HAL
open science

Croissance et magnétisme de nanostructures organisées sur surfaces cristallines

Stanislas Rohart

To cite this version:

Stanislas Rohart. Croissance et magnétisme de nanostructures organisées sur surfaces cristallines. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2005. Français. NNT : . tel-00010738

HAL Id: tel-00010738

https://theses.hal.science/tel-00010738v1

Submitted on 25 Oct 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.

THÈSE de DOCTORAT
de l'UNIVERSITÉ DENIS DIDEROT (PARIS VII)

Spécialité :

Physique du Solide

présentée par :

Stanislas Rohart

pour obtenir le titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VII

Croissance et magnétisme de nanostructures organisées sur surfaces cristallines

soutenue le 27 septembre 2005 devant le jury composé de :

M.	**Stéphane**	**Andrieu**	**Rapporteur**
M.	**Olivier**	**Fruchart**	**Rapporteur**
M.	**Jacques**	**Ferré**	
M.	**Andrés**	**Saúl**	
M.	**Didier**	**Schmaus**	
Mme.	**Sylvie**	**Rousset**	**Directrice**

Remerciements

APRÈS TROIS ANNÉES *passées à préparer ma thèse, voici enfin le moment des remerciements. C'est l'occasion d'exprimer toute ma reconnaissance à ce que j'ai croisé, ceux qui m'ont accompagné au cours de cette aventure et qui m'ont permis de réaliser ce travail dans une ambiance agréable.*

Ce travail s'est déroulé successivement au Groupe de Physique des Solides puis au laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques de l'université Paris VII. Je tiens à remercier Claudine Noguera et Vincent Berger, directeurs respectifs de ces laboratoires de m'y avoir accueillit.

Je tiens à remercier chaleureusement Stéphane Andrieu et Olivier Fruchart d'avoir lu et jugé ce travail. Merci également à Jacques Ferré, Andrès Saùl et Didier Schmaus d'avoir accepté de compléter le jury.

Les résultats que j'ai obtenus au cours de ma thèse sont le fruit d'un véritable travail d'équipe. Je tiens à remercier tout particulièrement les membres de l'équipe STM qui ont participé, de près ou de loin, à ces travaux.

Mes premières pensées vont bien évidemment vers Sylvie Rousset et Vincent Repain qui m'ont encadré. Sylvie Merci pour ta gentillesse et ta disponibilité pour discuter. Tu m'as permis de prendre du recul sur mon travail en cherchant toujours à approfondir les analyses que j'ai faites. Tu sais être motivante et transmettre ta passion, ce qui est précieux pour un thésard!!! Vincent, tu as été présent avec moi au jour le jour, en salle de manip, ou pour l'analyse des résultats. Merci à toi pour ton engagement et ton exigence envers moi : tu m'as beaucoup tiré vers le haut. La qualité de mon travail doit beaucoup à ton implication à mes cotés. Merci aussi pour ta bonne humeur et ta manière toute particulière d'installer une ambiance chaleureuse dans l'équipe.

Au sein de l'équipe, j'ai également bénéficié de la présence de Yann Girard et Antonio Tejeda. Yann, j'ai beaucoup apprécié de partager ton bureau au cours de ces années. Merci pour tous les bons moments passés, merci pour ta curiosité et les discussions spontanées qui en sont nées. Merci Antonio de nous avoir rejoints au cours de ma thèse. Tu m'as beaucoup apporté en me faisant découvrir une culture nouvelle pour moi. Je suis également très impressionné par ta patience et méticulosité dans ton travail, notamment lors du dépouillement des mesures de XMCD. Merci d'avoir été un collègue si sympathique et pour la bonne ambiance que tu as apporté.

Merci également à ceux qui sont passé dans l'équipe au cours de ma thèse. J'ai partagé ma première année de thèse avec Grégory Baudot. Merci à toi de m'avoir transmis ton expérience sur la manip et de m'avoir communiqué ton enthousiasme. Merci aussi à Guillemin Rodary

et Nicolas Battaglini pour les bons moments partagés cette dernière année. Merci enfin à Yasemine Nahas de prendre ma suite, bon courage à toi!!!

Les nombreux sujets abordés au cours de ma thèse sont le fruit de nombreuses collaborations. J'ai en effet eu la chance au cours de ces années de thèse de croiser de nombreux chercheurs qui m'ont permis de m'ouvrir à de nombreuses techniques d'étude, ou qui, plus simplement, ont pris le temps de discuter avec moi et m'ont fait bénéficié de leur expérience. Merci à tous pour vos conseils, votre aide et votre accueil. Je dois beaucoup à Laurent Proville, Hervé Bulou, Christine Goyhenex et André Thiaville qui m'ont initié aux joies des simulations numériques. Merci Laurent pour ta disponibilité pour m'aider au cours de l'étude de KMC. Merci Hervé et Christine pour vos conseils dans l'analyse des résultats de croissance et pour les nombreux calculs que je vous ai demandés! Merci enfin à André de m'avoir initié aux calculs de micromagnétisme. Les expériences de XMCD ont été réalisées grâce à l'expérience de Fabrice Scheurer, Philippe Ohresser et Peter Bencok. Merci particulièrement à Fabrice pour tes conseils et tes encouragements. Merci également à Frédéric Leroy, Antoine Létoublon, Gilles Renaud, Alessandro Coati et Yves Garreau pour l'étude de GISAXS. Je dois beaucoup aux nombreuses discussion avec Jacques Ferré et à son regard critique sur mon travail. Enfin, j'aimerai remercier Shobhana Narasimhan et Bob Stamps pour les nombreuses discussion lors de leur passage à Paris en tant que professeur invités.

J'ai déménagé deux fois au cours de ma thèse, passant du Groupe de Physique des Solides puis au laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques. Malgré les désagréments que représente le fait de changer de bureau et de laboratoire, j'ai eu la chance de travailler au sein d'environnements stimulants avec un climat très agréable. Merci particulièrement à Geoffroy, Bernard, Didier, Séverine, Thomas et Romain du GPS et Anne, Evelyne, Thomas, Samuel, Luca, Frédéric, Philipe et Dédit de MPQ.

J'aimerai enfin remercier mes proches qui ont suivit l'avancement de mon travail de plus loin, parfois sans tout comprendre de ce que j'ai étudié. Merci pour votre écoute, votre présence, ou encore vos questions sur mon travail. J'aimerai que vous sachiez combien vous comptez beaucoup pour moi, vous m'avez permis de trouver l'équilibre, délicat parfois, entre travail et vie personnelle.

Table des matières

Introduction générale **1**

1 De la croissance au magnétisme des nanostructures supportées **5**
1.1 Croissance de nanostructures sur un substrat cristallin 6
1.1.1 Croissance cristalline sur des surfaces homogènes 6
1.1.2 Substrats pré-structurés et formation de nanostructures organisées . . 16
1.2 Propriétés magnétiques des nanostructures 21
1.2.1 Influence de la dimensionnalité sur les grandeurs magnétiques 22
1.2.2 Superparamagnétisme 26
1.3 Conclusion 31

2 Méthodes expérimentales **33**
2.1 Dispositif expérimental 33
2.1.1 Enceinte ultra-vide 33
2.1.2 Préparation des échantillons 35
2.1.3 Dépôts métalliques 35
2.2 Microscopie à effet tunnel à température variable (VT-STM) 36
2.2.1 Principe du STM 36
2.2.2 Description du STM à température variable 38
2.3 Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X (XMCD) 38
2.3.1 Spectroscopie d'absorption des rayons X polarisés circulairement . . . 39
2.3.2 Interprétation des spectres et détermination des moments 41
2.3.3 Mesure de courbes d'aimantation 43
2.3.4 Dispositif expérimental 44

3 Nucléation sur un réseau de pièges ponctuels et croissance organisée **47**
3.1 Nucléation sur une surface nanostructurée dans le modèle d'équations maîtresses 48
3.1.1 Modèle de nucléation sur des pièges ponctuels 48
3.1.2 Cas limites et lois d'échelle 49
3.1.3 Mécanisme de piégeage avec une énergie d'activation 54
3.1.4 Conclusion 55
3.2 Simulations Monte Carlo cinétique (KMC) 56
3.2.1 Principe de la simulation 56
3.2.2 Traitement des différents événements 59
3.2.3 Calcul des barrières d'énergie 60

3.3 Simulation de croissance par KMC et influence de la nanostructuration . . . 60
3.3.1 Comparaison entre simulations et équations maîtresses 61
3.3.2 Influence du réseau de pièges sur la distribution de taille 63
3.4 Conclusion 67

4 Croissance organisée de nanoplots de cobalt et fer sur des surfaces d'or 69
4.1 Description des surfaces 70
4.1.1 La surface Au(111) 70
4.1.2 Les vicinales de Au(111) 71
4.2 Croissance du cobalt et du fer sur Au(788) 72
4.2.1 Description de la croissance du cobalt sur Au(788) 72
4.2.2 Mécanismes atomiques pour la nucléation du cobalt 80
4.2.3 Croissance du fer sur Au(788) 89
4.3 Croissance du fer sur Au(111) 97
4.3.1 Description de la croissance de Fe sur Au(111) 97
4.3.2 Discussion 102
4.4 Conclusion 105

5 Modélisation du retournement de l'aimantation de nanoplots 107
5.1 Retournement de l'aimantation d'une nanoparticule à température nulle . . . 107
5.1.1 Calculs de micromagnétisme 108
5.1.2 Effet de la répartition inhomogène de l'anisotropie magnétique dans un plot 114
5.1.3 Conclusion 120
5.2 Influence des effets thermiques sur le retournement de l'aimantation d'une particule 121
5.2.1 État à l'équilibre thermique 121
5.2.2 Effets dynamiques 122
5.2.3 Conclusion 124
5.3 Retournement de l'aimantation d'une particule au sein d'une assemblée . . . 125
5.3.1 Principe du calcul 125
5.3.2 Cycles d'hystérésis 126
5.3.3 Régime superparamagnétique 127
5.3.4 Discussion 130
5.4 Conclusion 131

6 Distribution de l'énergie d'anisotropie magnétique dans des assemblées de plots de cobalt 133
6.1 Nanoplots de cobalt sur Au(788) 134
6.1.1 Résultats expérimentaux 134
6.1.2 Interprétation 140
6.1.3 Discussion 145
6.2 Effet d'un recouvrement des plots par de l'or 147
6.2.1 Résultats 149
6.2.2 Discussion 150

6.3 Conclusion 152

Conclusion générale **155**

Publications relatives à ce travail **159**

Références bibliographiques **177**

Introduction générale

Les nano-objets constituent actuellement une voie de recherche prometteuse tant pour la mise en évidence de nouvelles propriétés fondamentales de la matière que pour leurs applications technologiques potentielles. La miniaturisation des systèmes, pour accroître par exemple les performances des microprocesseurs ou la capacité de stockage des disques durs, nécessite de nouvelles approches. En effet, lorsque les dimensions d'une structure se rapprochent de la limite atomique, il faut tenir compte des propriétés quantiques de la matière. De nombreux domaines sont concernés et peuvent tirer profit de ces nano-objets. Par exemple, les propriétés catalytiques des nanostructures s'avèrent particulièrement intéressantes, car la réactivité peut augmenter au niveau des atomes ayant le moins de voisins [*Valden et al.*, 1998]. Certaines particules ont des propriétés optiques très attrayantes et serviront par exemple de "nano-antenne" pour amplifier les signaux de fluorescence [*Leveque-Fort et al.*, 2003]. Les propriétés électroniques à l'échelle nanométrique permettent d'imaginer de nouvelles applications et de former entre autres des "atomes artificiels" dans des îlots de semi-conducteurs [*Grandidier et al.*, 2000]. Ces quelques exemples ne sont évidemment que quelques-uns des nouveaux phénomènes qui font partie du monde *nano* et qui constituent un axe de recherche en plein essor.

L'étude des nano-objets nécessite d'importants efforts quant à l'élaboration des échantillons. Les techniques conventionnelles d'élaboration par lithographie, dites *top-down*, partent d'un matériau macroscopique et élaborent, par des procédés de gravure, des objets de dimensions réduites. Les dimensions accessibles sont alors limitées par la résolution des différents procédés à environ 20 nm. Des approches alternatives dites *bottom-up* existent. L'idée de base est de partir d'atomes ou de petites molécules et de les assembler afin d'obtenir un nano-objet. L'ingénierie chimique s'est révélée très performante en permettant la synthèse de structures de plus en plus complexes. Une autre voie plus originale et inattendue est venue avec l'invention du microscope à effet tunnel dans les années 80. La possibilité de déplacer, à l'échelle de l'angström, une pointe au-dessus d'une surface a permis de manipuler directement des atomes et de les arranger en structures originales [*Eigler et Schweizer*, 1990]. Cette méthode permet l'élaboration de nanostructures à deux dimensions de manière parfaitement maîtrisée. Cependant, ces techniques sont lentes et ne réalisent qu'un seul objet à la fois.

La croissance cristalline est une approche de type *bottom-up* massivement parallèle qui permet l'élaboration simultanée d'un grand nombre de nanostructures. Le principe est de déposer les atomes sur une surface et de les laisser diffuser. Ils se forment alors des structures réparties aléatoirement dont on peut contrôler la forme et la densité en jouant sur la température du substrat [*Röder et al.*, 1993]. Le principal inconvénient est la distribution de taille des particules qui est généralement large. L'utilisation d'un substrat pré-structuré

permet d'améliorer le résultat en guidant la croissance : on parle alors de croissance organisée [*Chambliss et al.*, 1991; *Brune et al.*, 1998b]. Cette approche conduit à la formation d'une assemblée ordonnée de nanostructures, dont la distribution de taille est bien plus étroite que lors de la croissance sur une surface homogène. De telles assemblées de nanostructures similaires ouvrent alors la voie à l'étude des propriétés physiques au moyen de techniques qui moyennent le signal sur la totalité de l'échantillon. De plus, l'organisation et les très hautes densités permettent de poser, *a priori*, la question des interactions entre nano-objets.

Aujourd'hui, un certain nombre d'exemples de croissance organisée existent. Ainsi, la formation de boîtes quantiques de semi-conducteur permet l'élaboration de réseaux présentant un ordre spontané [*Springholz et al.*, 1998; *Shchukin et Bimberg*, 1999]. D'autres exemples viennent de l'existence de surface cristallines présentant un ordre spontané à une échelle mésoscopique, avec des périodes allant de 1 à 100 nm [*Rousset et al.*, 2002]. De tels substrats servent de guide pour la croissance organisée de nano-structures. Les questions qui se posent actuellement sont d'une part d'améliorer ou de trouver de nouveaux systèmes auto-organisés en variant les matériaux et/ou les conditions de croissance. Très peu d'études sont consacrées aux mécanismes à l'origine de la croissance organisée, ce qui pourtant devrait permettre de mieux comprendre les conditions de l'obtention d'un tel résultat. D'autre part, les propriétés physiques de telles assemblées de nanostructures sont actuellement peu étudiées. Une mesure moyenne sur un grand nombre d'objets avec une telle densité va-t-elle refléter les propriétés de nanostructures isolées ou va-t-elle être dominée par les interactions entre particules ?

