Propriétés structurales et magnétiques d'agrégats mixtes CoxPt1-x et CoAg. Effets de proximité et blocage de Coulomb via un agrégat isolé

Luc Favre

▶ **To cite this version:**

Luc Favre. Propriétés structurales et magnétiques d'agrégats mixtes CoxPt1-x et CoAg. Effets de proximité et blocage de Coulomb via un agrégat isolé. Matière Condensée [cond-mat]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2004. Français. NNT : . tel-00008878v2

HAL Id: tel-00008878

https://theses.hal.science/tel-00008878v2

Submitted on 1 Apr 2005

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.

N° d'ordre : 283-2004 Année 2004

THÈSE

Présentée devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1
pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

Présentée et soutenue publiquement le 16 décembre 2004
par

Luc FAVRE

Propriétés structurales et magnétiques d'agrégats mixtes Co_xPt_{1-x} et CoAg. Effets de proximité et blocage de Coulomb via un agrégat isolé.

Directrice de thèse : Véronique DUPUIS

Jury :

Président :	**Jean-Louis BARRAT**
Rapporteurs :	**Bernard PANNETIER**
	Jean-Marc TONNERRE
Examinateurs :	**Peter LIEVENS**
	Edgar BONET OROZCO
Directrice de thèse :	**Véronique DUPUIS**
Invité :	**Thierry EPICIER**

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université	**M. le Professeur D. DEBOUZIE**
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. le Professeur R. GARRONE
Vice-Président du Conseil des Études et de la Vie Universitaire	M. le Professeur G. ANNAT
Secrétaire Général	M. J.P. BONHOTAL

SECTEUR SANTÉ

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur J. DOURY
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur L. COLLET
Département de Formationet Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE
Département de Formationà la Recherche et à l'Évaluation Pédagogiques	Directeur : M. le Professeur M. LAVILLE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur H. PINON
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
UFR de Génie Électrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur M. EGEA
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniquesde l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX
Département de 1er cycle Sciences	Directeur : M. J.C. DUPLAN Maître de Conférences
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. ODIN
IUT B	Directeur : M. le Professeur G. MAREST
Institut des Sciences Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

30/03/04

Remerciements

Je suis tout d'abord reconnaissant à Bernard Pannetier (directeur de recherche CNRS au CRTBT, Grenoble) et Jean-Marc Tonnerre (chargé de recherche CNRS au Laboratoire de Cristallographie, Grenoble) d'avoir accepté d'évaluer mon travail, en tant que rapporteurs. Je suis également redevable à Jean-Louis Barrat (professeur à l'Université Claude Bernard - Lyon 1) de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Peter Lievens (professeur à l'Université Catholique de Louvain, Belgique), Edgar Bonet Orozco (chargé de recherche CNRS au Laboratoire Louis Néel, Grenoble), Thierry Epicier (directeur de recherche CNRS au GMPPM de l'INSA de Lyon) et Véronique Dupuis (chargée de recherche CNRS au LPMCN, Lyon) d'avoir accepté de faire partie du jury.

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, anciennement nommé Département de Physique des Matériaux, avec le soutien de l'Union Européenne (contrats AMMARE n° G5RD-CT 2001-00478 et SFINx n° NMP2-CT-2003-505587).

Je souhaite remercier Alain Perez pour m'avoir accueilli dans son unité et veillé au bon déroulement de mes travaux de thèse. Je le remercie également pour l'attention particulière qu'il porte à la formation des doctorants au métier de chercheur.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Véronique Dupuis, ma directrice de thèse, pour sa bienveillance et son enthousiasme qui ont été des éléments moteur durant ces trois années de labeur.

Cette thèse à caractère expérimental n'aurait pu aboutir, sans l'aide et la compétence d'Olivier Boisron, Christian Clavier et Gérard Guiraud. Je tiens à les remercier pour leur disponibilité, leur savoir-faire et leurs conseils.

La microscopie électronique a pris une part importante dans les résultats de ce travail, grâce à Estella Bernstein et Thierry Epicier. Travailler avec eux m'a beaucoup appris. Qu'ils sachent que je suis sincèrement reconnaissant de m'avoir fait partager leur intérêt pour cet outil d'analyse.

Les thèmes abordés dans cet ouvrage sont variés. Ils sont le fruit de nombreuses collaborations qui ont permis la mise en commun de connaissances et de savoir-faire de différentes équipes. Je tiens donc à remercier tous ceux qui y ont participé de près ou de loin : Mattieu Jamet, Wolfgang Wernsdorfer, Stefan Stanescu, David Babonneau, Jean-Paul Simon, Jean-Marc Tonnerre, Agnès Traverse et bien d'autres.

En particulier, je tiens à témoigner ma reconnaissance profonde à Edgar Bonet Orozco. Notre collaboration m'a permis d'apprécier sa passion pour la science qui n'a d'égale que sa gentillesse. Je tiens à souligner qu'il est l'initiateur du projet de transport électronique à travers un agrégat isolé.

Je suis également reconnaissant à Bernard Pannetier, Hervé Courtois et Laurent Crétinon d'avoir accepté de se lancer avec nous dans le sujet « hautement acrobatique » que constitue la mesure des effets de proximité. Je souhaite à Laurent, mon compagnon de succès et d'infortunes, une bonne continuation et je rends hommage à sa ténacité.

Je tiens à associer à ces remerciements l'ensemble des membres de l'équipe « agrégats » avec qui j'ai échangé durant ces trois années. Je pense notamment à Patrice Mélinon, directeur de l'équipe, dont les remarques scientifiques m'ont souvent éclairé. Il me serait ici impossible de citer de toutes les personnes du laboratoire dont les conseils, explications ou simples remarques m'ont été profitables. Qu'ils sachent que je ne les oublie pas.

Enfin, je remercie ceux qui ont participé à l'élaboration de ce manuscrit, par leurs remarques, leurs conseils et leurs indispensables corrections orthographiques.

Il est une personne qui a une place à part dans l'aboutissement de ces trois années de travail. Sans son écoute, ses conseils et ses encouragements, ce manuscrit ne serait certainement pas ce qu'il est. Je suis plus que reconnaissant à Chloé.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction **1**
1 Alliages cobalt-platine . . . 4
2 Alliages cobalt-argent . . . 6
3 Hybridation des orbitales 3d du cobalt et 5d du platine . . . 7
4 Caractérisation d'un agrégat unique . . . 8
5 Synthèse des échantillons . . . 8
6 Microscope à effet tunnel aux très basses températures . . . 11
7 Blocage de Coulomb et transport polarisé en spin à travers un agrégat isolé. . . . 14

I Étude cristallographique des agrégats et de la matrice **17**
A Agrégats libres - Morphologie . . . 17
B Agrégats supportés - Structure et Morphologie . . . 21
1 Microscope électronique en transmission . . . 21
2 Conditions d'observation . . . 22
3 Traitement d'image . . . 23
4 Distribution de taille : loi log-normale . . . 24
5 Agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ . . . 25
6 Agrégats $Co_{25}Pt_{75}$ . . . 31
7 Agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ . . . 33
8 Agrégats CoAg . . . 36
C Agrégats supportés - Composition atomique . . . 39
1 Principe de l'analyse par retrodiffusion Rutherford . . . 39
2 Composition atomique moyenne des agrégats par analyse RBS . 40
3 Composition atomique individuelle d'agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ par analyse EDX . . . 42
4 Composition atomique individuelle d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ par analyse EDX . . . 43
D Agrégats noyés en matrice - Structure . . . 44
1 Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) . 44
2 Diffraction des rayons X aux grands angles en incidence rasante 54
E Matrices . . . 65

1 Étalonnage - Mesures de réflectivité aux rayons X 65
2 Composition de la matrice MgO 66
3 Taille des Grains - Microscopie électronique 66
4 Taille des Grains - Diffraction en incidence rasante 66
5 Rugosité de surface - Microscopie à Force Atomique 67
F Conclusion 70

II Propriétés magnétiques d'assemblées d'agrégats noyés en matrice 73
A Micromagnétisme 73
1 Notations et conventions 73
2 Énergies d'origine magnétique 74
3 Grandeurs caractéristiques 79
4 Modèle de Stoner et Wohlfarth 80
5 Le superparamagnétisme 82
6 Assemblée de particules 84
7 Interactions entre particules 86
8 Mesures magnétiques 86
9 Échantillons mesurés 87
10 Agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ 88
11 Agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ 90
B Dichroïsme magnétique circulaire 96
1 Principe de la technique XMCD 96
2 Résultats expérimentaux 100
C Discussion et conclusion 106

III Mesures locales 109
A Densité d'états locale d'une couche supraconductrice contenant des agrégats magnétiques 109
1 Supraconductivité 109
2 Effets de proximité : interface N-S 112
3 Microscopie à effet tunnel et basses températures 115
4 Expérimentation 118
5 Effet « Zeeman » 124
6 Conclusion 130
B Transport électronique à travers un agrégat isolé 130
1 Principe de l'expérience 131
2 Blocage de Coulomb 131
3 Énergie totale d'un électron dans la particule 134
4 Magnétisme 137
5 Synthèse des échantillons 138
6 Résultats 140

Conclusion 145

Annexes 149

A Règles de somme de dichroïsme magnétique circulaire **149**
A Règles de somme orbitale et de Spin 149
B Moment de spin effectif et moment dipolaire 151
C Application 152

B Échantillons synthétisés pour la mesure de densité d'états locale **153**

C Listes de publications **163**

Le commencement de toutes sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.

Aristote

Introduction

Généralités

La recherche dans le domaine des nanomatériaux et des nanostructures a pris un essor considérable ces vingt dernières années. Ces domaines constituent des enjeux industriels et donc économiques considérables. Les applications potentielles des découvertes fondamentales sont nombreuses et sont mises sur le marché dans un temps relativement court. Le meilleur exemple est la magnétorésistance géante, phénomène découvert au début des années 80 qui se traduit par une importante modification de la résistance électrique d'un échantillon sous l'effet d'un champ magnétique. Dix ans plus tard à peine, chacun utilisait dans son ordinateur un disque dur possédant une tête de lecture utilisant le principe de la magnétorésistance géante.

Un autre enjeu technologique présent depuis la mise au point des premiers ordinateurs est la capacité de stockage d'informations sur les disques durs magnétiques. Ces derniers représentent les deux tiers de l'ensemble du marché des périphériques de stockage. Les données sont stockées sur la surface du disque faite d'un matériau ferromagnétique. Chaque bit est enregistré sur un domaine magnétique dont le sens d'aimantation définit la valeur du bit (0 ou 1). La qualité d'un disque dur se traduit par deux critères : le temps nécessaire à la lecture et à l'écriture d'un bit de données, et la densité de bits d'informations que peut contenir un disque. C'est sur ce dernier point que nos travaux peuvent apporter dans un futur plus ou moins proche une avancée technologique.

Les disques durs actuels possèdent des densités de stockage de 5 Gbits/in^2 pour un prix de production inférieur à 230 €. À titre de comparaison, le premier disque dur développé par IBM en 1956 avait une capacité de stockage de quelques Kbits/in^2 pour un prix avoisinant 80 000 €... Cette augmentation de capacité de stockage se traduit par une diminution conséquente de la taille des domaines magnétiques à la surface du disque. À l'heure actuelle, pour poursuivre ce processus de miniaturisation, plusieurs problèmes vont devoir être résolus.

L'aimantation du disque étant planaire, deux domaines magnétiques successifs dont les aimantations sont de signe opposé, sont la source d'un bruit dit « magnétique » lors de la lecture des bits de données. Ce bruit de transition lié au couplage d'échange entre domaines, est la principale limitation des disques durs actuels. Un

moyen de surmonter cette difficulté consiste à développer des domaines découplés magnétiquement. On peut les séparer à l'aide de parois paramagnétiques de chrome, par exemple. La séparation peut également être obtenue par lithographie, en formant à la surface du disque une matrice de plots magnétiques, dont la taille et l'espacement sont contrôlés.

Pour diminuer le couplage dipolaire entre domaines, on commence à utiliser des matériaux dont l'aimantation est perpendiculaire au plan du disque. Les multicouches cobalt-platine et fer-platine ont été largement étudiées dans cette perspective. Elles présentent également l'avantage de posséder une forte anisotropie, garante de la stabilité de l'aimantation des domaines.

La technique LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) développée dans notre laboratoire permet la synthèse de particules magnétiques dont le diamètre atteint 2 à 10 nm (de quelques dizaines à plusieurs milliers d'atomes). À titre de comparaison, les domaines magnétiques actuels occupent une surface de $\frac{1}{2}$ μm^2. Si on disposait ces agrégats sur un réseau carré, avec un espacement de 25 nm entre premiers voisins, on obtiendrait un système de stockage magnétique ayant une densité de 1 Tbits/in^2. Ces particules sont donc des candidats potentiels pour l'enregistrement magnétique haute densité.

Une équipe du laboratoire a réussi à organiser des agrégats sur un substrat dont la surface avait été préalablement fonctionnalisée [1]. Un réseau de défauts créé artificiellement permet l'ancrage des agrégats sur des sites dont l'espacement est contrôlé. On peut donc espérer créer des réseaux d'agrégats magnétiques de très grande densité et découplés magnétiquement.

Cependant la miniaturisation du système serait limitée par un phénomène inhérent à l'enregistrement magnétique : le superparamagnétisme. Cette notion sera largement développée au Chapitre II. Au-dessus d'une température, dite *température de blocage*, l'aimantation d'un domaine peut spontanément se retourner. Le phénomène se produira d'autant plus fréquemment que la température est haute, ou que « l'énergie d'anisotropie magnétique » du matériau est faible. Or cette énergie diminue avec le volume du domaine. Pour les plus petites tailles, l'anisotropie magnétique sera insuffisante pour maintenir l'aimantation d'un bit d'informations dans une direction donnée, à température ambiante. Le stockage d'informations devient impossible. Pour surmonter cette difficulté, nous avons envisagé plusieurs procédés qui font l'objet de ce travail de thèse.

Une étude précédente menée sur des agrégats de cobalt ferromagnétiques a montré que leurs propriétés dépendaient fortement de leur environnement. Enrobé dans une matrice de niobium, un alliage se crée entre les atomes de l'agrégat et de la matrice, sur quelques couches atomiques. Cet alliage étant diamagnétique, le volume ferromagnétique de l'agrégat est réduit et sa température de blocage diminuée. Pour éviter ces interactions avec la matrice, nous avons produit des agrégats mixtes cobalt-argent pour lesquels une structure cœur-coquille est attendue. Comme nous le verrons dans la section suivante, la thermodynamique prévoit une redistribution des atomes d'argent en surface de l'agrégat qui protégeraient le cœur magnétique de

cobalt. Les propriétés magnétiques de ces agrégats seraient alors indépendantes de leur environnement.

Une autre solution envisagée consiste à augmenter l'anisotropie magnétique des particules grâce à leurs propriétés cristallographiques. Certaines phases d'alliage comme cobalt-platine, possèdent une structure lamellaire où les plans atomiques de cobalt et de platine alternent. L'hybridation des orbitales 3d du cobalt et 5d du platine combinée au couplage spin-orbite, crée une forte anisotropie magnétique. Nous y reviendrons un peu plus loin. Nous avons donc synthétisé et étudié les propriétés d'agrégats mixtes Co_xPt_{1-x} pour plusieurs concentrations atomiques.

Avant d'exposer les résultats concernant la structure des agrégats mixtes au Chapitre I, nous rappelons dans la section qui suit les connaissances métallurgiques, cristallographiques et thermodynamiques des mélanges binaires Co-Pt et Co-Ag.

Alliages et diagrammes de phase

Dans le matériau massif, les diagrammes de phase permettent de connaître les alliages possibles pour chacun des mélanges. Nous y reviendrons dans la section suivante. Deux notions supplémentaires doivent être introduites pour comprendre les résultats obtenus avec nos agrégats.

Tout d'abord le procédé de synthèse de nos agrégats fait intervenir une trempe ultra-rapide ($\approx 10^{+9}$K/s) comme nous le verrons dans la section suivante. Les agrégats sont donc obtenus hors équilibre thermodynamique et peuvent présenter des phases métastables, correspondant à un minimum local d'énergie pour la structure cristalline. Rappelons que c'est un procédé d'hyper-trempe sur des alliages à base d'aluminium et de manganèse qui avait permis la première synthèse de quasi-cristaux, phase métastable découverte au début des années 1980. Sans aller jusqu'à envisager la formation de phases exotiques, nous pouvons obtenir des phases à température ambiante qui ne sont présentes qu'à haute température dans les diagrammes de phase.

Ensuite, la taille de certains agrégats sera telle que 60% des atomes seront en surface. Cette donnée modifiera considérablement le comportement de nos particules vis à vis du matériau massif à partir duquel sont obtenus les diagrammes de phase. Les énergies de surface jouent alors un rôle prépondérant et des phénomènes de ségrégation atomique peuvent intervenir dans une phase d'alliage.

L'apparition de la ségrégation de surface dans un alliage est déterminée par la minimisation de l'énergie libre de la particule. Dans le cas d'alliages de métaux de transition ou de métaux nobles, on emploie généralement le modèle des liaisons fortes dans l'approximation du second moment. Les paramètres associés au métal en question sont la largeur de bande W, le niveau de remplissage de la couche et ϵ l'énergie électronique par rapport au niveau atomique $\epsilon = E - E_{at.}$. La densité d'état $\rho(\epsilon)$ est telle que :

$$\rho(\epsilon) = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{si } |\epsilon| < \frac{W}{2} \\ \\ 0 & \text{si } |\epsilon| > \frac{W}{2} \end{cases} \quad (1)$$

Sans entrer dans le détail des calculs [2–4], ce modèle ne fonctionne pas pour des alliages de type Co_xPt_{1-x} pour trois raisons. En premier lieu, il suppose l'existence de bandes de conduction au cœur et en surface de l'agrégat. Compte tenu du faible nombre d'atomes (≈ 300 pour les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ p. ex.) les niveaux d'énergie de la particule deviennent discrets. Ensuite, le modèle introduit les notions de solvant et de soluté. Il n'est donc pas valable pour des stœchiométries type 50%-50%[1]. Enfin, ce modèle ne reproduit pas correctement les systèmes binaires faisant intervenir des métaux de transition magnétiques comme par exemple Ni-Pd.

Il est donc difficile de déterminer si un élément est susceptible de ségréger pour ce type d'agrégat. Farid F. Abraham a proposé une approche semi-empirique pour déterminer une éventuelle ségrégation dans les systèmes binaires [5]. Cette approche présuppose également la notion de solvant et de soluté, qui n'est pas applicable ici. Nous nous contenterons donc de donner les grandeurs caractéristiques de chacun des éléments (énergie spécifique de surface, rayon atomique) qui peuvent jouer un rôle dans le phénomène.

1 Alliages cobalt-platine

À l'image du diagramme de phase Au-Cu souvent pris comme référence, le diagramme de phase Cobalt-Platine présente 4 phases d'alliage Co-Pt. A haute température ($T > 1100$ °C) existe une phase cubique face centrée (cfc[2]) chimiquement désordonnée : les atomes de cobalt et de platine sont répartis aléatoirement sur les nœuds du réseau cristallin. Cette phase, communément appelée A1, s'étend sur toute la plage de stœchiométrie Co-Pt. Elle peut être obtenue à température ambiante par trempe. Elle possède une faible anisotropie magnétique liée à un ordre à courte distance (SRO, Short Range Order), sa symétrie cubique et son désordre chimique. A plus basse température (T< 800 °C), existent 2 phases ordonnées $L1_0$ et $L1_2$ correspondant respectivement aux stœchiométries CoPt et $CoPt_3$ (cf. figure 1).

La première, $L1_0$, possède une symétrie tétragonale, synonyme d'une forte énergie d'anisotropie magnétique. Elle a fait l'objet de nombreux travaux d'étude pour ses applications potentielles. La deuxième phase $L1_2$ ($CoPt_3$) possède une symétrie cubique. Elle est étudiée comme matériau ferromagnétique doux. Dans le cas de couches minces élaborées par Épitaxie par Jet Moléculaire (EJM) les propriétés magnétiques peuvent cependant être très différentes du massif. Par exemple, pour des couches minces $CoPt_3$ préparées à 700 K par EJM, les constantes d'anisotropie magnétocristalline peuvent atteindre des valeurs dix fois supérieures à celles du massif [7].

1. Précisons que théoriquement, le modèle de S. Mukherjee et J. L. Morán López [4] ne prévoit pas de ségrégation dans le système Co-Pt, que le cobalt soit le solvant ou le soluté.
2. Généralement notée γ.

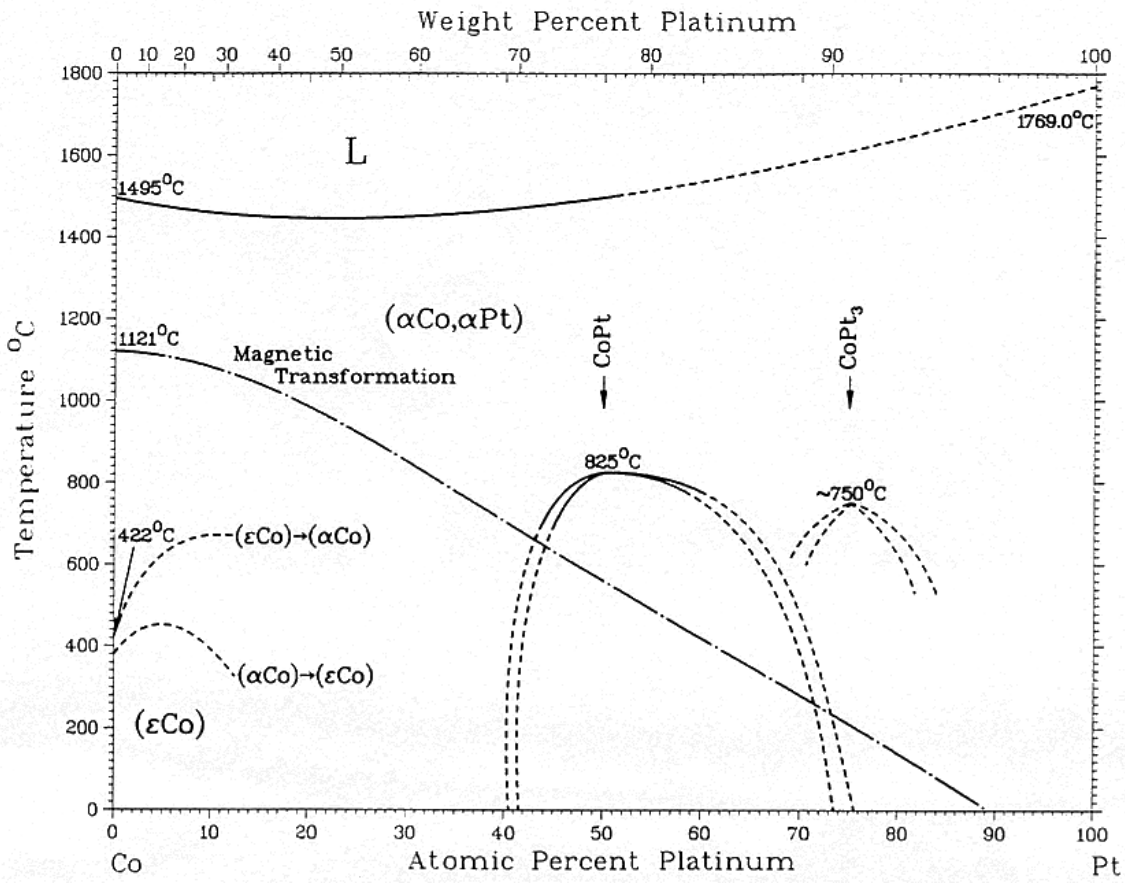


FIG. 1 – *Diagramme de phase Co-Pt par Massalki* et al. *[6]. La transition magnétique correspond à la température de Curie.*

En comparaison des diagrammes de phase X-Pt (ou X = Ni, Fe, Cr), celui de Co-Pt présente une asymétrie. Une autre phase existe pour la concentration X_3Pt. Cette phase, de type $L1_2$, est également présente pour la stœchiométrie Co_3Pt mais n'a été mise en évidence que récemment. Elle a d'abord été prédite par plusieurs modèles [8, 9] avant d'être synthétisée et caractérisée quelques années plus tard [10]. Elle est cependant confinée à une gamme de concentration étroite (cf. figure 2).

Récemment d'autres phases ont été synthétisées par EJM avec des symétries hexagonales [11] donnant naissance à des couches à forte anisotropie. Ces structures sont généralement métastables et présentent un ordre à courte distance. La croissance de ces couches met en jeu un phénomène de ségrégation en surface des atomes de platine. Cette ségrégation, mise en évidence par Y. Gauthier et S. Ferrer [12–14], ne peut pas être attribuée à des écarts de tension de surface entre Co et Pt, ces valeurs étant du même ordre(2550 mJ/m^{2}et 2475 mJ/m^{2}respectivement [15]). L'origine est probablement due aux contraintes élastiques et géométriques, le rayon d'un atome de platine (1,30 Å) étant beaucoup plus grand que celui du cobalt (1,16 Å).

La température joue également un rôle important dans la synthèse des couches anisotropes. Dahmani *et al.* [16] ont montré qu'une température élevée favorise la diffusion de volume et détruit l'anisotropie cristalline de ces couches. Inversement,

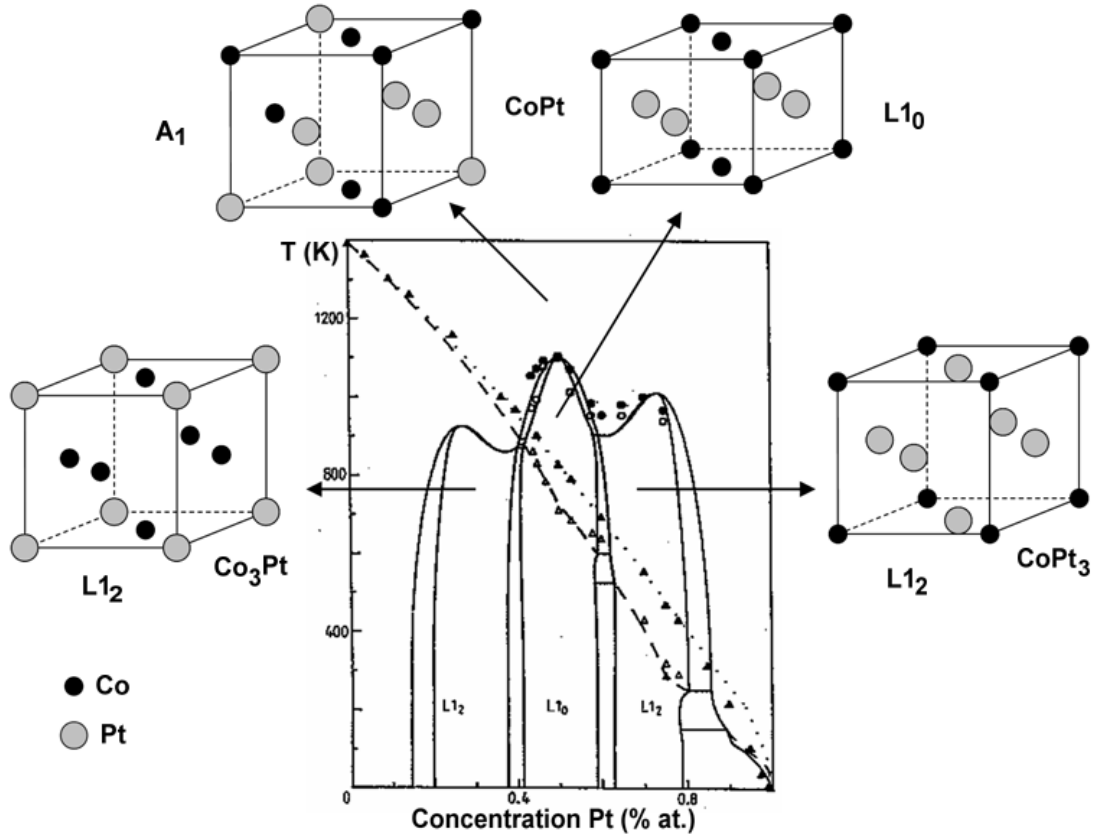


FIG. 2 – *Au centre, le diagramme de phase Co-Pt calculé par Sanchez* et al. *[9]. Les cercles et les disques correspondent aux observations expérimentales d'une phase chimiquement ordonnée ou désordonnée, respectivement. Les courbes en pointillés et en tirets correspondent aux températures de Curie calculées pour les phases désordonnées et ordonnées, respectivement. Les triangles sont des mesures de températures de Curie, creux pour une phase ordonnée et pleins pour une phase désordonnée.*

une température trop faible ($T \lesssim 450$ K) ne permet pas la diffusion de surface des atomes de platine. À titre d'exemple, pour la phase $CoPt_3$ Dahmani *et al.* montrent que le temps de relaxation τ ($\tau \propto \exp(E_v/kT)$) des effets d'ordre structural en volume est de 170 h à 690 K et de 8 h à 800 K. Dans le premier cas, le temps de relaxation est beaucoup plus grand que le temps de synthèse de la couche. Il y aura très peu de diffusion des atomes en volume et la couche conservera son caractère anisotrope. Ce ne sera plus vrai à 800 K où les durées sont du même ordre.

2 Alliages cobalt-argent

Le cobalt et l'argent sont deux éléments immiscibles. De nombreuses études sur les multicouches cobalt-argent préparées par épitaxie par jet moléculaire ou pulvérisation cathodique [17,18] ont montré que chaque couche adopte la structure de l'élément massif dont elle est composée. La croissance d'une couche Co sur une couche tampon Ag est incohérente, l'inverse également. Pour cette raison, les contraintes

aux interfaces sont faibles. Cette propriété d'immiscibilité a été exploitée pour former des agrégats de cobalt en matrice d'argent par recuit de multicouches Co/Ag [19].

On attribue ce phénomène aux deux propriétés suivantes :

- les tensions de surface du cobalt et de l'argent sont respectivement 2550 mJ/m^2 et 1250 mJ/m^2 ;
- les rayons atomiques $r_{Co} = 1{,}16$ Å et $r_{Ag} = 1{,}34$ Å.

Il est donc thermodynamiquement favorable pour le système que l'argent se place en surface.

A l'aide de simulation Métropolis Monte Carlo, Thiebault van Hoof et Marc Hou ont modélisé la structure d'agrégats Co_x-Ag_{1-x} de 201 atomes à l'équilibre thermodynamique [20]. Pour des températures $T \leqslant 700$ K, les atomes de cobalt se regroupent à l'intérieur de la particule si $x \leqslant 20$. Si $x \geqslant 50$, les atomes d'argent se retrouvent en surface, de préférence sur les sites de faible coordinance atomique.

Les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ semblent donc désignés pour obtenir une structure cœur-coquille dans laquelle les atomes d'argent formeraient une couche protectrice pour les atomes de cobalt vis-à-vis de la matrice.

3 Hybridation des orbitales 3d du cobalt et 5d du platine

Les bandes de conduction du cobalt et du platine correspondent respectivement aux orbitales 3d et 5d de la structure atomique. Elles sont toutes deux voisines du niveau de Fermi et se caractérisent par un recouvrement site à site des orbitales atomiques. Le caractère localisé des bandes d conduit à une hybridation des fonctions d'ondes des électrons. Le platine n'est pas ferromagnétique à l'état massif. L'hybridation de ses orbitales atomiques avec celles du cobalt induit une polarisation en spin. La bande 5d étant caractérisée par un fort couplage spin-orbite, un moment magnétique orbital apparaît sur les atomes de platine.

On peut faire l'analogie avec le système Co-Rh, le rhodium étant un métal de transition 4d. La modélisation d'agrégats mixtes Co_x-Rh_{1-x} par l'équipe de Gustavo Pastor, permet de comprendre l'influence de la structure cristallographique sur les propriétés magnétiques [21–24]. Les paramètres importants sont la concentration relative des éléments et leurs dispositions dans l'agrégat. Les structures cœur-coquille possèdent des anisotropies et des aimantations relativement classiques pour ces matériaux. À l'opposé, les alliages favorisent l'hybridation : les moments magnétiques orbitaux et de spin sont exacerbés. Il est également important de noter que le comportement magnétique des agrégats dépend fortement de leur taille. Le système Co-Pt étant très proche de Co-Rh, ces résultats peuvent être qualitativement transposés à nos agrégats.

Le système le plus prometteur pour nos particules serait la phase $Co_{50}Pt_{50}$ $L1_0$. Elle présente une forte anisotropie magnétique due à l'alternance des plans de cobalt et de platine [25].

4 Caractérisation d'un agrégat unique

Une collaboration avec le Laboratoire Louis Néel de Grenoble[1] a permis de caractériser les propriétés magnétiques d'un seul agrégat de cobalt ferromagnétique [26]. Grâce à la technique microSQUID développée par W. Wernsdorfer, l'astroïde du champ de retournement a été mesurée. En utilisant un modèle basé sur celui de Louis Néel reproduisant l'astroïde, Matthieu Jamet a pu déterminer les différentes composantes de l'anisotropie magnétique de cet agrégat.

Toujours dans l'objectif de mesurer les propriétés d'objets individuels de plus en plus petits, nous avons débuté deux nouveaux projets. L'un consiste à mesurer les propriétés magnétiques d'un agrégat $Co_{50}Pt_{50}$ isolé, par une technique de transport électronique à travers la particule. Le défi est d'autant plus grand que l'agrégat est petit : il ne comporte que 300 atomes, soit 4 fois moins que les agrégats de cobalt pur.

L'autre projet a consisté dans la mesure locale de densité d'états d'une couche supraconductrice dans laquelle des agrégats ferromagnétiques sont enrobés. Les effets engendrés par la présence des particules n'ont encore jamais été observés ou modélisés. L'originalité de cette mesure réside dans la taille des impuretés magnétiques. Jusqu'à présent les impuretés utilisées dans ce type d'expérience étaient des atomes magnétiques ou des couches minces. Notre expérience se trouve à la frontière de ces deux systèmes.

Nous allons à présent détailler les méthodes d'élaboration de nos échantillons ainsi que les techniques spécifiques de caractérisation qui ont été utilisées dans nos travaux. Les techniques de mesures classiques seront brièvement rappelées dans les chapitres suivants avant de donner les résultats de mesures correspondants.

Description expérimentale

5 Synthèse des échantillons

Le bâti expérimental, où a été synthétisé l'ensemble des échantillons étudiés dans cette thèse, appartient au *Centre de Recherche Lyonnais sur les Agrégats*, entité fondée communément par trois laboratoires lyonnais : le LPMCN[2], le LASIM[3] et l'IRC[4]. Ce bâti comporte deux parties distinctes : la source d'agrégats et la chambre d'évaporation de la matrice. C'est l'association originale de ces deux technologies, appelée *co-dépôt*, qui nous permet d'enrober les agrégats dans une matrice.

1. Laboratoire Louis Néel, U.P.R. 5051 du CNRS , 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France.
2. Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, UMR5586.
3. Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire, UMR5579.
4. Institut de Recherche sur la Catalyse, UPR5401.

Source d'agrégats

Le terme d'agrégat recouvre des entités allant de quelques atomes à plusieurs milliers. Différentes techniques permettent la synthèse de ces particules : voie chimique, métallurgique, reconstructions de surfaces, etc.. La technique employée ici a été développée au début des années 80 par K. Sattler, J. Mühlbach et E. Recknagel [27]. Elle a ensuite été adaptée par P. Milani et W.A. de Heer [28] dans une géométrie particulière que nous utilisons. Un schéma de fonctionnement de la source est donné figure 3.

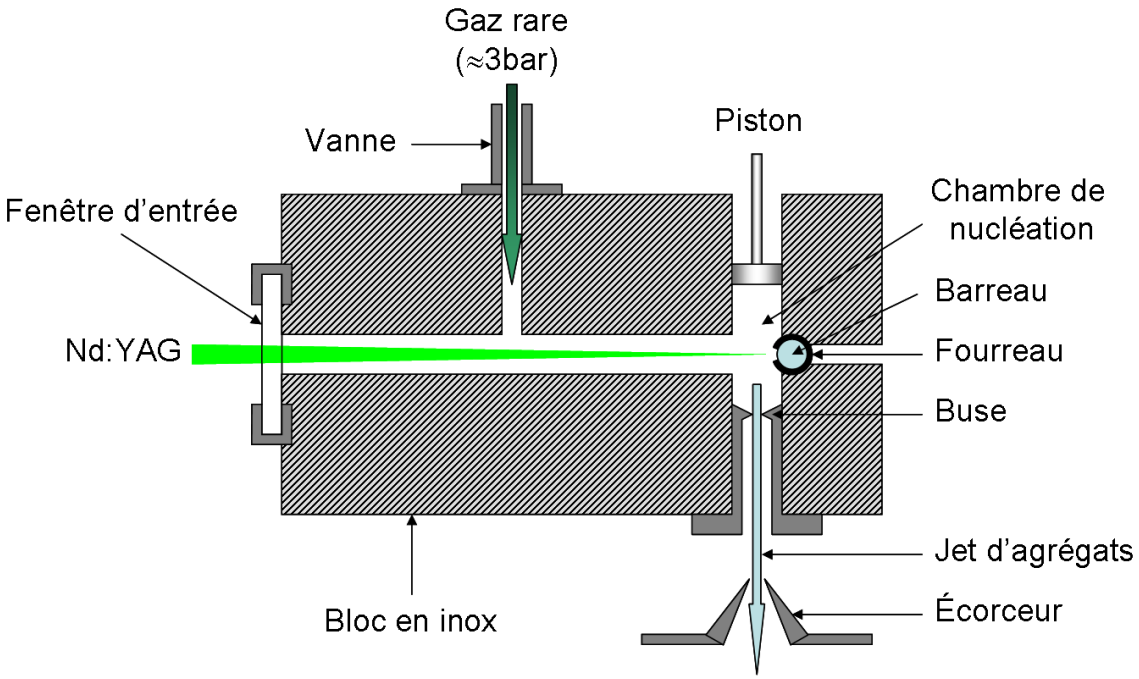


FIG. 3 – *Vue de coupe de la source d'agrégats utilisée (géométrie P. Milani et W.A. de Heer).*

Les agrégats mixtes sont produits à l'aide d'un laser Nd:YAG pulsé et doublé en fréquence à 532 nm. La fréquence du laser est fixée à 10 Hz, pour une durée de pulse de 5 ns Le faisceau lumineux est focalisé sur un barreau cible ayant la composition atomique souhaitée pour les agrégats. La zone d'impact du faisceau ne dépasse pas quelques μm^2, pour une puissance de 200 mW. Cette forte concentration d'énergie arrache des atomes de la surface du barreau et crée un plasma atomique partiellement ionisé. Les atomes et les ions se répandent dans la chambre de nucléation à une vitesse voisine de 10^6 cm/s. Pour une meilleure reproductibilité du processus, on déplace la zone d'impact faisceau en entraînant mécaniquement le barreau dans un mouvement hélicoïdale.

Parallèlement, un gaz rare[1] est injecté dans la source sous une pression proche de 3 bar. Le gaz étant à température ambiante, il refroidit brutalement le plasma ce qui

1. Le gaz rare introduit est généralement de l'hélium. Un mélange hélium + argon a parfois été utilisé.

entraîne la nucléation des agrégats. Cette trempe avoisine 10^8 K/s à 10^{10} K/s. Les espèces produites peuvent être métastables : leur énergie correspond à un minimum local donc leur structure n'est pas celle obtenue à l'équilibre thermodynamique. Les agrégats sont entraînés vers la buse de sortie par le gaz porteur. Durant le temps de séjour des particules dans la chambre de nucléation (≈ 1 ms), le processus d'agrégation se poursuit. La buse est profilée pour créer une détente supersonique adiabatique. La pression diminue alors très rapidement dans le jet, les collisions se faisant plus rares le processus de croissance des agrégats cesse. Un écorceur est placé à proximité de la buse pour collimater le faisceau de particules. Une microbalance à quartz amovible permet d'évaluer la quantité d'agrégats présente dans le jet.

Le contrôle du taux de dépôt se fait par l'ajustement de plusieurs paramètres :
- le profil de la buse de sortie ;
- le volume de la chambre de nucléation contrôlé par la position du piston ;
- la nature et la pression du gaz neutre ;
- la puissance du laser.

Précisons qu'un autre type de source légèrement différent est utilisé pour synthétiser les agrégats de cobalt pur. Le laser utilisé est un laser Ti:Sa et l'entrée du gaz rare dans la chambre de nucléation est contrôlée par une vanne pulsée. Deux paramètres critiques pour le fonctionnement s'ajoutent : la durée d'ouverture de la vanne pulsée et sa synchronisation avec le faisceau laser.

Le vide présent dans cette partie du bâti est un vide secondaire. Un gradient de pression est réalisé pour limiter la contamination de la chambre de dépôt placée sous ultra-vide. Durant le dépôt, la pression dans l'enceinte où sont produits les agrégats, avoisine $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Après l'écorceur, elle est ramenée à $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Une garde à froid placée juste avant la chambre de dépôt permet de diminuer encore cette pression.

Évaporation de la matrice

Cette partie du bâti, composé de la chambre d'évaporation et de la chambre de dépôt, est sous ultra-vide ($2 \cdot 10^{-9}$ Torr). La pression durant dépôt atteint généralement $2 \cdot 10^{-8}$ Torr. Pour les co-dépôts longs (plus de 30 min) utilisant des matrices comme l'or, la pression peut atteindre $1 \cdot 10^{-7}$ Torr.

L'évaporation de la matrice se fait par un canon à électrons. Quatre creusets contenant différents matériaux permettent la synthèse de multicouches. On dispose d'un shutter pour arrêter le jet atomique de matrice avant qu'il n'atteigne l'échantillon. Une microbalance permet de connaître la vitesse de dépôt en permanence, y compris pendant un dépôt sur un échantillon.

La pression est un paramètre critique pour la synthèse de couches supraconductrices de niobium. Une étude sur ces couches minces en fonction de la pression a montré que le niobium n'était plus supraconducteur pour une pression dans notre chambre de dépôt supérieure à $4 \cdot 10^{-8}$ Torr pendant le dépôt. La pression étant

directement reliée à la puissance utilisée pour évaporer la matrice, la vitesse de dépôt de cette matrice est donc limitée. À l'inverse, une vitesse de dépôt de niobium trop faible altère les propriétés supraconductrices de la couche : le niobium s'oxyde partiellement pendant le dépôt. La marge de manœuvre est donc restreinte pour la synthèse de couches supraconductrices : la vitesse de dépôt du niobium pour nos échantillons était de 1 Å/s ou 2 Å/s.

La figure 4 présente l'ensemble du bâti : source d'agrégats, chambre d'évaporation et chambre de dépôt. Il est possible de dévier les espèces ionisées dans un temps de vol pour obtenir un spectre de masse des espèces produites. La source produit naturellement une fraction de particules ionisées, positivement ou négativement. Cette proportion est faible avec le type de source que nous avons utilisé pour former les agrégats mixtes. Une solution aurait consisté à photo-ioniser les agrégats en vol, avant leur passage dans le déviateur.

Les jets d'agrégats et de matrice forment un angle de 45° avec la normale à la surface de l'échantillon. Cette géométrie sera exploitée pour le co-dépôt agrégat-matrice et la fabrication de doubles jonctions tunnel.

La technique LECBD développée au Centre Agrégats permet le dépôt des agrégats à basse énergie : Low Energy Cluster Beam Deposition, en anglais. Les agrégats ne se fragmentent pas lorsqu'ils atteignent le substrat. Leur énergie cinétique est faible[1] comparée à leur énergie de cohésion. Le choc avec le substrat ne conduira pas à un réarrangement structural significatif : les agrégats conservent les propriétés cristallines et morphologiques qu'ils possédaient en vol. On parle d'*effet mémoire*. Précisons qu'après dépôt, en fonction de la nature du substrat ou de la matrice, on peut éventuellement assister à des phénomènes de reconstruction, de diffusion ou de coalescence.

L'association de ces technologies permet la synthèse d'échantillons extrêmement variés. La source d'agrégat peut générer des particules de nature différente (atomes métalliques, covalents, etc.), pures ou mixtes. Les agrégats peuvent être étudiés en vol, supportés ou enrobés dans une matrice. Le choix de la matrice est libre et on peut réaliser des échantillons multicouches. On dispose donc d'un fort potentiel expérimental.

Une technique d'analyse XPS *in situ* est en cours de développement et un nouveau bâti, permettant le tri en masse des agrégats, sera bientôt opérationnel.

6 Microscope à effet tunnel aux très basses températures

Cette technique [29] a été développée au Centre de Recherche des Très Basse Températures[2] dans l'équipe de Bernard Pannetier.

1. La vitesse d'un agrégat après la détente supersonique atteint 500 m/s

2. CRTBT, CNRS associé à l'Université Joseph Fourier, 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France.

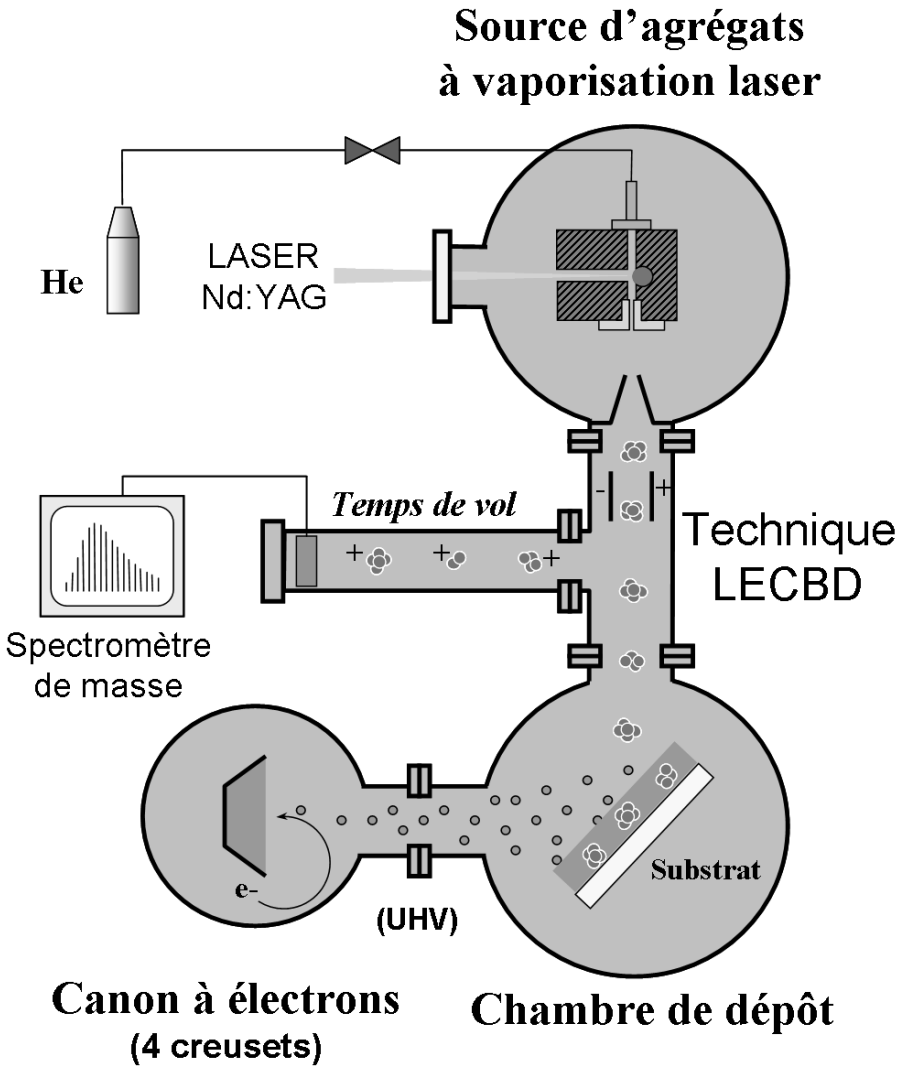


FIG. 4 – *Représentation schématique du bâti utilisé pour la synthèse des échantillons.*

Le microscope

Le microscope utilisé est représenté sur la figure 5. Il se compose de deux tubes piézo-électriques concentriques. Sur le tube intérieur est fixée la pointe. Il est polarisé suivant 4 quadrants ce qui permet un déplacement de la pointe suivant les directions Ox et Oy. Une cinquième électrode permet d'effectuer des déplacements suivant Oz pour reculer la pointe lors de la phase d'approche de l'échantillon ou de déplacement rapide dans le plan Oxy. Sur le tube piézo-électrique extérieur sont fixés deux rails qui servent à guider un chariot mécaniquement. L'échantillon est fixé sur le chariot qui permet une approche rapide par déplacements inertiels. Lorsque l'échantillon est suffisamment près de la pointe, le tube piézo prend le relais pour finaliser l'approche. C'est également le tube piézo extérieur qui sera asservi par la boucle de rétroaction pour maintenir une distance pointe-échantillon constante lors des mesures.

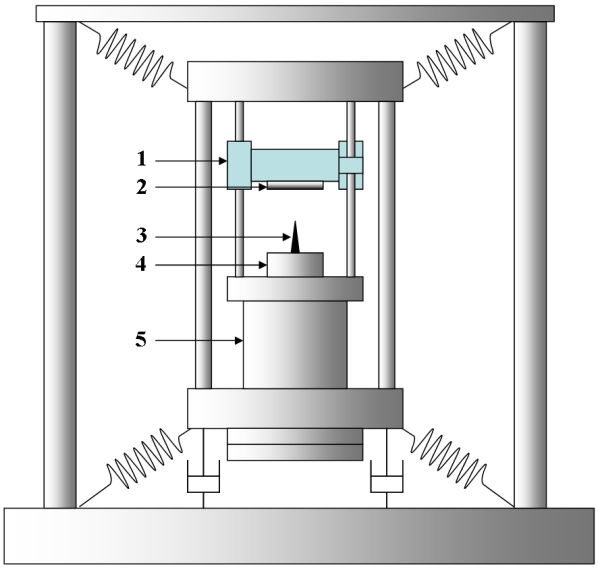


FIG. 5 – *Schéma du microscope STM. 1 Chariot. 2 Échantillon. 3 Pointe. 4 Tube piézo-électrique interne. 5 Tube piézo-électrique externe.*

La taille des tubes piézo permet d'imager une surface de 24×24 µm à température ambiante, 6×6 µm à froid. Néanmoins, pour ces forts débattements la réponse des tubes piézo électriques est légèrement hystérétique. On se limite donc à des zones de travail plus petites. Les images ont toujours été réalisées en balayant la surface dans le même sens pour éviter les effets d'hystérésis inhérents aux tubes piézo. La réalisation d'une image dépend de la dimension de la surface mesurée. Pour des échelles proches de la dizaine de nanomètres avec une fréquence de points de mesure de plusieurs kHz, quelques dizaines de secondes à plusieurs dizaines de minutes sont nécessaires, suivant la résolution désirée.

Sachant que le courant tunnel varie exponentiellement avec la distance pointe-échantillon, les vibrations, même de faible amplitude, ont une conséquence directe sur la mesure. Par conséquent une grande attention a été déployée pour absorber les vibrations d'origine interne et externe au microscope. En premier lieu le cryostat est

placé sur vérins pneumatiques. Ils absorbent une grande partie des perturbations extérieures mais produisent des oscillations horizontales de fréquence 2 Hz. Pour amortir ces vibrations et l'ensemble des vibrations internes, l'ensemble du système de mesure (chariot, pointe, tubes piézo, etc.) est suspendu au bâti par des ressorts et repose sur des amortisseurs. La fréquence de résonance de cet ensemble est repoussée vers les hautes fréquences, notamment pour absorber les oscillations latérales du cryostat. Les autres sources de vibrations internes ne sont pas attribuées aux pompes mais plutôt à l'ébullition du mélange ^{3}He/^{4}He dans l'un des bouilleurs du cryostat.

Le cryostat

Le système de refroidissement se compose de cinq étages de thermalisation répartis verticalement. Chaque étage est séparé par un écran thermique pour limiter le rayonnement. De la base au sommet, la température décroît jusqu'à 50 mK, température de travail. L'ensemble du système est placé sous une cloche dans laquelle est réalisé un vide secondaire. Seul le calorimètre, cloche de cuivre recouvrant le microscope, contient un gaz d'échange qui permet de thermaliser toutes les pièces qui ne sont pas au contact du système de dilution.

Le cryostat *Sionludi* utilisé a été développé au CRTBT. Sa géométrie particulière place la platine froide au sommet du système réfrigérant. C'est sur cette platine que se situe le microscope. Le système de circulation à fort débit du mélange permet de s'affranchir du système de garde à froid d'azote des cryostats classiques et refroidit très rapidement les étages supérieurs de la température ambiante jusqu'à 1 K.

Deux circuits de circulation d'Hélium indépendants coexistent dans le cryostat. Le premier circuit connecté à un réservoir de 100 l d'^{4}He refroidit à 4 K les étages inférieurs et le deuxième circuit. Ce deuxième circuit contient le mélange ^{3}He/^{4}He qui va permettre d'atteindre la température de travail. Le mélange est thermalisé à 4 K grâce à l'échangeur à flux inversé du circuit d'^{4}He. Il va thermaliser à son tour les étages supérieurs qu'il traverse dans un premier temps. Pour parvenir à cette température de 4 K dans l'ensemble du microscope, il faut compter quelques d'heures. On abaisse ensuite la température du système à 1,3 K en faisant subir au mélange une détente de Joule-Thomson durant l'injection dans le circuit. Enfin dans une troisième et dernière étape le système de dilution est activé pour descendre à une température de travail de 50 mK.

Dans ces conditions, lors de la mesure d'un courant tunnel la température est voisine de 60 mK, pour une température effective du bain électronique de 170 mK. La résolution énergétique du microscope atteint donc 29 μeV.

7 Blocage de Coulomb et transport polarisé en spin à travers un agrégat isolé.

Le principe de cette expérience consiste à faire passer un courant à travers un agrégat isolé pour donner lieu à un blocage de Coulomb et mesurer les niveaux d'énergie discrets pour les plus petites particules. Ce type de mesure a été réalisé sur des nanoparticules métalliques normales [30], supraconductrices [31] et ferroma-

gnétiques [32–35]. Nous réalisons cette expérience sur des agrégats ferromagnétiques pour déterminer leur propriétés magnétiques. Les mesures sont réalisées au laboratoire Louis Néel de Grenoble[1] dans l'équipe d'Edgar Bonet Orozco.

Nous nous sommes intéressés à des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans une matrice MgO isolante. Le procédé de fabrication des échantillons est détaillé au Chapitre III. La mesure se fait à très basse température ($\leqslant 50$ mK) grâce à un réfrigérateur à dilution dont la géométrie est adaptée à ce type de mesure. Le cryostat (ou « diluette ») et les amenées de courant du système sont contenus dans un cylindre métallique de 7 cm de diamètre, plongé dans un bain d'hélium liquide à 4 K. Des écrans thermiques sont placés le long du cylindre et dans le vase contenant le bain d'hélium. Au niveau de la boîte de mélange, sur laquelle est fixé le support des échantillons, la température minimale atteint entre 30 mK et 40 mK. Notons qu'une résistance de chauffage est placée à hauteur du porte-échantillon pour pouvoir éventuellement travailler à des températures supérieures.

Les amenées de courant ont fait l'objet d'une attention particulière car l'intensité mesurée est très faible ($\sim$ nA) et les câbles d'arrivée de courant plutôt longs. Les résistances de fuite ne peuvent donc pas être considérées comme infinies, de même qu'une partie du signal est dissipée par la résistance des fils qui n'est plus négligeable. En conséquence l'emploi de câbles triaxiaux judicieusement reliés a permis de réduire les courants de fuite de plusieurs ordres de grandeur par comparaison avec l'utilisation de câbles coaxiaux[2].

1. Laboratoire Louis Néel, U.P.R. 5051 du CNRS , 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France.

2. L'impédance d'une gaine de câble est essentiellement capacitive. Pour augmenter cette impédance et donc minimiser les courants de fuite, il est préférable de balayer la tension lentement lors de la mesure.

CHAPITRE I

Étude cristallographique des agrégats et de la matrice

A Agrégats libres - Morphologie

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction, la taille des agrégats joue un rôle prépondérant dans leurs propriétés cristallographiques et magnétiques. Le système doit trouver un compromis entre les différentes énergies mises en jeu pour atteindre un état d'équilibre qui déterminera sa structure cristallographique, sa forme et son aimantation [36].

Pour un agrégat comportant un nombre N d'atomes, on peut définir son énergie de cohésion comme étant celle du matériau massif diminuée de l'énergie libre de surface en excès :

$$E_{\text{agrégat}} = E_{\text{massif}} - S\gamma \tag{I.1}$$

où :

- E_{massif} représente l'énergie de cohésion totale dans le solide massif ;
- S la surface de l'agrégat ;
- γ la tension de surface.

Cette approche, appelée *modèle de la goutte sphérique*, suppose l'agrégat isotrope et constitué d'un seul type d'atome. Si on exprime S en fonction du nombre d'atomes N et du rayon de Wigner-Seitz r_a de ces derniers, on aboutit à :

$$E_{\text{agrégat}} = E_{\text{massif}} - N^{\frac{2}{3}} 4\pi r_a^2 \gamma \tag{I.2}$$

En divisant par N on se ramène à l'énergie par atome. Soit E_{coh} l'énergie de cohésion par atome dans le massif définie par $E_{\text{coh}} = E_{\text{massif}}/N$, alors :

$$\frac{E_{\text{agrégat}}}{N} = E_{\text{coh}} - N^{-\frac{1}{3}} 4\pi r_a^2 \gamma \tag{I.3}$$

Or $N = (R/r_a)^3$ avec R le rayon de la particule. En notant $v_0 = 4/3\pi r_a^3$ le volume d'un atome:

$$\frac{E_{\text{agrégat}}}{N} = E_{\text{coh}} - \frac{3v_0\gamma}{R} \tag{I.4}$$

L'énergie de cohésion par atome au sein d'un agrégat varie donc en $1/R$. Cette propriété est vraie pour beaucoup de grandeurs thermodynamiques qui suivent également une loi d'échelle en $1/R$ par rapport au matériau massif.

Le modèle de la goutte sphérique ne prend pas en compte la structure cristallographique de l'agrégat. Il le considère isotrope, hypothèse qui n'est plus valable lorsque la particule possède un réseau cristallin ordonné. Ce dernier est à l'origine de l'anisotropie responsable du facettage de la particule.

Mathématiquement, on détermine l'énergie libre de l'agrégat à partir des familles de plans formant les facettes. Une famille de plan est composée d'atomes possédant un nombre de coordination spécifique. L'énergie libre de surface sera d'autant plus grande que le nombre de liaisons pendantes des atomes en surface est important.

À titre d'exemple, pour un cristal cubique faces centrées (cfc) le nombre de coordination n_c d'un atome dans le volume est de 12. Pour les atomes de surface, ce nombre dépend de la famille de plans auquel il appartient :

- (111), $n_c = 9$;
- (100), $n_c = 8$;
- (110), $n_c = 6$.

Il faut également prendre en compte la densité d'atomes dans chaque face. Ce taux de couverture o_c est fonction de la nature du plan :

- (111), $o_c = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}$;
- (100), $o_c = \frac{\pi}{4}$;
- (110), $o_c = \frac{\pi}{4\sqrt{2}}$.

Le calcul montre que la particule va se facetter en respectant les critères de construction de Wulff [37, 38] qui intègrent ces paramètres et se traduit par la relation :

$$\frac{\gamma_{hkl} S_{hkl}}{h_{hkl}} = \text{constante} \tag{I.5}$$

où (hkl) sont les indices de Miller.

On remarquera qu'en faisant l'hypothèse d'un système isotrope :

$$\forall (h,k,l) \in \mathbb{N}^3, \quad \gamma_{hkl} S_{hkl} = \text{constante} \tag{I.6}$$

$$\Leftrightarrow h_{hkl} = \text{constante} \tag{I.7}$$

on retrouve le modèle de la goutte sphérique où $h_{hkl} = R$.

La relation de Miller (équation I.5) permet de déduire les géométries stables pour un type de réseau cristallin donné. Dans le cas du réseau cubique à faces centrées (cfc) qui sera rencontré expérimentalement, les structures stables sont les suivantes :

$$\text{si} \quad \left.\begin{array}{c} \frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} > \sqrt{\frac{3}{2}} \\ \text{et} \\ \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} > \frac{\sqrt{3}}{2} \end{array}\right\} \Rightarrow \text{la structure stable est l'octaèdre tronqué.}$$

$$\text{si} \quad \left.\begin{array}{c} \frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} > \sqrt{\frac{3}{2}} \\ \text{et} \\ \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} < \frac{\sqrt{3}}{2} \end{array}\right\} \Rightarrow \text{la structure stable est le cuboctaèdre.}$$

Si les tensions de surface des alliages cobalt-platine n'ont pas été mesurés ou calculés, les tensions de surface du cobalt cfc et du platine cfc sont présentés dans le tableau I.1

Tensions de surface (J/m^2)

élément	γ_{100}	γ_{110}	γ_{111}	$\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
Co cfc	2,70	—	2,78	—	$\approx 1{,}225$	1,03	$\approx 0{,}866$
Pt cfc	1,378	2,009	1,004	1,231		1,194	

TAB. I.1 – *Tensions de surface du cobalt cfc [39] et Platine cfc [40].*

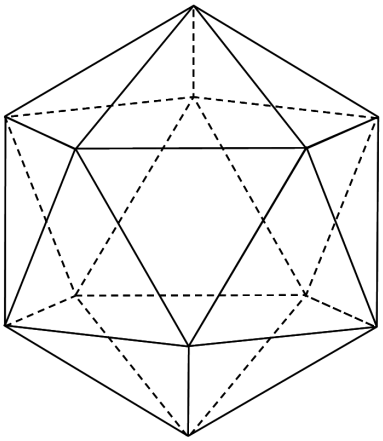
Pour les deux éléments, la phase la plus stable sera donc l'octaèdre tronqué. Des observations de microscopie électronique à Haute Résolution sur des agrégats de cobalt ont permis de le vérifier expérimentalement [41].

Il est important de noter que les particules ayant un réseau cfc peuvent apparaître sous deux autres morphologies qui ne sont pas prévues par la relation de Miller : l'icosaèdre et le décaèdre (cf. figure I.1 (a) et (b)). Elles possèdent un axe de symétrie d'ordre 5 et ne peuvent pas, *a priori*, être formées d'un réseau cfc car seuls les quasi-cristaux possèdent des symétries d'ordre 5. On peut cependant rencontrer ces morphologies sous certaines conditions.

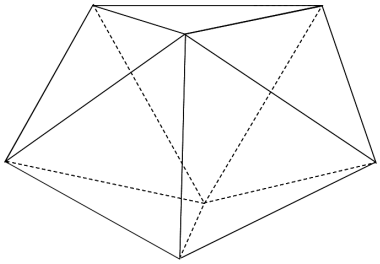
Pour former un icosaèdre à partir d'un agrégat ayant un réseau cfc, il faut introduire des macles : 30 pour l'icosaèdre, 5 pour le décaèdre. L'icosaèdre et le décaèdre sont alors composés de tétraèdres (20 et 5 respectivement) de structure cfc, les macles se situant aux jonctions. Chaque macle apporte un surplus d'énergie. Tel quel, ces systèmes multimaclés (Multiply Twinned Particles - MTP) présenteraient des défauts appelés *défauts de fermeture* : l'agrégat n'est pas complètement fermé et possède un ou plusieurs « coins entrants » très défavorable énergétiquement. Le système se déforme pour combler cette lacune, ajoutant de l'énergie de déformation élastique. Dans le cas du décaèdre par exemple, une déformation homogène conduit à une ouverture angulaire supplémentaire de $\approx 1{,}5°$ par tétraèdre (cf. figure I.1 (c)). La forme de l'agrégat dépend donc de la compétition entre « énergie de surface » et « énergie de déformation élastique » + « énergie de défauts ».

