaître le nombre de voisin réel. Pour les multicouches de cette étude, l'absence de texture en microscopie électronique, en diffraction X et l'absence d'anisotropie magnétique (cf. chapitres de résultats) implique que θ_{ij} prend uniformément toutes les valeurs comprises entre 0 et π . Le nombre de voisins effectif est alors égal au nombre de voisins réel.

Dans un cristal massif, le poids des atomes de surface ou de bord est négligeable. Le nombre de premiers voisins est constant sur tous les sites du cristal. N_{massif} vaut 12 dans le cas du cobalt (empilement compact) et 8 dans le cas du fer. Au bord d'un cristallite, N est inférieur à N_{massif} , sauf s'il y a une reconstruction en surface dans une structure plus compacte que celle de la structure massive. En définissant le nombre réduit de premiers voisins par $N_r = \frac{N}{N_{\text{massif}}}$, on peut écrire d'après (6.3) pour un agrégat dont on connaît l'empilement cristallographique et la position de tous les atomes :

$$\langle N_r \rangle = f_{\text{volume}} + \sum_{\text{site surface } i} f_i N_{ri} \quad (6.5)$$

f_{volume} est la fraction d'atomes occupant un site semblable à ceux de la structure massive. f_i est la fraction d'atomes occupant un site de type i avec N_i voisins métalliques (à la distance R_i). Le second terme de (6.5) correspond aux atomes de surface qui n'ont pas nécessairement le même environnement, selon leur éloignement par rapport à la frontière du cristallite et la forme de celui-ci. En diminuant la taille du cristal, la fraction d'atomes en surface augmente et $\langle N_r \rangle$ diminue en conséquence.

⁹certains auteurs utilisent même le nombre de seconds voisins, N_2 , pour améliorer l'estimation [Bale 99, Shid 99]

Pour des agrégats comportant moins de 10000 atomes, *i.e.* une nanoparticule sphérique de métal 3d de 30Å de rayon, les variations de f_j et N_{rj} modifient sensiblement $\langle N_r \rangle$ d'autant plus que la taille de la particule est faible. L'utilisation de l'équation (6.5) est aisée quand on connaît la structure de l'agrégat, sa forme et sa taille. Cette méthode a été utilisée notamment dans l'étude de particules catalytiques [Benf 93]. Inversement, à partir de la seule valeur de N , on comprend bien l'impossibilité théorique de retrouver tous les paramètres structuraux (f_i et N_i) sans faire d'hypothèse sur la forme et la taille. De ce fait, l'EXAFS n'est pas la méthode appropriée pour mesurer précisément et directement des tailles d'agrégats, d'autant plus que le nombre de voisins est mesuré en valeur absolue avec une incertitude de l'ordre de 10%! Il est cependant très utile de trouver des relations simples et approchées reliant la taille et la forme des particules au nombre de voisins mesuré en EXAFS.

A-3 Formule approchée $N=f(\text{taille})$

Cas de particules sphériques

Dans le cas d'une assemblée de particules sphériques identiques non texturées (absence d'orientation cristalline préférentielle par rapport aux rayons X incidents), deux méthodes sont possibles pour calculer le nombre moyen de voisins en fonction de la taille de l'agrégat. Ces deux méthodes seront d'autant plus valables que l'agrégat sera grand. Elles ne sont pas rigoureuses du point de vue de la cristallographie, mais permettent de relier de manière approchée la taille d'une particule un nombre moyen de premiers voisins (*i.e.* coordination moyenne).

- La première approche consiste à attribuer un nombre réduit moyen de voisins aux atomes de surface ($\overline{N}_{Sr}$, figure 6.29). Le nombre de voisins réduit mesuré se déduit alors de (6.5) en effectuant une moyenne sur tous les sites de surface :

$$\langle N_r \rangle = f_{volume} + (1 - f_{volume})\overline{N}_{Sr} \quad (6.6)$$

Le calcul de la fraction d'atomes dans le coeur d'un agrégat sphérique s'effectue en se donnant une "épaisseur de surface" égale à une distance petite d de l'ordre de la distance interatomique métal-métal, d_{M-M} . La fraction d'atomes n'appartenant pas à cette coquille d'épaisseur d vaut :

$$f_{volume} = 1 - 3\frac{d}{R} + 3\left(\frac{d}{R}\right)^2 - \left(\frac{d}{R}\right)^3 \quad (6.7)$$

De manière intuitive, on pourrait prendre $\overline{N}_{Sr}$ égal à 1/2. Pourtant, ceci n'est vrai seulement que pour une surface plane (toujours sans texture). La valeur de $\overline{N}_{Sr}$ dépend en réa-

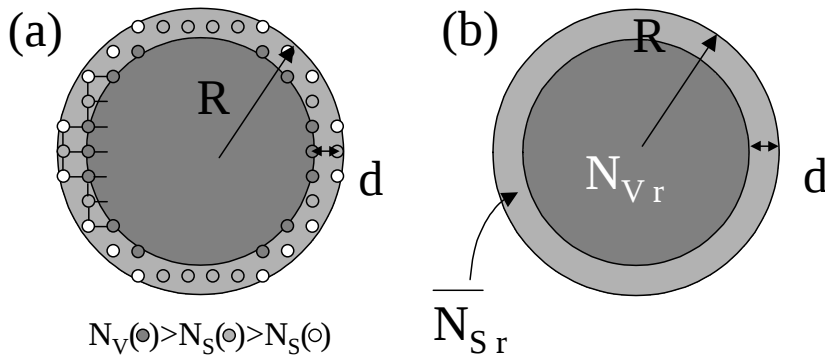


FIG. 6.29 – (a) Variation du nombre de premiers voisins selon le site occupé par les atomes sondés. (b) De manière équivalente, la coquille superficielle d'épaisseur d , égale à la première distance métal-métal, contient en moyenne un nombre de premier voisin réduit $\overline{N}_{Sr}$.

lité du rayon de courbure R de la surface. La relation $\overline{N_{sr}}(R)$ n'est cependant pas connue *a priori*. Dans tous les cas, on s'attend à des valeurs supérieures à 0.5. De manière simple et approchée, on peut considérer que la valeur de $\overline{N_{sr}}$ ne dépend pas de R et qu'elle peut être alors déterminée à l'aide d'un ajustement de la formule de Borowski, décrite ci-dessous (6.8) et prise comme référence, par les équations (6.6) et (6.7).

- La seconde approche a été proposée par Borowski dans son modèle dit "des liaisons" en calculant le nombre de voisins réduit moyen par unité de volume pour les atomes en surface [Boro 96]. En utilisant des formes de référence proches d'une sphère (rhomboèdre, dodécaèdre et cube), l'accord avec les simulations numériques est excellent. Son modèle permet d'estimer le rayon de l'agrégat à partir du nombre de premiers voisins EXAFS et de la première distance interatomique d_{M-M} ¹⁰ :

$$\langle N_1 \rangle = 1 - \frac{3}{4} \frac{d_{M-M}}{R} \quad (6.8)$$

Le graphe de cette fonction est tracé sur la figure (6.30). Le nombre de voisins mesurés est d'autant plus grand que le rayon de l'agrégat est grand. Il tend de manière asymptotique vers le nombre de voisins correspondant à la structure de volume. L'effet de taille est très perceptible le nombre de voisins pour des rayons inférieurs à $R=25-30\text{\AA}$. L'incertitude relative sur le rayon estimé à partir du nombre de voisins N , mesuré avec l'incertitude ΔN , augmente avec le rayon des particules. Le rayon des petites particules est donc mieux estimé que le rayon des grandes :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{4R - 3d}{3d} \frac{\Delta N}{N} \quad (6.9)$$

Comparaison des deux approches :

La figure (6.30) représente l'allure typique de la variation du nombre de voisins en fonction de la taille de la particule. Sur le même graphique apparaît la courbe déduite de l'équation (6.6)

¹⁰Cette formule peut aussi s'appliquer pour les couches de voisins atomiques plus éloignées : $N_{ir} = 1 - \frac{3}{4} \frac{d_{M-M_i}}{R}$

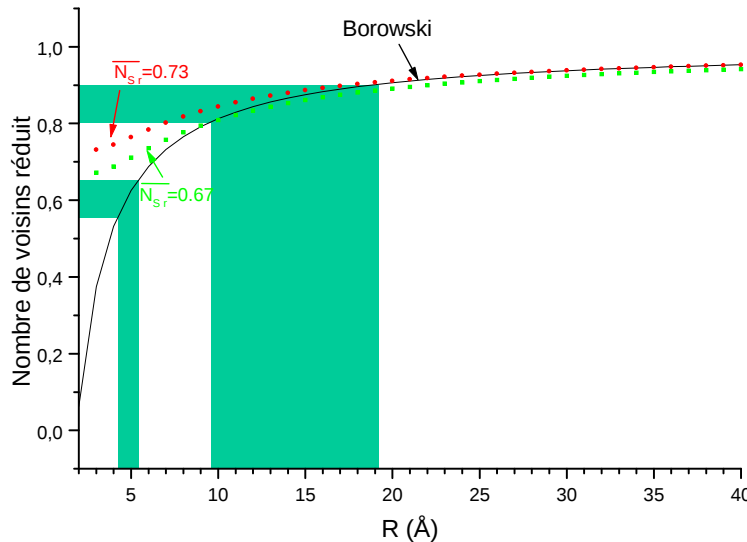


FIG. 6.30 – Variation du nombre de voisins réduit avec le rayon R d'une particule sphérique de Co dans le modèle de Borowski. La première distance Co-Co est de $2.5\text{\AA}$. L'effet sur le nombre de premiers voisins mesurés lié à la taille est sensible pour des particules dont le rayon est inférieur à $25-30\text{\AA}$. L'erreur commise dans la mesure du nombre de voisins (partie pleine) entraîne une incertitude sur l'estimation du rayon des agrégats d'autant plus grande que celui-ci est grand.

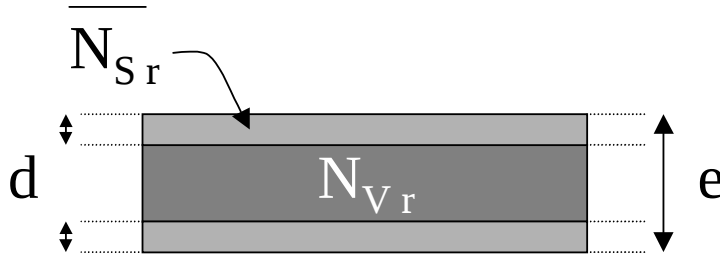


FIG. 6.31 – Calcul du nombre moyen de voisins réduit pour une couche continue (dimension infinie dans le plan). On attribue aux deux couches superficielles d'épaisseurs d , un nombre moyen de voisins réduit de surface N_{Sr} .

avec $\overline{N_{Sr}} = 0.73$. L'accord entre les deux courbes est très satisfaisant pour $R \geq 15\text{\AA}$. On peut aussi utiliser $\overline{N_{Sr}} = 0.67$. Dans ce cas l'accord entre les deux approches est raisonnable, compte tenu de la barre d'erreur sur N mesuré par EXAFS, dans tout un domaine pratique $R \geq 8\text{\AA}$ (pour $R < 8\text{\AA}$, l'approximation $\overline{N_{Sr}} = \text{Cste}$ n'est évidemment plus valable). Pour les atomes de surface, le nombre de premiers voisins peut être considéré réduit de $1/3$ par rapport au nombre de premiers voisins des atomes de coeur quelle que soit la taille des particules dont on désire mesurer le rayon par EXAFS.