Ce sont ces deux problématiques - mécanismes de croissance organisé et propriétés physiques des nanostructures auto-organisées - qui ont motivé ce travail de thèse. Nous avons tiré parti d'un système de croissance bien connu, la croissance sur la surface Au(788) [*Repain et al.*, 2002a] pour apporter des réponses dans ces deux directions. En effet, grâce à la combinaison d'un réseau de marches monoatomiques avec la reconstruction des plans des terrasses, cette surface modèle est auto-organisée, avec une nanostructuration cohérente sur des distances macroscopiques. Elle permet de servir de guide pour la formation de réseaux de nanoplots présentant un ordre à grande distance et une distribution de taille étroite.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante. Le chapitre 1 présente la physique de la croissance de nanostructures sur un substrat cristallin et les propriétés magnétiques nouvelles liées à la taille des objets. Le chapitre 2 est consacré aux méthodes expérimentales. Les résultats de ce travail sont ensuite exposés en deux parties : l'une consacrée à la croissance organisée et l'autre à l'étude des propriétés magnétiques des nanostructures formées. Chaque partie comporte un chapitre théorique et un chapitre expérimental.

La première partie de notre travail est consacrée à l'étude de la croissance organisée. Nous avons réalisé une étude théorique sur les mécanismes de la croissance organisée, présentée au chapitre 3. D'abord, par une formulation des différents mécanismes à l'aide d'équations maîtresses, nous mettons en évidence le rôle de la température du substrat lors de la croissance. Ceci nous permet de dégager des lois d'échelle pour la croissance en fonction de la gamme de température et de déterminer des expressions analytiques des températures extrêmes pour lesquelles on observe une croissance organisée. Ensuite à l'aide de simulations Monte Carlo cinétique, nous montrons comment la croissance organisée réalise des assemblées de nanostructures, non seulement ordonnées, mais aussi avec des distributions de taille

très étroites.

Nous mettons ensuite à profit cette modélisation pour étudier, au chapitre 4, les mécanismes à l'origine de la croissance organisée sur la surface modèle Au(788). Nous avons réalisé une série d'expériences de croissance de cobalt à différentes températures, que nous avons observées à l'aide du microscope à effet tunnel à température variable (VT-STM). Les résultats sont comparés à des simulations numériques multi-échelles, combinant des calculs de Dynamique Moléculaire et des simulations Monte Carlo cinétique. Ceci nous permet de déterminer un modèle de mécanismes atomiques original et les énergies caractéristiques correspondantes. Nous appliquons ensuite les concepts de croissance organisée, déterminés dans le cas du cobalt, à la formation de nanostructures de fer sur Au(788) et Au(111). Nous montrons en particulier qu'il est possible d'élaborer des réseaux de nanoplots de fer sur Au(788) combinant à la fois un ordre à grande distance et une distribution de taille étroite.

Dans une deuxième partie, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques de nanoplots de cobalt organisés sur Au(788). Ces nanoplots se comportent comme des petits aimants mono-domaines, dont l'aimantation est perpendiculaire à la surface, dirigée soit "vers le haut", soit "vers le bas". La barrière d'énergie, appelée énergie d'anisotropie, qui sépare les deux états stables est relativement faible. Aussi on observe, au-dessus d'une température dite *température de blocage* une instabilité de l'aimantation qui fluctue d'un minimum à un autre. L'échantillon se comporte alors comme un matériau paramagnétique. Le moment impliqué étant le moment total des nanoplots, on parle alors de *superparamagnétisme*. Dans le but d'augmenter la stabilité de l'aimantation, il est nécessaire de comprendre l'origine de l'anisotropie magnétique dans ce type de nanoparticules.

Nous avons mené une étude en deux temps. Au chapitre 5, nous présentons une étude théorique du magnétisme dans les structures ne contenant que quelques centaines d'atomes. Ceci nous permet de déterminer les limites des modèles communément employés. Nous élaborons ensuite des modèles qui permettent de décrire l'influence de la température et des couplages entre particules sur les propriétés magnétiques d'assemblées de nanoplots. Au chapitre 6, nous présentons notre étude de XMCD (Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons-X) menée à l'ESRF. Ceci nous a permis de déterminer les moments magnétiques dans les nanoplots de cobalt organisés sur Au(788). Nous avons également mesuré les cycles d'hystérésis en fonction de la température. Ceci nous permet de mettre en évidence la transition du régime stable vers le régime superparamagnétique en fonction de la température de l'échantillon. A l'aide des modèles élaborés précédemment, nous montrons comment relier la forme des cycles d'hystérésis à la distribution d'énergie d'anisotropie dans le réseau de particules. Nous discutons ensuite l'origine de l'anisotropie dans ce type de particule en reliant la distribution de taille à la distribution d'anisotropie.

Chapitre 1

De la croissance au magnétisme des nanostructures supportées

Lorsque l'on considère des matériaux dont au moins une des dimensions est réduite à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques sont modifiées. Il apparaît alors de nouveaux effets du point de vue électronique, catalytique, optique ou magnétique. Ces nouveaux matériaux sont extrêmement intéressants tant pour la recherche fondamentale que pour les applications technologiques potentielles. Dans le domaine du magnétisme par exemple, l'augmentation des densités de stockage de l'information nécessite l'élaboration de structures de plus en plus denses [*Plumer et al.*, 2001], ce qui représente un défi tant du point de vue de l'élaboration des matériaux que de la maîtrise de leurs propriétés magnétiques.

La recherche pour l'étude de ces nano-matériaux passe nécessairement par leur élaboration. Il s'avère qu'en-dessous de la dizaine de nanomètres, les techniques standards de lithographie ne peuvent plus être employées et des solutions doivent être trouvées. La formation de nanostructures par nucléation d'îlots sur une surface cristalline a été identifiée rapidement comme une voie possible, car elle permet la croissance simultanée d'un grand nombre de structures afin d'en étudier les propriétés par des méthodes qui intègrent le signal sur la totalité de l'échantillon [*Röder et al.*, 1993]. On parle alors d'auto-assemblage, puisque ces structures se forment de manière spontanée au cours de la croissance et leurs caractéristiques peuvent être contrôlées en jouant sur les différents paramètres extérieurs tels que la température. Une étape supplémentaire a été franchie avec l'utilisation des substrats auto-organisés [*Shchukin et Bimberg*, 1999] qui ont ouvert la voie à la croissance de nanostructures avec des distributions de taille étroites et placées sur un réseau [*Chambliss et al.*, 1991; *Brune et al.*, 1998b; *Gambardella et al.*, 2000a]. On parle alors de croissance organisée où la croissance est guidée par un substrat spontanément pré-structuré.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents aspects de la croissance sur surface cristalline en vue d'obtenir des nano-plots, c'est-à-dire des structures dont les trois dimensions sont réduites à l'échelle nanométrique. Nous présentons d'abord les fondements de la nucléation d'îlots sur une surface homogène puis nous montrons comment les substrats auto-organisés permettent l'obtention de nanostructures bien calibrées et ordonnées sur des distances macroscopiques.

Dans une deuxième partie, nous abordons les propriétés magnétiques nouvelles qui apparaissent dans les nanostructures. Nous montrons que dans ce type de structures où le nombre

d'atomes de surface ou d'interface par rapport au nombre total d'atomes est loin d'être négligeable, les propriétés magnétiques se rapprochent progressivement de celles des atomes isolés. Nous introduisons ensuite la notion de superparamagnétisme où la température joue un rôle crucial dans la stabilité de l'aimantation de ces nanostructures.

1.1 Croissance de nanostructures sur un substrat cristallin

1.1.1 Croissance cristalline sur des surfaces homogènes

A Introduction : Equilibre thermodynamique *versus* cinétique

Lorsque l'on considère une surface à l'équilibre thermodynamique, on définit la pression d'équilibre p_e (ou pression de vapeur saturante) telle que le potentiel chimique de la vapeur soit égal au potentiel chimique de la surface. Lorsque l'on impose une pression p différente de p_e, la surface n'est plus dans une situation d'équilibre thermodynamique. On définit alors l'écart de potentiel chimique $\Delta\mu = k_B T \ln(p/p_e)$. Si $\Delta\mu$ est positif on observe une condensation des atomes de la phase vapeur sur la surface et dans le cas contraire, on observe une évaporation de la surface. C'est le premier cas qui nous intéresse puisqu'il concerne la croissance cristalline. On appelle p la pression de sursaturation. Lorsque l'on établit la pression p sur la surface, on définit le flux d'atomes (en atomes par unité de temps et de surface) qui arrive sur la surface comme $F = p/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ où m est la masse de l'atome [*Venables*, 2000]. Lorsqu'un atome est déposé sur la surface, il peut être ré-évaporé au bout du temps caractéristique $\tau_a = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$ avec E_a, l'énergie de liaison de l'atome à la surface. Avant d'être ré-évaporé, l'atome diffuse sur la surface avec le coefficient de diffusion $D = D_0 \exp(-E_d/k_B T)$. On définit alors la longueur $x_s = \sqrt{D\tau_a}$ qui est la longueur caractéristique que parcourt un atome avant d'être ré-évaporé. Si cette longueur est suffisante pour permettre à l'atome d'être stabilisé (en s'attachant à un défaut, à une marche ou à un autre atome), on peut négliger la ré-évaporation et on se situe dans le régime dit de *condensation complète* dans lequel on se placera dans la suite de ce travail. La croissance cristalline est donc par essence un processus hors-équilibre. Dans le régime de condensation complète, nous avons défini deux paramètres cruciaux : le flux d'arrivée d'atomes et le coefficient de diffusion des atomes. On peut se demander quelle est la morphologie qu'adopte la surface. Selon les cas, on se situe soit dans une situation où la morphologie est proche de l'équilibre, soit dans une situation où l'on favorise des structures métastables.

Si l'on considère la solution à l'équilibre thermodynamique, et dans l'hypothèse où l'adsorbat ne se mélange pas avec la surface, on caractérise la forme à l'équilibre de l'adsorbat sur la surface en distinguant trois cas selon le bilan des énergies de surface de l'adsorbat et de la surface ainsi que de l'énergie d'interface [*Bauer*, 1958]. Dans le cas où l'énergie de surface est supérieure à la somme de l'énergie de surface de l'adsorbat et de l'énergie d'interface, on trouve une croissance couche par couche dite *Frank - van der Merwe* [*Frank et van der Merwe*, 1949]. C'est le cas notamment lors d'une homo-épitaxie où l'adsorbat et la surface sont constitués du même élément chimique. Dans le cas contraire, l'adsorbat n'a pas d'intérêt à mouiller la surface : on forme des gouttes sur la surface. C'est la croissance *Volmer -*

Weber [*Volmer et Weber*, 1926] que l'on retrouve notamment dans la croissance d'un métal noble sur un oxyde. Un cas intermédiaire existe. Le début de la croissance se déroule selon le schéma *Frank - van der Merwe*. Au-delà d'une épaisseur critique, l'équilibre d'énergie peut changer et on passe à une croissance en îlots. Ce type de croissance est appelée *Stranski - Krastanov* [*Stranski et Krastanov*, 1938] et se retrouve dans de nombreux systèmes.

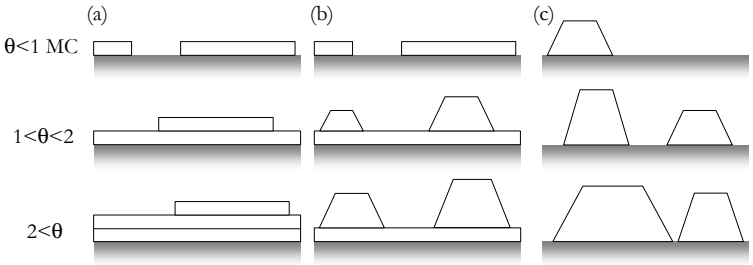

Fig. 1.1 *Différents modes de croissance à l'équilibre d'un adsorbat sur une surface en fonction du taux de couverture. (a) Mode Frank - van der Merwe (b) Mode Stranski - Krastanov (c) Mode Volmer - Weber.*

Lorsque la température ne permet pas d'atteindre la situation d'équilibre, la morphologie peut être complètement différente. Un exemple spectaculaire d'effet cinétique est le cas de l'homo-épitaxie de Pt sur Pt(111) [*Kalff et al.*, 1999; *Michely et Krug*, 2004]. D'après les critères précédents, on devrait trouver une croissance couche par couche. Cependant, à 400 K, si un atome est déposé au-dessus d'un îlot existant, il ne peut pas descendre sur la surface. Ceci empêche d'obtenir une croissance couche par couche et conduit à la formation de pyramides sur la surface. Dans ce cas, la fréquence d'arrivée des adatomes sur la surface est supérieure à celle des processus qui permettent d'atteindre la situation d'équilibre.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéressons principalement à la croissance dans le régime sub-monocouche qui est un autre exemple où les considérations cinétiques sont primordiales. Dans un tel régime, il y a formation d'îlots sur la surface. Dans une approche simple de la nucléation, on forme un îlot lorsque deux adatomes se rencontrent (ce cas correspond à une énergie de liaison infinie entre adatomes proches voisins). La densité caractéristique d'îlots sur la surface n'est déterminée que par la cinétique du problème ; elle est fonction du rapport entre le flux et le coefficient de diffusion des adatomes (voir paragraphe 1.1.1.D). De même la forme des îlots dépend du rapport entre la vitesse d'arrivée des atomes sur l'îlot et de la diffusion de ceux-ci en bord d'îlot. Selon le cas, la forme des îlots adoptera des morphologies complètement différentes de celles données par les critères d'équilibre (voir paragraphe 1.1.1.F). Dans un article de 1973 [*Venables*, 1973], Venables a donné une première description cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline. Ce modèle est basé sur des équations maîtresses dans le cadre d'une approximation de champ moyen. C'est ce modèle pour la croissance homogène que nous allons décrire ici.

B Diffusion sur une surface

Dans le cadre de notre étude nous allons toujours nous placer dans un régime où la diffusion des adatomes est prépondérante sur tous les autres mécanismes, en particulier par

rapport au dépôt d'atomes. Il nous faut donc décrire précisément la diffusion, et notamment l'influence de la température sur celle-ci.

Une surface cristalline présente un réseau de minima et de maxima pour l'adsorption d'adatome. A zéro kelvin, un adatome se situe dans un minimum de potentiel. Pour une température finie, l'activation thermique fait vibrer l'adatome qui peut alors passer d'un minimum à un minimum voisin. L'efficacité d'un tel processus est gouvernée par la théorie des états de transition (Transition State Theory, TST) [*Reif*, 1965]. La probabilité pour un adatome d'effectuer un saut en un instant dt est alors donnée par [*Brune*, 1998a] :

$$p = \nu_0 dt \exp(-E_d/k_B T) \tag{1.1}$$

où ν_0 est une fréquence d'essai et E_d est l'énergie de diffusion, c'est à dire, la barrière d'énergie que doit passer l'adatome pour passer d'un site à l'autre. On peut considérer que la fréquence d'essai est indépendante de la température [*Brune*, 1998a]. Elle est de l'ordre de 10^{12} Hz. La diffusion d'un adatome procède par une série de sauts discrets, d'un minimum à un autre. Si l'on considère que chaque saut est indépendant du précédent, l'adatome suit une marche aléatoire. On peut donc appliquer la loi d'Einstein pour la diffusion [*Einstein*, 1905] en exprimant la distance caractéristique parcourue $\langle R \rangle$ (exprimée en unité de la longueur d'un saut) pendant un temps t comme :

$$\langle R \rangle = \sqrt{4Dt} \tag{1.2}$$

où D est le coefficient de diffusion. A l'aide de l'équation (1.1), on déduit que, dans le cas d'un problème à deux dimensions,

$$D = D_0 \exp(-E_d/k_B T) = \frac{\nu_0}{4} \exp(-E_d/k_B T) \tag{1.3}$$

C Processus atomiques

Afin de décrire la nucléation, il convient de faire le bilan des différents processus physiques sur la surface et d'en déterminer l'efficacité en fonction du temps. Les différents types d'événements sont représentés sur la figure 1.2. Dans la suite, nous décrivons chaque événement et en donnons la vitesse, exprimée de manière statistique en fonction des densités d'îlots. On note alors n_i la densité d'îlots contenant i atomes (exprimée en îlots/sites atomiques de surface).