Pour les plus petites tailles, la forme la plus stable est l'icosaèdre. C'est la plus dense et elle ne présente que des faces (111). Pour des tailles plus importantes, l'énergie liée aux macles ainsi qu'à la déformation nécessaire pour combler les défauts de

(a) Icosaèdre régulier



(b) Décaèdre régulier



(c) Décaèdre formé de 5 tétraèdre.
Vue de dessus

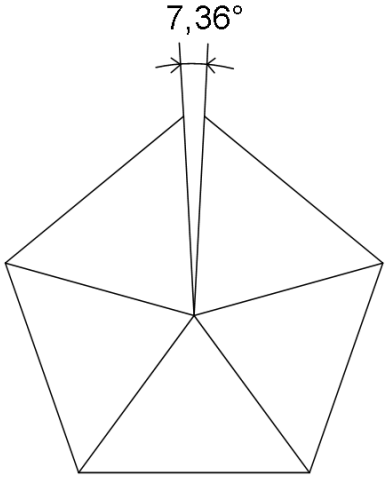


FIG. I.1 – *Formes compactes et stables de polyèdre, adoptées par de petites particules cristallisées cfc. Sur la figure (c) on a représenté, vue de dessus, un décaèdre formé par 5 tétraèdre. Un coin entrant de* 7,36° *apparaît.*

fermeture, devient comparable à l'énergie de surface. Le système se transforme alors en décaèdre, diminuant le nombre de macles : l'énergie de surface domine à nouveau. Pour des tailles encore plus importantes, le système va adopter les morphologies prévues par Wulff : octaèdre tronqué ou cuboctaèdre.

Nous avons étudié la structure cristallographique des agrégats produits, dans trois environnements :

- supportés par un film de carbone déposé sur une grille de microscopie, pour les études de microscopie électronique en transmission ;
- supportés par un substrat de silicium recouvert de son oxyde natif, pour les mesures RBS, GISAXS et GIWAXS ;
- noyés en matrice pour les études de GISAXS et GIWAXS.

B Agrégats supportés - Structure et Morphologie

1 Microscope électronique en transmission

L'imagerie par microscopie électronique à transmission (MET) repose sur les interactions élastiques entre le faisceau électronique incident, produit par un canon à électrons, et les atomes observés. Ces phénomènes de diffusion élastiques dépendent de plusieurs paramètres dont *la section efficace différentielle de diffusion* des noyaux des atomes irradiés. Or, d'après le modèle de Rutherford, la section efficace différentielle de diffusion d'un atome est proportionnelle au carré de son nombre atomique Z. En conséquence, dans des conditions d'observation équivalentes les phénomènes liés aux atomes lourds sont beaucoup plus marqués que ceux dus à des atomes légers dans des conditions dites cinématiques, liées notamment à « l'épaisseur » des objets observés. Compte-tenu de la taille nanométrique des agrégats étudiés ici, et de la faible densité atomique du film mince de support, ces conditions peuvent être valablement considérées comme respectées. À titre d'exemple, le contraste est plus important lorsque qu'on étudie des agrégats de platine (de numéro atomique Z=78) plutôt que de cobalt (Z=27). Il en va de même pour les anneaux de diffraction. Des difficultés peuvent apparaître si on cherche à observer deux phases présentes dans un même échantillon. En fonction des conditions d'observation, le signal lié aux éléments légers peut être noyé dans le bruit de fond.

Imagerie conventionnelle et à Haute Résolution

Les distributions de tailles sont calculées à partir d'images obtenues en mode conventionnel en champ clair, *i. e.* en sélectionnant le faisceau direct dans le plan focal, à l'aide du diaphragme objectif. Les images des agrégats individuels sont obtenues en mode Haute Résolution en sélectionnant le faisceau direct et plusieurs faisceaux diffractés à l'aide du diaphragme objectif. On recueille alors sur l'écran d'observation une figure d'interférences entre ces faisceaux qui image les plans atomiques des cristallites jusqu'à une résolution définie par la qualité optique du microscope.

Diffraction électronique

Les clichés de diffraction sont obtenus en imageant le plan focal image de la lentille objectif où se situe le diagramme de diffraction de l'échantillon. Dans notre cas, les agrégats sont orientés aléatoirement sur le film de carbone et toutes les orientations possibles de diffraction sont observées simultanément. On obtient donc une série d'anneaux concentriques correspondant chacun à une distance inter-réticulaire. La taille des cristallites diffractantes (agrégats) ne dépassant pas quelques dizaines d'Angströms, les anneaux de diffraction sont plus larges que ceux obtenus sur un matériau massif polycristallin. Ce phénomène sera exploité pour déterminer la taille des cristallites diffractantes lors des mesures de diffraction X aux grands angles en incidence rasante (GIWAXS). La « longueur de caméra », paramètre permettant de remonter aux distances inter-réticulaires, a été étalonnée avant chaque cliché.

L'échantillon de calibration utilisé est constitué d'une couche de MgO de 180 Å supportée par une grille de microscopie. La taille des cristallites étant relativement grande, les anneaux de diffraction sont fins et bien marqués. La phase MgO ainsi cristallisée correspond à la phase cfc[1] de paramètre de maille $a = 4.213$ Å.

Par ailleurs, comme nous avons travaillé avec des épaisseurs équivalentes[2] parfois faibles, il a été utile de prendre des clichés d'une même zone, avec des temps de pause différents. Dans les conditions habituelles d'observation, le contraste est relativement faible par manque de matière diffusante. Seuls les anneaux les plus intenses, situés au centre du cliché, sont visibles. En augmentant le temps de pose, ces derniers sont surexposés, mais d'autres, initialement invisibles, apparaissent en périphérie. Cette méthode s'est avérée utile pour les agrégats riches en cobalt, élément plus léger donc de plus faible section efficace de diffusion que le platine et l'argent.

Energy Dispersive X-ray

L'analyse dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy - EDX) repose, contrairement aux trois autres modes, sur l'exploitation des interactions inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du cortège électronique des atomes bombardés. Sous l'effet du faisceau, certains de ces atomes passent dans un état excité avant de relaxer en émettant des photons de longueur d'onde caractéristique. Il est alors possible de déterminer quantitativement les espèces chimiques présentes dans l'échantillon.

Pour plus de précision sur les différents modes d'observation, le lecteur pourra se reporter à des ouvrages généraux sur le microscope électronique à transmission tel celui de T. Goringe [42].

2 Conditions d'observation

Les observations ont été effectuées au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures en collaboration avec E. Bernstein, sur un microscope électronique TOPCON 002B. Les tensions accélératrices utilisées dans ce travail sont 120 kV pour les images conventionnelles (grossissement 110 kX) et 200 kV à Haute Résolution (490 kX). La résolution théorique de l'instrument est de 1,8 Å. Tous les clichés de microscopie sont pris sur négatifs argentiques. Une série d'expériences a également été réalisée avec T. Epicier du Groupe d'Étude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux de l'INSA de Lyon, sur le microscope JEOL 2010 F à émission de champ du CLYME[3], dans des conditions d'observation identiques. Les deux appareils sont équipés d'un système d'analyse EDX.

Les agrégats observés en microscopie électronique sont déposés sous ultravide, sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe dont l'épaisseur

1. Fiche JCPDS 4-0826

2. Une couche d'agrégats est discontinue ou poreuse. Par « épaisseur équivalente » on entend épaisseur d'une couche continue contenant la même quantité de matière par unité de surface.

3. Consortium Lyonnais de Microscopie Électronique.

varie entre 10 Å et 20 Å. Avant d'être remis à l'air, les agrégats sont recouverts *in situ* d'une couche de silicium amorphe évaporée par canon à électrons. L'épaisseur de cette couche protectrice varie entre 30 Å et 50 Å suivant les échantillons.

L'épaisseur[1] d'agrégats déposés pour les mesures de distribution de tailles et à Haute Résolution est inférieure à 1 Å ; elle est de 10 Å à 20 Å pour les clichés de diffraction électronique.

3 Traitement d'image

Après développement, les négatifs sont numérisés[2] et étudiés à l'aide de logiciels de traitement d'image. Pour les distributions de tailles, analySIS® permet de détecter les particules et de procéder à une étude statistique de ces populations. L'intérêt principal d'un tel logiciel est de pouvoir travailler simultanément sur un très grand nombre de particules, diminuant ainsi l'incertitude statistique. Son caractère systématique permet de réduire la subjectivité liée au comptage manuel et permet une reproductibilité des procédés.

Les négatifs subissent une succession de traitements d'image. Ils sont numérisés en nuance de gris[3]. Pour que le logiciel détecte les particules, l'image doit être binarisée, les particules apparaissant en noir sur fond blanc (cf. figure I.2). Pour ce faire, nous devons fixer un seuil dans les nuances de gris qui déterminera les deux populations de pixels lors de la binarisation : blanc au dessus du seuil, noir en dessous. Le but du traitement d'image est d'augmenter le contraste entre les particules et le fond pour faciliter le « seuillage », sans modifier la taille des particules.

Différents filtres numériques peuvent être appliqués pour uniformiser l'éclairage et éliminer le bruit intrinsèque au système de prise de vue. Parmi ces derniers citons les filtres de *correction d'éclairage*[4], *Rang* et *Sigma* principalement utilisés [43, 44] pour éliminer les bruits de nature impulsionnelle[5]. Après binarisation, des filtres morphologiques sont appliqués pour combler les particules possédant des pixels blancs. Ces filtres (*Fermeture morphologique*, *Ouverture morphologique*) ayant une influence directe sur la taille des particules, il est important de contrôler leurs effets à l'aide de filtres de type *Haut de forme*.

Avant de réaliser l'étude statistique sur l'image obtenue, une comparaison particule par particule est effectuée avec le négatif initial. Elle permet d'éliminer du comptage les entités constituées d'agrégats agglomérés.

1. Cette épaisseur, dite *épaisseur équivalente*, correspond à l'épaisseur qu'aurait un film homogène et continu de même composition, même phase et contenant autant d'atomes par unité de surface.

2. Le type de fichier d'enregistrement n'utilise aucune de méthode de compression qui pourrait affecter la résolution.

3. La résolution est fixée à 1600 dpi ce qui correspond à 0,15 Å/pixel. La distribution de taille est affectée significativement pour des résolution inférieures ou égales à 800 dpi.

4. Procédé utilisant une valeur de référence des niveaux de gris obtenue, soit en moyennant une partie de l'image, soit en sélectionnant les premiers termes de la transformée de Fourier de fréquence des niveaux de gris.

5. Les filtres linéaires sont également efficaces pour éliminer ce type de bruit mais détériorent fortement les transitions (contours de particules) en moyennant.

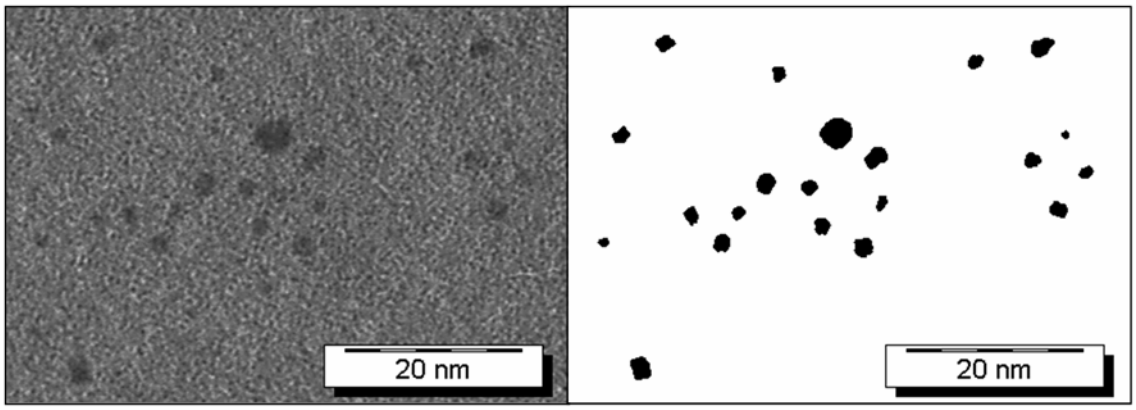


FIG. I.2 – *Détail de négatif de microscopie électronique d'une distribution de taille d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ (a) et son image après traitement (b).*

Notons que si chaque application de filtre facilite le « seuillage », elle introduit une incertitude supplémentaire dans la mesure finale. Il faut trouver un compromis entre « qualité d'image » et nombre de filtres appliqués. On estime l'incertitude de nos mesures de distributions de tailles à 7 %. Elle comprend les incertitudes de grossissement du microscope, sa résolution et les incertitudes introduites par le traitement d'image.

En dernier lieu, les statistiques de population sont effectuées. Pour déterminer leur taille, les agrégats sont assimilés à des sphères : pour chaque particule le logiciel détermine le diamètre du disque de surface équivalente.

Les images à Haute Résolution sont numérisées puis traitées à l'aide du logiciel DigitalMicrograph^{TM} qui permet d'obtenir la transformée de Fourier de l'image, géométriquement équivalente au diagramme de diffraction dans l'espace réciproque.

4 Distribution de taille : loi log-normale

Pour tous les types d'agrégats présentés ici, la loi log-normale $f(D)$ est la fonction de distribution reproduisant le mieux les distributions de tailles. L'interpolation des données avec cette loi est réalisée à l'aide de la méthode des moindres carrés. Rappelons ses propriétés :

$$f(D) = \frac{1}{D} \times \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{\ln^2(\frac{D}{D_{\text{méd}}})}{2\,\sigma^2}\right) \tag{I.8}$$

où $D_{\text{méd}}$ est le diamètre médian de la distribution et σ, la dispersion. Cette loi vérifie :

$$\int_0^\infty f(D)\,\mathrm{d}D = 1 \tag{I.9}$$

Elle admet comme espérance $E(x)$ et variance $V(x)$:

$$E(x) = D_{\text{méd}} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \tag{I.10}$$

$$V(x) = D_{\text{méd}}^2 \exp(\sigma^2)\left(\exp(\sigma^2) - 1\right) \tag{I.11}$$

Un changement de variable permet de déterminer que :

$$\int_0^\infty D^3 f(D)\,\mathrm{d}D = D_{\text{méd}}^3 \exp\left(\frac{(3\sigma)^2}{2}\right) \tag{I.12}$$

Enfin la courbe admet un maximum en $D_{\max} = D_{\text{méd}} \exp(-\sigma^2)$, avec une largeur à mi-hauteur $FWHM$:

$$FWHM = D_{\text{méd}} \exp(-\sigma^2) \times 2\sinh\left(\sqrt{2\sigma^2 \ln(2)}\right) \tag{I.13}$$

5 Agrégats $Co_{50}Pt_{50}$

Distribution de tailles

La figure I.3 représente la distribution de taille d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$. Les conditions de dépôt sont précisées dans le tableau I.2.

Laser	YAG
Puissance	200 mW
Gaz Rare	He
Pression chambre de nucléation	23 mbar

TAB. I.2 – *Conditions de synthèse des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$.*

Le diamètre médian de la distribution est $D_{\text{méd}} = 1{,}95$ nm pour une dispersion $\sigma = 0{,}35$. Le diamètre le plus probable se situe à $D_{\max} = 1{,}75$ nm, le diamètre moyen à $D_{\text{moy}} = 2{,}07$ nm, pour une largeur à mi-hauteur $FWHM = 1{,}5$ nm. Compte tenu du système cristallographique de ces agrégats (voir section suivante), un diamètre moyen de 2,05 nm correspond à un agrégat de 330 atomes environ.

Les paramètres de la source d'agrégats contrôlant la distribution de taille sont principalement la pression du gaz d'hélium et la puissance du laser. En jouant sur ces réglages on modifie également la vitesse de dépôt. Pour des agrégats de cobalt [45], on peut faire varier cette vitesse de 0,025 Å/s à 0,1 Å/s. Simultanément $D_{\text{méd}}$ augmente de 2 à 4 nm puis σ augmente à son tour, la distribution de taille s'élargissant. Dans le cas des agrégats de $Co_{50}Pt_{50}$, la distribution de taille est assez peu modulable. Les agrégats se forment lorsque la pression du gaz d'hélium avoisine le maximum autorisé par notre système. La puissance du laser n'a qu'une faible influence. La vitesse de dépôt est beaucoup plus faible que dans le cas des agrégats de cobalt : entre 0,007 Å/s et 0,015 Å/s.

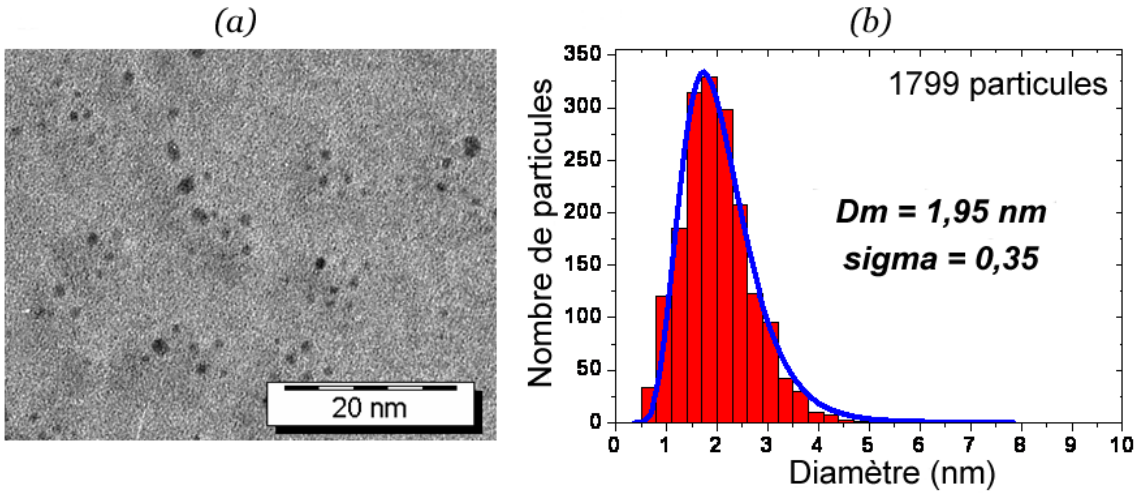


FIG. I.3 – *(a) Détail de négatif de microscopie d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ utilisé pour obtenir la distribution de taille. (b) Distribution de taille des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$.*

Diffraction électronique

Le cliché I.4 fait apparaître 5 anneaux de diffraction. Les valeurs des distances inter-réticulaires correspondantes sont reportées dans le tableau I.3. Elles coïncident avec la phase cfc chimiquement désordonnée (A1) de paramètre de maille $a = 3{,}835$ Å [46].

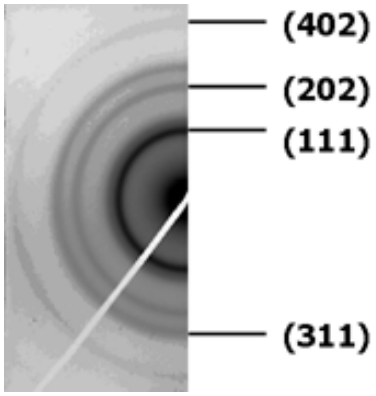


FIG. I.4 – *Diffraction électronique sur des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$. Les anneaux de très faible intensité, correspondant aux familles de plans (422)et (511), sont visibles sur le négatif mais pas sur la figure.*

L'anneau correspondant aux plans (200) est extrêmement proche de l'anneau le plus intense (plans (111)), et forme un halo. Il est impossible de déterminer sa position exacte. On peut préciser que sa position est comprise dans un intervalle allant de 1,90 Å à 2,15 Å. Les anneaux de plus faible intensité, correspondant aux plans diffractants (222) et (400), n'apparaissent pas sur le négatif. Les anneaux sont larges car la taille des agrégats est petite.

Distance inter-réticulaire (Å)			
plans	phase A1	mesure	incertitude
(111)	2,214	2,21	0,05
(200)	1,918	—	—
(220)	1,356	1,36	0,02
(311)	1,156	1,16	0,02
(420)	0,858	0,85	0,01
(422)	0,783	0,77	0,01
(511)	0,738	0,73	0,01

TAB. I.3 – *Distance inter-réticulaires des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ obtenues par diffraction électronique.*

Cette mesure met en évidence la formation d'un alliage entre les atomes de cobalt et de platine. Comme nous l'avons précisé dans l'introduction, cette phase A1 existe à haute température ($T > 1100$ °C). Ici, elle se forme à partir du plasma évaporé par ablation laser et subit une trempe ultra-rapide qui lui permet de conserver sa structure à température ambiante. C'est donc une phase métastable. La majorité des procédés par voie chimique visant à produire des nanoparticules $Co_{50}Pt_{50}$ aboutissent à des agrégats cristallisé sous cette forme [47–53]. La phase $L1_0$ recherchée, est ensuite obtenue par recuit. Ce procédé a l'inconvénient d'engendrer la coalescence des particules. Grâce à un ingénieux système de recuit en vol adapté sur une source à vaporisation laser, Stappert *et al.* [54] sont parvenus à synthétiser des agrégats cristallisées dans la phase $L1_0$.

La phase A1 existe pour toutes les stœchiométries Co-Pt. Pour la synthèse des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ et $Co_{25}Pt_{75}$ on aurait pu s'attendre au même processus : formation d'une phase cfc chimiquement désordonnée avec un paramètre de maille plus petit et plus grand, respectivement. Comme nous le verrons par la suite, les résultats obtenus sont en fait différents.

Il n'est pas exclu qu'un phénomène de ségrégation puisse également intervenir dans la formation des particules. L'alliage connu ayant une composition équiatomique et les agrégats produits étant sur-stœchiométriques en cobalt (cf. section2), il est possible que les atomes Co excédentaires ségrégent en surface. Cependant, aucune expérience n'a permis de mettre en évidence un phénomène de ségrégation dans les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$.

Observations à Haute Résolution

Pour un grossissement du microscope électronique atteignant ×425 000, on peut observer la forme d'un agrégat et, si son orientation le permet, certaines familles de plans atomiques. La figure I.5 montre 4 clichés d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ pris dans ces conditions.

Les quatre agrégats sont facettés et présentent des familles de plan atomiques correspondant toutes aux plans (200). Les distances inter-réticulaires ont été repor-

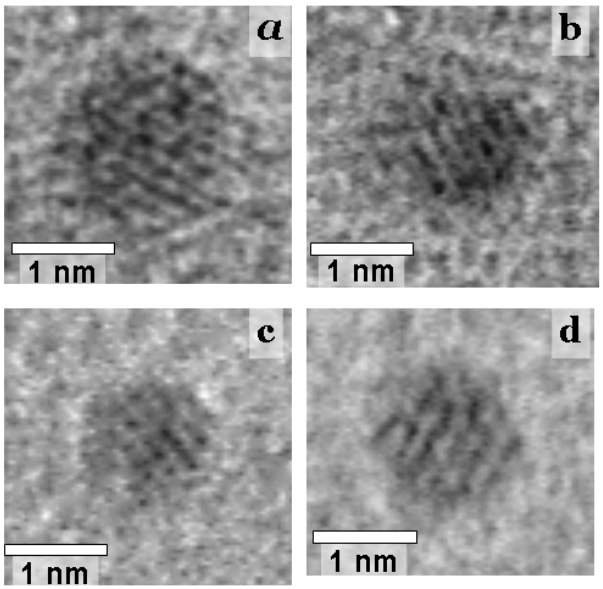


FIG. I.5 – *Images à Haute Résolution d'agrégats* $Co_{50}Pt_{50}$.

Agrégat	Dist. inter-rét.	incertitude
(a)	1,93 Å	±0,03 Å
(b)	1,90 Å	±0,03 Å
(c)	1,95 Å	±0,03 Å
(d)	1,91 Å	±0,03 Å
Dist. inter-rét. (200) phase A1		
1,918 Å		

TAB. I.4 – *Distances inter-réticulaires obtenues par transformées de Fourier d'images à Haute Résolution d'agrégats* $Co_{50}Pt_{50}$ *(Fig I.5).*

tées dans le tableau I.4. Elles sont calculées à partir de la Transformée de Fourier de l'image à Haute Résolution.

La figure I.6 compare la forme de la particule (a) observée sur la figure I.5 avec un octaèdre tronqué parfait. Ce dernier est observé suivant une direction proche de [110] et on distingue les plans (100). La morphologie de l'agrégat modélisé correspond bien à celle de l'agrégat observé.

Des observations réalisées au microscope Jeol 2010F du CLYME ont permis d'imager des agrégats présentant plusieurs familles de plans en condition de diffraction. Le résultat du traitement des images est fourni tableau I.5. L'ensemble des images à Haute Résolution est présenté sur la figure I.7 ainsi que la transformée de Fourier de l'agrégat (c) (figure I.8).

Deux décaèdres ont été imagés. Sur le premier cliché on observe la forme pentagonale d'un décaèdre vu de dessus (cf. figure I.9). Sur le second, on distingue nettement 5 tétraèdres cristallisés sous forme cfc et séparés par des macles. A titre d'illustration, les 5 tétraèdres cfc observés dans la direction [110] sur la figure (b) sont schéma-

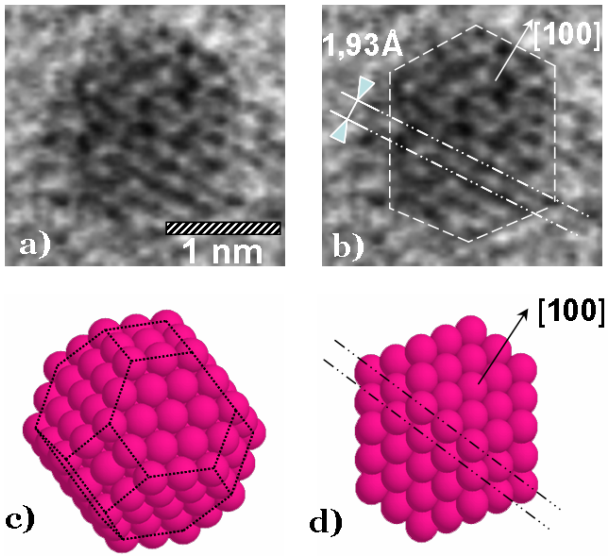


FIG. I.6 – *a) Image à Haute Résolution d'un agrégat $Co_{50}Pt_{50}$. b) Image identique au précédent soulignant la morphologie et l'orientation de l'agrégat. c) Modélisation d'un octaèdre tronqué parfait. d) Octaèdre tronqué parfait, observé suivant la direction [110]. La direction [100] est indiquée sur les schémas (b) et (d).*

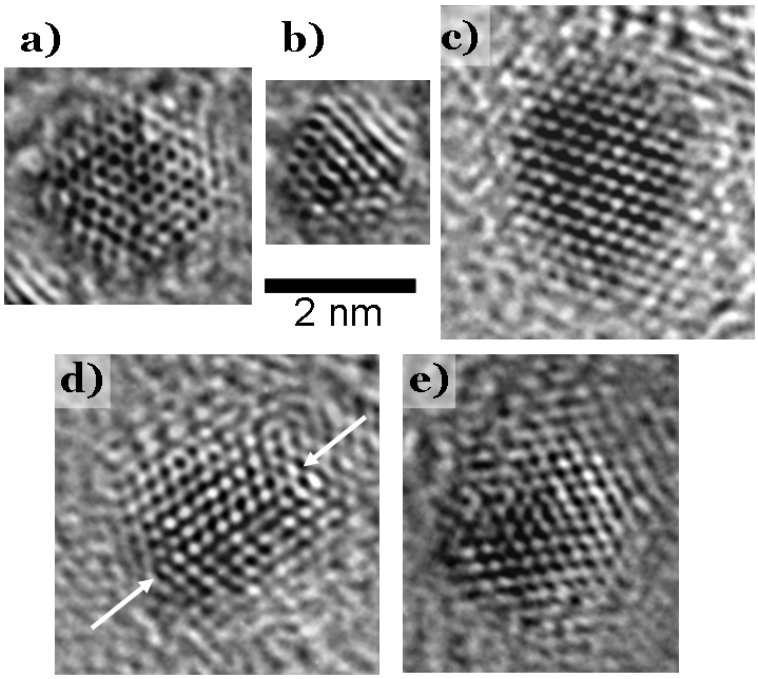


FIG. I.7 – *Micrographies à Haute Résolution de 5 agrégats $Co_{50}Pt_{50}$. L'agrégat présent sur l'image (b) est orienté dans une direction proche du schéma I.6 (d). Sur le cliché (d) on distingue un plan de macle dans la particule.*

tisés sur la figure (c). L'analyse de l'image par Transformée de Fourier donne les distances inter-réticulaires correspondant aux plans (111) et (200). Sur le cliché (b),

Plans	Distances inter-réticulaires (Å)						
	phase A1	agrégat *a*	agrégat *b*	agrégat *c*	agrégat *d*	agrégat *e*	incertitude
(111)	2,214	2,24	2,24	2,27	2,21	2,23	± 0,05
(111)	2,214	2,24	2,22	2,24	2,21	2,23	± 0,05
(200)	1,918	1,92	1,95	1,96	1,95	1,95	± 0,05
(022)	1,356	—	—	1,38	—	1,37	± 0,03
Plans	**Angles entre plans**						
	phase A1	agrégat *a*	agrégat *b*	agrégat *c*	agrégat *d*	agrégat *e*	incertitude
(200)-(111)	54,74°	52,1°	58,3°	54,2°	56,0°	55,1°	± 3°
(200)-($\bar{1}1\bar{1}$)	54,74°	54,6°	51,9°	53,9°	56,0°	56,2°	± 3°
(200)-(022)	90°	—	—	90,0°	—	88,3°	± 3°

TAB. I.5 – *Données cristallographiques obtenues par transformées de Fourier des images à Haute Résolution d'agrégats* $Co_{50}Pt_{50}$.

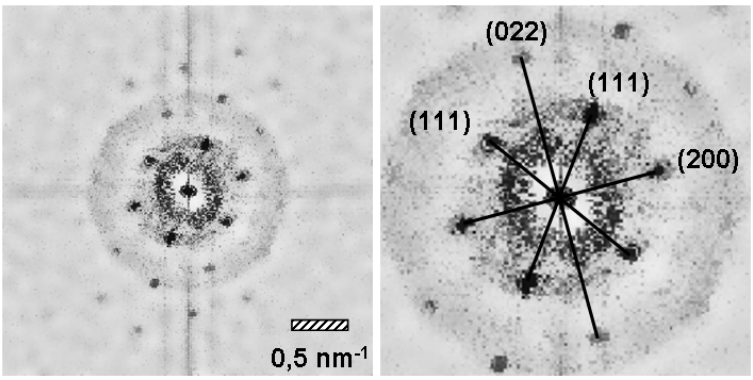


FIG. I.8 – *a) Transformée de Fourier de l'image à Haute Résolution de l'agrégat* $Co_{50}Pt_{50}$ *de la figure I.7 (c). b) Image identique, à plus grande, échelle avec indexation des familles de plans correspondant aux spots lumineux.*

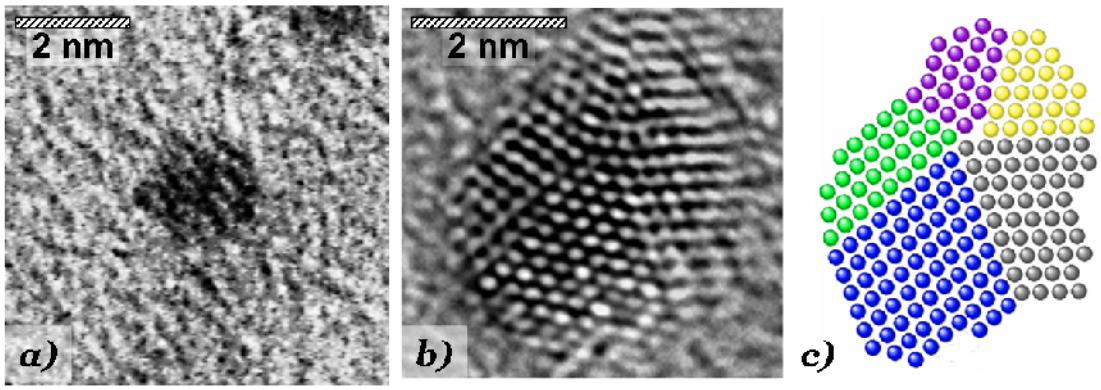


FIG. I.9 – *a) Forme pentagonale d'un décaèdre* $Co_{50}Pt_{50}$ *vu de dessus. b) Décaèdre avec colonnes atomiques correspondant aux 5 tétraèdres séparés par des macles. c) Schéma reproduisant le décaèdre de l'image b).*

le décaèdre observé de dessus n'a pas une forme pentagonale. Il semble incomplet. Il est possible que ce phénomène soit dû à des coins entrants, présents pour minimiser l'énergie de surface [55]. En effet, compte tenu de la taille importante de cet agrégat, le décaèdre n'est pas la forme la plus stable. La forme est donc probablement liée à un début de reconstruction pour adopter une morphologie d'octaèdre tronqué. Rellinghaus *et al.* [56] ont déjà pu observer ce type de reconstruction lors du passage de la forme icosaédrique à la forme décaédrique.

6 Agrégats $Co_{25}Pt_{75}$

Distribution de taille

La distribution de taille des agrégats $Co_{25}Pt_{75}$ est présentée figure I.10, les conditions de dépôt étant précisées dans le tableau I.6.

Laser	YAG
Puissance	200 mW
Gaz Rare	He
Pression chambre de nucléation	23 mbar

TAB. I.6 – *Conditions de synthèse des agrégats $Co_{25}Pt_{75}$.*

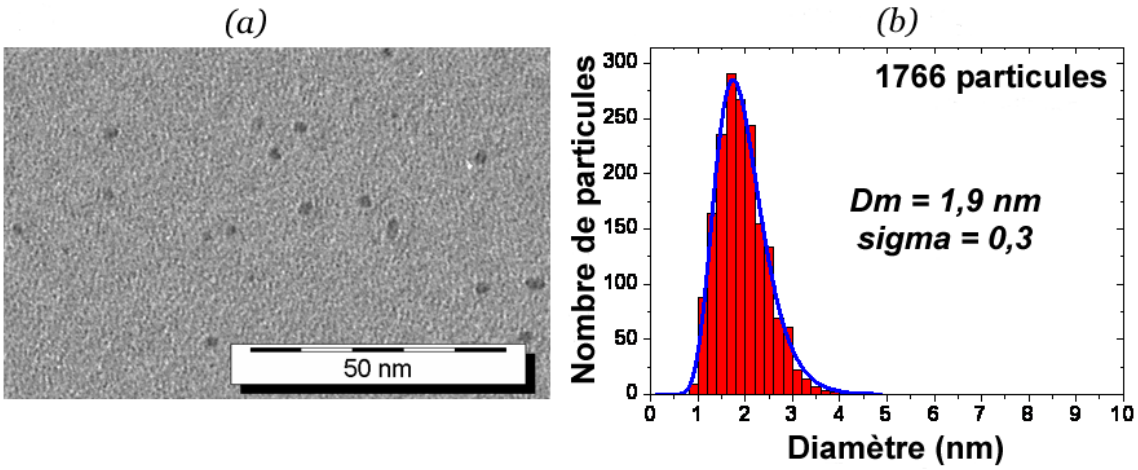


FIG. I.10 – *(a) Détail de négatif de microscopie d'agrégats $Co_{25}Pt_{75}$ utilisé pour obtenir la distribution de taille. (b) Distribution de taille des agrégats $Co_{25}Pt_{75}$.*

Le diamètre médian de la distribution est de 1,9 nm pour une dispersion de $\sigma = 0{,}30$. Le diamètre le plus probable se situe à $D_{\max} = 1{,}7$ nm, le diamètre moyen à $D_{\text{moy}} = 2{,}0$ nm et la largeur à mi-hauteur $FWHM = 1{,}25$ nm. Compte tenu du système cristallographique de ces agrégats (voir paragraphe suivant), un diamètre moyen de 2,0 nm correspond à un agrégat de 300 atomes environs.

Diffraction électronique

Sur le cliché, on peut distinguer 7 anneaux de diffraction (cf. fig I.11). Les agrégats étant plus riches en platine, les anneaux sont plus marqués que pour les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$.

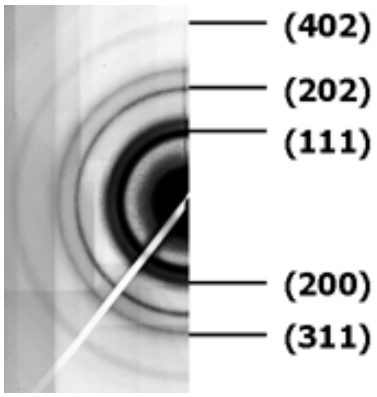


FIG. I.11 – *Diffraction électronique sur une assemblée d'agrégats* $Co_{25}Pt_{75}$.

La figure n'est indexée que sur 5 anneaux, les autres étant difficilement visibles sur cette reproduction du négatif. Le réseau cristallographique est un cfc de paramètre de maille $a = 3{,}95$ Å, correspondant à celui du platine[1].

Le tableau I.7 donne les distances inter-réticulaires mesurées et les compare à celle du platine de paramètre de maille 3,944 Å.

Distance inter-réticulaire (Å)			
famille de plan	Platine cfc	mesure	incertitude
(111)	2,277	2,27	± 0,05
(200)	1,972	1,96	± 0,05
(220)	1,394	1,39	± 0,02
(311)	1,189	1,18	± 0,02
(400)	0,986	1,02	± 0,01
(420)	0,882	0,88	± 0,01
(422)	0,805	0,79	± 0,01

TAB. I.7 – *Distances inter-réticulaires d'agrégats* $Co_{25}Pt_{75}$ *obtenues par diffraction électronique.*

Ce résultat diffère de celui obtenu avec les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$. Si on avait obtenu la phase A1 avec une concentration en platine de 70%[2], nous aurions dû obtenir le paramètre de maille d'un réseau cfc compris entre 3,83 Å (Co 50%-Pt 50%) et 3.95 Å (Pt 100%)[3]. En travaillant à des concentrations voisines des nôtres, Maret

1. Fiche JCPDS 87-0636.
2. Concentration mesurée en RBS sur ces échantillons. Voir Tableau I.13.
3. Le diagramme de phase Co-Pt étant similaire à celui de Cu-Au, il devrait même suivre la loi de Vegard : le paramètre de maille est proportionnel à la concentration respective des éléments Co et Pt.

et al. [57] ainsi que Wilfried Grange [58] ont obtenu des phases cfc de paramètre de maille compris entre 3,83 Ået 3,85 Å.

Il apparaît donc un phénomène de ségrégation dans les agrégats $Co_{25}Pt_{75}$. Les atomes de platine forment une phase cfc. Aucun autre système d'anneaux appartenant à une phase riche en cobalt n'est détecté. Deux interprétations sont possibles : soit la phase est amorphe, ce qui explique l'absence d'anneaux de diffraction, soit elle est cristallisée mais les anneaux ne sont pas visibles car de trop faible intensité (cf. section 1).

Les mesures RBS présentées plus loin montrent que la composition moyenne d'un agrégat $Co_{25}Pt_{75}$ est 30% de cobalt - 70% de platine. Connaissant son diamètre moyen, on en déduit qu'il contient 90 atomes de cobalt environ. Il paraît donc raisonnable de penser qu'aucune phase de cobalt ordonnée ne se forme dans les agrégats $Co_{25}Pt_{75}$.

7 Agrégats $Co_{75}Pt_{25}$

Distribution de tailles

La distribution de tailles des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ est donnée figure I.12, les conditions de dépôt étant précisées dans le tableau I.8. Le diamètre médian est $D_{\text{méd}} = 2{,}0$ nm, le plus probable étant de 1,9 nm et $D_{\text{moy}} = 2{,}1$ nm. La dispersion est $\sigma = 0{,}35$ et la largeur à mi-hauteur $FWHM = 1{,}5$ nm. Compte tenu du système cristallographique envisagé pour ces agrégats (voir paragraphe suivant), un diamètre de 2,1 nm correspond à un agrégat de 420 atomes environ.

Laser	YAG
Puissance	200 mW
Gaz Rare	He
Pression chambre de nucléation	23 mbar

TAB. I.8 – *Conditions de synthèse des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$.*

Diffraction électronique

Le cliché de diffraction électronique des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ permet de distinguer 5 anneaux de diffraction (cf. Figure I.13). Les anneaux sont peu visibles car la grille contenait peu de matière et les agrégats riches, en cobalt (élément plus léger que le platine) diffractent moins intensément.

Les distances inter-réticulaires ne correspondent pas à ceux d'un cristal cfc (cf. tableau I.9). L'anneau central indique une distance inter-réticulaire de 2,63 Å environ. En l'attribuant à la raie (111) d'un cristal cfc, le paramètre de maille serait de 4,56 Å. Rappelons que les paramètres de maille cfc du cobalt et du platine sont 3,54 Å et 3,94 Å respectivement ; le paramètre de maille d'un alliage cfc Co-Pt serait *a priori* compris entre ces deux valeurs. Donc, contrairement aux deux systèmes

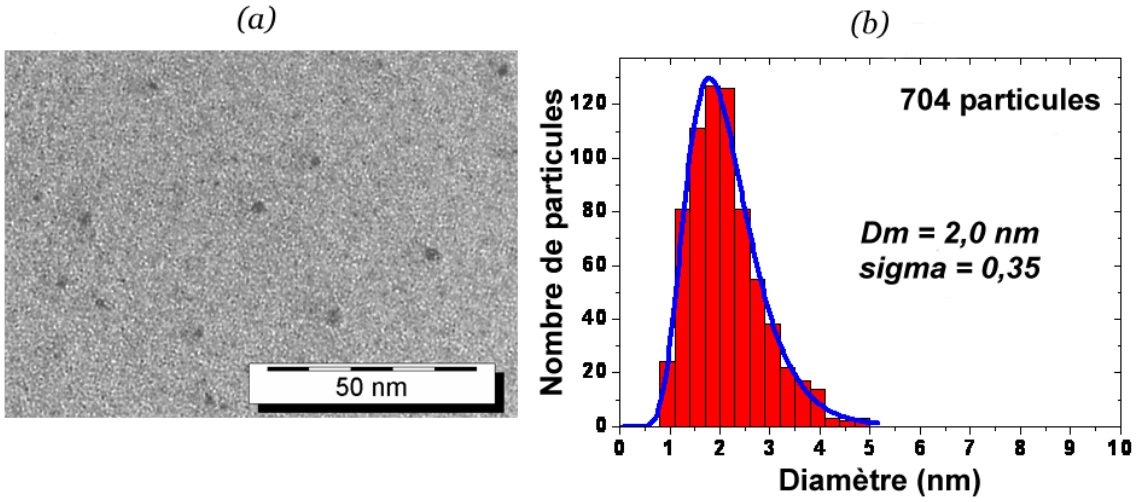


FIG. I.12 – *(a) Détail de négatif de microscopie d'agrégats $Co_{25}Pt_{75}$ utilisé pour obtenir la distribution de taille. (b) Distribution de taille des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$.*

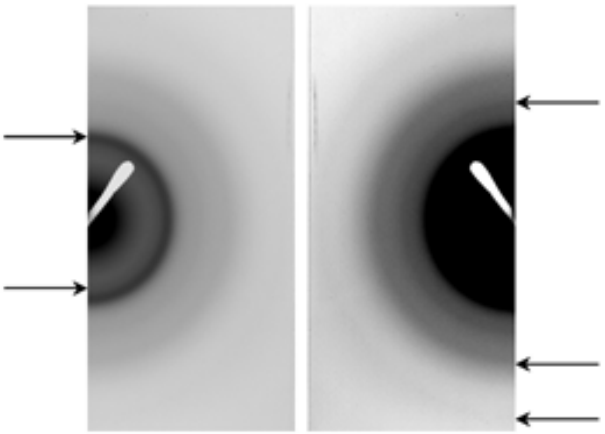


FIG. I.13 – *Cliché de diffraction électronique sur une assemblée d'agrégats $Co_{75}Pt_{25}$. La figure présente la même image ayant subi un traitement d'image différent pour faire ressortir les anneaux de diffraction. Les flèches indiquent la position des anneaux visibles sur le négatif original.*

d'agrégats précédents ($Co_{50}Pt_{50}$ et $Co_{25}Pt_{75}$), les agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ cristallisent dans un réseau différent de cfc.

Les autres phases présentes dans le diagramme de phase Co-Pt ne correspondant pas à un réseau cfc sont la phase $L1_2$ de Co_3Pt et la phase $L1_0$ de CoPt. Le tableau I.9 compare les mesures de distances inter-réticulaire aux références de ces deux phases[1] de ces deux phases. Précisons que l'anneau de diffraction correspondant à la distance inter-réticulaire de 1,90 Å n'est pas présent sur le cliché de diffraction. Cette distance est en revanche mesurée sur la Transformée de Fourier d'une image à Haute Résolution, présentée dans la section suivante.

1. Phase Co_3Pt $L1_2$: voir réf. [10]. Phase CoPt $L1_0$: fiche JCPDS 29-0498.

Distances inter-réticulaires (Å)

mesure	incertitude	CoPt $L1_0$		Co_3Pt $L1_2$		CoPt cfc	
		plans	dist.	plans	dist.	plans	dist.
—	—	(001)	3,67	(100)	3,66	—	—
2,63	± 0,08	(100)	2,68	(110)	2,59	(111)	2,63
2,17	± 0,05	(101)	2,17	(111)	2,12	(200)	2,28
—	—	(110)	1,90	(200)	1,83	—	—
1,52	± 0,02	(102)	1,52	(121)	1,50	(220)	1,52
1,20	± 0,02	(210)	1,20	(130)	1,16	(311)	1,38
0,87	± 0,01	(213)	0,86	(133)	0,84	(331)	1,05
—	—	(310)	0,85	(240)	0,82	—	—

TAB. I.9 – *Diffraction électronique des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$. Comparaison des distances inter-réticulaires aux phases Co_3Pt $L1_2$ et CoPt $L1_0$.*

Les valeurs mesurées peuvent correspondre à la phase $L1_0$ et $L1_2$. Compte-tenu des précisions de mesure, il est difficile de trancher même si la phase $L1_0$ semble la plus proche de nos mesures. Cette phase n'existe qu'à des concentrations en cobalt inférieures à 60% [6], or les agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ ont une concentration en cobalt de près de 80% (cf. section 2 détaillant les mesures RBS). Il y aurait ségrégation des atomes de cobalt excédentaires. La phase $L1_2$, en revanche, possède une stœchiométrie voisine de nos agrégats qui seraient dans ce cas homogènes.

Notons qu'une assemblée d'agrégats peut éventuellement contenir plusieurs types de particules. Les agrégats cristalliseraient sous différentes formes en fonction de leur concentration respective en cobalt. Dans ce cas, le cliché serait la superposition d'anneaux de diffraction issus de plusieurs populations de particules.

En conclusion, les agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ sont formés d'une ou deux phases parmi Co-Pt $L1_0$ et Co-Pt $L1_2$. Nous avons réalisé des images à Haute Résolution pour tenter d'identifier l'une ou l'autre de ces phases.

Mode Haute Résolution

Seules quatre particules présentant des plans ont pu être imagées sur cet échantillon (cf. figure I.14). Aucune facette ne peut être formellement identifiée. Le tableau I.10 contient les valeurs des distances inter-réticulaires mesurées sur les Transformée de Fourier des micrographies à Haute Résolution.

Ces mesures confirment les résultats précédents et apportent deux données supplémentaires : une distance inter-réticulaire de 1,90 Å et un angle de 69° entre deux familles de plans. Les incertitudes de mesure étant plus faibles que précédemment, la phase $L1_2$ ne correspond pas aux distances inter-réticulaires. Les agrégats imagés sont cristallisés dans la phase $L1_0$. Leur structure ne paraît pas homogène sur les images, les plans ne s'étendant pas dans tout le volume de la particule. La ségrégation des atomes de cobalt excédentaires est probablement à l'origine du phénomène et responsable de l'absence de facettes.

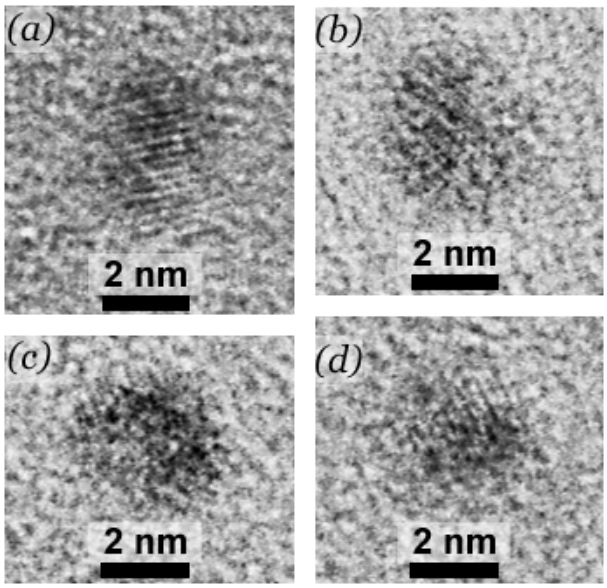


FIG. I.14 – *Micrographies à Haute Résolution de quatre agrégats $Co_{75}Pt_{25}$.*

Distances inter-réticulaires (Å)							
Agrégat	Dist. inter.		Incert.	CoPt $L1_0$ plans	CoPt $L1_0$ dist.	Co_3Pt $L1_2$ plans	Co_3Pt $L1_2$ dist.
(a)	2,16	—	± 0,05	(101)	2,17	(111)	2,12
(b)	1,90	—	± 0,05	(110)	1,90	(200)	1,83
(c)	2,19	2,18	± 0,05	(101)	2,17	(111)	2,12
(d)	2,19	—	± 0,05	(101)	2,17	(111)	2,12

Agrégat	Angle	Incert.	CoPt $L1_0$ (101)/(011)	Co_3Pt $L1_2$ (111)/($\bar{1}1\bar{1}$)
(c)	69°	± 3°	69,66°	70,5°

TAB. I.10 – *Distances inter-réticulaires obtenues par Transformées de Fourier de clichés Haute Résolution d'agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ (cf. Fig I.14).*

Seuls quatre agrégats possédant des familles de plan ayant été imagés, des études complémentaires sont en cours pour généraliser ces conclusions à l'ensemble des particules produites.

8 Agrégats CoAg

Distribution de taille

Les agrégats de cobalt-argent sont produits dans les conditions reportées au tableau I.11. Nous avons fait varier deux paramètres pour déterminer leur influence sur la taille et la composition des agrégats : la puissance du laser et la composition du gaz rare de la source d'agrégat.

Échantillon	$D_{méd}$ (nm)	Concentration at. (%)		Paramètres	
		Co	Ag	Gaz	Puiss. laser (mW)
CoAg (1)	2,7	52	48	He	350
CoAg (2)	2,9	54	46	He + Ar	350
CoAg (3)	3,1	57	43	He + Ar	650

TAB. I.11 – *Distribution de taille et composition des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ en fonction des paramètres de la source.*

La composition des agrégats a été déterminée par mesures RBS. L'ajout d'Argon à l'Hélium injectés dans la source et l'augmentation de la puissance du laser ont les mêmes effets : augmentation de la taille des agrégats et de la concentration moyenne en cobalt. En augmentant la puissance, la quantité d'atomes vaporisés augmente conduisant à la formation de plus gros et plus nombreux agrégats.

Par la suite, les résultats présentés pour les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ correspondront aux conditions de synthèse CoAg (3). Le diamètre médian est de 3,1 nm et la dispersion $\sigma = 0{,}40$. Le diamètre le plus probable vaut 2,5 nm, le diamètre moyen 3,4 nm, pour une largeur à mi-hauteur de 2,5 nm (cf. Figure I.15).

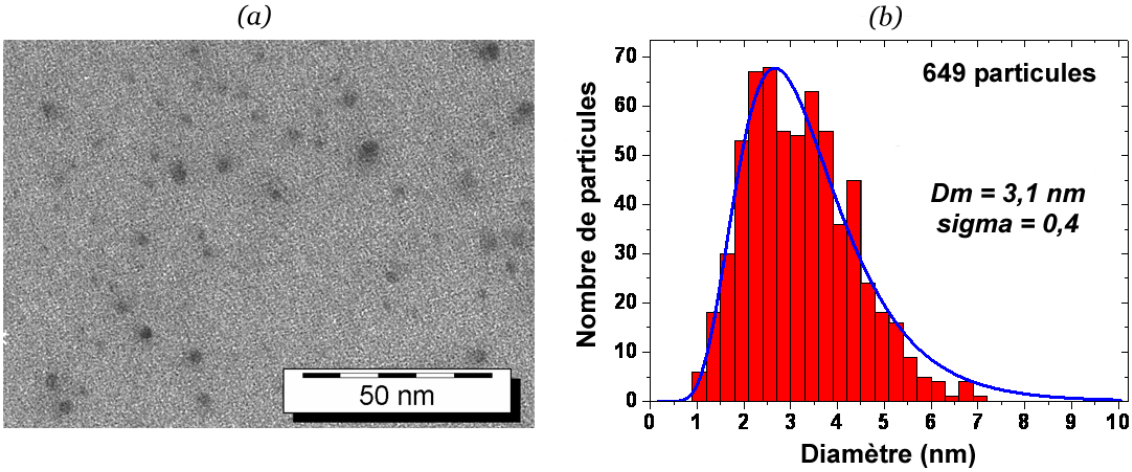


FIG. I.15 – *Distribution de taille des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ pour les paramètres correspondant à CoAg (3) (cf. Tableau I.11).*

Compte tenu du système cristallographique de ces agrégats (voir paragraphe suivant), un diamètre de 3,1 nm correspond à environ 1150 atomes. La quantité d'atomes par agrégat est 4 fois plus grande que pour les agrégats Co_xPt_{1-x}.

Diffraction électronique

La figure I.16 présente un cliché de diffraction électronique obtenu sur des agrégats CoAg. Les mesures des distances inter-réticulaires sont reportées dans le tableau I.12.

Les agrégats CoAg ne forment pas d'alliage. Il y a ségrégation entre les atomes d'argent et de cobalt : les mesures de diffraction correspondent au cristal d'argent

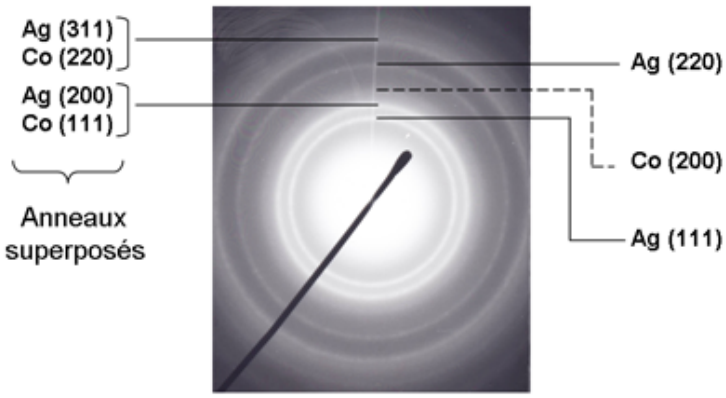


FIG. I.16 – *Cliché de diffraction électronique sur une assemblée d'agrégats $Co_{50}Ag_{50}$.*

Distance inter-réticulaire (Å)

mesure	incertitude	phase Ag cfc		phase Co cfc	
		plans	distance	plans	distance
2,36	± 0,05	(111)	2,359	(111)	2,047
2,08	± 0,04	(200)	2,044	(200)	1,772
1,44	± 0,02	(220)	1,445	(220)	1,253
1,23	± 0,02	(311)	1,231	(311)	1,069
0,87	± 0,01	(222)	0,180	(222)	0,023

TAB. I.12 – *Diffraction électronique des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$. Comparaison aux distance inter-réticulaires des systèmes cfc de Co et Ag disponibles dans la littérature.*

cfc pur. Il est difficile d'observer les distances inter-réticulaires du cobalt pour deux raisons :

- les agrégats de cobalt pur que nous produisons cristallisent sous forme cfc [59], on s'attend donc à un système équivalent pour le cobalt dans $Co_{50}Ag_{50}$. Or, comme le montre le tableau I.12 les réseaux cfc de l'argent et du cobalt ont des distances inter-réticulaires communes : (200) Ag à 2,044 Å et (111) Co à 2,047 Å, (311) Ag à 1,231 Å et (220) Co à 1,253 Å. Dans ces conditions, la mise en évidence de la phase cfc du cobalt n'aurait été possible qu'en observant une distance inter-réticulaire de 1,77 Å correspondant aux plans (200) Co.
- les anneaux de diffraction du cobalt sont beaucoup moins intenses que ceux de l'argent (cf. page 21). Le rayon correspondant à la distance 1,77 Å est signalé par une flèche-pointillés sur la figure. On ne distingue qu'un halo lumineux.

On verra par la suite que les mesures GIWAXS ont démontré la présence d'un pic de diffraction correspondant à 1,81 Å (voir page 59), confirmant la présence de la phase de cobalt cfc.

Pour les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$, il n'y a pas formation d'alliage mais démixtion des phases Co cfc et Ag cfc.

Les analyses de composition chimique (voir section suivante) montrent que les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ ont une composition chimique Co 57% - Ag 43%. En supposant

que l'agrégat adopte une morphologie cœur-coquille, le cœur de cobalt serait composé de 660 atomes (57% de 1150 atomes) soit un diamètre de 2,4 nm environ. Dans l'hypothèse ou il adopterait une forme d'octaèdre tronqué et serait recouvert d'une monocouche atomique d'argent, le nombre d'atomes d'argent représenterait 32% du nombre total d'atomes de l'agrégat. Avec en moyenne 43% d'atomes d'argent dans nos agrégats, l'épaisseur de la coquille d'argent serait donc légèrement supérieure à une monocouche.

C Agrégats supportés - Composition atomique

1 Principe de l'analyse par retrodiffusion Rutherford

La retrodiffusion Rutherford (Rutherford Back Scattering-RBS) repose sur le principe de la répulsion coulombienne [60]. Le modèle considère l'interaction de deux particules chargées projetées l'une contre l'autre. Dans notre cas les particules chargées sont :

- des particules α (noyaux d'Hélium) incidentes, d'énergie de 1,5 MeV, délivrées par un accélérateur de type Van de Graaf ;
- les noyaux des atomes constitutifs de l'échantillon analysé, immobiles.

Dans le modèle de Rutherford, la trajectoire d'une particule α en interaction avec un noyau est une hyperbole. L'énergie de la particule rétrodiffusée E_d est liée à la nature du noyau diffuseur par la relation :

$$E_d = k^2 E_i \tag{I.14}$$

où k est le facteur cinématique et E_i l'énergie de la particule incidente. k est fonction de la masse du noyau, de la masse de la particule incidente et de θ, angle entre les deux asymptotes de l'hyperbole.

En plus de ce modèle, il faut tenir compte d'autres phénomènes inélastiques que subissent les particules α à l'intérieur de l'échantillon. Pour un matériau analysé d'épaisseur e, si l'interaction particule-noyau a lieu à une profondeur x ($0 < x < e$) la particule connaîtra une perte d'énergie ΔE_d :

$$\Delta E_d(x) = [S] \cdot x \tag{I.15}$$

où $[S]$ est le facteur de perte d'énergie, fonction de la densité du matériau, du pouvoir d'arrêt des particules, du facteur cinématique et de θ.

On peut alors déterminer la nature et la quantité des éléments chimiques composant l'échantillon. Soit λ l'un des éléments :

$$\frac{S_\lambda}{H_{\text{Sub}}} = \frac{N_{\lambda/\text{cm}^2}}{N_{\text{Sub}/\text{cm}^3}} \cdot \frac{\sigma_\lambda}{\sigma_{\text{Sub}}} [S]_{\text{Sub}} \tag{I.16}$$

où:

- S_λ est l'aire du pic correspondant à l'élément λ ;
- H_{Sub} est l'intensité du front de montée dû au substrat (cf. figure I.17);

- $N_{\lambda/\mathrm{cm}^2}$ est le nombre d'atomes λ par centimètre carré ;
- $N_{\mathrm{Sub}/\mathrm{cm}^3}$ est le nombre d'atomes du substrat par centimètre cube ;
- σ_λ et σ_{Sub} sont les sections efficaces différentielles de l'élément λ et du substrat respectivement ;
- $[S]_{\mathrm{Sub}}$ est le facteur de perte dans le substrat.

Dans certains cas, les éléments étant présents en grande quantité (atomes de la matrice par exemple), les pics des différents éléments se superposent. La formule précédente n'est plus valide car on ne peut plus déterminer l'aire d'un pic isolé. On utilise alors un logiciel nommé RUMP [61] qui permet de simuler un spectre RBS en fonction des caractéristiques d'un échantillon. On ajuste les paramètres de structure et de composition du modèle pour interpoler la mesure.

Le logiciel présente deux défauts qui jouent un rôle important pour la simulation aux basses énergies :

- Il ne tient pas compte des diffusions multiples des particules α dans l'échantillon ;
- L'expression de la section efficace utilisée par le logiciel ne tient compte que de la charge du noyau de l'élément considéré dans les interactions. Or aux basses énergies l'influence du cortège électronique n'est plus négligeable[1].

2 Composition atomique moyenne des agrégats par analyse RBS

Les agrégats sont déposés sur un substrat de silicium lui-même recouvert d'une couche d'oxyde natif. Nous avons également étudié des échantillons réalisés en co-dépôt. Compte-tenu des concentrations, seuls les agrégats noyés dans des matrices légères ont donné des mesures exploitables. La quantité d'atomes déposée varie entre $1 \cdot 10^{17}$ atomes/cm^2 et $7 \cdot 10^{17}$ atomes/cm^2, ce qui correspond à une épaisseur équivalente comprise entre 1 nm et 10 nm. Les résultats présentés sont une moyenne sur une assemblée d'agrégats.

La figure I.17 présente deux spectres d'analyse RBS. Le spectre (a) a été réalisé sur des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$. Les pics correspondant à ces deux éléments sont présents. On a pu déterminer la quantité de matière déposée et les proportions des éléments respectifs présents dans ces agrégats (cf. Tableau I.13). Sur ce spectre apparaît un plateau lié à l'épaisseur du substrat de silicium (300μm). On voit également un pic d'oxygène dû à l'oxyde natif du substrat.

Le spectre (b) correspond à des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés en matrice MgO. Ce type de mesure permet de connaître la concentration des agrégats en matrice, information nécessaire pour vérifier qu'ils sont sans interaction lors des mesures magnétiques. Nous y reviendrons au Chapitre II, consacré au magnétisme. On peut remarquer sur le spectre la présence d'un très faible pic qui peut être attribué au potassium.

1. Cette approximation est intrinsèque au modèle de Rutherford. Elle n'est également pas valable aux petits angles de diffusion θ, quelle que soit l'énergie. Le système de détection est donc à $\theta = 160°$.