Cas d'une couche continue

Nous pouvons déterminer la relation entre le nombre de voisins et l'épaisseur d'une *couche continue plane composée* d'un nombre important de cristallites orientés aléatoirement, en suivant la première approche utilisée dans le paragraphe précédent (eq. 6.6). En raison de la surface plane, nous pourrions prendre $\overline{N_{Sr}} = 0.5$. Nous pourrions choisir aussi $\overline{N_{Sr}} = 0.73$ ou 0.67 , si l'on considère des nanocristallites sphériques sans cohérence structurale aux joints de grains. Ces nanocristallites peuvent être assimilés dans le cas général à des ellipsoïdes ou des disques de révolution. La valeur de $\overline{N_{Sr}}$ est donc comprise entre 0.5 et 0.73 . La fraction volumique f_{volume} peut être approchée par le simple rapport de l'épaisseur la couche superficielle d sur l'épaisseur totale de la couche e (figure 6.31). Nous obtenons alors la relation suivante :

$$\langle N_r \rangle = 1 - (1 - \overline{N_{Sr}}) \frac{2d}{e} \quad (6.10)$$

A-4 Nouvelle formule approchée $N=f(\text{taille})$

De manière tout à fait similaire au modèle des liaisons de Borowski [Boro 96], nous étendons l'approche en permettant le calcul du nombre de voisins en fonction de la forme et de la taille des particules à l'aide de la fonction d'autocorrélation d'une particule. Ce calcul sera d'autant plus valable que les particules identiques seront d'une part grandes et d'autre part des objets à symétrie sphérique, c'est à dire de forme sphérique ou de forme non sphérique avec une orientation distribuée aléatoirement dans toutes les directions.

L'EXAFS est une technique comparative très efficace, l'incertitude sur les mesures relatives du nombre de premiers voisins étant de l'ordre de 5% , contre environ 10% pour des mesures absolues. L'intérêt de cette partie est donc de montrer que faute de déterminer précisément les dimensions de la particule par le nombre de premiers voisins EXAFS, N , on peut tirer avantage de l'évolution significative du nombre de premiers voisins mesuré avec la taille des particules de même forme. La détermination absolue de la taille et de la forme des particules est évidemment impossible à partir de la seule donnée de N .

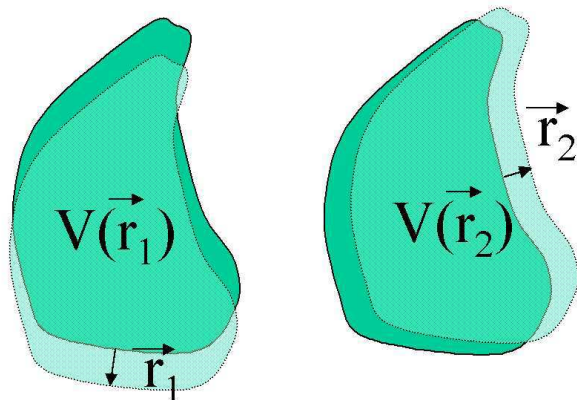


FIG. 6.32 – Signification de la fonction caractéristique d'une particule de volume V et de forme donnée. La valeur de la fonction caractéristique en $|\vec{r}| = |\vec{r}_1| = |\vec{r}_2|$ correspond à la moyenne sur toutes les directions du volume commun $V(\vec{r})$ à la particule et à son fantôme déplacé de $\vec{r}$.

La mesure de la surface spécifique a été une source de motivation pour la caractérisation des milieux hétérogènes puisqu'elle déterminait l'activité catalytique [Deby 57]. La fonction caractéristique représente pour n'importe quel point de la particule, la probabilité qu'un autre point distant de r dans n'importe quelle direction appartienne aussi à la particule. *Cette propriété peut être utilisée pour calculer le nombre de voisins moyen d'une particule de forme et de taille quelconques, du moment que l'on connaît la surface et le volume de la particule ou mieux, sa fonction caractéristique $\gamma_0(r)$.* Nous généralisons en définitive la démarche proposée par Boroswki dans son modèle continu dit "des liaisons" [Boro 96].

Utilisation de la fonction caractéristique d'une particule

La fonction d'autocorrélation radiale $\gamma_0(r)$ d'un milieu hétérogène, aussi appelée fonction caractéristique, a été introduite dans le cadre de l'étude de la diffusion centrale aux petits angles dans les années 50 conjointement par Porod et Guinier [Porod 51, Guin 55]. Il est difficile d'établir intuitivement une connexion immédiate entre $\gamma_0(r)$ et la morphologie d'un agrégat, mais le développement analytique de $\gamma_0(r)$ au voisinage de zéro est fonction de la surface spécifique, S/V , rapport de la surface S sur le volume V des particules.

La fonction d'autocorrélation à 3 dimensions est définie à l'aide de la densité atomique $\rho(\vec{r})$ par :

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{\rho^2} \int \rho(\vec{u}) \rho(\vec{u} + \vec{r}) d\vec{u} \quad (6.11)$$

L'intégration s'effectue sur tout l'espace. $\gamma(\vec{r})$ correspond ainsi au volume commun à l'agrégat et à son image déplacée de $\vec{r}$. Comme $\gamma(\vec{r})$ dépend de la direction de $\vec{r}$, on calcule le volume moyen par :

$$\overline{V(r)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \gamma(\vec{r}) \sin\theta d\theta d\phi \quad (6.12)$$

La fonction caractéristique $\gamma_0(r)$ est simplement ce volume rapporté à celui de l'agrégat V (égal à $\overline{V(0)}$) :

$$\gamma_0(r) = \frac{\overline{V(r)}}{\overline{V(0)}} \quad (6.13)$$

Le calcul peut apparaître fastidieux pour des formes complexes. Guinier a néanmoins montré

que le développement limité au premier ordre était donné par la surface spécifique [Guin 55].

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{S}{4V}r + \dots \quad (6.14)$$

Dans le cas de particules à symétrie sphérique (particules sphériques ou non sphériques orientées aléatoirement), le terme suivant du développement est d'ordre 3. Pour la suite, l'approximation de $\gamma_0(r)$ au voisinage de $r=0$ par une droite de pente $S/4V$ est donc tout à fait adaptée.

Calcul du nombre de voisins

Soient des agrégats sphériques non texturés, ou des agrégats non sphériques orientés aléatoirement, composés par exemple uniquement de cobalt. Chaque atome de cobalt possède statistiquement N premiers voisins cobalt à une distance d_{Co-Co} et dans toutes les directions. Dans un modèle continu, $N/12$ représente la probabilité d'avoir un voisin Co à une distance d_{Co-Co} et dans n'importe quelle direction. Compte tenu que $\gamma_0(d_{Co-Co})$ mesure cette probabilité, nous pouvons donner l'expression du nombre de premiers voisins à partir de la définition (6.3), en sommant sur tous les atomes (nombre total n_{total}) qui contribuent de manière semblable à la moyenne :

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{n_{total}} \sum_{\text{atomes } i} N_i \\ &= \frac{1}{n_{total}} \sum_{\text{atomes } i} 12\gamma_0(d_{Co-Co}) \\ &= 12\gamma_0(d_{Co-Co}) \end{aligned} \quad (6.15)$$

Cette formule peut être généralisée à tous les empilements atomiques et aux voisins plus éloignés. Le nombre réduit de $n^{\text{ième}}$ voisins est donc simplement la valeur de la fonction caractéristique prise en la $n^{\text{ième}}$ distance interatomique d_n :

$$\boxed{\langle N_{n\ r} \rangle = \gamma_0(d_n)} \quad (6.16)$$

- Nous proposons donc la formule suivante, reliant le nombre réduit de premiers voisins N_r à la première distance interatomique d en fonction de la surface S et du volume V de la particule, compte tenu de la relation de Guinier (6.14) :

$$\boxed{\langle N_r \rangle = 1 - \frac{S}{4V}d} \quad (6.17)$$

- Dans le cas d'une sphère de rayon R , nous redémontrons exactement la formule de Borowski (éq. 6.8) pour laquelle on peut se limiter en pratique au premier ordre :

$$N = \gamma_0(d) = 1 - \frac{3}{4} \frac{d}{R} + \frac{1}{16} \left(\frac{d}{R}\right)^3 \quad (6.18)$$

Condition d'utilisation de la formule

La principale limitation d'utilisation de la formule (6.16) est semblable à celle rencontrée par la formule de Borowski.

Limitation du modèle continu de l'empilement atomique :

Le modèle continu est en principe valable tant que d/R est inférieur à $1/10$, c'est à dire pour des agrégats d'au moins $20\text{\AA}$ de rayon. Toutefois, les simulations de Borowski montrent que pour les formes proches de la sphère (dodécaèdre, rhomboèdre, etc.), on peut encore se fier à cette relation pour des tailles inférieures à cette limite (jusqu'à $d/R \simeq 0.8$!). Pour les plus grandes valeurs de d/R (>0.8), la nature discontinue de l'empilement atomique ne permet plus de parler d'une particule véritablement sphérique. Bien entendu, le modèle continu est d'autant plus valable que d est petit, c'est à dire pour les premières couches de voisins.

L'intérêt de la nouvelle formule (6.17) est que l'on dispose d'une expression analytique simple et fiable pour des objets non sphériques, supposés non texturés et en nombre suffisant pour présenter toutes leurs facettes au faisceau X. Ces hypothèses vérifiées permettent d'utiliser la formule (6.12). Dans le cas contraire, il faut repartir de l'équation de base (6.3).

Utilisation limitée dans la détermination de la morphologie des particules :

D'après l'équation (6.14), l'EXAFS est sensible à la surface spécifique S/V si l'on cherche à obtenir des informations morphologiques sur les particules. La surface spécifique peut être identique pour des particules de taille et de forme différentes. La même difficulté existe en diffusion X aux petits angles [Guin 55]. L'unique paramètre de forme moyen, le rayon de giration de Guinier, a son pendant en EXAFS, le rapport S/V . De manière qualitative, l'EXAFS perçoit de grandes particules sous forme de galettes de la même façon que de petites particules sphériques à grand rapport S/V . A nombre d'atomes fixé, c'est à dire à volume fixé, la sphère est la forme décrite par un unique paramètre (R), possédant la surface minimale. C'est pourquoi, l'EXAFS donne toujours une taille d'agrégat inférieure ou égale à celle attendue, l'égalité étant vérifiée pour des agrégats sphériques. Dans les faits, cette égalité n'est d'ailleurs jamais observée. Elle représente une limite asymptotique, puisque la construction d'un agrégat à partir d'atomes est discontinue et ne peut aboutir à un objet rigoureusement sphérique.

Pour les formes proches de la sphère, $\gamma_0(d)$ se limite en très bonne approximation au terme en d/R . L'écart à la sphéricité introduit un terme quadratique dans le développement limité de $\gamma_0(d)$ (équation 6.18), dont l'importance augmente à mesure que le rapport des distances caractéristiques de la particule s'éloigne de 1 ou que des aspérités de surface apparaissent. Ce terme quadratique d'asphéricité n'est pas facilement calculable de manière analytique. Il est déterminant pour les petits agrégats, auquel cas il est préférable de calculer $\langle N \rangle$ à partir de l'équation de base (6.3). Il devient négligeable pour des tailles suffisamment grandes, auquel cas on peut se permettre d'utiliser la formule (6.17).