Dépôt et ré-évaporation d'adatomes

L'événement le plus trivial dans une expérience de croissance est le dépôt d'adatomes sur la surface. La vitesse de dépôt est donnée par le flux F (exprimé en Mono-Couche (MC) par seconde). L'accroissement de la densité d'adatomes en un temps dt s'écrit, si l'on néglige le dépôt d'atomes sur ou en bords d'îlots, $dn_1 = F dt$. On peut également considérer l'événement réciproque du dépôt qui est la ré-évaporation d'un adatome vers la phase gazeuse. On exprime alors le temps de vie τ_a d'un adatome sur la surface. L'accroissement de la densité d'adatomes due au processus de ré-évaporation est alors donnée par $dn_1 = -n_1 dt/\tau_a$.

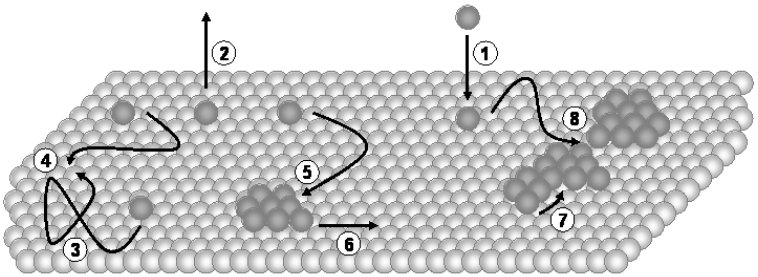

FIG. 1.2 *Principaux processus physiques sur la surface décrits par les équations maîtresses. (1) Dépôt d'un adatome. (2) Ré-évaporation d'un adatome. (3) Diffusion d'un adatome. (4) Rencontre de deux adatomes et formation d'un dimère. (5) Attachement d'un adatome sur un îlot déjà formé. (6) Détachement d'un adatome en bord d'îlot. (7) Diffusion d'un adatome en bord d'îlot. (8) Coalescence de deux îlots.*

Attachement d'adatomes et nucléation d'îlots

Lorsqu'un adatome diffuse sur la surface, il peut rencontrer un autre adatome, ou un îlot déjà existant. Dans ce cas, il s'y attache. L'efficacité d'un tel processus est alors fonction du coefficient de diffusion D de l'adatome, qui correspond à la surface explorée par unité de temps. La probabilité qu'un adatome s'attache à un îlot préexistant de taille i, dans l'intervalle de temps dt s'écrit

$$p_1 = U_i dt = \sigma_i D n_1 n_i dt \tag{1.4}$$

Outre la surface explorée, cette probabilité fait intervenir la densité d'adatomes, la densité d'îlots de taille i, ainsi que σ_i le nombre de capture des îlots de taille i. Ce processus conduit à la disparition de l'adatome, de l'îlot de taille i, pour former un îlot de taille $i+1$. L'une des clefs dans l'écriture de ces termes réside dans l'évaluation des nombres de capture. On se place généralement dans le cadre d'une approximation de champ moyen [*Venables*, 1973; *Brune*, 1998a] mais d'autres méthodes existent et qui vont au-delà de cette approximation [*Popescu et al.*, 2001]. Le calcul fait intervenir la taille des îlots, la densité des adatomes ainsi que le gradient de densité d'adatomes au voisinage des îlots qui modifie localement la diffusion. Cette approximation est connue sous deux formes : l'*approximation du réseau* et l'*approximation de la déplétion uniforme* [*Venables*, 1973; *Brune*, 1998a]. Cependant, on peut montrer [*Brune*, 1998a] que ces nombres de capture sont peu dépendants du taux de couverture et peuvent être pris constants. Dans la suite de ce travail, nous prendrons $\sigma_1 = 3$ et $\sigma_i = 7$ (pour $i > 1$) qui donnent des résultats satisfaisants pour étudier l'évolution de la densité d'îlots sur la surface en fonction du taux de couverture ainsi que de la température.

Détachement d'atomes d'un îlot

Un dernier processus important concerne le détachement d'un adatome d'un îlot déjà formé. On exprime le temps de vie moyen d'un îlot de taille i, $\tau_i = \tau_0 \exp[E_b(i)/k_B T]$ (avec τ_0 un temps caractéristique de l'ordre de $1/\nu_0$ et $E_b(i)$ l'énergie de liaison d'un atome à l'îlot de taille i). C'est le temps caractéristique au bout duquel un adatome se détache de l'îlot et forme un îlot de taille $i-1$ et un adatome.

Autres processus

La liste de processus que nous avons faite est extrêmement limitée. Elle a l'avantage de ne retenir que les processus essentiels qui permettent d'avoir une vision simple de la croissance. On peut lister ici, de manière non exhaustive, quelques-uns des processus que nous avons négligés :

- Dépôt d'un atome sur un îlot de taille i.
- Diffusion d'îlots de taille supérieure à 1.
- Diffusion d'un adatome en bord d'îlot. Ce type de processus correspond à un changement de morphologie de l'îlot mais ne modifie pas la densité d'îlots. Ce terme ne peut donc pas être inclus directement dans les équations maîtresses mais modifie l'expression des nombres de capture σ_i [*Brune*, 1998a].
- La coalescence entre deux îlots voisins. Ce type d'événement est très difficile à insérer dans les équations maîtresses à cause de l'approximation de champ moyen. En effet, les équations ne donnent accès qu'à des quantités moyennes et rendent difficile la description d'événements aussi locaux. Une description en champ moyen a été donnée [*Vincent*, 1971] mais reste empirique. Aussi, le meilleur moyen d'étudier de tels effets est encore d'aller au delà de l'approximation de champ moyen et d'utiliser des simulations de type Monte Carlo cinétique [*Brune*, 1998a].

D Équations de la croissance

A partir des processus énumérés précédemment, on décrit la nucléation et la croissance sur la surface à l'aide d'un système d'équations maîtresses. Ce modèle fait alors intervenir une approximation de champ moyen : on ne décrit pas chaque processus atomique de manière individuelle mais on traite le problème de manière statistique en considérant l'évolution des densités d'îlots de différentes tailles. On obtient donc un système d'équations maîtresses (une par taille d'îlot) couplées entre elles [*Venables*, 1973; *Venables*, 1987; *Bales et Chrzan*, 1994] :

$$\left\{ \begin{array}{rcl} \dfrac{dn_1}{dt} & = & F - \dfrac{n_1}{\tau_a} - 2U_1 - \displaystyle\sum_{j>1} U_j + 2\dfrac{n_2}{\tau_2} + \displaystyle\sum_{j>2} \dfrac{n_j}{\tau_j} \\ \dfrac{dn_i}{dt} & = & U_{i-1} - U_i + \dfrac{n_{i+1}}{\tau_{i+1}} - \dfrac{n_i}{\tau_i} \quad \text{pour } i > 1 \end{array} \right. \tag{1.5}$$

Solution du modèle dans le cas de la croissance d'un métal sur un métal

Le système d'équations (1.5) fait intervenir un nombre infini d'équations différentielles couplées et non linéaires. On peut en trouver une solution moyennant quelques approximations. Nous allons nous limiter à la croissance d'un métal sur un métal. Dans ce cas l'énergie d'adsorption E_a est de l'ordre de 2 eV et l'énergie de diffusion E_d est de l'ordre de 0.1-0.5 eV [*Venables*, 2000]. On en déduit que la longueur de diffusion avant ré-évaporation x_s d'un adatome est supérieure à 1 μm si $T < 500\ K$. On se place alors dans le cas particulier où la ré-évaporation est négligeable devant les autres processus [*Pimpinelli et Villain*, 1998; *Politi et al.*, 2000]. Par ailleurs, on se place dans le cas où la diffusion est prépondérante sur le dépôt d'adatome (typiquement $D/F > 10^5$), soit :

$$\frac{1}{D} \ll \frac{1}{F} \ll \tau_a \tag{1.6}$$

On considère ensuite qu'au-delà d'une taille critique, tous les îlots sont stables, c'est à dire que l'activation thermique ne permet pas de briser des îlots d'une taille suffisamment grande. On note i^* la taille critique (*i.e.* la taille des plus grands îlots non stables). On prend alors $\tau_i \to \infty$ si $i > i^*$. On simplifie le problème en décrivant les îlots de taille supérieure à i^* comme un seul groupe dont on note la densité n_x. Cette densité correspond à la densité de nucléation et reflète le libre parcours moyen (distance moyenne parcourue avant d'interagir avec un autre adatome ou un îlot) des adatomes sur la surface. Le système (1.5) devient donc :

$$\begin{cases} \dfrac{dn_1}{dt} &= F - 2U_1 - \displaystyle\sum_{1<j\leq i^*} U_j + 2\frac{n_2}{\tau_2} + \sum_{2<j\leq i^*} \frac{n_j}{\tau_j} - U_x \\ \dfrac{dn_i}{dt} &= U_{i-1} - U_i + \dfrac{n_{i+1}}{\tau_{i+1}} - \dfrac{n_i}{\tau_i} \quad \text{pour } 1 < i < i^* \\ \dfrac{dn_x}{dt} &= U_{i^*} \end{cases} \tag{1.7}$$

avec $U_x = \sigma_x D n_1 n_x$ où σ_x est le nombre de capture des îlots stables.

• Régime particulier : cas où les dimères sont stables

Considérons tout d'abord le cas où les dimères sont stables, soit $i^* = 1$. On s'intéresse à la solution du système (1.7) dans le cas d'un régime stationnaire. Dans un tel régime, la densité d'îlots non stables (les adatomes dans le cas présent) est constante. On a donc $dn_1/dt = 0$. On néglige le terme en n_1^2 devant celui en $n_1 n_x$ (hypothèse que $n_1 \ll n_x$) dans la première équation du système (1.7), on trouve $F = U_x$, soit :

$$n_1 = \frac{F}{\sigma_x D n_x} \tag{1.8}$$

Ainsi, on peut exprimer le taux de nucléation d'îlots stables sur la surface J comme :

$$J = \frac{dn_x}{dt} = \sigma_1 D n_1^2 = \frac{\sigma_1}{\sigma_x^2} \frac{F^2}{D n_x^2} \tag{1.9}$$

Si l'on intègre cette équation on trouve que la densité d'îlots stables est donnée par

$$\boxed{\begin{aligned} n_x &\propto \left(\frac{D}{\theta F}\right)^{-\frac{1}{3}} \\ &= \eta(\theta) \left(\frac{D_0}{F}\right)^{-\frac{1}{3}} \exp\left(\frac{E_d}{3k_B T}\right) \end{aligned}} \tag{1.10}$$

où $\theta = Ft$ est le taux de couverture sur la surface et η un coefficient de proportionnalité valant environ 0.25 îlots/site atomique pour $\theta = 0.1$ MC.

L'équation (1.10) montre la possibilité de déterminer les paramètres de diffusion des adatomes sur la surface en étudiant l'évolution de la densité d'îlots sur la surface en fonction de la température. Ce modèle a été appliqué avec succès dans de nombreux cas [*Donohoe et Robins*, 1972; *Venables et al.*, 1984; *Stroscio et al.*, 1993; *Brune et al.*, 1994a; *Zuo et al.*, 1994; *Bott et al.*, 1996; *Brune et al.*, 1999]. Dans la pratique, on mesure la densité maximum

d'îlots sur la surface. C'est l'évolution de cette densité d'îlots que l'on compare à l'équation (1.10). La figure 1.3 montre le cas de la croissance d'îlots d'argent sur Pt(111) [*Brune et al.*, 1994a; *Brune et al.*, 1999]. L'intégration numérique du système d'équations permet de reproduire à la fois l'évolution de la densité d'îlots en fonction du taux de couverture et de la température. De l'évolution de la densité d'îlots en fonction du taux de couverture, on relève trois régimes : (i) la nucléation où les adatomes déposés viennent former de nouveaux îlots, (ii) la croissance proprement dite, où la densité est constante et les nouveaux adatomes viennent faire grossir les îlots et enfin (iii) la coalescence où les îlots se rejoignent et où la densité diminue. L'évolution du maximum de densité en fonction de la température montre que pour $D/F > 10^5$, la variation du maximum de densité suit la loi (1.10). On obtient alors une droite dans le graphe d'Arrhenius dont la pente est liée à l'énergie de diffusion, soit 0.17 eV dans cet exemple. L'équation (1.10) permet également de déduire la valeur de la fréquence d'essai. Toutefois, il s'avère que la théorie de champ moyen conduit à une surestimation de densité [*Bott et al.*, 1996], ce qui tend à surestimer le coefficient de diffusion. Lorsque la température est trop basse (dans ce cas, lorsque $D/F < 10^1$), la densité est constante. Pour ces températures, l'activation thermique n'est pas suffisante pour permettre aux adatomes de diffuser avant qu'un autre atome soit déposé. Les adatomes peuvent donc être considérés comme des îlots stables. On appelle donc ce régime post-nucléation ; il correspond à un régime où la taille critique est nulle soit $i^* = 0$.