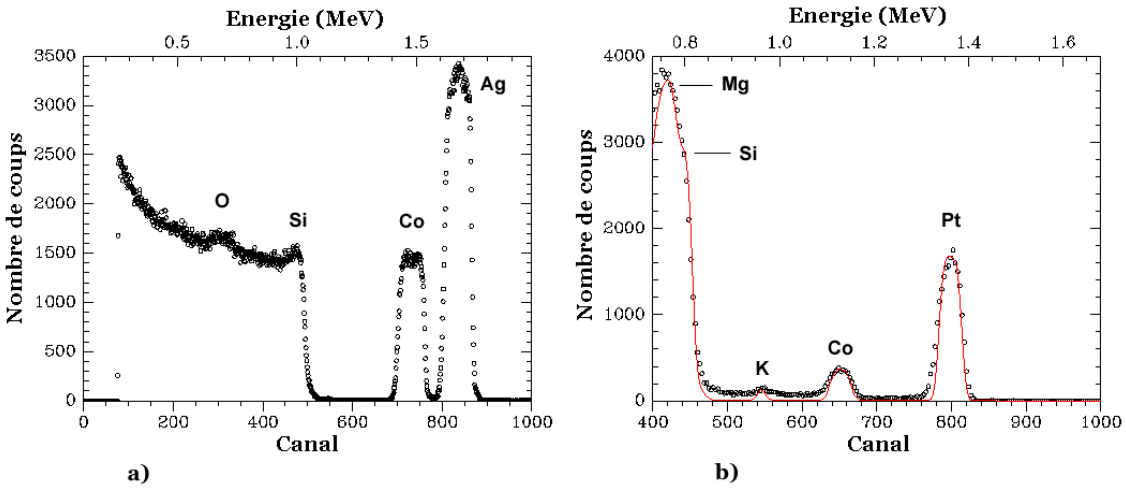


FIG. I.17 – *(a) Spectre d'analyse RBS d'agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ non recouverts. (b) Spectre d'analyse RBS d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés en matrice MgO (cercles) et simulation par logiciel* RUMP *(ligne). Dans les deux cas le substrat est un waffer de silicium recouvert d'une couche d'oxyde natif.*

Il est synonyme de contamination de l'échantillon, sans que l'origine ait pu être déterminée. Cet échantillon est le seul à avoir présenté cette contamination.

Les résultats sur la composition moyenne des agrégats est présentée dans le tableau I.13 . Une étude plus détaillée de la composition et de la taille des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ en fonction des conditions de dépôt a été présentée dans la section précédente.

Agrégats	Éléments			Incertitude
	Co	Pt	Ag	
$Co_{50}Pt_{50}$	58%	42%	—	± 3%
$Co_{25}Pt_{75}$	30%	70%	—	± 3%
$Co_{75}Pt_{25}$	82%	18%	—	± 3%
$Co_{50}Ag_{50}$	57%	—	43%	± 3%

TAB. I.13 – *Composition atomique moyenne des agrégats par analyse RBS.*

Pour tous les agrégats étudiés, leur composition atomique correspond grossièrement à celle du barreau. On note une légère sur-concentration en cobalt, systématique. Ce phénomène, déjà observé sur des sources à vaporisation laser [56], peut avoir plusieurs origines :

– La durée du pulse laser est trop longue et après formation des agrégats, les atomes les plus faiblement liés (Pt et Ag) se re-évaporent sous le faisceau. Ce phénomène avait été observé par Matthieu Jamet [45] pour des pulses 3 µs, et disparaissait pour des durées de 80 ns. Le laser YAG ayant une durée de pulse de 15 ns, cette hypothèse est écartée ;

– La longueur d'onde du laser est plus adaptée à l'évaporation du cobalt que du platine ou de l'argent. Dans ce cas, le barreau cible est sous stœchiométrique en cobalt en surface après chaque utilisation. Étant légèrement poli avant chaque nouvelle expérience, il retrouve sa composition initiale et le phénomène se réitère ;
– Un processus d'évaporation spontanée des atomes les plus faiblement liés peu également intervenir pour évacuer une partie de l'énergie de nucléation avant que les agrégats ne sortent de la chambre et soient refroidis par la détente isentropique [62].

3 Composition atomique individuelle d'agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ par analyse EDX

Dans l'introduction de ce chapitre nous avons signalé qu'un microscope électronique permet de déterminer la composition de l'échantillon étudié par analyse EDX. Si la taille de la sonde est de l'ordre de grandeur de celle des agrégats, et inférieure à la distance entre agrégats, on peut mesurer la composition d'agrégats individuels. Nous avons ainsi étudié la composition d'agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ supportés par une grille de cuivre carbonée et recouverts d'un film de silicium. La taille de sonde du faisceau électronique était réduite à 5 nm (microscope Jeol 2010F du CLYME). Les résultats sont présentés sur la figure I.18.

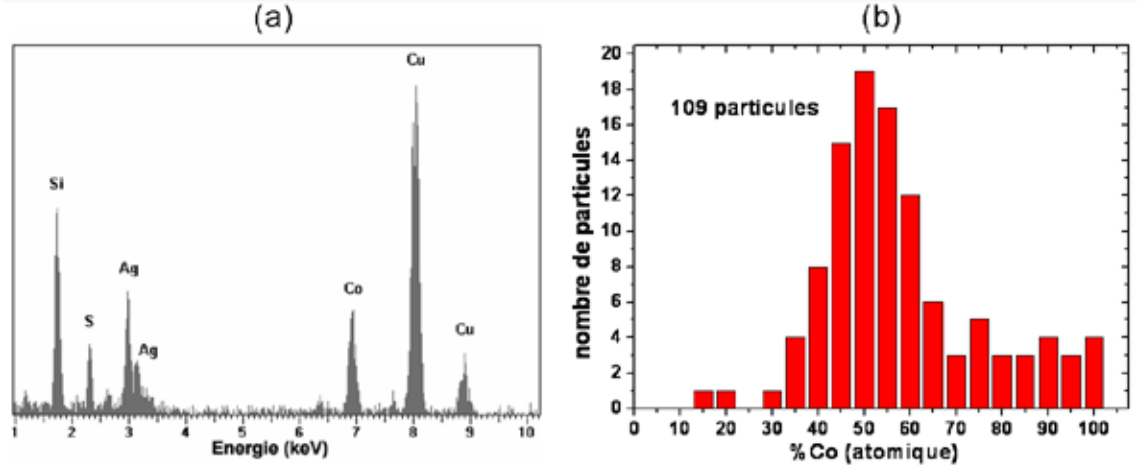


FIG. I.18 – *(a) Spectre d'analyse EDX d'un agrégat $Co_{50}Ag_{50}$. (b) Distribution de composition atomique des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$.*

Le graphe (a) correspond à l'enregistrement d'un spectre EDX sur un agrégat $Co_{50}Ag_{50}$. En plus des éléments cobalt et argent, on trouve d'autres espèces chimiques:

– le cuivre de la grille de microscopie ;
– le carbone qui recouvre la grille ;
– le silicium de la couche protectrice, déposée après les agrégats ;

– du soufre.

Ce dernier élément est une contamination présente sur les grilles carbonées vierges. Il est lié au processus de déposition de la couche de carbone.

L'histogramme (b) montre la dispersion de concentration en cobalt des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$. Cette distribution est composée d'une Gaussienne centrée sur la valeur 50% à laquelle s'ajoute une minorité d'agrégats concentrés en cobalt (Co> 70%). La concentration moyenne en cobalt de cette assemblée est : $C_{Co} = 58\% \pm 5\%$, valeur proche de celle obtenue par l'analyse RBS. Si on interpole l'histogramme avec une fonction gaussienne pour les valeurs de concentration allant de 0 à 70%, la distribution est centrée sur la valeur $C_{Co} = 51\% \pm 5\%$ pour une largeur à mi-hauteur de 20% (cf. figure I.19). L'ensemble des particules appartenant à cette gaussienne représente 80% de la population totale.

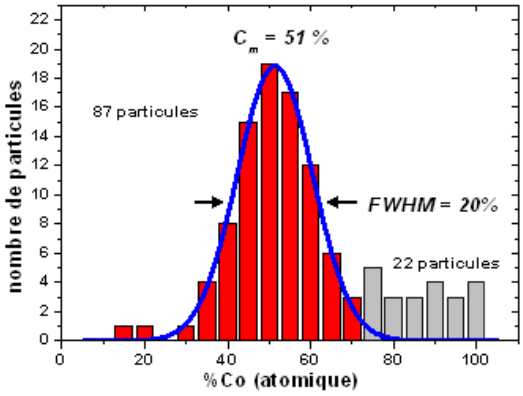


FIG. I.19 – *Distribution de composition des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$. Interpolation de la distribution par une gaussienne pour une concentration en cobalt allant de 0% à 70% (histogramme sombre).*

4 Composition atomique individuelle d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ par analyse EDX

Une étude similaire à été réalisée sur des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$. Or ces derniers comptent 4 fois moins d'atomes que les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$. Pour obtenir une statistique de comptage par particule raisonnable, il convient d'augmenter le temps de comptage ou l'intensité du faisceau électronique. Dans ce cas, pour évacuer l'énergie accumulée sous le faisceau électronique, les particules tendent à se désexciter en libérant les atomes les plus faiblement liés. Leur composition se modifie donc au cours de la mesure. C'est ce que nous avons constaté lors de plusieurs enregistrements de spectres comme le montre la figure I.20. De manière générale, la concentration de cobalt diminue avec le temps d'analyse. Pour deux mesures de même durée effectuées à deux instants différents, la concentration en cobalt est significativement plus faible lors de la deuxième mesure. Il n'a pas été possible de mesurer la concentration particule par particule dans le cas des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ sans modifier leur compo-

sition atomique. Ce phénomène d'irradiation a déjà été observé sur d'autres types d'agrégats mixtes [62].

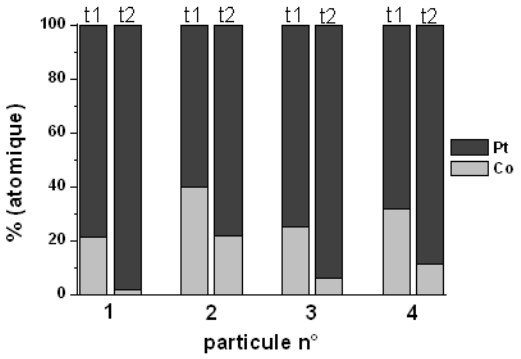


FIG. I.20 – *Évolution de la composition d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ durant la mesure EDX. Pour chacune des 4 particules sont présentées deux mesures de même durée, la première effectuée à t_1, la deuxième à $t_2 > t_1$.*

D Agrégats noyés en matrice - Structure

1 Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS)

Les mesures ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne D2AM qui a été adaptée par Jean-Paul Simon pour permettre ce type de mesure. David Babonneau a également participé aux mesures et a traité les données. Cette méthode combine deux techniques expérimentales : l'incidence rasante (Grazing Incidence - GI) et la diffusion X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering - SAXS) aussi appelée diffusion centrale. Le schéma expérimental est représenté sur le schéma I.21. L'enregistrement

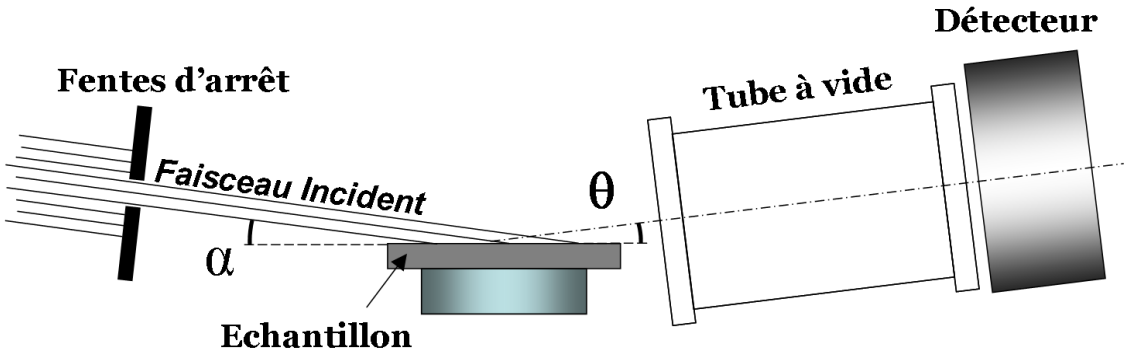


FIG. I.21 – *Schéma du montage expérimental de la diffusion centrale en incidence rasante.*

du signal se fait en 2D dans le plan (q_y,q_z). Avant d'atteindre l'échantillon, le faisceau de rayons X est focalisé à l'aide de fentes verticales ayant une ouverture de

l'ordre du dixième de millimètre. L'angle d'incidence est optimisé pour maximiser le flux détecté sans que le substrat ne projette une ombre trop importante limitant le q_z minimum détectable. Il est généralement compris entre la moitié et plusieurs fois la valeur de l'angle critique, angle d'incidence pour lequel les rayons X commencent à pénétrer dans la couche. Le choix dépend aussi de la profondeur de la couche à sonder. Dans notre cas l'angle critique vaut $\theta_c = 0{,}235°$ et $\alpha = 0{,}30°$. Pour minimiser la diffusion due à l'air, un tube à vide est placé entre l'échantillon et le détecteur. Pour protéger le détecteur du rayonnement direct passant au dessus de l'échantillon et du faisceau réfléchi dans le plan diffractant, on place une bande de matériau absorbant appelée « Beam Stop », à l'entrée du détecteur. Suivant la

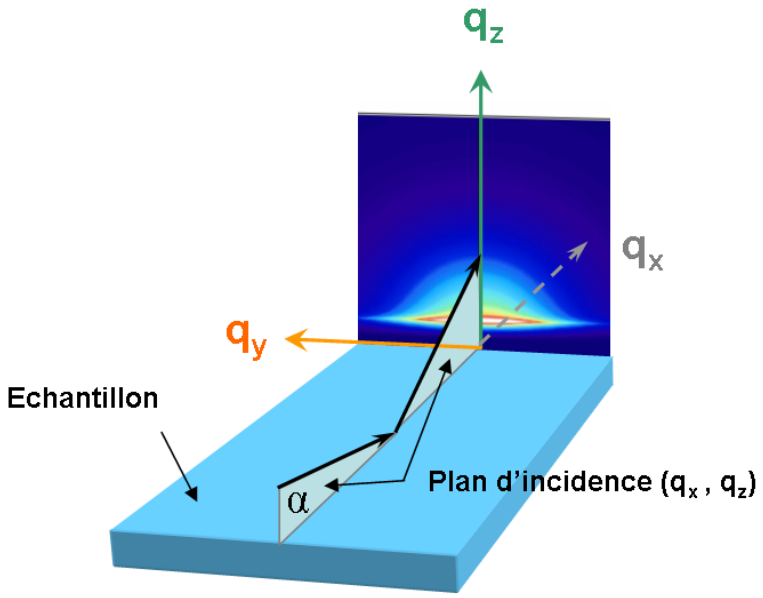


FIG. I.22 – *Schéma de principe de la diffusion centrale en incidence rasante.*

direction normale à l'échantillon située dans le plan d'incidence (q_z), la distribution d'intensité rend compte de la morphologie et de l'organisation verticale des agrégats (cf. figure I.22). Suivant la direction parallèle à la surface de l'échantillon (q_y), elle traduit la morphologie et l'organisation latérale. Dans le cas de particules polydisperses et de forme bien définie comme c'est le cas ici, la simulation du spectre mesuré apporte des informations sur la forme des particules, leur distribution de tailles, et les corrélations spatiales (orientation des particules, densité, etc.). Trois facteurs interviennent dans la modélisation :

- le facteur de forme qui tient compte de la taille et de la forme des particules. Il est mesurable pour des assemblées de particules diluées ;
- le facteur de structure qui tient compte des corrélations spatiales lorsque les particules sont concentrées et qu'une notion de distance aux premiers voisins peut être utilisée. Il se traduit par des oscillations suivant q_y, et q_z lorsque le système est constitué d'agrégats fortement concentrés en matrice ;
- le facteur de Vineyard qui tient compte de la présence d'une bande de forte intensité dans le spectre suivant q_y. Ce phénomène connu sous le nom d'effet

Vineyard ou pic de Yoneda apparaît lorsque l'angle de sortie des rayons X est proche de celui de l'angle critique θ_c. Pour des angles inférieurs à l'angle critique l'intensité du signal diminue quadratiquement.

Lors du dépouillement, on s'intéresse à une direction[1] donnée (q_y,q_z) pour laquelle on interpole le profil d'intensité[2] I, à l'aide de la fonction[3] :

$$\mathrm{I}(q_y,q_z) = B + k \cdot \mathrm{T}(\alpha_i) \cdot \int_0^\infty \mathrm{P}(q_y,q_z,x) \cdot f(x,D_{\max},FWHM)\,\mathrm{d}x \tag{I.17}$$

où :

- B est le bruit de fond continu ;
- k est le facteur d'échelle ;
- $\mathrm{T}(\alpha_i)$ est le facteur tenant compte du pic de Yoneda ;
- P est le facteur de forme des agrégats considérés comme sphériques ;
- f est la distribution de tailles des agrégats, de type log-normale ;
- $D_{\max}$ est le diamètre le plus probable ;
- $FWHM$ est la largeur à mi-hauteur de la distribution.

Pour tous les échantillons, le signal dû à l'air est soustrait de la mesure avant l'interpolation. Pour les agrégats noyés en matrice, on soustrait également le signal dû à la matrice. Pour cela on a mesuré le spectre GISAXS de l'air, d'une matrice de MgO et d'une matrice de Silicium.

L'ensemble des échantillons mesurés en diffusion centrale en incidence rasante est reporté dans le tableau I.14. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium orientés (100) recouverts d'une couche d'oxyde natif.

Échantillons

Échantillon n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Agrégats	—	$Co_{50}Pt_{50}$	$Co_{50}Pt_{50}$	$Co_{50}Ag_{50}$	—	$Co_{50}Pt_{50}$	$Co_{75}Pt_{25}$	$Co_{50}Ag_{50}$
Matrice	MgO	—	MgO	MgO	Si	Si	Si	—
$V^{\text{dépôt}}_{\text{matrice}}$ (Å/s)	0,1	—	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4	—

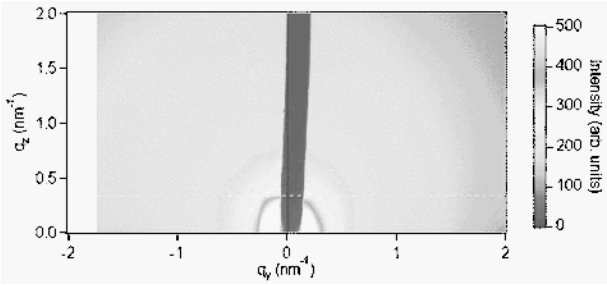
Tab. I.14 – *Échantillons analysés en diffraction X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS).*

Texture de la matrice

La figure I.23 présente les spectres GISAXS d'une couche de Silicium et MgO (échantillons n^{os} 1 et 5) et le signal dû à l'air. La bande verticale sombre située au centre du spectre correspond à la partie du signal absorbé par le « Beam Stop ». Sur le spectre de la matrice de silicium apparaît une « protubérance » dans la

1. Corrigée des effets de réfraction.
2. Corrigé des effets d'absorption.
3. Cette formule est utilisée pour l'interpolation des spectres d'agrégats noyés en matrice. Dans le cas d'agrégats supportés, on a utilisé le formalisme DWBA qui tient compte des réflexions des faisceaux incidents et diffusés sur le substrat [63]

(a) Diffusion de l'air



(b) Matrice Mg0

(c) Matrice Si

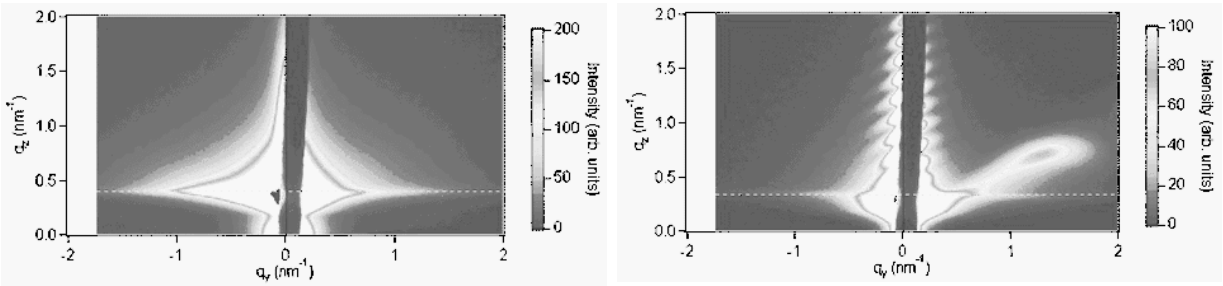


FIG. I.23 – *Spectres GISAXS de référence pour le signal de l'air, de la matrice MgO et de la matrice Si. On voit apparaître sur ce dernier les franges de Kiessig suivant q_z. Le signal de diffusion de l'air a été retiré des spectres (b) et (c).*

partie droite (q_y>0). Un autre enregistrement, après avoir fait pivoter l'échantillon de 180°, montre que le phénomène se reproduit dans la partie gauche (q_y<0). Pour des matrices polycristallines (MgO et Nb), il est également présent mais moins prononcé[1].

Le phénomène étant présent pour tous les types de matrice, il est lié au procédé de synthèse des couches. Une éventuelle épitaxie avec le substrat est exclue car elle serait identique pour toutes les matrices qui ont des réseaux cristallins très différents (voir quasi-amorphe pour le silicium comme nous le verrons plus loin). Cette asymétrie pourrait être liée à la géométrie du système de dépôt : l'évaporation de la matrice se fait à 45° par rapport au substrat. Cependant, la « protubérance » forme un angle de 65° avec la surface de l'échantillon. L'explication n'est donc pas satisfaisante.

Pour s'affranchir de ce phénomène lors de l'exploitation des spectres GISAXS d'agrégats noyés en matrice, nous avons systématiquement orienté les échantillons de telle sorte que la « protubérance » soit comprise dans le plan diffusant (q_x,q_z). Elle n'apparaît pas sur les enregistrements. On note également sur ce spectre la présence des franges de Kiessig suivant q_z, caractéristiques de la bonne planéité du film de Si. Ces oscillations résultent du phénomène d'interférence entre les ondes réfléchies par les différents dioptres (air-couche et couche-substrat). Leurs positions

1. Contrairement à la matrice de silicium quasi-amorphe, les matrices MgO et Nb sont cristallisées d'où une modification de la texture de la matrice et une atténuation du phénomène

angulaires sont fonction de l'épaisseur de la couche. Elles ne sont pas visibles pour la matrice MgO, trop rugueuse. Nous y reviendrons dans la section consacrée aux caractéristiques des matrices.

Agrégats $Co_{50}Pt_{50}$

La figure I.24 présente le spectre d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ déposés sur un substrat de silicium recouvert de son oxyde natif (cf. Tableau I.14 échantillon n° 2). Le spectre (a) correspond au spectre brut auquel on a soustrait le signal dû à l'air.

Si on considère un secteur situé autour de 45° ($q_y = q_z$), et qu'on interpole la courbe avec les données obtenues en microscopie électronique (fonction de répartition log-normale avec $D_{\max} = 1{,}75$ nm et $FWHM = 1{,}44$ nm fixés), la simulation ne correspond pas à la mesure (cf. figure I.24 (c)). Compte tenu du fait que la quantité d'agrégats déposés est proche de la percolation, il convient de prendre en compte les phénomènes de coalescence. Pour cela on utilise une fonction de répartition bimodale ayant les mêmes caractéristiques que précédemment avec $D^1_{\max} = 1{,}75$ nm et $D^2_{\max} = 3{,}5$ nm fixés. La courbe obtenue interpole bien la mesure (cf. figure I.24 (d)). La simulation du spectre entier avec ces paramètres est présenté sur la figure I.24 (b). Elle reproduit bien la mesure.

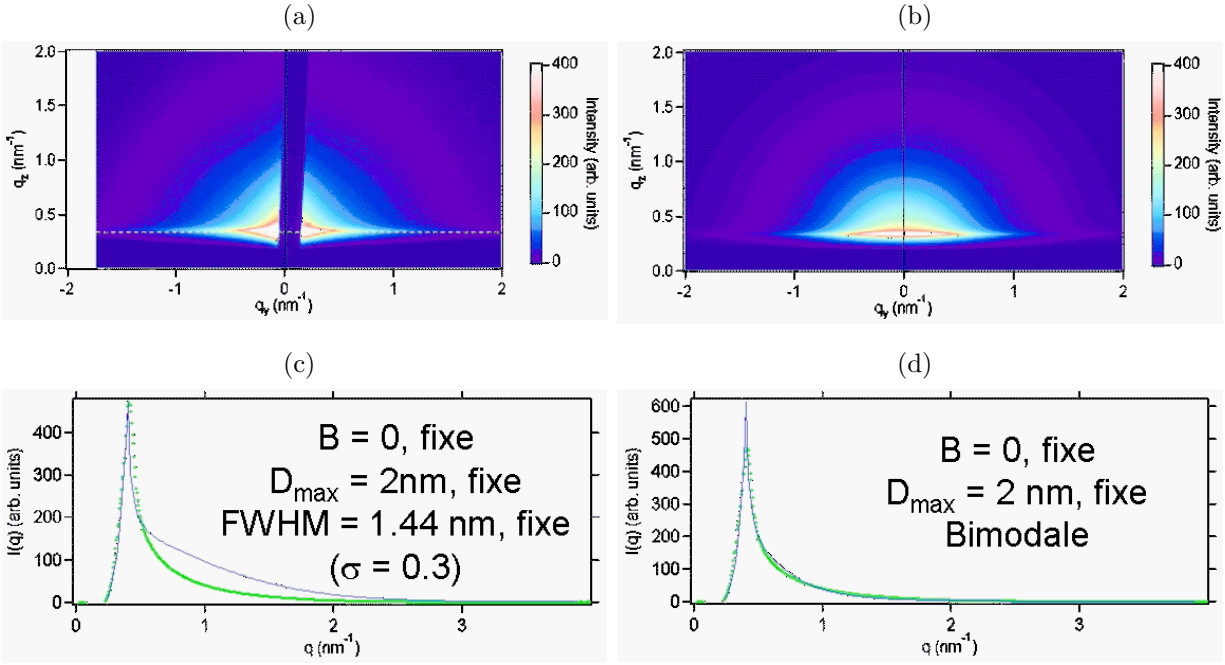


FIG. I.24 – *Spectre GISAXS d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ supportés. (a) Mesure. (b) Simulation avec distribution bimodale utilisant les grandeurs mesurées en microscopie électronique. (c) Mesure et simulation d'un secteur du spectre (45°) en utilisant les valeurs mesurées en microscopie électronique. (d) Mesure et simulation (même secteur, mêmes paramètres) avec distribution bimodale.*

La figure I.25 (a) donne le spectre des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés en matrice MgO (cf. Tableau I.14 échantillon n° 3). Le spectre (a) représente le signal brut auquel on a soustrait le signal de l'air. La courbe expérimentale présente sur les figures I.25 (c) et (d) correspond au secteur situé à 45°. Dans le premier cas, on a représenté séparément la partie du signal attribuée aux agrégats et celle due à la matrice. Le signal des agrégats est simulé en utilisant les valeurs de la distribution de taille déterminée en microscopie électronique ($D_{\max} = 1{,}75$ nm et $FWHM = 1{,}44$ nm). Le signal dû à la matrice a été mesuré sur un échantillon ne comportant pas d'agrégats. Sur le deuxième graphique, on a soustrait le signal de la matrice pour comparer le signal attribué aux agrégats avec la simulation. Nos agrégats ayant une taille moyenne de 2 nm, la simulation n'a pas sens physique pour $q < 0{,}5$ nm. Pour $q > 0{,}5$ nm, il y a concordance des résultats. Sur la figure (b) on a simulé un spectre complet dû aux agrégats avec les mêmes paramètres. La différence avec la figure (a) vient du signal de la matrice qui n'a pas été ajouté.

La taille des particules reste donc voisine de 2 nm lorsqu'elles sont noyées dans un film de MgO. Cependant les mesures GIWAXS (cf. section suivante) ont montré que le diamètre moyen des cristallites de cet échantillon n'est que de 1,3 nm. L'interaction agrégat-matrice se traduirait donc par une modification de la structure des couches externes de la particule. Nous y reviendrons par la suite.

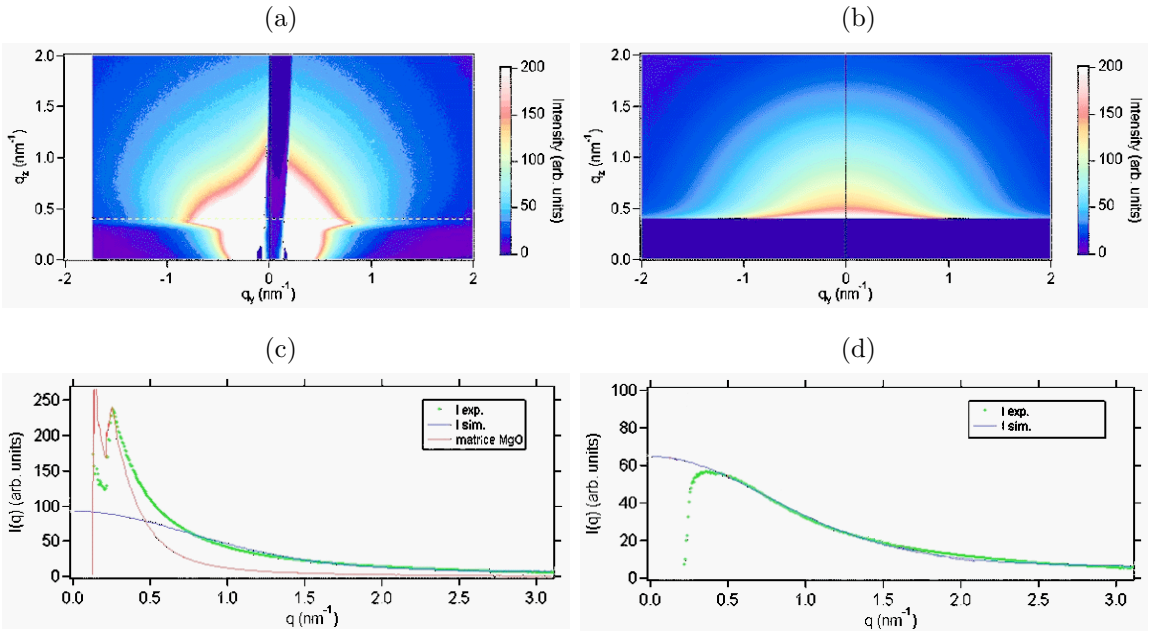


FIG. I.25 – *Spectre GISAXS d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice MgO. (a) Mesure du spectre des agrégats et de la matrice. (b) Simulation du signal des agrégats seuls, en utilisant les grandeurs mesurées en microscopie électronique. (c) Mesure et simulation d'un secteur du spectre (45°). Contribution de la matrice et des agrégats en utilisant les grandeurs mesurées en microscopie électronique. (d) Le signal dû à la matrice a été soustrait des mesures. Le résultat est comparé à la simulation du signal des agrégats seuls.*

Enfin la figure I.26 (a) présente le spectre des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés en matrice Si (cf. Tableau I.14 échantillon n° 6). Le spectre (a) représente la mesure brute à laquelle le signal de l'air a été retiré. Les figures (b) et (c) correspondent aux simulations avec les caractéristiques déterminées par MET sur les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$. La mesure se superpose, ce qui implique que les siliciures possèdent des caractéristiques proches des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$. La différence entre les figures (a) et (b) vient du fait que le signal de la matrice n'a pas été ajouté à la simulation du spectre des agrégats (b). Les écarts sont surtout notables pour q_y et q_z proches de l'origine.

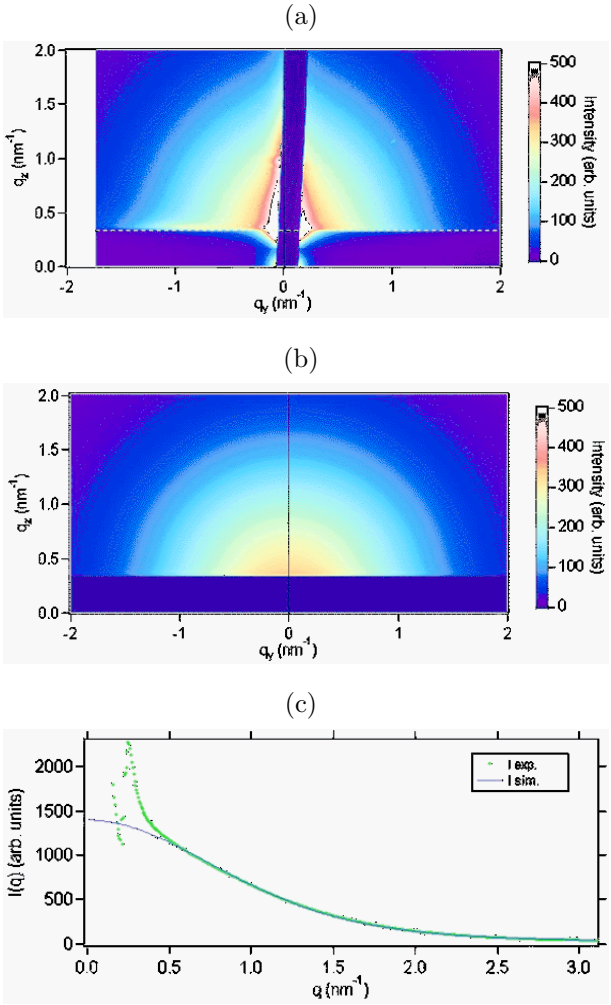


FIG. I.26 – *Spectre GISAXS d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice Si. (a) Mesure. (b) Simulation en utilisant les grandeurs mesurées en microscopie électronique. (c) Mesure et simulation d'un secteur du spectre (45°). Contribution de la matrice et des agrégats en utilisant les grandeurs mesurées en microscopie électronique.*

Agrégats $Co_{50}Ag_{50}$

Nous avons mesuré le spectre GISAXS d'agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ supportés (cf. Tableau I.14 échantillon n° 8). Une mauvaise interpolation des données est obtenue en utilisant uniquement les caractéristiques des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ déterminées par MET (cf. figure I.27 (c)) (distribution log-normale, $D_{\max} = 2{,}5$ nm et $FWHM = 3{,}03$ nm). Comme dans le cas des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$, la quantité d'agrégats déposée approchant le seuil de percolation, il été nécessaire d'introduire une distribution bimodale (cf. figure (b)).

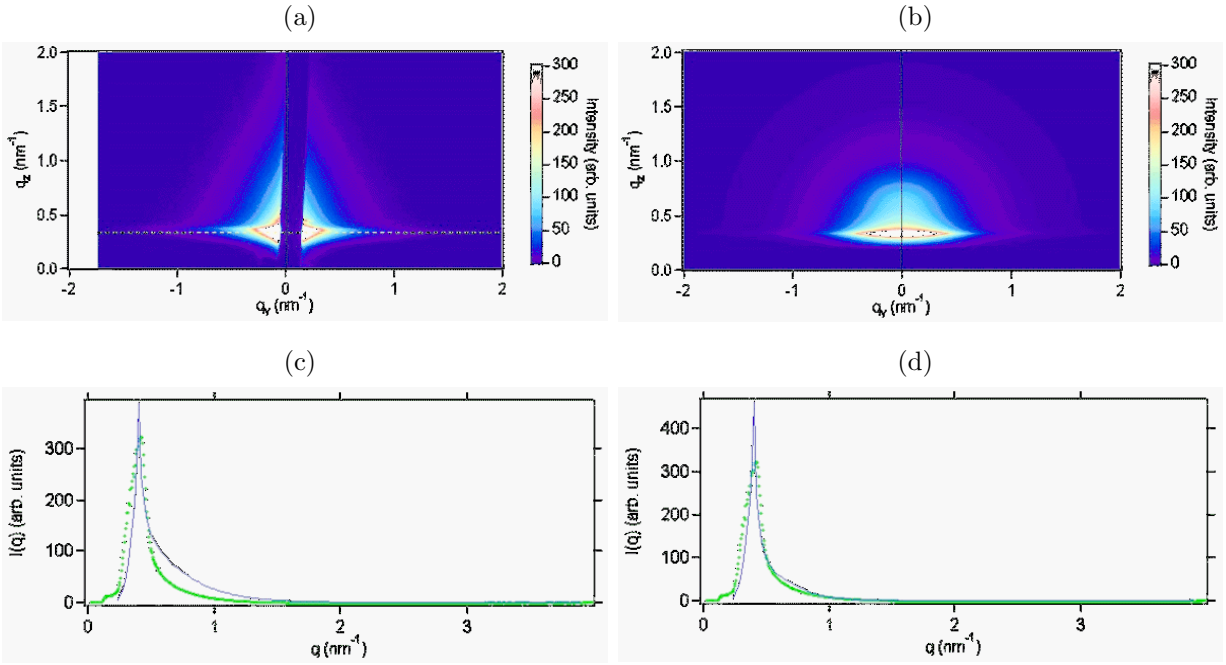


FIG. I.27 – *Spectre GISAXS d'agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ supportés. (a) Mesure. (b) Simulation en utilisant les grandeurs déterminées par microscopie électronique avec une distribution bimodale. (c) Mesure et simulation d'un secteur du spectre (45°) en utilisant les valeurs mesurées en microscopie électronique. (d) Mesure et simulation (même secteur, mêmes paramètres) avec distribution bimodale.*

Dans le cas d'agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ noyés en matrice MgO (cf. tableau I.14 échantillon n° 4), les simulations reproduisent bien les mesures, en utilisant les données de microscopie (cf. figure I.28).

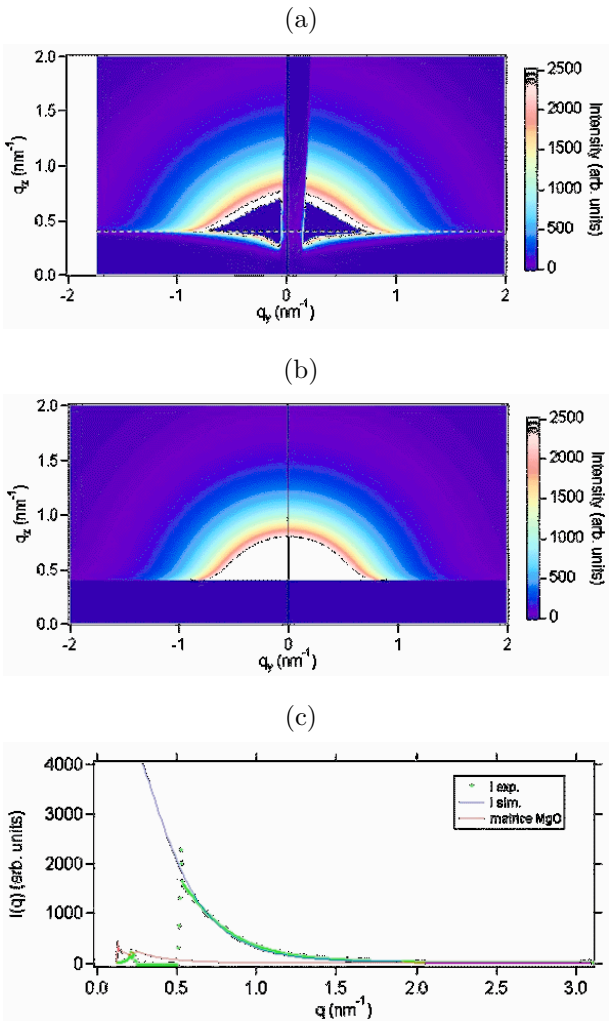


FIG. I.28 – *Spectre GISAXS d'agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ en matrice MgO. (a) Mesure. (b) Simulation en utilisant les grandeurs mesurées en microscopie électronique. (c) Comparaison des spectres (a) et (b) dans le secteur (45°). Le spectre (a) est saturé pour les valeurs de q_y et q_z proches de l'origine.*

Agrégats $Co_{75}Pt_{25}$

Enfin nous avons également mesuré le spectre d'agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ noyés dans une matrice Si (cf. Tableau I.14 échantillon n° 7). En utilisant les données de microscopie ($D_{\max} = 1{,}9$ nm et $FWHM = 1{,}44$ nm), la simulation ne reproduit pas la mesure (cf. figure I.29 (b)). En ajustant la courbe à l'aide de la méthode des moindres carrés sur la plage 0,5 nm $< q <$ 3,0 nm, on trouve que les paramètres les plus appropriés sont : $D_{\max} = 1{,}33$ nm et $FWHM = 1{,}93$ nm, soit un diamètre moyen $D_{\text{moy}} = 1{,}84$ nm.

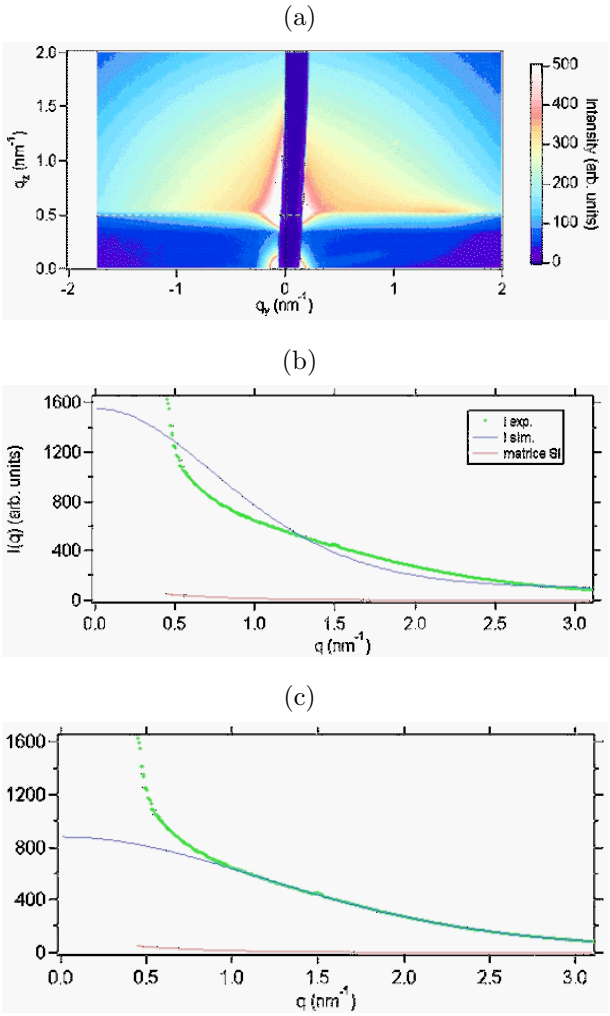


FIG. I.29 – *Spectre GISAXS d'agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ en matrice Si. (a) Mesure. (b) Simulation en utilisant les grandeurs mesurées en microscopie électronique ($D_{max} = 2{,}0$ nm). (c) Simulation après ajustement des données à l'aide de la méthode des moindres carrés. Le diamètre obtenu ($D_{max} = 1{,}33$ nm) est plus petit, confirmant la modification de structure observée en GIWAXS.*

2 Diffraction des rayons X aux grands angles en incidence rasante

Principe

La diffraction de rayons X aux grands angles en incidence rasante (Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering - GIWAXS) a été réalisée avec la collaboration de Jean-Paul Simon, Jean-Marc Tonnerre et Jean-Louis Hodeau sur la ligne D2AM de l'ESRF. Le principe de l'expérience est reporté sur le schéma I.30. L'échantillon et

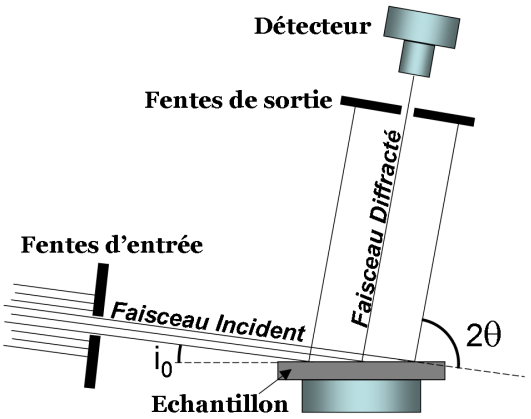


FIG. I.30 – *Principe de la mesure de diffraction X aux grands angles en incidence rasante.*

le faisceau incident sont fixes. Seul le bras supportant le détecteur est mobile. L'angle d'incidence des rayons-X (i_0) vaut typiquement 1°, d'où le terme d'incidence rasante. L'avantage du travail en incidence rasante est de permettre la mesure sur une couche de très faible épaisseur. La quantité de matière traversée par le faisceau de rayons-X étant plus importante, la probabilité d'interaction entre les photons et les atomes augmente. Le rapport signal / bruit est alors suffisant pour permettre l'exploitation de la position des pics de diffraction et de leur largeur à mi-hauteur. L'angle entre le faisceau incident et le détecteur (2θ) varie de 0° à 110°.

Conditions d'observation

Nous avons analysé une série d'échantillons dont les caractéristiques sont fournies dans le tableau I.15. Ce sont les mêmes échantillons que ceux mesurés en diffusion centrale, à l'exception de l'échantillon n° 9. En le comparant à l'échantillon n° 6, nous avons cherché à observer l'influence de la vitesse de dépôt de la matrice. Nous ne discuterons ici que des propriétés des agrégats en matrices. Pour les mesures touchant aux matrices elles-même, le lecteur pourra se reporter à la section E.

Traitement des données

Le spectre obtenu est traité comme suit : un bruit de fond continu est soustrait, chaque pic est interpolé par une fonction de Lorentz de position, d'amplitude

Échantillons								
Échantillon n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Agrégats	—	$Co_{50}Pt_{50}$	$Co_{50}Pt_{50}$	$Co_{50}Ag_{50}$	—	$Co_{50}Pt_{50}$	$Co_{75}Pt_{25}$	$Co_{50}Pt_{50}$
Matrice	MgO	—	MgO	MgO	Si	Si	Si	Si
$V_{\text{matrice}}^{\text{dépôt}}$ (Å/s)	0,1	—	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4	0,1

TAB. I.15 – *Échantillons analysés en diffraction X aux grands angles en incidence rasante (GIWAXS).*

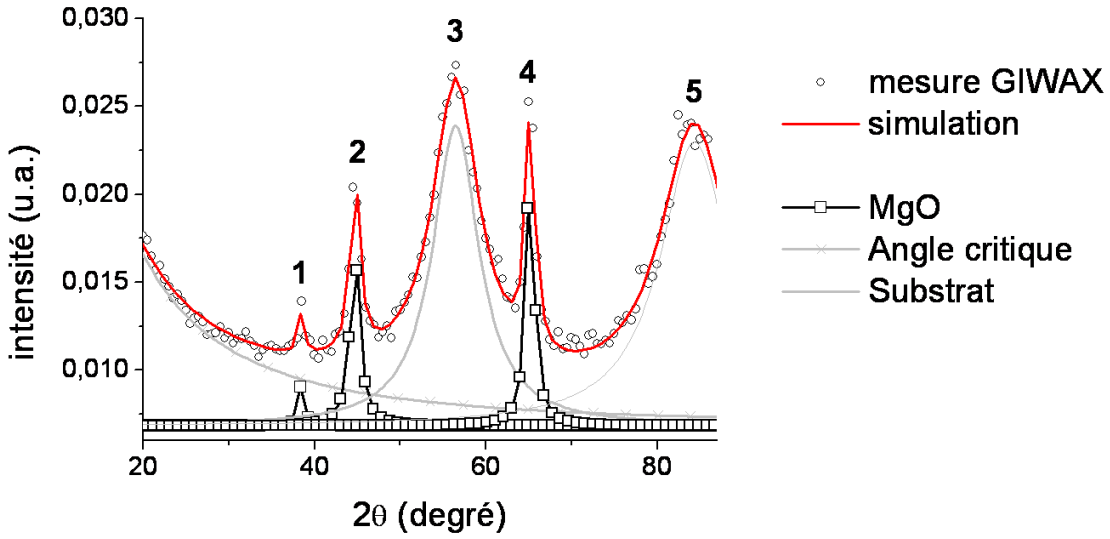
et de largeur à mi-hauteur paramétrables. Expérimentalement, un pic de diffraction résulte de la convolution d'une lorentzienne (signal théorique) et d'une gaussienne (système expérimental). On doit donc l'interpoler avec une fonction Voigt [1] ou Pseudo-Voigt [2]. Le choix d'une fonction de Lorentz revient à négliger l'élargissement des pics dû au système de mesure : largeur des fentes, divergence du faisceau X et longueur d'onde non-monochromatique. Dans notre cas, compte-tenu de la source de rayons-X le faisceau incident peut être considéré comme cohérent et monochromatique. La largeur des fentes du détecteur étant de 2 mm et situées à 60 cm de l'échantillon, cela introduit une incertitude de $0°12'$. Les largeurs à mi-hauteur étant de l'ordre de 8° cela correspond à une incertitude de 2,5% environ sur la largeur des pics. Nous en tiendrons compte lors du calcul de la taille des cristallites.

Tous les spectres commencent par une décroissance qui correspond à la queue de diffusion au delà de l'angle critique : angle à partir duquel le faisceau de rayon-X pénètre dans le matériau. Cette décroissante est interpolée par une fonction Pseudo-Voigt. La somme de toutes ces contributions est ajustée par la méthode des moindres carrés pour obtenir le spectre nommé *simulation* dans les figures présentées.

1. Une fonction Voigt résulte de la convolution d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss.

2. Une fonction Pseudo-Voigt est la somme pondérée d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss. L'utilisation d'une fonction Pseudo-Voigt est une approximation de la fonction Voigt permettant un gain de temps de calcul pour l'interpolation des points de mesure.

Échantillon n° 1 : Matrice MgO



	nature	épaisseur (équivalente)
agrégats	—	—
matrice	MgO	305 Å

Pic n°	dist. inter-rétic.	incertitude	cristal
1	2,44 Å	0,05 Å	MgO cfc a=4,21 Å
2	2,11 Å	0,05 Å	MgO cfc a=4,21 Å
3	1,70 Å	0,05 Å	SiO2 hex a=4,92 Å , c=5,42 Å
4	1,49 Å	0,05 Å	MgO cfc a=4,21 Å
5	1,19 Å	0,05 Å	MgO cfc + SiO2 hex

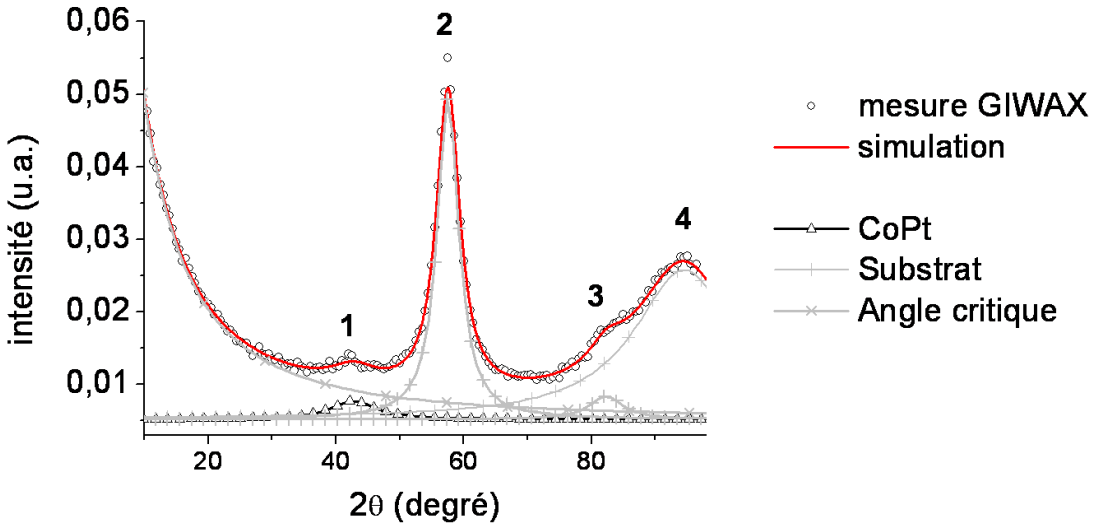
FIG. I.31 – *Diffraction : matrice MgO évaporée à 0,1 Å/s.*

Le spectre de l'échantillon n° 1 (matrice MgO seule - figure I.31) nous fournit plusieurs indications. La matrice cristallise sous forme de réseau cfc de paramètre de maille $a = 4{,}213$ Å. Ce système a été observé en microscopie électronique et utilisé pour l'étalonnage de la longueur de caméra.

Deux autres pics apparaissent liés au substrat. Le premier, de forte intensité et relativement étroit, est présent sur tous les spectres sauf un. Il correspond à une distance inter-réticulaire $d = 1{,}67$ Å environ. On l'attribue à la couche d'oxyde natif présent sur le wafer de silicium pour deux raisons : la distance $d = 1{,}67$ Å est une distance inter-réticulaire caractéristique des oxydes de silicium SiO_2, et le seul échantillon ne présentant pas ce pic a subi un traitement de surface. L'échantillon n° 4 ($Co_{50}Ag_{50}$(MgO)) a en effet été traité à l'acide fluorhydrique avant dépôt pour le débarrasser de sa couche d'oxyde natif en prévision de mesures XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Pour l'ensemble des tableaux de données, nous avons indexé ce pic « SiO_2 hex $a = 4{,}92$ Å, $c = 5{,}42$ Å » en référence à la phase hexagonale du Quartz dont les distances inter-réticulaires concordent. Cette référence est donnée à titre indicatif, d'autres phases pouvant également correspondre.

Le second est présent sur tous les spectres sans exception. Il se situe aux très grands angles (plus de 90°) et est assez large. L'interprétation de ce phénomène est assez délicat et ne sera pas développée ici.

Échantillon n° 2 : Agrégats $Co_{50}Pt_{50}$



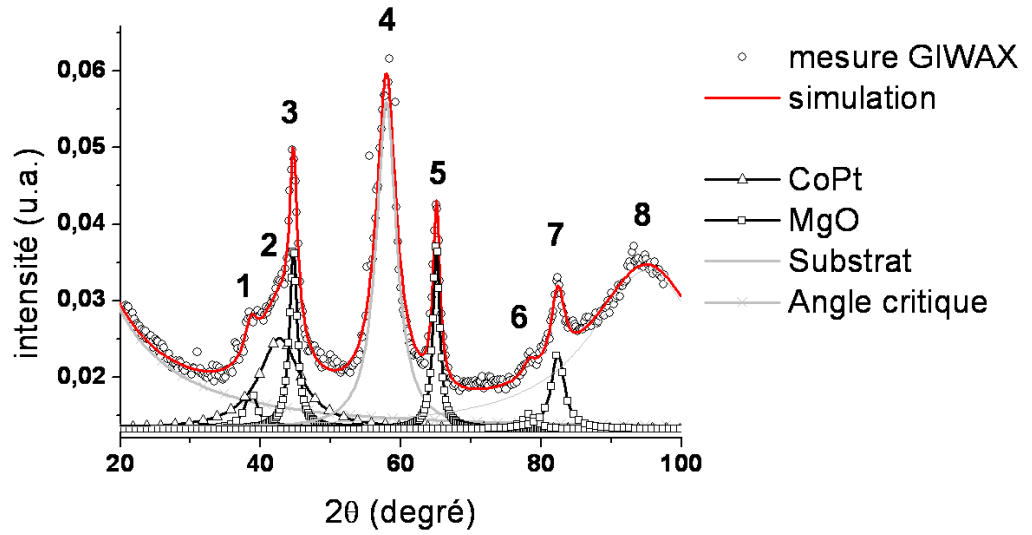
	nature	épaisseur (équivalente)
agrégats	Co50Pt50	8 Å
matrice	—	—

Pic n°	dist. inter-rétic.	incertitude	cristal
1	2,21 Å	0,05 Å	CoPt cfc a=3,83 Å
2	1,67 Å	0,05 Å	SiO2 hex a=4,92 Å , c=5,42 Å
3	1,22 Å	0,05 Å	SiO2 hex a=4,92 Å , c=5,42 Å
4	1,10 Å	0,05 Å	substrat

FIG. I.32 – *Diffraction : agrégats* $Co_{50}Pt_{50}$.

Pour l'échantillon n° 2 (cf. figure I.32), sont présents les pics liés au substrat situés à 1,67 Å et 1,22 Å. À ces derniers s'ajoute un pic correspondant à la distance 1,21 Å, distance entre plans (111) du réseau cfc de nos agrégats (cf. page 26). Le pic est de faible amplitude car la quantité d'agrégats déposés sur cet échantillon est inférieure à la monocouche atomique.

Échantillon n° 3 : Agrégats $Co_{50}Pt_{50}$(MgO)



	nature	épaisseur (équivalente)
agrégats	Co50Pt50	35 Å
matrice	MgO	440 Å

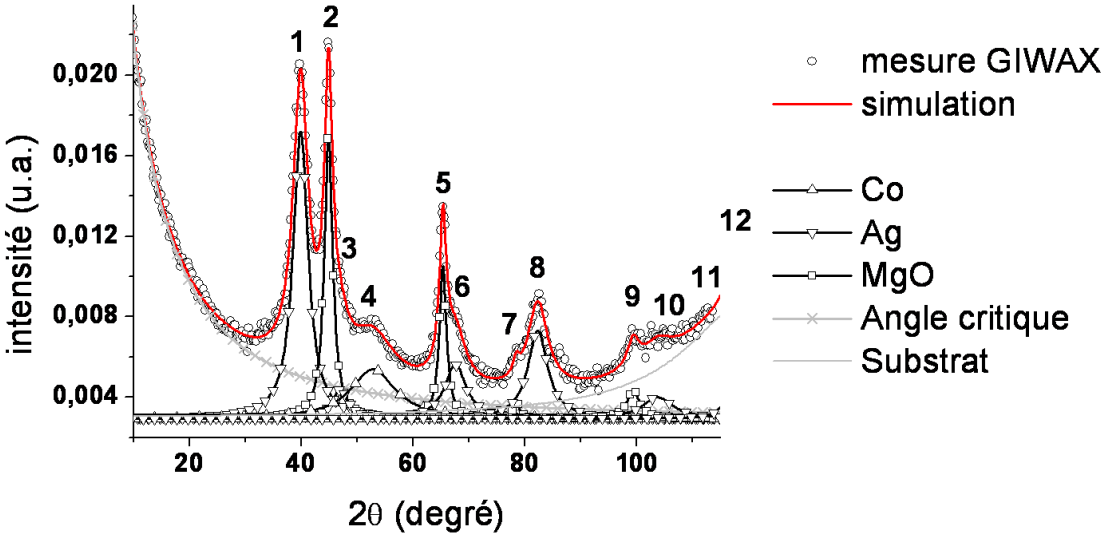
Pic n°	dist. Inter-rétic.	incertitude	cristal
1	2,43 Å	0,05 Å	MgO cfc a=4,21 Å
2	2,21 Å	0,05 Å	CoPt cfc a=3,83 Å
3	2,11 Å	0,05 Å	MgO cfc a=4,21 Å
4	1,66 Å	0,05 Å	SiO2 hex a=4,92 Å , c=5,42 Å
5	1,49 Å	0,05 Å	MgO cfc a=4,21 Å
6	1,27 Å	0,05 Å	MgO cfc a=4,21 Å
7	1,22 Å	0,05 Å	MgO cfc + SiO2 hex
8	1,07 Å	0,05 Å	substrat

FIG. I.33 – *Diffraction : agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ dans une matrice MgO évaporée à 0,1 Å/s.*

La figure I.33 est une superposition des deux spectres précédents, le pic correspondant aux plans (111) des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ est plus marqué car la quantité d'agrégats est supérieure à celle de l'échantillon n° 2. De même, d'autres pics liés à la matrice MgO apparaissent car la matrice est plus épaisse.

En matrice MgO les agrégats conservent donc leur structure cristallographique.

Échantillon n° 4 : Agrégats $Co_{50}Ag_{50}$(MgO)



Pic n°	dist. inter-rétic.	incertitude	cristal
1	2,36 Å	0,05 Å	Ag cfc a=4,09 Å
2	2,11 Å	0,05 Å	MgO cfc a=4,21 Å
3	2,04 Å	0,05 Å	Ag cfc + Co cfc
4	1,81 Å	0,05 Å	Co cfc a=3,55 Å
5	1,49 Å	0,05 Å	MgO cfc a=4,21 Å
6	1,44 Å	0,05 Å	Ag cfc a=4,09 Å

Pic n°	dist. inter-rétic.	incertitude	cristal
7	1,27 Å	0,05 Å	MgO cfc + Co cfc
8	1,23 Å	0,05 Å	Ag cfc + SiO2 hex
9	1,05 Å	0,05 Å	MgO cfc + Co cfc
10	1,02 Å	0,05 Å	Ag cfc a=4,09 Å
11	0,94 Å	0,05 Å	MgO cfc + Ag cfc
12	0,92 Å	0,05 Å	substrat

	nature	épaisseur (équivalente)
agrégats	Co50Ag50	56 Å
matrice	MgO	1080 Å

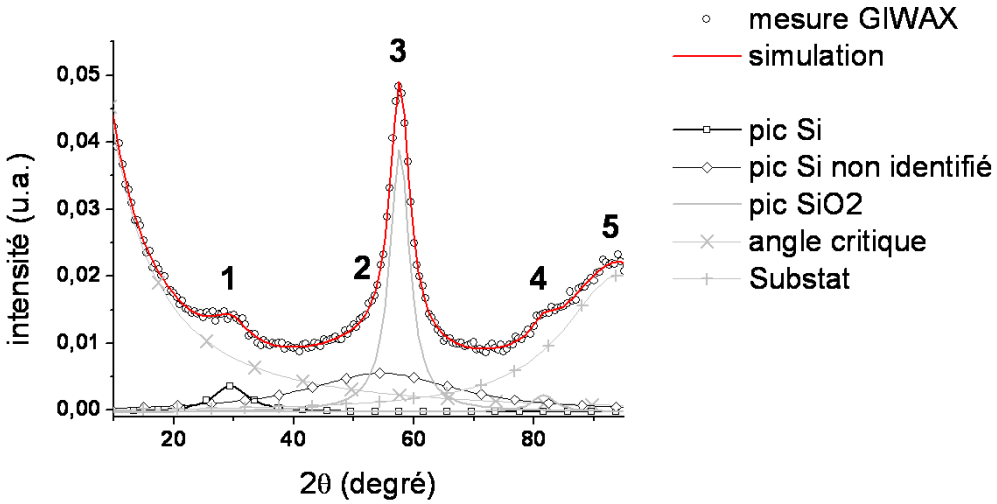
FIG. I.34 – *Diffraction : agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ dans une matrice MgO évaporée à 0,1 Å/s.*

Sur le spectre (cf. figure I.34) on retrouve les pics de diffraction de la matrice et du substrat. On distingue clairement les pics du réseau cfc de l'argent que nous avions identifié précédemment (cf. page 37). Cependant, la surface de l'échantillon analysée comportait des traces de laque d'argent. Les pics de diffraction résultent probablement d'une superposition du signal provenant des agrégats et de la laque d'argent.

L'information importante apporté par cette mesure est la présence d'un pic à 1,81 Å attribuée à la phase de cobalt cfc.

La ségrégation des atomes de cobalt a donc bien lieu et la structure des agrégats est conservée en matrice MgO.