Limite de l'EXAFS dans l'étude de la taille et la morphologie

L'EXAFS est une très bonne technique de caractérisation de l'ordre local. La nature des voisins rétrodiffuseurs et leur distance à l'atome absorbeur sélectionné sont en général obtenus sans difficulté avec une bonne précision. Dans la plupart des cas, le nombre de voisins ne peut être obtenu de manière absolue qu'avec une précision de l'ordre de 10%. Néanmoins, l'étude comparative des spectres (traités rigoureusement de la même manière) et des résultats d'ajustement avec ceux d'autres échantillons ou de composés de référence permet de noter des changements

structuraux, voire de les quantifier.

Deux raisons essentielles nuisent à l'estimation correcte de la taille (et éventuellement de la forme) des agrégats par l'intermédiaire de la mesure du nombre de voisin N (on pourra se reporter de manière plus générale sur les erreurs d'analyse et de traitement dans [Lytl 89]) :

- d'une part, la modélisation de l'amplitude des oscillations requiert une connaissance rigoureuse des facteurs atomiques de diffusion électronique ainsi que ceux relatifs à l'émission du photoélectron ($f_i(k)$ et S_0^2). Dans la pratique, ces facteurs en nombre limité décrivent de manière approximative les processus complexes dont l'ampleur des effets dépend du comportement du nuage électronique et de la valeur du vecteur d'onde du photoélectron lors du mécanisme d'absorption. Notamment, le passage de l'onde associée au photoélectron à travers l'interface particule/vide ou métal-oxyde dans notre cas, n'est pas pris en compte par le facteur relatif au libre parcours moyen dans la formule EXAFS. Cela pourrait se traduire par une réduction d'amplitude des oscillations EXAFS [Zhao 89].
- d'autre part, l'erreur sur N peut provenir simplement du fait que le modèle de couches harmoniques distinctes de voisins rétrodiffuseurs n'est pas toujours adapté pour décrire l'environnement local autour des atomes sondés. La détermination de N est entachée d'erreur quand les voisins rétrodiffuseurs sont (1) de nature différente et à des distances de l'atome central proches (atome de métal M et d'oxygène O , $d_{M-M}=2.5\text{\AA}$ et $d_{M-O}=2\text{\AA}$), (2) de même nature mais à des distances de l'atome centrales trop proches (les pics correspondant dans la TF du signal EXAFS ne sont pas résolus, $\Delta R < 0.5\text{\AA}$, c'est le cas du fer dans la structure cubique centrée), et (3) organisés de manière désordonnée (grande distribution des distance $\sigma > 0.9\text{\AA}$). Dans toutes ces situations, on observe généralement une réduction d'amplitude EXAFS et donc du nombre de voisin [Eise 79]. Dans cet appendice, nous supposons qu'il n'y a pas de désordre structural : toutes les distances interatomiques correspondant à une couche de voisins donnés sont rigoureusement égales.

En dehors des erreurs d'analyse, une autre source d'erreur dans l'estimation d'une taille moyenne d'agrégats, réside dans la présence d'une distribution de taille.

B- Effet d'une distribution de taille sur l'estimation de la taille par EXAFS, GISAXS et les mesures magnétiques

B-1 Effet d'une distribution de taille en EXAFS

L'incertitude introduite par une distribution de taille sur la taille moyenne mesurée en EXAFS peut être estimée. La distribution de taille comporte généralement deux paramètres (taille caractéristique et écart type à cette taille). Pour deux distributions de taille, l'une symétrique (gaussienne) et l'autre asymétrique (log-normale), nous allons estimer le diamètre moyen d'une assemblée de particules *sphériques* obtenu par EXAFS. Nous supposons que l'assemblée de particules est composée elle-même d'assemblées comportant un grand nombre de particules identiques de taille donnée.

La moyenne est effectuée sur tous les sites de coordination N_i en nombre n_i (éq. 6.3). On peut regrouper les atomes (en nombre total n_{total}) en agrégat et donc sommer sur l'indice j de

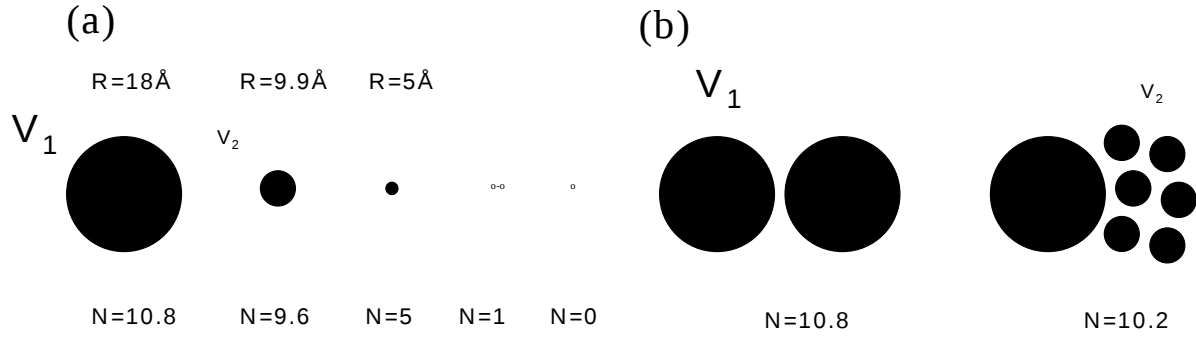


FIG. 6.33 – (a) Correspondance entre la taille d’une particule sphérique et le nombre de voisins moyen (d’après fig 6.30). (b) Relation équivoque entre deux systèmes monodisperse et bidisperse de même volume total. Une des grosses particules a été divisée en 6 petites particules semblables. Le nombre de voisins s’écrit simplement : $\bar{N} = (V_1 N_1 + 6V_2 N_2)/(V_1 + 6V_2) = (N_1 + N_2)/2$.

l’agrégat de taille D_j et contenant n_j atomes.

$$\bar{N} = \frac{1}{n_{total}} \sum_{\text{atomes } i} n_i N_i = \frac{1}{n_{total}} \sum_{\text{agrégat } j} n_j N_j(D_j) \quad (6.19)$$

$$n_{total} = \sum_{\text{agrégat } j} n_j \quad (6.20)$$

La présence d’un nombre important d’atomes isolés avec un ou deux voisins métalliques peut entraîner une sévère diminution du nombre de voisins moyen mesuré (fig. 6.33(a)). Pour cela, il faut que la fraction d’atomes isolés ou regroupés en très petits agrégats soit non négligeable (cf. § 18).

Exemple simple

Soit un système bidisperse dont le volume total est divisé selon les deux composantes en partie égale (figure 6.33(b)). Dans ce cas, $V_2 = V_1/6$. Le système bidisperse présente un nombre de voisins intermédiaire entre ceux correspondant à un système monodisperse de particules de volume V_1 et V_2 . Par EXAFS, ce système bidisperse correspond à un système monodisperse effectif de taille intermédiaire, $V_2 < V_{eff} < (V_1 + V_2)/2$, en raison de la relation convexe entre N et R (cf. figure 6.30).

Calcul du diamètre moyen estimé en EXAFS dans le cas d’une distribution de taille

Supposons la formule de Borowski valable pour toutes les tailles de particules. A partir de (6.8), le nombre de voisins moyen en fonction du diamètre D de la particule s’écrit :

$$\bar{N} = \frac{\int D^3 \mathcal{D}(D) N(D) dD}{\int D^3 \mathcal{D}(D) dD} = 1 - \frac{3d_{M-M} < D^2 >}{2 < D^3 >} \quad (6.21)$$

$\mathcal{D}(D) dD$ représente la probabilité de tirer une particule dont le diamètre est compris entre D et $D + dD$. Le diamètre EXAFS effectif est donc le rapport des moments d’ordre 3 et 2 :

$$\boxed{\begin{aligned} D_{EXAFS} &= < D^3 > / < D^2 > \\ < D^n > &= \int_0^\infty D^n \mathcal{D}(D) dD \end{aligned}} \quad (6.22)$$

Le diamètre moyen EXAFS peut être calculé en fonction des paramètres des distributions de taille fréquemment rencontrées dans les systèmes granulaires.

- Pour une distribution gaussienne centrée en D_0 et d'écart type σ :

$$D_{EXAFS \text{ Gauss}} = D_0 \frac{3\sigma^2 + D_0^2}{\sigma^2 + D_0^2} \quad (6.23)$$

- Pour une distribution log-normale de diamètre caractéristique D_0 et d'écart type s (voir la définition de la fonction de distribution dans 3.4) :

$$D_{EXAFS \text{ LogN}} = D_0 \exp(5s^2/2) \quad (6.24)$$

De manière intuitive, on s'attend à mesurer un diamètre EXAFS inférieur à celui de la distribution, puisque les petites particules possèdent un nombre de voisins sévèrement réduit par rapport aux plus grandes. Cependant, ces petites particules possèdent moins d'atomes que les plus grandes. Le poids des premières est plus faible que le poids des secondes.

Il faut être vigilant sur la définition de la valeur moyenne d'une grandeur, puisqu'elle dépend de l'ensemble sur laquelle on réalise la statistique. En effet, la valeur moyenne d'une grandeur physique $\mathcal{G}$, est différente selon que la sommation est effectuée sur les atomes (comme en EXAFS) ou sur les particules (comme dans la définition de la fonction de distribution de taille) :

$$\overline{\mathcal{G}}_{\text{atomes}} = \mathcal{G}_m = \frac{\int D^3 \mathcal{G}(D) \mathcal{D}(D) dD}{\int D^3 \mathcal{D}(D) dD} \quad (6.25)$$

$$\overline{\mathcal{G}}_{\text{particules}} = \langle \mathcal{G} \rangle = \frac{\int \mathcal{G}(D) \mathcal{D}(D) dD}{\int \mathcal{D}(D) dD} \quad (6.26)$$

Les distributions de taille $\mathcal{D}(D)$ utilisées ici concernent un ensemble statistique de particules. Ce sont les densités de probabilité de tirer parmi l'ensemble des particules une particule de taille D . La valeur moyenne d'une grandeur déduit par EXAFS concerne l'ensemble statistique des atomes (qui constituent les particules). La densité de probabilité correspondante est $D^3 \mathcal{D}(D)$. Celle-ci exprime le fait que la probabilité de tirer un atome appartenant à une particule de diamètre D , est d'autant plus grande que la particule est volumineuse. D'après (6.25), la valeur moyenne du diamètre D_m du point de vue des atomes se déduit donc des moments d'ordre 4 et 3 de la distribution de taille concernée $\mathcal{D}(D)$. Le diamètre moyen du point de vue des particules est naturellement le moment d'ordre 1 de la distribution, $\langle D \rangle$.

$$D_m = \frac{\langle D^4 \rangle}{\langle D^3 \rangle} \quad (6.27)$$

Nous verrons dans les exemples qui suivent que la valeur du diamètre moyen obtenue par EXAFS est inférieure à celle du diamètre moyen de la distribution du point de vue des atomes.