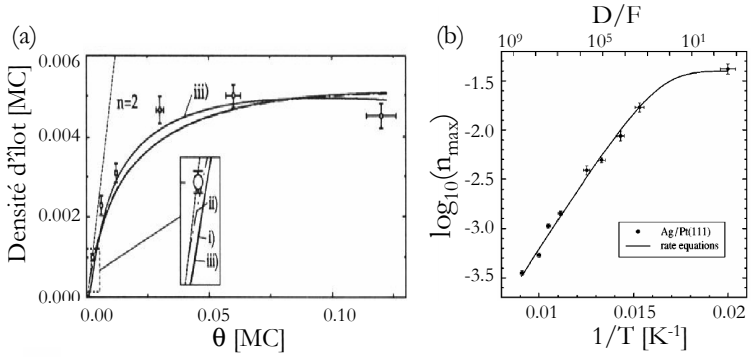

Fig. 1.3 *Variation de la densité d'îlots d'argent sur Pt(111) en fonction (a) du taux de couverture et (b) de la température du substrat. Les lignes correspondent à des ajustements à l'aide du modèle d'équations maîtresses. (Figures extraites des références [*Brune et al., *1994a;* Brune et al., *1999])*

• Cas général

Dans le cas général du régime i^* quelconque, on résout le système d'équations de la même manière que dans le régime $i^* = 1$. En négligeant les termes qui font apparaître des produits de densité d'îlots non stables dans la première équation du système (1.7), on trouve que n_1 suit toujours la relation (1.8). On fait ensuite l'hypothèse que chaque population d'îlots non stables est à l'équilibre local. On effectue un bilan détaillé pour la relation $n_1 + n_j \leftrightarrow n_{j+1}$ [*Walton*, 1962]. On a donc :

$$\frac{n_{j+1}}{n_1 n_j} = C_j \exp\left(\frac{E_{j+1} - E_j}{k_B T}\right) \text{ pour } j < i^* \tag{1.11}$$

où C_j est un poids statistique et $E_{j+1} - E_j$ est la différence entre l'énergie d'un îlot de taille j+1 et j. Ceci revient à considérer que le nombre d'atomes perdus et gagnés par un îlot non stable se compense. Cette relation d'équilibre ne fait alors pas intervenir le coefficient de diffusion qui ne concerne que les problèmes de cinétique. En combinant les $i^* - 1$ relations (1.11) on exprime n_1 en fonction de n_{i^*} :

$$n_{i^*} = (n_1)^{i^*} \left(\prod_{j=1}^{i^*} C_j \right) \exp\left(\frac{E_{i^*} - E_1}{k_B T} \right) \tag{1.12}$$

On évalue le taux de nucléation $J = dn_x/dt$ et on en déduit la densité d'îlots stables :

$$n_x = (i^* + 2) \left(\theta \frac{\sigma_{i^*}}{\sigma_x} \prod_{j=1}^{i^*} C_j \right)^{\frac{1}{i^*+2}} \left(\frac{\sigma_x D}{F} \right)^{-\frac{i^*}{i^*+2}} \exp\left[\frac{E_{i^*} - E_1}{(i^* + 2) k_B T} \right] \tag{1.13}$$

ou encore, de manière plus concise :

$$\boxed{\begin{aligned} n_x &= \eta(\theta, i^*) \left(\frac{D_0}{F} \right)^{-\chi} \exp\left[\frac{i^* E_d + (E_{i^*} - E_1)}{(i^* + 2) k_B T} \right] \\ &\quad \text{avec } \chi = i^*/(i^* + 2) \end{aligned}} \tag{1.14}$$

De cette formule, on trouve des lois d'échelle importantes qui permettent de déterminer les énergies caractéristiques des processus physiques qui interviennent lors de la nucléation. Une étude de la densité d'îlots en fonction du flux F permet de déterminer la taille de l'îlot critique et une étude de la densité en fonction de la température permet, selon le régime, de déterminer l'énergie de diffusion et les énergies de cohésion des îlots en fonction de leur taille. On remarque que dans le cas où $i^* = 2$ (cas où les dimères ne sont plus stables), $E_2 - E_1$ correspond à l'énergie de liaison entre deux adatomes sur la surface. La figure 1.4 montre l'étude de croissance de Cu/Ni(100) sur une large gamme de température [*Müller et al.*, 1996] où l'on voit successivement un régime de nucléation avec un îlot critique de taille 1 puis 3 (sur une surface (100) l'énergie de cohésion d'un dimère et d'un trimère étant la même, on n'observe jamais de régime $i^* = 2$). On peut alors déduire l'énergie de diffusion (0.35 eV) et l'énergie de liaison entre deux atomes (0.46 eV).

Ainsi l'étude de la densité de nucléation sur une surface fournit une sonde pour analyser les processus physiques de la nucléation. En effet, la densité maximum d'îlots sur la surface est directement liée au libre parcours moyen des îlots. Cette distance correspond à la distance moyenne que parcourt un adatome avant d'être stabilisé ; elle dépend donc de l'énergie de diffusion, de la température mais aussi de la taille de l'îlot critique (la taille au-delà de laquelle l'îlot est stabilisé). Sur le plan expérimental, les techniques clefs pour de telles études sont les techniques de microscopie telles que le microscope à effet tunnel (voir entre autres [*Brune et al.*, 1994a; *Bott et al.*, 1996]), le microscope à force atomique [*Haas et al.*, 2000] ou le microscope électronique à transmission [*Donohoe et Robins*, 1972] qui permettent l'observation de la surface à l'échelle atomique. Des techniques moins directes telle que l'étude des largeurs de taches lors de la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED) [*Zuo et al.*, 1994; *Turban et al.*, 2002] ont été employées avec succès.

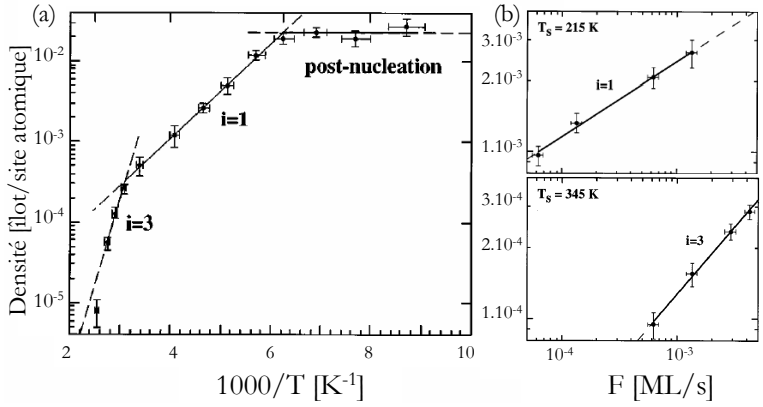

FIG. 1.4 *Croissance du cuivre sur la surface Ni(100). (a) Variation de la densité d'îlots à 0.1 MC en fonction de la température ($F = 1.34\times10^{-3}$ MC/s). (b) Variation de la densité d'îlots en fonction du flux pour deux températures. La pente de ces droites dans le graphe log-log vaut χ et donne la taille de l'îlot critique. (figures extraites de la référence [*Müller et al., *1996])*

E Distribution de taille des îlots

L'un des intérêts de la croissance cristalline dans le régime en-dessous de la monocouche est la création contrôlée de nanostructures afin de pouvoir en étudier les propriétés physiques. Il ne suffit donc pas de savoir ajuster la densité mais il faut également maîtriser la distribution de taille. Il est possible d'évaluer la distribution de taille à l'aide du modèle d'équations maîtresses mais ceci nécessite un calcul rigoureux des nombres de capture σ_i. Si l'on s'en tient à la simple approximation de champ moyen, on sous-estime alors systématiquement la largeur de la distribution [*Amar et al.*, 1994; *Bartelt et Evans*, 1996]. L'élément clef du calcul est de supposer que les nombres de capture sont proportionnels à l'aire de Voronoï de chaque îlot [*Bartelt et Evans*, 1996; *Mulheran et Robbie*, 2000; *Amar et al.*, 2001]. En effet, un atome déposé dans celle-ci a une probabilité plus grande de s'attacher à l'îlot correspondant qu'à un autre. Lorsque la nucléation est aléatoire on observe systématiquement une distribution de taille des aires de Voronoï, ce qui conduit à des distributions de taille larges. Les équations maîtresses ne proposent pas de solution analytique pour la forme des distributions de taille mais dans le régime de saturation, une forme empirique a été proposée [*Amar et Family*, 1995] :

$$f(u = S/\langle S\rangle) = N(S)\langle S\rangle^2/\theta = C_i u^{i^*} e^{-i^* a_i u^{1/a_i}} \tag{1.15}$$

où S est la taille d'un îlot, $\langle S\rangle$ la taille moyenne, $f(u)$ la distribution de taille, $N(S)$ la densité d'îlots de taille S, θ le taux de couverture, i^* la taille de l'îlot critique et a_i et C_i des constantes de normalisation telles que l'aire de f soit 1 et que la moyenne de f soit obtenue pour $u = 1$. Deux exemples sont présentés dans la figure 1.5(a-b). La première partie de l'égalité ne fait intervenir aucun modèle et correspond uniquement à la normalisation conventionnelle de la distribution de taille. La clef et l'idée majeure de cette expression est que f prend la forme d'un polynôme d'ordre i^*, lorsque S tend vers zéro. On s'aperçoit que cette expression, pour i^* donné, ne dépend pas de la température. Le seul moyen de modifier la largeur de la

distribution de taille est de modifier la taille de l'îlot critique, ce qui nécessite de disposer de grandes plages de températures (voir par exemple le cas de Cu/Ni(001) dans la figure 1.4).

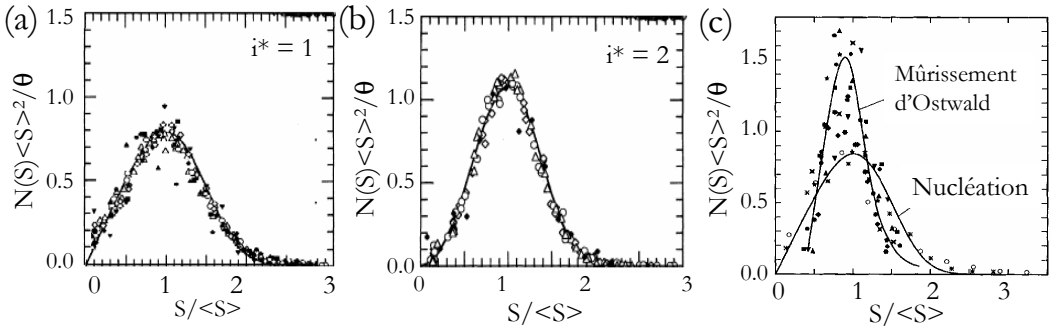

Fig. 1.5 *(a)-(b) Distributions de tailles pour des tailles d'îlots critiques respectivement de 1 et 2. Les points correspondent à des simulations Monte-Carlo cinétique (symboles ouverts) et à des mesures de la croissance de Fe/Fe(001) (symboles pleins). Les lignes correspondent aux ajustements à l'aide de l'équation (1.15). (figures extraites de la référence [*Amar et Family*, 1995]). (c) distribution de taille lors de la croissance de 0.1 MC d'argent sur Pt(111) à 50 K et suivie d'un recuit à 300 K. (figure extraite de la référence [*Brune*, 1998a])*

Un moyen de contrôler précisément la taille des îlots est d'utiliser le phénomène de mûrissement d'Ostwald [*Brune*, 1998a]. Le principe est de réaliser le dépôt à basse température et de réchauffer progressivement l'échantillon. Si l'on commence avec un échantillon contenant essentiellement des adatomes, lorsque l'énergie thermique est suffisante pour faire diffuser les adatomes des dimères sont créés, puis lorsque l'énergie thermique est suffisante pour séparer les dimères on forme des trimères *et cetera*... Un tel principe a été utilisé par exemple pour étudier les propriétés magnétiques d'îlots de cobalt sur Pt(111) en fonction du nombre d'atomes [*Gambardella et al.*, 2003]. S'il l'on réchauffe un échantillon qui a déjà des îlots plus gros, lorsque l'énergie thermique est suffisante pour que des adatomes se détachent des îlots, il se produit des échanges entre les îlots. Les plus gros îlots ayant des nombres de capture plus grand, on voit disparaître les petits au profit des grands. Un tel processus tend alors à resserrer la distribution de taille des îlots (voir figure 1.5(c)).

F Morphologie des îlots

Lors de la croissance, on observe une grande richesse de morphologie des îlots. La forme des îlots est déterminée par la diffusion des atomes en bord de ceux-ci. Lorsque la température est trop basse pour autoriser la diffusion en bord d'îlot, la forme est ramifiée (on parle selon le cas de forme fractale ou dendritique [*Brune et al.*, 1994c]). La forme est alors déterminée par un schéma appelé DLA (diffusion limité par l'agrégation) : un atome qui diffuse est stabilisé et ne peut plus bouger une fois qu'il est attaché à un autre îlot. Lorsque la température est plus grande, les déplacements d'atomes en bord d'îlot permettent de tendre vers des formes compactes voire, à la limite des hautes températures, vers la forme d'équilibre de l'îlot, liée à la variation de l'énergie d'un bord en fonction de son orientation cristallographique [*Michely et Krug*, 2004].

1.1.2 Substrats pré-structurés et formation de nanostructures organisées

La croissance cristalline sur des substrats homogènes ne permet pas la formation de nanostructures organisées sur un réseau et en outre permet mal de contrôler la distribution de taille des nanostructures formées. L'idée pour aller au-delà est d'utiliser des surfaces pré-structurées à l'échelle nanométrique afin de servir de guide pour la croissance. Si ce type de nanostructuration des surfaces est délicat à obtenir par les techniques conventionnelles de lithographie, le phénomène d'auto-organisation [*Ibach*, 1997; *Shchukin et Bimberg*, 1999] permet de disposer de telles surfaces spontanément pré-structurées. Nous allons présenter ici les phénomènes physiques qui conduisent à l'obtention de surfaces auto-organisées puis nous montrerons que les motifs peuvent être utilisés dans le but de créer un réseau de nanostructures identiques.

A Substrat auto-organisé

L'exemple le plus simple de système auto-organisé est de considérer un système bi-phasé [*Ng et Vanderbilt*, 1995]. On observe alors des domaines A et des domaines B, séparés par une interface d'énergie par unité de longueur γ. Par ailleurs, il faut également considérer l'interaction élastique entre les domaines. En effet, la variation brutale de la contrainte de surface aux frontières donne lieu à des lignes de force alternées dans le plan de la surface. Ce terme d'origine élastique implique que la densité d'énergie élastique du système augmente avec la taille des domaines. Si l'on considère le cas d'un problème unidimensionnel (bandes alternées), la compétition entre le terme d'interface et le terme élastique définit alors une période optimale [*Marchenko*, 1981; *Vanderbilt*, 1992]. L'existence d'une telle organisation a été observée dans de nombreux systèmes anisotropes. La première vérification a été obtenue dans le cas des bandes d'oxygène adsorbées sur Cu(110) [*Kern et al.*, 1991] (voir figure 1.6(a)). Le modèle de compétition entre énergie de frontière et énergie élastique a ainsi pu rendre compte de la variation de la période en fonction du taux de couverture [*Vanderbilt*, 1992; *Zeppenfeld et al.*, 1994]. Dans le cas de systèmes plus isotropes, il apparaît une configuration qui peut être plus stable : un réseau bi-dimensionnel de bulles (îlots d'une des phases) organisées sur un réseau dont la période peut être évaluée par le même modèle [*Ng et Vanderbilt*, 1995]. C'est le cas par exemple de l'alliage de surface plomb-cuivre sur Cu(111) [*Plass et al.*, 2001; *Plass et al.*, 2002] formé par dépôt de Pb vers 600 K sur Cu(111). A bas taux de couverture, le plomb s'organise en un réseau hexagonal d'îlots de tailles bien définies puis, quand la quantité de plomb augmente, le système s'organise en bandes unidimensionnelles (voir figure 1.6(b) et (c)).

Parmi les systèmes auto-organisés, nous allons nous intéresser à deux cas particuliers : les surfaces vicinales et les réseaux de reconstruction de surface.

Les surfaces vicinales

Les surfaces vicinales constituent un système modèle de surface nanostructurée. Lorsque l'on coupe un cristal selon un plan voisin d'un plan dense, il apparaît naturellement une série de marches de hauteur mono-atomique, liée à la nature discrète du cristal. Si le plan est désorienté d'un angle θ par rapport au plan dense, la densité de marches est $n = \tan\theta/h$,

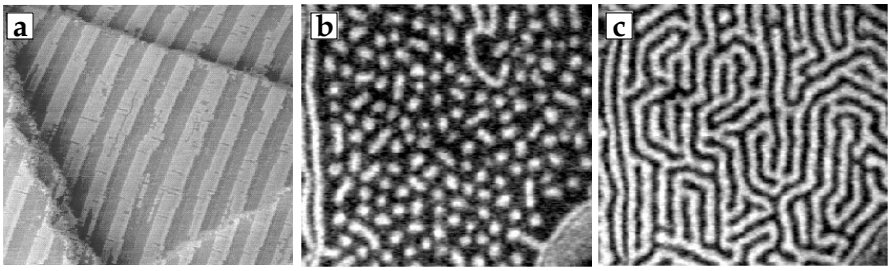

FIG. 1.6 *(a) Image STM 60×60 nm^2 d'oxygène sur Cu(110). L'oxygène s'organise en bandes (bandes sombres dans l'image) avec une période de 6 nm, lorsque la surface est couverte à moitié par les bandes d'oxygène (figure extraite de la référence [*Kern et al.*, 1991]). (b)-(c) Images LEEM (Microscopie par Électrons Lents) de Pb/Cu(111). Selon le taux de couverture, le système s'organise en un réseau de gouttes (image (b) pour 0.33 MC) ou en réseau de bandes (image (c) pour 0.39 MC) (figure extraite de la référence [*Plass et al.*, 2002]).*

où h est la hauteur d'une marche mono-atomique.