Échantillon n° 5 : Matrice Si



	nature	épaisseur (équivalente)
agrégats	---	---
matrice	Si	400 Å

Pic n°	dist. Inter-rétic.	incertitude	cristal
1	3,15 Å	0,05 Å	Si
2	1,77 Å	0,05 Å	Si
3	1,67 Å	0,05 Å	SiO2 hex a=4,92 Å , c=5,42 Å
4	1,23 Å	0,05 Å	SiO2 (+Si)
5	1,09 Å	0,05 Å	substrat

FIG. I.35 – *Diffraction : matrice Si évaporée à 0,4 Å/s.*

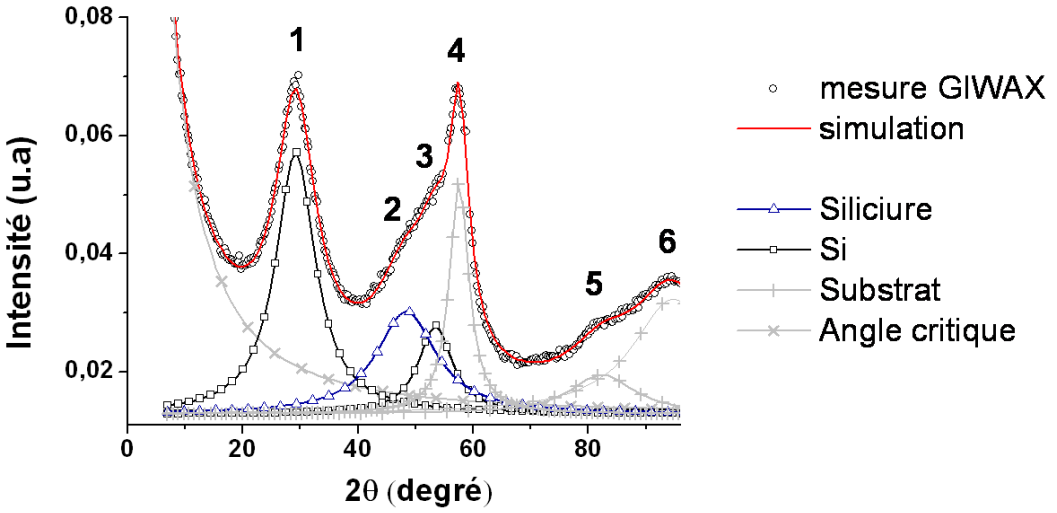
Les pics liés au substrat sont toujours présents sur la figure I.35, avec deux pics supplémentaires (n^{os} 1 et 2) liés à la matrice de silicium. Ces pics sont très larges, phénomène caractéristique d'une couche quasi-amorphe. Ce constat est étayé par la mesure de la taille des cristallites (voir la section 4).

Le pic n° 1 situé à 3,15 Å sera bien marqué sur l'ensemble des échantillons contenant une matrice Si. Il peut être attribué à plusieurs phases dont la plus probable serait la phase cubique de groupe d'espace Fd$\bar{3}$m (structure diamant), de paramètre de maille 5,43 Å. Le pic n° 2, lui, sera généralement moins intense que le précédent et ne correspond pas à une structure diamant.

Il est alors difficile d'identifier une phase cristalline pour la matrice de silicium. Seule une structure de silicium hexagonale (groupe d'espace P6$_3$mc, $a = 3{,}8$ Å et $c = 6{,}27$ Å) présente les deux raies obtenues mais d'autres, de plus forte intensité, devraient également apparaître sur le spectre ; or elles sont manquantes.

La matrice de silicium étant fortement amorphe, les distances marquées par les pics de diffraction correspondent probablement à un ordre à courte distance sans qu'un réseau cristallin ordonné ne soit présent.

Échantillon n^{os} 6, 7 et 8 : Agrégat Co_xPt_{1-x} dans une matrice Si



	nature	épaisseur (équivalente)
agrégats	Co50Pt50	98 Å
matrice	Si	6400 Å

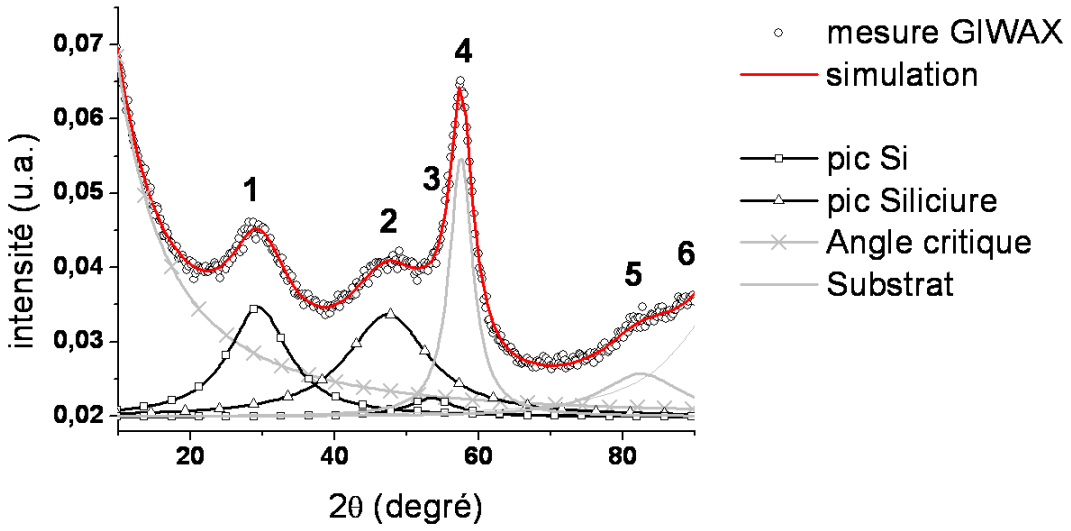
Pic n°	dist. inter-rétic.	incertitude	cristal
1	3,19 Å	0,05 Å	Si
2	1,96 Å	0,05 Å	Siliciure
3	1,79 Å	0,05 Å	Si
4	1,67 Å	0,05 Å	SiO2 hex a=4,92 Å , c=5,42 Å
5	1,22 Å	0,05 Å	SiO2 hex (+Si)
6	1,09 Å	0,05 Å	substrat

FIG. I.36 – *Diffraction : agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ dans une matrice Si évaporée à 0,4 Å/s.*

Ces trois derniers spectres (figures I.36 , I.37 et I.38) ont les même caractéristiques.

Par rapport au spectre précédent, on retrouve les pics de la matrice Si plus ou moins intenses suivant la quantité de matière déposée. Un pic supplémentaire apparaît autour de la valeur 2,00 Å. Il ne s'agit pas d'une distance inter-réticulaire correspondant à la phase cfc des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ ou $Co_{75}Pt_{25}$. Il y a eu une réorganisation atomique dans laquelle la matrice de silicium est intervenue pour former un siliciure. Il n'existe pas d'alliage ternaire Co-Pt-Si référencé. Nous sommes en présence soit d'un siliciure de cobalt, soit un siliciure de platine, ou les deux.

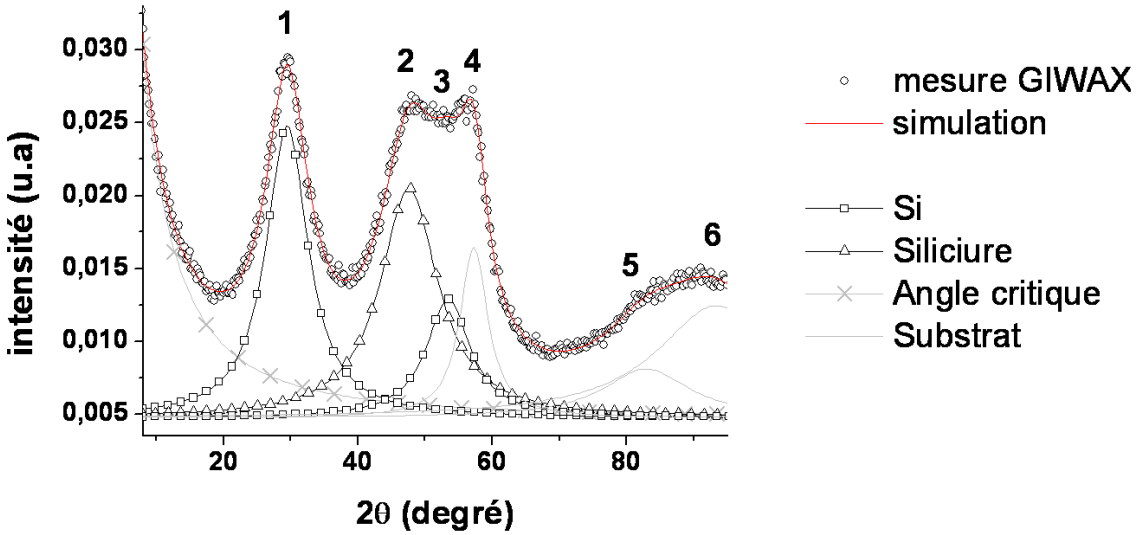
Dans la littérature cristallographique, plusieurs phases possèdent des raies de diffraction à 2,00 Å: CoSi cubique, Co_2Si orthorhombique et Pt_2Si tétragonal.



	nature	épaisseur (équivalente)
agrégats	Co50Pt50	??? Å
matrice	Si	1040 Å

Pic n°	dist. inter-rétic.	incertitude	cristal
1	3,16 Å	0,05 Å	Si
2	2,00 Å	0,05 Å	Siliciure
3	1,78 Å	0,05 Å	Si
4	1,67 Å	0,05 Å	SiO2 hex a=4,92 Å , c=5,42 Å
5	1,22 Å	0,05 Å	SiO2 hex (+Si)
6	1,09 Å	0,05 Å	substrat

FIG. I.37 – *Diffraction : agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ dans une matrice Si évaporée à 0,1 Å/s.*



	nature	épaisseur (équivalente)
agrégats	Co75Pt25	31 Å
matrice	Si	7870 Å

pic n°	dist. inter-rétic.	incertitude	cristal
1	3,16 Å	0,05 Å	Si
2	2,00 Å	0,05 Å	Siliciure
3	1,77 Å	0,05 Å	Si
4	1,67 Å	0,05 Å	SiO2 hex a=4,92 Å , c=5,42 Å
5	1,21 Å	0,05 Å	SiO2 hex (+Si)
6	1,10 Å	0,05 Å	substrat

FIG. I.38 – *Diffraction : agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ dans Si à 0,4 Å/s.*

Taille des cristallites - Relation de Debye-Scherrer

On démontre que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est liée à la taille de l'élément diffractant aussi appelé cristallite. Cette propriétés s'exprime grâce à la relation de Debye-Scherrer [64] qui s'exprime comme suit :

$$\beta^2 = \left(\frac{K\lambda}{T\cos\theta}\right)^2 + (4\epsilon\tan\theta)^2 + (\beta_0)^2 \tag{I.18}$$

où :

- β est la largeur à mi-hauteur mesurée ;
- K est un facteur dépendant de la forme des cristallites, compris entre 0,9 et 1. Les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ ayant la forme d'un octaèdre tronqué $K = 0.9532$. Les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ sont considérés comme sphériques, soit $K = 1$;
- T est la taille de la cristallite diffractante ;
- θ l'angle de diffraction correspondant au pic ;
- ϵ la déformation relative. Les agrégats étant préformés en phase gazeuse, on considère que la matrice n'exerce aucune contrainte sur les agrégats soit $\epsilon = 0$;
- β_0 l'élargissement instrumental évalué à 0°12'.

On peut alors ramener l'expression à :

$$T = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}\cdot\cos\theta} \tag{I.19}$$

En appliquant ce résultat aux différents spectres, nous avons pu évaluer la taille des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ et $Co_{50}Ag_{50}$ noyés en matrice MgO (cf. Tableau I.16). Les mesures

	Agrégats		
	$Co_{50}Pt_{50}$	$Co_{50}Ag_{50}$	
		Co	(Ag)
Taille	1,3 nm	1,0 nm	(3,0 nm)
Incertitude	± 0,3 nm	± 0,2 nm	(± 0,4 nm)

TAB. I.16 – *Taille des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ et $Co_{50}Ag_{50}$ noyés en matrice MgO. Résultat obtenu en diffraction de rayons X par la relation de Debye-Scherrer. La taille des cristallites d'argent dans les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ est donné entre parenthèse car l'échantillon analysé comportait des traces de laque d'argent.*

GISAXS permettent de déterminer la taille d'un objet diffusant, indépendamment de sa structure. Les mesures GIWAXS, elles, sont sensibles à la portion cristallisée de la particule.

On note que la taille des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés en matrice MgO (échantillon n° 3) est plus petite que celle déterminée par mesure GISAXS. L'influence de la matrice se traduit donc par une diminution du volume cristallin de la particule : il y a création de liaisons atomiques à l'interface et probablement diffusion des atomes de la matrice dans l'agrégat. Une réduction du diamètre de 1,95 nm à 1,3 nm correspond

à une diffusion des atomes de la matrice sur une à deux monocouches. Si on considère un agrégat $Co_{50}Pt_{50}$ de forme octaèdre tronqué ayant 3 atomes par arête, il possède un diamètre 1,75 nm et contient 201 atomes. On compte 122 atomes en surface, soit 60% des atomes de l'agrégat. Une diffusion de la matrice sur une monocouche réduit donc l'agrégat à 79 atomes. Ce phénomène est fortement préjudiciable pour les propriétés magnétiques de l'agrégat qui dépendent de son volume. Ce thème sera plus largement développé dans le prochain chapitre.

Dans le cas des agrégats cobalt-argent, le pic dû au cobalt correspond à une taille de 1,0 nm. La taille de 3 nm des cristallites d'argent provient à la fois des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ et de la laque d'argent présente à la surface de l'échantillon. Dans ces conditions il est impossible d'obtenir une information sur l'éventuelle coquille d'argent.

Les mesures de microscopie électronique donnent une taille moyenne des agrégats de 3,4 nm, pour une concentration en cobalt de 57%. Dans l'hypothèse d'une morphologie cœur-coquille, le cœur de cobalt aurait un diamètre de 2,6 nm, valeur bien supérieure à celle mesurée.

Comme dans le cas des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ la matrice modifie la structure du cobalt. Ce résultat est confirmé par les mesures magnétiques effectuées sur cet échantillon, comme nous le verrons plus loin. On en conclue que : soit la morphologie cœur-coquille est imparfaite et une partie des atomes de cobalt est en contact avec la matrice, soit les atomes d'oxygène diffusent à travers la couche d'argent pour former des liaisons atomiques avec le cobalt. Les mesures magnétiques présentées au Chapitre II confortent cette deuxième hypothèse.

Concernant les siliciures, les tailles sont reportées dans le tableau I.17. La

V_{Si}	Siliciures formés à partir de $Co_{50}Pt_{50}$	Siliciures formés à partir de $Co_{75}Pt_{25}$	Incertitude
0,4 Å/s	1,4 nm	0,9 nm	± 0,3 nm
0,1 Å/s	0,7 nm	—	± 0,3 nm

Tab. I.17 – *Taille des siliciures de $Co_{50}Pt_{50}$ et $Co_{75}Pt_{25}$ noyés en matrice Si, en fonction de la vitesse de dépôt de la matrice (V_{Si}).*

taille des siliciures de $Co_{50}Pt_{50}$ augmente avec la vitesse de dépôt de la matrice. Le phénomène est compréhensible car à plus forte vitesse les atomes de la matrice possèdent une plus grande énergie cinétique lorsqu'ils atteignent l'échantillon. Ils diffusent donc plus facilement dans les agrégats, favorisant la formation des siliciures.

Dans des conditions identiques, les siliciures formés à partir des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ sont plus petits que ceux formés à partir des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$. Cette observation confirme les mesures GISAXS pour lesquelles seuls les agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ possèdent une taille inférieure à celle déterminée par microscopie. Toute déduction concernant la nature des siliciures formés (siliciure de cobalt ou de platine) serait cependant hasardeuse compte tenu des incertitudes de mesure.

E Matrices

Notre étude a porté sur les quatre types de matrice utilisée pour la synthèse des échantillons : MgO, Si, Nb et Au.

1 Étalonnage - Mesures de réflectivité aux rayons X

Pour étalonner le quartz de la microbalance indiquant la quantité de matrice déposée lors des synthèses d'échantillons, nous avons évaporé les quatre matrices sur des substrats de silicium, jusqu'à une valeur nominale de 350 Å. Ces échantillons ont ensuite été analysés en réflectivité par David Babonneau pour déterminer l'épaisseur réellement déposée. Brièvement, la technique consiste à enregistrer le spectre de réflectivité aux petits angles. Les interférences entre les réflexions à la surface de la matrice et l'interface matrice-substrat donne naissance aux franges dites de Kiessig (cf. figure I.39). La périodicité des franges est liée à l'épaisseur de la matrice, leur atténuation à la rugosité de surface et la décroissance du signal à la racine carrée de la densité du matériau. Nous nous sommes ici principalement intéressés à l'épaisseur déposée, la rugosité étant quantifiée précisément à l'aide de la microscopie à force atomique (voir section 5). Le tableau I.18 présente les résultats des mesures de réflectivité.

Matrices

	MgO	Si	Nb	Au
Vitesse de dépôt	0,1 Å/s	0,8 Å/s	1,1 Å/s	0,9 Å/s
Épaisseur nominale	350 Å	350 Å	350 Å	350 Å
Épaisseur mesurée	356 Å	466 Å	366 Å	278 Å
Rugosité	très rugueux	peu rugueux	rugueux	très rugueux

TAB. I.18 – *Étalonnage de la microbalance à l'aide des mesures de réflectivité.*

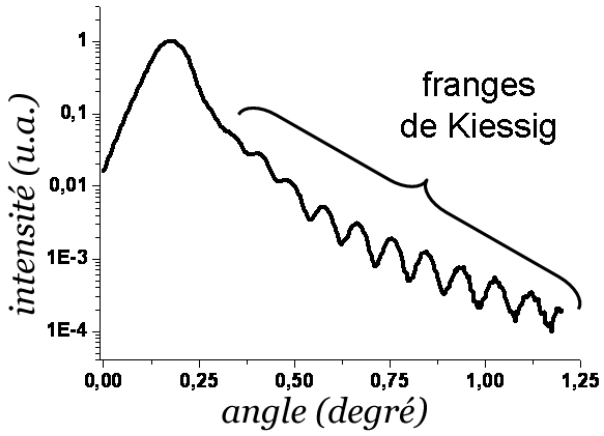


FIG. I.39 – *Spectre de réflectivité sur une matrice Si aux petits angles.*

2 Composition de la matrice MgO

Nous avons pu vérifier la composition de la matrice MgO par analyse EDX en microscopie électronique ainsi qu'en RBS. Les résultats sont reportés dans le tableau I.19. La matrice MgO possède bien une composition équi-atomique.

Matrice MgO			
Mesure	Mg	O	incertitude
RBS	50%	50%	6%
EDX	49%	51%	5%

TAB. I.19 – *Composition atomique de la matrice MgO.*

3 Taille des Grains - Microscopie électronique

La figure I.40 présente un cliché de microscopie électronique à transmission de la matrice MgO de 180 Å d'épaisseur, déposée sur un grille de microscopie carbonée. On observe facilement le caractère polycristallin de la couche, avec des tailles de grain comprises entre 6 nm et 11 nm.

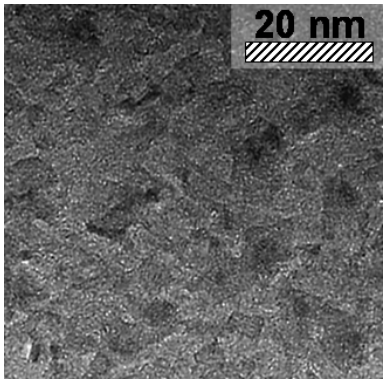


FIG. I.40 – *Image de microscopie électronique d'une couche MgO de 180 Å.*

4 Taille des Grains - Diffraction en incidence rasante

Le principe des mesures de diffraction en incidence rasante aux grands angles est décrit à la section 2 . La taille des grains des matrices MgO et Si a été évaluée à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (cf. page 63) et reportées dans le tableau I.20 . La matrice de silicium possède des grains de très petite taille et ce, quelle que soit la vitesse de dépôt. Cette matrice est donc très peu cristallisée se rapprochant d'un amorphe. La matrice MgO quant à elle, possède un caractère bien cristallisé avec des grains approchant une taille de 8 nm.

Matrices				
	MgO	Si		incertitude
Vitesse de dépôt	0,1 Å/s	0,1 Å/s	0,4 Å/s	0,01 Å/s
Taille des cristallites	7,65 nm	1,06 nm	1,13 nm	0,30 nm

TAB. I.20 – *Taille des grains des matrices Si et MgO.*

5 Rugosité de surface - Microscopie à Force Atomique

Le principe de la microscopie à force atomique repose sur la détection des forces de Van der Waals[1]. Expérimentalement, on approche de l'échantillon une pointe associée à un levier de constante de raideur fixe (cf. figure I.41). On détecte les mouvements de la pointe à l'aide d'un laser et d'un photodétecteur 4 cadrans. L'échantillon se déplace sous la pointe qui interagit avec la surface et permet de mesurer la topographie. Il existe plusieurs modes de détection. La pointe peut être asservie en hauteur ou en force. C'est souvent cette dernière méthode qui est privilégiée car elle permet de limiter l'érosion de la pointe. Ensuite, on peut détecter les variations de déflection du laser ou les changements d'amplitude de vibration du levier[2](mode non-contact, contact intermittent ou « tapping »). On distingue ainsi les modes vibrants des modes non-vibrants.

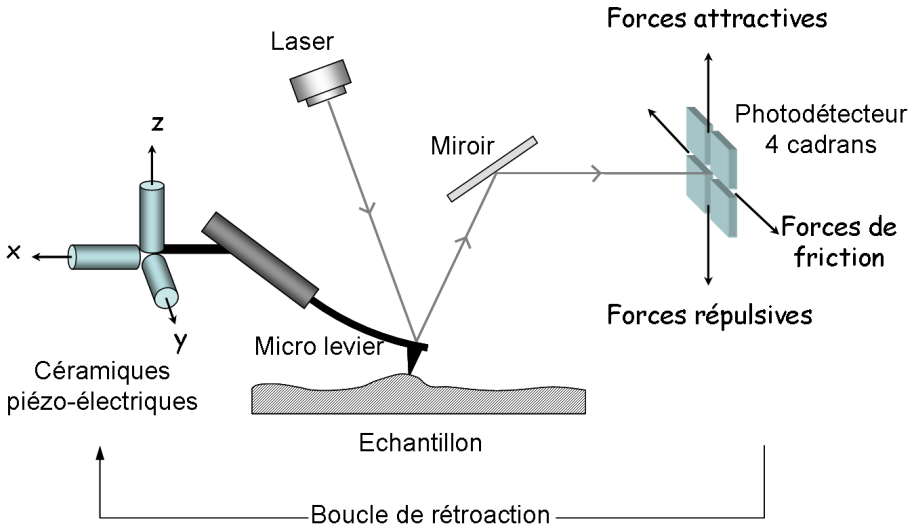


FIG. I.41 – *Schéma de principe du fonctionnement du microscope AFM.*

Les mesures ont été effectuées, au laboratoire Nanostructures Magnétiques du CEA de Grenoble par Matthieu Jamet avec un microscope Digital Instruments Nanoscope®IIIa en mode « tapping » asservi en force. Les données portent sur des surfaces de 25 μm^2. En plaçant l'origine de l'axe Z à l'altitude moyenne $\bar{Z}$ telle

1. D'autres forces peuvent également intervenir : forces de capillarité, électrostatiques, de friction...

2. Ces changements d'amplitude sont dus au décalage de la fréquence de résonance du levier induit par les forces inter-atomiques.

que

$$\bar{Z} = \frac{1}{m\,n}\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n} Z_{ij} \tag{I.20}$$

les grandeurs mesurées sont :

– la Rugosité Arithmétique Moyenne:

$$R_a = \frac{1}{m\,n}\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n} \left|Z_{ij}\right| \tag{I.21}$$

– la Rugosité Quadratique Moyenne:

$$R_a = \sqrt{\frac{1}{m\,n}\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n} Z_{ij}^2} \tag{I.22}$$

– l'amplitude maximale

$$\Delta Z = Z_{max} - Z_{max} \tag{I.23}$$

Le tableau I.21 rassemble l'ensemble des mesures sur les 4 matrices et la figure I.42 présente la topographie de surface des 4 échantillons.

Matrices				
	MgO	Si	Nb	Au
Vitesse de dépôt	0,1 Å/s	0,8 Å/s	1,1 Å/s	0,9 Å/s
Épaisseur	35,6 nm	46,6 nm	36,6 nm	27,8 nm
R_a	1,071 nm	0,178 nm	0,968 nm	1,905 nm
R_q	1,457 nm	0,229 nm	1,245 nm	2,358 nm
ΔZ	14,629 nm	2,13 nm	13,478 nm	15,435 nm

TAB. I.21 – *Rugosité des matrices mesurées par microscopie à force atomique.*

La rugosité de surface est liée à la taille des grains de la matrice. Le silicium présente la plus faible rugosité, donnée cohérente avec le caractère quasi-amorphe de la couche. On note également que l'or est la couche la plus rugueuse car possédant la plus grande taille de grains.

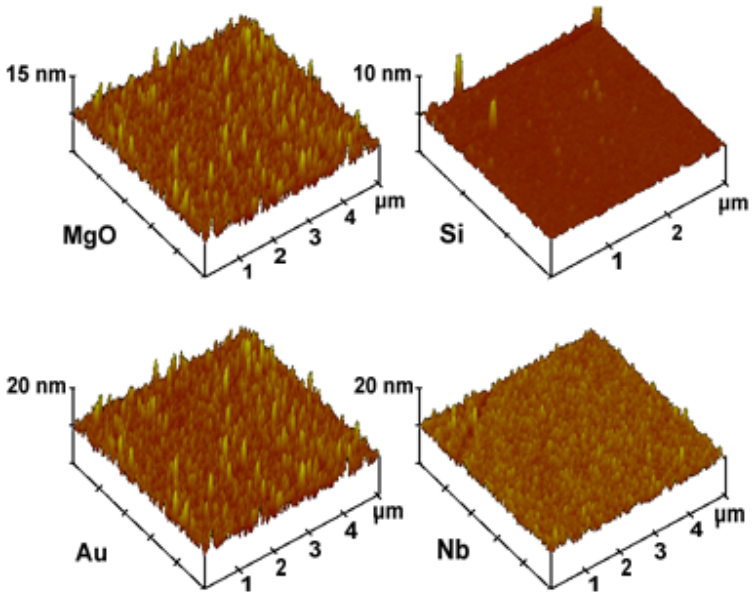


FIG. I.42 – *Mesures de rugosité des couches de matrice par microscopie AFM.*

F Conclusion

Notre étude a porté sur la synthèse de quatre types d'agrégat mixte :

- $Co_{50}Ag_{50}$;
- $Co_{50}Pt_{50}$;
- $Co_{25}Pt_{75}$;
- $Co_{75}Pt_{25}$.

Nous avons résumé dans le tableau I.22 l'ensemble des résultats exposés dans ce chapitre les concernant.

Agrégats Supportés (sans matrice)

	D_{moy} (nm)	Composition Atomique Co	Pt	Ag	Phases
$Co_{75}Pt_{25}$	2,1	82%	18%		$L1_0$
$Co_{50}Pt_{50}$	2,05	58%	42%		A1
$Co_{25}Pt_{75}$	2,0	30%	70%		Pt cfc
$Co_{50}Ag_{50}$	3,4	57%		43%	Co cfc + Ag cfc

Agrégats Noyés en Matrice MgO ($V_{\text{dép. matr.}} = 0{,}1$ Å/s)

	D_{moy} (nm)	Taille cristallite (nm)	Phase
$Co_{50}Pt_{50}$	2,05	1,3	A1
$Co_{50}Ag_{50}$	3,4	Co 1,0 / Ag 3,0	Co cfc + Ag cfc

Agrégats Noyés en Matrice Si ($V_{\text{dép. matr.}} = 0{,}4$ Å/s)

	D_{moy} (nm)	Taille cristallite (nm)	Phase
$Co_{75}Pt_{25}$	1,33	0,9	siliciure
$Co_{50}Pt_{50}$	2,05	1,4	siliciure

Agrégats Noyés en Matrice Si ($V_{\text{dép. matr.}} = 0{,}1$ Å/s)

	Taille cristallite (nm)	Phase
$Co_{50}Pt_{50}$	0,7	siliciure

TAB. I.22 – *Synthèse des propriétés structurales des agrégats mixtes étudiés dans le Chapitre I. Le diamètre moyen D_{moy} a été déterminé par microscopie électronique pour les agrégats supportés, par GISAXS pour les agrégats noyés en matrice. La taille des cristallites a été mesurée par GIWAXS par la relation de Debye-Scherrer. Les phases ont été déterminées par diffraction électronique (MET) et diffraction de rayons X (GIWAXS). La composition des agrégats a été obtenue par mesures RBS.*

La synthèse des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ mène à la démixtion des deux espèces chimiques. C'était le résultat escompté. Une structure cœur coquille n'a pu être mise en

directement en évidence par les mesures GIWAXS. Sans infirmer cette hypothèse, elles ont montré que l'éventuelle couche d'argent ne protège pas le cœur de cobalt des interactions avec la matrice lorsqu'ils sont noyés dans de l'oxyde de magnésium. En effet, la taille des cristallites de cobalt est inférieure au diamètre calculé à partir des mesures TEM sur les agrégats supportés. Ces résultats sont confirmés par l'étude des propriétés magnétiques des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ présentée dans le chapitre suivant. On verra que l'hypothèse d'une structure cœur-coquille imparfaite sera écartée au profit d'une diffusion des atomes d'oxygène de la matrice MgO à travers la couche d'argent.

Les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ forment un alliage cfc chimiquement désordonné (A1) présent dans le diagramme de phase aux hautes températures. La symétrie cubique du réseau cristallin est synonyme d'anisotropie magnétocristalline plus faible que pour la phase tétraèdrique $L1_0$. Néanmoins, nous verrons que l'hybridation entre les atomes de cobalt et platine conduit à des propriétés magnétiques différentes des agrégats de cobalt pur.

Lorsque les agrégats sont noyés en matrice MgO, les atomes de la matrice diffusent sur une à deux monocouches mais un cœur d'alliage subsiste. Ce n'est plus le cas lorsque les agrégats sont noyés dans une matrice de silicium où un alliage avec la matrice conduit à la formation de siliciures et à la disparition du ferromagnétisme comme nous allons le voir.

Les agrégats $Co_{25}Pt_{75}$ et $Co_{75}Pt_{25}$ conduisent à des structures plus surprenantes. Dans le premier cas on a démixtion des deux espèces chimiques et la phase Pt cfc est obtenue. Pourtant deux phases d'alliages existent pour cette stœchiométrie : A1 et $L1_2$.

Dans le cas des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ c'est la phase $L1_0$ qui est obtenue, alors que la composition des particules est différente. Il y donc ségrégation des atomes de cobalt excédentaires. Noyés en matrice de silicium, les agrégats forment également un alliage avec la matrice, le même type de siliciures que précédemment sont obtenus. Contrairement aux autres agrégats, le diamètre moyen des particules $Co_{75}Pt_{25}$ noyées en matrice de silicium est plus petit que celui des agrégats supportés. Des mesures complémentaires sur la nature des siliciures formés seraient certainement nécessaires pour apporter une explication.

La vitesse de dépôt de la matrice joue également un rôle important sur la structure finale des atomes noyés en matrice. Pour une vitesse de dépôt quatre fois plus faible, la taille des cristallites de siliciures mesurée est deux fois plus petite. La diffusion des atomes de la matrice dans l'agrégat dépend de leur énergie lorsqu'ils atteignent l'échantillon. En augmentant la vitesse de dépôt, on augmente également cette énergie cinétique. On verra que ces observations sont confirmées par la mesure des propriétés magnétiques des agrégats.

CHAPITRE II

Propriétés magnétiques d'assemblées d'agrégats noyés en matrice

A Micromagnétisme

Si le magnétisme est un phénomène découvert il y a plus de 2500 ans, l'explication physique du phénomène divisait encore la communauté scientifique au XIX^{e} siècle. Aujourd'hui il existe plusieurs modèles qui permettent de décrire efficacement les propriétés magnétiques des systèmes étudiés, en fonction de l'échelle à laquelle l'observateur se place [65]. Nous présenterons, l'approche micromagnétique qui repose à la fois sur des concepts de physique classique et quantique. Elle permet une bonne description des objets de taille mésoscopique.

L'énergie d'origine magnétique d'un système se décompose en six termes :

- l'énergie d'échange E_{e} ;
- l'énergie du champ démagnétisant E_{d} ;
- l'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{m} ;
- l'énergie d'anisotropie de surface E_{s} ;
- l'énergie d'anisotropie magnéto-élastique E_{σ} ;
- l'énergie Zeeman E_{Z}.

La minimisation de cette énergie détermine la direction d'orientation du champ magnétique d'un système. Comme nous allons le voir, il est difficile de satisfaire à la minimisation simultanée des six termes. L'état le plus stable où l'énergie du système est minimale résultera donc d'un compromis.

1 Notations et conventions

Pour éviter toute ambiguïté dans les expressions mathématiques qui seront présentées, voici les notations convenues pour la rédaction de ce chapitre :

- B désigne l'induction magnétique ;
- H désigne le champ magnétique ;

- M, M_s et M_r désignent l'aimantation, l'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente ;
- m, m_s et m_r désignent respectivement le moment, le moment à saturation et le moment rémanent ;
- μ_0 désigne la perméabilité du vide qui est égale à $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m ;
- k_B désigne la constante de Boltzmann qui est égale à 1,3807 J/K ;
- $L(x)$ est la fonction de Langevin décrite ci-dessous ;
- χ est la susceptibilité magnétique sans dimension;
- ΔE est la barrière d'énergie à franchir pour retourner l'aimantation du système.

L'aimantation et le moment magnétique d'un échantillon dépendent de la température et du champ appliqué. À la température T et pour un champ H, on les notera respectivement $M(T,H)$ et $m(T,H)$. A température nulle, et sans champ on les notera M_0 et m_0.

Pour un objet de volume V et de moment m:

$$M = \frac{m}{V}$$

La fonction de Langevin permet de décrire le paramagnétisme, c'est à dire l'aimantation d'une assemblée de moments isotropes.

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \tag{II.1}$$

Enfin, signalons que les unités du système international ne sont pas toujours utilisées dans les problèmes ayant trait au magnétisme. Les unités CGS sont encore largement employées car elles s'adaptent mieux aux grandeurs mesurées et simplifient les équations de magnétostatique en ne différenciant pas l'induction du champ magnétique. Dans le tableau II.1 nous rappelons les conversions entre les unités.

	Symbole	Unités SI	Unités CGS	Conversion
Moment	m	Am^2	emu	$1\ Am^2 \equiv 10^3$ emu
Flux magnétique	Φ	Wb	Maxwell	1 Wb $\equiv 10^8$ Mx
Induction	B	Tesla	Gauss	1 T $\equiv 10^4$ G
Champ magnétique	H	A/m	Oersted	1 A/m $\equiv 4\pi \cdot 10^{-7}$ Oe
Aimantation	M	A/m	emu/cm^3	1 A/m $\equiv 10^{-3}$ emu/cm^3
Énergie	E	J	erg	1 J $\equiv 10^7$ erg
Perméabilité du vide	μ_0	H/m	—	$\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ H/m

Tab. II.1 – *Tableau de conversion unités Si-unités CGS.*

2 Énergies d'origine magnétique

Nous allons présenter les différentes énergies d'origine magnétique présentes dans nos agrégats et donner leurs expressions.

Énergie d'échange

L'interaction d'échange est à l'origine de l'alignement spontané des moments portés par les atomes. Suivant le signe du coefficient d'interaction d'échange, le matériau sera ferromagnétique ou antiferromagnétique[1]. Cette interaction d'origine électrostatique a été introduite par Heisenberg en 1929 dans le cadre de la mécanique quantique. Elle est intense mais n'agit qu'entre proches voisins car elle décroît rapidement avec la distance. D'un point de vue de l'interaction d'échange, deux atomes suffisamment éloignés peuvent être considérés comme indépendants, l'impact énergétique de l'orientation des moments étant négligeable. L'alignement des moments dans un matériau ferromagnétique doit donc se voir comme un phénomène se propageant de proche en proche.

Pour deux atomes voisins i et j, l'énergie d'échange associée se note :

$$\varepsilon_{ij} = -\mu_0 \, n_{ij} \, \overrightarrow{m_i} \cdot \overrightarrow{m_j} \tag{II.2}$$

où n_{ij} est le coefficient d'échange. Si il est positif, les moments auront tendance à s'aligner parallèlement ce qui induira un comportement ferromagnétique. Dans le cas contraire, le couplage entre plus proche voisins sera antiparallèle ce qui conduira à l'antiferromagnétisme ou au ferrimagnétisme. Si on somme toutes les interactions dans une unité de volume, on obtient l'énergie d'échange par unité de volume du matériau :

$$E_\mathrm{e} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_{i,j \neq i} n_{ij} \, \overrightarrow{m_i} \cdot \overrightarrow{m_j} \tag{II.3}$$

$$E_\mathrm{e} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_{i} \overrightarrow{m_i} \cdot \overrightarrow{H_i} \tag{II.4}$$

$$\text{avec } \overrightarrow{H_i} = \sum_{j \neq i} n_{ij} \, \overrightarrow{m_j} \tag{II.5}$$

H_i est un champ local créé par le reste du matériau agissant sur le moment de l'atome i. Il est impossible de résoudre ce problème analytiquement car à température non nulle tous les moments $\overrightarrow{m_j}$ fluctuent au cours du temps. On introduit alors la notion de champ moléculaire ou champ d'échange H_m, approximation qui consiste à moyenner dans le temps le champ local H_i à une température T : $\overrightarrow{H_\mathrm{m}} = \langle \overrightarrow{H_i} \rangle_T$, soit :

$$\overrightarrow{H_\mathrm{m}} = \sum_{j \neq i} n_{ij} \, \langle \overrightarrow{m_j} \rangle_T \tag{II.6}$$

Si tous les moments considérés sont identiques, alors :

$$\langle \overrightarrow{m_j} \rangle_T = \langle \overrightarrow{m} \rangle_T \tag{II.7}$$

$$\overrightarrow{M} = n \, \langle \overrightarrow{m} \rangle_T \tag{II.8}$$

1. Le ferrimagnétisme est considéré comme un cas particulier de l'antiferromagnétisme, la somme des différentes populations de moments atomiques ne se compensant pas.

n étant le nombre d'atomes par unité de volume,

$$\overrightarrow{H_{\mathrm{m}}} = w\ \overrightarrow{M} \tag{II.9}$$

$$\text{avec } w = \frac{1}{n}\sum_{j\neq i} n_{ij} \tag{II.10}$$

A partir de cette hypothèse, Louis Néel et Charles Kittel ont montré que l'on peut calculer l'énergie d'échange d'un matériau de volume V [66, 67] :

$$E_{\mathrm{e}} = \int_V A_{\mathrm{e}} \left(\frac{1}{M_{\mathrm{s}}} \overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{M} \right)^2 \mathrm{d}V \tag{II.11}$$

Le coefficient d'échange A_{e} peut s'exprimer en fonction de l'aimantation à saturation et de la distance aux premiers voisins[1] :

$$A_{\mathrm{e}} = \frac{\mu_0}{12} \left(w M_{\mathrm{s}}^2 \right) \xi^2 \tag{II.12}$$

Énergie du champ démagnétisant ou énergie dipolaire

Comme son nom l'indique, l'énergie dipolaire est la résultante des interactions entre les dipôles que sont les atomes. Elle est beaucoup plus faible que l'interaction d'échange mais agit à plus longue portée[2]. La notion d'énergie dipolaire est inséparable de celle de champ démagnétisant H_{d}. Ce champ démagnétisant est le champ créé par une distribution connue de l'aimantation à l'intérieur du matériau lui-même. Il est proportionnel à l'aimantation et de sens opposé :

$$\overrightarrow{H_{\mathrm{d}}} = -\mathcal{N}\ \overrightarrow{M} \tag{II.13}$$

où $\mathcal{N}$ désigne le tenseur des coefficients du champ démagnétisant. Dans le cas d'un ellipsoïde le tenseur est diagonale et de trace égale à 1. Dans le cas particulier de la sphère, on en déduit que $\mathcal{N}_{xx} = \mathcal{N}_{yy} = \mathcal{N}_{zz} = 1/3$.

De manière générale, l'énergie d'interaction dipolaire pour un système de volume V vaut :

$$E_{\mathrm{d}} = \int_V -\frac{1}{2}\mu_0\ \overrightarrow{M} \cdot \overrightarrow{H_{\mathrm{d}}}\ \mathrm{d}V \tag{II.14}$$

Compte tenu de l'équation II.13, ce terme est toujours positif. Il tend à refermer les lignes de flux magnétique à l'intérieur de la matière aimantée pour éviter la formation de dipôles. Si on considère un agrégat sphérique donc isotrope, l'énergie du champ démagnétisant n'aura aucune influence sur l'orientation du moment de la particule. En revanche, si on considère un agrégat facetté, croissant par plans atomiques comme c'est le cas ici, la particule devient anisotrope et la minimisation de l'énergie du champ démagnétisant jouera un rôle dans la direction du moment magnétique.

1. Dans le cas d'un cristal de symétrie cubique.

2. L'interaction dipolaire décroît comme l'inverse du cube de la distance. Or le nombre d'atomes (donc de dipôles) croît comme le cube de la distance.

Cette anisotropie dite *anisotropie de forme* joue un rôle dans le comportement magnétique de nos agrégats. Rappelons par exemple que l'énergie du champ démagnétisant associée à un cylindre très allongé dont l'aimantation fait un angle θ avec son axe de révolution, est proportionnelle à $\mu_0/4\ M_\mathrm{s}^2 \sin^2\theta$. Dans le cas d'un film mince elle est proportionnelle à $\mu_0/2\ M_\mathrm{s}^2 \cos^2\theta$ où cette fois θ désigne l'angle entre l'aimantation et la normale au film.

Dans le cas de nos agrégats, faisons l'hypothèse que leur forme peut être assimilée à un ellipsoïde de révolution de volume V et qu'ils sont monodomaines. Dans ce cas l'énergie du champ démagnétisant est proportionnelle à :

$$E_\mathrm{d} = \frac{\mu_0}{2} M^2 V (\mathcal{N}_{xx} - \mathcal{N}_{zz}) \sin^2\theta \tag{II.15}$$

où θ est l'angle formé par l'aimantation avec le grand axe dirigé suivant z. On la réécrira sous la forme :

$$E_\mathrm{d} = \mathcal{K}_\mathrm{d} V \sin^2\theta \tag{II.16}$$

Énergie d'anisotropie magnétocristalline

Contrairement à l'anisotropie de forme, l'origine de l'anisotropie magnétocristalline est locale. Dans un matériau cristallisé, les orbitales électroniques d'un atome interagissent avec la distribution de charge de leur environnement. Pour caractériser ces interactions électrostatiques on introduit la notion de champ électrique cristallin ou crystalline electric field (CEF), en anglais.

Pour caractériser l'énergie d'anisotropie cristalline, on décompose l'aimantation du matériau suivant les axes principaux de son réseau cristallin. L'expression de l'énergie magnétocristalline dépend donc du cristal considéré.

Cristal cubique

Soit α_1, α_2 et α_3 les angles que fait l'aimantation avec les axes quaternaires d'un cristal de symétrie cubique, alors :

$$\begin{aligned} E_\mathrm{m} = \int_V \Big(& \mathcal{K}_1 (\cos^2\alpha_1 \cos^2\alpha_2 + \cos^2\alpha_2 \cos^2\alpha_3 + \cos^2\alpha_3 \cos^2\alpha_1) \\ & + \mathcal{K}_2\ \cos^2\alpha_1 \cos^2\alpha_2 \cos^2\alpha_3\ +\ \ldots \Big)\, \mathrm{d}V \end{aligned} \tag{II.17}$$

Dans cette expression $\mathcal{K}_i$ sont les constantes d'anisotropie. Elles sont fonction de la température et leur valeur absolue décroît rapidement avec l'ordre i. On se limite donc aux premiers termes de l'expression.

Dans le cas où $\mathcal{K}_2 = 0$, les axes de facile aimantation seraient les axes quaternaires (type (100)) si $\mathcal{K}_1 > 0$, les axes ternaires (type(111)) si $\mathcal{K}_1 < 0$.

Cristal tétragonal

Son degré de symétrie est plus faible. L'axe quaternaire désigné par le vecteur $\vec{c}$ dans la maille élémentaire joue un rôle particulier. Si on utilise les coordonnées sphériques avec cet axe comme axe polaire, l'énergie magnétocristalline s'écrit :

$$E_{\mathrm{m}} = \int_V (\mathcal{K}_1 \sin^2\theta + \mathcal{K}_2 \sin^4\theta + \mathcal{K}_3 \sin^4\theta \cos^4\phi + \dots)\, \mathrm{d}V \tag{II.18}$$

Le terme prédominant étant le terme d'ordre 2, on réduit souvent cette expression à :

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{m}} &= \int_V \mathcal{K}_1 \sin^2\theta \, \mathrm{d}V \\ \text{soit} \quad E_{\mathrm{m}} &= \mathcal{K}_1 \, V \sin^2\theta \end{aligned} \tag{II.19}$$

On se ramène donc à un système où l'anisotropie est uniaxiale.

Énergie de surface

Le nom plus complet de cette énergie serait énergie d'anisotropie magnétocristalline d'interface. Elle joue un grand rôle pour les petites particules où les atomes de surface possèdent un environnement cristallographique différent de celui du cœur. La symétrie cubique est brisée et des liaisons atomiques avec les atomes de la matrice peuvent se former. Dans ce cas le moment magnétique porté par ces atomes peut : soit se coucher dans le plan atomique de la facette, soit s'orienter perpendiculairement avec la surface. Le résultat va dépendre des forces de liaison créées avec les atomes de la matrice [68]. Pour des atomes ayant une bande d plus qu'à moitié remplie, P. Bruno a démontré que l'énergie magnétocristalline de surface par atome s'exprime comme :

$$e_{\mathrm{S}} = \Delta E_{\mathrm{SO}} \cos^2\theta \tag{II.20}$$

où θ est l'angle entre le moment magnétique de l'atome et la normale à la surface. $\Delta E_{\mathrm{SO}} = a \times (m_{\mathrm{orb}}^{\parallel} - m_{\mathrm{orb}}^{\perp})$ où $m_{\mathrm{orb}}^{\parallel}$ et $m_{\mathrm{orb}}^{\perp}$ représentent respectivement la composante du moment orbital de l'atome dans le plan et hors du plan atomique.

Dans l'hypothèse où les sites atomiques sont équivalents, l'énergie de surface d'un ellipsoïde de révolution monodomaine se ramène à :

$$E_{\mathrm{S}} = \mathcal{K}_{\mathrm{S}} \, S \, f(e) \sin^2\theta \tag{II.21}$$

où $\mathcal{K}_{\mathrm{S}}$ est la constante d'anisotropie de surface, S la surface de l'ellipsoïde, $e = c/a$ l'ellipticité de la particule, θ l'angle entre l'aimantation de surface et la normale à la surface et enfin f une fonction dépendant de la forme de la particule, et qui vaut pour une ellipsoïde :

$$f(e) = \frac{1}{2} \, \frac{(4 - 3/e^2) \arcsin e + (3/e^2 - 2)\, e \sqrt{1 - e^2}}{\arcsin e + e \sqrt{1 - e^2}} \tag{II.22}$$

Énergie magnéto-élastique

Cette anisotropie a une intensité beaucoup plus faible que les précédentes. Pour un cristal cubique elle peut se ramener à une anisotropie uniaxiale dans le cas particulier ou la contrainte appliquée se fait dans la direction d'un axe quaternaire ou

ternaire. Sinon le caractère tensoriel de son expression ne permet pas de se ramener à un cas simple.

Dans nos échantillons cette anisotropie est négligeable. Les agrégats étant préformés en phase gazeuse, leur croissance se fait sans contraintes mécaniques. Le co-dépôt permet une structuration de la matrice en présence des agrégats. Ses propriétés correspondront à un minimum d'énergie de contrainte.

Énergie Zeeman

Cette énergie apparaît lors de l'application d'un champ magnétique extérieur $\overrightarrow{H}$.

$$E_{\mathrm{W}} = \int_V \mu_0 \overrightarrow{M} \cdot \overrightarrow{H} \, \mathrm{d}V \tag{II.23}$$

Pour une aimantation homogène faisant un angle ψ avec le champ appliqué, on obtient :

$$E_{\mathrm{W}} = \mu_0 M H V \cos\psi \tag{II.24}$$

Bilan

Faisons la somme de toutes les énergies ayant un terme faisant intervenir la direction de l'aimantation de la particule. On se place dans l'hypothèse de particules monodomaines, ellipsoïdales et soumises à aucun champ. On trouve alors l'expression de l'énergie dite « énergie d'anisotropie magnétique » E_a :

$$E_a = (\mathcal{K}_{\mathrm{V}} V + \mathcal{K}_{\mathrm{S}} S) \sin^2\theta \tag{II.25}$$

Où θ est l'angle entre l'aimantation et l'axe de facile aimantation (ou direction spontanée d'aimantation). D'où la notion d'anisotropie effective parfois employée [69] :

$$\mathcal{K}_{\mathrm{eff}} = \mathcal{K}_{\mathrm{V}} + \frac{6}{D}\mathcal{K}_{\mathrm{S}} \tag{II.26}$$

où D est le diamètre de la particule.

3 Grandeurs caractéristiques

Si l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline peuvent cohabiter sans frustration, c'est rarement le cas entre l'énergie d'échange et l'énergie du champ démagnétisant. La première tend à aligner tous les moments dans une même direction quand la seconde évite la formation de pôles magnétiques en courbant les lignes de flux dans la matière. Si l'énergie du champ démagnétisant domine l'énergie d'échange, il y a formation de domaines magnétiques (ou domaines de Weiss), séparés par des parois de Bloch. La largeur des parois sera déterminée par la compétition entre énergie d'échange et énergie d'anisotropie.

Pour quantifier les énergies mises en jeu dans un matériau et déterminer son comportement, plusieurs grandeurs ont été définies. On se place dans l'hypothèse d'un matériau massif un matériau massif de constante d'échange A_{e} et d'aimantation

à saturation M_s . Son énergie de surface est négligeable. On suppose qu'il possède une anisotropie uniaxiale, de constante $\mathcal{K}$. On définit alors :

– la longueur d'échange $\mathcal{L}_{\text{éch}}$,

$$\mathcal{L}_{\text{éch}} = \sqrt{\frac{A_e}{\mu_0 M_s^2}} \tag{II.27}$$

C'est une distance caractéristique sur laquelle les interactions d'échange dominent les effets du champ démagnétisant ;

– la largeur d'une paroi de Bloch δ,

$$\delta = \pi\sqrt{\frac{A_e}{\mathcal{K}}} \tag{II.28}$$

– le facteur de qualité $\mathcal{Q}$ déduit du rapport des deux distances précédentes,

$$\mathcal{Q} = \sqrt{\frac{\mathcal{K}}{\mu_0 M_s^2}} \tag{II.29}$$

Il traduit la compétition entre l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie. Pour $\mathcal{Q} \gg 1$ le matériau est un ferromagnétique dur, pour $\mathcal{Q} \ll 1$ c'est un ferromagnétique doux.

A partir de ces grandeurs, on définit deux diamètres critiques pour des particules quasi-sphériques de diamètre D :

–

$$D_d = 72\,\mathcal{Q}\mathcal{L}_{\text{éch}} \tag{II.30}$$

rayon en dessous duquel une particule sera monodomaine ;

–

$$D_{\text{coh}} = 4\sqrt{\frac{6A_e}{\mu_0 M_s^2}} \qquad \text{soit} \qquad D_{\text{coh}} \approx 10 \times \mathcal{L}_{\text{éch}} \tag{II.31}$$

rayon en dessous duquel le renversement de l'aimantation de la particule est cohérent [70]. Tous les moments magnétiques portés par les atomes de la particule pivotent en restant alignés.

4 Modèle de Stoner et Wohlfarth

C'est un modèle simple, très largement utilisé pour modéliser le retournement d'aimantation de particules ferromagnétiques. Néanmoins, ce modèle repose sur certaines hypothèses que nous rappelons ci-dessous [71]:

– la température est supposée nulle ;
– la particule est un ellipsoïde de révolution ;
– le grand axe de l'ellipsoïde coïncide avec une direction de facile aimantation ;

– l'aimantation est homogène, son retournement aussi. On considère le moment de la particule comme un macrospin ;
– l'anisotropie est de nature volumique, on néglige l'anisotropie de surface.

C'est la dernière hypothèse qui diffère le plus de notre système.

Les énergies mises en jeu lors du retournement d'aimantation sont :

– l'énergie d'anisotropie de forme et magnétocristalline qui, compte tenu des hypothèses, agissent de manière identique. A une constante près, elles peuvent s'écrire sous un même terme d'énergie d'anisotropie E_a :

$$E_a = \Delta E \sin^2\theta \tag{II.32}$$

où ΔE est la barrière d'énergie que le système devra franchir,

– l'énergie Zeeman :

$$E_Z = -\mu_0 H M_s V \cos(\phi - \theta) \tag{II.33}$$

Les angles sont reportés sur la figure II.1. L'expression de l'énergie totale d'un particule est donc :

$$E = \Delta E \sin^2\theta - \mu_0 H M_s V \cos(\phi - \theta) \tag{II.34}$$

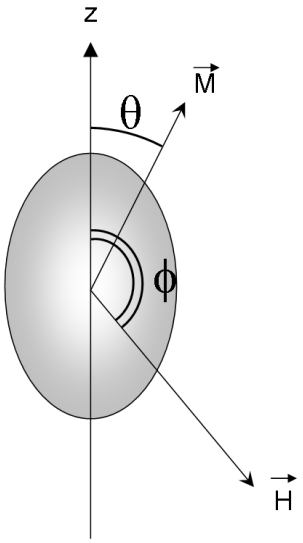


FIG. II.1 – *Représentation d'une particule dans le modèle de Stoner et Wohlfarth.*

Pour retourner l'aimantation, on applique un champ H faisant un angle ϕ avec l'axe de facile aimantation ($90° < \phi < 180°$). On peut déterminer la valeur H_{ret} pour laquelle l'aimantation va se retourner :

$$H_{ret} = \frac{2\,\Delta E}{\mu_0 M_s V}(\sin^{\frac{2}{3}}(\pi - \phi) + \cos^{\frac{2}{3}}(\pi - \phi))^{-\frac{3}{2}} \tag{II.35}$$

La figure II.2 représente l'évolution de l'énergie magnétique de la particule en fonction du champ H.

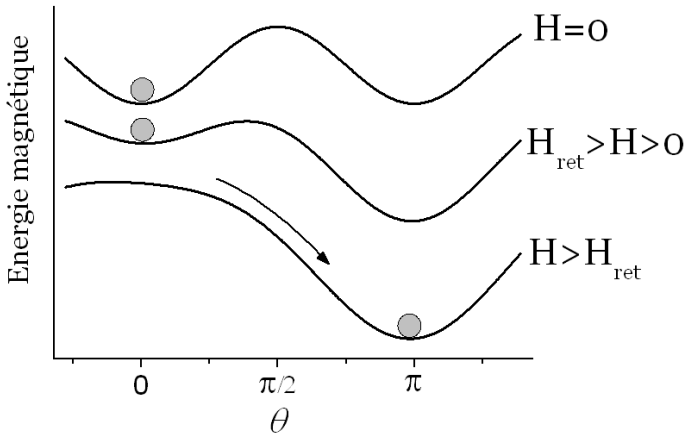


FIG. II.2 – *Évolution de l'énergie magnétique d'une particule en fonction du champ appliqué dans le modèle de Stoner et Wohlfarth.*

Dans le cas particulier où $\phi = \pi$ le retournement se fait lorsque la barrière d'énergie disparaît. La position correspondant à $\theta = 0$ devient un état métastable correspondant à un maximum d'énergie. Le retournement se produit pour :

$$H_{\text{ret}} = \frac{2\,\Delta E}{\mu_0 M_{\text{s}} V} \tag{II.36}$$

On introduit dans nos notations les variables réduites e et h, sans dimensions, définies par :

$$e = \frac{E}{\Delta E} \qquad \text{et} \qquad h = \frac{H}{H_A} \quad \text{avec} \quad H_A = \frac{2\Delta E}{\mu_0 M_{\text{s}} V}$$

On peut alors réécrire l'équation II.34 sous la forme :

$$e = \sin^2\theta - 2h\cos(\phi - \theta) \tag{II.37}$$

Cette équation nous permet de déterminer le cycle d'hystérésis décrit par la composante de l'aimantation dans la direction du champ appliqué. On a représenté ces cycles pour différentes valeurs de ϕ sur la figure II.3.

5 Le superparamagnétisme

Le superparamagnétisme apparaît dans un système lorsque l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ est voisine ou supérieure à la barrière d'énergie ΔE que nous venons d'évoquer dans le modèle de Stoner et Wohlfarth. Le retournement d'aimantation est alors activé thermiquement. Si le comportement macroscopique d'un système superparamagnétique se rapproche souvent de celui d'un matériau paramagnétique, à l'échelle microscopique les phénomènes sont fondamentalement différents. Dans le cas du paramagnétisme, l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'échange. Les moments magnétiques portés par les atomes ne sont plus couplés entre eux

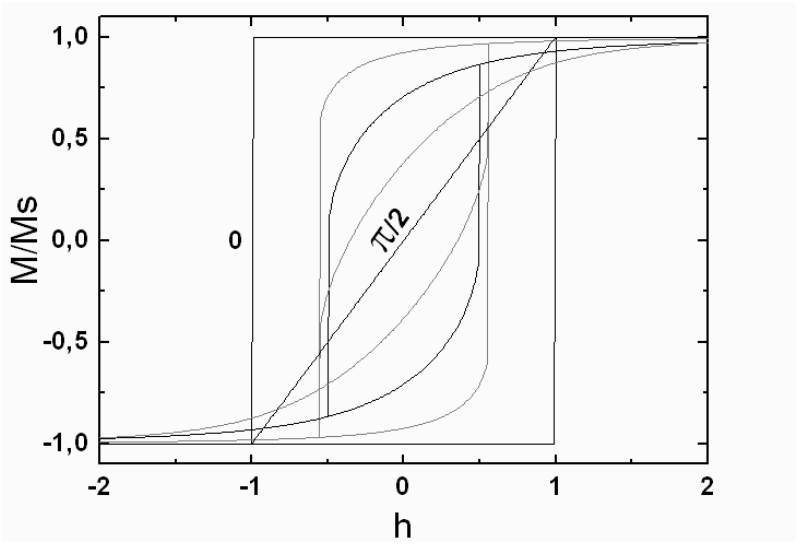


FIG. II.3 – *Cycles d'hystérésis de la composante de l'aimantation dans la direction du champ appliqué (modèle de Stoner et Wohlfarth). On a fait varier ϕ, l'angle entre le champ appliqué et l'axe de facile aimantation, de 0 à $\pi/2$.*

et fluctuent en permanence. Dans le cas du superparamagnétisme, l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'anisotropie. Le retournement d'aimantation se fait de manière cohérente entre les directions de facile aimantation avec une fréquence d'essai $f = 1/\tau$ dépendant de la température. Comme la plupart des phénomènes thermiquement activés, on peut décrire le temps de relaxation par une loi de type Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta E}{k_B T} \tag{II.38}$$

La détermination de la fréquence d'essai τ_0^{-1} dépend du modèle considéré. L'approche proposée par W. F. Brown [72,73] est plus généraliste que celle de L. Néel [74] qui pré-suppose une distribution des moments discrète. Expérimentalement, la variation de la fréquence d'essai avec la température est négligée devant le terme exponentiel. Elle vaut typiquement 10^9 Hz.

L'expression II.38 du temps de relaxation montre qu'une particule, quelle que soit son énergie d'anisotropie effective, peut spontanément relaxer. On distingue deux domaines :

- $\frac{\Delta E}{k_B T} \gg 1$. Le temps de relaxation est infiniment grand. On considère alors que l'aimantation est bloquée.
- $\frac{\Delta E}{k_B T} \ll 1$. Le temps de relaxation est infiniment petit. L'aimantation de la particule change de sens en permanence. En moyenne elle est nulle.

Avec une loi de type Arrhénius on passe continûment d'une particule bloquée (ferromagnétique) à une aimantation moyenne nulle (superparamagnétique). Mathématiquement, on effectue une moyenne temporelle[1]. Le régime intermédiaire soulève

1. Un matériau paramagnétique, lui, possède, à n'importe quel instant t, une aimantation spatiale moyenne nulle.

donc la question du temps de mesure t_{mes}. La notion de superparamagnétisme est donc relative à l'appareil de mesure et plus précisément à son temps d'acquisition :

- $t_{\text{mes}} \ll \tau$. La particule est ferromagnétique.
- $t_{\text{mes}} \gg \tau$. La particule est superparamagnétique.

Lorsque $t_{\text{mes}} = \tau$, on définit la température correspondante comme étant la température de blocage $\mathrm{T_B}$:

$$\mathrm{T_B} = \frac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}} \ln\left(\frac{t_{\text{mes}}}{\tau_0}\right)} \tag{II.39}$$

La difficulté réside dans la détermination de ΔE. Pour une particule de diamètre D, on peut l'écrire sous la forme approchée $\Delta E \approx K D^{\alpha}$. La mesure portant sur une assemblée de particules de diamètre variable, chaque particule possède une température de blocage différente. La notion de température de blocage pour une assemblée d'agrégats n'a donc pas de sens physique. Il est préférable d'introduire celle de diamètre de blocage. À une température donnée, les particules de diamètre inférieur au diamètre de blocage seront superparamagnétiques :

$$D_B(T) = \left(\frac{k_{\mathrm{B}}\mathrm{T}}{K} \ln\frac{t_{\text{mes}}}{\tau_0}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \tag{II.40}$$

Lorsqu'aucun champ magnétique n'est appliqué, les minima d'énergie magnétique du modèle de Stoner et Wohlfarth, ne sont plus symétriques (cf. figure II.2). La barrière d'énergie dépend de la valeur du champ magnétique. Mathématiquement, on le traduit par une dépendance de la valeur de K avec H. Le diamètre de blocage s'écrira alors :

$$D_B(T,H) = \left(\frac{k_{\mathrm{B}}\mathrm{T}}{K(H)} \ln\frac{t_{\text{mes}}}{\tau_0}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \tag{II.41}$$

6 Assemblée de particules

Considérons une assemblée de particules ferromagnétiques identiques dont les axes de facile aimantation sont répartis aléatoirement. Si on mesure la composante de l'aimantation suivant la direction du champ appliqué en fonction de H, on obtient le cycle d'hystérésis représenté sur la figure II.4. On a utilisé le modèle de Stoner et Wohlfarth avec les variables réduites (équation II.37). L'aimantation rémanente vaut $M/M_{\mathrm{s}} = \frac{1}{2}$ car les particules ne possèdent qu'un axe de facile aimantation. Pour des axes faciles de symétrie cubique, on aurait trouvé$M/M_{\mathrm{s}} = \frac{1}{3-\sqrt{3}}$. On notera également que $\frac{H}{H_A} \approx 0{,}5$.

Pour une assemblée de particules paramagnétiques, la composante de l'aimantation suivant la direction du champ appliquée peut être décrite par la fonction de Langevin :

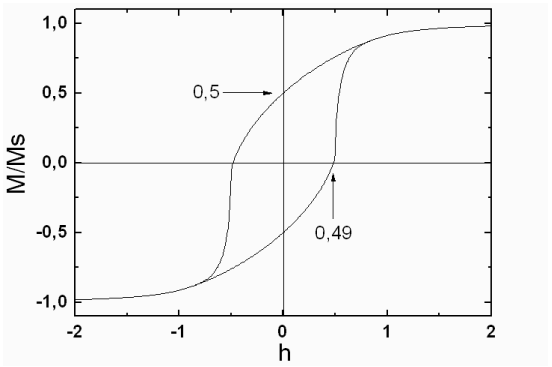
$$\frac{M}{M_{\mathrm{s}}} = \coth(x) - \frac{1}{x} \qquad \text{avec} \qquad x = \frac{\mu_0 H M V}{k_{\mathrm{B}} T} \tag{II.42}$$

Cette fonction est fréquemment utilisée pour décrire le comportement d'une assemblée de particules superparamagnétiques. Le moment total de l'assemblée peut s'écrire comme :

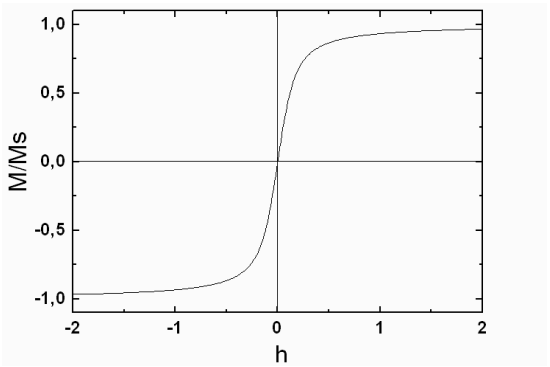
$$\frac{m}{m_\mathrm{s}} = \frac{\int_0^\infty D^3 L(x) f(D)\,\mathrm{d}D}{\int_0^\infty D^3 f(D)\,\mathrm{d}D} \qquad \text{avec} \quad x = \frac{\mu_0 H M_\mathrm{s} \pi D^3}{6 k_\mathrm{B} T} \tag{II.43}$$

Dans nos échantillons, la distribution de diamètre entraînant une distribution des températures de blocage, on aura cohabitation de deux populations d'agrégats : une ferromagnétique, l'autre superparamagnétique. La modélisation de ce résultat à partir des équations II.37 et II.42 est représentée sur la figure II.4.