De manière subtile, le diamètre moyen mesuré en GISAXS dans l'approximation de Guinier fait aussi intervenir une sommation sur l'ensemble des atomes. Le diamètre moyen GISAXS est ainsi fortement déterminé par les grandes particules

B-2 Effet d'une distribution de taille sur le diamètre moyen estimé en GISAXS

Soit une distribution de taille de particules centrosymétriques et orientées aléatoirement. Le diamètre moyen obtenu dans l'approximation de Guinier, D_{GISAXS} , se déduit lui aussi des moments de la distribution de taille $\mathcal{D}(D)$.

En effet, pour une assemblée monodisperse de particules de volume $V = \pi D^3/6$, l'intensité diffusée selon Guinier est :

$$I(q) \propto V^2 e^{-q^2 R_G^2/3} = V^2 e^{-\beta q^2 D^2} \quad (6.28)$$

Dans le cas d'une distribution de taille, l'intensité s'écrit alors

$$I(q) \propto \int_0^\infty D^6 \mathcal{D}(D) e^{-\beta q^2 D^2} dD$$

qui devient en développant l'exponentielle au second ordre en q ,

$$I(q) = I_0(q) \left(1 - \beta q^2 \frac{\int_0^\infty D^8 \mathcal{D}(D) dD}{\int_0^\infty D^6 \mathcal{D}(D) dD} \right)$$

L'intensité remise sous la forme de (6.28), permet de tirer D_{GISAXS} :

$$\boxed{D_{\text{GISAXS}} = \sqrt{\langle D^8 \rangle / \langle D^6 \rangle}} \quad (6.29)$$

Nous pouvons donc déterminer le diamètre moyen GISAXS en fonction des paramètres de la distribution choisie.

- Dans le cas d'une distribution log-normale (D_0 et s) :

$$D_{\text{GISAXS LogN}} = D_0 e^{7s^2} \quad (6.30)$$

- Dans le cas d'une distribution Gaussienne (D_0 et σ)

$$D_{\text{GISAXS Gauss}} = D_0 \sqrt{\frac{D_0^6 + 28\sigma^2 D_0^4 + 210\sigma^4 D_0^2 + 420\sigma^6 + 105\sigma^8 / D_0^2}{D_0^6 + 15\sigma^2 D_0^4 + 45\sigma^4 D_0^2 + 15\sigma^6}} \quad (6.31)$$

B-3 Effet d'une distribution de taille sur le diamètre moyen estimé à l'aide des mesures magnétiques

Trois diamètres peuvent être tirés des mesures magnétiques quand l'assemblée de particules est polydisperse (dans le cas monodisperse, les trois diamètres sont égaux) : le diamètre le plus probable, D_{prob} , le diamètre le plus grand, D_{MAX} et le diamètre de Curie-Weiss que l'on déduit du comportement magnétique pour les valeurs de H/T . D'après l'équation (3.6) :

$$D_{\text{CW}} = \sqrt[3]{\frac{\langle D^6 \rangle}{\langle D^3 \rangle}} \quad (6.32)$$

- Dans le cas d'une distribution log-normale (D_0 et s) :

$$D_{\text{CW LogN}} = D_0 \exp(25s^2/6) \quad (6.33)$$

- Dans le cas d'une distribution Gaussienne (D_0 et σ)

$$D_{\text{CW Gauss}} = D_0 \sqrt[3]{\frac{D_0^2 + 15\sigma^2 + 45\sigma^4 / D_0^2 + 15\sigma^6 / D_0^4}{D_0^2 + 3\sigma^2}} \quad (6.34)$$

B-4 Comparaison des différents diamètres estimés en fonction de la distribution de taille

Il est maintenant possible d'estimer la taille moyenne mesurée en EXAFS, et de la comparer à celle obtenue en GISAXS ainsi qu'aux autres diamètres caractérisant chacune des distributions (figures 6.34 et 6.35) et ceux déterminés par les mesures magnétiques. Dans la pratique, les diamètres sont déterminés à partir des équations (6.8), (6.28) ou (3.6), avec une certaine incertitude. Les diamètres comparés par la suite sont supposés exempts de toute erreur expérimentale et d'analyse. Nous pouvons donc calculer le rapport "théorique" $\eta = D_{\text{EXAFS}}/D_{\text{GISAXS}}$ des diamètres mesurés en EXAFS et GISAXS.

– Pour une distribution gaussienne (symétrique) :

$$\langle D \rangle = D_{\text{MAX}} = D_0 \quad (6.35)$$

$$D_m = \frac{3\sigma^4 + 6D_0^2\sigma^2 + D_0^4}{D_0(3\sigma^2 + D_0^2)} \quad (6.36)$$

$$\eta_{\text{Gauss}} = \frac{3\sigma^2 + D_0^2}{\sigma^2 + D_0^2} \sqrt{\frac{D_0^6 + 15\sigma^2 D_0^4 + 45\sigma^4 D_0^2 + 15\sigma^6}{D_0^6 + 28\sigma^2 D_0^4 + 210\sigma^4 D_0^2 + 420\sigma^6 + 105\sigma^8/D_0^2}} \quad (6.37)$$

– Pour une distribution log-normale :

$$\langle D \rangle = D_0 e^{s^2/2} \quad (6.38)$$

$$D_m = D_0 e^{7s^2/2} \quad (6.39)$$

$$D_{\text{MAX}} = D_0 e^{-5s^2} \quad (6.40)$$

$$\eta_{\text{LogN}} = e^{-9s^2/2} \quad (6.41)$$

Pour les deux distributions, nous obtenons une relation d'ordre entre les différents diamètres caractéristiques de la distribution et ceux mesurés par EXAFS et GISAXS.

$$\langle D \rangle < D_{\text{EXAFS}} < D_m < D_{\text{GISAXS}}$$

Le diamètre EXAFS est toujours inférieur au diamètre déduit du GISAXS. Le rapport η dépend directement du facteur d'asymétrie (σ/D_0 ou s). Quand ce dernier augmente, l'écart relatif entre les diamètres EXAFS et GISAXS augmente (figure 6.36). Dans le cas de la distribution log-normale (distribution la plus asymétrique), η diminue fortement avec s , passant de 0.84 pour $s = 0.2$ à 0.32 pour $s = 0.5$.

Le diamètre EXAFS est inférieur au diamètre moyen D_m (au sens atomique), mais supérieur au diamètre moyen $\langle D \rangle$ (au sens des particules). L'écart relatif entre D_{EXAFS} et D_m augmente aussi avec l'asymétrie de la distribution.

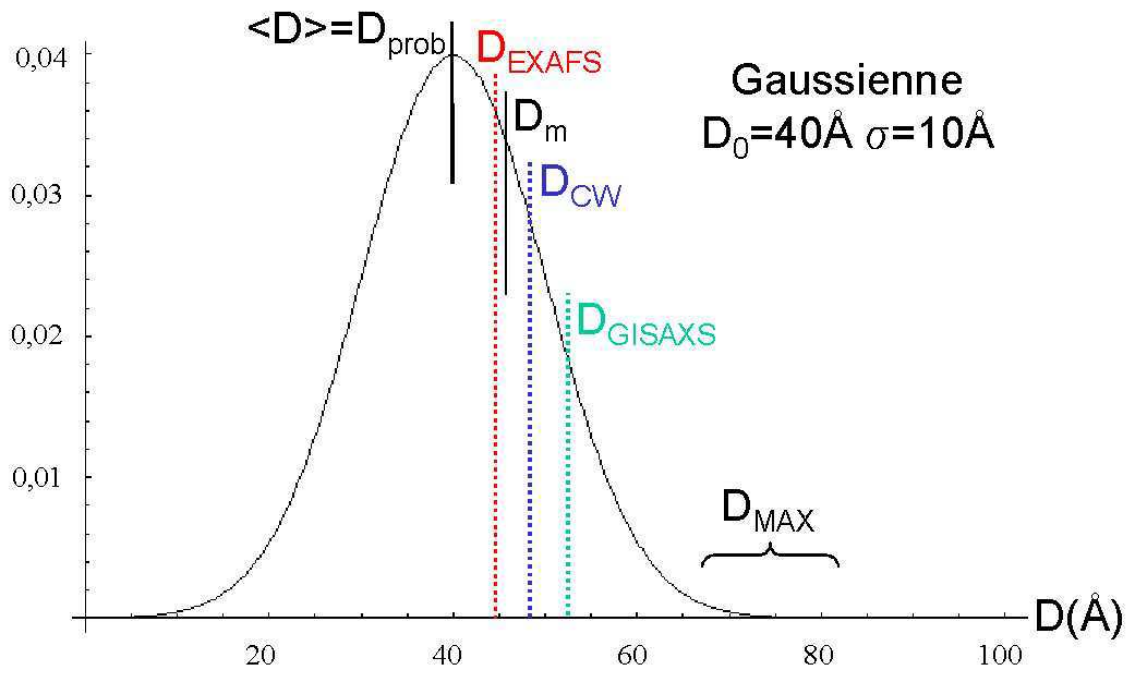


FIG. 6.34 – Distribution gaussienne centrée en $D_0 = 40\text{Å}$ et d'écart type $\sigma = 10\text{Å}$ caractérisée par le diamètre le plus grand, D_{MAX} , le diamètre moyen au sens des particules, $\langle D \rangle$, au sens atomique, D_m , et le diamètre le plus probable D_{prob} . Les diamètres mesurés à l'aide de l'EXAFS, D_{EXAFS} , du GISAXS, D_{GISAXS} et des mesures magnétiques, D_{CW} , sont aussi reportés.

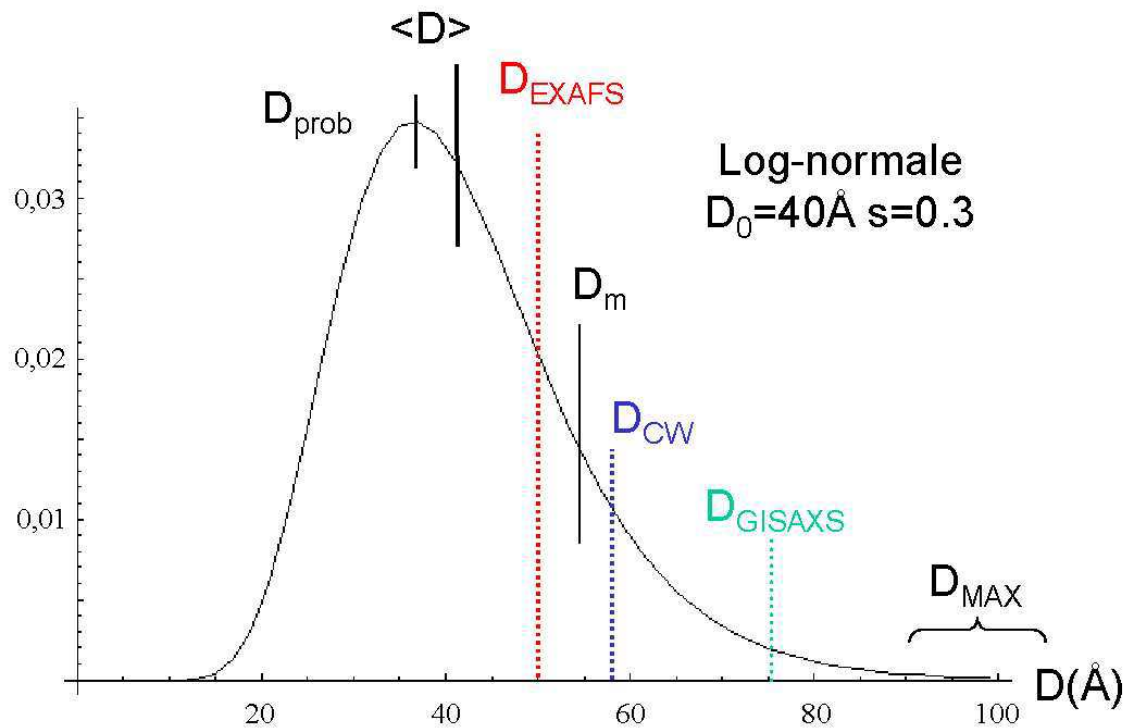


FIG. 6.35 – Distribution log-normale centrée en $D_0 = 40\text{Å}$ et d'écart type $s=0.3$ caractérisée par le diamètre le plus grand, D_{MAX} , le diamètre moyen au sens des particules, $\langle D \rangle$, au sens atomique, D_m , et le diamètre le plus probable D_{prob} . Les diamètres mesurés à l'aide de l'EXAFS, D_{EXAFS} , du GISAXS, D_{GISAXS} et des mesures magnétiques, D_{CW} , sont aussi reportés.