Une surface vicinale peut être vue comme un système auto-organisé car la nanostructuration (l'escalier régulier de marches mono-atomiques de largeur donnée) est stabilisée par des interactions répulsives à longue portée entre marches [*Nozières*, 1991; *Jeong et Williams*, 1999] dues aux relaxations élastiques en bord de marche [*Prévot et al.*, 2003; *Prévot et Croset*, 2004]. Toutefois, la présence d'un adsorbat ou d'une reconstruction de surface peut modifier l'interaction entre marches et conduire à la formation d'une surface facettée, qui résulte de la composition de deux surfaces vicinales. Ce phénomène a notamment été observé lors de l'adsorption d'Ag sur des vicinales de Cu [*Bachmann et al.*, 2001], de certaines surfaces vicinales de Si(111) [*Men et al.*, 2002] et Au(111) [*Repain et al.*, 2000; *Repain*, 2001; *Rousset et al.*, 2003]. Dans ce cas, les interactions élastiques entre facettes stabilisent des périodes plus grandes que celle des marches (de 7 nm à quelques centaines de nanomètres pour des surfaces vicinales de Au(111)) qui en font également des systèmes auto-organisés [*Repain et al.*, 2000; *Rousset et al.*, 2002].

Réseaux de reconstruction de surface

Lorsque l'on considère une surface dont le paramètre de maille est différent de celui du volume (cas par exemple d'une mono-couche adsorbée sur une surface cristalline), il peut apparaître un réseau de dislocations de surface (ou reconstruction). L'apparition d'un tel réseau réside dans la compétition entre le potentiel du substrat (les atomes de surface ont tendance à être dans les minima) et les interactions entre atomes de surface qui imposent une distance entre premiers voisins différente de celle du substrat. Dans certains cas, il apparaît des domaines où les atomes de surface adoptent le paramètre de maille du volume et des zones plus perturbées où la surface relaxe une partie de l'énergie due à la contrainte du substrat [*Ibach*, 1997]. Il y a alors sur la surface des lignes de fautes d'empilement qui s'organisent les unes par rapport aux autres en raison de différentes interactions, notamment élastiques.

Le cas de la surface Au(111) est particulièrement intéressant. Cette surface est spontané-

ment reconstruite à température ambiante. Le plan de surface étant plus dense que le plan de volume [*Harten et al.*, 1985], il apparaît des lignes de faute d'empilement qui séparent des domaines où les atomes sont positionnés en coïncidence avec ceux du volume. Ces lignes interagissent entre elles et forment une structure périodique en chevrons, qui connectent deux doubles lignes tournées de 120° l'une par rapport à l'autre. La période de cette sur-structure varie de 15 nm à 30 nm selon les études. Le moteur de cette mise en ordre est l'interaction élastique entre lignes [*Narasimhan et Vanderbilt*, 1992].

Il existe de nombreux exemples de réseaux de reconstruction de surface en hétéroépitaxie. Selon les cas, la couche (ou les couches) déposée(s) ont un paramètre de maille supérieur ou inférieur à celui du substrat et on retrouve de nombreuses morphologies. Nous présentons deux exemples dans la figure 1.7 et on peut également voir le cas de Ag/Pt(111) sur la figure 1.8(a). Parmi eux le cas du cuivre sur la surface de Ru(0001) est particulièrement intéressant. En effet, en fonction du taux de couverture, on passe d'un système de reconstruction quasiment uni-dimensionnel (1 MC), à un système de reconstruction à deux dimensions (un réseau d'étoiles à 2 MC et une structure "Moiré" à 3 MC) [*Günther et al.*, 1995].

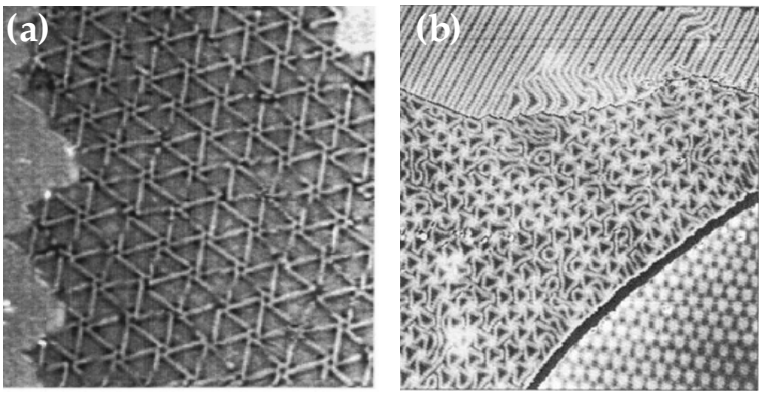

Fig. 1.7 *(a) Images STM 160×160 nm^2 de la reconstruction de 3 MC de chrome sur Pt(111) (image extraite de la référence [*Zhang et al.*, 1999]. (b) Image STM 115×115 nm^2 de Cu sur Ru(0001). On distingue trois terrasses différentes avec chacune un taux de recouvrement différent : 1 MC en haut, 2 MC au milieu et 3 MC en bas. (image extraite de la référence [*Günther et al.*, 1995]).*

B Croissance organisée

Formation de nanostructures unidimensionnelles

Les surfaces vicinales présentent une nanostructuration unidimensionnelle. Ce type de substrat ouvre alors naturellement la voie à la croissance d'objets fortement anisotropes *i.e.* des fils ou des bandes alignées le long des marches. Pour réaliser ces structures, il est important de se placer dans un régime de température où les adatomes déposés sont confinés dans leur terrasse d'arrivée à cause de la barrière d'énergie pour passer d'une terrasse à une autre [*Ehrlich et Hudda*, 1966]. Si la température permet aux adatomes de migrer jusqu'aux bords de marches, et si l'énergie d'adsorption des adatomes en bord de marches est favorable, il est possible de réaliser des bandes alignées le long des marches [*Li et al.*, 2000]. Ceci a été

appliqué pour de nombreux matériaux : Fe sur W(110) vicinale [*Elmers et al.*, 1994], Fe sur Cu(111) vicinale [*Shen et al.*, 1997], Pb sur différentes surfaces vicinales de Si [*Jałochowski et Bauer*, 2001], Au sur Si(557) [*Robinson et al.*, 2002], InAs sur InP(001) vicinale [*Stintz et al.*, 2003]. Par ailleurs, la distribution de largeur des terrasses étant étroite, les surfaces vicinales permettent de contrôler parfaitement, à l'aide de la quantité de matière déposée, la largeur des structures formées. Ce contrôle permet l'élaboration de fils mono-atomiques, comme par exemple dans le cas de Ag, Cu, Co et Ni sur Pt(997) [*Gambardella et al.*, 2000a; *Gambardella et al.*, 2000b].

Formation de nanoplots

Les surfaces nanostructurées à deux dimensions permettent la formation de nanoplots. Ainsi, en créant des sites où l'énergie d'adsorption des adatomes est plus basse, ces nanostructurations favorisent la nucléation dans des zones bien déterminées. Si les conditions de dépôt (notamment la température du substrat) sont adéquates, ce type de surface permet la croissance d'un réseau de nanoplots qui suit la périodicité du substrat. Un exemple modèle est la nucléation de nanoplots d'argent sur le réseau de dislocations de deux monocouches d'argent sur Pt(111) [*Brune et al.*, 1998b; *Brune et al.*, 1999], présenté dans la figure 1.8. Sur ce substrat, la reconstruction crée des sortes de cellules où l'argent est placé dans des sites FCC, séparées par des lignes de fautes d'empilement. Ces lignes constituent des barrières de diffusion pour les adatomes d'argent déposés dessus. Si la température est suffisamment basse ($T < 110$ K), les adatomes sont alors confinés dans les cellules. On observe la nucléation d'un îlot dans chaque cellule lorsque la longueur de diffusion des adatomes est égale à la largeur de la cellule (également vers 110 K). Les îlots sont alors localisés de manière très précise sur le réseau défini par la reconstruction. Par ailleurs la distribution est très étroite car la distribution de l'aire de capture des sites de nucléation et très étroite, contrairement au cas de la croissance homogène. Ce schéma de croissance organisée se retrouve dans de nombreux autres systèmes : Fe sur Cu(2MC)/Pt(111) [*Brune*, 1998a], Ag/Pb/Si(111)-7×7 [*Lin et al.*, 2005], Ag et Pd/Si(111)-7×7 [*Kocán et al.*, 2004] et de nombreux métaux (Co, Ni, Fe, Au) sur N/Cu(100) [*Matsumoto et Tanaka*, 1998; *Ohno et al.*, 2001; *Komori et al.*, 2001; *Elmer et al.*, 2002]. Un autre schéma a été rencontré. Il s'agit de la nucléation sur un réseau de pièges ponctuels. La différence avec les cas précédents est l'absence de barrière de diffusion. Par contre, il existe sur la surface des sites ponctuels où la nucléation a lieu de manière préférentielle. Ce cas se retrouve dans la croissance de nombreux métaux dans les coudes de la reconstruction en chevrons de Au(111). La présence d'une dislocation de surface y favorise la nucléation en piégeant les adatomes soit par adsorption préférentielle (l'énergie d'adsorption y est plus basse) soit par échange préférentiel de l'adatome dans la couche de surface [*Meyer et al.*, 1996]. Ce substrat a permis l'obtention de réseaux de nanoplots de nickel [*Chambliss et al.*, 1991], fer [*Voigtländer et al.*, 1991b; *Stroscio et al.*, 1992], cobalt [*Voigtländer et al.*, 1991a], rhodium [*Altman et Colton*, 1994] et palladium [*Stephenson et al.*, 1998]. On peut par ailleurs noter que ce schéma de croissance hétérogène se retrouve dans la croissance de Fe/CaF_2(111) [*Heim et al.*, 1996] et Pd/MgO [*Haas et al.*, 2000], où la nucléation a lieu sur les défauts de la surface. Cependant, les défauts n'étant pas eux même organisés, il n'y a pas à proprement parler de nucléation organisée.

Les semi-conducteurs fournissent également de magnifiques exemples de croissance organisée, mettant en jeu d'autres mécanismes. Nous avons montré au début de cette section que

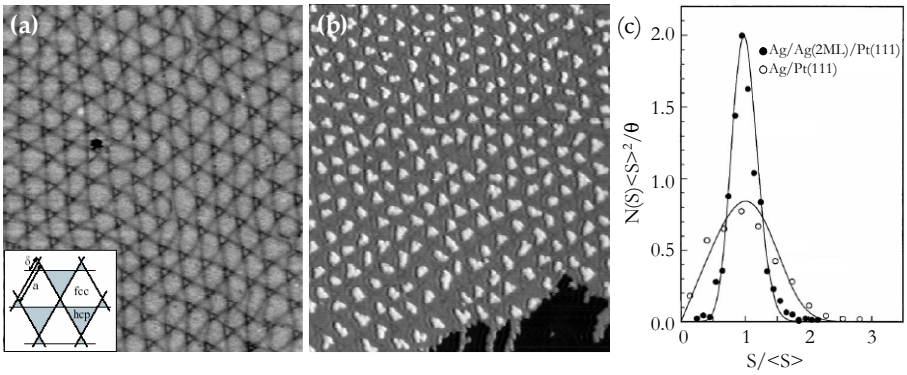

Fig. 1.8 *(a)Réseau de dislocations obtenu sur 2 MC d'argent sur Pt(111). (b) Réseau de nanoplots d'argent obtenu par le dépôt de 0.1 MC sur le substrat précédent à 110 K. (c) Distribution de tailles d'îlots du réseau précédent comparé à un cas de croissance homogène. (figures extraites de la référence [*Brune et al.*, 1998b])*

lors d'une hétéro-épitaxie (matériau A sur matériau B), on peut observer la formation d'îlots (ou boîtes quantiques) de plusieurs monocouches en raison d'une croissance Volmer-Weber ou Stranski-Krastanov. Dans ce cas, les îlots se forment aléatoirement sur la surface et on n'observe pas d'ordre sur la surface. Deux solutions ont été proposées pour contrôler la position de ces îlots. Si l'on recouvre les îlots avec le matériau B du substrat de manière à obtenir une surface plane, la surface présentera une modulation de contrainte à cause des îlots du dessous. Lorsque l'on dépose à nouveau le matériau A, la formation des îlots peut être corrélée à la position des îlots enterrés à cause du champ de contrainte dans la surface [*Priester et Grenet*, 2001; *Springholz*, 2005]. L'idée est de répéter la croissance un grand nombre de fois. Au fur et à mesure, le dépôt s'organise et il apparaît, en plus de la corrélation verticale (selon l'axe de la croissance), une corrélation horizontale [*Xie et al.*, 1995; *Springholz et al.*, 1998]. On peut alors former des supracristaux de boîtes quantiques avec différents types d'empilement. Une autre solution est d'utiliser un substrat qui présente directement un champ de contrainte périodique. Ceci peut être obtenu en réalisant un collage moléculaire d'une couche mince de Si sur un substrat de Si en incluant un angle de rotation entre les deux cristaux [*Eymery et al.*, 2002]. On obtient alors un réseau enterré de dislocations vis qui crée un champ de contraintes en surface dont la périodicité est entièrement contrôlée par l'angle de rotation, la couche collée créant une figure de Moiré avec le substrat. Une attaque chimique permet de révéler cette nanostructuration et lorsque l'on dépose du germanium, les îlots nucléent de manière corrélée avec le champ de contrainte. On obtient ainsi un réseau carré de boîtes quantiques [*Leroy et al.*, 2003a; *Leroy*, 2003b].