(a) Particules ferromagnétiques.



(b) Particules superparamagnétiques.



(c) Particules ferromagnétiques et superparamagnétiques.

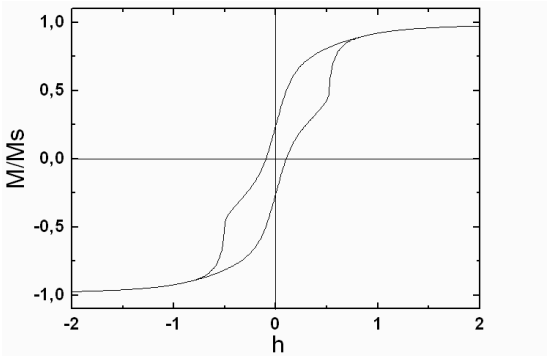


FIG. II.4 – *Composante de l'aimantation d'assemblées de particules suivant la direction d'application du champ magnétique. (a) Particules ferromagnétiques dont l'axe d'anisotropie est orienté aléatoirement. Le cycle d'hystérésis est obtenu à partir du modèle de Stoner et Wohlfarth. L'aimantation rémanente est égale à $M_{sat}/2$, le champ coercitif à $\approx H_A/2$. (b) L'aimantation de l'assemblée de particules superparamagnétiques est modélisée par une fonction de Langevin. (c) Assemblée comportant les deux populations de particules. Le résultat est la moyenne des deux courbes précédentes.*

7 Interactions entre particules

Trois types d'interaction peuvent intervenir entre les agrégats présents dans la matrice :

1. L'interaction dipolaire. Elle est indépendante du type de matrice. C'est l'interaction de plus forte intensité, elle décroît comme $1/d^3$, d étant la distance entre particules.
2. L'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY). Elle n'intervient que dans des matrices de type métallique. Elle est à l'origine d'un couplage antiparallèle entre couches ferromagnétiques [75]. Elle agit à courte distance puisqu'elle disparaissent au delà de 5 nm environ [76].
3. L'interaction de superéchange. Elle apparaît dans des matrices isolante et plus particulièrement dans des matrices d'oxyde. Son influence est à très courte distance (quelques distances inter-atomiques).

L'ensemble des résultats que nous présentons portent sur des assemblées d'agrégats noyés en matrice. Leur concentration volumique dépend des conditions de dépôt. Cette concentration est voisine de 0,5% lorsqu'ils sont noyés dans une matrice Nb, 2% dans une matrice Si et dans une matrice 7% MgO.

Si on suppose les agrégats répartis sur un réseau cubique de paramètre de maille a, ce paramètre serait de $a = 10$ nm dans le niobium, $a = 6$ nm dans Si et $a = 4$ nm dans MgO. On peut exclure les interactions RKKY et de superéchange qui sont à plus courte portée. Concernant l'interaction dipolaire, en limitant le couplage aux plus proches voisins, on déduit une température d'ordre de $\approx 0{,}2$ K dans la matrice de niobium, ≈ 1 K dans Si et ≈ 4 K dans MgO. Dans ce dernier cas le phénomène sera perceptible pour des mesures inférieures à 5 K.

8 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées par Edgar Bonet au Laboratoire Louis Néel, par magnétométrie SQUID. Outre des mesures classiques $m(H)$, nous avons réalisé des mesures $m(T)$ suivant le protocole FC-ZFC (Field Cooled - Zero Field Cooled).

Dans un premier temps, l'échantillon est refroidi jusqu'aux très basses températures (2 K). Les particules passent de l'état superparamagnétique à ferromagnétique. Les axes de facile aimantation pointent dans toutes les directions de l'espace, de manière homogène. Comme aucun champ n'est appliqué, le sens de l'aimantation d'une particule suivant son axe facile d'aimantation est aléatoire. L'aimantation moyenne de l'échantillon est donc nulle. On applique alors un faible champ magnétique H dans une direction quelconque. L'énergie magnétique de la moitié des particules se retrouve dans la situation décrite sur la figure II.2 où $H_{ret} > H > 0$. On mesure ensuite l'aimantation de l'échantillon en remontant la température. L'énergie thermique va permettre le franchissement de la barrière d'énergie d'anisotropie magnétique. Un nombre croissant de particules auront leur aimantation dans une direction proche du champ appliqué. L'aimantation atteint un maximum pour une

température dite de gel, pour laquelle un maximum de particules ont leur aimantation bloquée dans le sens du champ appliqué. En continuant le réchauffement, le retournement d'aimantation des particules devient réversible : on a dépassé leur température de blocage. L'aimantation de l'échantillon décroît au fur et à mesure que des particules passent dans un état superparamagnétique. Elle tend vers zéro pour les hautes températures. Comme nous l'avons montré dans la section précédente, la distribution de taille et de composition des agrégats entraîne une distribution de l'énergie d'anisotropie magnétique et donc une distribution des températures de blocage. Si cette dernière est relativement étroite, on peut raisonnablement assimiler la température de gel à la température de blocage T_B des particules.

Dans un deuxième temps, on redescend la température en conservant le champ appliqué. À haute température, toutes les particules étant superparamagnétiques, la courbe FC se superpose avec la courbe ZFC précédente. Lorsque les particules passent à l'état ferromagnétique, le sens de l'aimantation suivant la direction de facile aimantation est aléatoire. Une partie des particules se retrouve dans l'état énergétique décrit précédemment (figure II.2 où $H_{ret} > H > 0$), mais pour les températures encore proches de T_B, l'énergie thermique est suffisante pour franchir la barrière d'énergie. Le phénomène est irréversible. Ainsi, aux très basses températures, l'aimantation de toutes les particules est orientée dans le sens le plus proche de celui du champ appliqué. Les courbes FC et ZFC se séparent lorsque l'aimantation des particules de plus forte anisotropie, se bloque. Un écart de température important entre la séparation des courbes FC-ZFC et la température de gel caractérise une forte dispersion dans la distribution d'énergie d'anisotropie magnétique des particules.

9 Échantillons mesurés

La liste des échantillons que nous avons caractérisés par des mesures magnétiques est présentée dans le tableau II.2.

	Échantillons				
Désignation	CoPt(Nb)	CoPt(MgO)	CoPt(Si)	CoAg(Nb)	CoAg(MgO)
Agrégats	CoPt	CoPt	CoPt	CoAg	CoAg
Matrice	Nb	MgO	Si	Nb	MgO
Concent. vol.	0,5%	7%	2%	0,5%	7%
$V^{dépôt}_{matrice}$ (Å/s)	0,9	0,1	0,4	1	0,1

TAB. II.2 – *Échantillons dont les caractéristiques magnétiques ont été mesurées en SQUID. Les échantillons CoPt(MgO), CoAg(MgO) et CoPt(Si) correspondent respectivement aux échantillons n^{os} 3, 4 et 6 des mesures GISAXS et GIWAXS du Chapitre I.*

Pour obtenir l'aimantation de chaque échantillon, à partir des mesures SQUID, nous avons évalué par analyse RBS (cf. section 1 page 39) la quantité de matière magnétique déposée. Cette méthode n'est pas applicable lorsque les agrégats sont

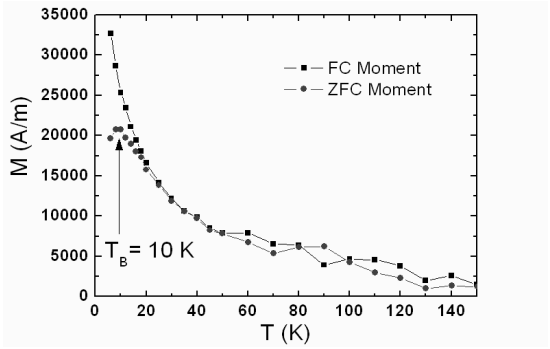
noyés dans une matrice de niobium : ils sont très dilués et leur signal est trop faible pour être exploitable. On estime alors la quantité d'agrégats déposés à l'aide de la microbalance à quartz présente dans la source d'agrégats. Cette méthode est moins précise ce qui explique les incertitudes plus importantes sur l'aimantation des agrégats noyés dans une matrice de niobium.

10 Agrégats $Co_{50}Ag_{50}$

Noyés dans une matrice de Nb

La figure II.5 présente le résultat de mesures FC-ZFC lorsque les agrégats sont noyés dans une matrice de niobium et MgO.

(a) FC-ZFC



(b) Cycle d'hystérésis.

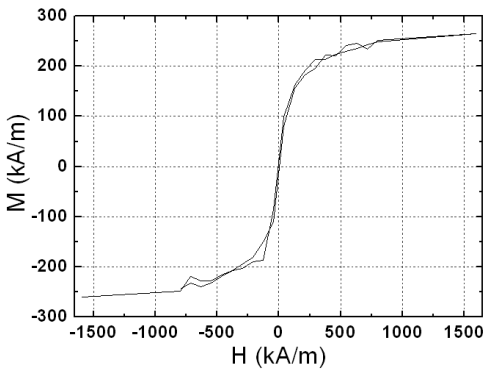


FIG. II.5 – *Mesures magnétiques sur les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ noyés dans une matrice Nb. (a) On applique un champ $\mu_0 H = 10$ mT. La température de blocage dans une matrice de niobium est voisine de* 10 K. *La mesure commence à T*= 6 K, *en dessous le niobium est supraconducteur ce qui interdit la mesure du signal des agrégats. (b) Cycle d'hystérésis à T*= 10 K. $H_C \approx 5$ kA/m.

La température de blocage des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ lorsqu'ils sont noyés en matrice de niobium atteint ≈ 10 K. Rappelons que pour des agrégats de cobalt pur, noyés dans la même matrice, la température de blocage est de ≈ 12 K. Les deux systèmes sont comparés sur la figure II.6. Une étude précédente [45] a montré que les atomes de la matrice diffusent sur deux monocouches lorsque les agrégats de cobalt sont noyés dans une matrice de niobium. L'alliage Co-Nb étant non magnétique, le volume de matière magnétique diminue dans l'agrégat. La température de blocage également. À titre de comparaison, des agrégats de cobalt noyés dans une matrice d'argent (*a priori* neutre) possèdent une température de blocage de ≈ 30 K. Ici, on remarque donc que les systèmes CoAg(Nb) et Co(Nb) ont des températures de blocage proches. Si les atomes de niobium avaient diffusé à travers la coquille d'argent, le cœur de cobalt aurait connu le même phénomène d'alliage et de diminution de volume magnétique. On aurait dû alors trouver une température de blocage beaucoup plus faible que pour le système Co(Nb), car la quantité de matière magnétique par agrégat aurait été moindre. Les deux températures de blocage sont proches, il

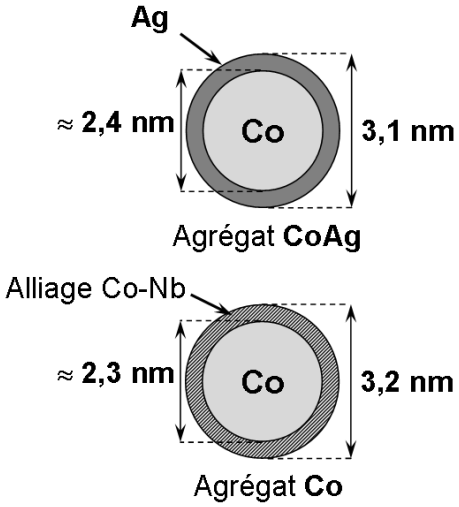


FIG. II.6 – *Comparaison des systèmes $Co_{50}Ag_{50}(Nb)$ et $Co(Nb)$. On suppose que l'agrégat $Co_{50}Ag_{50}$ a la structure idéale cœur-coquille dont les caractéristiques ont été calculées au Chapitre I page 38. Une étude précédente a montré que les atomes de la matrice diffusent sur deux monocouches lorsque les agrégats de cobalt sont noyés dans une matrice de niobium. L'alliage Co-Nb est non magnétique.*

semble que les atomes de cobalt soient protégés des interactions avec la matrice dans le système CoAg(Nb).

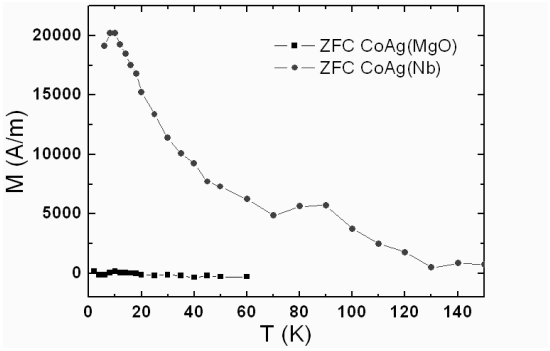
Sur la figure II.5, on a représenté le cycle d'hystérésis du système CoAg(Nb) mesuré à T= 10 K. Le champ coercitif est très faible ($H_C \approx 5$ kA/m $\equiv 6{,}5$ mT). L'aimantation à saturation est égale à $M_{sat} = 275$ kA/m $\pm$ 150 kA/m. Cette valeur est bien plus faible que pour le cobalt massif ($M_{sat} = 1430$ kA/m). Il apparaît donc qu'une grande partie des atomes de cobalt n'est plus magnétique ($\approx 80\%$). On peut concevoir que seuls les agrégats possédant une structure proche du système cœur-coquille parfait contribuent au signal ferromagnétique. Cela expliquerait les résultats obtenus avec la mesure FC-ZFC. Cela signifierait également qu'un agrégat sur 5 présenterait une structure cœur-coquille. Cette estimation est approximative compte tenu de la distribution de taille et de composition des agrégats.

Noyés dans une matrice MgO

L'aimantation des agrégats disparaît lorsqu'ils sont noyés dans une matrice MgO (cf. figure II.7). Le cycle présenté est presque complètement fermé. L'aimantation à saturation très faible. Il est possible que ce cycle soit un artefact de mesure. Le SQUID utilisé présente ce type de cycle lorsqu'on mesure des échantillons diamagnétiques. On peut donc considérer que le cobalt n'est cette fois plus magnétique du tout. Rappelons que l'oxyde de cobalt est antiferromagnétique lorsqu'il est parfaitement cristallisé et qu'il n'est pas magnétique pour une structure désordonnée. C'est probablement le cas ici : l'oxygène de la matrice réagit avec les atomes de cobalt. La coquille d'argent ne serait donc pas efficace avec la matrice MgO et cela pour deux raisons :

- La taille des atomes d'oxygène étant plus petite que celle des atomes de niobium, ils peuvent diffuser plus facilement à travers les atomes d'argent ;
- L'énergie de liaison Co-O (covalente) est beaucoup plus importante que Co-Nb (métallique).

(a) FC



(b) Cycle d'hystérésis.

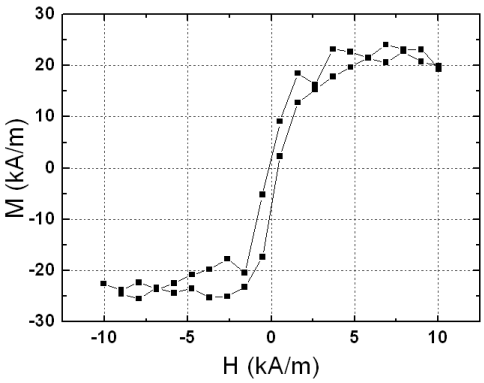


FIG. II.7 – *Mesures magnétiques sur les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ noyés dans une matrice MgO. (a) On applique un champ $\mu_0 H = 10$ mT. L'aimantation de l'échantillon est proche de zéro. Par comparaison, on a reporté la mesure FC lorsque les agrégats sont noyés dans une matrice Nb. (b) Cycle d'hystérésis à T= 2 K. Le cycle est à peine ouvert et l'aimantation très faible.*

Gaudry *et al.* [77] ont mesuré un effet similaire sur des agrégats mixtes NiAg. Les atomes d'argent étant en surface, le nickel était tout de même oxydé lorsque les agrégats étaient noyés dans une matrice d'oxyde. Ils ont conclu à une diffusion des atomes d'oxygène à travers la coquille d'argent.

11 Agrégats $Co_{50}Pt_{50}$

Nous avons rencontré des problèmes de reproductibilité durant ces mesures. Plusieurs échantillons synthétisés dans des conditions identiques ont présenté des caractéristiques magnétiques très différentes. La cause n'en a pas été déterminée. On peut penser que les agrégats sont très sensibles aux conditions de dépôt. Compte tenu de leur taille, avec 60 % des atomes en surface, de légères variations de pression ou de vitesse de dépôt de la matrice, peuvent modifier le comportement magnétique d'une majorité d'atomes.

Nous présentons les résultats portant sur les échantillons dont la structure a été caractérisée au Chapitre I (cf. tableaux II.2, I.14 et I.15).

Noyés dans une matrice de niobium

La figure II.8 présente la mesure ZC-ZFC sur un échantillon contenant des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans une matrice de niobium. La température de blocage est estimée à $T_B = 14$ K. Il est important de remarquer que les deux courbes se rejoignent à une température supérieure à 250 K. On peut expliquer ce phénomène de deux façons :

– Un partie des agrégats possède une température de blocage supérieure à 200 K. On serait en présence d'une très large distribution d'énergie d'anisotropie. Cette dispersion serait liée à la distribution de taille et de composition des

particules. Les agrégats cristallisés sous la forme $L1_0$ auraient une énergie d'anisotropie beaucoup plus forte que ceux cristallisés dans la phase A1, par exemple.

– Cet écart serait dû à un artefact de l'appareil de mesure ou à une pollution de l'échantillon. L'expérience a été répétée sur un échantillon similaire, confirmant la présence du phénomène. La forme de la courbe laisse supposer une possible dérive du champ appliqué durant l'enregistrement FC-ZFC.

Pour compléter ces observations, on a procédé à la mesure de cycles d'hystérésis à différentes températures.

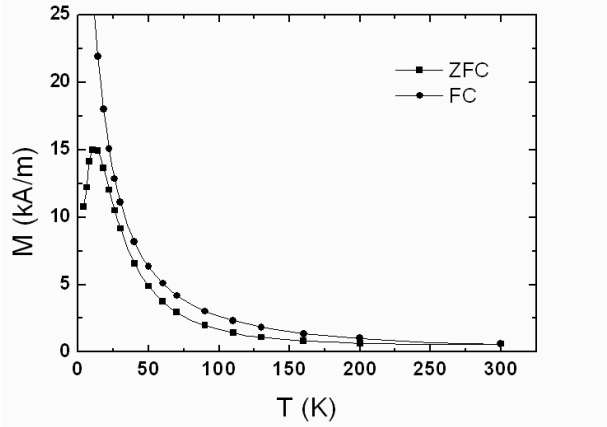


FIG. II.8 – *La mesure FC-ZFC est réalisée sous un champ* $\mu_0 H = 10$ mT. *La température de blocage est voisine de* 14 K. *Les deux courbes se rejoignent aux hautes températures (*$T >$ 250 K*), ce qui est synonyme d'une très large distribution d'énergie d'anisotropie magnétique.*

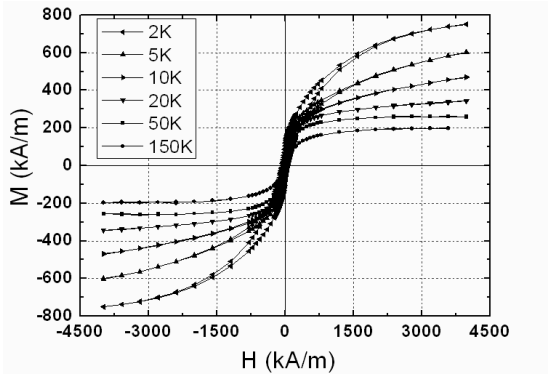
Le résultat est présenté sur la figure II.9. On voit que le champ coercitif des cycles d'hystérésis décroît rapidement aux très basses températures, puis, passé la température de blocage, il diminue très lentement. Aux basses températures, une majorité de particules passe de l'état ferromagnétique à l'état superparamagnétique.

La forme du cycle d'hystérésis à T= 2 K montre que le signal magnétique ne correspond pas à une population d'agrégats uniquement ferromagnétiques. En effet, si on fait le rapport entre l'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente, on trouve :

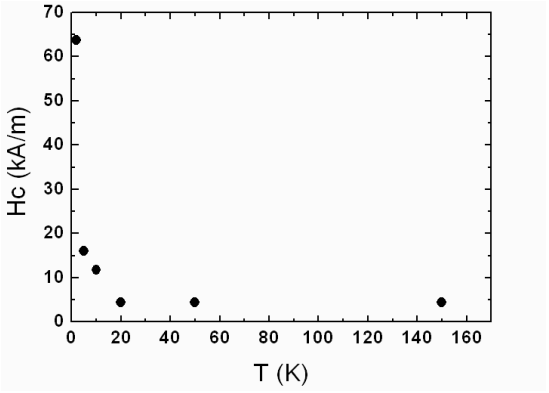
$$\frac{M_\mathrm{r}}{M_\mathrm{s}} \ll \frac{1}{2}$$

Ce résultat ne correspond pas au signal donné par une assemblée de particules ferromagnétiques d'anisotropie uniaxiale ou cubique (cf. figure II.4 (a)) mais à la superposition d'une population ferromagnétique et superparamagnétique (cf. figure II.4 (c)). Cependant, il est peu probable qu'un grand nombre de particules soit superparamagnétiques à une température de 2 K: l'énergie thermique est très faible et on est bien en dessous de la température de blocage (14 K). On serait plutôt en présence de particules paramagnétiques. Leur origine pourrait être liée à des structures désordonnées.

(a) Cycles d'hystérésis.



(b) $H_C = f(T)$.



(c) Cycle d'hystérésis à $T = 2$ K.

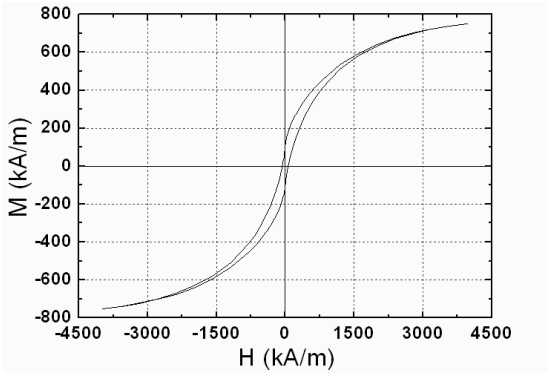


FIG. II.9 – *Mesures magnétiques sur les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans une matrice MgO. Cycles d'hystérésis et champs coercitifs à plusieurs températures.*

On peut également remettre en question l'application du modèle de Stoner et Wohlfarth pour les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$. L'anisotropie de surface n'est plus forcément négligeable. Le comportement magnétique des particules pourrait être différent de celui présenté.

L'aimantation à saturation de la phase d'alliage Co-Pt A1 (cfc chimiquement désordonnée) est d'environ 700 kA/m [78]. On trouve une aimantation à T= 2 K de 820 kA/m$\pm$100 kA/m. On est proche de la valeur du massif, ce qui impliquerait une faible interaction entre les atomes de la matrice de niobium et ceux des agrégats. Sur ce même cycle, on peut remarquer que l'aimantation n'est toujours pas saturée pour un champ appliqué de 4 MA/m ($\mu_0 H = 5$ T). L'énergie d'anisotropie magnétique est donc importante pour une grande partie des particules.

Noyés dans une matrice MgO

La température de blocage est $T_B = 40$ K environ (cf. figure II.10). On notera qu'aux très basses températures (T< 6 K) la courbe tend à remonter. On peut relier

ce phénomène au couplage dipolaire entre agrégats. Compte tenu de la concentration des particules, la température d'ordre associée avait été estimée à 4 K[1].

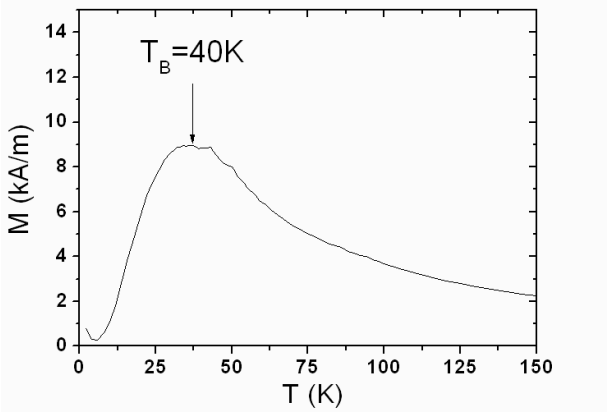


FIG. II.10 – *La mesure ZFC est réalisée sous un champ* $\mu_0 H = 10$ mT. *La température de blocage est voisine de* 40 K.

Globalement on retrouve les mêmes propriétés que précédemment. Le champ coercitif décroît très rapidement avec la température jusqu'à T_B puis diminue lentement. Le cycle à 2 K n'est toujours pas saturé pour un champ $\mu_0 H = 5$ T. L'aimantation dépasse celle du massif puisqu'elle est supérieure à 1 MA/m.

Contrairement aux agrégats $Co_{50}Ag_{50}$, les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ semblent peu affectés par la matrice d'oxyde. La différence avec la matrice de niobium se fait principalement ressentir sur la température de blocage et l'aimantation qui sont supérieures.

On s'est intéressé aux éventuelles interactions entre les atomes d'oxygène de la matrice et les atomes magnétiques. Nous allons rappeler brièvement le principe de l'interaction d'échange.

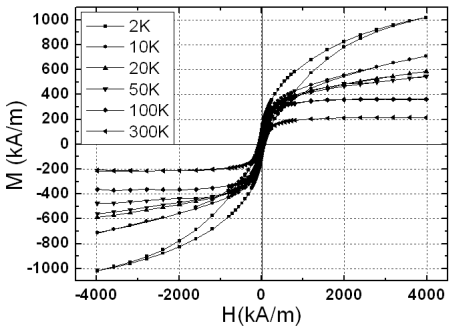
Interaction d'échange

L'interaction d'échange est à la base de comportements magnétiques particuliers. Ses effets ont été observés pour la première fois par W. H. Meiklejohn et C. P. Bean [79] sur des particules de cobalt oxydées en surface. Le phénomène se traduit généralement par un décalage en champ et/ou un élargissement du cycle d'hystérésis attendu (cf. figure11).

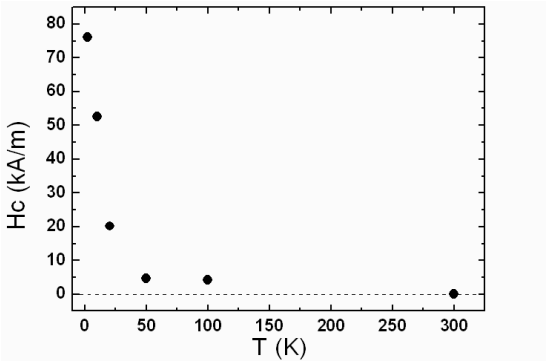
L'origine physique vient du couplage entre un matériau ferromagnétique (F) et antiferromagnétique (AF). On prendra comme exemple le cas idéal de couches parfaitement planes. La condition à remplir porte sur la température de Néel T_N de AF et la température de Curie de F T_C. On doit pouvoir saturer l'aimantation de l'échantillon à une température T telle que $T_N<T<T_C$. Puis on refroidit sous champ. À l'interface, les deux couches sont couplées lorsque $T<T_N$. Le cycle d'hystérésis alors mesuré est représenté figure II.13 avec les configurations magnétiques correspondantes.

1. Pour des agrégats de 2 nm de diamètre ayant une aimantation de 1 MA/m.

(a) Cycles d'hystérésis.



(b) $H_C = f(T)$.



(c) Cycle d'hystérésis à $T = 2$ K.

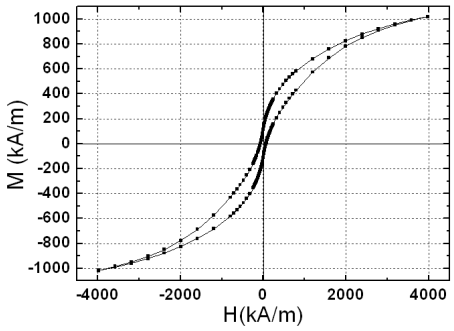


FIG. II.11 – *Mesures magnétiques sur les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans une matrice MgO. Cycles d'hystérésis et champs coercitifs à plusieurs températures.*

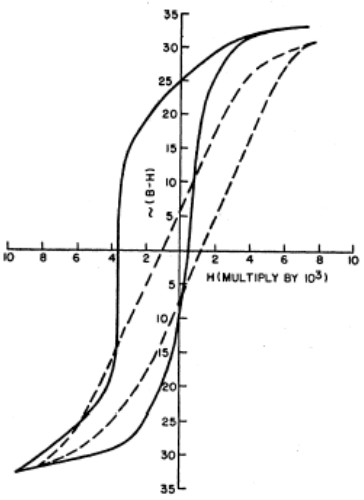


FIG. II.12 – *Illustration du phénomène d'anisotropie d'échange sur des particules de cobalt oxydées en surface. La ligne pointillée représente le cycle d'hystérésis lorsque l'échantillon a été refroidi sans champ appliqué, en trait plein lorsque l'échantillon est refroidi sous champ avant la mesure (Meiklejohn et Bean [79]).*

Tout se passe comme si un champ magnétique se superposait au champ appliqué H et décalait le cycle d'hystérésis. On parle donc parfois de champ d'échange ou « exchange bias », en anglais.

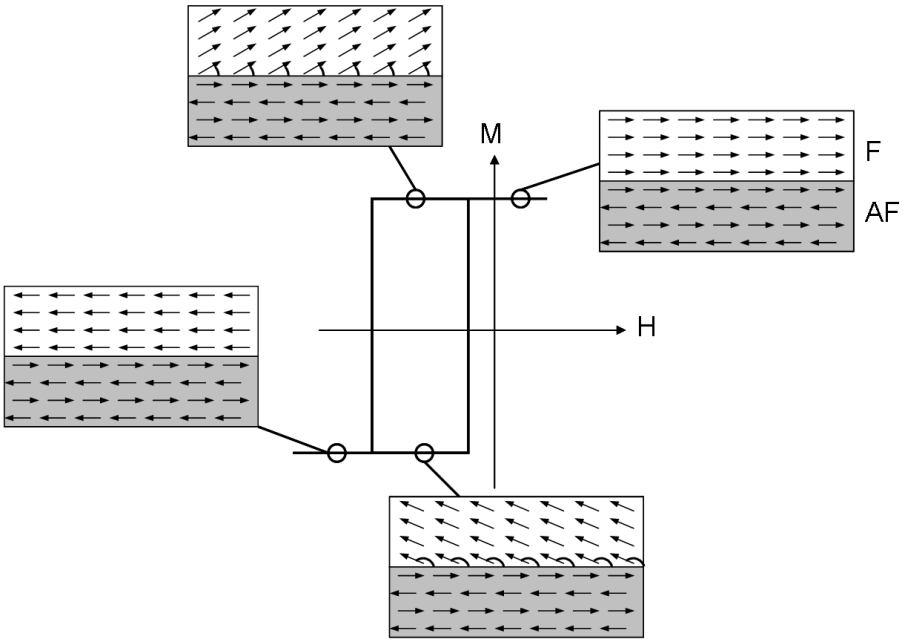


FIG. II.13 – *Schématisation de l'anisotropie d'échange. On se place dans le cas idéal d'une interface plane. On suppose que le matériau antiferromagnétique possède une forte anisotropie. À l'interface, les moments magnétiques des atomes de AF exercent un couple sur les moment atomiques voisins de F, pendant leur rotation.*

Nous avons procédé à une expérience similaire sur l'échantillon dont les caractéristiques ont été décrites dans la section précédente. Les mesures ont été réalisées par Robert Morel au CEA[1] de Grenoble. L'échantillon a été refroidi sous un champ $\mu_0 H = 3$ T. Le cycle mesuré à $T = 6$ K est alors décalé de 13 mT. Ce décalage est faible mais montre l'existence d'un couplage d'échange dans notre système. Techniquement, il nous a été impossible de descendre à de plus basses températures, et surtout d'appliquer un champ plus intense. Les effets aurait été probablement plus importants.

La présence d'un couplage d'échange dans le système CoPt(MgO) prouve la coexistence de matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans nos échantillons. Un modèle simple consiste à considérer une oxydation des couches externes de l'agrégat par la matrice. L'oxyde de cobalt étant antiferromanétique, on se trouverai dans un système équivalent à celui décrit par Meiklejohn et Bean.

Noyés dans une matrice de silicium

Des mesures magnétiques sur le système CoPt(Si) ont montré que l'échantillon n'était pas ferromagnétique, mais simplement diamagnétique. Ce constat est à relier aux mesures structurales de GIWAXS du Chapitre I, pour lesquelles on avait noté la disparition de la phase A1 des agrégats et la formation d'alliages de siliciure [80, 81]

1. Commissariat à l'Énergie Atomique, 17 avenue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex 9.

qui ne sont pas magnétiques [82, 83]. L'affinité entre atomes de cobalt et de silicium est importante. Les atomes cobalt diffusent spontanément dans le substrat lorsqu'ils sont évaporé sur un wafer de silicium. Ils forment alors une structure proche de $CoSi_2$. Pour des quantités de cobalt plus importantes, les phases Co_2Si, CoSi et $CoSi_2$ coexistent [84, 85]. Compte-tenu de la taille de agrégats ($\approx$ 150 atomes de cobalt par particule) il est difficile de différencier quelle phase est formée (voir page 61).

B Dichroïsme magnétique circulaire

Le dichroïsme traduit la dépendance d'un matériau à la polarisation de la lumière pour les phénomènes d'absorption ou de réflexion. L'effet Kerr et l'effet Faraday sont des effets magnéto-optiques dans le domaine du visible reposent sur ce principe. La rotation du plan de polarisation, la modification de l'ellipticité ou la variation de l'intensité du faisceau réfléchit permettent de déterminer les propriétés magnétiques macroscopiques du matériau. Lorsqu'on observe une variation d'absorption du faisceau incident suivant le sens de polarisation de la lumière (circulairement droite ou circulairement gauche), on parle dichroïsme magnétique circulaire.

Le dichroïsme circulaire magnétique dans le domaine des rayons X (XMCD pour X-ray Magnetic Circular Dichroism en anglais) est une technique puissante permettant de déterminer le moment orbital et de spin d'une espèce chimique présente dans le matériau[1]. Avant d'exposer les résultats, nous expliquerons qualitativement les principes physiques sur lesquels repose l'expérience. Nous détaillerons également les *règles de somme* qui permettent d'extraire les valeurs physiques des spectres expérimentaux.

1 Principe de la technique XMCD

Dans cette expérience on expose l'échantillon à un faisceau de rayons X monochromatique [86]. Un champ magnétique est appliqué pour saturer l'aimantation de l'échantillon dans la direction des photons incidents. Par convention, si le faisceau est polarisé circulairement gauche, on attribue au photon un moment de spin $+\hbar$ suivant la direction de propagation $\overrightarrow{k}$ du faisceau, $-\hbar$ dans le cas contraire. Si on soustrait le signal d'absorption de la lumière polarisée circulairement gauche à correspondant à la polarisation circulairement droite, le signal dichroïque du cobalt sera positif au seuil L_2 et négatif au seuil L_3.

Sélection chimique et sélection orbitale

Lorsqu'un atome absorbe un photon incident, il passe de son état fondamental à un état excité : un électron quitte son niveau électronique pour un niveau de plus grande énergie. Cette transition obéit à la règle d'or de Fermi. La probabilité de

1. La polarisation linéaire (XMLD) est sensible à la distribution de charge électronique environnant les atomes. Elle permet de déterminer l'anisotropie du moment orbital dans le cristal massif.

transition $\Gamma_{i\to j}$ de l'électron entre l'état initial $|i\rangle$ d'énergie E_i et $|f\rangle$ d'énergie E_f s'écrit :

$$\Gamma_{i\to j} \sim |\langle f|\mathcal{H}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{II.44}$$

où l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ s'écrit $\hat{\varepsilon}^q\vec{r}$ avec $\hat{\varepsilon}^q$ décrivant la polarisation de la lumière et $\vec{r}$ l'opérateur de position. $q = +1$ si la lumière est polarisée circulairement gauche, $q = -1$ pour la polarisation opposée. Le deuxième terme de l'équation exprime la sélectivité énergétique du phénomène. Seul un photon ayant une énergie égale à la valeur séparant les deux niveaux électroniques pourra être absorbé. Ces écarts entre niveaux étant caractéristiques d'une espèce chimique, en utilisant la longueur d'onde appropriée, on sélectionne l'espèce chimique analysée.

Par convention, on notera en majuscule les nombres quantiques faisant référence à l'atome, en minuscule ceux faisant référence à un électron. Pour un atome libre dans son état fondamental, les fonctions d'onde sont caractérisées par leurs nombres quantiques J et M_J. J désigne la valeur propre de l'opérateur de moment cinétique total $\mathcal{J}$. En présence d'un champ magnétique, M_J est sa composante suivant la direction du champ. Dans l'état excité, on désignera ces valeurs propres par J' et M'_J. L'élément de matrice de la relation précédente traduit la conservation du moment cinétique total du système électron-photon et sa partie angulaire s'écrit sous forme d'un symbole $3j$:

$$\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \tag{II.45}$$

On en déduit les règles de sélection suivantes :

- les transitions $J = 0 \to J' = 0$ ne sont pas autorisées ;
- pour une lumière polarisée circulairement gauche $\Delta M = +1 \quad \Delta J = -1{,}0{,}1$;
- pour une lumière polarisée circulairement droite $\Delta M = -1 \quad \Delta J = -1{,}0{,}1$.

L'opérateur de position $\vec{r}$ n'agissant que sur les variables d'espace, le moment de spin total S est invariant. Cela ajoute la condition $\Delta S = 0$. De plus, l'intégrale dans tout l'espace d'une fonction impaire est nulle. Or $\vec{r}$ est impair. Le produit de la fonction d'onde initiale, de l'opérateur de position $\vec{r}$ et de la fonction d'onde finale doit être pair. Cela impose une nouvelle condition : $l' - l$ est impair. l désigne la valeur propre du moment cinétique orbital de l'électron. Cette expression est valable dans le cadre du modèle à un électron où les fonctions d'onde sont des harmoniques sphériques de parité $(-1)^l$. Dans le cadre de l'approximation dipolaire et pour une transition monoélectronique, les règles de sélection s'écrivent :

$$l' - l = \pm 1 \tag{II.46}$$

$$s' - s = 0 \tag{II.47}$$

$$j' - j = 0, \pm 1 \tag{II.48}$$

$$m'_j - m_j = q \tag{II.49}$$

L'absorption électromagnétique de rayons X est donc sélective au point de vue orbital.

Principe de la détection

On peut décomposer le processus d'absorption en deux étapes aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition 3d [87]. Dans un premier temps, l'absorption d'un photon incident excite un électron de cœur de l'atome. Il transite vers un état libre de la bande de conduction, situé au dessus du niveau de Fermi. On s'intéresse au magnétisme porté par les orbitales 3d. On a donc étudié les transitions 2p→3d que l'on peut observer dans le domaine des rayons X mous. Les niveaux de cœur concernés sont les deux sous niveaux de la couche 2p [88] à savoir $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ qui correspondent respectivement aux seuils L_2 et L_3. L'écart énergétique entre ces multiplets, de l'ordre de la dizaine d'eV pour les métaux de transition 3d, est créé par l'interaction spin-orbite. Les moments orbitaux et de spin sont couplés : $\vec{l}$ et $\vec{s}$ sont parallèles pour le multiplet $2p_{3/2}$, antiparallèles pour $2p_{1/2}$.

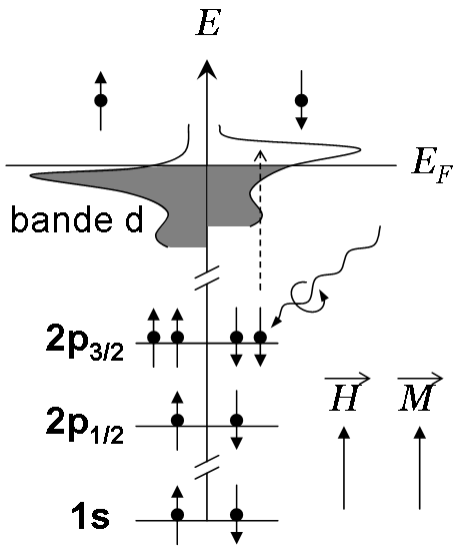


FIG. II.14 – *Principe physique du dichroïsme circulaire magnétique.*

Au seuil L_3, un photon incident polarisé circulairement gauche aura un moment cinétique $\sigma^\star = +\hbar$ parallèle au moment orbital $\vec{l}$ et au spin $\vec{s}$ des électrons de spin « up ». Leur excitation sera favorisée en comparaison des électrons de spin « down ». Au seuil L_2 et pour le même type de photons, $\sigma^\star$ et $\vec{s}$ sont anti parallèles, favorisant l'excitation des électrons de spin « down ». En tenant compte des règles de sélection présentées précédemment, on peut déterminer ces proportions en calculant le poids respectif de chaque état électronique $|j,m\rangle$.

Si on néglige le couplage spin-orbite de la bande 3d, on montre qu'au seuil L_3 une lumière polarisée circulairement gauche excite 62,5% électrons de spin « up » et 37,5% de spin « down ». Au seuil L_2, elle excite 25% d'électrons de spin « up » et 75% de spin « down ». Pour une lumière polarisée circulairement droite, il suffit d'inverser ces proportions.

La bande 3d, agit comme un détecteur polarisé en spin. Dans un matériau ferromagnétique l'interaction d'échange entre électrons de la bande 3d induit un déséquilibre entre populations de spin « up » et « down ». Pour un ferromagnétique fort comme le cobalt, la sous bande de spin « down » est quasiment pleine, seuls des états de spin « up » de l'autre bande sont accessibles. Un schéma de ce modèle en deux étapes est représenté figure II.14.

En l'absence de couplage spin-orbite dans la bande 3d, les signaux dichroïques aux seuils L_2 et L_3 sont de même intensité et de signe opposé. En présence de couplage spin-orbite, les polarisations aux seuils L_2 et L_3 changent. L'intensité des signaux dichroïques aux seuils ne va plus être égale et l'écart est lié au moment orbital.

Dans cette discussion, on a supposé que le sens du champ magnétique reste fixe, le signal dichroïque provenant de l'inversion de polarisation des photons incidents.

On peut montrer qu'il est rigoureusement équivalent de conserver la polarisation de la lumière constante et d'inverser le sens d'application du champ magnétique [89]. Pour remonter au moment orbital m_{orb} et de spins m_{spin} à partir du signal dichroïque, on utilise les règles de somme.

Les règles de somme

Ces règles peuvent être utilisées sous une forme simplifiée que nous allons présenter. Cette forme simplifiée est valable dans pour un nombre restreint de systèmes étudiés et sous des conditions particulières. Le détail du calcul et les hypothèses associées sont présentées en annexe, page 149. Rappelons que q désigne la polarisation des rayons X : $q = +1$, $q = 0$ et $q = -1$ correspond respectivement à une lumière polarisée circulairement gauche, linéairement et circulairement droite. σ^q correspond à la section efficace normalisée en énergie pour une polarisation q. On pose :

$$p = \int_{L_3} \left(\sigma^{-1} - \sigma^{+1}\right) \tag{II.50}$$

$$q = \int_{L_3+L_2} \left(\sigma^{-1} - \sigma^{+1}\right) \tag{II.51}$$

$$r = \int_{L_3+L_2} \left(\sigma^{-1} + \sigma^{0} + \sigma^{+1}\right) \approx \frac{3}{2} \int_{L_3+L_2} \left(\sigma^{-1} + \sigma^{+1}\right) \tag{II.52}$$

Alors les règles de somme s'écrivent :

$$m_{orb} = -\frac{4}{3}\, h\, \frac{q}{r}\, \mu_B \tag{II.53}$$

$$m_{spin} = -h\, \frac{6p - 4q}{r}\, \mu_B \tag{II.54}$$

Ces grandeurs sont représentées à la figure II.15.

La difficulté de l'application des règles de somme réside dans la détermination de h le nombre de trous dans la bande 3d du cobalt. Une méthode conventionnelle consiste, lors de la mesure, à utiliser une référence du matériau massif dont on connaît déjà le moment orbital et de spin, pour déterminer le rapport $\frac{h}{r}$. On utilise ce rapport pour obtenir m_{orb} et m_{spin} dans nos échantillons. Ici, ce *principe de transférabilité* doit être considéré avec précaution. En effet, nos agrégats sont noyés dans une matrice, et plus de 60% des atomes d'un agrégat sont en surface. Les interactions entre ces atomes de surface et ceux de la matrice peuvent fortement affecter le nombre de trous à comparé du massif [90,91]. Par précaution, les résultats que nous présenterons seront les moments magnétiques orbital et de spin par atome et par nombre de trous. Le rapport $\frac{m_{\mathrm{orb}}}{m_{\mathrm{spin}}}$ ne dépendant pas de h, on pourra le comparer aux valeurs présentes dans la littérature scientifique. Enfin nous donnerons *à titre indicatif* les valeurs de m_{orb} et m_{spin} obtenues en supposant que $h = 2{,}49$, valeur théorique servant de référence pour les mesures XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt [92–94].

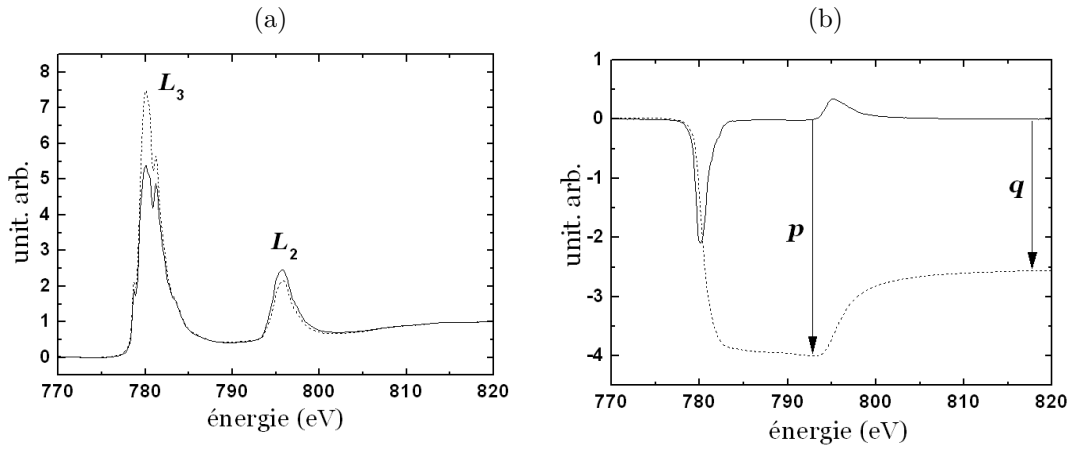


FIG. II.15 – *Signal XMCD mesuré au seuil $L_{2,3}$ du cobalt sur des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés en matrice MgO. Absorptions enregistrées pour un champ magnétique appliqué de* 6 T *dans le sens de propagation des rayons X. (a) Absorption enregistrée pour une lumière polarisée circulairement droite (traits pointillés) et gauche (trait plein). Le signal a été normalisé pour avoir un signal égal à 0 avant le seuil L_3 et égal à 1 après le seuil L_2. (b) Signal dichroïque circulaire obtenu en soustrayant les deux courbes de la figure de gauche (trait plein). En traits pointillés est représentée l'intégrale de ce signal.*

2 Résultats expérimentaux

Les mesures de dichroïsme magnétique circulaire ont été réalisées en collaboration avec Stefan Stanescu et Nick Brookes sur la ligne de lumière ID8 (Dragon Beamline) de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Tous les enregistrements ont été effectués dans la géométrie longitudinale : la direction du champ magnétique appliqué est parallèle à la direction des photons incidents. La détection est faite par rendement total d'électrons (courant d'échantillon). Les expériences ont été réalisées aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt sous un champ de 6 T.

Échantillons analysés

Trois échantillons ont été mesurés, à plusieurs températures. Ils sont composés d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés en matrice. Leur description complète est fournie au tableau II.3.

Moment orbital et moment de spin

Les signaux d'absorption aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt sont reportés figure II.16. Les mesures XMCD sur l'échantillon n° 3 (matrice Si) ont confirmé les résultats obtenus par SQUID : aucun signal dichroïque n'est obtenu. Les spectres d'absorption sont identiques, quelle que soit la polarisation de la lumière. Le cobalt n'est donc pas magnétique. Le spectre montre la présence de plusieurs pics qui pourraient être dus aux liaisons atomiques entre atomes de cobalt et atomes de silicium. Ce

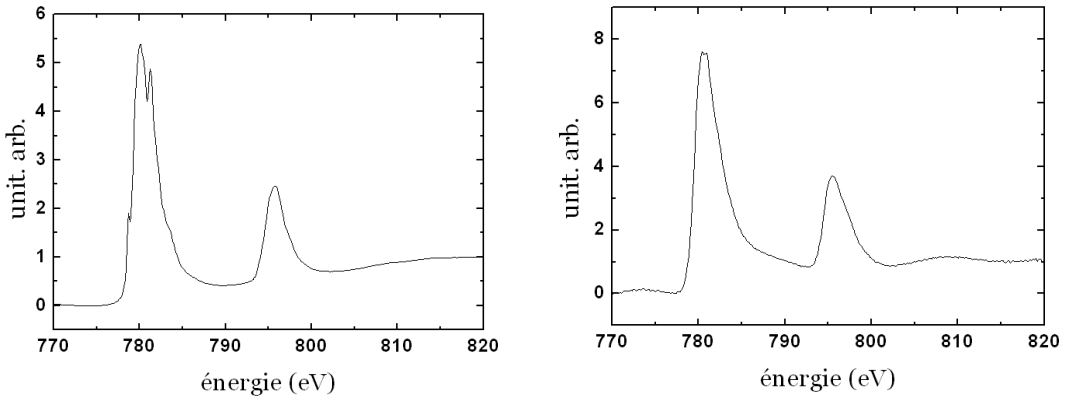
Échantillons			
Échantillon n°	1	2	3
Agrégats	$Co_{50}Pt_{50}$	$Co_{50}Pt_{50}$	$Co_{50}Pt_{50}$
Matrice	MgO	Nb	Si
$V_{\text{matrice}}^{\text{dépôt}}$ (Å/s)	0,1	1,0	0,4

TAB. II.3 – *Échantillons analysés en dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) au seuil $L_{2,3}$ du cobalt. Les échantillons n^{os} 1 et 3 ont été également analysés au Chapitre I par mesures GISAXS et GIWAXS (échantillons n^{os} 3 et 6 respectivement).*

phénomène est également observé au seuil L_3 lorsque les agrégats sont noyés dans une matrice MgO. Cette configuration de type multiplet est due à l'oxydation d'une partie des atomes de cobalt. Ces derniers ne participent pas ou partiellement, au signal dichroïque. Cette observation confirme la présence d'atomes de cobalt oxydé qui sont à l'origine du couplage d'échange mesuré par magnétométrie SQUID (cf. page 95).

Les résultats des mesures XMCD des échantillons n^{os} 1 et 2 sont rassemblés dans le tableau II.4.

(a) Agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ dans une matrice MgO (b) Agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ dans une matrice Nb



(c) Agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ dans une matrice Si

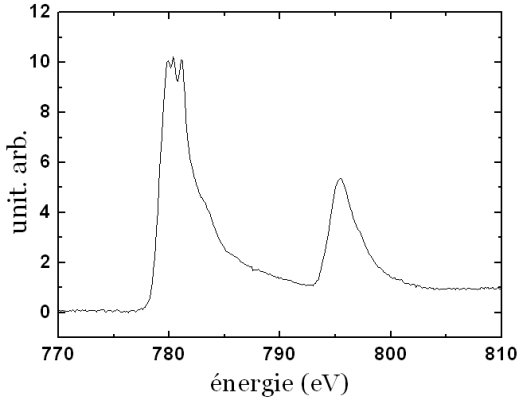


FIG. II.16 – *Signal d'absorption mesuré aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt pour des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans différentes matrices. (a) Matrice MgO. On note au seuil L_3 la présence caractéristique de plusieurs pics liés à une configuration de type multiplets : une partie des atomes de cobalt est oxydée. Ces atomes ne participent pas, ou peu, au signal dichroïque. (b) Matrice Nb. Le pic d'absorption au seuil L_3 a la forme attendue pour du cobalt métallique. (c) Matrice Si. Au seuil L_3 on remarque la présence de plusieurs pics. Ce phénomène est probablement dû à la formation d'alliages de cobalt avec le silicium. Aucun signal dichroïque ne sera observable sur cet échantillon : pour une polarisation circulaire de sens opposé, les deux courbes sont superposées. Un fond continu a été soustrait des spectres d'absorption pour les matrices de niobium et de silicium.*

$Co_{50}Pt_{50}$ dans une matrice MgO

Température	$m_{\mathrm{orb}}/m_{\mathrm{spin}}$	m_{orb}/h (μ_{B}/at.)	m_{spin}/h (μ_{B}/at.)	m_{tot}/h (μ_{B}/at.)	m_{orb} (μ_{B}/at.)	m_{spin} (μ_{B}/at.)	m_{tot} (μ_{B}/at.)
4 K	0,25	0,061	0,24	0,30	0,15	0,60	0,74
80 K	0,18	0,033	0,18	0,22	0,08	0,46	0,54
300 K	0,21	0,030	0,14	0,17	0,07	0,35	0,42
Incertitude	±0,05	±0,005	±0,02	±0,025	±0,02	±0,05	±0,07

$Co_{50}Pt_{50}$ dans une matrice Nb

Température	$m_{\mathrm{orb}}/m_{\mathrm{spin}}$	m_{orb}/h	m_{spin}/h	m_{tot}/h	m_{orb}	m_{spin}	m_{tot}
4 K	0,31	0,025	0,08	0,1	0,06	0,20	0,26
80 K	0,28	0,023	0,08	0,1	0,06	0,20	0,25
300 K	0,28	0,015	0,05	0,07	0,04	0,13	0,17
Incertitude	±0,05	±0,005	±0,02	±0,025	±0,02	±0,05	±0,07

TAB. II.4 – *Mesures XMCD au seuil $L_{2,3}$ du cobalt sur des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans différentes matrices. Le champ appliqué était de* 6 T*. Les valeurs de m_{orb} et m_{spin} sont obtenues en utilisant une valeur théorique du nombre de trous $h = 2{,}49$ dans la couche 3d [94].*

Mesures XMCD au seuil $L_{2,3}$ du cobalt (μ_B/atome)

Système	Phase	m^A_{orb}/h	$m^{\perp}_{\mathrm{orb}}/h$	m^A_{orb}	$m^{\perp}_{\mathrm{orb}}$
Couche $Co_{50}Pt_{50}$	$L1_0$	0,076	0,099	0,20	0,26
Couche $Co_{25}Pt_{75}$	$L1_0/L1_2$	0,058	0,133	0,13	0,30
Couche $Co_{32}Pt_{68}$	$L1_2$	−0,009	0,067	−0,02	0,15
Incertitude		±0,002	±0,002	±0,02	±0,02

TAB. II.5 – *Mesures XMCD au seuil $L_{2,3}$ du cobalt à* 300 K *sous un champ de* 5 T*, sur des couches minces Co_xPt_{1-x} réalisées par W. Grange* et al. *[58, 95]. Pour le premier système le nombre de trous utilisé dans le traitement de donné est de* 2,63*. Pour les deux derniers $h = 2{,}25$. Les systèmes n^{os} 1 et 2 ont une symétrie cristalline uniaxiale, le troisième une symétrie cubique. m^A_{orb} désigne le moment orbital dans le plan de la couche, $m^{\perp}_{orb}$ le moment orbital perpendiculaire à la couche.*

La variation du moment orbital et de spin en fonction de la température est beaucoup plus marqué pour les agrégats noyés dans la matrice d'oxyde : entre 4 K et 80 K le moment orbital est divisé par 2. Le moment de spin, lui, décroît progressivement.

Les mesures SQUID ayant permis de déterminer une aimantation de l'échantillon de 215 kA/m à 300 K, on en déduit un moment par atome de platine $m_{\mathrm{tot}} = 0{,}23 \pm 0{,}09 \mu_B$.

En comparant les valeurs obtenues pour les deux matrices, on note que les moments orbitaux et de spin sont 2 à 3 fois plus faibles lorsque les agrégats sont noyés dans la matrice de niobium. Les interactions agrégat-matrice sont donc plus importantes dans ce dernier cas. Les études précédentes ont déterminé que l'alliage

Mesures XMCD au seuil $L_{2,3}$ du cobalt (μ_B/atome)

Système	Phase	m_{orb}/m_{spin}	m_{orb}	m_{spin}	m_{tot}
Agrégats Co	cfc	0,25	0,14	0,55	0,69
Co massif	hex	0,1	0,15	1,6	1,75
Incertitude		±0,06	±0,02	±0,05	±0,07

TAB. II.6 – *Mesures XMCD au seuil $L_{2,3}$ du cobalt sur des agrégats de cobalt pur noyés dans une matrice de niobium. La température est de* 5,3 K *pour un champ appliqué de* 3 T *(aimantation saturée).*

cobalt-niobium n'est pas ferromagnétique et qu'un agrégat de cobalt noyé dans une matrice de niobium voit son volume magnétique diminué, les atomes de niobium diffusant dans l'agrégat sur une épaisseur de deux monocouches [59]. Des mesures XMCD réalisées sur ces agrégats sont présentées tableau II.6. Les moments orbitaux et de spin que nous avons mesurés sont 2 fois plus faibles. Si on considère que le phénomène de diffusion des atomes de niobium dans un agrégat de cobalt se produit également dans un agrégat $Co_{50}Pt_{50}$, il est probable que son volume magnétique soit diminué.

Les agrégats de cobalt possèdent un diamètre de 3,2 nm ($\sim$ 1300 atomes dont 40 % en surface). Une diffusion sur deux monocouches réduit le diamètre magnétique à 2,3 nm ($\sim$ 550 atomes). Les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ possèdent un diamètre de 2 nm soit environ 300 atomes dont la moitié de cobalt et 40 % en surface. Une diffusion sur deux monocouches réduirait le volume magnétique de l'agrégat à $\sim$ 60 atomes (1,2 nmde diamètre). Autrement dit, 80 % des atomes de cobalt ne seraient plus ou peu magnétique.

Ce calcul d'ordre qualitatif met en évidence l'influence croissante de la matrice avec la diminution de taille des particules. C'est certainement l'un des facteurs expliquant les faibles valeurs de moment orbital et de spin mesurées sur les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans une matrice de niobium. Nous avons montré lors de précédentes études que la diffusion des atomes de la matrice dans les agrégats augmente avec la vitesse de dépôt de la matrice. La matrice MgO étant déposée 10 fois moins vite que celle de niobium, le phénomène de diffusion est probablement moins marqué pour ces agrégats.

Par comparaison, on a reporté les valeurs du moment orbital des atomes de cobalt mesurées sur des couches minces de composition Co_xPt_{1-x} à 300 K (cf. tableau II.5). On distingue les moments mesurés dans le plan de la couche m^A_{orb} et hors du plan $m^{\perp}_{orb}$. On note l'influence de la structure cristalline de la couche sur la valeur des moments : les couches n^{os} 2 et 3 possèdent des compositions proches mais la première a une structure tétragonale alors que la seconde possède une symétrie cubique. L'anisotropie de la phase tétragonale se traduit par une forte augmentation des moments orbitaux. Les agrégats que nous avons mesurés étant cristallisés sous forme cfc, ils possèdent une symétrie cubique. Cette propriété contribue à diminuer la valeur du moment orbital dans nos agrégats.

Cycles d'hystérésis

On a mesuré les cycles d'hystérésis [96] sur les systèmes CoPt(Nb) et CoPt(MgO) à différentes températures. Les résultats sont présentés figure II.17.

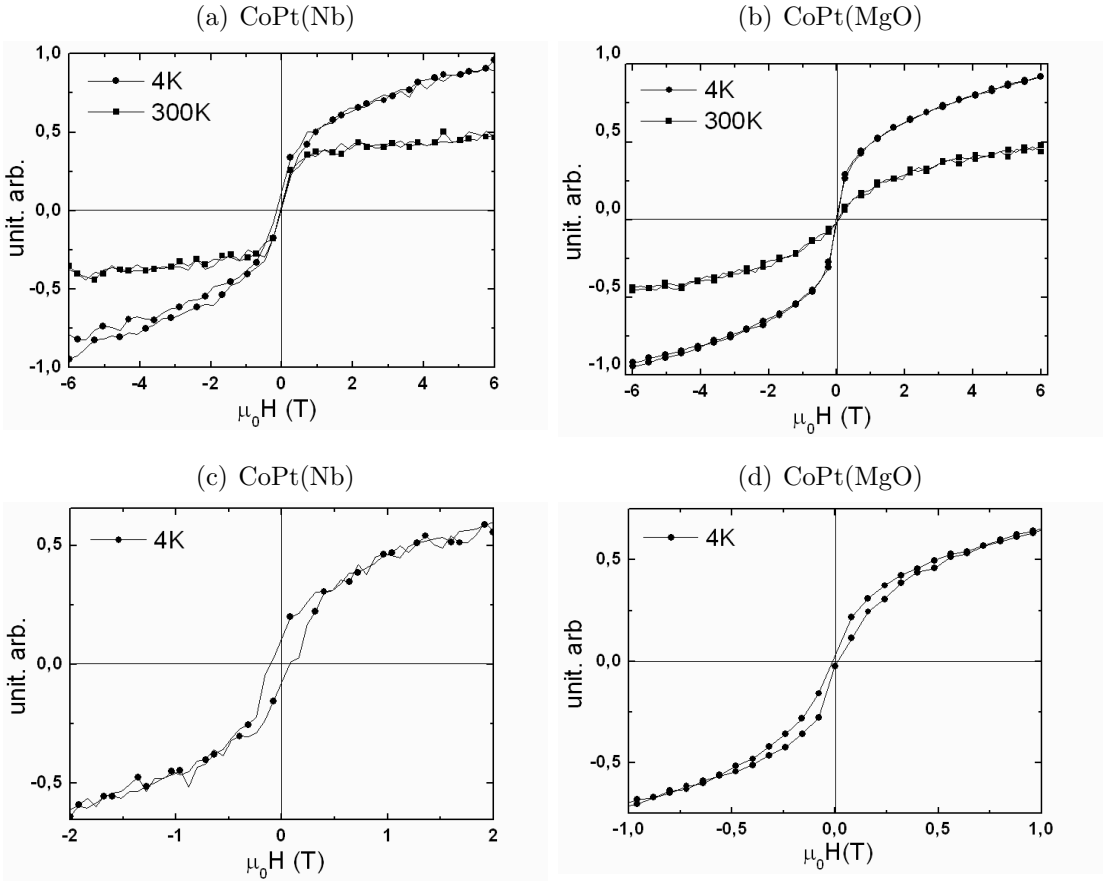


FIG. II.17 – *Signal d'absorption mesuré aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt pour des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans différentes matrices et à plusieurs températures. (a) et (b) Agrégats noyés dans une matrice Nb et MgO respectivement. Aux basses températures l'aimantation n'est pas saturée à* 6 T. *(c) et (d) Cycles d'hystérésis mesurés sur les même échantillons avec un pas plus fin.*

Les cycles montrent des comportements similaires à ceux mesurés par magnétometrie SQUID. Aux basses températures, l'aimantation des atomes de cobalt n'est pas saturée lorsqu'on applique un champ de 6 T. Ce phénomène confirme la présence de particules à forte anisotropie. Aux hautes températures l'allure du cycle diffère selon la matrice : la valeur à saturation est atteinte plus rapidement pour le système CoPt(Nb). L'anisotropie semble être donc plus marquée lorsque les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ sont noyés dans la matrice MgO.