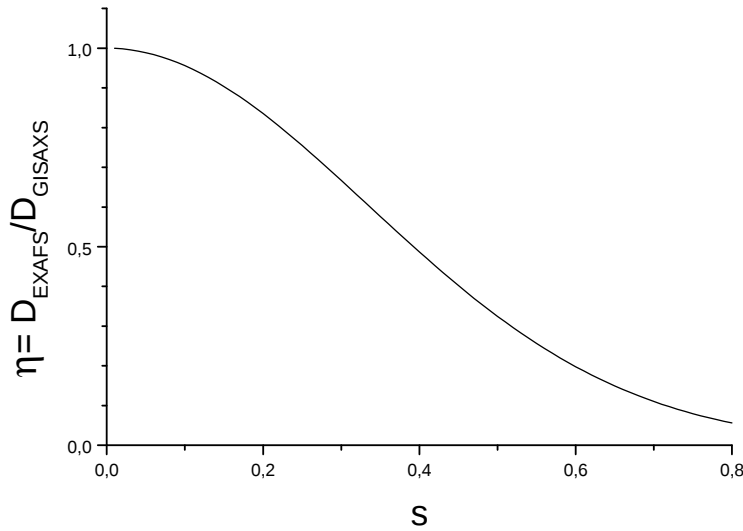


FIG. 6.36 – Valeur du rapport des diamètres mesurés en EXAFS et GISAXS en fonction de l'écart type de la distribution log-normale.

B-5 Effet d'une distribution réelle

Les deux distributions utilisées pour la confrontation des tailles estimées par les différentes techniques sont des cas d'école. Dans la réalité, la distribution de taille peut comporter une composante vers les très bas diamètres. L'existence de cette composante a souvent été proposée ou observée dans les systèmes, élaborés par les techniques d'évaporation, analogues aux multicouches discontinues métal-oxyde [Bean 59, Jing 96, Mita 98, Bria 99, Maur 99, Wong 99, Carr 00, Sank 00b]. Si $f\%$ des atomes se retrouvent isolés, alors que $100 - f\%$ sont sous forme d'agrégats dont la taille est distribuée selon les expressions analytiques précédentes, le nombre de voisins moyen se réduit à $100 - f\%$ de la valeur moyenne du nombre de voisins concernant la population des atomes sous forme d'agrégats. Le nombre moyen de voisins effectivement mesuré en EXAFS devient alors :

$$\overline{N} = f_{\text{métal}} \overline{N}_{\text{agrégat}} \quad (6.42)$$

La fraction métallique $f_{\text{métal}}$ correspond à la fraction d'atomes ayant au moins un atome semblable dans leur voisinage immédiat. $\overline{N}_{\text{agrégat}}$ est le nombre de voisins moyen précédemment calculé en considérant que tous les atomes appartiennent à un agrégat (au moins deux atomes l'un à côté de l'autre). Les atomes isolés ont des signatures particulières selon les techniques de caractérisation employées. Il est ainsi possible d'estimer correctement la taille moyenne des particules en se donnant une distribution de taille et en connaissant $f_{\text{métal}}$. Toutefois, des erreurs peuvent subsister puisque la relation entre le nombre de voisins et la taille des particules est approximative pour les petites tailles.

Index

Alliage granulaire

- couplages magnétiques, 22
- diagramme de phase magnétique, 23
- magnétorésistance tunnel, 38
- propriétés de transport, 13
- propriétés diélectriques, 11
- propriétés magnétiques, 14, 21
- propriétés optiques, 12
- superferromagnétisme, 27

Anisotropie de forme, voir Nanoparticule

Anisotropie magnétocristalline, 16, 54

Antiferromagnétisme, 15

Blocage de Coulomb, 14

CERMET, voir Alliage granulaire, 33

Chaleur latente de formation, 39

Co

- propriétés magnétiques, 14, 17

Co oxydes

- propriétés magnétiques, 14

Co/SiO₂

- diffraction X, 131
- EXAFS, 155
- GISAXS, 112
- magnétisme, 194
- microscopie électronique à transmission, 99
- réflectivité X, 94
- transport électronique, 89
- XANES, 166

Co/ZrO₂

- EXAFS, 144
- GISAXS, 104
- magnétisme, 188
- microscopie électronique à transmission, 98
- réflectivité X, 93
- transport électronique, 88

XANES, 164

Coercitivité, voir Nanoparticule

Croissance métal sur oxyde, 40

Déplacement chimique, 61

Détection d'électrons, 58

Détection de fluorescence, 58

Degré d'alignement antiparallèle maximal, 36

Diffraction X, 78

résultats, 127

Distribution de taille

conséquences en EXAFS, 235

conséquences en GISAXS, 238

conséquences magnétiques, 200

log-normale, 49

rayon de Curie-Weiss, 203

rayon de Langevin, 203

rayon le plus probable, 201

rayon maximal, 202

Domaines magnétiques, 22

Effet tunnel, 13, 30

EXAFS

choix d'analyse, 133

principes d'analyse, 62

pseudo fonction de distribution radiale, 64

résultats, 133

transformée de Fourier, 63

Fe

amorphe, 17

propriétés magnétiques, 14, 17

Fe oxydes

propriétés magnétiques, 14

Fe/ZrO₂

diffraction X, 128

EXAFS, 135

GISAXS, 104

magnétisme, 177

- microscopie électronique à transmission, 97
- réflectivité X, 92
- spectroscopie Mössbauer, 168
- transport électronique, 88
- XANES, 162
- Ferrimagnétisme, 15
- Ferromagnétisme, 15
- Fonction caractéristique, 232
- GISAXS
 - expériences, 75
 - facteur de forme, 72, 75
 - facteur de structure, 74
 - $g(r)$, 74
 - intensité diffusée, 70
 - modèle d'organisation des particules, 116
 - principes, 65
 - résultats, 104
 - rayon de giration, 75
- Intéraction dipolaire, 22
- Jonction tunnel magnétique, 33, 38
- Langevin, statistique, 49, 51
- Loi de Curie, 15
- Loi de Curie-Weiss, 15, 51
- Mössbauer
 - éclatement hyperfin, 82
 - déplacement isomérique, 81
 - effet, 78
 - interaction quadrupolaire, 82
 - résultats, 168
- Magnétométrie
 - effet Kerr, 45
 - résultats, 177
 - SQUID, 47
 - VSM, 47
- Magnétorésistance
 - effet tunnel dépendant du spin, 30
 - conditions électriques, 34
 - conditions magnétiques, 34
 - courbe MRT(H), 36
 - historique, 28
 - résultats, 87
- MF, 24
- Microscopie électronique à transmission
 - préparation des échantillons, 96
 - résultats, 96
- Mouillage métal-oxyde, 39
- Multicouche discontinue
 - élaboration, 43
 - état du désordre, 209
 - diffraction X, 132, 161
 - fraction métallique, 214
 - GISAXS, 125
 - intérêt, 33
 - magnétisme, 207
 - microscopie électronique à transmission, 103
 - morphologie, 217
 - organisation des particules de métal, 221
 - origine des composantes non métalliques et non magnétiques, 212
 - présentation, 11
 - réflectivité X
 - analyse qualitative, 90
 - résultats, 95
 - seuils de percolation, 217
 - spectroscopie Mössbauer, 176
 - structure atomique, 209
 - structure des couches d'oxyde
 - état brut de dépôt, 211
 - après recuit, 212
 - structure des couches de métal
 - état brut de dépôt, 209
 - après recuit, 212
 - texture, 212
 - transport électronique, 89
 - XANES, 167
- Nanoparticule
 - anisotropie de forme, 18
 - coercitivité, 18
 - conséquence en EXAFS, 227
 - domaine magnétique, 18
 - magnétisme, 18
 - magnétisme de surface et d'interface, 19
 - superparamagnétisme, 20
- Paramagnétisme, 15
- Percolation, 13, 23, 217
- Pic Yoneda, 69

- Pré-pic, 61
- Pulvérisation cathodique, 44
- Réflectivité X, 76
 - résultats, 90
- Rayon de giration, voir GISAXS
- Rayons X
 - absorption, 54
 - angle critique, 67
 - diffraction, 78
 - diffusion, voir GISAXS
 - incidence rasante, 67
 - Réflectivité, 76
- Recuit thermique, 45
- Seuil d'absorption X, 61
- Spectroscopie d'absorption X, 55
- Superéchange, 27
- Superparamagnétisme, voir Nanoparticule, 50
- Taux de polarisation, 30
- Température de blocage, 21, 53
- Température de Curie, 16
- Température de Néel, 16
- Verre de spins, 23
 - super verre de spins, 27
- XANES, 62
 - résultats, 162
- Zero field cooled-Field cooled, 50

Bibliographie

- [Abel 75] B. Abeles, *et al.*, Adv. Phys. **24**, 407 (1975) 11, 13
- [Aber 98] D. Aberdam, J. Synchrotron Rad. **5**, 1287 (1998) 60
- [Altb 96] D. Altbir, *et al.*, Phys. Rev. B **54**, R6823 (1996) ; **57**, 13604 (1998) 21
- [Ande 97] J.O. Anderson, *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 13983 (1997) 21
- [Apai 79] G. Apai, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 165 (1979) 227
- [Ashl 75] C.A. Ashley et S. Doniach, Phys. Rev. B **11**, 1279 (1975) 54
- [Auri 00] P. Auric, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **217**, 175 (2000) 88, 168, 182
- [Babo 00a] D. Babonneau, *et al.*, J. Appl. Phys. **87**, 3432 (2000) 23
- [Babo 00b] D. Babonneau, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2892 (2000) 99
- [Baib 88] M.N. Baibich, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988) 28
- [Bale 85] A. Balerna, *et al.*, Phys. Rev. B **31**, 5058 (1985) 227
- [Bale 99] A. Balerna, *et al.*, Eur. Phys. J. D **7**, 89 (1999) 228
- [Barz 81] S. Barzilai, *et al.*, Phys. Rev. B **23**, 1809 (1981) 13, 32
- [Bean 59] C.P. Bean et J.D. Livingston, J. Appl. Phys. **30** Suppl., 120S (1959) 18, 241
- [Bell 93] R. Bellissent, *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 15797 (1993) 17
- [Bell 96] C. Bellouard, *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 5570 (1996) 23
- [Benf 93] H.-G Fritsche et R.E. Benfield, Supplement to Z. Phys. **D 26**, S-15 (1993) ; R.E Benfield, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **88** (8), 1107 (1992) 229
- [Beng 88] L. Benguigui, Phys. Rev. B **38**, 7211 (1988) 13
- [Berg 79] D.J. Bergman, Phys. Rev. B **19**, 2359 (1979) 12
- [Berk 69] A.E. Berkowitz et E. Kneller (éd.), "Magnetism and Metallurgy", Academic Press (1969) 18, 186
- [Berk 92] A.E. Berkowitz, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**(6), 3745 (1992) 28
- [Bhag 89] S. Bhagwat, *et al.*, Phys. Rev. B **40**, 700 (1989) 170
- [Bill 93] I.M. Billas, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 4067 (1993) 20
- [Bina 89] G. Binasch, *et al.*, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989) 28
- [Blac 94] J.A. Blackman, *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 13863 (1994) 49
- [Bobo 98] J.F. Bobo, *et al.*, J. Appl. Phys. **83**, 6685 (1998) 38
- [Bödk 94] F. Bödker, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 282 (1994) 20