Obtention d'un ordre à grande distance

Dans les systèmes de croissance de nanoplots décrits précédemment, la qualité de l'ordre est avant tout liée à la qualité de la nanostructuration du substrat. Il s'avère qu'en général, la longueur de cohérence de la nanostructuration est toujours limitée à quelques centaines de nanomètres en raison des défauts présents sur la surface. Ainsi, dans le cas de la reconstruction de Au(111), la forte interaction entre la reconstruction et les marches [*Repain et al.*,

1999] limite la qualité de l'ordre, comme on peut le voir sur la figure 1.9(a). En particulier, les lignes de reconstruction traversent perpendiculairement les marches de type {111} et s'alignent parallèlement aux marches {100}. Une solution à ce problème est d'utiliser une surface vicinale. Dans une surface vicinale, on introduit un nombre de défauts contrôlé, les marches. Comme on l'a déjà remarqué au paragraphe 1.1.2A, en raison de l'interaction élastique entre les marches, ce type de substrat présente moins de défauts. Les défauts principaux sont les crans mono-atomiques le long des bords de marche. Dans le cas des surfaces d'or, si l'on choisit une surface vicinale présentant des marches {111}, on force la reconstruction à être perpendiculaire aux marches. Par exemple, la surface Au(788) montre une nanostructuration régulière sur des distances extrêmement grandes [*Repain et al.*, 2002a]. En particulier, les crans mono-atomiques perturbent beaucoup moins la reconstruction que les marches dans le cas de la surface plane [*Leroy*, 2004]. Il a été montré que ce type de substrat permet une croissance de nanostructures de cobalt présentant un ordre à grande distance, comme on peut le voir sur la figure 1.9(b). La nucléation des îlots de cobalt a lieu de manière préférentielle à l'intersection entre les lignes de la reconstruction et les marches. Par un dépôt à 130 K de 0.3 MC suivi d'un recuit à température ambiante, on obtient une distribution de taille resserrée et un faible nombre de défauts dans le réseau [*Repain et al.*, 2002a]. La surface Au(788) constitue donc un système modèle pour la croissance organisée qui permet à la fois d'obtenir un excellent ordre local et à grande distance. Il a été largement utilisé dans ce travail de thèse tant pour l'étude de la croissance organisée que pour l'étude des propriétés magnétiques de nanoplots.

1.2 Propriétés magnétiques des nanostructures

Nous avons présenté l'intérêt de la croissance organisée sur les surfaces cristallines pour créer des nanostructures avec des distributions de taille étroites. Les échantillons constituent ainsi des systèmes idéaux pour l'étude des propriétés physiques de nanostructures car ils permettent l'utilisation de techniques de mesure qui intègrent le signal sur la totalité de l'échantillon.

Lorsque l'on réduit les dimensions d'une structure, de nombreuses propriétés diffèrent de celles du volume. Ainsi la modification des propriétés électroniques dans des systèmes de dimensions réduites change les propriétés magnétiques de ces systèmes. Par exemple, alors qu'à l'état volumique peu d'éléments présentent le phénomène de magnétisme, des études théoriques et expérimentales montrent que dans des structures de dimensions réduites, le nombre d'éléments présentant ce phénomène augmente. Le ferromagnétisme a été observé notamment dans des nanoparticules d'or enrobées de thiols [*Yamamoto et al.*, 2004; *Crespo et al.*, 2004] ou de palladium [*Hori et al.*, 1999] de 2 nm de diamètre. De nombreuses études (voir par exemple [*Blügel*, 1995] et les références associées) ont prédit le ferromagnétisme de nombreux métaux 4d et 5d lorsqu'ils sont déposés en couches minces sur Au(001) et Ag(001).

Dans la suite, nous allons montrer les conséquences de la baisse de dimensionnalité dans le cas de nanoparticules de métaux de transition $3d$. Nous présentons la modification des différentes grandeurs mises en jeu dans le magnétisme. Ensuite, nous montrons que, en-dessous d'une certaine taille, l'énergie d'anisotropie magnétique des nanostructures étant comparable à l'énergie thermique, il apparaît, dans les conditions usuelles de mesure, un

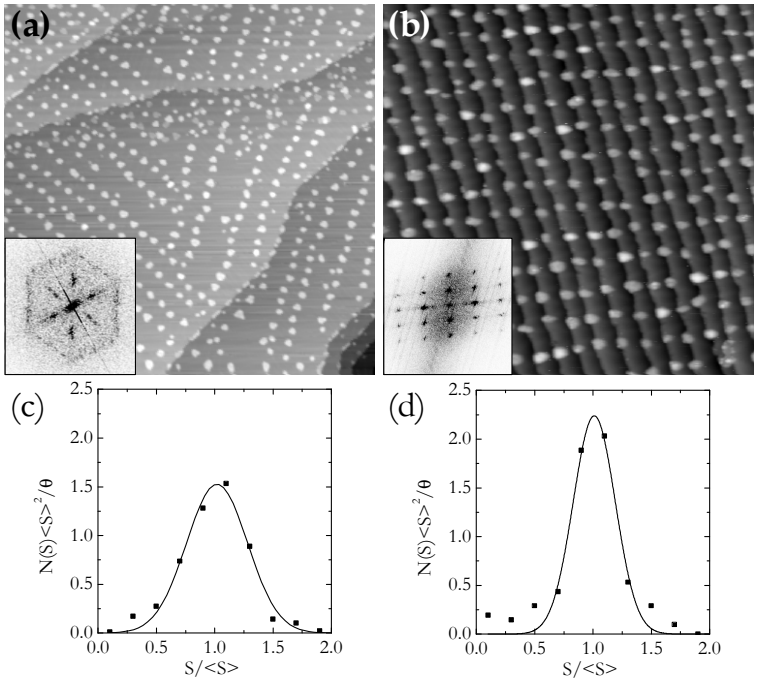

Fig. 1.9 *(a) Images STM 200×200 nm^2 de la croissance de 0.2 MC de cobalt déposé à 300 K sur Au(111). Le réseau de plots suit le réseau de la reconstruction mais on aperçoit deux domaines tournés l'un par rapport à l'autre de 120°. En encart : transformée de Fourier d'une image grande échelle (500×500 nm^2) du dépôt qui montre une symétrie 6 et traduit l'existence de trois domaines de reconstruction. (b) Image STM 100×100 nm^2 de la croissance de 0.2 MC de cobalt sur Au(788). L'échantillon a été obtenu en déposant le cobalt à 130 K suivit d'un recuit à 300 K. En encart : transformée de Fourier d'une image grande échelle qui montre la qualité de l'ordre à grande distance de ce système. (c) distribution de taille des îlots de Co/Au(111). (d) Distribution de tailles des îlots de Co/Au(788).*

régime particulier appelé *régime superparamagnétique.*

1.2.1 Influence de la dimensionnalité sur les grandeurs magnétiques

A Moment magnétique dans une nanostructure

Lorsque l'on considère un atome libre, les valeurs du moment magnétique de spin (μ_S) et du moment magnétique orbital (μ_L) sont calculées à partir des règles de Hund (voir par exemple [*Kittel*, 1976]), qui sont dues aux interactions coulombiennes au sein même de la structure électronique de l'atome. Lorsque l'atome se situe dans un solide, la délocalisation des électrons et les effets de champ cristallin induisent une diminution de μ_S et une annulation presque totale de μ_L dans les métaux de transition $3d$ [*Kittel*, 1976; *Aharoni*, 2001]. Dans une nanostructure, les effets d'hybridation sont atténués par rapport à la situation du volume et les valeurs des moments se rapprochent de celles de l'atome isolé. En ce qui concerne le moment de spin, l'effet est généralement faible. Par contre, des augmentations très significatives du moment orbital sont souvent observées. En effet, la valeur de μ_L est

proportionnelle au rapport du couplage spin-orbite ξ et de la largeur de la bande $3d$ à l'origine du magnétisme [*Bruno*, 1989]. Dans une nanostructure, les effets d'hybridation étant réduits, la bande $3d$ est plus étroite que dans le volume ce qui augmente la valeur de μ_L. Ainsi, lorsque l'on considère un film magnétique ultra-mince, le moment orbital est plus grand que celui du volume [*Weller et al.*, 1995; *Tischer et al.*, 1995] et il existe, dans l'état fondamental, un moment exalté pour les atomes d'interface (ou de surface), à la différence des atomes de volume [*Nakajima et al.*, 1998]. L'exaltation du moment orbital lorsque l'on réduit la taille a également été montrée de manière spectaculaire dans le cas d'atomes de Co sur Pt(111) [*Gambardella et al.*, 2003]. Dans cette étude, le moment orbital a été déterminé par Dichroïsme Circulaire Magnétique de rayons-X (XMCD) sur des assemblées d'îlots contenant 1 à 40 atomes. Alors que dans le volume le moment orbital est $\mu_L = 0.15\ \mu_B$/atome, il vaut 0.3 μ_B/atome pour des agrégats de 40 atomes et 1.1 μ_B/atome pour des atomes de Co isolés (voir figure 1.10). On se rapproche ainsi de la valeur de 3 μ_B/atome attendue pour des atomes isolés dans le vide. Le phénomène d'exaltation du moment magnétique a été observé dans de nombreuses nanostructures. Dans des nanostructures de cobalt contenant quelques centaines d'atomes, le moment magnétique atomique total $(\mu_S + \mu_L)$ est toujours de l'ordre de 2 - 2.5 μ_B/atome [*Bucher et al.*, 1991; *Dürr et al.*, 1999; *Koide et al.*, 2001; *Gambardella et al.*, 2002] alors qu'il n'est que de 1.7 μ_B/atome dans le volume [*Chen et al.*, 1995].

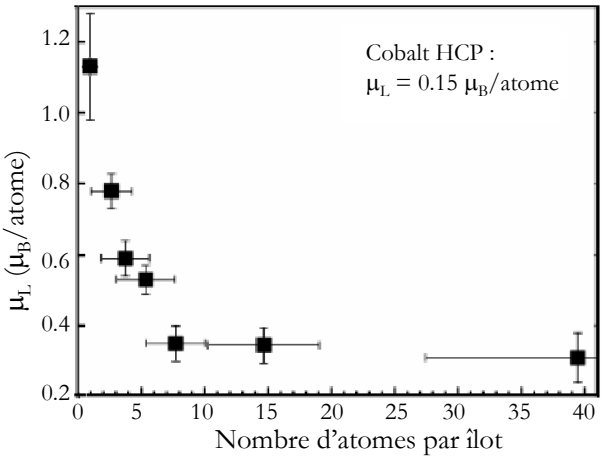

Fig. 1.10 *Variation du moment orbital d'atomes de cobalt déposés sur Pt(111) en fonction de la taille moyenne des îlots (figure extraite de la référence [*Gambardella et al.*, 2003]).*

Un autre aspect capital dans les nanostructures est l'anisotropie du moment orbital. Alors que dans le volume, pour des raisons de symétrie, la distribution des charges dans les bandes $3d$ est quasiment isotrope, on distingue, lorsque l'on réduit les dimensions, la distribution des charges selon les divers axes de symétrie de la structure. Si l'on se limite à une structure qui présente un seul axe de symétrie, on distingue la distribution de charges parallèle et perpendiculaire à cet axe. Ainsi, pour un film ultra-mince les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} ont une distribution des charges dans le plan du film et les orbitales d_{xz}, d_{yz} et $d_{3z^2-r^2}$ ont une distribution de charges perpendiculaire au plan du film (voir figure 1.11 et [*Daalderop et al.*, 1994; *Stöhr*, 1999]). Si cette anisotropie a peu de conséquences sur le moment magnétique de spin, le moment magnétique orbital qui est lié à la largeur de bande est modifié. Le moment

orbital étant orthogonal au plan de l'orbite des électrons, on définit l'anisotropie du moment orbital par :

$$\Delta\mu_L = \mu_L^{\perp} - \mu_L^{//} \propto \xi \left(\frac{1}{W_{//}} - \frac{1}{W_{\perp}} \right) \tag{1.16}$$

avec $\mu_L^{//}$ (resp. $\mu_L^{\perp}$) le moment orbital parallèle (resp. perpendiculaire) au plan du film, $W_{//}$ (resp. $W_{\perp}$) la largeur de la bande d dans la direction parallèle (resp. perpendiculaire) au plan du film. Dans le cas d'une monocouche de cobalt libre, Daalderop *et al.* [*Daalderop et al.*, 1994] ont montré que la densité d'états électroniques est en effet anisotrope et que le moment orbital est le plus grand dans la direction parallèle au plan du film. En effet, dans ce cas, les électrons subissent moins les effets d'hybridation et présentent un moment orbital qui se rapproche de celui de l'atome libre (voir figure 1.11(a)-(c)). Lorsque l'on considère un film magnétique supporté sur un autre métal, les effets d'hybridation avec les électrons du substrat modifient la distribution et, lorsque le couplage spin-orbite du substrat est suffisamment fort, inversent l'anisotropie du moment orbital [*Daalderop et al.*, 1994; *Stöhr*, 1995] ce qui a été confirmé expérimentalement dans le cas de films ultraminces de cobalt sur Au(111) [*Weller et al.*, 1995]. Par ailleurs, on note que dans cette dernière étude, l'anisotropie du moment orbital diminue lorsque l'on augmente l'épaisseur du film et que l'on se rapproche de la situation du volume (voir figure 1.11(d)).

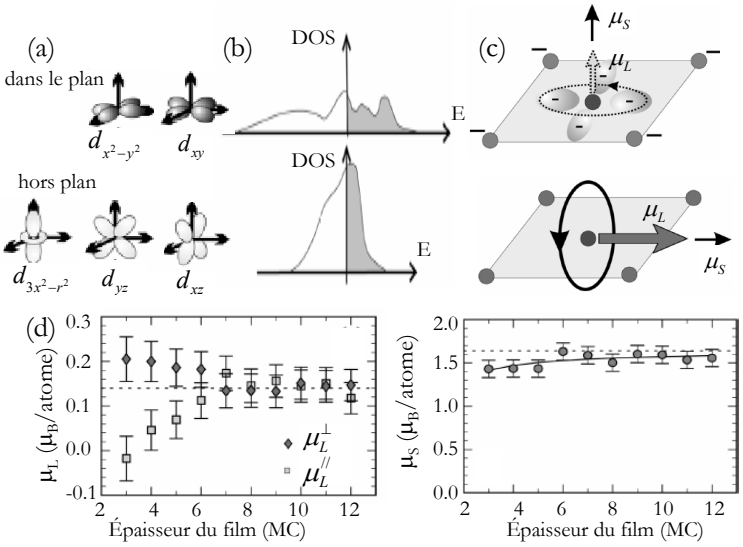

Fig. 1.11 *(a) Formes des orbitales* 3*d. Les deux premières donnent une densité d'états dans le plan tandis que les trois dernières donnent une densité d'états électroniques en dehors du plan du film. (b) Calcul de la densité d'état pour une monocouche de Co libre dans la direction perpendiculaire au film et dans le plan du film. (c) Illustration de la réduction du moment orbital hors plan due aux effets du champ cristallin, en relation avec la densité d'états précédente. (figures extraites de [*Stöhr, *1999]. (d) Variation du moment orbital hors plan et dans le plan et du moment de spin en fonction de l'épaisseur d'un film de Co sur Au(111). (figure extraite de [*Weller et al., *1995])*

B Anisotropie magnéto-cristalline

L'une des quantités les plus importantes pour le magnétisme est l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE). Si l'ordre de grandeur de l'énergie d'anisotropie magnétique (0.1 - 1 meV/atome) est bien inférieure à l'énergie d'échange (100 meV/atome), elle joue un rôle important dans la réponse d'un matériau ferromagnétique à un champ magnétique [*Aharoni*, 2001; *du Trémolet de Lacheisserie*, 2001]. Par ailleurs, la réduction des tailles des particules pour le stockage d'information sur des substrats magnétiques crée un intérêt croissant pour la recherche de matériaux à forte MAE [*Plumer et al.*, 2001]. Les nanostructures de matériaux ferromagnétiques ont montré des propriétés d'anisotropie magnétique particulièrement intéressantes comme les films ultraminces à anisotropie perpendiculaire [*Chappert et al.*, 1986; *Heinrich et al.*, 1987; *Allenspach et Bischof*, 1992; *McGee et al.*, 1993; *Schulz et Baberschke*, 1994] ou des MAE géantes dans des nanoparticules lorsque la taille diminue [*Dürr et al.*, 1999; *Ohresser et al.*, 2001; *Gambardella et al.*, 2003]. Il y a deux origines physiques principales à la MAE : l'anisotropie de forme, due aux interactions dipolaires entre moments magnétiques et l'anisotropie magnétocristalline (qui inclut entre autres l'anisotropie d'interface et l'anisotropie magnéto-élastique). L'origine physique de cette dernière a été longtemps débattue mais dès 1937, van Vleck avait prévu qu'elle était liée au moment orbital [*van Vleck*, 1937]. Par un traitement perturbatif du hamiltonien d'interaction spin-orbite, Bruno a montré [*Bruno*, 1989] que l'anisotropie magnétocristalline est directement liée à l'anisotropie du moment orbital. L'hamiltonien d'interaction spin-orbite s'exprime comme $H_{SO} = \xi \hat{S}.\hat{L}$ où ξ est l'énergie d'interaction spin-orbite.