C Discussion et conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés magnétiques des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ et $Co_{50}Pt_{50}$. Nous avons procédé à des mesures de magnétométrie SQUID et XMCD.

Les mesures semblent montrer que les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ sont protégés des interactions avec la matrice de niobium, ce qui tendrait à confirmer la structure cœur-coquille pour ces particules. La température de blocage est identique à celle d'agrégats de cobalt purs contenant plus d'atomes de cobalt. Cependant, l'aimantation disparaît complètement lorsque les agrégats sont noyés dans la matrice MgO. La coquille ne protégerait pas les atomes de cobalt de l'oxydation. La faible taille des atomes d'oxygène et les énergies de liaison mises en jeu sont probablement à l'origine du phénomène.

La disparition de l'aimantation lorsque les agrégats sont noyés dans la matrice d'oxyde laisse penser que l'ensemble des atomes de cobalt est concerné par l'oxydation. Cependant, les mesures GIWAXS présentées au Chapitre I (cf. page 63) ont montré la présence de cristallites de cobalt cristallisée sous forme cfc et de diamètre $D \approx 1$ nm. L'action des atomes d'oxygène responsables de la disparition du magnétisme des atomes de cobalt se ferait donc sans perturber entièrement la structure cristallographique.

Les propriétés des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ sont plus complexes. Les cycles d'hystérésis montrent qu'aux basses températures l'aimantation de l'échantillon n'est toujours pas saturée pour un champ appliqué 6 T. Certaines particules possèdent donc une forte anisotropie. Cependant, la forme des cycles d'hystérésis aux basses températures suggère qu'une autre portion de particules est paramagnétique.

Par opposition aux agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ conservent leurs caractéristiques ferromagnétiques lorsqu'ils sont plongés dans la matrice d'oxyde. Des refroidissements sous champ ont révélé la présence de couplage d'échange. Des particules seraient constituées d'un cœur ferromagnétique entouré de couches antiferromagnétique dues à l'oxydation d'atomes de cobalt par la matrice. Cette observation corroborerait les observations GIWAXS qui ont mesuré une taille de cristallite ($D_c \approx 1{,}3$ nm) inférieure au diamètre moyen mesuré par microscopie électronique ($D_{\text{moy}} \approx 2{,}1$ nm).

L'oxydation d'une partie des atomes de cobalt a été confirmée par la forme du seuil d'absorption L_3 des mesures de dichroïsme. On s'attend donc à une aimantation à saturation des agrégats plus faible que pour la phase A1 $Co_{50}Pt_{50}$ massive. Les mesures SQUID ont montré quelles étaient identiques. L'explication peut venir des états magnétiques de surface qui jouent un rôle prépondérant pour les nanoparticules [69, 97] et qui sont négligés dans le modèle de Stoner et Wohlfarth.

Les synthèses par voie chimique sont les plus employées pour l'obtention d'agrégats Co_xPt_{1-x}. Le diamètre moyen des particules est 2 à 5 fois plus grand que celui de nos agrégats [48, 50, 53], avec de fortes dispersions. De plus la forme des particules

n'est pas toujours sphérique [52]. La structure des agrégats obtenus est systématiquement la phase A1. Les champ coercitifs sont alors faibles [47]. Les expérimentateurs recuisent les particules pour obtenir la phase $L1_0$. Les champ coercitifs mesurés sont alors beaucoup plus importants et les particules sont bloquées à la température ambiante. Cependant, le recuit conduit à la coalescence des particules et souvent à leur fusion. Les volumes magnétiques en jeu ne sont plus comparable aux nôtres.

Une comparaison de ces propriétés magnétiques avec nos particules paraît difficile, tant les systèmes sont différents. La dispersion des propriétés magnétiques de nos agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ est certainement reliée à leur faible taille ($\approx$ 2 nm) pour laquelle 60% des atomes se retrouvent en surface. Ils sont probablement plus sensibles aux conditions de dépôt et à la diffusion des atomes de la matrice que les agrégats Co ou $Co_{50}Ag_{50}$. Les caractéristiques magnétiques des échantillons à base d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ n'ont pas toujours été reproductibles. Pour approfondir cette étude, il serait intéressant de trier en masse les particules afin de travailler sur des distributions de taille et de composition plus étroites. Les propriétés des particules seraient probablement plus homogènes ce qui simplifierai les interprétations.

CHAPITRE III

Mesures locales

A Densité d'états locale d'une couche supraconductrice contenant des agrégats magnétiques

Cette étude a été menée en collaboration avec Laurent Crétinon, Hervé Courtois et Bernard Pannetier du Centre de Recherche sur les Très Basses Températures[1] de Grenoble. Grâce à un microscope effet tunnel fonctionnant aux très basses températures, nous avons mesuré la densité d'états locale de couches de niobium contenant des agrégats de cobalt.

Le but de cette expérience est d'observer l'influence mutuelle de deux ordres électroniques antagonistes : le ferromagnétisme dans lequel tous les spins électroniques sont couplés parallèlement, et l'état supraconducteur où des électrons de spin antiparallèle s'apparient. En juxtaposant ces deux systèmes nous nous sommes attachés à observer les modifications de la densité d'états du supraconducteur et son évolution spatiale. Nous avons complété ces expériences par des mesures de transport électronique pour déterminer les grandeurs caractéristiques de la couche supraconductrice.

1 Supraconductivité

La découverte de la supraconductivité date du début du siècle dernier (1911) grâce aux travaux de Kamerlingh Omnès sur le mercure. Elle se traduit macroscopiquement par une absence de résistivité lors du passage d'un courant et un comportement diamagnétique parfait. Lorsqu'on applique un champ H_0, un champ de même intensité et de sens opposé se crée dans tout le volume du supraconducteur. La somme des deux étant nulle, aucun champ ne peut pénétrer dans le matériau[2].

L'état supraconducteur n'existe qu'aux basses températures. Au dessus d'une température T_C dite *température critique*, le matériau retrouve son état normal.

1. CRTBT, CNRS associé à l'Université Joseph Fourier, 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France.

2. Comme nous le verrons par la suite, le champ pénètre en fait sur une faible épaisseur caractéristique λ_L, que nous définirons.

Un supraconducteur conventionnel possède généralement une température critique ne dépassant pas 20 K. De même, il existe un courant critique I_C et un champ magnétique critique H_C dont l'intensité ne peut être dépassée sans faire transiter le supraconducteur dans son état normal. Il existe une classe de matériau appelée *supraconducteurs à haute température* découverte il y a moins de 20 ans dont les températures critiques peuvent atteindre 120 K. Leur fonctionnement n'est à l'heure actuelle pas complètement compris mais diffère *a priori* des supraconducteurs conventionnels. Chez ces derniers, l'explication de la supraconductivité repose sur une interaction électron-phonon.

Densité d'états dans un supraconducteur

Le modèle BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) [98] postule la présence d'un potentiel d'interaction V_{eff} entre deux électrons de conduction via le réseau cristallin dans lequel ils se déplacent. La paire ainsi formée, de spins anti-parrallèles, se déplace librement dans le supraconducteur. Ce sont ces *paires de Cooper* qui sont à la base des propriétés macroscopiques : absence de résistance au passage d'un courant électrique et courants de surface en présence d'un champ magnétique. L'interaction attractive entre électrons conduit à l'ouverture d'un gap dans la densité d'états, de largeur 2Δ et centré sur l'énergie de Fermi. La densité d'états est nulle[1] dans la bande interdite et diverge à proximité : ce sont les *pics de cohérence* (cf. figure III.1). Le nombre total d'états électroniques est conservé entre l'état normal (**N**) et supraconducteur (**S**).

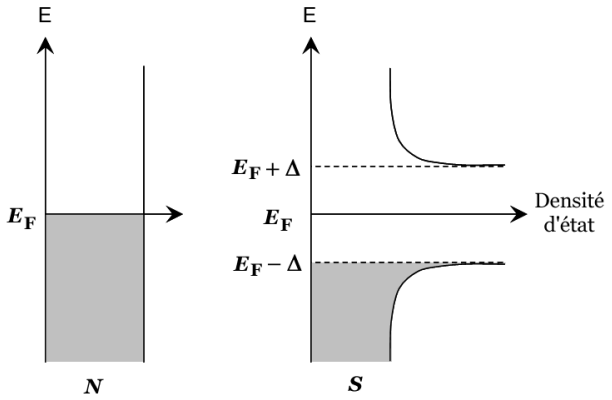


FIG. III.1 – *Densité d'états d'un métal dans son état normal (**N**) et supraconducteur (**S**), au voisinage du niveau de Fermi.*

Dans le cas où le supraconducteur n'est pas homogène, le potentiel de paire Δ varie localement. On le définit alors comme $\Delta(x) = V_{eff}\mathcal{F}(x,y,z)$ où $\mathcal{F}(x,y,z)$ est la fonction d'onde $\mathcal{F}(x,y,z,\epsilon)$ d'une paire de Cooper intégrée sur tous les états d'énergie occupés.

1. Certains états peuvent apparaître dans la bande interdite en cas d'effets inélastiques dans le supraconducteur.

Longueurs caractéristiques

Dans un métal normal, les électrons subissent des interactions élastiques avec le réseau cristallin. Ce caractère diffusif est défini par le libre parcours moyen des électrons noté l_p. La distance moyenne l parcourue par un électron après un temps t s'exprime à l'aide du coefficient de diffusion $D = \frac{1}{3} v_F l_p$, où v_F est la vitesse des électrons situés à l'énergie de Fermi. On a la relation :

$$l = \sqrt{Dt} \tag{III.1}$$

Dans le cas d'un supraconducteur, l'étendue spatiale du couplage entre paires d'électrons dépend de son temps de vie. Pour un cristal parfait, les équations du modèle BCS [99] définissent la longueur de cohérence ξ :

$$\xi = \frac{\hbar v_{\mathrm{F}}}{\pi \Delta} \tag{III.2}$$

Si le supraconducteur présente des défauts, le libre parcours moyen peut devenir inférieur à la longueur de cohérence définie ci dessus. Dans ce cas il faut tenir compte des interactions de type élastique. Le temps de vie de la paire de Cooper est donné par la relation $t = \hbar/(2\Delta)$. D'où l'expression de la longueur de cohérence dans un supraconducteur diffusif :

$$\xi_{\mathrm{S}}^{\mathrm{diff}} = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\Delta}} \tag{III.3}$$

La longueur de cohérence, souvent assimilée à la taille d'une paire de Cooper. Généralement, elle est plusieurs dizaines de fois supérieure à la distance inter atomique. Pour l'aluminium, elle atteint même plusieurs milliers de fois cette distance. C'est sur cette distance caractéristique qu'évoluent les propriétés supraconductrices d'un matériau.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, un supraconducteur génère spontanément des courants de surface dont les effets sont opposés au champ appliqué. Le champ magnétique à l'intérieur du matériau est nul, les lignes de champ contournant le supraconducteur : c'est l'effet Meissner. Pour un supraconducteur dit de *type I*, le champ pénètre dans le matériau sur une épaisseur λ_L, la longueur de pénétration, inférieure à la longueur de cohérence ξ. Pour une valeur H_{C} du champ appliqué, le supraconducteur retrouve son état normal avec une transition du premier ordre. Pour un supraconducteur de *type II*, la longueur de pénétration λ_L est supérieure à ξ. La transition entre l'état supraconducteur et l'état normal se fait progressivement. À partir d'une valeur H_{C1}, le matériau laisse pénétrer le champ sous forme de vortex. Ces entités sont formées d'un cœur normal de diamètre $\approx \xi$ entouré de distributions de courant sur une épaisseur caractéristique liée à λ_L. Chaque vortex contient un quantum de flux $\phi_0 = h/(2\mathrm{e})$. En augmentant le champ, le nombre de vortex croît jusqu'à une valeur de champ $H_{\mathrm{C2}} = \phi_0/(2\pi\xi^2)$ puis le matériau transite dans son état normal.

Pour le calcul des champ critiques, on utilise préférentiellement les équations phénoménologiques de Ginzburg-Landau [100] qui ont précédé l'approche microscopique

BCS. Elles permettent une meilleur prédiction des valeurs de champ critique dans le cas particulier des couches minces. Pour une même valeur de température critique un supraconducteur de type II aura généralement un champ critique supérieur à celui d'un supraconducteur de type I.

Le niobium, matériau supraconducteur utilisé dans nos échantillons, est un des rares matériaux pur de type II. Précisons cependant que tous les matériaux supraconducteurs sont de type II lorsqu'ils sont sous forme de couche mince. Les valeurs de ξ et λ_L se trouvent modifiée par cette géométrie et leur rapport évolue de telle sorte qu'un supraconducteur de type I changera progressivement de comportement pour acquérir les propriétés d'un supraconducteur de type II.

2 Effets de proximité : interface N-S

Longueurs caractéristiques

Lorsqu'on met en contact un supraconducteur avec un métal normal, les matériaux s'influencent mutuellement sur des distances finies à l'interface. Le métal normal adoptera un comportement similaire à celui d'un supraconducteur sur une distance L_T, la longueur de cohérence thermique :

$$L_T = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\pi k_{\mathrm{B}} T}} \tag{III.4}$$

P. G. de Gennes a montré que les paires de Cooper perdent leur cohérence sous l'influence de l'énergie thermique. La densité d'électrons supraconducteurs dans le métal normal décroît exponentiellement [101]. Si on note $|\psi|^2$ l'amplitude de paire et x la distance à l'interface :

$$|\psi|^2 \propto \exp\left(-\frac{x}{L_{\mathrm{T}}}\right) \tag{III.5}$$

Le potentiel d'interaction V_{eff} étant nul dans le métal normal, c'est $\mathcal{F}$ l'amplitude de paire qui fournit les renseignements sur les propriétés supraconductrices de **N**. Pour illustrer ce phénomène, un exemple de l'évolution de la LDOS (Local Density Of States) de l'or en fonction de la distance à l'interface avec du niobium supraconducteur est donnée sur la figure III.2. On observe l'ouverture d'une bande interdite dans la densité d'états de l'or lorsqu'on se rapproche de l'interface.

Réciproquement, dans le supraconducteur la cohérence des paires de Cooper est atténuée sur une distance $\xi_{\mathrm{S}}^{\mathrm{diff}}$ par rapport à l'interface. Si l'épaisseur du supraconducteur est voisine de $\xi_{\mathrm{S}}^{\mathrm{diff}}$ sa température critique peut être affaiblie par la présence d'électrons « normaux ». Nous allons développer les phénomènes intervenant à l'échelle microscopique au niveau de l'interface.

Description microscopique

Si on s'intéresse aux trajectoires des électrons ou des trous à l'interface **N-S**, plusieurs phénomènes sont possibles en fonction de la qualité de l'interface [103–105].

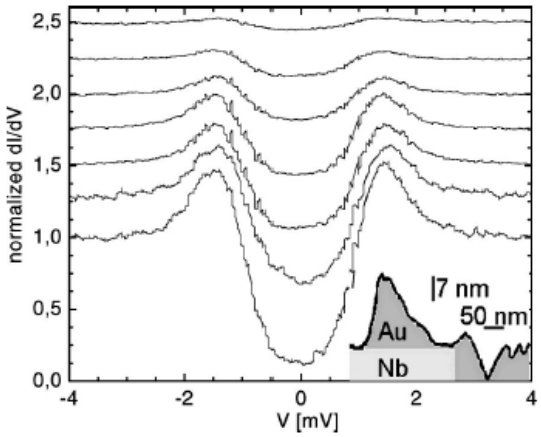


FIG. III.2 – *Mesures STM à* 1,5 K *par Vinet* et al. *[102] de la LDOS de l'or et évolution en fonction de la distance à l'interface Au-Nb. Les courbes ont été artificiellement décalées pour une meilleure lisibilité. La courbe du haut est mesurée au sommet du pic d'or (cf. encart), la courbe du bas correspond à une mesure au pied du pic.*

Le phénomène classique correspond à une réflexion spéculaire. Il sera prédominant si l'interface **N**-**S** est de mauvaise qualité.

Une particule se présentant avec une énergie $\epsilon = E - E_F$ telle que $|\epsilon| > \Delta$ peut être transmise directement dans le supraconducteur. Le phénomène peut également se produire avec un changement de nature de la particule : l'électron est transmis sous forme de trou de même énergie, et *vice versa*.

Un électron ayant une énergie $|\epsilon| < \Delta$ peut être transmis dans **S** sous forme de paire de Cooper, un trou étant simultanément rétro-diffusé dans **N**. Ce phénomène est un processus d'ordre deux puisqu'il nécessite la présence de deux particules (cf. figure III.3). Si t est la probabilité de transmission d'un électron, la probabilité d'une réflexion d'Andreev sera proportionnelle à t^2. Le processus va donc fortement dépendre de la transparence de la barrière : si elle est proche de 1, le processus de réflexion d'Andreev dominera. Dans le cas contraire, le phénomène de réflexion spéculaire sera dominant.

La rétro-diffusion du trou s'opère de manière cohérente avec l'électron incident. Le trou peut être assimilé à un électron ayant un vecteur d'onde de signe opposé. On introduit alors la notion de paire électronique dans le métal normal. La différence de phase $\delta\phi$ entre les deux particules évolue avec la distance parcourue. La paire aura perdu sa cohérence lorsque $\delta\phi = 2\pi$.

Dans un métal diffusif, la particule parcourra la distance L_ϵ avant de perdre sa cohérence, où :

$$L_\epsilon = \sqrt{\frac{\hbar D}{\epsilon}} \tag{III.6}$$

Par conséquent, L_ϵ sera d'autant plus grande que l'énergie des électrons se rapproche du niveau de Fermi. Si on se place à une distance L de l'interface **N**-**S**, seules les

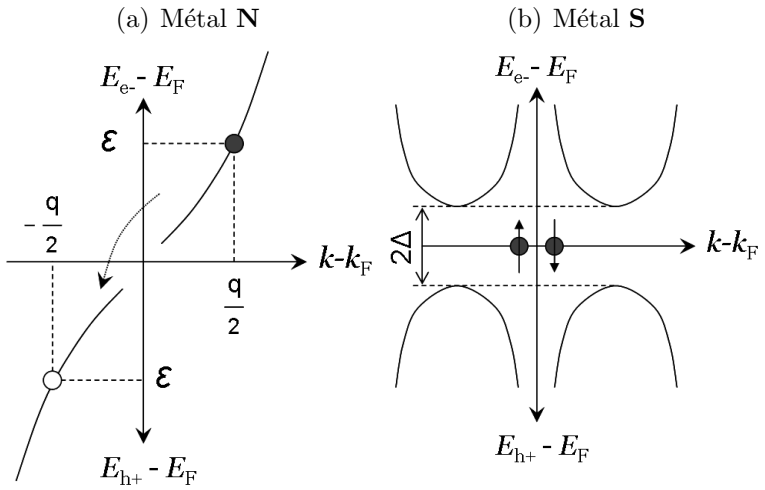


FIG. III.3 – *Principe de la réflexion d'Andreev. L'électron incident dans le métal normal* ***N*** *est retro-diffusé sous forme de trou et une paire de Cooper est créée dans le supraconducteur. Les énergies d'excitation de* ***S*** *prennent une forme parabolique* $\epsilon = \sqrt{\frac{(\hbar k)^2}{2m} + \Delta^2}$.

particules ayant une énergie comprise dans une fenêtre ϵ_c autour du niveau de Fermi auront conservé une cohérence de paire. D'après l'équation précédente ϵ_c est défini comme :

$$\epsilon_c = \frac{\hbar D}{L^2} \tag{III.7}$$

Lorsque L est également la taille du métal normal, on parle alors d'énergie de Thouless [106] pour ϵ_c.

Effets de proximité : interface F-S

Si on considère une interface entre un matériau ferromagnétique **F** et un supraconducteur **S**, les phénomènes décrits précédemment sont toujours présents. Néanmoins, la présence du champ d'échange dans le métal ferromagnétique introduit de profonds changements.

Considérons une paire de Cooper traversant la jonction **S**-**F** perpendiculairement à l'interface. Une paire électronique n'est pas un état propre dans **F**. Leur densité va donc décroître exponentiellement par rapport à l'interface sur une distance ξ_F : la longueur de cohérence normale de **F**. Ce phénomène est similaire à celui décrit précédemment pour une jonction **N**-**S**.

Intéressons nous au spin des électrons constituant la paire de Cooper. Celui possédant un spin aligné avec le champ d'échange diminue son énergie potentielle d'un terme h, le second ayant son spin antiparallèle l'augmente du même facteur. L'énergie totale de chaque électron étant constante, l'énergie cinétique du premier électron augmente, entraînant une variation de son moment cinétique $\Delta P \approx h/v_F$. Celui du second électron diminuera de la même valeur. Le centre de masse de la paire

de Cooper acquière donc un moment de valeur $Q \approx \pm 2h/v_F$. Le signe dépend de l'orientation du spin des électrons vis à vis de leur moment cinétique. En considérant toutes les directions d'incidence possibles pour les paires de Cooper, il apparaît une modulation spatiale du paramètre d'ordre dans **F**. La densité de paire de Cooper oscille sur la distance ξ_F [107]. Des expériences sur des bicouches et des multicouches **F**-**S** ont confirmé que la température critique et le courant critique oscillent en fonction de l'épaisseur de la couche ferromagnétique et du champ d'échange qui y est présent [108, 109].

Pour la même raison, le processus de réflexion d'Andreev est affecté par le champ d'échange. Contrairement au cas de l'interface **N**-**S**, les populations électroniques de spin up et down possèdent des vecteurs d'onde de Fermi différents. La norme du vecteur d'onde de Fermi associé à l'électron incident sera décalée par rapport au vecteur d'onde de Fermi associé au trou réfléchi.

De plus, le ferromagnétisme se traduit par un déséquilibre entre électrons de spin « up » et électrons de spin « down », or une paire de Cooper résulte de l'association d'électrons de spins antiparallèles. Pour un matériau magnétique fortement polarisé, une des deux populations d'électrons est largement minoritaire. La probabilité de formation d'une paire de Cooper est donc plus faible. La réflexion d'Andreev dépendra alors fortement du phénomène de « spin flip » : probabilité que le spin d'un électron change de sens.

3 Microscopie à effet tunnel et basses températures

Le microscope à effet tunnel (en anglais STM : Scanning Tunneling Microscope) est une technologie relativement récente puisqu'elle date de moins de 30 ans [110]. À l'origine, elle permet d'imager la surface d'un échantillon dans des échelles inférieures à l'Angström. Néanmoins d'autres applications ont été développées comme la manipulation d'atomes, l'étude de la rigidité de surface, de la conductance, etc. [111]. Parmi celles-ci, la spectroscopie électronique permet l'exploration de la densité d'états électronique au niveau local. Nous décrirons brièvement le fonctionnement général d'un STM puis nous développerons la technique de mesure de densité d'états locale d'un échantillon.

Principe du microscope à effet tunnel

La condition restrictive de l'utilisation d'un STM concerne l'échantillon : sa surface doit être conductrice pour permettre l'établissement d'un courant tunnel. C'est le cas de nos échantillons constitués d'une couche de niobium supraconducteur dans laquelle ont été dilués des agrégats de cobalt ferromagnétiques. Précisons que l'étude ne se fait pas *in situ*. Une couche d'oxyde de niobium isolante se forme en surface lorsque l'échantillon est remis à l'air. L'épaisseur de cette couche restant très faible, le courant tunnel s'établit au travers.

On approche de la surface de l'échantillon une pointe métallique en appliquant une différence de potentiel entre les deux. Pour des distances inférieures à ≈ 10 Å le courant tunnel s'établit. L'intensité du courant varie exponentiellement avec la

distance z séparant la pointe de l'échantillon. Pour imager la surface, on balaye l'échantillon dans les directions Ox et Oy. Une boucle de rétroaction asservit z avec l'intensité du courant tunnel. Les déplacements de la pointe se font à l'aide de tubes piézo-électriques dont la résolution spatiale est de 0,1 Å latéralement, 0,01 Å suivant z.

Le STM n'établit pas la topographie de la surface mais celle de la couche conductrice de surface. En toute rigueur il image les surfaces de même densité électronique, nuance importante lorsque la densité électronique varie localement. C'est précisément la variation de densité d'états que nous avons mesurée, en utilisant un mode de fonctionnement spécifique du microscope STM.

Mesure de la densité d'états locale (LDOS)

La densité d'états est obtenue à partir de l'enregistrement courant-tension à travers la jonction tunnel. À T= 0 K, elle est proportionnelle à la conductance différentielle $\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V}$ qui peut être obtenue :

- soit par détection synchrone de la conductance différentielle pendant la mesure ;
- soit par dérivation numérique de l'intensité après enregistrement.

Nous utilisons cette dernière technique. Durant la mesure, la boucle de rétroaction est ouverte et la pointe immobilisée. On fait ensuite varier la différence de potentiel V entre la pointe et l'échantillon.

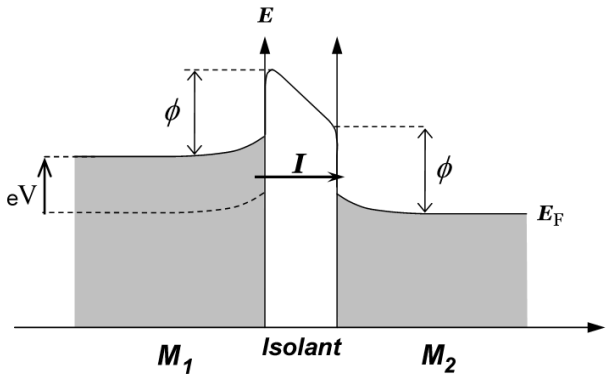


FIG. III.4 – *Schéma d'une jonction tunnel.*

Le principe physique est illustré figure III.4. On utilise un modèle simplifié unidimensionnel entre deux électrodes métalliques. Les métaux sont à une température T et séparés par un isolant formant une barrière de potentiel. En appliquant une différence de potentiel V entre les deux électrodes, les niveaux de Fermi se décalent d'une énergie eV. On pose $f(E)$ la distribution de Fermi-Dirac permettant de connaître la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron en fonction de la température. Le travail de sortie ϕ_i de l'électron représente l'énergie à fournir pour permettre à un électron de sortir du métal $\mathbf{M}_i$. On introduit M, élément de la matrice tunnel $\mathcal{M}$ qui traduit le recouvrement des fonctions d'onde de la pointe et

de l'échantillon sur toute la surface de la jonction tunnel. J. Bardeen [112] a montré que M peut s'écrire[1] :

$$M = \frac{\hbar}{2m}\int_S \left(\chi^* \frac{\delta\psi}{\delta z} - \psi\frac{\delta\chi^*}{\delta z}\right) \mathrm{d}S \tag{III.8}$$

où ψ et χ sont les fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon et S la section à travers laquelle passe le courant tunnel à une distance z_0 quelconque. En supposant que le coefficient $|M|^2$ ne dépend que de l'énergie, il peut être assimilé à un coefficient de transmission t : probabilité pour qu'un électron traverse la barrière tunnel. C'est principalement dans la détermination de $\mathcal{M}$ que repose la difficulté de modélisation du courant tunnel. Si on considère le cas idéal représenté sur la figure III.4, pour une onde plane se propageant vers la barrière de potentiel, le coefficient de transmission s'écrit :

$$t \propto \exp(-2Kz) \qquad \text{avec} \quad K = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \text{ et } \phi = \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \tag{III.9}$$

Cette relation est vraie dans l'hypothèse où $\mathrm{e}V \ll \phi$, *i.e.* la tension appliquée V est faible. Dans un cadre plus général, en supposant que t ne dépend pas du vecteur d'onde des électrons incidents et que K ne varie pas avec z, alors $|M|^2 \propto \exp(-2Kz)$.

En tenant compte de ces hypothèses, considérons tout d'abord le courant tunnel allant de $\mathbf{M_1}$ vers $\mathbf{M_2}$. Son intensité I_1 est égal à :

$$I_1(V) = \frac{4\pi e}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E_\mathrm{F}+\epsilon)\,\rho_{\text{éch}}(E_\mathrm{F}+\epsilon)\left(1-f(E_\mathrm{F}+\mathrm{e}V+\epsilon)\right)\rho_{\text{pte}}(E_\mathrm{F}+\mathrm{e}V+\epsilon)\,|M|^2\mathrm{d}\epsilon \tag{III.10}$$

où $\rho_{\text{éch}}$ et ρ_{pte} sont les densités d'états de l'échantillon et de la pointe respectivement. Réciproquement, le courant tunnel qui va de $\mathbf{M_1}$ vers $\mathbf{M_2}$ s'écrit :

$$I_2(V) = -\frac{4\pi e}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(1-f(E_\mathrm{F}+\epsilon)\right)\rho_{\text{éch}}(E_\mathrm{F}+\epsilon)\,f(E_\mathrm{F}+\mathrm{e}V+\epsilon)\,\rho_{\text{pte}}(E_\mathrm{F}+\mathrm{e}V+\epsilon)\,|M|^2\mathrm{d}\epsilon \tag{III.11}$$

Si on somme les deux, on obtient l'expression du courant total :

$$I(V) = \frac{4\pi e}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(f(E_\mathrm{F}+\epsilon) - f(E_\mathrm{F}+\mathrm{e}V+\epsilon)\right)\rho_{\text{éch}}(E_\mathrm{F}+\epsilon)\,\rho_{\text{pte}}(E_\mathrm{F}+\mathrm{e}V+\epsilon)\,|M|^2\mathrm{d}\epsilon \tag{III.12}$$

Si on fait l'hypothèse que la densité d'états de la pointe est constante au voisinage du niveau de Fermi, on peut sortir le terme de l'intégrale. En substituant $|M|^2$ par son expression approchée on obtient :

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{+\infty}\left(f(E_\mathrm{F}+\epsilon) - f(E_\mathrm{F}+\mathrm{e}V+\epsilon)\right)\rho_{\text{éch}}(E_\mathrm{F}+\epsilon)\,\mathrm{e}^{-2Kz}\,\mathrm{d}\epsilon \tag{III.13}$$

1. Le cas particulier d'une pointe a été traité par J. Tersoff and D. R. Hamann [113]. À partir de considérations géométriques et des fonctions d'onde en présence, ils modélisent la pointe par un puits de potentiel sphérique (correspondant à une orbitale atomique S). L'expression de la matrice tunnel est alors plus complexe.

Considérons maintenant une variation δV de la polarisation entraînant une variation d'énergie $\delta(\mathrm{e}V) = \mathrm{e}\delta V$ du système :

$$\frac{\delta I}{\delta V}(V) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} g(\epsilon + \mathrm{e}V)\ \rho_{\text{éch}}(E_\mathrm{F} + \epsilon)\, \mathrm{e}^{-2Kz}\, \mathrm{d}\epsilon \tag{III.14}$$

où

$$g(\epsilon + \mathrm{e}V) = -\beta \mathrm{e}\ \frac{\exp\big(\epsilon + \mathrm{e}V\big)}{\Big(\exp\big(\epsilon + \mathrm{e}V\big) + 1\Big)^2} \tag{III.15}$$

avec $\beta = 1/k_\mathrm{B}T$. L'étude de g, dérivée par rapport à V de la fonction de Fermi-Dirac $f(E_\mathrm{F} + \mathrm{e}V + \epsilon)$, montre que c'est une fonction piquée en $\epsilon = -\mathrm{e}V$, de largeur à mi-hauteur $\approx 3{,}5 \times k_\mathrm{B}T$. D'où :

$$\frac{\delta I}{\delta V}(V) \propto \rho^T_{\text{éch}}(E_\mathrm{F} - \mathrm{e}V)\, \mathrm{e}^{-2Kz} \tag{III.16}$$

où $\rho^T_{\text{éch}}$ est la densité d'états $\rho_{\text{éch}}$ convoluée avec $g(\epsilon,V)$. Elle représente la densité d'états électronique de l'échantillon « arrondie » par la température. Avec une pointe immobile (z=cst, k=cst), la conductance différentielle est donc proportionnelle à $\rho^T_{\text{éch}}$.

Pour cette mesure la résolution R de notre microscope est définie comme la moitié de la largeur de la largeur de la fenêtre de Fermi-Dirac[1] : $\approx 2k_\mathrm{B}T$. $R = 17$ µV à 100 mK et 170 µV à 1 K. Les énergies caractéristiques du niobium que nous allons mesurer sont de l'ordre de $\Delta \approx 1$ meV. On comprend donc la nécessite de travailler aux très basses températures.

4 Expérimentation

Synthèse des échantillons

Les mesures ont porté sur des échantillons constitués d'une matrice de niobium dans laquelle sont noyés des agrégats de cobalt. Le procédé de synthèse commun à tous les échantillons est le suivant. Un substrat de silicium orienté [100] recouvert de son oxyde natif est introduit dans la chambre de dépôt ultra-vide. La matrice de niobium est évaporée à une vitesse de 2 Å/s. Cette vitesse est imposée par la qualité de la couche supraconductrice que nous souhaitons obtenir : pour une vitesse plus faible, la couche supraconductrice n'est pas de très bonne qualité car partiellement oxydée.

Parallèlement la source à ablation laser produit des agrégats de cobalt. Un shutter maintenu fermé intercepte le faisceau de particules avant qu'il n'atteigne l'échantillon. Lorsque la couche de niobium atteint l'épaisseur désirée, le shutter est ouvert pour déposer les agrégats simultanément avec la matrice. Lorsque la couche de co-dépôt atteint l'épaisseur souhaitée, on referme le shutter de la source d'agrégats.

1. Cette définition de la résolution revient à considérer que le facteur limitant n'est pas le bruit de fond mais la température de travail.

Ensuite, plusieurs opérations peuvent être réalisées :
- continuer l'évaporation de la matrice de niobium pour former une couche protectrice ;
- arrêter l'évaporation du niobium en même temps que le flux d'agrégats puis évaporer une couche d'or protectrice ;
- arrêter l'évaporation du niobium en même temps que le flux d'agrégats pour que ces derniers affleurent en surface.

Les caractéristiques structurales et magnétiques des agrégats de cobalt noyés en matrice de niobium que nous produisons ont été déterminées précédemment [59]. Ils possèdent un diamètre de 3,2 nm, cristallisent sous forme cfc et adopte une morphologie d'octaèdre tronqué. Lorsqu'ils sont noyés en matrice de niobium, des mesures EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ont montré que l'interface agrégat/matrice n'est pas abrupte mais que les atomes de la matrice diffusent sur deux monocouches. L'alliage Co-Nb étant non magnétique, le diamètre magnétique de la particule est réduit à 2,3 nm.

La formation de la couche supraconductrice contenant les agrégats de cobalt se fait de manière continue, ce qui limite l'oxydation. Après le dépôt, l'échantillon est remis à l'air puis placé dans un vide primaire avant analyse.

La structure de deux échantillons est présentée figure III.5.

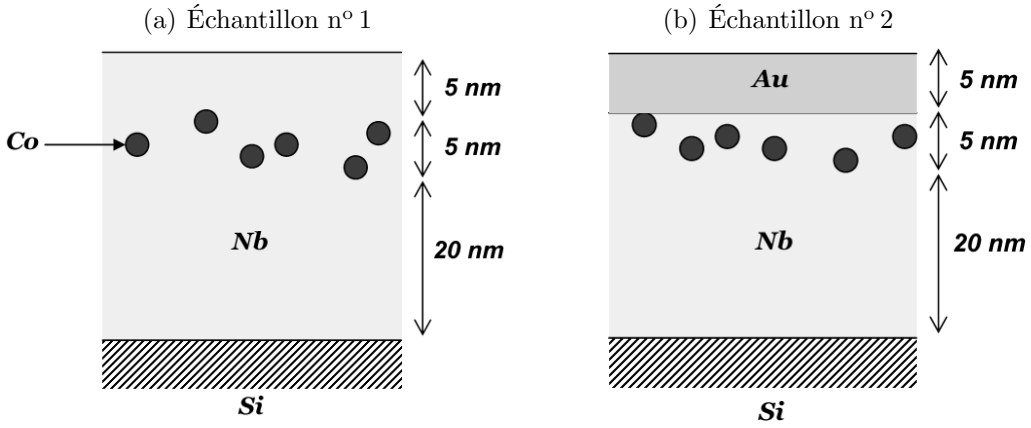


FIG. III.5 – *Structure des échantillons n^{os} 1 et 2 mesurés en STM aux très basses températures.*

Compte-tenu de la quantité d'agrégats déposés, s'ils se répartissaient sur un réseau carré en 2 dimensions[1], le paramètre de maille serait de ≈ 9 nm.

Densité d'états locale

Les résultats présentés figure III.6 ont été mesurés sur l'échantillon n° 1 pour trois positions différentes de la pointe. Pour chaque position plusieurs enregistrements de

1. En supposant un réseau cubique 3D, on trouve un paramètre de maille de 8 nm, supérieur à l'épaisseur de la couche contenant les agrégats. L'hypothèse du réseau 2D est donc justifiée.

conductance différentielle sont effectués avant d'être moyennés pour atténuer le bruit de fond.

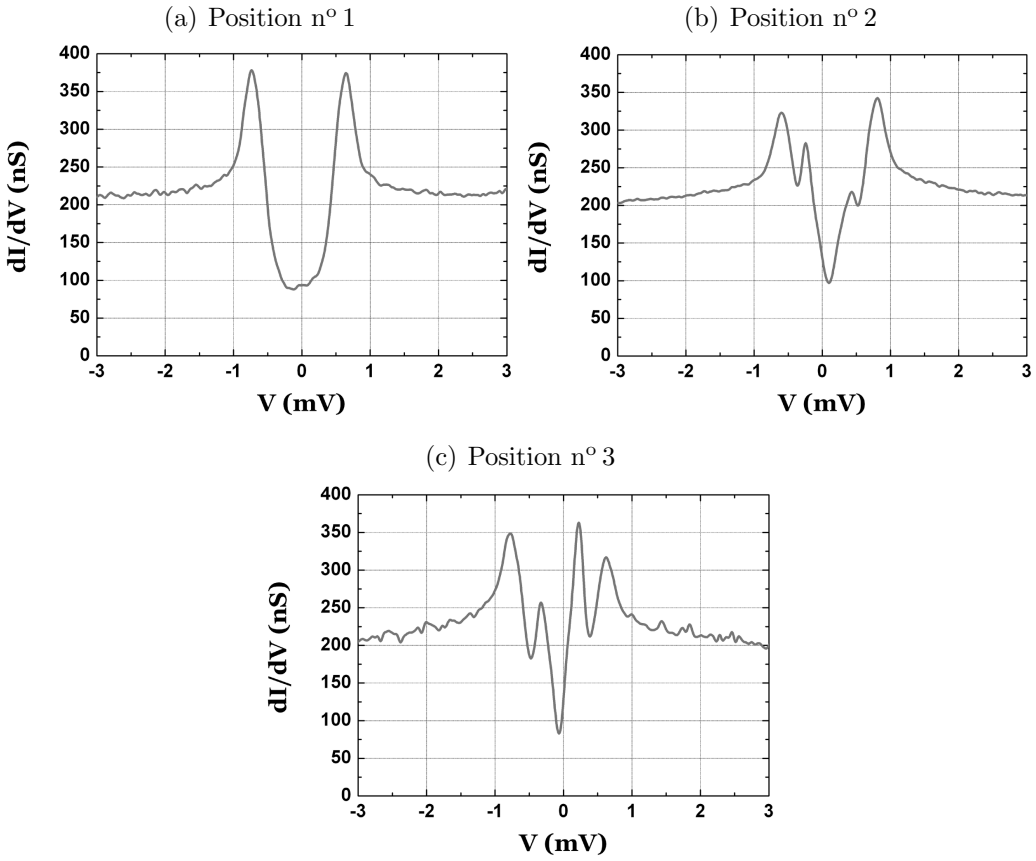


FIG. III.6 – *Conductance différentielle pour trois positions différentes de la pointe sur l'échantillon n° 1.*

Sur la figure III.6 (a) on observe la densité d'états classique d'un supraconducteur. La largeur de bande interdite est relativement constante quels que soient les spectres (1,2 meV $\leqslant 2\Delta \leqslant$ 1,4 meV). On peut constater que la bande interdite n'est pas « totalement ouverte », *i. e.* la conductance différentielle ne s'annule pas au voisinage $V = 0$ mV. Le phénomène a été reproduit sur un échantillon identique ne contenant pas d'agrégats. La propriété est donc intrinsèque à la couche de niobium. Les conditions de synthèse de ce film ne sont pas optimum. La pression dans la chambre de dépôt étant relativement élevée, le niobium est partiellement oxydé d'où le comportement observé.

A cela s'ajoute la présence d'agrégats magnétiques en surface. Leur contribution à la mesure n'est certainement pas négligeable. C'est en d'autres points de mesure que sont apparus les effets les plus singuliers.

Sur les figures III.6 (b) et (c) apparaissent des surstructures à l'intérieur de la bande interdite. Elles sont composées de deux pics dont la position est symétrique par rapport au centre de la bande interdite, mais dont les amplitudes sont différentes.

En déplaçant la pointe par pas de 1 nm on a pu observer l'apparition de ces pics. On passe continûment d'une densité d'états de forme classique (cf. figure III.6 (a)) à une forme comportant des surstructures, sur une distance de 3 nm. Puis elles disparaissent progressivement sur une distance identique.

Lors du phénomène, les pics de surstructure et les pics de cohérence gardent constamment la même position. L'amplitude des pics de surstructure, d'abord très faible, augmente progressivement au détriment des pics de cohésion. Puis le processus s'inverse.

Enfin, suivant la zone mesurée, l'amplitude maximale des pics de surstructure varie (cf. figure III.6 (a) et (b)). En revanche l'écartement entre pics est relativement constant.

Un supra conducteur possède le même nombre d'états électroniques dans les plages d'énergie situées autour du niveau de Fermi : $-E_0 < E < E_\mathrm{F}$ et $E_\mathrm{F} < E < E_0$. L'intégrale de la conductance différentielle entre deux tensions V_1 et V_2 est proportionnelle au nombre d'états électroniques entre les énergies eV_1 et eV_2. Nous avons calculé les grandeurs n^- et n^+ définies par :

$$n^- = \int_{-V_0}^{0} \frac{\delta I}{\delta V}\,\mathrm{d}V \qquad n^+ = \int_{0}^{V_0} \frac{\delta I}{\delta V}\,\mathrm{d}V \qquad \text{et} \qquad \Delta n = \frac{|n^+ - n^-|}{n^+ + n^-} \tag{III.17}$$

avec $V_0 \approx 3\Delta/\mathrm{e}$. n^+ et n^- sont respectivement proportionnelles au nombre d'états en dessous et au dessus du niveau de Fermi. L'écart Δn est de 1,2 % pour la mesure n° 1 et 1,0 % pour la mesure n° 2. Les nombres d'états au dessus et en dessous du niveau de Fermi sont donc identiques dans les deux cas.

La conservation du nombre d'électrons lorsqu'un matériau passe de l'état normal à supraconducteur, impose la conservation du nombre d'états électroniques. Soit :

$$\int_0^\infty \rho_\mathrm{N}(E)\,\mathrm{d}E = \int_0^\infty \rho_\mathrm{S}(E)\,\mathrm{d}E \tag{III.18}$$

où ρ_N et ρ_S sont les densités d'états du matériau respectivement dans son état normal et supraconducteur.

$$\Leftrightarrow \frac{1}{2}\int_0^\infty \big(\rho_\mathrm{N}(E) - \rho_\mathrm{S}(E)\big)\,\mathrm{d}E = \frac{1}{2}\int_0^\infty \big(\rho_\mathrm{S}(E) - \rho_\mathrm{N}(E)\big)\,\mathrm{d}E \tag{III.19}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{2}\int_0^\infty \Big(\big(\rho_\mathrm{N}(E) - \rho_\mathrm{S}(E)\big) + \big|\rho_\mathrm{N}(E) - \rho_\mathrm{S}(E)\big|\Big)\,\mathrm{d}E = \frac{1}{2}\int_0^\infty \Big(\big(\rho_\mathrm{S}(E) - \rho_\mathrm{N}(E)\big) + \big|\rho_\mathrm{N}(E) - \rho_\mathrm{S}(E)\big|\Big)\,\mathrm{d}E \tag{III.20}$$

Cette égalité est représentée sur la figure III.7.

Expérimentalement, on vérifie l'égalité en considérant que la conductance différentielle située à $V > 3\Delta/\mathrm{e}$ est approximativement égale à : $\lim_{V\to\infty} \frac{dI}{dV}$. L'écart mesuré pour la position n° 1 et la position n° 2 de la pointe est de 3 % environ. En

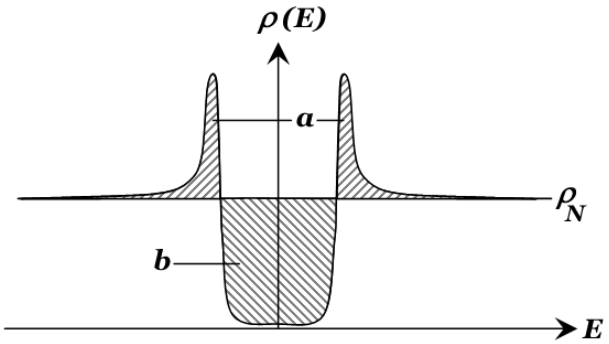


FIG. III.7 – *Conservation du nombre d'états d'un matériau lors de son passage dans l'état supraconducteur.* ρ_N *désigne la valeur de la densité d'états du matériau dans son état normal au voisinage du niveau de Fermi. Les aires* a *et* b *sont égales.*

se plaçant à une énergie $E_0 = E_F + 3\Delta$, la théorie BCS confirme que l'écart entre la densité du matériau dans son état normal et dans son état supraconducteur doit être inférieur à 5 %.

Cette mesure nous a également permis de vérifier que l'intégrale de la conductance différentielle entre sur une fenêtre énergétique de ±3 mV autour de $V = 0$ mV est constante quelle que soit la position de la pointe. Ainsi, aucun état n'est ajouté ou supprimé lorsqu'apparaissent les pics de surstructure dans la bande interdite.

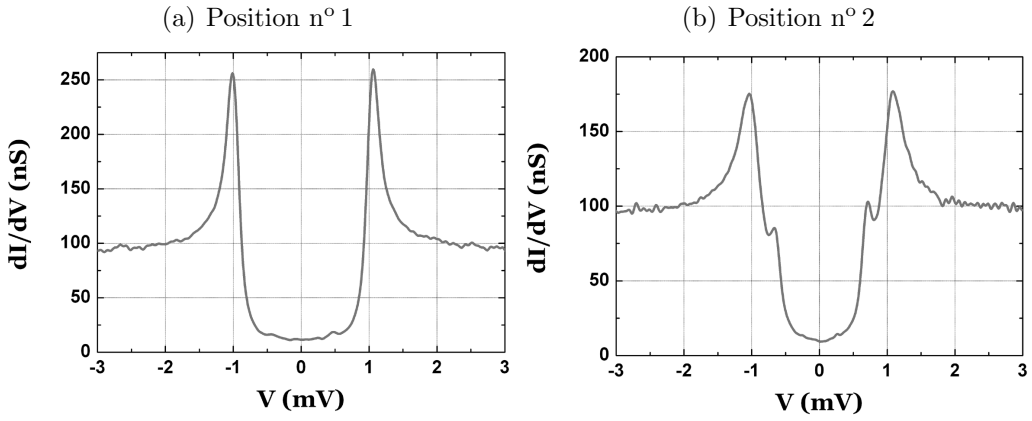


FIG. III.8 – *Conductance différentielle pour deux positions différentes de la pointe sur l'échantillon n° 2.*

Les mesures réalisées sur l'échantillon n° 2 sont présentées figure III.8. On constate que les surstructures sont toujours présentes mais de plus faible amplitude. En revanche la bande interdite est presque ouverte complètement. L'or déposé en surface a certainement protégé l'échantillon de l'oxydation lors de ses passages à l'air. Les états électroniques en surface du niobium sont donc affectés.

Un échantillon test a été réalisé, pour corréler la présence des surstructures avec le magnétisme des agrégats. Le procédé de fabrication de l'échantillon n° 1 a été

suivi en substituant des agrégats d'argent aux agrégats de cobalt. La concentration volumique des agrégats cependant était plus faible. Les mesures LDOS n'ont alors pas révélé la présence de surstructures dans la bande interdite.

Longueur de cohérence

Pour les échantillons n^{os} 1 et 2, des mesures dites « 4 fils » ont été réalisées pour déterminer la longueur de cohérence supra. La mesure porte sur tout le volume de l'échantillon.

Si la couche contenant les agrégats est légèrement résistive, elle est court-circuitée par la couche de niobium supraconductrice sous-jacente. La longueur de cohérence déterminée sera donc principalement celle du supraconducteur sans agrégats. On a obtenu une valeur $\xi_S = 11 \pm 3$ nm.

Par comparaison, des mesures de transport ont été réalisées sur un échantillon de 30 nm d'épaisseur dont la couche contenait des agrégats de cobalt dans tout le volume (cf. figure III.9)[1]. Cette fois la longueur de cohérence est de 6 ± 2 nm. La présence de particules magnétiques diminue donc la longueur de cohérence du supraconducteur.

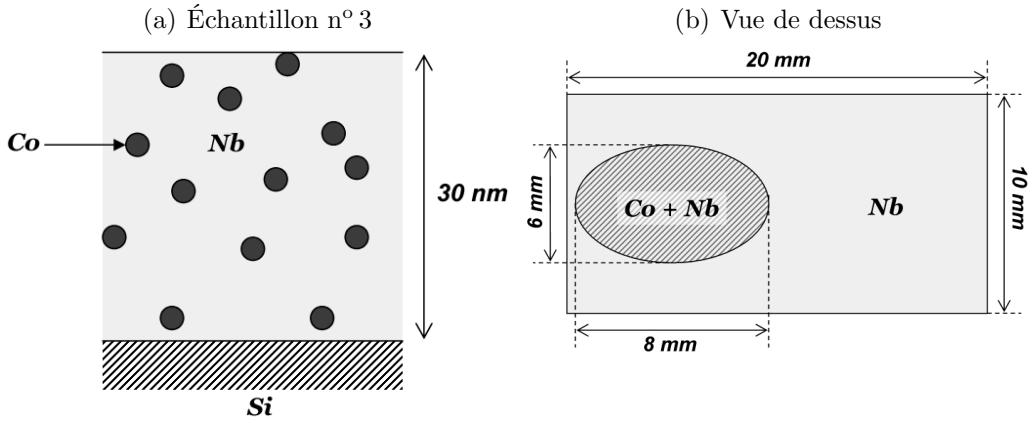


FIG. III.9 – *Structure de l'échantillons n° 3 mesuré en STM aux très basses températures.*

Température critique

Les températures critiques des échantillons n^{os} 1 et 2 n'ont jamais été mesurées directement. Plongés dans un bain d'hélium liquide, leur couche de niobium avait déjà transité dans son état supraconducteur. On en déduit que $T_C \geqslant 4{,}2$ K.

Sur l'échantillon n° 3 nous avons comparé la température critique de la zone contenant des agrégats à celle composée uniquement de niobium, par mesure de transport. Pour cela, on lithographie les zones concernées pour mesurer l'intensité du courant supraconducteur en fonction de la tension appliquée. On peut mesure

1. Compte-tenu des vitesses de dépôt, si on considère que les agrégats se déposent sur un réseau 3D cubique, le paramètre de maille serait de 14 nm.

alors la résistance de la couche en fonction de la température pour différents champ magnétiques appliqués. La plage de températures qui nous intéresse se situe autour de T_C.

On s'intéresse dans un premier temps à l'enregistrement effectué sans champ appliqué. On calcule la résistance de fluctuation R_f définie par :

$$\frac{1}{R_f} = \frac{1}{R(T)} - \frac{1}{R_n} \tag{III.21}$$

où $R(T)$ est la résistance mesurée en fonction de la température et R_n la résistance du matériau dans l'état normal. Au voisinage de la température critique on est dans un régime linéaire dominée par les fluctuations thermiques. Dans le modèle de Aslamasov - Larkin, la résistance de fluctuation s'écrit :

$$R_f^{A.L.} = 16 N_\square \times \frac{\hbar}{e^2}\left(1 - \frac{T_C}{T}\right) \tag{III.22}$$

où $N_\square$ est le rapport d'aspect de l'échantillon[1]. On en déduit la valeur de T_C sans champ appliqué. L'enregistrement $R = f(T)$ nous permet de connaître la valeur R_0 de la résistance à $T=T_C$. Le rapport R_0/R_n est égal à 61%.

Par la suite, on suppose que ce rapport est constant quel que soit le champ appliqué. Pour tous les autres enregistrements, on en déduit la valeur de la température de transition, ce qui permet de tracer $H_{C2} = f(T)$. On en déduit la longueur de cohérence ξ_s grâce à la relation de Ginzburg - Landau :

$$H_{C2}(T) = 0{,}397 \times \frac{\phi_0}{2\pi\xi_s^2}\left(1 - \frac{T_C}{T}\right) \tag{III.23}$$

Les températures critiques sans champ appliqué valent $T_C = 5{,}9$ K pour la couche contenant des agrégats et $T_C = 7{,}2$ K pour la couche sans agrégats. La longueur de cohérence est égale à $\xi_s = 6 \pm 2$ nm pour la couche contenant des agrégats et $\xi_s = 11 \pm 3$ nm pour la zone sans agrégats. La présence d'agrégats magnétiques diminue la température critique et la longueur de cohérence dans la couche de niobium.

5 Effet « Zeeman »

L'effet « Zeeman » est à l'origine de spectres de densités d'états similaires à ceux obtenus. La première expérience a été réalisée par R. Merservey *et al.* en 1970. Elle consiste à appliquer un champ magnétique parallèlement aux couches minces (l'une **N**, l'autre **S**) d'une jonction tunnel (cf. figure III.10 (a)). Si l'épaisseur de la couche supraconductrice d est inférieure à la longueur de pénétration λ_L, l'effet Meissner est fortement atténué et le champ magnétique pénètre uniformément dans la couche (**S**)[2]. L'énergie Zeeman résultant de l'interaction entre le champ appliqué et le moment magnétique de spin μ_B porté par un électron, modifie la densité d'états.

1. Pour un échantillon rectangulaire de longueur L et de largeur l $N_\square = \frac{L}{l}$.
2. Le champ critique peut alors être supérieur à celui du matériau massif.

La population de spin couplée parallèlement au champ voit son énergie diminuée de $\mu_0\mu_B H$, celle couplée antiparallèlement augmentée de $\mu_0\mu_B H$ (cf. figure III.10). Dans chaque paire de Cooper est introduit un décalage énergétique $2\mu_0\mu_B H$ entre les deux électrons.

(a) Expérience n° 1.

(b) Expérience n° 2.

(c) Effet Zeeman sur la LDOS d'un supraconducteur.

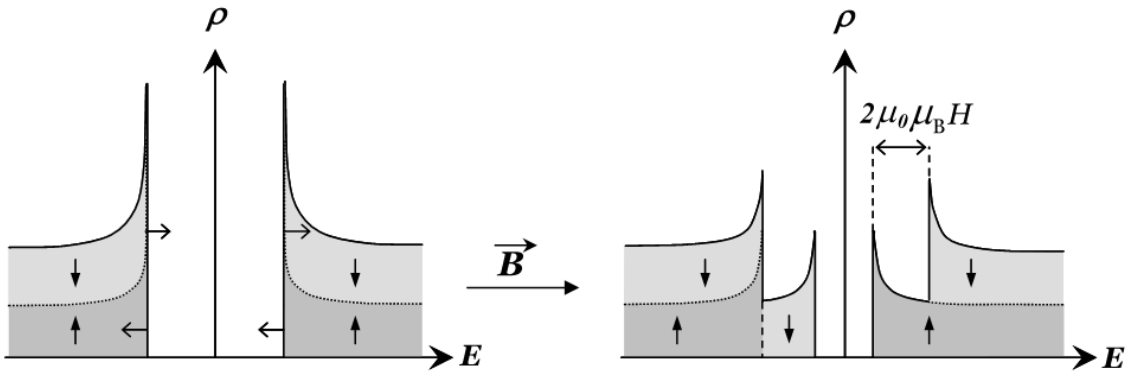


FIG. III.10 – *Principe des expériences de Meservey* et al.. *(a) La jonction tunnel est composée d'une électrode normale et d'une électrode supraconductrice. (b) La jonction tunnel est composée d'une électrode ferromagnétique et d'une électrode supraconductrice. (c) Conséquences de l'effet Zeeman sur la densité d'états de la couche supraconductrice.*

Ce procédé pose la base du transport tunnel polarisé en spin. En appliquant une tension comprise entre $-\Delta - \mu_0\mu_B H$ et $-\Delta + \mu_0\mu_B H$ le courant tunnel est composé exclusivement d'électrons de spin antiparallèle à $\vec{H}$. Inversement, pour une tension comprise entre $\Delta - \mu_0\mu_B H$ et $\Delta + \mu_0\mu_B H$ le courant tunnel se compose d'électrons de spin parallèle à $\vec{H}$.

Pour introduire une asymétrie dans la mesure de la densité d'états, on remplace l'électrode normale (**N**) par une électrode ferromagnétique (**F**) (cf. figure III.10 (b)). Placée dans le champ magnétique, l'aimantation de l'électrode est saturée. La densité électronique variant notablement au voisinage du niveau de Fermi dans le métal ferromagnétique, il en résulte une différence du nombre d'états électronique de spin « up » et de spin « down ». Pour un électron, la transparence de la barrière tunnel t sera fonction de l'orientation de son spin.

Mathématiquement, il faut différencier la contribution des électrons de spin « up » et de spin « down » supposées égales jusqu'à présent. Soit $a = n\uparrow/(n\uparrow + n\downarrow)$

le pourcentage d'électrons dont le moment de spin est aligné avec le champ magnétique, alors P la polarisation du courant s'écrit :

$$P = \frac{n\uparrow - n\downarrow}{n\uparrow + n\downarrow} = 2a - 1 \tag{III.24}$$

et la conductance différentielle est proportionnelle à :

$$\begin{aligned}\frac{\delta I}{\delta V} \propto a \int_{-\infty}^{+\infty} g(\epsilon + \mathrm{e}V)\ \rho_{\text{éch}}(E_\mathrm{F} + \epsilon + \mu H)\,\mathrm{e}^{-2kz}\,\mathrm{d}\epsilon \\ + (1-a)\int_{-\infty}^{+\infty} g(\epsilon + \mathrm{e}V)\ \rho_{\text{éch}}(E_\mathrm{F} + \epsilon - \mu H)\,\mathrm{e}^{-2kz}\,\mathrm{d}\epsilon\end{aligned} \tag{III.25}$$

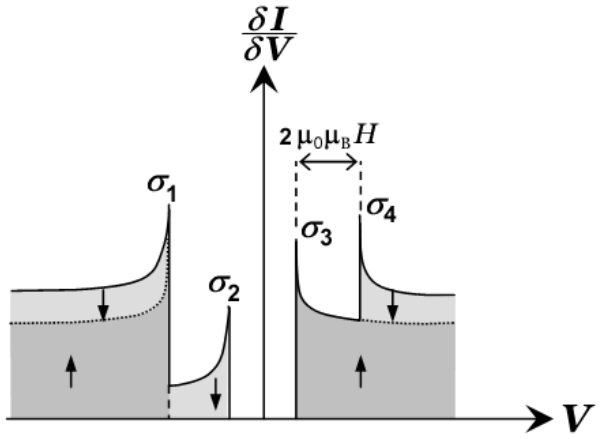


FIG. III.11 – *Mesure de l'effet Zeeman sur la LDOS d'un supraconducteur avec un courant polarisé en spin.*

Ce modèle néglige un éventuel « spin flip » des électrons durant le processus d'effet tunnel. On pose $\rho^T_{\text{éch}}$ la densité d'états du substrat sans effet Zeeman et σ_i les pics de conductance indiqués sur la figure III.11. On définit par ailleurs $V_\Delta = \Delta/\mathrm{e}$ et $h = \mu_0 m H/\mathrm{e}$. On peut alors écrire les relations suivantes :

- $\sigma_1 = \frac{\delta I}{\delta V}(-V_\Delta - h) = a \times \rho^T_{\text{éch}}(-V_\Delta) + (1-a) \times \rho^T_{\text{éch}}(-V_\Delta - 2h)$
- $\sigma_2 = \frac{\delta I}{\delta V}(-V_\Delta + h) = a \times \rho^T_{\text{éch}}(-V_\Delta + 2h) + (1-a) \times \rho^T_{\text{éch}}(-V_\Delta)$
- $\sigma_3 = \frac{\delta I}{\delta V}(V_\Delta - h) = a \times \rho^T_{\text{éch}}(V_\Delta) + (1-a) \times \rho^T_{\text{éch}}(V_\Delta - 2h)$
- $\sigma_3 = \frac{\delta I}{\delta V}(V_\Delta - h) = a \times \rho^T_{\text{éch}}(V_\Delta + 2h) + (1-a) \times \rho^T_{\text{éch}}(V_\Delta)$

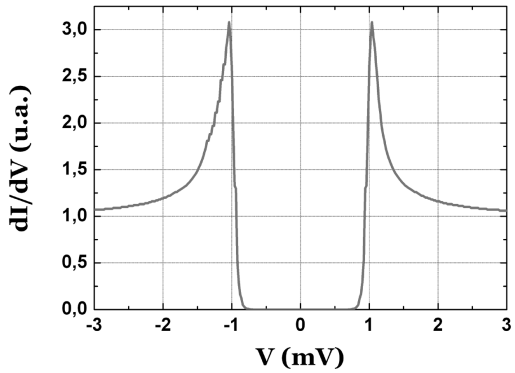
On en déduit la polarisation du courant :

$$P = \frac{(\sigma_4 - \sigma_2) - (\sigma_1 - \sigma_3)}{(\sigma_4 - \sigma_2) + (\sigma_1 - \sigma_3)} \tag{III.26}$$

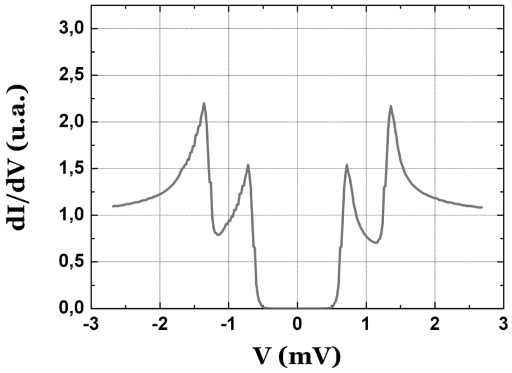
Cette expression est valable pour un supraconducteur dont la bande interdite est totalement ouverte. Nous ne pouvons pas l'appliquer directement à nos mesures.