- [Boer 98] P.K. de Boer, *et al.*, Phys. Rev. B **58** 15422 (1998) 34, 225
- [Boro 96] M. Borowski, Thèse de l'Université Paris XI Orsay (1996) ; XAFS IX proceedings, Grenoble (1996), J. de Phys. IV C2 ,(1), 259 (1997) 227, 230, 231, 232
- [Bouc 93] J.P. Bouchaud et P.G. Zerah, Phys. Rev. B **47**, 9095 (1993) 27
- [Boul 87] C.E. Bouldin, *et al.*, Phys. Rev. B **35** 1429 (1987) 59
- [Bowe 01] M. Bowen, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1655 (1999) 38
- [Brat 97] A.M. Bratkovsky, Phys. Rev. B **56**, 2344 (1997) ; JETP Lett. **65**, 452 (1997) 38
- [Bria 99] J. Briatico, *et al.*, Eur. Phys. J. D **9**, 1 (1999) 227, 241
- [Brun 91] P. Bruno et C. Chappert, Phys. Rev. Lett. **67**, 1602 (1991) 28
- [Brun 94] P. Bruno, Phys. Rev. B **49**, 13231 (1994) 27
- [Burg 88] A.J. Burggraaf, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **32**, 32 (1988) 170
- [Butl 01] W.H. Butler, *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 54416 (2001) 38
- [Byko 00] I.V. Bykov, *et al.*, Phys. Solid State **42**, 487 (2000) 12
- [Cala 83] G. Calas et J. Petiau, Solid State Comm. **48**, 625 (1983) 62
- [Camp 82] I.A. Campbell et A. Fert, in "Ferromagnetic Materials", éd. E.P. Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam Vol 3 Chap. 9 (1982) 28
- [Camp 97] C.T. Campbell, Surf. Sci. Rep. **27**, n°1-3 (1997) 39, 40
- [Card 00] S. Cardoso, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76** 610 (2000) 33
- [Carr 00] J. Carrey, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4600 (2001) ; J. Carrey, *et al.*, Appl. Surf. Science **164**, 48 (2000) 49, 241
- [Cart 97] M. Cartier, Rapport de DEA Science et Structure de la Matière, Grenoble (1997) 92
- [Catt 98] E. Cattaruzza, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73** 1176 (1998) 12
- [Char 97] G. Chartier, "Manuel d'Optique", éd. HERMES (1997) 69
- [Chat 86] D. Chatain, *et al.*, J. Chim. Phys. **83**(9), 561 (1986) ; **84**, 201 (1987) ; R. Sangiorgi, *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. **71**, 742 (1988) 39, 40
- [Chen 94] J.P. Chen, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 6676 (1994) 18
- [Chen 97] W. Chen et H. Ahmed, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1402 (1997) 14
- [Chen 98] Y.J. Chen, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2472 (1998) 23, 24, 25
- [Chie 91] L.C. Chien, J. Appl. Phys. **69**, 5267 (1991) 23
- [Chik 97] S. Chikazumi, "Physics of ferromagnetism", 2ème édition, Oxford Science Publications (1997) 19
- [Chopra] K.L. Chopra, "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill, New-York (1969) 43
- [Coey 71] J.M.D. Coey, Phys. Rev. Lett. **27**, 1140 (1971) 20
- [Cohe 73] R.W. Cohen, *et al.*, Phys. Rev. B **8**, 3689 (1973) 12
- [Conf 00] Physica B **279** (2000) 12
- [Cook 81] J.W. Cook et D.E. Sayers, J. Appl. Phys. **52**, 5924 (1981) 60
- [Covi 00] M. Covington, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 3965 (2000) 38
- [Cowa 95] C. Cowache, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble I (1995) 43

- [Croz 97] E.D. Crozier, *et al.*, J. Phys. IV **7** C2, 251 (1997) 228
- [CRXO] Center for X-Ray Optics, LBNL : <http://www-cxro.lbl.gov> 68, 91, 92
- [D'Aca 96] F. d'Acapito, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **120**, 110 (1996) 227
- [D'Aca 00] F. d'Acapito, *et al.*, Eur. Phys. J. D **10**, 123-129 (2000) 12
- [D'Ago 93] G. d'Agostino, *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 14447 (1993) 227
- [DaCo 00] V. Da Costa, *et al.*, Eur. Phys. J. B **13**, 297 (2000) 33
- [Dai 00] J. Dai, *et al.*, J. Appl. Phys. **87**, 7397 (2000) 22
- [Dai 01] J. Dai et J. Tang, Phys. Rev. B **63**, 54434 (2001) 38
- [DeBe 00] K. De'Bell, *et al.*, Rev. Mod. Phys. **72**(1), 226 (2000) 27
- [Deby 57] P. Debye, *et al.*, J. Appl. Phys. **28**(6), 679 (1957) 232
- [DeGe 58] P.G. De Gennes et J. Friedel, J. Phys. Chem. Solids **4**, 71 (1958) 32
- [Deva 91] R.P. Devaty, Phys. Rev. B **44**, 593 (1991) 12
- [Dien 94] B. Dieny, J. Magn. Magn. Mater. **136**, 335 (1994) 30
- [Dien 98] B. Dieny, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **185**, 283 (1998) 32, 33, 89, 99
- [Dimi 94] D.A. Dimitrov et G.M. Wysin, Phys. Rev. B **50**, 3077 (1994) 19
- [Djur 97] C. Djurberg, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 5154 (1997) 23
- [Dorm 92] J.L. Dormann et D. Fiorani (éd.), "Magnetic Properties of Fine Particles", North-Holland, Amsterdam (1992) 23
- [Dorm 96] J.L. Dormann, *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 14291 (1996) 22
- [Dorm 98] J.L. Dormann, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **183**, L255 (1998) 23
- [Dorm 99a] J.L. Dormann, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **202**, 251 (1999) 22
- [Dorm 99b] J.L. Dormann, *et al.*, Nanostruc. Mater. **12**, 757 (1999) 23
- [Dosc 92] H. Dosch, "Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces : Evanescent X-ray and Neutron Scattering", Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 126, Springer-Verlag (1992) 67, 69
- [Dräg 88] G. Dräger, *et al.*, Phys. Stat. Solid. **146**, 287 (1988) 62
- [Dynn 97] Y.A. Dynnik, *et al.*, JETP Lett. **65**, 555 (1997) 12
- [Eise 78] P. Eisenberger et B.M. Kincaid, Science **200**(4349), 1441 (1978) 55
- [Eise 79] P. Eisenberger et G.S. Brown, Solid State Comm. **29**, 481 (1979) 235
- [Elam 88] W.T. Elam, *et al.*, Phys. Rev. B **38**, 26 (1988) 59
- [ElHi 98] M. El-Hilo, *et al.*, J. Appl. Phys. **84**, 5114 (1998) 21, 27
- [Erbi 88] A. Erbill, *et al.*, Phys. Rev. B **37**, 2450 (1988) 59
- [Eust 94] Eustathopoulos et B. Drevet, J. Phys. III France **4**, 1865 (1994) 40
- [Ferr 97] E.F. Ferrari, *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 6086 (1997) 49
- [Fett 98a] F. Fettar, Thèse Université Paris XI Orsay (1998) 30
- [Fett 98b] F. Fettar, *et al.*, Thin Solid Films **319**, 120 (1998) 49
- [Fèvr 96] P. Le Fèvre, *et al.*, Surf. Sci. **352-354**, 923 (1996) ; H. Jaffrès, *et al.*, Phys. Rev. B **61**(21), 14628 (2000) 228

- [Fèvr 99] P. Le Fèvre, *et al.*, La revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des matériaux, 1041 (1999) ; P. Le Fèvre, Thèse Université Paris XI Orsay (1995) 55
- [Fuji 96] H. Fujimori, *et al.*, J. Appl. Phys. **79**, 4733 (1996) 38
- [Fuji 97] M. Fujii, *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter **9**, 8669 (1997) 14
- [Full 93] E. Fullerton, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **63**, 1699 (1993) 28
- [Furu 96] T. Furubayashi et I. Nakatani, J. Appl. Phys. **79**, 6258 (1996) 39
- [Gaba 81] M. Gabay et G. Toulouse, Phys. Rev. B **47**, 201 (1981) 27
- [Gall 97] W.J. Gallagher, *et al.*, J. Appl. Phys. **81**, 3741 (1997) ; Y. Lu, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **70**, 2610 (1997) 33
- [Gang 92] S. Gangopadhyay, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **45**, 9778 (1992) 49
- [Gavr 90] A. Gavrin et C.L. Chien, J. Appl. Phys. **67**, 939 (1990) 54
- [Gao 01] L. Gao, *et al.*, Phys. Rev. E **64**, 36615 (2001) 12
- [Garc 00] J. Garcia-Otero, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 167 (2000) 21, 22
- [Gaut 94] M. Gautier et J.P. Duraud, J. Phys. III France **4**, 1779 (1994) 39
- [Gavr 95] A. Gavrin, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **66**, 1683 (1995) 25
- [Geha 98] V. Gehanno, *et al.*, J. Appl. Phys. **84**(4), 2316 (1998) 228
- [Gerb 97] A. Gerber, *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 6446 (1997) 30
- [Giac 98] L. Giacomoni, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble I (1998) 37, 43, 85, 88, 93, 188, 189, 192
- [Gibb 76] T.C Gibb, "Principles of Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall, London (1976) 78
- [Gibs 82] U.J. Gibson, *et al.*, Phys. Rev. B **25**, 1449 (1982) 12
- [Gira 92] T. Girardeau, *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 11 (1992) 59
- [Gitt 72] J.I. Gittleman, *et al.*, Phys. Rev. B **5**, 3609 (1972) ; Y. Goldstein et J.I. Gittleman, Solid State Comm. **9** 1197 (1971) 24, 28, 30, 32
- [Gitt 74] J.I. Gittleman, *et al.*, Phys. Rev. B **9**, 3891 (1974) 22
- [Glat 82] O. Glatter et O. Kratky, "Small-Angle X-ray Scattering", Academic Press (1982) 66, 74
- [Gons 75] U. Gonser (éd.), "Mössbauer Spectroscopy", Springer-Verlag (1975) 78
- [Gord 00] R.A. Gordon, *et al.*, Phys. Rev. B **62** (3), 2151 (1972) 228
- [Goro 00] Y.U. Gorobets, *et al.*, Phys. Solid State **42**, 126 (2000) 27
- [Gota 97] S. Gota, *et al.*, J. Phys. IV C2 **7**, 675 (1997) 227
- [Gran 76a] C.G. Granqvist et R.A. Buhrman, J. Appl. Phys. **47**, 2200 (1976) ; R.A. Buhrman et C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. **47**, 2220 (1976) 12, 49
- [Grin 93] M.W. Grinstaff, Phys. Rev. B **48**, 219 (1993) 181
- [Grun 83] L.A. Grunes, Phys. Rev. B **27**, 2111 (1983) 62
- [Guda 72] W. Gudat et C. Kunz, Phys. Rev. Lett. **29**, 169 (1972) 59
- [Guén 96] P. Guénard, Thèse de l'Université Joseph Fourier Grenoble I (1996) 65