Pour les métaux de tranistions $3d$, cette interaction est positive (de l'ordre de 30 à 80 meV [*Daalderop et al.*, 1991; *van der Laan*, 1998]) et tend alors à aligner le moment magnétique de spin avec le moment magnétique orbital, selon la direction où μ_L est maximum. On peut quantifier l'énergie d'anisotropie magnétique liée à l'interaction spin-orbite par un calcul de perturbation du deuxième ordre [*Bruno*, 1989] :

$$\Delta E_{SO} = E_{SO}^{\perp} - E_{SO}^{//} = -\frac{\xi}{4\mu_B}(\mu_L^{\perp} - \mu_L^{//}) \tag{1.17}$$

Cette formule montre que l'énergie est bien minimale lorsque le moment orbital est aligné dans la direction où il est le plus grand. On a alors une anisotropie magnétique uniaxiale. Ce modèle permet la mesure expérimentale de l'anisotropie magnéto-cristalline et a été vérifié expérimentalement par Weller [*Weller et al.*, 1995] et Dürr [*Dürr et al.*, 1997]. Il tend toutes fois à surestimer la valeur de la MAE (de l'ordre d'un facteur 5 dans le cas du cobalt) car une des hypothèses à la base de la démonstration suppose que la bande d des spins majoritaires est complètement remplie ce qui n'est pas le cas pour le cobalt [*Weller et al.*, 1995]. Un modèle plus complet a par ailleurs été proposé par van der Laan [*van der Laan*, 1998].

Compte tenu de l'exaltation et de l'anisotropie du moment orbital dans des nanostructures, on s'attend à observer des énergies d'anisotropie magnétique renforcées par rapport à celles observées dans des matériaux massifs. Ainsi, dans l'exemple de la figure 1.10, la MAE suit l'augmentation du moment orbital lorsque l'on diminue la taille. Les adatomes de Co isolés sur Pt(111) montrent une MAE géante de 9.3 meV alors que dans du cobalt massif, elle n'est que de 0.05 meV [*Gambardella et al.*, 2003]. Cet effet a également été observé dans des nanoparticules de fer [*Ohresser et al.*, 2001] et de cobalt [*Dürr et al.*, 1999] déposées sur

Au(111), et dans des alliages de FePd [*Kamp et al.*, 1999]. Une autre conséquence de la relation (1.17), est l'apparition d'un rôle prépondérant des atomes de surface lorsque l'on réduit la taille. En effet, à l'interface, l'hybridation est moins prononcée ce qui tend à augmenter le moment orbital et l'anisotropie de celui-ci. L'anisotropie magnéto-cristalline étant liée au moment orbital, on s'attend à observer une augmentation de la MAE au niveau des atomes les moins coordinés. Dès 1954, Néel avait pressenti ce phénomène et a estimé à l'aide d'un modèle phénoménologique que la diminution de la symétrie au niveau d'un atome de surface conduit à une augmentation de son anisotropie magnétique [*Néel*, 1954]. La MAE est alors déterminée grâce à un modèle de paires de premiers voisins : en sommant les contributions de chaque paire on remonte à la MAE de la structure. Ce modèle a permis d'expliquer les mesures de MAE dans des systèmes aussi variés que des agrégats magnétiques isolés [*Jamet et al.*, 2001; *Jamet et al.*, 2004], des films magnétiques sur des surfaces [*Chuang et al.*, 1994]... L'exaltation de l'anisotropie magnétique des atomes les moins coordinés est un phénomène général dans les nanostructures. Dans le cas d'un agrégat tri-dimensionnel, l'anisotropie magnétique est principalement due aux surfaces [*Bødker et al.*, 1994; *Jamet et al.*, 2001]. Dans le cas d'un îlot mince (un à deux plans atomiques), l'effet est encore plus prononcé dans les bords de celui-ci, comme cela a été montré dans le cas d'îlots de cobalt sur Pt(111) [*Rusponi et al.*, 2003]. Dans ce dernier cas, la contribution des atomes de périmètre est déterminante : la MAE par atome de périmètre est de 0.8 meV/atome tandis que la MAE des atomes de centre est de -0.1 meV/atome, ce qui signifie que sans les atomes de périmètre, les particules seraient aimantées dans le plan du substrat.

1.2.2 Superparamagnétisme

A Configuration de l'aimantation dans une nanoparticule

La configuration de l'aimantation dans un matériau ferromagnétique est un compromis entre quatre termes énergétiques : l'énergie d'échange, qui tend à aligner les moments voisins, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, l'énergie magnétostatique liée à l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques et l'interaction Zeeman avec le champ magnétique. L'énergie d'échange est bien supérieure aux autres énergies mais son action n'est qu'à courte portée (limitée aux premiers voisins). On définit alors deux longueurs caractéristiques qui traduisent la compétition entre les différents termes. La première définit la distance sur laquelle se produit le renversement de l'aimantation pour connecter deux domaines magnétiques d'orientations opposées (généralement paroi de Bloch ou de Néel). En effet, l'énergie d'échange (caractérisée par la constante d'échange A, exprimé en J/m) exprime le coût énergétique pour faire tourner un moment magnétique par rapport à un autre. On peut définir alors la largeur d'une paroi de Bloch par $l_p = 2\sqrt{A/\kappa}$, dont le coût énergétique est $\sigma_p = 4\sqrt{A\kappa}$ (en J/m^2), où κ est la densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline [*du Trémolet de Lacheisserie*, 2001]. Dans les matériaux habituels, cette largeur est de l'ordre de 10 à 100 nm. La deuxième longueur caractéristique est la longueur d'échange qui traduit la compétition entre l'énergie d'échange et l'énergie magnétostatique. Elle vaut $\Lambda_{ech} = \sqrt{A/\mu_0 M_S^2}$ où M_S est l'aimantation spontanée du matériau [*du Trémolet de Lacheisserie*, 2001]. Ainsi, lorsque deux moments sont situés à une distance plus courte que Λ_{ech}, ils sont liés et alignés l'un par rapport à l'autre par l'interaction d'échange. S'ils sont à une distance plus grande,

ils peuvent s'aligner le long des lignes de champ afin de minimiser l'énergie d'interaction dipolaire. En général, la longueur d'échange est inférieure à la largeur de paroi. Par exemple, dans le cobalt, $\Lambda_{ech} = 5$ nm.

Lorsque l'on diminue la dimension d'un matériau ferromagnétique on passe par diverses configurations qui minimisent l'énergie. Ainsi, dans un matériau massif, on observe la formation de domaines magnétiques tournés les uns par rapport aux autres. Par exemple, dans le cas d'un cylindre d'épaisseur très inférieure à son diamètre, et si la MAE est faible, on observe une structure *vortex*, où les moments magnétiques tournent autour de l'axe du cylindre. Dans le cas où l'épaisseur est supérieure au diamètre, on observe une configuration dite *fleur*. Ces deux exemples ne sont que des cas particuliers parmi les nombreuses possibilités, selon la forme et la taille du matériau et des énergies mises en jeu [*Hubert et Schäfer*, 1998]. Lorsque l'on considère une structure dont les dimensions sont comparables à la longueur d'échange, l'échange domine toutes les autres énergies et impose un état dit monodomaine où tous les moments sont essentiellement alignés. Kittel a évalué le rayon critique pour qu'une sphère soit monodomaine [*Kittel*, 1949]. On s'inspire de ce raisonnement pour calculer le rayon critique pour un ellipsoïde aplati de rayon R et d'épaisseur $e < R$, et dont l'aimantation est alignée le long de l'axe de révolution, qui ressemble aux nanostructures de cobalt que que nous formons et étudions dans ce travail. Lorsque la configuratin magnétique est monodomaine, l'énergie magnétostatique est $E_M = \frac{1}{3}\pi R^2 e \mu_0 M_S^2 N[R/e]$ où $N[R/e]$ est le coefficient du champ démagnétisant[1] [*Hubert et Schäfer*, 1998]. Si l'on sépare la particule en deux domaines d'aimantations opposées, l'énergie magnétostatique diminue de $\Delta E_M \sim E_M/2$, mais l'énergie totale implique alors le coût lié à l'introduction de la paroi $E_p = \frac{1}{2}\pi R e \sigma_p$. Le rayon R_c en-dessous duquel la configuration magnétique la plus stable ne comporte qu'un seul domaine est défini tel que $E_M = \Delta E_M + E_p$. Pour $R/e \to \infty$ ($N[R/e] \to 1$), on trouve alors :

$$R_c^\infty = \frac{12\sqrt{A\kappa}}{\mu_0 M_S^2} \tag{1.18}$$

Dans le cas d'un ellipsoïde d'épaisseur finie, la valeur de R_c est supérieure à R_c^∞, comprise entre R_c^∞ et $3R_c^\infty$. Dans le cobalt massif, $A \sim 3.10^{-11}$ J/m, $\kappa \sim 530$ kJ/m^3 et $M_S = 1735$ kA/m. On trouve donc $R_c^\infty \sim 13$ nm. On remarque toutefois que la longueur de paroi vaut $l_p = 15$ nm avec ces paramètres. Celle-ci étant du même ordre de grandeur que R_c, on ne peut pas la négliger dans le calcul de l'énergie magnétostatique de la particule et dans l'énergie et la forme des parois. On gardera donc ces valeurs de R_c comme un simple ordre de grandeur.

B Retournement cohérent, fluctuations thermiques et température de blocage

On considère maintenant une particule magnétique monodomaine, à anisotropie magnétique uniaxiale et on s'intéresse à la manière dont son aimantation se retourne, c'est à dire passe d'un minimum à un autre. Si sa taille est de l'ordre de la longueur d'échange, il sera

[1] Le coefficient du champ démagnétisant vaut 1 lorsque $R/e \to \infty$ (cas d'un film mince infini) et $\frac{1}{3}$ lorsque $R/e = 1$ (cas d'une sphère). Dans le cas général où $R/e > 1$, $N[R/e]$ est compris entre ces deux valeurs. Son expression exacte est donnée dans [*Hubert et Schäfer*, 1998].

impossible, même au cours du retournement de briser l'état monodomaine, les moments magnétiques restant toujours parallèles les uns par rapport aux autres. On appelle ce type de retournement *retournement cohérent*. On représente alors la particule par un macromoment $\overrightarrow{\mu}$, qui correspond à la somme de tous les moments magnétiques des atomes de la particule. L'énergie d'un tel système ne fait intervenir alors que deux termes, le couplage au champ magnétique extérieur (énergie Zeeman) et la MAE, les autres étant constants (échange) ou assimilables à une MAE effective (couplages dipolaires). C'est le modèle de Stoner-Wohlfarth [*Stoner et Wohlfarth*, 1948]. Nous discuterons plus en détail ce modèle au chapitre 5 mais nous en donnons ici une première approche. Si le champ magnétique est colinéaire à l'axe d'anisotropie magnétique, l'énergie de la particule s'écrit :

$$E = K \sin^2 \gamma - \mu_0 \mu H \cos \gamma \tag{1.19}$$

où μ est la norme du macromoment, K est la MAE, et γ est l'angle entre la direction du macromoment et l'axe d'anisotropie magnétique. Si K est positive, l'équation (1.19) présente deux minima en champ nul, toujours alignés avec l'axe d'anisotropie. La figure 1.12 montre l'énergie pour différentes valeurs du champ. On s'aperçoit que la position des minima ne dépend pas du champ magnétique mais par contre leur énergie est modifiée et la direction la plus stable est dans le même sens que le champ magnétique.

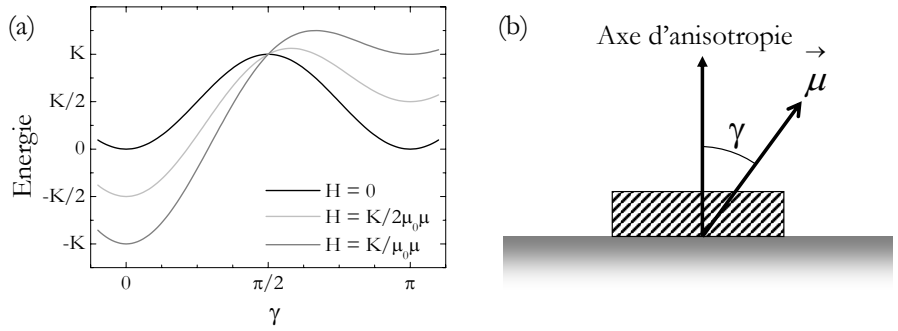

Fig. 1.12 *(a) Variation de l'énergie du macromoment dans le cadre du modèle de Stoner-Wohlfarth en fonction de l'angle γ, pour différentes valeur du champ extérieur. (b) Schéma de la particule (dans le cas où celle-ci est déposée sur une surface).*

Il est intéressant de considérer l'ordre de grandeur de la barrière d'énergie pour passer d'un minimum à un autre. La MAE typique est de 0.1 meV par atome. Si l'on considère une particule d'environ 500 atomes, on a $K \sim 50$ meV. Cette énergie est faible et pour des températures usuelles, on peut observer un retournement thermiquement activé. Ce type de retournement a été étudié du point de vue théorique par Néel [*Néel*, 1949] et Brown [*Brown*, 1963]. La probabilité $P(t)$ que le moment d'une particule ne se soit pas encore retourné au temps t est donnée par la loi de Néel-Brown :

$$P(t) = \exp(-t/\tau) \tag{1.20}$$

avec $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / k_B T)$ où ΔE est la barrière de retournement (elle dépend notamment du champ magnétique) et τ_0 est l'inverse de la fréquence d'essai. Ce temps de relaxation τ_0

dépend des nombreux paramètres du problème : température, champ magnétique, facteur d'amortissement [*Coffey et al.*, 1998]... Ce paramètre est délicat à évaluer tant du point de vue théorique qu'expérimental. Dans un calcul reposant sur les modes de vibrations dans une particule de fer, Néel l'a estimé de l'ordre de la nanoseconde [*Néel*, 1949]. Bien que certain travaux indiquent une dépendance en $T^{-1/2}$ [*Brown*, 1963], on peut considérer que, dans le cas du cobalt celui-ci ne dépend pas de la température [*Coffey et al.*, 1998; *Wernsdorfer et al.*, 1997; *Vouille et al.*, 2004].