Pour évaluer la polarisation, nous avons qualitativement reproduit les spectres à l'aide de modélisations numériques. Pour ce faire, on simule la densité d'états d'un supraconducteur à partir des équations BCS, puis on décale en énergie les deux populations de spin, d'une valeur $\pm\mu_0\mu_B H$ mesurée sur les spectres. Enfin on pondère ces deux populations par les facteurs a et $(1-a)$ pour reproduire les rapports d'intensité des pics de cohérence. On en déduit la polarisation du courant tunnel $P = 2a - 1$. La figure III.12 présente un exemple de simulation de l'effet Zeeman sur la densité d'états d'un supraconducteur, pour une température électronique de 210 mK, une bande interdite $2\Delta = 1{,}064$ meV, un champ appliqué de 3 T et une polarisation $P = 30$ %.

(a) $H = 0$ T. Électrode (**N**).



(b) $H = 3{,}8$ T. Électrode (**N**).



(c) $H = 3{,}8$ T. Électrode (**F**). P=30%.

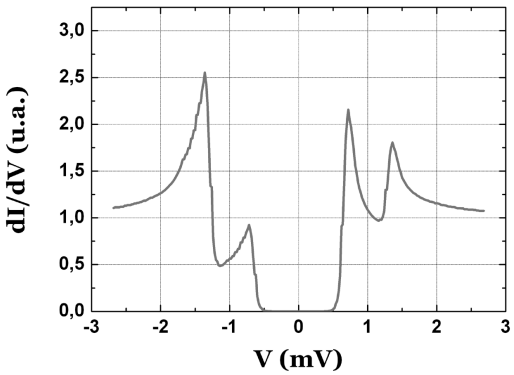


FIG. III.12 – *Simulation de l'effet Zeeman sur la densité d'états d'un supraconducteur.*

Comparaison aux mesures de conductance différentielle

Les mesures sur les spectres de la figure III.6 sont présentées dans le tableau III.1. La position des pics σ_1 et σ_4 d'une part, et des pics σ_2 et σ_3 d'autre part, ne sont pas symétriques par rapport à V=0 mV. Ce phénomène est dû à un offset sur la tension appliquée. Le niveau de Fermi de la couche ne correspond pas à V= 0 mV. On estime l'offset à $V_{off} \approx 0{,}1$ mV pour la première position, $V_{off} \approx -0{,}6$ mV pour

la deuxième position. Pour le spectre (a), en appliquant le modèle de l'effet Zeeman, on déduit une valeur du champ appliqué de 3,1 T et une polarisation $P \approx 10\%$. Pour le spectre (b), on trouve un champ magnétique appliqué de 3,7 T. Cependant les intensités relatives des pics de cohérence sont telles que:

$$\sigma_3 > \sigma_1 > \sigma_4 > \sigma_2$$

Cette configuration ne peut pas être reproduite par l'effet Zeeman. Évaluer la polarisation n'a donc pas de sens physique dans ce cas précis.

	Position n° 2		Position n° 3	
	ϵ	$(\delta I)/(\delta V)$	ϵ	$(\delta I)/(\delta V)$
σ_1	-0,60 meV	322,9 nS	-0,77 meV	348,6 nS
σ_2	-0,24 meV	282,5 nS	-0,33 meV	257,0 nS
σ_3	0,44 meV	217,9 nS	0,23 meV	362,9 nS
σ_4	0,81 meV	342,4 nS	0,62 meV	316,9 nS

Tab. III.1 – *Mesures de conductivité différentielle sur l'échantillon n° 1. Les positions n^{os} 2 et 3 correspondent aux spectres (b) et (c) de la figure III.6.*

Modélisation

L'analogie avec les expériences de Meservey et Tedrow suppose la présence d'un champ magnétique au voisinage de la couche supraconductrice. Lors de nos mesures aucun champ n'est appliqué, la seule source de champ magnétique provient des agrégats eux-mêmes. Les mesures montrent que le champ responsable d'un éventuel effet Zeeman est systématiquement supérieur à 3 T. L'aimantation du cobalt à 0 K vaut $\mu_0 M = 1{,}816$ T. Le moment porté par un agrégat de 2,3 nm de diamètre est $\approx 10^{-26}$ T. On ne peut donc pas envisager que le champ environnant un agrégat soit à l'origine du phénomène.

Une autre approche consiste à considérer le champ d'échange (ou champ moléculaire) présent à l'intérieur de l'agrégat. Dans la description classique développée par Pierre Weiss, le champ d'échange est introduit pour expliquer le couplage parallèle du moment magnétique des atomes dans un matériau ferromagnétique. Pour un atome donné, il représente la somme des contributions des autres atomes du matériau. Ce champ est très intense[1] mais à courte portée. On considère généralement qu'il se limite à la distance inter-atomique. Dans nos mesures, on considère donc que le champ responsable de l'effet Zeeman est le champ d'échange présent dans l'échantillon, moyenné sur la taille caractéristique d'une paire de Cooper : la longueur de cohérence supraconductrice ξ_S. Dans le niobium ce champ est nul. La pointe étant située en un point O de la surface, le volume sondé correspond à la demi-sphère de centre O et de rayon ξ_S. Prenons l'exemple de la figure III.13. Un agrégat à proximité de la pointe fait parti du « volume sondé » puisqu'il est inclus

1. Dans le cobalt le champ d'échange vaut $\mu_0 H_{\text{éch}} = 1109$ T.

dans la demi-sphère. Le rayon r du cœur magnétique de cobalt vaut $r = 1{,}15$ nm. La longueur de cohérence dans la couche de niobium a été évaluée à $\xi_S = 10$ nm. En conséquence le champ d'échange moyen vaut

$$\mu_0 H = \frac{4/3\pi r^3}{2/3\pi\xi_S^3} \times \mu_0 H_{\text{éch}} = 2\Big(\frac{r}{\xi_S}\Big)^3 \times 1109 = 3{,}4 \text{ T} \qquad \text{(III.27)}$$

On est très proche de la valeur mesurée. Nous avons cherché à nous rapprocher du

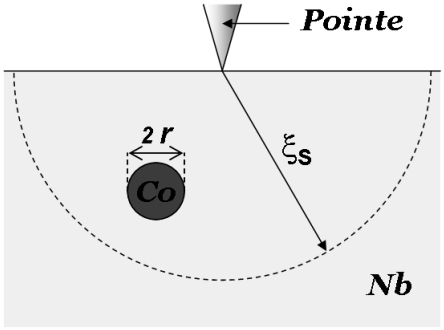


FIG. III.13 – *Volume de la couche sondée lors d'une mesure LDOS.*

système réel en tenant compte de la concentration des agrégats et de leur répartition. On considère alors la contribution de tous les agrégats présents ou partiellement inclus dans la sphère. La contribution d'un agrégat correspond à la valeur du champ d'échange dans le cobalt, pondérée par la fraction de volume qu'il représente dans la demi-sphère. L'orientation de l'aimantation des agrégats est aléatoire. Si le volume sondé est grand, $\langle\overrightarrow{H_{\text{éch}}}\rangle \to \overrightarrow{0}$. En revanche, pour un petit volume comme c'est le cas dans nos échantillons, $\langle\overrightarrow{H_{\text{éch}}}\rangle \neq \overrightarrow{0}$.

On modélise l'échantillon comme une couche supraconductrice de longueur de cohérence $\xi_S = 10$ nm dans laquelle les agrégats sont noyés à une profondeur de 5 nm et répartis sur un réseau carré en 2 dimensions de paramètre de maille $a = 9$ nm. En chaque point de la surface, on détermine le change d'échange moyen. La figure III.14 représente la norme du champ calculée en fonction de la position de la pointe sur une surface 20 nm × 20 nm. Son intensité se situe dans la gamme mesurée. En revanche elle varie continûment, de 0 T à 12 T sur des distances inférieures à la dizaine de nanomètre. Cette amplitude de variation n'est pas observée expérimentalement. Le champ mesuré est compris entre 3,0 T et 3,1 T, atteignant parfois des valeurs voisines de 3,7 T. Aucune variation continue n'est observée. Comme nous l'avons expliqué, lorsque les pics de surstructure apparaissent, leur amplitude augmente progressivement avec le déplacement de la pointe du microscope mais leur position reste fixe dans la bande interdite. Dans le modèle présenté, on devrait assister au phénomène inverse : leur amplitude devrait être constante mais leur position devrait progressivement s'écarter de celle des pics de cohérence.

Enfin, l'effet Zeeman induit théoriquement le déplacement des pics de cohérence d'une énergie $\mu_0\mu_B H$. Or expérimentalement, ces pics conservent la même position, que des surstructures soient présentes ou non dans la bande interdite. Ce phénomène n'est pas cohérent avec le modèle présenté.

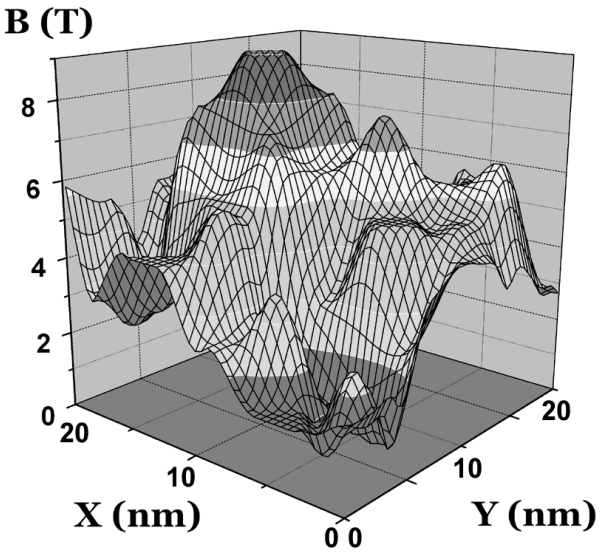


FIG. III.14 – *Modélisation du champ d'échange moyen responsable de l'effet Zeeman en fonction de la position de la pointe sur une surface* 20 nm × 20 nm.

6 Conclusion

Il convient d'approfondir cette étude pour déterminer l'origine des différences entre simulations et expériences. En ce sens nous avons réalisé des échantillons de concentration d'agrégats variable. Nous nous sommes heurtés à des problèmes de reproductibilité. Les caractéristiques des couches supraconductrices sont très sensibles aux conditions de dépôt. Les comparaisons entre expériences ont été difficiles. Le prolongement de cette étude passera par un meilleur contrôle des paramètres de synthèse.

L'effet Zeeman reposant sur le champ d'échange présent dans les agrégats magnétiques permet d'expliquer l'intensité des champ mesurés mais contredit d'autres observations touchant à la position des pics de cohérence et au mode de croissance des surstructure dans la bande interdite. A notre connaissance, aucun autre modèle ne rend compte de manière satisfaisante des mesures de densité d'états locale que nous avons effectuées sur ces échantillons. Des expériences complémentaires sont en cours pour mieux caractériser les phénomènes observés.

B Transport électronique à travers un agrégat isolé

Cette étude est le fruit d'une collaboration avec Radu Adruban, Jean-Pierre Cleuziou et Edgar Bonet Orozco du laboratoire Louis Néel de Grenoble[1]. Pour parvenir à réaliser une double jonction tunnel à travers un agrégat, nous avons

1. Laboratoire Louis Néel, U.P.R. 5051 du CNRS, 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France.

développé un procédé original alliant lithographie électronique et dépôt sous angle. La structure finale de nos échantillons est représentée figure III.15. Un agrégat noyé dans une matrice MgO isolante, entourée de deux couches d'or réalise une double jonction tunnel.

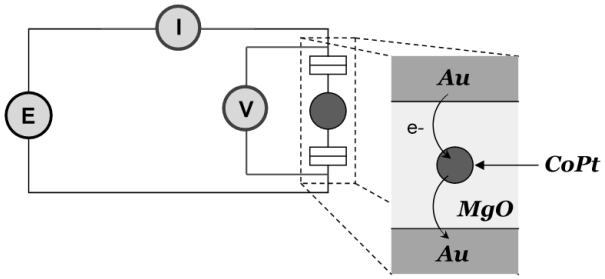


FIG. III.15 – *Schéma du montage expérimental du transport électronique à travers un agrégat.*

1 Principe de l'expérience

En parvenant à réaliser une double jonction tunnel à travers un agrégat de taille nanométrique, on obtient une quantification du passage du courant par blocage de Coulomb. La particule étant magnétique, l'application d'un champ modifie les niveaux d'énergie électronique de la particule. Le courant tunnel est alors fonction du champ appliqué. On peut théoriquement étudier les propriétés magnétiques d'une particule par ce biais et déterminer l'astroïde du champ de retournement [26].

Dans un premier temps, nous décrirons le principe du blocage de Coulomb puis nous introduirons les phénomènes qui permettent de le relier aux propriétés magnétiques d'un agrégat.

2 Blocage de Coulomb

Le blocage de Coulomb intervient dans une double jonction tunnel dont l'îlot métallique est constitué d'un objet de taille nanométrique. Cet effet est d'origine purement électrostatique.

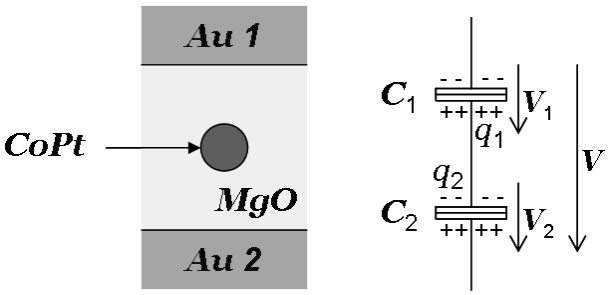


FIG. III.16 – *Principe du transport électronique à travers une nanoparticule.*

Une électrode d'or et la partie de l'agrégat qui lui fait face sont équivalents aux armatures d'un condensateur. La double jonction tunnel est modélisée figure III.16. L'agrégat est assimilable à deux demi-condensateurs, une armature appartenant à au condensateur formé par la jonction n° 1, l'autre au condensateur formé par la jonction n° 2. On se place dans le cas général où les deux condensateurs ne sont pas identiques. On désigne par C_1 et C_2 leurs capacités respectives. L'agrégat porte une charge totale $q = q_1 + q_2$ où q_1 et q_2 sont les charges portées par chaque armature. Les relations d'électrostatique donnent :

$$\begin{aligned} V &= V_1 + V_2 \\ q_1 &= C_1 V_1 \\ q_2 &= -C_2 V_2 \\ \text{et} \quad q &= q_1 + q_2 \end{aligned} \tag{III.28}$$

On en déduit les tensions aux bornes de chaque jonction en fonction de V, la tension aux bornes du système :

$$V_1 = \frac{C_2 V + q}{C_1 + C_2} \qquad \text{et} \qquad V_2 = \frac{C_1 V - q}{C_1 + C_2} \tag{III.29}$$

L'énergie électrostatique de la particule s'écrit :

$$E_{\mathrm{C}} = \frac{1}{2} C_1 V_1^2 + \frac{1}{2} C_2 V_2^2 \tag{III.30}$$

En substituant V_1 et V_2 par leur expression, on obtient :

$$E_C = \frac{1}{2} \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} V^2 + \frac{1}{2} \frac{q^2}{C_1 + C_2} \tag{III.31}$$

Si on considère deux condensateurs classiques placés en série, la neutralité de charge de l'îlot impose $q = 0$ soit $q_1 = -q_2$. On retrouve alors l'expression classique de deux condensateurs placés en série :

$$E_C = \frac{1}{2} \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} V^2 \tag{III.32}$$

Ici, l'agrégat possède une charge totale q non nulle. Elle est composée d'un terme q_0 qui définit la charge initiale de l'agrégat. Cette charge est induite par des capacités parasites dues à la présence d'impuretés ionisées dans la matrice. q_0 n'est donc pas nécessairement un multiple de $(-\mathrm{e})$, la charge d'un électron. Un système se servant d'une troisième électrode comme d'une grille permettrait théoriquement de ramener q_0 à 0. Expérimentalement q_0 varie durant la mesure, ce qui demanderait un ajustement constant de la tension de grille. Les fluctuations de q_0 constituent la principale source de bruit dans nos mesures. Cela se traduit par des discontinuités dans les enregistrements courant-tension dues à des déplacements d'impuretés dans la barrière tunnel.

Au terme q_0 s'ajoutent les charges des électrons provenant du courant tunnel. Soit n ce nombre d'électrons, alors $q = q_0 - n \times \mathrm{e}$ d'où l'expression de l'énergie électrostatique de l'agrégat :

$$E_C = \frac{1}{2}\,\frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} V^2 + \frac{1}{2}\,\frac{(q_0 - n \times \mathrm{e})^2}{C_1 + C_2} \tag{III.33}$$

Le second terme représente la « barrière de Coulomb ». Si on ajoute un électron sur l'îlot, l'énergie de la particule variera d'une valeur $\delta E_{\mathrm{C}}^{+}$ telle que :

$$\delta E_{\mathrm{C}}^{+} = \frac{\mathrm{e}^2}{2(C_1 + C_2)}\Big(2n + 1 - 2\frac{q_0}{\mathrm{e}}\Big) \tag{III.34}$$

C'est l'énergie minimum que doit posséder l'électron pour atteindre un agrégat possédant une charge initiale $q_0 - n\mathrm{e}$. Soit la jonction n$^{\mathrm{o}}$ i, si sa tension V_i est telle que :

$$\mathrm{e}|V_i| + k_{\mathrm{B}}T < \delta E_{\mathrm{C}}^{+} \tag{III.35}$$

aucun électron n'aura l'énergie suffisante pour franchir la jonction tunnel. On se situe dans le régime de blocage de Coulomb. Cette plage de tension est appelée *plateau de Coulomb*.

Si on retire un électron de l'îlot, l'énergie de la particule variera d'une valeur $\delta E_{\mathrm{C}}^{-}$ telle que :

$$\delta E_{\mathrm{C}}^{-} = \frac{\mathrm{e}^2}{2(C_1 + C_2)}\Big(-2n + 1 + 2\frac{q_0}{\mathrm{e}}\Big) \tag{III.36}$$

Plaçons nous dans la situation où $n = 0$ pour laquelle l'énergie est minimale, alors

$$\begin{aligned} \delta E_{\mathrm{C}}^{+} &= \frac{\mathrm{e}}{2(C_1 + C_2)}\Big(\mathrm{e} - 2q_0\Big) \\ \text{et} \quad \delta E_{\mathrm{C}}^{-} &= \frac{\mathrm{e}}{2(C_1 + C_2)}\Big(\mathrm{e} + 2q_0\Big) \end{aligned} \tag{III.37}$$

Suivant le sens du courant, la tension à appliquer pour vaincre le blocage de Coulomb est différente :

– si le courant circule dans le sens positif, il s'établira pour

$$\begin{aligned} & \mathrm{e}V_1 \geqslant \delta E_{\mathrm{C}}^{+} \\ \Leftrightarrow \quad & V \geqslant \frac{\mathrm{e} - 4q_0}{2C_2} \end{aligned} \tag{III.38}$$

$$\begin{aligned} \text{ou} \qquad & \mathrm{e}V_2 \geqslant \delta E_{\mathrm{C}}^{-} \\ \Leftrightarrow \quad & V \geqslant \frac{\mathrm{e} + 4q_0}{2C_1} \end{aligned}$$

– si le courant circule dans le sens négatif, il s'établira pour

$$\begin{aligned} -\mathrm{e}V_2 &\geqslant \delta E_{\mathrm{C}}^{+} \\ \Leftrightarrow \quad V &\leqslant -\frac{\mathrm{e}-4q_0}{2C_1} \end{aligned} \tag{III.39}$$

$$\begin{aligned} \text{ou} \qquad -\mathrm{e}V_1 &\geqslant \delta E_{\mathrm{C}}^{-} \\ \Leftrightarrow \quad V &\leqslant -\frac{\mathrm{e}+4q_0}{2C_2} \end{aligned}$$

Le résultat dépend des valeurs des capacités C_1 et C_2 et de q_0. Si $C_1 \neq C_2$ et $q_0 \neq 0$, le plateau de Coulomb n'est pas symétrique par rapport à $V = 0$ mV.

La température commence à jouer un rôle important si l'énergie thermique est comparable à l'énergie de barrière. Expérimentalement, on se place donc dans la situation où $k_{\mathrm{B}}T \ll \frac{\mathrm{e}^2}{2(C_1+C_2)}$. Si on néglige la température, un enregistrement courant-tension avec blocage de Coulomb présente des ruptures de pente pour

$$V_i = \frac{\mathrm{e}}{2(C_1+C_2)}\left(2n+1-2\frac{q_0}{\mathrm{e}}\right) \tag{III.40}$$

Nous avons pour l'instant considéré uniquement l'énergie coulombienne de la particule. Sa taille étant inférieure à la dizaine de nanomètres, les niveaux d'énergie électronique ne sont plus continus sous forme de bande de conduction, mais discrets. En fonction de son énergie, l'électron additionnel occupera un niveau d'énergie incomplet accessible.

3 Énergie totale d'un électron dans la particule

On se place dans l'hypothèse où les résistances tunnel sont très supérieures à h/e^2. On néglige ainsi les effets tunnel multiples (*cotunneling proceses*) ce qui nous permet de décrire le courant en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre. L'énergie totale d'un électron de l'îlot s'exprime comme la somme de trois termes : l'énergie électrostatique, l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction électron-électron.

Énergie électrostatique

Nous venons d'exprimer l'énergie électrostatique de l'agrégat comme étant :

$$E_C = \frac{1}{2}\,\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}V^2 + \frac{1}{2}\,\frac{(q_0-n\times\mathrm{e})^2}{C_1+C_2} \tag{III.41}$$

On note E_C^n le deuxième terme de cette équation.

Plaçons nous dans la situation où le courant tunnel ne concerne que les niveaux d'énergie n_0 (nombre d'électrons initial de la particule) et $n_1 = n_0+1$. On peut alors linéariser l'énergie de Coulomb en fonction de n le nombre d'électrons dans l'îlot. À

un instant t, n vaut n_0 ou n_1. On en déduit que $(n-(n_0+1/2))^2 = 1/4$. À l'aide de cette égalité, on peut exprimer l'énergie électrostatique proportionnellement à n à une constante près :

$$E_C^n = \frac{1}{2(C_1+C_2)}\left(q_0 - n\times \mathrm{e} + \left(n_0+\frac{1}{2}\right)\mathrm{e} - \left(n_0+\frac{1}{2}\right)\mathrm{e}\right)^2$$
$$E_C^n = \frac{\mathrm{e}^2}{2(C_1+C_2)}\left(\left(\frac{q_0}{\mathrm{e}} - n_0 - \frac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{q_0}{\mathrm{e}} - n_0 - \frac{1}{2}\right)\left(n_0+\frac{1}{2}-n\right) + \left(n_0+\frac{1}{2}-n\right)^2\right) \tag{III.42}$$

Le dernier terme valant $\frac{1}{4}$, on trouve :

$$E_C^n = \frac{n\times \mathrm{e}}{C_1+C_2}\left(n_0+\frac{1}{2}-q_0\right) \; + \; f(q_0,n_0,C_1,C_2) \tag{III.43}$$

d'où :

$$E_C = \frac{n\times \mathrm{e}}{C_1+C_2}\left(n_0+\frac{1}{2}-q_0\right) \; + \; g(q_0,n_0,C_1,C_2,V) \tag{III.44}$$

Énergie cinétique

La particule ayant des dimensions proches de la longueur d'onde de Fermi des électrons, elle doit être considérée comme une boîte quantique. L'énergie cinétique des électrons est quantifiée, les niveaux étant déterminés par la dimension de l'agrégat et la forme du puits de potentiel par lequel il est modélisé.

A titre d'exemple, une boîte quantique cubique d'arrête L modélisée par un puits de potentiel à bords droits, possède les niveaux d'énergie :

$$E_K^{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8mL}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \tag{III.45}$$

avec $n_i \in \mathbb{N}^*$. Pour un métal normal, le principe de Pauli impose que chaque niveau puisse être occupé au maximum par deux électrons de spin opposés.

Si n est le nombre moyen d'électrons de conduction et E_F l'énergie de Fermi, l'espacement entre les niveaux d'énergie d'un agrégat varie comme $\delta E_{n_i} \approx E_\mathrm{F}/n$. Pour une particule métallique de 2 nm, on estime que $n \approx 10^4$ et $E_\mathrm{F} \approx 5$ eV soit $\delta E_{n_i} \approx 0{,}5$ meV. Ainsi, l'écart entre niveaux d'énergie de la particule est nettement inférieur à l'énergie de charge d'un condensateur $E_{ch} \approx \mathrm{e}^2/2C \approx 4$ meV à 100 meV.

Par ailleurs :

$$k_\mathrm{B}\mathrm{T} \equiv 0{,}5 \text{ meV} \Leftrightarrow \mathrm{T} \approx 5{,}8 \text{ K}$$

Pour que l'énergie thermique soit inférieure à δE_{n_i}, il est nécessaire de travailler aux très basses températures ($\mathrm{T} \ll 5$ K).

Pour un puits quantique de forme quelconque, on définit ε_i l'énergie du niveau i dégénéré en spin (sans champ appliqué). Il peut être occupé par $n_i = 0$, 1 ou 2 électrons. D'où l'expression de l'énergie cinétique des électrons de l'agrégat :

$$E_K = \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{III.46}$$

On en déduit l'expression :

$$E_C + E_K = \frac{n \times \mathrm{e}}{C_1 + C_2}\left(n_0 + \frac{1}{2} - q_0\right) + \sum_i n_i \varepsilon_i + \ g(q_0, n_0, C_1, C_2, V) \qquad \text{(III.47)}$$

g ne dépendant pas de n, en posant :

$$\epsilon_i = \varepsilon_i + \frac{\mathrm{e}}{C_1 + C_2}\left(n_0 + \frac{1}{2} - q_0\right) \qquad \text{(III.48)}$$

on obtient à une constante près :

$$E_C + E_K = \sum_i n_i \epsilon_i \qquad \text{(III.49)}$$

(a) Blocage de Coulomb.

(b) Courant tunnel à 1 électron.

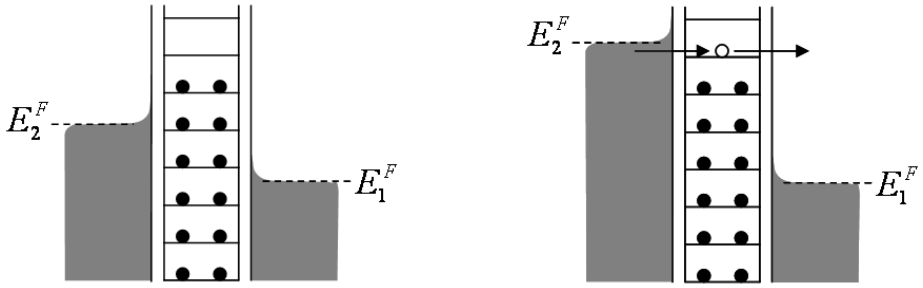


FIG. III.17 – *Les niveaux d'énergie de la particule prennent en compte l'énergie cinétique et électrostatique des électrons. L'énergie électrostatique représentée correspond à une particule possédant $n_0 + 1$ électrons. On ne considère ici que les états de l'agrégat à n_0 électrons (figure* (a)*) ou $n_0 + 1$ électrons (figure* (b)*). (a) Régime de blocage de Coulomb. Les électrons de l'électrode n° 1 ont une énergie cinétique insuffisante pour transiter dans la particule. (b) En augmentant la tension aux bornes de la double jonction tunnel, le niveau de Fermi de la première électrode dépasse l'énergie du premier état d'énergie accessible de la particule. Un courant tunnel à un électron s'établit*

Cette expression permet une représentation simple du passage du courant tunnel à un électron (cf. figure III.17). À T= 0 K pour une faible tension appliquée l'énergie de Fermi de la première électrode est inférieure au premier niveau d'énergie électronique accessible dans la particule. On est dans le régime du blocage de Coulomb (figure (a)). Pour une tension plus importante le niveau de Fermi dépasse le premier niveau d'énergie inoccupé de la particule (figure (b)). Un électron peut donc transiter par effet tunnel, faisant passer la particule de n_0 à $n_0 + 1$ électrons. Si on augmente encore le voltage, on pourra amener le niveau de Fermi de la première électrode au dessus du premier niveau d'énergie accessible de la particule dans la configuration à $n_0 + 2$ électrons. On est alors dans le régime de courant tunnel à 2 électrons. Expérimentalement, la caractéristique courant-tension se présente sous forme d'un plateau suivi de marches successives.

Interactions électron-électron

Le modèle présenté ici considère que l'énergie électrostatique de la particule ne dépend que du nombre d'électrons qu'elle contient, pas des niveaux électroniques occupés. Cette approximation appelée *modèle orthodoxe* [114] permet de rendre compte du blocage de Coulomb, et des marches de courant dans les caractéristiques courant-tension. Pour rendre compte des phénomènes de résonance [115], il faut tenir compte des variations d'énergie électrostatique en fonction des niveaux d'énergie occupés dans la particule. On ajoute alors un terme à l'expression de l'énergie totale de la particule :

$$E_T = E_K + E_C + E_J \tag{III.50}$$

où E_J tient compte de ces interactions. On peut interpréter cette expression comme un développement de l'énergie de la particule au voisinage de son état fondamental. Le premier terme est linéaire avec n_i, le second quadratique et le dernier terme rassemble les ordres supérieurs.

Si la particule possède n_j électrons, pour ajouter un électron sur le niveau i, il doit posséder l'énergie :

$$\epsilon_i = \varepsilon_i + \frac{\mathrm{e}}{C_1 + C_2}\Big(n_0 + \frac{1}{2} - q_0\Big) + J\big(n_j + \delta_{ij}\big) - J\big(n_j\big) \tag{III.51}$$

Dans la suite on négligera ce terme puisque les interactions sont prises en compte au premier ordre dans E_C. A partir de ces termes, on peut exprimer la valeur du courant tunnel mesuré [116].

4 Magnétisme

Considérons dans un premier temps la particule qui n'est pas ferromagnétique. En appliquant un champ H, on va lever la dégénérescence de spin des niveaux électroniques par effet Zeeman. Chaque niveau ϵ_i se scinde en deux sous-niveaux ϵ_i^+, et ϵ_i^- tels que :

$$\epsilon_i^+ = \epsilon_i + \frac{g\mu_B\mu_0 H}{2} \qquad \text{et} \qquad \epsilon_i^- = \epsilon_i - \frac{g\mu_B\mu_0 H}{2} \tag{III.52}$$

où g est le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, et μ_0 la perméabilité du vide. La variation des niveaux d'énergie de la particule est donc linéaire avec H.

Ce n'est plus le cas lorsqu'on utilise un agrégat ferromagnétique. La particule est initialement non dégénérée en spin. Par conséquent un courant tunnel à un électron sera polarisé. En appliquant un champ magnétique les niveaux électroniques sont modifiés de manière non linéaire. Par couplage spin-orbite, la fonction d'onde des électrons et par conséquent leur énergie, dépend du spin.

En appliquant un champ magnétique on peut retourner l'aimantation de la particule. Pour une direction du champ donnée, ce retournement se produira pour une intensité qui dépend de l'énergie d'anisotropie magnétique (cf. Chapitre II). Ce

retournement d'aimantation se traduit par un saut discontinu de la position des niveaux d'énergie électronique. Ce phénomène a déjà été observé par Guéron *et al.* [34] sur une particule de cobalt. En appliquant le champ dans toutes les directions de l'espace, il est possible de mesurer l'astroïde du champ de retournement de l'agrégat.

Pour rendre compte de ce phénomène, on peut utiliser le modèle d'anisotropie uniaxiale orientée suivant z. Dans ce cas l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = -g_{\text{eff}}\mu_B\mu_0\vec{H}\vec{S} - K_m\mu_B\frac{S_z^2}{\sqrt{S(S+1)}} \tag{III.53}$$

où $\vec{S}$ est l'opérateur de spin total à n électrons, K_m la constante d'anisotropie et g_{eff} le facteur de Landé efficace.

L'astroïde du champ de retrounement a été obtenu par une autre technique dite microSQUID sur des agrégats de cobalt. Il a permis de déterminer les composantes de l'énergie d'anisotropie magnétique d'une particule unique [26].

5 Synthèse des échantillons

Un substrat de silicium orienté [100] est recouvert de deux couches de résine. L'échantillon est ensuite lithographié avant révélation et passage dans l'alcool comme indiqué sur la figure III.18. La résine sous-jacente étant soluble dans l'alcool, la zone révélée est élargie donnant naissance à un pont de résine suspendu à environ 200 nm du substrat.

Le substrat lithographié est ensuite introduit dans la chambre de dépôt. Le jet atomique de la matrice et le faisceau d'agrégats atteignent le substrat en formant des angles de 45° avec la normale à la surface. L'échantillon est réalisé en suivant une succession de dépôts :

1. une couche d'or de 25 nm d'épaisseur est évaporée pour former la première électrode[1] ;
2. l'échantillon est retourné : on le fait pivoter de 180° autour de la normale à la surface ;
3. une première couche de MgO de 1 nm d'épaisseur est déposée ;
4. on dépose une quantité déterminée d'agrégats ($\approx$ 40 agrégats/jonction) ;
5. la seconde couche de MgO de 1 nm d'épaisseur est déposée ;
6. on évapore une deuxième couche d'or de 40 nm d'épaisseur pour former la deuxième électrode.

En faisant varier la durée du dépôt des agrégats, on modifie le nombre de particules par jonction. On dépose un minimum de 40 agrégats par jonction. Cela augmente la probabilité de mesurer des agrégats qui n'ont pas trop subi les effets de l'oxydation (cf. Chapitre II). On travaillera ensuite sur la particule qui demande la plus faible tension pour établir un courant tunnel.

1. Pour faciliter l'adhésion de cette couche d'or sur le substrat, nous avons dû évaporer une sous-couche de niobium de 5 nm.

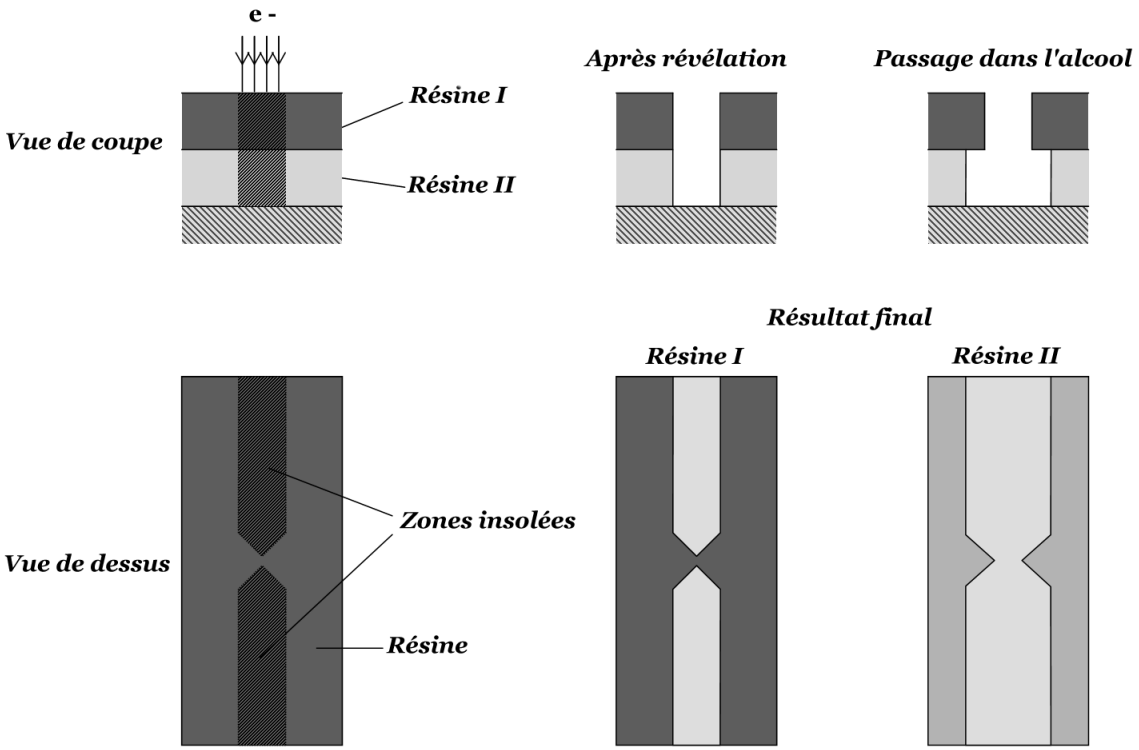


FIG. III.18 – *Processus de lithographie et obtention d'un pont de résine suspendue.*

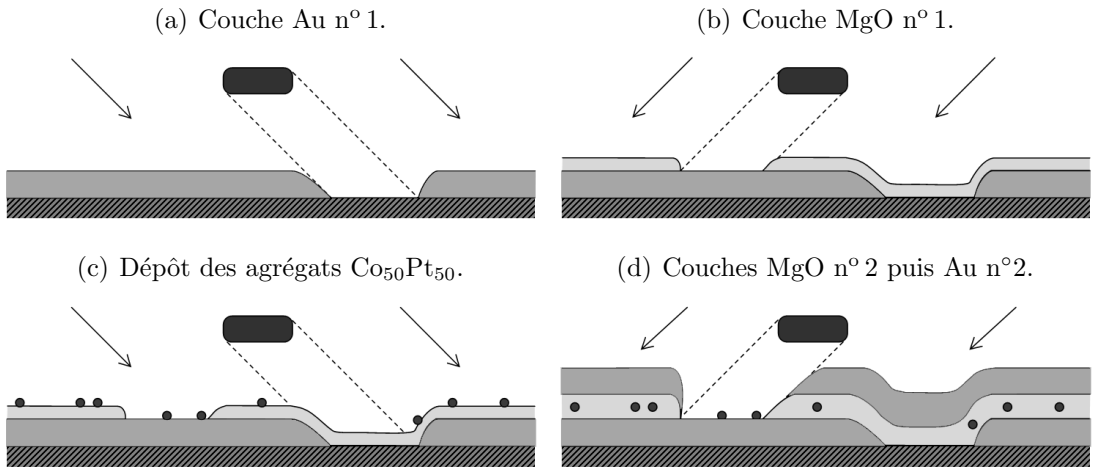


FIG. III.19 – *Vues de coupe des dépôts successifs formant la double jonction tunnel. Le pont de résine suspendue crée l'ombrage nécessaire à la formation des jonctions tunnel. Les échelles ne sont pas respectées.*

On a représenté le processus de fabrication sur la figure III.19. En variant la largeur du pont de résine de 180 nm à 300 nm, on contrôle la surface de la jonction tunnel. Après dépôt, le « lift-off » permet de retirer la résine restante pour ne laisser que les jonctions et les pistes d'or permettant les amenées de courant. La figure III.20

présente les images de microscopie à balayage d'un échantillon à la fin du processus.

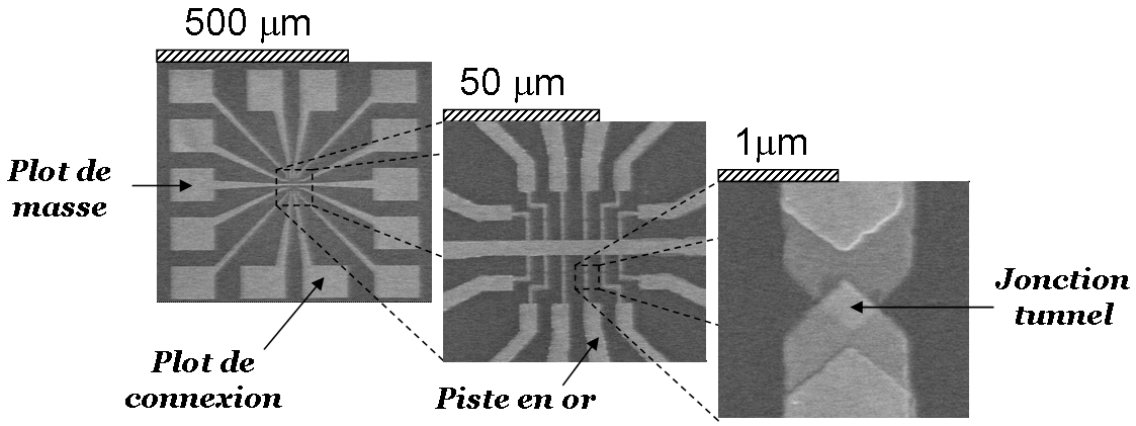


FIG. III.20 – *À gauche : Cliché MEB d'un motif de 12 jonctions à la fin du procédé de synthèse. À droite : Jonction vue de dessus. La zone de recouvrement des électrodes se situe au centre du cliché.*

6 Résultats

La figure III.21 présente l'enregistrement courant-tension d'une jonction tunnel dont les caractéristiques sont celles décrites précédemment. Le plateau situé de part

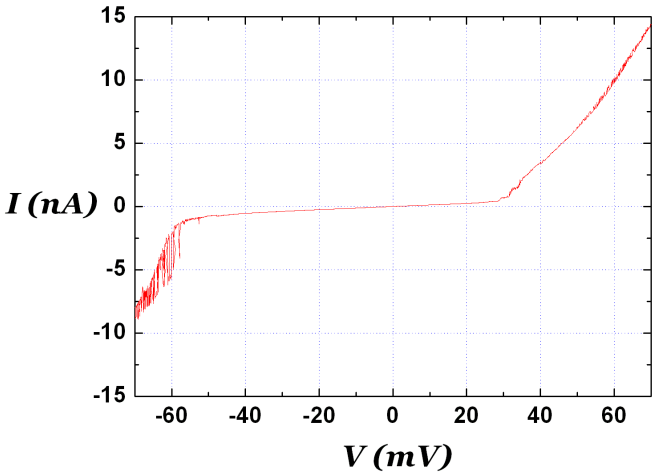


FIG. III.21 – *Enregistrement courant-tension à travers un agrégat $Co_{50}Pt_{50}$. Le plateau correspond au blocage de Coulomb.*

et d'autre de 0 mV traduit le blocage de Coulomb : la tension appliquée est trop faible pour permettre le passage d'un électron. Néanmoins le plateau n'est pas parfaitement horizontal. La jonction tunnel n'est pas idéale et des courants de fuite ne passant

pas par la particule apparaissent. Le courant tunnel s'établit pour une tension seuil différente suivant le sens dans lequel elle est appliquée. Les deux jonctions tunnel possèdent donc des capacités différentes. Si on considère que la demi largeur du plateau de Coulomb correspond à l'énergie de charge $e^2/2C$, on trouve un ordre de grandeur de la capacité des deux jonctions $C \approx 1$ aF $= 10^{-18}$ F.

Au niveau de la première marche de Coulomb située à $V \approx 32$ mV apparaissent les niveaux électroniques de la particule (cf. figure III.22). Les sauts d'intensité

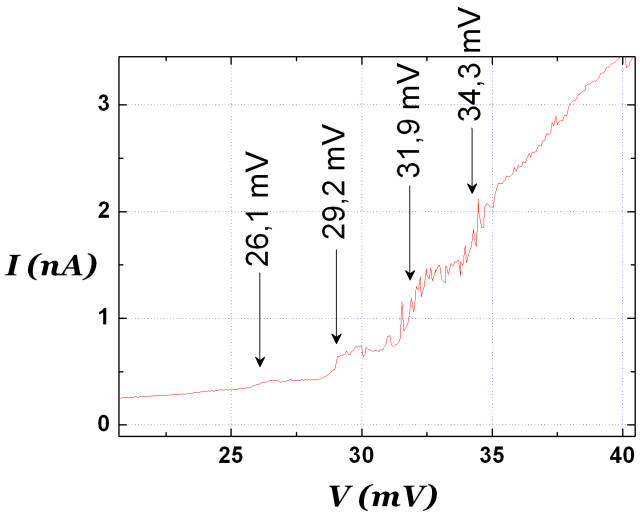


FIG. III.22 – *Enregistrement courant-tension à travers un agrégat $Co_{50}Pt_{50}$. Visualisation des niveaux d'énergie discrets de la particule.*

correspondent à un nouvel état libre accessible pour les électrons tunnel, ce qui augmente l'intensité du courant. Le premier saut de courant δI correspond au passage d'un seul électron à la fois dans la particule, or par définition $I = dq/dt$, on en déduit le temps de résidence τ des électrons tunnel sur le premier niveau d'énergie accessible de la particule :

$$\delta I = \frac{e}{\tau} \Leftrightarrow \tau = \frac{e}{\delta I} \quad \text{soit} \quad \tau \approx 0{,}5 \text{ ns} \tag{III.54}$$

Ce qui représente une fréquence de passage d'électron de ≈ 2 GHz.

En appliquant un champ magnétique, on s'attend à ce que la position des sauts de courant soit modifiée. La figure III.23 présente quatre caractéristiques courant-tension pour des intensités de champ différentes. La direction du champ est la même pour les quatre mesures, le sens du champ étant inversé dans le dernier cas. Aucun déplacement de marche n'est observé. Compte tenu de l'intensité du champ appliqué, nous aurions dû être en mesure de détecter le déplacement des niveaux d'énergie si la particule était ferromagnétique.

Nous sommes donc *a priori* en présence d'une particule qui n'est pas ferromagnétique. L'effet Zeeman induit un déplacement des niveaux d'énergie qui s'exprime comme :

$$\delta E = \pm \frac{1}{2} g_{\text{eff}} \mu_B \mu_0 H \tag{III.55}$$

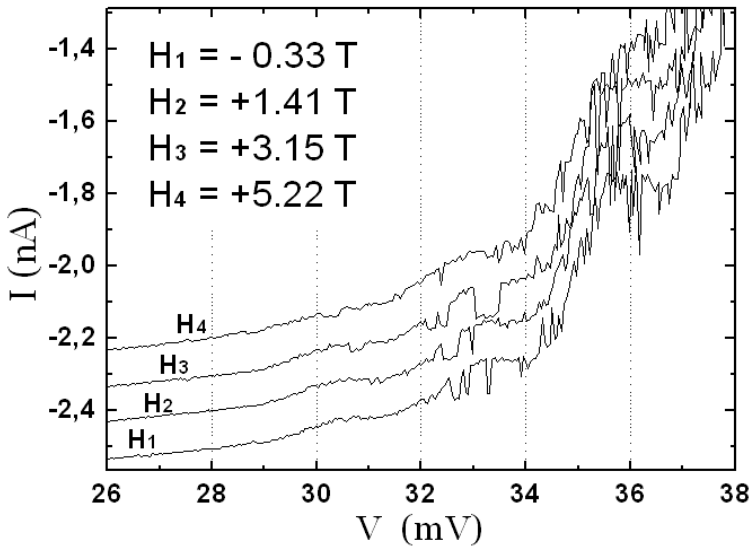


FIG. III.23 – *Influence du champ magnétique sur la position des marches de courant correspondant aux niveaux d'énergie d'une nanoparticule. Les courbes ont été artificiellement décalées pour permettre une meilleure lisibilité. Aucun déplacement des marches n'est observé.*

L'amplitude maximum de champ mesuré est de $\Delta H = 5{,}55$ T. En supposant que $g = 2.003$, on trouve un écart de position des marches de :

$$\frac{\delta E}{\mathrm{e}} = 0{,}65 \text{ mV}$$

Ce décalage est à peine perceptible car le bruit de fond de la tension avoisine 0,3 mV.

On en conclut que la particule n'est pas magnétique. Il est probable, comme on l'a vu au Chapitre I, que la matrice MgO ait partiellement oxydé l'agrégat et que son caractère ferromagnétique ait presque complètement disparu.

Pour contourner ce problème, nous cherchons à réaliser des jonctions tunnel à l'aide d'autres matrices isolantes qui n'affecteraient pas le magnétisme des particules.

L'objet de la recherche n'est plus la nature en soi, mais la nature livrée à l'interrogation humaine, et dans cette mesure l'homme ne rencontre ici que lui-même.

W. Heisenberg

Conclusion

Ce travail de thèse a consisté en la synthèse et l'étude d'agrégats mixtes magnétiques $Co_{50}Ag_{50}$ et Co_xPt_{1-x}. La motivation de ces recherches repose sur l'obtention de particules magnétiques de taille nanométrique, possédant des caractéristiques permettant leur utilisation comme support d'information. À cette échelle, dite mésoscopique, les propriétés structurales et surtout magnétiques sont encore mal connues. La théorie se situe à la frontière entre la mécanique classique et quantique. Du point de vue macroscopique, la surface des particules joue un rôle fondamental. Une application potentielle de ces objets dans le monde industriel passe donc par une meilleure connaissance de leurs propriétés.

Deux axes principaux ont été explorés. Une structure cœur-coquille était attendue pour les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$, pour des raisons thermodynamiques. Le cœur de cobalt serait protégé des interactions avec la matrice et conserverait ses propriétés magnétiques quel que soit l'environnement. La synthèse des agrégats Co_xPt_{1-x} avait pour but la formation de particules à forte anisotropie magnétique. La structure cristallographique particulière qu'adopte l'alliage $Co_{50}Pt_{50}$ sous certaines conditions, et l'hybridation entre orbitales atomiques 3d du cobalt et 5d du platine sont à l'origine d'une anisotropie cristalline ≈ 10 fois plus importante que dans le cobalt massif.

D'un point de vue fondamental, nous nous sommes également attachés à utiliser les propriétés de ces agrégats pour explorer de nouvelles voies. D'une part nous avons mesuré l'effet de ces particules magnétiques sur la densité d'état locale d'un supraconducteur. D'autre part nous avons développé un procédé qui permettrait la mesure des propriétés magnétiques d'une particule individuelle.

La synthèse des agrégats est réalisée par une source à vaporisation laser reposant sur la technique LECBD, à laquelle est associé un système de co-dépôt dans une enceinte sous ultra-vide. Les techniques utilisées pour sonder les propriétés des agrégats sont nombreuses. Du point de vue structural, la microscopie électronique et la rétrodiffusion Rutherford ont permis de déterminer les propriétés des agrégats libres. La diffraction en incidence rasante réalisée sur grand instrument a permis de sonder les propriétés des agrégats noyés en matrice. Du point de vue magnétique, nous avons utilisé la magnétométrie SQUID et le dichroïsme magnétique circulaire.

Les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$, d'environ ≈ 3 nm de diamètre, sont composés d'une phase d'argent cfc et d'une phase de cobalt cfc. La distribution de composition comprend

une gaussienne centrée sur la composition équiatomique, à laquelle se superposent quelques particules très riches en cobalt. Leur température de blocage, lorsqu'ils sont noyés dans du niobium, est proche de 10 K.

Les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ possèdent un diamètre de $\approx$ 2 nm qui correspond à un faible nombre d'atomes ($\approx$ 300). Ils ne cristallisent pas dans la phase $L1_0$ escomptée mais majoritairement dans la phase A1, cfc chimiquement désordonnée. Leur température de blocage est néanmoins de $\approx$ 15 K lorsqu'ils sont noyés dans une matrice de niobium et $\approx$ 40 K lorsqu'ils sont noyés dans une matrice MgO. Précisons que les mesures magnétiques sur ces agrégats n'étaient pas systématiquement reproductibles.

Les objectifs initiaux que nous nous étions fixés en produisant des agrégats mixtes $Co_{50}Ag_{50}$ et $Co_{50}Pt_{50}$ sont partiellement remplis.

Toutes les mesures structurales concordent avec la structure cœur-coquille attendue. Du point de vue magnétique, les agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ semblent majoritairement protégés des interactions avec la matrice de niobium, ce qui n'était pas le cas des agrégats de cobalt pur. Le procédé peut encore être amélioré en augmentant cette proportion. Cet objectif peut être atteint de deux façons. Un tri en masse permettrait d'affiner la distribution de taille et de composition des particules. Les assemblées seraient plus homogènes et l'ajustement des paramètres peut laisser espérer l'obtention contrôlée d'une structure cœur-coquille pour la plupart des agrégats. Il serait envisageable de modifier la coquille. Les expériences ont montré que l'argent n'était pas efficace contre une matrice d'oxyde. On peut penser le changer pour un élément chimique possédant de meilleures propriétés « protectrices ». On peut également envisager d'augmenter l'épaisseur de la coquille.

Les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ que nous avons synthétisés ne possèdent pas une température de blocage supérieure aux agrégats de cobalt purs lorsqu'ils sont noyés dans une matrice Nb. Ils possèdent néanmoins 4 fois moins d'atomes. En augmentant leur taille grâce aux paramètres de la source d'agrégats, il devrait être possible d'augmenter considérablement leurs caractéristiques magnétiques. Outre le tri en masse que nous avons évoqué, il serait également envisageable de recuire les particules en vol par un système similaire à celui développé par Stappert *et al.* [54]. Ce procédé possède deux avantages : l'obtention d'agrégats cristallisés sous forme $L1_0$ préformés en phase gazeuse et la coalescence en vol des agrégats qui a tend à augmenter leur taille.

Précisons également qu'à l'opposé des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$, les agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ semblent conserver leurs propriétés magnétiques lorsqu'ils sont noyés dans la matrice d'oxyde MgO. Cela présente deux intérêts : la possibilité de synthétiser des agrégats ferromagnétiques dans une matrice isolante, mais également de noyer les agrégats dans une matrice transparente dans les longueurs d'onde du visible. Cette dernière propriété laisse envisager l'utilisation de laser pour toute sorte d'application en lien avec des agrégats ferromagnétiques.

Les effets des agrégats ferromagnétiques sur la densité d'état du niobium supraconducteur sont spectaculaires. Des pics plus ou moins intenses apparaissent dans la bande interdite du supraconducteur, suivant la position sur la surface où la mesure

est effectuée. Une interprétation à l'aide d'un modèle reposant sur l'effet Zeeman a été écartée. Le phénomène physique sous-jacent n'a pas été identifié et des études complémentaires sont en cours pour mieux le caractériser.

Enfin, nos premières mesures de transport électronique sur des agrégats individuels nous ont permis d'observer les niveaux électroniques d'une particule isolée. Elle n'était vraisemblablement pas ferromagnétique, puisqu'insensible à l'application d'un champ. Néanmoins, la technologie est fonctionnelle et nous espérons bientôt mesurer les caractéristiques magnétiques d'une particule ne contenant pas plus de 500 spins...

ANNEXE A

Règles de somme de dichroïsme magnétique circulaire

Les règles de somme sont au nombre de deux. La première a été émise par Thole *et al.* en 1992 [117]. Elle démontre que l'intégrale du signal dichroïque est proportionnelle à la valeur propre de l'opérateur moment L_z appliqué à la couche recevant le photoélectron. La seconde, proposée un an plus tard [118], relie une combinaison linéaire du signal dichroïque des seuils d'absorption à une combinaison linéaire des opérateurs S_z et T_z qui agissent sur la couche recevant le photoélectron. Rappelons que L_z et S_z désignent respectivement les opérateurs de moment orbital, de spin suivant la direction du champ magnétique appliqué et T_z l'opérateur dipolaire magnétique. Ce dernier traduit l'asphéricité de la distribution de spin.

A Règles de somme orbitale et de Spin

Pour une transition entre un niveau de cœur c et la bande de valence notée l contenant n électrons dans l'état fondamental, la première règle de somme, aussi appelée règle de somme orbitale [119], s'écrit :

$$\frac{\int \left(I^{-1}_{c+1/2} - I^{+1}_{c+1/2}\right) + \int \left(I^{-1}_{c-1/2} - I^{+1}_{c-1/2}\right)}{\int \left(I^{+1}_{c+1/2} + I^{0}_{c+1/2} + I^{-1}_{c+1/2}\right) + \int \left(I^{+1}_{c-1/2} + I^{0}_{c-1/2} + I^{-1}_{c-1/2}\right)} \tag{A.1}$$

$$= \frac{c(c+1) - l(l+1) - 2}{2l(l+1)[2(l+1) - n]} \langle 0|L_z|0\rangle$$

où :

- c désigne le moment orbital du niveau de cœur ;
- l désigne le moment orbital de la couche réceptrice ;
- les termes $I^{q}_{c\pm1/2}$ sont proportionnels à la section efficace d'absorption normalisée par rapport à l'énergie $\sigma^{q}_{c\pm1/2}$.
- q désigne la polarisation des rayons X : $q = +1$, $q = 0$ et $q = -1$ correspond respectivement à une lumière polarisée circulairement gauche, linéairement et circulairement droite;

– la variable d'intégration est ω la pulsation des photons incidents et la plage d'intégration s'étend de 0 à $+\infty$. De manière générale les transitions $I^q_{c-1/2}$ et $I^{q'}_{c+1/2}$ correspondant aux deux seuils sont bien séparées en énergie. Les plages d'intégration peuvent alors être ramenées à leurs domaines respectifs j^+ et $j-$ respectivement pour $c+1/2$ et $c-1/2$.

Avec ces notations, en considérant que la transition correspondant est prédominante $l = c+1$, la règle de somme devient :

$$\frac{\int_{j^+ + j^-}\left(I^{-1} - I^{+1}\right)}{\int_{j^+ + j^-}\left(I^{+1} + I^0 + I^{-1}\right)} = -\frac{\langle 0|L_z|0\rangle}{lh} \tag{A.2}$$

où h est le nombre de trous dans la couche l. Théoriquement $h = 4l+2-n$. Dans les deux équations précédentes, le dénominateur joue un rôle extrêmement important puisqu'il permet de s'affranchir de l'élément radial de la matrice de transition.

Intéressons nous à la deuxième règle de somme. On fait l'hypothèse que les deux multiplets du niveau de cœur c sont suffisamment séparés en énergie pour permettre une intégration sur des domaines distincts. On trouve :

$$\frac{\int_{j^+}\left(I^{-1} - I^{+1}\right) - \frac{c+1}{c}\int_{j^-}\left(I^{-1} - I^{+1}\right)}{\int_{j^+ + j^-}\left(I^{+1} + I^0 + I^{-1}\right)}$$

$$= \frac{l(l+1) - c(c+1) - 2}{3ch}\langle 0|S_z|0\rangle - A(c,l,h)\langle 0|T_z|0\rangle \tag{A.3}$$

où $A(c,l,h)$ est une fonction dépendant uniquement de c, l et h :

$$A(c,l,h) = \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6cl(l+1)h} \tag{A.4}$$

Rappelons que les opérateurs de spin et de dipôle magnétique sont reliés : $\sum_i \vec{s_i} - 3\vec{r_i}(\vec{r_i}\cdot\vec{s_i})/r_i^2$ la somme portant sur tous les électrons de la couche l. En ne considérant à nouveau que la transition majoritaire $l = c+1$, la deuxième règle devient :

$$\frac{\int_{j^+}\left(I^{-1} - I^{+1}\right) - \frac{l}{l-1}\int_{j^-}\left(I^{-1} - I^{+1}\right)}{\int_{j^+ + j^-}\left(I^{+1} + I^0 + I^{-1}\right)} = -\frac{2}{3h}\Big(\langle 0|S_z|0\rangle + \frac{2l+3}{l}\langle 0|T_z|0\rangle\Big) \tag{A.5}$$

Les opérateurs sont reliés aux moments magnétiques qui nous intéressent par les expressions suivantes :

– $m_{\text{orb}} = +\frac{\mu_B}{\hbar}\langle 0|L_z|0\rangle$;
– $m_{\text{spin}} = +\frac{2\mu_B}{\hbar}\langle 0|S_z|0\rangle$;
– $m_{\text{dip}} = -\frac{\mu_B}{\hbar}\langle 0|T_z|0\rangle$.

Rappelons que ces résultats reposent sur plusieurs hypothèses qu'il est nécessaire de connaître pour appliquer les règles de somme de façon rigoureuse.

1. Si on ne fait pas l'hypothèse de la prédominance des transitions $l = c+1$, on doit appliquer deux règles de somme différentes pour $l = c+1$ et $l = c-1$. Or

expérimentalement, les contributions de chaque transition ne peuvent pas être séparées. On est donc dans l'impossibilité d'appliquer les règles de somme. Cependant, pour les métaux de transition 3d ou 5d, les transitions de type $l = c - 1$ sont beaucoup moins intenses. À titre d'exemple, pour le cuivre, le rapport $\frac{|\langle 4s||r||2p\rangle|}{|\langle 3d||r||2p\rangle|} = 4 \cdot 10^{-3}$. On peut donc légitimement négliger les transitions $l = c - 1$.

2. Dans le modèle présenté, on considère que la transition a lieu entre un état pur de configuration initiale $c^{4c+2}l^n$ et un état pur final $c^{4c+1}l^{n+1}$. Implicitement, on écarte toute intervention des autres couches dans le processus. Après la transition, les autres couches peuvent intervenir en relaxant sous l'influence du trou créée dans une couche de cœur. Ce phénomène peut à nouveau être traité comme une transition entre deux états purs. Dans la réalité, on a rarement à faire à des états purs, mais plus souvent à une superposition d'états. Aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition, on néglige donc les transitions de type $2p^5 \rightarrow 3d^n 4s$ devant $2p^5 \rightarrow 3d^{n+1}$. Tout du moins, on suppose qu'elles sont bien séparées en énergie.
3. Les règles de somme conduisent à une expression où les éléments radiaux de la matrice $|\langle l||r||c\rangle|$ de transition électrique dipolaire, disparaissent. On a volontairement négligé les termes quadrupolaires et d'ordre supérieur. Cette approximation est justifiée aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition 3d, elle ne le serait pas au seuil K, par exemple. Dans le même ordre d'idée, on a implicitement considéré que les intégrales radiales sont indépendantes de l'énergie et de la direction des spins. L'indépendance en énergie est une hypothèse également justifiée dans nos expériences mais dont la validité n'est pas générale.
4. Enfin, on a supposé que les seuils j^+ et j^- sont suffisamment séparés en énergie d'une valeur $\delta j = \frac{2c+1}{2}\zeta_c$, où ζ_c désigne la constante de couplage spin-orbite dans le niveau de cœur. Cependant, si cet écart est petit en comparaison des autres termes de l'Hamiltonien décrivant la configuration finale, les règles de somme ne peuvent pas être appliquées. Ce n'est pas le cas pour les seuils que nous avons mesurés.

En respectant rigoureusement les hypothèses mentionnées ci-dessus, de nombreuses expériences ont validé les règles de somme [94,120,121]. Pour approfondir ces questions, le lecteur pourra, par exemple, se reporter à la contribution de Massimo Altarelli [122] et la thèse de Wilfried Grange [58].

B Moment de spin effectif et moment dipolaire

La deuxième règle de somme aboutit à une expression ne permettant pas de déterminer le moment magnétique de spin absolu, mais le moment magnétique de spin *effectif* :

$$m_{spin}^{eff} = 2\langle 0|S_z|0\rangle + \frac{4l+6}{l}\langle 0|T_z|0\rangle = m_{spin} - \frac{4l+6}{l}m_{dip} \tag{A.6}$$

Dans le cas de métaux de transition où la constante de couplage spin orbite de la bande réceptrice ζ_l est très inférieure aux paramètres de champ cristallin Δ_{cf},

on montre que la moyenne de trois mesures dichroïques suivant trois directions orthogonales du cristal, est nulle [123]. On peut alors écrire l'égalité :

$$\zeta_l \ll \Delta_{cf} \Rightarrow m_{spin}^{eff} = m_{spin} \tag{A.7}$$

C Application

Dans la suite, nous présenterons les mesures de dichroïsme magnétique au seuil $L_{2,3}$ du cobalt. Cela implique :

$$l = 2 \tag{A.8}$$

$$j^+ \equiv \text{seuil } L_3 \quad (2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 3d) \tag{A.9}$$

$$j^- \equiv \text{seuil } L_2 \quad (2p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3d) \tag{A.10}$$

On a vu précédemment que I^q désigne la section efficace d'absorption normalisée par rapport à l'énergie. Concrètement, on ne procède pas à cette normalisation aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt car le couplage spin-orbite des états de cœur est faible devant l'énergie de liaison correspondante. Il est donc possible, avec une bonne approximation, d'assimiler I^q à la section efficace. Autrement dit I^q désigne l'intensité intégrée du spectre d'absorption.