- [Guin 55] A. Guinier, G. Fournet, C.B. Walker, and K.L. Yudowitwh, "Small-Angle Scattering of X-Rays", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1955 66, 74, 232, 233, 234
- [Guin 63] A. Guinier, "X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies", Dover Publications Inc. version française de 1956 révisée (1963) 71, 72, 75
- [Guo 85] T. Guo et M.L. denBoer, Phys. Rev. B **31**, 6233 (1985) 59
- [Gupt 97] G. Gong, *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 5096 (1997) ; J.Y.T. Wei, *et al.*, J. Appl. Phys. **83**, 7366 (1998) ; X.W. Li, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73**, 3282 (1998) 38
- [Gupt 01] A. Gupta, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **78**, 1874 (2001) 38
- [Gurm 95] S.J. Gurman, J. Synchrotron Rad. **2**, 56 (1995) 55
- [Hadj 95] G.C. Hadjipanayis, *et al.*, Scripta Metall. Mater. **33**, 1679 (1995) 23
- [Hans 90] L.B. Hansen, *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 3155 (1990) 227
- [Hans 98] M.F. Hansen et S. Morup, J. Magn. Magn. Mater. **184**, 262 (1998) 23
- [Hazr 00] S. Hazra, *et al.*, Physica B **283**, 97 (2000) ; Eur. Phys. J. B **14**, 363 (2000) ; A. Gibaud, *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 193407 (2001) 77
- [Hill 96] B; Hillebrandts, *et al.*, Phys. Rev. B **53**, R10548 (1996) 18
- [Hond 97] S. Honda, *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 14566 (1997) 13, 30
- [Huan 98] Y.H. Huang, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2171 (1998) 38
- [Hylt 93] T. Hylton, *et al.*, Science **261**, 1021 (1993) 30
- [Igle 00] O. Iglesias et A. Labarta, J. Magn. Magn. Mater. **221**, 149 (2000) 27
- [Inom 98] K. Inomata, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73**, 1143 (1998) 36
- [Inom 00] K. Inomata, *et al.*, J. Appl. Phys. **87**, 6064 (1998) 38
- [Inou 96] J. Inoue et S. Maekawa, Phys. Rev. B **53**, R11927 (1996) 32, 37
- [Jenk 97] W.G. Jenks, *et al.*, J. Phys. D : Appl. Phys. **30**, 293 (1997) 48
- [Jian 87] P. Jiang, *et al.*, Phys. Rev. B **36**, 6336 (1987) 227
- [Jian 96] T. Jiang et D.E. Ellis, J. Mater. Res. **11**(9), 2242 (1996) 164
- [Jing 96] X.N. Jing, *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 14032 (1996) 49, 241
- [Jong 99] E. de Jonge, *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 5529 (1999) 225
- [Jons 95] T. Jonsson, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 4138 (1995) 23
- [Jons 98] T. Jonsson, *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 497 (1998) 23
- [Jull 75] M. Jullière, Phys. Lett. **54A**, 225 (1974) 28, 32
- [Kake 97] Y. Kakehashi, *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 8807 (1997) 17
- [Kech 98] D. Kechrakos et K.N. Trohidou, Phys. Rev. B **58**, 12169 (1998) 21, 23
- [Kech 00] D. Kechrakos et K.N. Trohidou, Phys. Rev. B **62**, 3941 (2000) 23
- [Kech 01] D. Kechrakos et K.N. Trohidou, J. Appl. Phys. **89**, 7293 (2001) 21, 27
- [Kies 31] H. Kiessig, Ann. Phys., **10**, 769 (1931) 77
- [Klee 01] W. Kleemann, *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 134423 (2001) 26, 33
- [Kond 98] V.N. Kondratyev et H.O. Lutz, Phys. Rev. Lett. **81**, 4508 (1998) 27

- [Köni 88] "X-Ray Absorption : Principle, Applications Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", éd. D.C. Königsberger et R. Prinz, Wiley, New York (1988) 55, 58, 60, 62
- [Köni 93] D.C. Königsberger, Chapitre X, dans "Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies" vol II, éd. J. Baruchel, J.L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.R. Régnard, C. Schlenker, Les éditions de physique, springer-verlag (1993) 64
- [Kord 84] M.E. Kordersch, *et al.*, Phys. Rev. B **29**, 491 (1984) 59, 80
- [Krav 00] V.G. Kravets, *et al.*, J. Appl. Phys. **87**, 1762 (2000) 12
- [Krei 98] U. Kreibig et M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters", Springer Series in Material Science 25, Springer, Berlin (1998) 12
- [Kron 31] R. Kronig, Z. Phys. **70**, 317 (1931) ; **75**, 468 ; **76**, 468 (1932) 54
- [Lytl 89] "Report of the International Workshop on Standards and Criteria in X-ray Absorption Spectroscopy", éd. F.W. Lytle, D.E. Sayers, et E.A. Stern Physica B **158**, 701 (1989) 235
- [Lee 75] P.A. Lee et J.B. Pendry, Phys. Rev. B **11**, 2795 (1975) 54
- [Lee 76] P.A. Lee, Phys. Rev. B **13**, 5261 (1976) 59
- [Lee 81] P.A. Lee, *et al.*, Rev. Mod. Phys. **53**(4), 769 (1981) 55
- [Lee 85] S.I. Lee, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1626 (1985) ; T. Yamaguchi, *et al.*, Phys. Rev. B **32**, 2126 (1985) 12
- [LeCl 01a] P. LeClair, *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 100406 (2001) 34, 38
- [LeCl 01b] P. LeClair, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1066 (2001) 38
- [Leng 80] B. Lengeler et P. Eisenberger, Phys. Rev. B **21**, 4507 (1980) 65
- [Levi 89] J. Levine, PhD-thesis (1989) ; J.R. Levine, *et al.*, J. Appl. Cryst. **22**, 528 (1989) ; Surf. Sci. **248**, 215 (1991) 65
- [Löff 00] J.F. Löffler, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1990 (2000) ; J.F. Löffler, *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 2915 (2000) 23
- [Luo 91] W. Luo, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **67**, 2721 (1991) 22
- [Lutt 46] J.M. Luttinger et L. Tisza, Phys. Rev. **70**, 954 (1946) 27
- [Maru 95] H. Maruyama, *et al.*, Physica B **208/209**, 760 (1995) ; Kobayashi, *et al.*, J. Synchrotron Rad. **5**, 972 (1998) 62
- [Math 01] J. Mathon et A. Umerski, *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 220413 (2001) 38
- [Maur 99] J.L. Maurice, *et al.*, Philos. Mag. A **79**, 2921 (1999) 227, 241
- [Mavr 00] P. Mavropoulos, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1088 (2000) 38
- [Meik 56] W.H. Meiklejohn et C.P. Bean, Phys. Rev. **102**, 1413 (1956) 20, 184
- [Meve 97] B. Mevel, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble I (1997) 28, 43
- [McKa 88] A.G. McKale, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **110**, 3736 (1988) 63
- [Mich 00] A. Michalowicz, "EXAFS analysis and data processing", cours HERCULES 2000, http://www.lure.u-psud.fr/sections/chimie/xafsmac/cours_hercules.html 60
- [Miln 96] A. Milner, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 475 (1996) 13, 30
- [Mima 94] J. Mimault, *et al.*, Meas. Sci. Technol. **5**, 482 (1994) 59
- [Mita 98] S. Mitani, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2799 (1998) 241

- [Mits 99] M. Mitsuzuka, *et al.*, J. Appl. Phys. **85**, 5807 (1999) 36
- [Miya 95] T. Miyazaki et N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater. **139**, L231 (1995) 28, 33
- [Mont 84] P.A. Montano, *et al.*, Phys. Rev. B **30**, 672 (1984) 227
- [Mont 86] P.A. Montano, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **56**, 2076 (1986) 227
- [Mont 89] P.A. Montano, *et al.*, Z. Phys. D **12**, 103 (1989) 227
- [Mont 98] F. Montaigne, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2829 (1998) ; Appl. Phys. Lett. , **76**, 3286 (2000) 38
- [Mood 95] J.S. Moodera, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995) ; J.S. Moodera, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **69**, 708 (1996) 28, 33
- [Mood 96a] J.S. Moodera et L.R. Kinder, J. Appl. Phys. **79**, 4724 (1996) 38
- [Mood 96b] J.S. Moodera, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **69**, 708 (1996) 38
- [Mood 97] J.S. Moodera, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **70**, 3050 (1997) 34
- [Mora 95] C Morawe et H. Zabel, J. Appl. Phys. **77**, 1969 (1995) 33
- [Morr 65] A.H. Morrish, "The physical Principles of Magnetism", J. Wiley & Sons, Inc (1965) 18, 19
- [Morr 83] A.H. Morrish et K. Haneda, J. Magn. Magn. Mater. **35**, 105 (1983) 20
- [Moru 81] S. Morup, " Paramagnetic and Superparamagnetic relaxation phenomna studied by Mössbauer Spectroscopy", Polyteknisk Forlag (1981) 169
- [Moru 86] V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B **34**, 1784 (1986) ; V.L. Moruzzi, *et al.*, Phys. Rev. B **39**, 6957 (1989) 17
- [Moru 94] S. Morup et E. Tronc, Phys. Rev. Lett. **72**, 3278 (1994) 23
- [Naka 99] R. Nakajima, *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 6421 (1999) 59
- [Naud 97] A. Naudon et D. Thiaudière, J. Appl. Cryst. **30**, 822 (1997) 65
- [Newv 93] M. Newville, *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 14126 (1993) 60
- [Newv 95] M. Newville, *et al.*, Physica B **208/209**, 154 (1995) 63, 65
- [Newv 01] M. Newville, J. Synchrotron Radiat. **8**, 96 (2001) 63, 65
- [Nogu 96] C. Noguera, "Physics and Chemistry at Oxides Interfaces", Cambridge University Press (1996) 39, 40
- [Noh 86] T.W. Noh, *et al.*, Phys. Rev. B **33**, 3793 (1986) 12
- [Oept 98] W. Oepts, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2363 (1998) 33
- [Olei 00] I.I. Oleinik, *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 3952 (2000) 34
- [Otte 99] D. Otte, *et al.*, J. Appl. Phys. **85**, 7824 (1999) 22, 23
- [Pakh 95] A.B. Pakhomov, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **67**, 3497 (1995) 28
- [Papu 99] C. Papusoi, J. Magn. Magn. Mater. **195**, 708 (1999) 23
- [Park 90] S.S.P. Parkin, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2304 (1990) 28
- [Park 97] S.S.P. Parkin, *et al.*, J. Appl. Phys. **81**, 5521 (1997) 32
- [Park 99] S.S.P. Parkin, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75**, 543 (1999) 38
- [Perr 85] J. Perrin, *et al.*, Phys. Rev. B **32**, 719 (1985) 12

- [Pike 00] C.R. Pike, *et al.*, J. Appl. Phys. **88**, 967 (2000) 23
- [Pint 95] A. Pinto, *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 5315 (1995) 227
- [Plat 96] C.L. Platt, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **69**, 2291 (1996) 33, 225
- [Plat 97] C.L. Platt, *et al.*, J. Appl. Phys. **81**, 5523 (1997) 33, 38
- [Plat 00] C.L. Platt, *et al.*, Phys. Rev. B **61**, 9633 (2000) 36
- [Poro 51] G. Porod, Kolloid-Z, **124**, 83 (1951) ; **125**, 51, (1952) ; **124**, 109, (1952) 232
- [Pott 74] R.I. Potter, Phys. Rev. B **10**, 4626 (1974) 28
- [Prou 99] O. Proux, *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter **11**, 147 (1999) ; *ibid.* **12**, 3939 (2000) ; O. Proux, thèse Université de Poitiers (1998) ; O. Proux, *et al.*, Eur. Phys. J. : Appl. Phys. **9**, 215 (2000) 227
- [Prou 01] O. Proux, *et al.*, Philos. Mag. A **81**, 2199 (2001) 59, 157
- [Purd 82] H. Purdum, *et al.*, Phys. Rev. B **25**, 4412 (1982) 227
- [Raus 95] M. Rauscher, *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 16855 (1995) ; M. Rauscher, *et al.*, J. Appl. Phys. **86**, 6763 (1999) 66, 70, 71
- [Régn 70] J.R. Régnard, Thèse Faculté des Sciences de Grenoble (1970) 78
- [Rehr 90] J.J. Rehr et R.C. Albers, Phys. Rev. B **41**, 8139 (1990) ; J. Mustre, *et al.*, Phys. Rev. B **42**, 10843 (1990) ; J.J. Rehr, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 5135 (1991) ; J. Mustre de Leon, *et al.*, Phys. Rev. B **44**, 4146 (1991) ; J.J. Rehr, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **69**, 3397 (1992) 54, 63
- [Rehr 94] J.J. Rehr, *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 12347 (1994) 60
- [Rehr 98] J.J. Rehr, *et al.*, Catalysis Today **39**, 263 (1998) 54
- [Rehr 00] J.J. Rehr et R.C. Albers, Rev. Mod. Phys. **72**(3), 621 (2000) 54, 55
- [Rehr 01] J.J. Rehr et A.L. Ankudinov, *et al.*, J. Synchrotron Rad. **8**, 61 (2001) 54
- [Resp 98] M. Respaud, *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 2925 (1998) 20, 50
- [Reve 97] C. Revenant-Brizard, *et al.*, J. Phys. IV C2 **7**, 1111 (1997) 227
- [Roba 97] O. Robach, Thèse de l'Université Joseph Fourier Grenoble I (1997) 65
- [Robi 91] I.K. Robinson, "Surface Crystallography" in Handbook on Synchrotron Radiation, Vol. 3 eds. G. Brown et D.E. Moncton, Elsevier Science Publisher (1991) 70
- [Russ 00] V. Russier, *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 3910 (2000) 23
- [Sado 80] J.F. Sadoc, in "Physics of modern materials" Vol. II, p. 461 (1980) 39, 72
- [Sank 97] S. Sankar, *et al.*, J. Appl. Phys. **81**, 5512 (1997) 33
- [Sank 98] S. Sankar, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73**, 535 (1998) 33, 89
- [Sank 00a] S. Sankar, *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 17273 (2000) 13, 33
- [Sank 00b] S. Sankar, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **221**, 1 (2000) 23, 241
- [Sany 98] M.K. Sanyal, *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 4258 (1998) 77
- [Sapp 97] R. Sappey, *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 14551 (1997) 22
- [Sato 98] M. Sato, *et al.*, **83**, 6691 (1998) 33
- [Saye 70] D.E. Sayers, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **27**, 1204 (1971) ; E.A. Stern, Phys. Rev. B **10**, 327 (1974) ; F.W. Lytle, *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 4825 (1975) ; E.A. Stern, *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 4836 (1975) 54

- [Sawi 88] J.A. Sawicki, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **32**, 79 (1988) 170
- [Schm 98] M. Schmidbauer, *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 10523 (1998) 65
- [Scha 00] D.M. Schaadt, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 1834 (2000) 13
- [Sche 96] M.R. Scheinfein, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1541 (1996) 27
- [Schr 95] S.L.M. Schroeder, *et al.*, Surf. Sci. **324**, L371 (1995) 59
- [Sevi 79] E. Sevilano, *et al.*, Phys. Rev. B **20**, 4908 (1979) 63
- [Shar 99] M. Sharma, *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 616 (1999) 34, 225
- [Shar 00] M. Sharma, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2219 (2000) ; J. Wang, *et al.*, J. Appl. Phys. **89**, 6868 (2001) ; M.M. Schwickert, *et al.*, *ibid.* 6871 (2001) 39
- [Sher 75] D. Sherrington et S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **35**, 1792 (1975) 27
- [Shen 73] P. Sheng, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **31**, 44 (1973) 13, 32
- [Shid 99] T. Shido, *et al.*, Topics Cat. **8**, 223 (1999) 228
- [Sinh 88] S.K. Sinha, *et al.*, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988) 70
- [Slon 89] J.C. Slonczewski, Phys. Rev. B **39**, 6995 (1989) 27, 32
- [Slon 94] J.C. Slonczewski, J. Magn. Magn. Mater. **129**, L123 (1994) 33
- [Smit 98] J.A. Smith, *et al.*, J. Appl. Phys. **83**, 2719 (1998) 12
- [Soul 98] R.J. Soulen, *et al.*, Science **282**, 85 (1977) 32
- [Sous 98] R.C. Sousa, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73**, 3288 (1998) 33
- [Stea 77] M.B. Stearns, J. Magn. Magn. Mater. **35**, 167 (1977) 32
- [Stöh 84] J. Stöhr, *et al.*, Phys. Rev. B **30**, 5571 (1984) 59
- [Stri 98] G.J. Strijkers, *et al.*, J. Appl. Phys. **84**, 2749 (1998) 38, 225
- [Stud 86] F. Studer, *et al.*, J. Phys. Coll C8 Suppl. 12 **47**, 781 (1986) ; F. Studer, *et al.*, J. Solid State Chem. **91**, 238 (1991) 62
- [Tann 75] D.B. Tanner, *et al.*, Phys. Rev. B **11**, 1330 (1975) 12
- [Tedr 73] P.M. Tedrow et R. Meservey, Phys. Rev. B **7**, 318 (1973) 32
- [Tedr 94] P.M. Tedrow et R. Meservey, Phys. Rep. **238**, 173 (1994) 32
- [Teo 79] B.K. Teo et P.A. Lee, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2815 (1979) 63
- [Teo 86] B.K. Teo, "EXAFS : Basic Principles and Data Analysis", Springer-Verlag : Berlin (1986) 55
- [Tere 99] J.M. de Teresa, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4288 (1999) ; Science, **286**, 507 (1999) 34, 38, 225
- [Thia 96] D. Thiaudière, Thèse de l'Université de Poitiers (1996) 65, 66, 68, 69
- [Thom 97] T. Thomson, *et al.*, J. Appl. Phys. **81**, 5549 (1997) 226
- [Trav 98] A. Traverse, New J. Chem, 677 (1998) 227
- [Trém 99] E. du Trémolet de Lacheisserie, "Magnétisme", Edition : Presses Universitaires Grenobloises, (1999) 16
- [Trög 92] L. Tröger, *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 3283 (1992) 58
- [Tsymb 99] E.Y. Tsymbal et D.G. Pettifor, J. Appl. Phys. **85**, 5801 (1999) ; Phys. Rev. B **58**, 432 (1998) 33, 39

- [Tsym 00] E.Y. Tsymbal, *et al.*, J. Appl. Phys. **87**, 5230 (2000) 34
- [Ture 92] I. Turek et J. Hafner, Phys. Rev. B **46**, 247 (1992) 17
- [vanA 95] E.A.M. van Alphen et W.J.M. de Jonge, Phys. Rev. B **51**, 8182 (1995) 30
- [vanB 88] P.J.M. van Bentum, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **60**, 369 (1988) 14
- [Varg 97] P. Vargas, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9931 (1997) 23
- [Varg 99] P. Vargas, *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 6541 (1999) 20
- [Varg 00] P. Vargas et D. Altbir, Phys. Rev. B **62**, 6337 (2000) 36
- [Vass 00] S. Vass, J. Appl. Cryst. **33**, 839 (2000) 74
- [Vedy 01] A. Vedyayev, *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 63429 (2001) 39
- [Via 79] G.H. Via, *et al.*, J. Chem. Phys. **71**, 690 (1979) 227
- [Wies 99] R. Wiesendanger, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75**, 124 (1999) 34
- [Wong 99] S.K. Wong, *et al.*, Eur. Phys. J. B **10**, 481 (1999) 241
- [Wu 97] Z.Y. Wu, *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 2570 (1997) 142
- [Xiao 86] G. Xiao, *et al.*, Phys. Rev. B **34**, 7573 (1986) 22, 54
- [Xiao 92] J.Q. Xiao, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992) 28, 32
- [Xu 99] Q.Y. Xu, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **204**, 73 (1999) 25
- [Xu 00] Q.Y. Xu, *et al.*, J. Appl. Phys. **87**, 6998 (2000) 28
- [Yoon 01] K.S. Yoon, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1160 (2001) 38
- [cYu 99] C.C. Yu et A.K. Petford-Long, J. Appl. Phys. **85**, 5753 (1999) 36
- [mYu 99] M Yu, *et al.*, J. Appl. Phys. **85**, 4319 (1999) 23
- [Zabi 95] S.I. Zabinsky, *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 2995 (1995) 54, 63
- [Zang 00] D. Zanghi, *et al.*, Eur. J. Phys. D **12**, 171 (2000) 227
- [Zell 69] H.R. Zeller et I. Giaever, Phys. Rev. **181**, 789 (1969) 14
- [gZhan 98] G.L. Zhang, *et al.*, Hyperfine Interactions **113**, 165 (1998) 170
- [hZhan 98] H. Zhang et N. Huang, Appl. Surf. Science **133**, 184 (1998) 170
- [rZhan 99] R.J. Zhang, *et al.*, J. Appl. Phys. **85**, 5118 (1999) 12
- [Zhao 89] J. Zhao and P.A. Montano, Phys. Rev. B **40**(5), 3401 (1989) 235
- [Zhao 97a] B. Zhao, *et al.*, J. Appl. Phys. **81**, 5527 (1997) 28, 38
- [Zhao 97b] B. Zhao et X. Yan, J. Appl. Phys. **81**, 4290 (1997) 28