Théoriquement, les règles de somme nécessitent la mesure de I^0 le spectre d'absorption obtenu pour une lumière polarisée linéairement. Lorsque les effets de dichroïsme magnétique linéaire sont faibles, comme aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition [124], on peut raisonnablement utiliser l'approximation $I^0 = (I^{+1} + I^{-1})/2$ [1].

Enfin dans l'expression simplifiée des règles de somme utilisée au Chapitre II page 99, on a utilisé les section efficace d'absorption normalisées $\sigma^q \propto \hbar\omega I^q$.

1. La section efficace d'absorption isotrope $(I^{+1} + I^{-1})$ est obtenue en retranchant une double fonction marche au spectre d'absorption isotrope modélisant les transitions vers le continuum.

ANNEXE B

Échantillons synthétisés pour la mesure de densité d'états locale

Les résultats présentés au Chapitre III portent sur deux échantillons. Ces derniers ont donné les résultats les plus significatifs. Cependant, plusieurs séries ont été produites au cours des trois années d'étude. Nous rapportons ici les caractéristiques de tous les échantillons qui ont été synthétisés pour les mesures de densité d'états locale.

Les échantillons sont répertoriés par ordre chronologique et identifiés par des numéros à trois chiffres. Les échantillons portant le même chiffre des dizaines ont été produits dans un même créneau expérimental, souvent à la suite. Les conditions de dépôt sont donc proches, on comparera plus facilement les propriétés de la couche supraconductrice d'un échantillon à l'autre en fonction de sa composition.

La figure B.1 présente la première série d'échantillons produits dans des conditions *a priori* peu favorables : la pression dans la chambre de dépôt oscille entre $3{,}5 \times 10^{-8}$ et $4{,}2 \times 10^{-8}$ Torr pour les trois premiers échantillons. La pression limite pour obtenir une couche de niobium supraconductrice dans notre bâti avait été évaluée à $4{,}0 \times 10^{-8}$ Torr. Les couches ont tout de même présenté des propriétés supraconductrices aux basses températures car la pression élevée n'était pas due à la présence d'oxygène mais d'eau lié à une fuite sur le circuit de refroidissement du canon à électrons[1]. Les échantillons 003 et 004 correspondent respectivement aux échantillons n^{os} 1 et 2 présentés dans le Chapitre III.

1. Un mélange d'eau distillée et d'éthanol circule dans le circuit de refroidissement du canon à électron. Néanmoins, l'analyseur de gaz a montré que seul des molécules d'eau étaient présentes dans l'enceinte. La taille de la fuite ne permettait probablement le passage des molécules d'éthanol plus volumineuses.

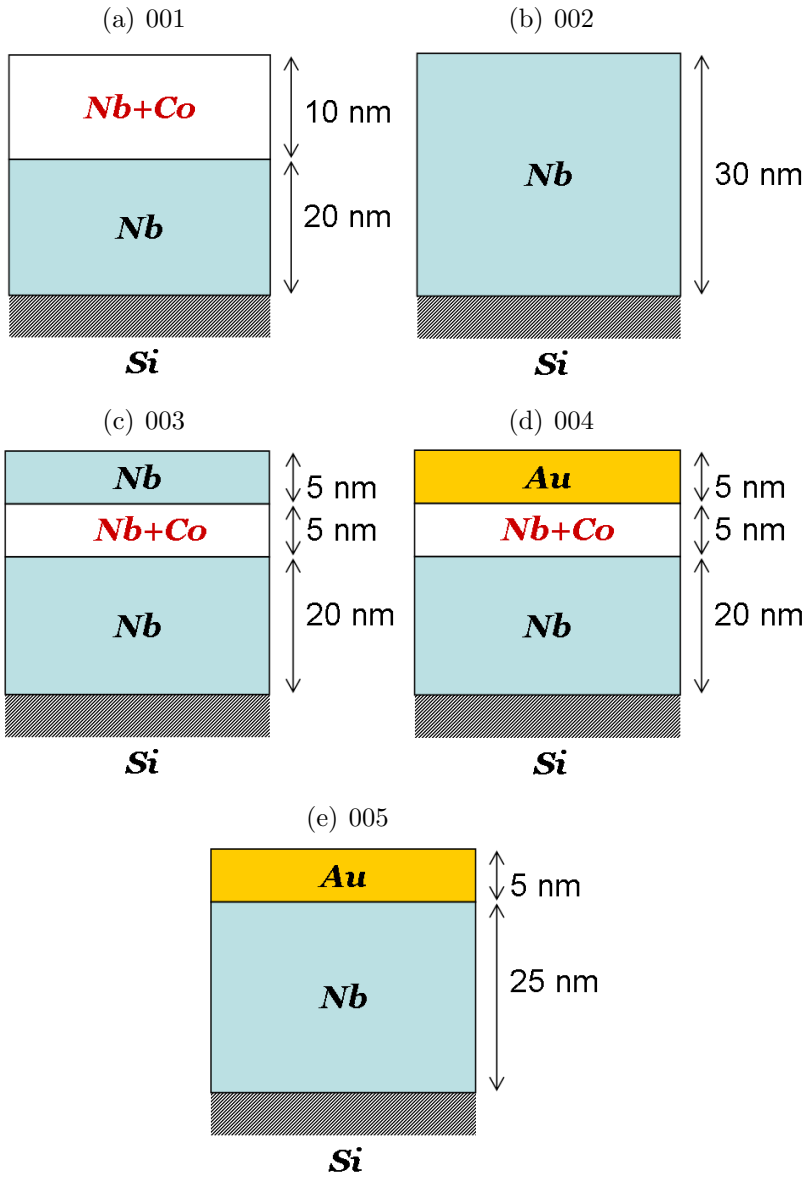


FIG. B.1 – *Échantillons du premier « run ». Les échantillons 003 et 004 correspondent respectivement aux échantillons n^{os} 1 et 2 présentés dans le Chapitre III.*

On a schématisé sur la figure B.2 les échantillons issus du deuxième « run ». La pression dans la chambre de dépôt est la plus basse atteinte lors de la synthèse d'échantillons destinés à la mesure de densité d'états (inférieure à 10^{-8} Torr). Contrairement aux autres « run » le laser utilisé pour synthétiser les agrégats de cobalt n'était pas le laser Ti:Sa mais Nd:YAG. Le taux de dépôt des particules est alors 10 fois plus faible. Compte tenu du temps d'ouverture, la couche mixte agrégats + matrice est quasiment plane.

L'épaisseur de la couche de niobium protectrice est progressivement diminuée. Le but est de mesurer la conductance différentielle en fonction de la distance à un agrégat repéré par mesure de la topographie de surface. La faible concentration en agrégats a rendu les observations plus difficiles.

L'échantillon 010b a servit d'échantillon témoin : des agrégats d'argent ont été substitués aux agrégats de cobalt. Aucune surstructure n'a été clairement observée.

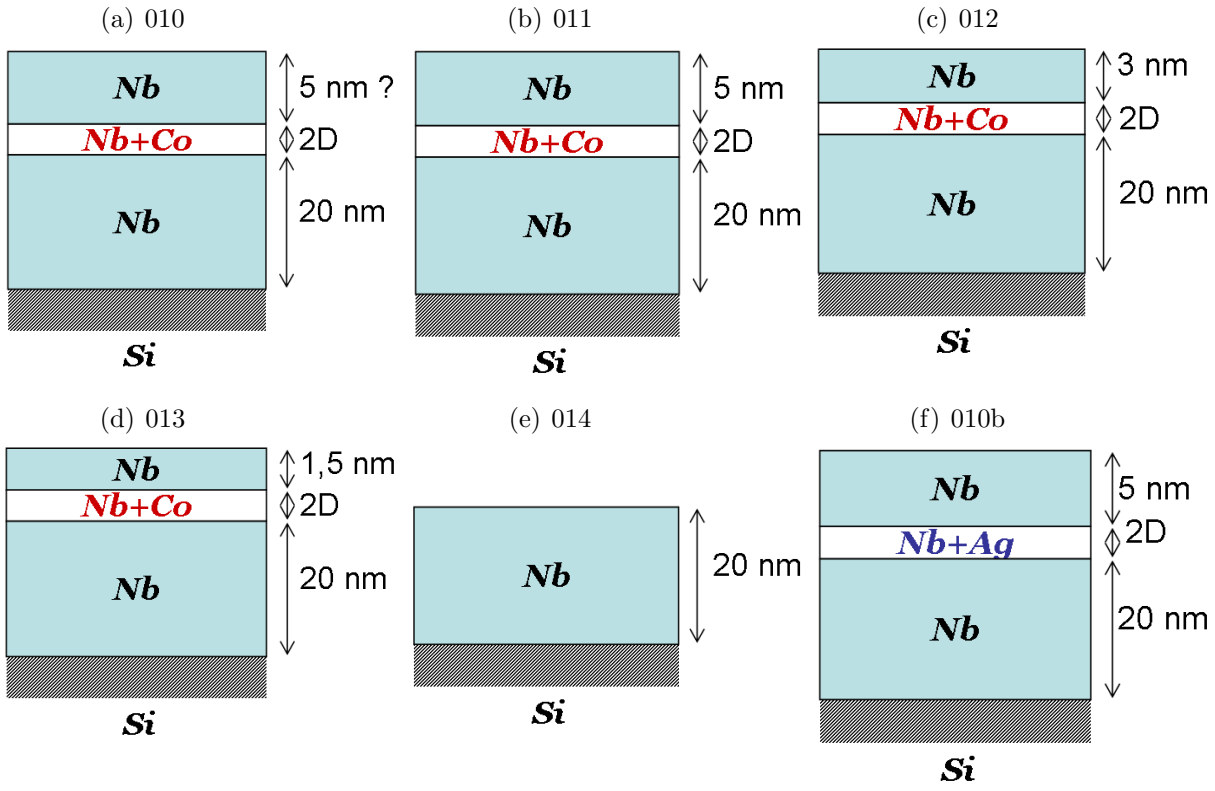


FIG. B.2 – *Échantillons du deuxième « run ».*

Toujours dans l'objectif de corréler mesures topographiques et densité d'états, un série d'échantillon a été réalisée avec des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$. Ils ont été déposés en surface pour faciliter leur localisation (échantillon 010). Nous espérions qu'ils conserveraient leur propriétés magnétiques en étant protégés par la couche d'argent. Les mesures magnétiques d'agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ noyés en matrice MgO n'avaient pas encore été réalisés. La faible concentration des agrégats (10 fois plus faible que pour les agrégats de cobalt pur) a également compliqué les observations. Les figures B.3 et B.4 présentent ces échantillons.

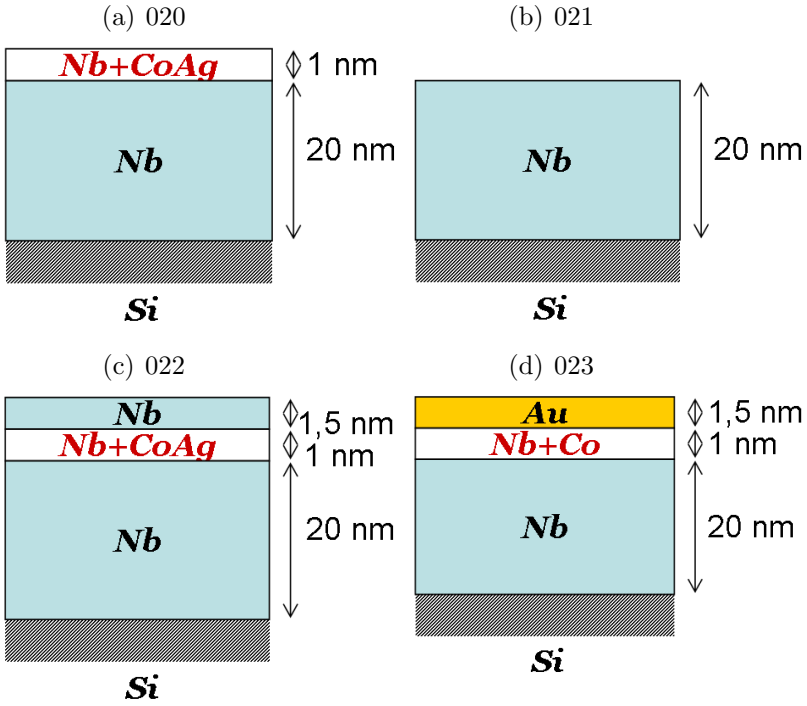


FIG. B.3 – *Échantillons du troisième « run ».*

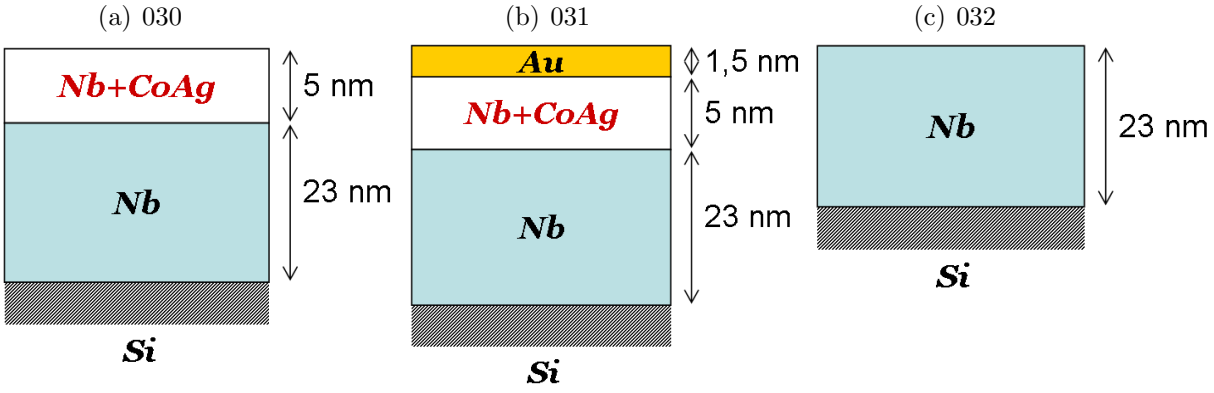


FIG. B.4 – *Échantillons du quatrième « run ».*

Devant la difficulté d'observation topographique des agrégats, l'approche a été modifiée. Nous avons cherché à observer la modification du phénomène en fonction de la concentration des agrégats de cobalt. La structure des échantillons adoptée fut celle de l'échantillons 003 où le phénomène avait été le plus marqué jusqu'à présent. Ces expériences ont également mis en évidence les problèmes de reproductibilité des propriétés de la couche supraconductrice de niobium (figures B.5 et B.6).

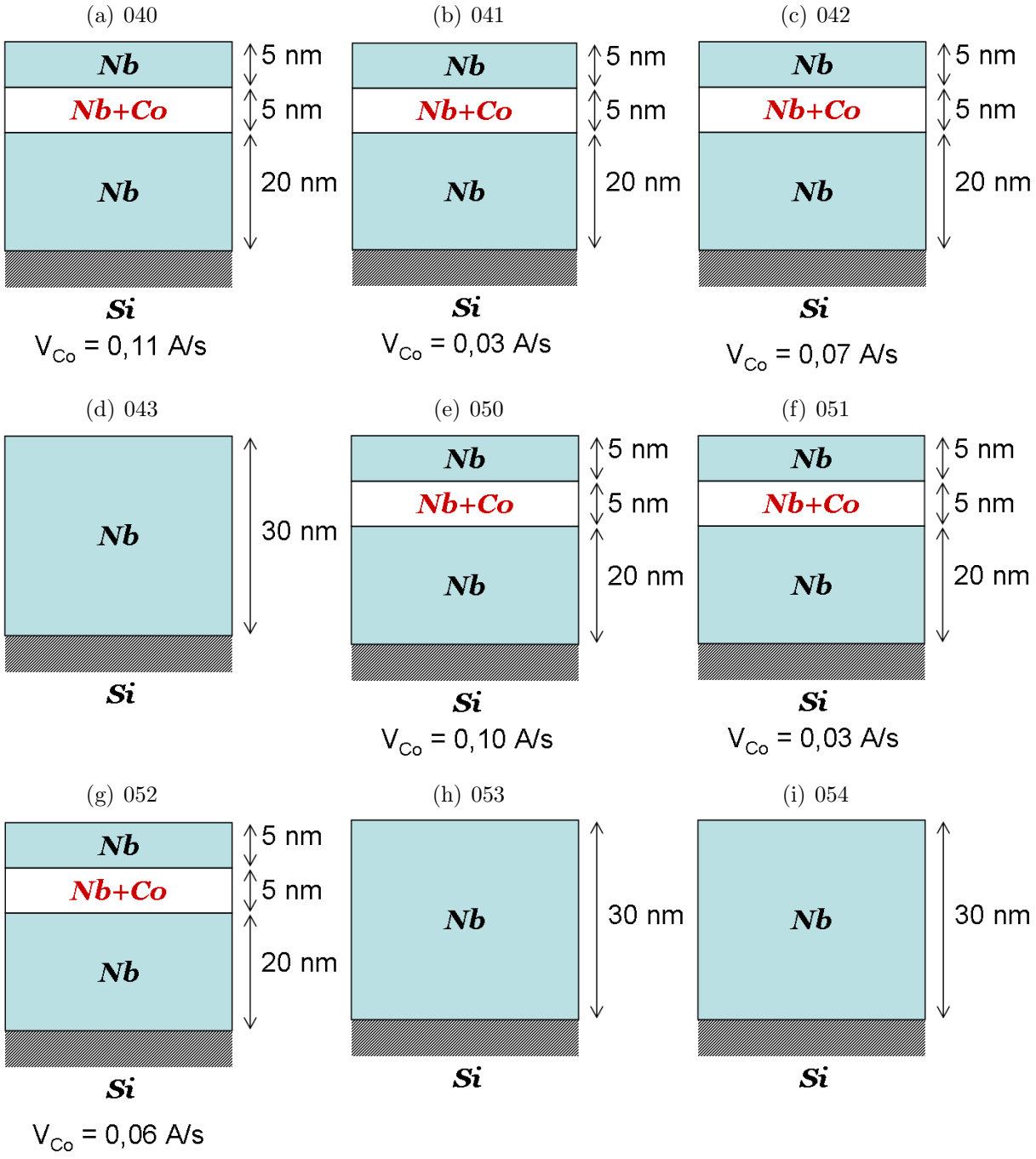


FIG. B.5 – *Échantillons des cinquième et sixième « runs ».*

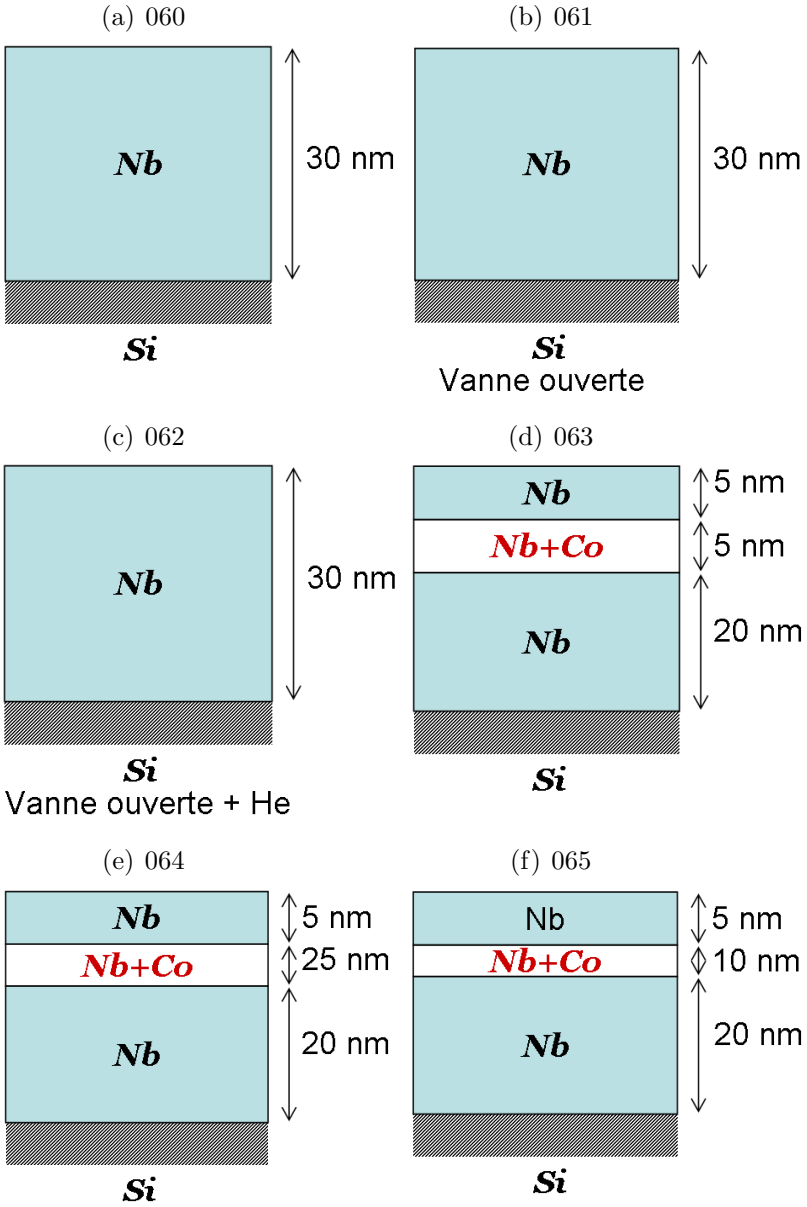


FIG. B.6 – *Échantillons du septième « run ». Les échantillons 060, 061 et 062 ont servit à mesurer les propriétés de la couche supraconductrice de niobium en fonction des conditions de dépôt. La vanne isolant la chambre de dépôt de la source d'agrégat était fermée pour l'échantillon 060.*

Enfin, les échantillons du dernier « run » ont servit à réaliser les mesures « 4 fils ». Ils sont présentés figure B.7.

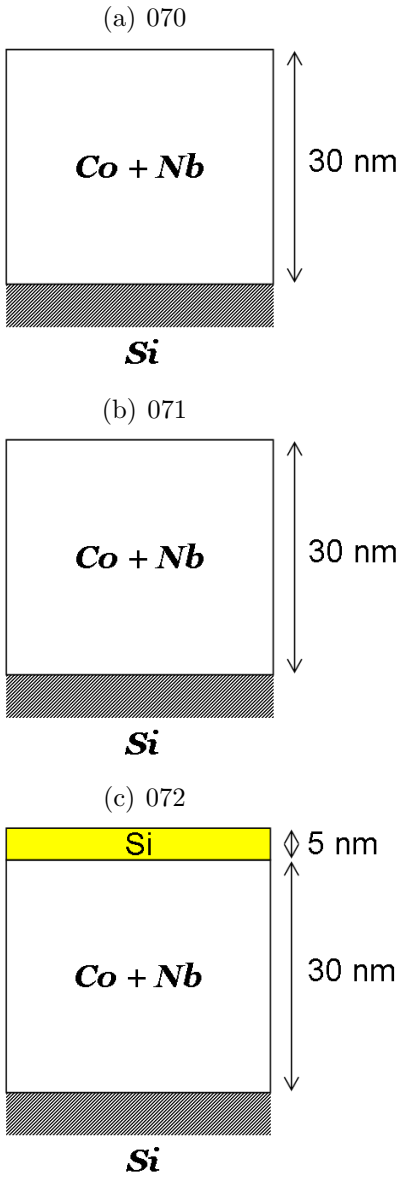


FIG. B.7 – *Échantillons du huitième « run ».*

Nous avons reporté dans les tableaux B.1 et B.2 les conditions de dépôt de tous les échantillons décrits précédemment.

Échantillons synthétisés pour la mesure de densité d'états locale

Échantillon	001	002	003	004	005	
$V_{\text{dép. Nb}}$	2,2 Å/s	2,1 Å/s	2 Å/s	2,3 Å/s	2 Å/s	
$P_{\text{ch.dép.}}$(Torr)	$4{,}2 \times 10^{-8}$	$3{,}5 \times 10^{-8}$	$3{,}5 \times 10^{-8}$	2×10^{-8}	$1{,}9 \times 10^{-8}$	
Agrégats	Co	—	Co	Co	—	
$V_{\text{dép.agr.}}$	0,1 Å/s	—	0,1 Å/s	0,1 Å/s	—	
Échantillon	**010**	**011**	**012**	**013**	**014**	**010b**
$V_{\text{dép. Nb}}$	3,5 Å/s	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s
$P_{\text{ch.dép.}}$(Torr)	$1{,}0 \times 10^{-8}$	$1{,}0 \times 10^{-8}$	1×10^{-8}	$0{,}8 \times 10^{-8}$	1×10^{-8}	$0{,}8 \times 10^{-8}$
Agrégats	Co	Co	Co	Co	—	Ag
$V_{\text{dép.agr.}}$	0,04 Å/s	0,02 Å/s	0,03 Å/s	0,02 Å/s	—	0,005 Å/s
Échantillon	**020**	**021**	**022**	**023**		
$V_{\text{dép. Nb}}$	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s		
$P_{\text{ch.dép.}}$(Torr)	$1{,}7 \times 10^{-8}$	$1{,}7 \times 10^{-8}$	$1{,}6 \times 10^{-8}$	$1{,}6 \times 10^{-8}$		
Agrégats	$Co_{50}Ag_{50}$	—	$Co_{50}Ag_{50}$	$Co_{50}Ag_{50}$		
$V_{\text{dép.agr.}}$	0,005 Å/s	—	0,003 Å/s	0,005 Å/s		
Échantillon	**030**	**031**	**032**			
$V_{\text{dép. Nb}}$	1 Å/s	1 Å/s	1 Å/s			
$P_{\text{ch.dép.}}$(Torr)	$1{,}4 \times 10^{-8}$	$1{,}5 \times 10^{-8}$	$0{,}7 \times 10^{-8}$			
Agrégats	$Co_{50}Ag_{50}$	$Co_{50}Ag_{50}$	—			
$V_{\text{dép.agr.}}$	0,005 Å/s	0,005 Å/s	—			

TAB. B.1 – *Étalonnage de la microbalance à l'aide des mesures de réflectivité.*

Échantillons synthétisés pour la mesure de densité d'états locale

Échantillon	040	041	042	043
$V_{\text{dép. Nb}}$	2,1 Å/s	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s
$P_{\text{ch.dép.}}$(Torr)	$1{,}0 \times 10^{-8}$	$1{,}0 \times 10^{-8}$	$1{,}0 \times 10^{-8}$	$1{,}0 \times 10^{-8}$
Agrégats	Co	Co	Co	Co
$V_{\text{dép.agr.}}$	0,11 Å/s	0,03 Å/s	0,07 Å/s	0,1 Å/s

Échantillon	050	051	052	053	054
$V_{\text{dép. Nb}}$	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s
$P_{\text{ch.dép.}}$(Torr)	$1{,}8 \times 10^{-8}$	$2{,}1 \times 10^{-8}$	$2{,}9 \times 10^{-8}$	$0{,}9 \times 10^{-8}$	$0{,}8 \times 10^{-8}$
Agrégats	Co	Co	Co	—	—
$V_{\text{dép.agr.}}$	0,1 Å/s	0,03 Å/s	0,06 Å/s	—	—

Échantillon	060	061	062	063	064	065
$V_{\text{dép. Nb}}$	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s
$P_{\text{ch.dép.}}$(Torr)	$1{,}5 \times 10^{-8}$	$1{,}5 \times 10^{-8}$	$1{,}5 \times 10^{-8}$	$1{,}1 \times 10^{-8}$	$1{,}1 \times 10^{-8}$	$1{,}0 \times 10^{-8}$
Agrégats	—	—	—	Co	Co	Co
$V_{\text{dép.agr.}}$	—	—	—	0,1 Å/s	0,1 Å/s	0,1 Å/s

Échantillon	070	071	072
$V_{\text{dép. Nb}}$	2 Å/s	2 Å/s	2 Å/s
$P_{\text{ch.dép.}}$(Torr)	7×10^{-8}	$2{,}4 \times 10^{-8}$	$2{,}1 \times 10^{-8}$
Agrégats	Co	Co	Co
$V_{\text{dép.agr.}}$	0,001 Å/s	0,0008 Å/s	0,0005 Å/s

TAB. B.2 – *Étalonnage de la microbalance à l'aide des mesures de réflectivité.*

ANNEXE C

Listes de publications

V. Dupuis, M. Jamet, J. Tuaillon-Combes, L. Favre, S. Stanescu, M. Treilleux, E. Bernstein, P. Mélinon et A. Perez, *Pure and mixed magnetic clusters assembled nanostructures*, Revue «Recent research Developments in Magnetism and Magnetic Materials **1**» (Transworld Research Network), **101**, pages 101–121 (2003).

V. Dupuis, M. Jamet, L. Favre, J. Tuaillon-Combes, P. Mélinon, et A. Perez., *Study of magnetic cluster/superconducting matrix : Co/Nb*, J. Vac. Sci. Technol. A, **21**, pages 1519–1523 (2003).

L. Favre, S. Stanescu, V. Dupuis, E. Bernstein, T. Epicier, P. Mélinon et A. Perez, *Nanostructured thin Films from mixed magnetic Co-Ag clusters*, Proc. of the EMRS (Strasbourg, France), Appl. Surf. Sci., **226**, pages 265–270 (2004).

V. Dupuis, L. Favre, S. Stanescu, J. Tuaillon, E. Bernstein et A. Perez, *Magnetic Assembled Nanostructures from pure and mixed Co-based Clusters*, Proc. of the ASTAPHYS (Puerto Vallarta, Mexique), J. Phys. Cond. Matter, **16**, pages S2231–S2240 (2004).

J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuaillon et Y. Xie, *Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*, à paraître dans Surface Science Reports.

TABLE DES FIGURES

1 Diagramme de phase Co-Pt expérimental 5
2 Diagramme de phase Co-Pt théorique 6
3 Vue de coupe de la source d'agrégat à vaporisation laser 9
4 Représentation schématique du bâtit expérimental 12
5 Schéma du microscope STM 13

I.1 Formes compactes stables d'agrégats cristallisées cfc 20
I.2 Traitement d'image de microscopie électronique 24
I.3 Distribution de taille des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ 26
I.4 Diffraction électronique par des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ 26
I.5 Micrographies Haute Résolution d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ 28
I.6 Micrographie Haute Résolution d'un agrégat $Co_{50}Pt_{50}$ orienté 29
I.7 Micrographie Haute Résolution d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ 29
I.8 Transformée de Fourier de la micrographie d'un agrégat $Co_{50}Pt_{50}$ 30
I.9 Décaèdres d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ 30
I.10 Distribution de taille des agrégats $Co_{25}Pt_{75}$ 31
I.11 Diffraction électronique par des agrégats$Co_{50}Pt_{50}$ 32
I.12 Distribution de taille des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ 34
I.13 Diffraction électronique par des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ 34
I.14 Micrographies à Haute Résolution d'agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ 36
I.15 Distribution de taille des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ 37
I.16 Diffraction par des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ 38
I.17 Spectres d'analyse RBS 41
I.18 Spectre d'analyse EDXHR sur des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ 42
I.19 Ajustement du spectre EDXHR des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ 43
I.20 Évolution de la composition d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ durant la mesure EDXHR 44
I.21 Schéma du montage expérimental de la mesure GISAXS 44
I.22 Principe de l'expérience GISAXS 45
I.23 Spectres GISAXS des matrice matrices et de l'air 47
I.24 Spectre GISAXS des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ supportés 48
I.25 Spectre GISAXS des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice MgO 49
I.26 Spectre GISAXS des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice Si 50
I.27 Spectre GISAXS des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ supportés 51

I.28 Spectre GISAXS des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ en matrice MgO 52
I.29 Spectre GISAXS des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ en matrice Si 53
I.30 Schéma du montage expérimental de la mesure GIWAXS 54
I.31 Spectre GIWAXS de la matrice MgO 56
I.32 Spectre GIWAXS des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ 57
I.33 Spectre GIWAXS des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice MgO 58
I.34 Spectre GIWAXS des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ en matrice MgO 59
I.35 Spectre GIWAXS de la matrice Si 60
I.36 Spectre GIWAXS des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice Si à 0,4 Å/s 61
I.37 Spectre GIWAXS des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice Si à 0,1 Å/s 62
I.38 Spectre GIWAXS des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ en matrice Si à 0,4 Å/s 62
I.39 Réflectivité sur la matrice Si 65
I.40 Micrographie d'une couche MgO de 180 Å 66
I.41 Schéma de principe du fonctionnement du microscope AFM 67
I.42 Mesures de rugosité des couches de matrice par microscopie AFM . . . 69

II.1 Représentation d'une particule dans le modèle de Stoner et Wohlfarth . 81
II.2 Évolution de l'énergie magnétique d'une particule en fonction de H . . 82
II.3 Cycles d'hystérésis d'une particule en fonction de la direction de H . . . 83
II.4 Cycles d'hystérésis sur des assemblées de particules 85
II.5 Mesures magnétiques des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ en matrice Nb 88
II.6 Comparaison des systèmes $Co_{50}Ag_{50}$(Nb) et Co(Nb) 89
II.7 Mesures magnétiques des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ en matrice MgO 90
II.8 Mesure FC-ZFC des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés en matrice Nb 91
II.9 Mesures magnétiques des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice MgO 92
II.10 Mesure ZFC des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice MgO 93
II.11 Mesures magnétiques des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice MgO 94
II.12 Illustration du phénomène d'anisotropie d'échange 94
II.13 Principe de l'anisotropie d'échange 95
II.14 Principe physique du dichroïsme circulaire magnétique 98
II.15 Signal XMCD des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ en matrice MgO 100
II.16 Signal d'absorption du cobalt des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans différentes matrices 102
II.17 Signal d'absorption du cobalt des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans différentes matrices et à plusieurs températures 105

III.1 Densité d'états d'un métal dans son état normal et supraconducteur, au voisinage du niveau de Fermi 110
III.2 Mesure de la LDOS à une interface Au-Nb 113
III.3 Principe de la réflexion d'Andreev 114
III.4 Représentation d'une jonction tunnel 116
III.5 Structure des échantillons n^{os} 1 et 2 mesurés en STM aux très basses températures 119
III.6 Conductance différentielle pour trois positions différentes de la pointe sur l'échantillon n^{o} 1 120

III.7 Conservation du nombre d'états d'un matériau lors de son passage dans l'état supraconducteur . . . 122
III.8 Conductance différentielle pour deux positions différentes de la pointe sur l'échantillon n° 2 . . . 122
III.9 Structure de l'échantillons n° 3 mesuré en STM aux très basses températures . . . 123
III.10 Principe des expériences de Meservey *et al.* . . . 125
III.11 Mesure de l'effet Zeeman sur la LDOS d'un supraconducteur avec un courant polarisé en spin . . . 126
III.12 Simulation de l'effet Zeeman sur la densité d'états d'un supraconducteur 127
III.13 Volume de la couche sondée lors d'une mesure LDOS . . . 129
III.14 Modélisation du champ d'échange moyen responsable de l'effet Zeeman 130
III.15 Schéma du montage expérimental du transport électronique à travers un agrégat . . . 131
III.16 Principe du transport électronique à travers une nanoparticule . . . 131
III.17 Courant tunnel à un électron . . . 136
III.18 Processus de lithographie et obtention d'un pont de résine suspendue . 139
III.19 Vues de coupe des dépôts successifs formant la double jonction tunnel . 139
III.20 Cliché MEB d'un motif de 12 jonctions à la fin du procédé de synthèse . 140
III.21 Enregistrement courant-tension à travers un agrégat $Co_{50}Pt_{50}$ . . . 140
III.22 Détail d'un enregistrement courant-tension à travers un agrégat $Co_{50}Pt_{50}$ 141
III.23 Influence du champ magnétique sur les marches de courant correspondant aux niveaux d'énergie électroniques d'une nanoparticule . . . 142

B.1 Échantillons du premier « run » . . . 154
B.2 Échantillons du deuxième « run » . . . 155
B.3 Échantillons du troisième « run » . . . 156
B.4 Échantillons du quatrième « run » . . . 156
B.5 Échantillons des cinquième et sixième « runs » . . . 158
B.6 Échantillons du septième « run » . . . 159
B.7 Échantillons du huitième « run » . . . 160

LISTE DES TABLEAUX

I.1 Tensions de surface du Cobalt cfc et Platine cfc . . . 19
I.2 Conditions de synthèse des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ . . . 25
I.3 Distance inter-réticulaires des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$obtenues par diffraction électronique . . . 27
I.4 Distances inter-réticulaires d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$obtenues par transformées de Fourier d'images à Haute Résolution . . . 28
I.5 Distances inter-réticulaires d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$obtenues par transformées de Fourier d'images à Haute Résolution . . . 30
I.6 Conditions de synthèse des agrégats $Co_{25}Pt_{75}$ . . . 31
I.7 Distances inter-réticulaires d'agrégats $Co_{25}Pt_{75}$obtenues par diffraction électronique . . . 32
I.8 Conditions de synthèse des agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ . . . 33
I.9 Distances inter-réticulaires d'agrégats $Co_{75}Pt_{25}$obtenues par diffraction électronique . . . 35
I.10 Distances inter-réticulaires obtenues par Transformées de Fourier de clichés Haute Résolution d'agrégats $Co_{75}Pt_{25}$ . . . 36
I.11 Distribution de taille et composition des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$ . . . 37
I.12 Distances inter-réticulaires des agrégats $Co_{50}Ag_{50}$obtenues par diffraction électronique . . . 38
I.13 Composition atomique moyenne des agrégats par analyse RBS . . . 41
I.14 Échantillons analysés en GISAXS . . . 46
I.15 Échantillons analysés en GIWAXS . . . 55
I.16 Taille des agrégats en matrice MgO . . . 63
I.17 Taille des agrégats en matrice Si . . . 64
I.18 Étalonnage de la microbalance . . . 65
I.19 Composition atomique de la matrice MgO . . . 66
I.20 Taille des grains de matrices . . . 67
I.21 Rugosité des matrices . . . 68
I.22 Synthèse des propriétés structurales des agrégats mixtes étudiés dans le Chapitre I . . . 70

II.1 Conversion unités SI / unités CGS . . . 74

II.2 Échantillons dont les caractéristiques magnétiques ont été mesurées en SQUID 87
II.3 Échantillons analysés en XMCD 101
II.4 Mesures XMCD au seuil $L_{2,3}$ du cobalt sur des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ noyés dans différentes matrices 103
II.5 Mesures XMCD au seuil $L_{2,3}$ du cobalt sur des systèmes proches 103
II.6 Mesures XMCD au seuil $L_{2,3}$ du cobalt sur des agrégats de cobalt noyés dans une matrice Nb 104

III.1 Mesures de conductivité différentielle sur l'échantillon n° 1 128

B.1 Étalonnage de la microbalance 161
B.2 Étalonnage de la microbalance 162

BIBLIOGRAPHIE

[1] B. Prevel, L. Bardotti, S. Fanget, A. Hannour, P. Mélinon, A. Perez, J. Gierak, G. Faini, E. Bourhis et D. Mailly, *Gold nanoparticle arrays on graphite surfaces*, Appl. surf. sci., **226**, pages 172–177 (2004).

[2] P. Joyes : *Les agrégats inorganiques élémentaires.* Matière condensée. EDP Sciences, 1re édition, 1990.

[3] D. Tománek et S. Mukherjee, *Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters*, Phys. Rev. B, **28**, pages R3702–R3705 (1983).

[4] S. Mukherjee et J.L. Moran-Lopez, *Theory of surface segregation in transition-metal alloys*, Surf. Sci., **166**, pages L742–L748 (1987).

[5] F. F. Abraham, *Surface segregation in binary solid solutions: the $\gamma*$-$\sigma*$ representation*, Phys. Rev. Lett., **46**, pages 546–549 (1981).

[6] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett et H. Baker : *Binary alloy phase diagrams.* American Society for Metals, 1986.

[7] P. W. Rooney, A. L. Shapiro, M. Q. Tran et F. Hellman, *Evidence of a surface-mediated magnetically induced miscibility gap in Co-Pt alloy thin films*, Phys. Rev. Lett., **75**, pages 1843–1846 (1995).

[8] G. Inden, Proc. Mater. Res. Soc., **19**, page 175 (1983).

[9] J. M. Sanchez, J. L. Morán-López, C. Leroux et M. C. Cadeville, *Magnetic properties and chemical ordering in Co-Pt*, J. Phys. : Cond. Mat., **1**, pages 491–496 (1989).

[10] A. Kootle, C. Haast et R. A. de Groot, *The electronic structure of ordered binary Co-Pt compounds*, J. Phys. : Cond. Mat., **240**, pages 377–379 (2002).

[11] G. R. Harp, D. Weller, T. A. Rabedeau, R. F. C. Farrow et M. F. Toney, *Magneto-optical kerr spectroscopy of a new chemically ordered alloy : Co_3Pt*, Phys. Rev. Lett., **71**, pages 2493–2496 (1993).

[12] S. Ferrer, P. Fajardo, F. de Bergevin, J. Alvarez, X. Torrelles, H. A. van der Vegt et V. H. Etgens, *Resonant surface magnetic X-ray diffraction from $Co_3Pt(111)$*, Phys. Rev. Lett., **77**, pages 747–750 (1996).

[13] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, J. M. Bugnard, U. Bardi et A. Atrei, *Influence of the transition metal and of order on the composition profile of $Pt_{80}M_{20}(111)$ (M = Ni, Co, Fe) alloy surfaces: Leed study of $Pt_{80}Co_{20}(111)$*, Surf. Sci., **276**, pages 1–11 (1992).

[14] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, J. M. Bugnard, W. Hebenstreit, M. Schmid et P. Varga, *Segregation and chemical ordering in the surface layers of $Co_{25}Pt_{75}(111)$: a leed/stm study*, Surf. Sci., **446**, pages 155–166 (2000).

[15] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema et A. K. Niessen : *Cohesion in metals : transition metal alloys*. Cohesion and Structure. Elsevier Science - North Holland, Amsterdam, 1re édition, 1988.

[16] C. E. Dahmani, M. C. Cadeville et V. Pierron-Bohnes, *Temperature dependences of atomic order relaxations in Ni-Pt and Co-Pt alloys*, Acta Metall., **33**, pages 369–377 (1985).

[17] T. Kingetsu et K. Sakai, *Perpendicular magnetic anisotropy and structures of epitaxial Co/Ag and Co/Au metallic superlattices*, J. Appl. Phys., **73**, pages 7622–7626 (1993).

[18] J. W. Feng, S. S. Kang, F. M. Pan, G. J. Jin, M. Lu, A. Hu, S. S. Jiang, D. Feng, J. W. Feng, S. S. Kang, F. M. Pan, G. J. Jin, M. LU, A. Hu, S. S. Jiang et D. Feng, *Magnetic anisotropy and interlayer exchange coupling in the sputtered Co/Ag multilayers*, J. Appl. Phys., **78**, pages 5549–5553 (1995).

[19] L. C. C. M. Nagamine, B. Mevel, B. Dieny, B. Rodmacq, J. R. Regnard, C. Revenant-Brizard et I. Manzini, *Magnetic properties and magnetoresistance of as-deposited and annealed Co_xAg_{1-x} and Ni_xAg_{1-x} ($x = 0.2, 0.37$) heterogeneous alloys*, J. Magn. Magn. Mater., **195**, pages 437–451 (1999).

[20] T. van Hoof et M. Hou, *Atomic scale models of Co-Ag mixed nanoclusters at thermodynamic equilibrium*, Eur. Phy. J. D, **29**, pages 33–38 (2004).

[21] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila et K. H. Bennemann, *Size and structural dependence of the magnetic properties of small 3d-transition-metal clusters*, Phys. Rev. B, **40**, pages 7642–7654 (1989).

[22] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, S. Pick et H. Dreyssé, *Magnetic anisotropy of 3d transition-metal clusters*, Phys. Rev. Lett., **75**, pages 326–329 (1995).

[23] R. A. Guirado-López, J. Dorantes-Dávila et G. M. Pastor, *Orbital magnetism in transition-metal clusters: From hund's rules to bulk quenching*, Phys. Rev. Lett., **90**, page 226402 (1990).

[24] J. Dorantes-Dàvila, et G. M. Pastor, *Magnetic anisotropy of transition-metal interfaces from a local perspective: Reorientation transitions and spin-canted phases in Pd capped Co films on Pd(111)*, Phys. Rev. Lett., **91**, pages 197206–197209 (2003).

[25] K. H. J. Buschow : *Handbook of Magnetic materials, vol 10*. Elsevier, Amsterdam, 1997.

[26] M. Jamet, W. Wensdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon et A. Perez, *Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster*, Phys. Rev. Lett., **86**, pages 4676–4679 (2001).

[27] K. Sattler, J. Mühlbach et E. Recknagel, *Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms*, Phys. Rev. Lett., **45**, pages 821–824 (1980).

[28] W.A. de Heer et P. Milani, *Large ion volume time-of-flight mass spectrometer with position- and velocity-sensitive detection capabilities for cluster beams*, Rev. Sci. Instrum., **62**, pages 670–677 (1991).

[29] N. Moussy, H. Courtois et B. Pannetier, *Magnetic field splitting of the quasiparticle states in superconducting aluminum films*, Rev. sci. instrum., **72**, pages 128–131 (2001).

[30] D. C. Ralph, C. T. Black et M. Tinkham, *Spectroscopic measurements of discrete electronic states in single metal particles*, Phys. Rev. Lett., **74**, pages 3241–3244 (1995).

[31] C. T. Black, D. C. Ralph et M. Tinkham, *Spectroscopy of the superconducting gap in individual nanometer-scale aluminum particles*, Phys. Rev. Lett., **76**, pages 688–691 (1996).

[32] J. Barnas et A. Fert, *Magnetoresistance oscillations due to charging effects in double ferromagnetic tunnel junctions*, Phys. Rev. Lett., **80**, pages 1058–1061 (1998).

[33] R. Desmicht, G. Faini, V. Cros, A. Fert, F. Petroff et A. Vaurès, *Point-contact electrodes to probe charging effects in individual ultrasmall cobalt clusters*, Appl. Phys. Lett., **72**, pages 386–388 (1998).

[34] S. Guéron, M. M. Deshmukh, E. B. Myers et D. C. Ralph, *Tunneling via individual electronic states in ferromagnetic nanoparticles*, Phys. Rev. Lett., **83**, pages 4148–4151 (1999).

[35] J. Carrey, P. Seneor, N. Lidgi, H. Jaffrès, F. Nguyen Van Dau, A. Fert, A. Friederich, F. Montaigne et A. Vaurès, *Capacitance variation of an assembly of clusters in the Coulomb blockade regime*, J. Appl. Phys., **95**, pages 1265–1268 (2004).

[36] M. Lahmani, C. Dupas et Ph. Houdy : *Les nanosciences - Nanotechnologies et nanophysique*. Échelles. Belin, Paris, 1re édition, 2004.

[37] J. K. MacKenzie, A. J. W. Moore et J. F. Nicholas, *Bonds broken at atomically flat crystal surfaces. I. face-centered and body-centered cubic crystals*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **23**, pages 185–196 (1962).

[38] R. Van Hardeveld et F. Hartog, *The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals*, Surf. Sci., **15**, pages 189–230 (1969).

[39] M. Aldén, H. L. Skilver, S. Mirbt et B. Johansson, *Surface energy and magnetism of the 3d metals*, Surf. Sci., **315**, pages 157–172 (1994).

[40] L. Vitos, A. V. Ruban, H.L. Skriver et J. Kollár, *The surface energy of metals*, Surf. Sci., **411**, pages 186–202 (1998).

[41] J. Tuaillon, V. Dupuis, P. Mélinon, B. Prevel, M. Treilleux, A. Perez, M. Pellarin, J.-L. Vialle et M. Broyer, *Cobalt and nickel cluster-assembled thin films obtained by low-energy cluster beam deposition*, Philos. mag., A, Phys. condens. matter, Struct. defects mech. prop., **76**, pages 493–503 (1997).

[42] T. Goringe : *Transmition Electron Microscopy of Materials*. Wiley-Interscience publication. Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1re édition, 1979.

[43] P. Duvaut : *Traitement du signal, conceptions et applications*. Traité des nouvelles technologies. Hermes, Paris, 2e édition, 1991.

[44] J.-P. Cocquerez et S. Philipp : *Analyse d'images : filtrage et segmentation*. Enseignements de la physique. Masson, Paris, 1re édition, 1995.

[45] Matthieu Jamet : *Caractérisations structurale et magnétique d'agrégats de cobalt, fer et cobalt-argent noyés en matrice de niobium. Étude des propriétés magnétiques d'un agrégat unique par magnétométrie micro-SQUID.* Thèse, Université Claude Bernard Lyon1, UCBL Villeurbanne France, 27 Septembre 2001.

[46] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden et F. Hinz, *Comparative investigation of structural and transport properties of $L1_0$ NiPt and CoPt phases ; the role of magnetism*, J. Phys. F: Met. Phys., **18**, pages 2033–2051 (1988).

[47] M. Chen et D. Nikles, *Synthesis of spherical FePd and CoPt nanoparticles*, J. Appl. Phys., **91**, pages 8477–8479 (2002).

[48] C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan et K. Tohji, *Polyol process derived CoPt nanoparticles : structural and magnetic properties*, J. Appl. Phys., **93**, pages 7583–7585 (2003).

[49] C. Frommen et H. Rösner, *Observation of long-period superstructures in chemically synthesised CoPt nanoparticles*, Material Letters, **58**, pages 123–127 (2003).

[50] Y. Sui, L. Yue, R. Skomski, X. Z. Li, J. Zhou et D. J. Sellmyer, *CoPt hard magnetic nanoparticle films synthetized by high temperature chemical reduction*, J. Appl. Phys., **93**, pages 7571–7573 (2003).

[51] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks et A. Moser, *Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices*, Science, **287**, pages 1989–1992 (2000).

[52] X. Sun, Z. Y. Jia, Y. H. Huang, J. W. Harell, D. E. Nikles, K. Sun et L. M. Wang, *Synthesis and magnetic properties of CoPt nanoparticles*, J. Appl. Phys., **95**, pages 6747–6749 (2004).

[53] A. C. C. Yu, M. Mizuno, Y. Sasaki, H. Kondo et K. Hiraga, *Structural characteristics and magnetic properties of chemically synthetized CoPt nanoparticles*, Applied Physics Letter, **81**, pages 3768–3770 (2002).

[54] S. Stappert, B. Rellnghaus, A. Mehmet et E. F. Wassermann, *Gas-phase preparation of $L1_0$ ordered FePt nanoparticles*, J. Crystal Growth, **252**, pages 440–450 (2003).

[55] Marc Flueli : *Observation des structures anormales de petites particules d'or et d'argent par microscopie électronique à haute résolution et diffraction d'électrons par un jet d'agrégat d'argent.* Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne EPFL Suisse, 1989.

[56] B. Rellinghaus, O. Dmitrieva et S. Stappert, *Destabilization of icosahedral structures in FePt multiply twinned particles*, J. Crystal Growth, **262**, pages 612–619 (2004).

[57] M Maret, M.C. Cadeville, R. Poinsot, A. Herr, E. Beaurepaire et C. Monier, *Structural order related to the magnetic anisotropy in epitaxial (111) $CoPt_3$ alloy films*, J. Magn. Magn. Mater., **166**, pages 45–52 (1997).

[58] Wilfried Grange : *Anisotropy magnétocristalline des films d'alliage Co_xPt_{1-x} étudiée par dichroïsme magnétique circulaire*. Thèse, Université Louis Pasteur, june 1999.

[59] M. Jamet, V. Dupuis, P. Mélinon, G. Guiraud, A. Perez, W. Wensdorfer, A. Traverse et B. Baguenard, *Structure and magnetism of well defined cobalt nanoparticles embedded in a niobium matrix*, Phys. Rev. B, **62**, pages 493–499 (2000).

[60] W. K. Chu, J. M. Mayer et M. A. Nicolet : *Backscattering spectrometry*. New York : Academic Press, New York, 1re édition, 1978.

[61] Genplot and Rump Documentation. Cornell University. *http://www.genplot.com/doc/index.htm*.

[62] J.-L. Rousset, A. M. Cadrot, F. J. Cadete Santos Aires, A. Renouprez, P. Mélinon, A. Perez, M. Pellarin, J.-L. Vialle et M. Broyer, *Study of bimetallic Pd-Pt clusters in both free and supported phases*, J. Chem. Phys., **102**, pages 8574–8585 (1995).

[63] M. Rauscher, R. Panagio, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H.-D. Pfannes, J. Schultze et I. Eisele, *Grazing incidence small angle X-ray scattering from free-standing nanostructures*, J. Appl. Phys., **86**, pages 6763–6769 (1999).

[64] P. Scherrer, Gött. Nachr., **2**, page 98 (1918).

[65] E. du Trémolet de Lacheisserie : *Magnétisme : Fondements (Tome 1)*. Matière condensée - Grenoble Sciences. EDP Sciences, 1999.

[66] L. Néel, Cahiers de Physique, **25**, pages 1–44 (1944).

[67] C. Kittel, *Physical theory of ferromagnetic domains*, Rev. Mod. Phys., **21**, pages 541–583 (1949).

[68] J. Stöhr, *Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy*, J. Magn. Magn. Mater., **200**, pages 470–497 (1999).

[69] D. A. Dimitrov et G. M. Wysin, *Effects of surface anisotropy on hysteresis in fine magnetic particles*, Phys. Rev. B, **50**, pages 3077–3084 (1994).

[70] R. Skomski et J. M. D. Coey : *Permanent Magnetism*. Series in condensed matter physics. IOP, 1999.

[71] E. C. Stoner et E. P. Wohlfarth, *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*, Phil. Trans. Roy. Soc. A, **240**, page 599 (1948) : Reprinted by IEEE Trans. Magn. 27 (4), 3475–3518 (1991).

[72] W. F. Brown, *Thermal fluctuations of a single-domain particle*, Phys. Rev., **130**, pages 1677–1686 (1963).

[73] J. L. Dormann, *The phenomenon of superparamagnetism*, Rev. Phys. Appl., **16**, pages 275–301 (1981).

[74] L. Néel, *Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites*, Annales de Geophysique, **5**, pages 99–136 (1949).

[75] P. Bruno et C. Chappert, *Ruderman-kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling*, Phys. Rev. B, **46**, pages 261–270 (1992).

[76] S. S. P. Parkin, N. More et K. P. Roche, *Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr*, Phys. Rev. Lett., **64**, pages 2304–2307 (1990).

[77] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Broyer, J. L. Rousset, M. Treilleux et P. Mélinon, *Size and composition dependence in the optical porperties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters.*, Phys. Rev. B, **67**, pages 155409–1–10 (2003).

[78] Q. F. Xiao et E. Brück, *Remanance enhancement and coercivity in two-phase CoPt bulk magnets*, J. Appl. Phys., **91**, pages 304–307 (2002).

[79] W. H. Meiklejohn et C. P. Bean, *New magnetic anisotropy*, Phys. Rev., **102**, pages 1413–1414 (1956).

[80] G. J. van Gurp et C. Langereis, *Cobalt silicide layers on Si. I. Structure and growth*, J. Appl. Phys., **46**, pages 4301–4307 (1975).

[81] J. Y. Veuillen, J. Derrien, P. A. Badoz, E. Rosencher et C. d'Anterroches, *Co/Si(111) interface: Formation of an initial $CoSi_2$ phase at room temperature*, Appl. Phys. Lett., **51**, pages 1448–1450 (1987).

[82] R. Madar, C. d'Anterroches, F. Arnaud d'Avitaya, D. Boursier, O. Thomas et J. P. Senateur, *Magnetic and transmission electron microscopy studies of the formation of cobalt silicide thin films*, J. Appl. Phys., **64**, pages 3014–3017 (1988).

[83] J. S. Tsay, C. Yang, S. Y. Liou et Y. D. Yao, *Magnetic properties of ultrathin Co films on Si(111) and $CoSi_2$ surfaces*, J. Appl. Phys., **85**, pages 4967–4969 (1999).

[84] J. T. Lau, et J. W. Mayer, *Interactions in the Co/Si thin-film system. I. Kinetics*, J. Appl. Phys., **49**, pages 4005–4010 (1978).

[85] K. N. Tu, G. Ottaviani et R. D. Thompson, *Thermal stability and growth kinetics of Co_2Si and CoSi in thin-film reactions*, J. Appl. Phys., **53**, pages 4406–4410 (1982).

[86] M. Grioni, C. Lamberti et A. San Miguel : *Applications of synchrotron radiation.* Séminaires Rhodanien de Physique. Editions Frontières, France, 1re édition, 1999.

[87] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm et P. Kienle, *Absorption of circularly polarized X-rays in iron*, Phys. Rev. Lett., **58**, pages 737–740 (1987).

[88] H. Ebert, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, M. Samant et A. Nilsson, *L-edge X-ray absorption in fcc and bcc Cu metal: Comparison of experimental and first-principles theoretical results*, Phys. Rev. B, **53**, pages 16067–16073 (1996).

[89] E. Beaurepaire et B. Carrière : *Magnetism and synchrotron radiation.* Synchrotron. EDPsciences, 1re édition, 1997.

[90] K. Fauth, *How well does total electron yield measure X-ray absorption in nanoparticles?*, Appl. Phys. Lett., **85**, pages 3271–3273 (2004).

[91] C. Sorg, N. Ponpandian, A. Scherz, H. Wende, R. Nünthel, T. Gleitsmann et K. Baberschke, *The magnetism of ultrathin Ni films grown with O surfactant*, Surf. Sci., **565**, pages 197–205 (2004).

[92] R. Wu, W. Dingsheng et A. J. Freeman, *First principles investigation of the validity and range of applicability of the X-ray magnetic circular dichroism sum rule*, Phys. Rev. Lett., **71**, pages 3581–3584 (1993).

[93] R. Wu et A. J. Freeman, *Limitation of the magnetic-circular-dichroism spin sum rule for transition metals and importance of the magnetic dipole term*, Phys. Rev. Lett., **73**, pages 1994–1997 (1994).

[94] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin et F. Sette, *Experimental confirmation of the X-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt*, Phys. Rev. Lett., **75**, pages 152–155 (1995).

[95] W. Grange, I. Galanakis, M. Alouani, M. Maret, J.-P. Kappler et A. Rogalev, *Experimental and theoretical X-ray magnetic-circular-dichroism study of the magnetic properties of $Co_{50}Pt_{50}$ thin films*, Phys. Rev. B, **62**, pages 1157–1166 (2000).

[96] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, G. Meigs, G. A. Chaiken, G. A. Prinz et G. H. Ho, *Experimental confirmation of the X-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt*, Phys. Rev. B, **48**, pages 642–645 (1993).

[97] D. A. Dimitrov et G. M. Wysin, *Magnetic properties of spherical fcc clusters with radial surface anisotropy*, Phys. Rev. B, **51**, pages 11947–11950 (1995).

[98] M. Tinkham : *Introduction to superconductivity.* McGraw-Hill Book Company, New York, 2^{e} édition, 2000.

[99] F. London et H. London, Z. für Phys., **96**, page 359 (1935).

[100] V. L. Ginzburg et L. D. Landau, *Theory of superconductivity*, Zh. Eksp. Theor. Fiz., **20**, pages 1064–1082 (1950).

[101] P.-G. de Gennes, *Boundary effects in superconductors*, Rev. Mod. Phys., **36**, pages 225–237 (1964).

[102] M. Vinet, C. Chapelier et F. Lefloch, *Spatially resolved spectroscopy on superconducting proximity nanostructures*, Phys. Rev. B, **63**, pages 165420–165424 (2001).

[103] G. E. Blonder, M. Tinkham et T. M. Klapwijk, *Spectroscopy of the superconducting gap in individual nanometer-scale aluminum particles*, Phys. Rev. B, **25**, pages 4515–4532 (1982).

[104] S. Gueron, H. Pothier, N. O. Birge, D. Esteve et M. H. Devoret, *Superconducting proximity effect probed on a mesoscopic length scale*, Phys. Rev. Lett., **77**, pages 3025–3028 (1996).

[105] P. Charlat, H. Courtois, P. Gandit, D. Mailly, A. F. Volkov et B. Pannetier, *Reentrance of the metallic conductance in a mesoscopic proximity superconductor*, Phys. Rev. Lett., **77**, pages 4950–4953 (1996).

[106] D. J. Thouless, *Maximum metallic resistance in thin wires*, Phys. Rev. Lett., **39**, pages 1167–1169 (1977).

[107] E. A. Demler, G. B. Arnold et M. R. Beasley, *Superconducting proximity effects in magnetic metals*, Phys. Rev. B, **55**, pages 15174–15182 (1997).

[108] A. I. Buzdin et M. Y. Kupriyanov, *Josephson junction with a ferromagnetic layer*, **53**, pages 321–.

[109] Z. Radovic, M. Ledvij, L. Dobrosavljevic-Grujic, A. I. Buzdin et J. R. Clem, *Transition temperatures of superconductor-ferromagnet superlattices*, Phys. Rev. B, **44**, pages 759–764 (1991).

[110] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett., **40**, pages 178–180 (1982).

[111] R. Wiesendanger : *Scanning Probe Microscopy: Methods and Applications*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1994.

[112] J. Bardeen, *Tunnelling from a many-particle point of view*, Phys. Rev. Lett., **6**, pages 57–59 (1961).

[113] J. Tersoff et D. R. Hamann, *Theory and application for the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. Lett., **50**, pages 1998–2001 (1983).

[114] B. L. Altshuler, P. A. Lee, et R. A. Web : *Mesoscopic Phenomena in Solids*. Elsevier, N.Y., 1re édition, 1991.

[115] D. C. Ralph, C. T. Black et M. Tinkham, *Studies of electron energy levels in single metal particles*, Physica B, **218**, pages 258–261 (1991).

[116] E. Bonet, M. M. Deshmukh et D. C. Ralph, *Solving rate equations for electron tunneling via discrete quantum states*, Phys. Rev. B, **65**, pages 45317–45327 (2002).

[117] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette et G. van der Laan, *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*, Phys. Rev. Lett., **68**, pages 1943–1946 (1992).

[118] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli et X. Wang, *X-ray circular dichroism and local magnetic fields*, Phys. Rev. Lett., **70**, pages 694–697 (1993).

[119] M. Altarelli, *Orbital-magnetization sum rule for X-ray circular dichroism: A simple proof*, Phys. Rev. B, **47**, pages 597–598 (1993).

[120] M. Finazzi, Ph. Sainctavit, A.-M. Dias, J.-P Kappler, G. Krill, J.-P. Sanchez, P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, A. Rogalev et J. Goulon, *X-ray magnetic circular dichroism at the U $M_{4,5}$ absorption edges of UFe_2*, Phys. Rev. B, **55**, pages 3010–3014 (1997).

[121] J. Vogel, A. Fontaine, V. Cros, F. Petroff, J.-P. Kappler, G. Krill, A. Rogalev et J. Goulon, *Structure and magnetism of Pd in Pd/Fe multilayers studied by X-ray magnetic circular dichroism at the Pd $L_{2,3}$sedges*, Phys. Rev. B, **55**, pages 3663–3669 (1997).

[122] M. Altarelli : *« Synchrotron Radiation and Magnetism » in « Applications of Synchrotron Radiation »*. Edition Frontières, 1re édition, 1999.

[123] J. Stöhr, et H. König, *Determination of spin- and orbital-moment anisotropies in transition metals by angle-dependent X-ray magnetic circular dichroism*, Phys. Rev. Lett., **75**, pages 3748–3751 (1995).

[124] M. M. Schwickert, G. Y. Guo, M. A. Tomaz, W. L. O'Brien et G. R. Harp, *X-ray magnetic linear dichroism in absorption at the L edge of metallic Co, Fe, Cr, and V*, Phys. Rev. B, **58**, pages R4289–R4292 (1998).