La loi de Néel-Brown montre l'importance des fluctuations thermiques sur les propriétés magnétiques de ce type de nanoparticules. Le résultat d'une mesure dépend alors du temps d'observation du système (défini par exemple par le temps que l'on met pour mesurer un cycle d'hystérésis). L'équation (1.20) indique que le moment magnétique d'une particule se retourne au bout du temps caractéristique τ. Deux cas se produisent. Si $t_{mes} < \tau$, le moment ne change pas et si $t_{mes} > \tau$, le moment se retourne. On définit alors la température T_B pour laquelle, à un temps de mesure fixé, on a l'égalité entre t_{mes} et τ :

$$T_B(t_{mes}) = \frac{\Delta E}{k_B \ln(t_{mes}/\tau_0)} \tag{1.21}$$

Si $T < T_B$, l'aimantation ne fluctue pas : on dit que la particule est bloquée. On appelle donc T_B *température de blocage*. Si $T > T_B$, l'aimantation fluctue et la particule atteint l'équilibre thermique. Dans ce cas, la moyenne de l'aimantation sur le temps de mesure est inférieure à l'aimantation de la particule et tend rapidement vers zéro lorsque $t_{mes} > \tau$. Dans le cas particulier où $k_B T \gg K$, on tend vers un régime isotrope et la valeur moyenne du moment est donnée par la loi de Langevin

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = \text{cotanh}\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_0 \mu H} \tag{1.22}$$

Cette loi est caractéristique du paramagnétisme mais fait intervenir, à la place du moment atomique, un moment géant (le macromoment de la particule) [*du Trémolet de Lacheisserie*, 2001]. On appelle donc ce cas *régime superparamagnétique*.

C Caractérisation expérimentale du superparamagnétisme

Le phénomène de superparamagnétisme a été observé dans de nombreux systèmes. Vu les faibles tailles des particules qui présentent ce phénomène, les mesures sont généralement effectuées sur un grand nombre de particules. Cependant, les avancées technologiques ont permis de mesurer des particules uniques par STM polarisé en spin [*Bode et al.*, 2004] ou par micro-SQUID [*Wernsdorfer et al.*, 1997; *Thirion et al.*, 2002]. Dans ces mesures, on enregistre les fluctuations de l'aimantation au cours du temps. Comme deux états sont stables, on observe un bruit de télégraphe avec des changements brutaux de la direction d'aimantation d'un minimum à un autre, le temps d'attente entre deux changements étant fixé par la loi statistique de Néel-Brown. C'est ce type de mesure qui a permis à Wernsdorfer *et al.* [*Wernsdorfer et al.*, 1997] de vérifier la loi de Néel-Brown et de déterminer la valeur de la barrière d'énergie et de la fréquence d'essai dans le cas de nanoparticules de cobalt (voir la figure 1.13).

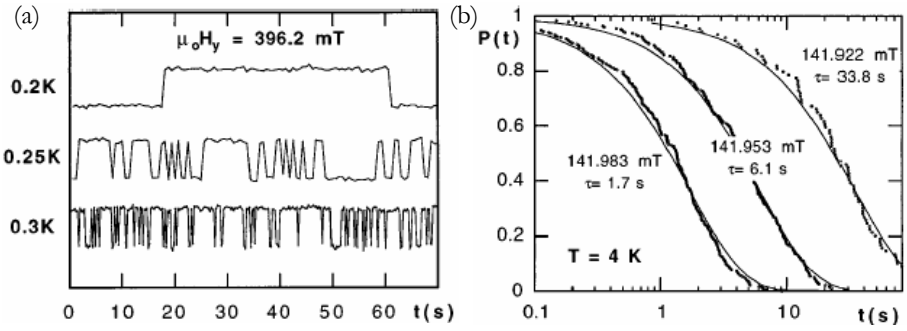

Fig. 1.13 *(a) Bruit de télégraphe enregistré par la technique du microSQUID sur une particule de cobalt de 25 nm de diamètre environ. L'enregistrement est réalisé à différentes températures et pour un champ d'environ 0.4 T, orienté de manière oblique par rapport à l'axe d'anisotropie magnétique de la particule. On observe sur cette courbe que l'aimantation de la particule présente deux états stables et se retourne aléatoirement de l'un à l'autre de manière brutale. Par ailleurs la fréquence de ces retournements augmente avec la température, conformément à la prédiction de la loi de Néel-Brown. (b) Probabilité de ne pas observer un retournement de l'aimantation après un temps d'attente t. Les points correspondent aux mesures à 4 K et à différents champs magnétiques sur la particule précédente, et la ligne est un ajustement à l'aide de la loi de Néel-Brown. (Les figures sont extraites de la référence [*Wernsdorfer et al., 1997*])*

Lorsque l'on veut caractériser une assemblée de nanoparticules, les techniques utilisées sont des mesures qui intègrent un grand nombre de particules comme le SQUID, le VSM (Magnétomètre à échantillon vibrant), le XMCD ou le MOKE (effet Kerr Magnéto-Optique). De nombreux types d'échantillons ont été étudiés. Ainsi, le superparamagnétisme a été clairement mis en évidence dans des particules magnétiques synthétisées par voie chimique [*Sun et al.*, 2000; *Russier et al.*, 2000; *Woods et al.*, 2001], des agrégats synthétisés par condensation de phase vapeur [*Bucher et al.*, 1991; *Jamet et al.*, 2000; *Bansmann et al.*, 2004] ou des matériaux granulaires [*Allia et al.*, 1999; *Denardin et al.*, 2003]. Dans ces mesures, les cycles d'hystérésis comme les mesures de ZFC (susceptibilité d'un échantillon refroidi en champ nul) montrent clairement la transition d'un régime bloqué (cycle d'hystérésis ouvert, signal nul en ZFC) à un régime superparamagnétique (cycles d'hystérésis fermés, dépendance du signal en $1/T$ dans la réponse ZFC). Cependant, il est délicat de comprendre les résultats finement car ces mesures sont effectuées sur des échantillons où les particules ne sont pas orientées les unes par rapport aux autres. En particulier, les axes d'anisotropie magnétique des particules sont orientés dans des directions aléatoires. Dans ce cas la moyenne rend difficile l'exploitation des résultats.

Les nanostructures épitaxiées fournissent des systèmes modèles pour l'étude du superparamagnétisme. En effet, les particules sont, du point de vue cristallographique, orientées les unes par rapport aux autres ce qui implique que, dans des systèmes où l'axe d'anisotropie magnétique est perpendiculaire à la surface, tous les axes d'anisotropie magnétique sont parallèles les uns par rapport aux autres. Des études ont été menées sur de nombreux systèmes tels que des nanoparticules de cobalt sur Pt(111) [*Rusponi et al.*, 2003], de co-

balt sur Au(111) [*Dudzik et al.*, 1999; *Koide et al.*, 2001; *Fruchart et al.*, 2002], cobalt sur N/Cu(001) [*Komori et al.*, 2001].

Une technique qui s'est révélée particulièrement efficace est la mesure de la susceptibilité en champ nul. En effet, si l'on mesure la réponse d'un système à un champ alternatif de pulsation ω et de faible amplitude, on peut caractériser la relaxation des particules. En effet, $1/\omega$ définit le temps d'observation du système. Si le temps de relaxation est plus grand que ce temps (pour $T < T_B(1/\omega)$), on n'observe pas de réponse. Sinon on observe la réponse de la particule à l'équilibre thermique. Connaissant la susceptibilité à l'équilibre de la particule χ_{eq}, la mesure donne [*Rusponi et al.*, 2003; *Baudot*, 2003a] :

$$\chi'(T,\omega) = \chi_{eq}(T)\frac{1}{1+(\omega\tau)^2} \quad \text{et} \quad \chi''(T,\omega) = \chi_{eq}(T)\frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \tag{1.23}$$

où χ' représente la partie réelle de la susceptibilité (signal en phase avec le champ) et χ'' représente la partie imaginaire de la susceptibilité (signal en quadrature de phase avec le champ). On dispose donc d'un modèle analytique qui décrit la réponse de l'échantillon en fonction de la température. Ce modèle peut être utilisé pour déterminer la distribution de MAE du système en convoluant l'équation (1.23) avec la distribution de τ (et donc de K). Ce type de mesure a été mené par Rusponi *et al.* [*Rusponi et al.*, 2003] sur des particules de cobalt sur Pt(111). En tirant parti des larges distributions de taille de ce système, ils ont montré que la distribution de MAE peut être reliée à la distribution de taille en attribuant aux atomes de périmètre un rôle prépondérant dans la MAE des nanoparticules.

Les systèmes de croissance organisée sur surfaces cristallines constituent un pas de plus pour l'étude des nanostructures. En effet, les distributions de taille étroites permettent d'obtenir des assemblées de particules où la distribution de MAE est particulièrement étroite. Les mesures sur des îlots de 250 atomes en moyenne sur Au(788) [*Weiss et al.*, 2005] ont confirmé ceci (voir figure 1.14). On constate que la susceptibilité est nulle à basse température : le système est bloqué et ne répond pas au champ magnétique. A la température de blocage (40 K), la réponse augmente brutalement, puis décroît en $1/T$. Ce dernier comportement correspond à la réponse d'un système à l'équilibre et est typique du superparamagnétisme. La réponse des échantillons est ajustée avec l'équation (1.23) convoluée avec la distribution de taille, en supposant que la MAE est proportionnelle au périmètre des îlots. Les nanoplots de cobalt sur Au(788) ont ainsi montré une largeur de distribution record de 34 % à mi-hauteur. Cette largeur est nettement plus étroite que les meilleurs résultats obtenus sur des particules colloïdales (de l'ordre de 65 % [*Woods et al.*, 2001]) qui permettent pourtant la synthèse d'agrégats présentant des distributions de taille très resserrées.

1.3 Conclusion

La maîtrise des phénomènes de croissance cristalline dans le régime sub-monocouche ouvre aujourd'hui la voie à l'étude des propriétés physiques des nanostructures, en s'intéressant à des assemblées de particules. La croissance organisée s'avère être une technique particulièrement intéressante puisqu'elle permet de créer aisément des assemblées de nanoparticules avec des distributions de taille étroites et un ordre à grande distance. L'étude des propriétés magnétiques de nanostructures supportées sur substrats cristallins a déjà permis

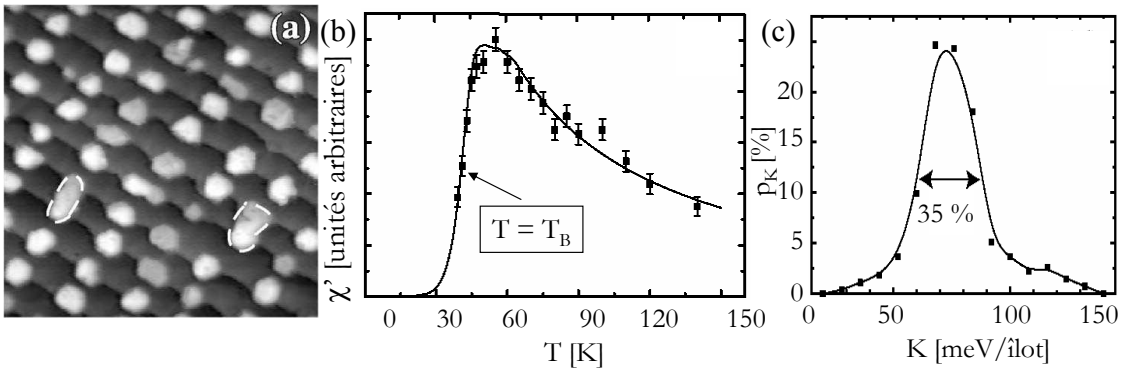

Fig. 1.14 *Mesure de susceptibilité en champ nul sur des réseaux de nanoplots de cobalt sur Au(788). L'échantillon contient des îlots de 250 atomes en moyenne. (a) Image STM (40×40 nm^2) (b) Variation de la susceptibilité χ' en fonction de la température de l'échantillon. La ligne correspond à un ajustement à l'aide de l'équation (1.23) en tenant compte de la distribution de taille des îlots. (c) Distribution de MAE déduite de l'ajustement, en supposant que la MAE est proportionnelle aux atomes en périphérie des îlots. La figure est adaptée d'après la référence [*Weiss et al.*, 2005].*

de montrer la grande richesse des phénomènes à cette échelle. Ainsi l'exaltation des moments atomiques en surface, les énergies d'anisotropie magnétique géantes lorsque l'on considère des structures ne contenant que quelques atomes ou le phénomène de superparamagnétisme sont autant de phénomènes qui motivent des études poussées afin de mieux comprendre l'origine de ces phénomènes.

Ce travail s'appuie sur la complémentarité entre étude de la croissance et étude des propriétés magnétiques de nanostructures, ce qui permet de travailler sur des systèmes bien maîtrisés. Nous avons choisi de travailler sur des systèmes de nanostructures organisées sur Au(788), une surface vicinale de Au(111). En effet, ce substrat auto-organisé est un candidat modèle puisqu'il permet la croissance organisée de nanostructures magnétiques avec à la fois une distribution de taille étroite et un ordre à longue portée. Par ailleurs, et contrairement à de nombreux exemples de croissance organisée, ce substrat présente une grande homogénéité.

Nous avons d'abord étudié la croissance organisée du cobalt et du fer sur cette surface. Des expériences extensives de microscopie à effet tunnel à température variable associées à des simulations multi-échelle, nous donnent accès aux mécanismes atomiques de la croissance organisée. La connaissance structurale précise de ce système nous permet ensuite d'aborder les études magnétiques sur des assemblées de nanoparticules bien caractérisées. La détermination du retournement de l'aimantation dans un système auto-organisé, dont on connaît bien les distributions de taille conduit à des conclusions originales sur la distribution d'anisotropie magnétique dans ces plots.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

L'étude que nous avons menée a été réalisée principalement à l'aide de deux techniques, la Microscopie à Effet Tunnel à température variable (VT-STM) et le Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons-X (XMCD). Les expériences de STM se sont déroulées au laboratoire à Paris et les expériences de XMCD se sont déroulées au synchrotron ESRF à Grenoble[1]. L'ensemble des expériences se sont déroulées dans un environnement ultra-vide qui permet de travailler sur des surfaces parfaitement propres et de garder des nanostructures sans les contaminer pendant plusieurs heures. Nous présentons dans ce chapitre l'enceinte ultra-vide sur laquelle nous avons réalisé les études de croissance ainsi que les techniques de préparation, de caractérisation des surfaces, et de dépôts. Nous présentons ensuite le principe de la microscopie à effet tunnel et en particulier le STM à température variable qui a été l'outil clef pour les études de croissance. Enfin, nous introduisons le XMCD et son application pour l'étude des nanostructures magnétiques.

2.1 Dispositif expérimental

2.1.1 Enceinte ultra-vide

Les études de croissance de ce travail ont été réalisées au laboratoire dans un bâti ultra-vide, présenté dans la figure 2.1. L'enceinte est composée de trois chambres et d'un sas d'introduction pour les échantillons. La pression de base est d'environ 3×10^{-11} mbar, ce qui permet de garder des surfaces parfaitement propres pendant plusieurs heures. Le vide est assuré par une pompe turbo-moléculaire, trois pompes ioniques et deux sublimateurs de titane.

La première chambre est consacrée à la préparation et à l'analyse des échantillons. Les équipements présents dans l'enceinte sont :

- Spectromètre de masse qui permet de contrôler la qualité du vide.
- Bras manipulateur qui permet de transférer et de positionner l'échantillon devant les différents équipements. Le bras est équipé d'un four à bombardement électronique qui permet de chauffer les échantillons à plus de 1200 K et d'une circulation d'azote liquide qui permet de refroidir vers 150 K. La température est mesurée par deux thermocouples

[1] European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, http ://www.esrf.fr

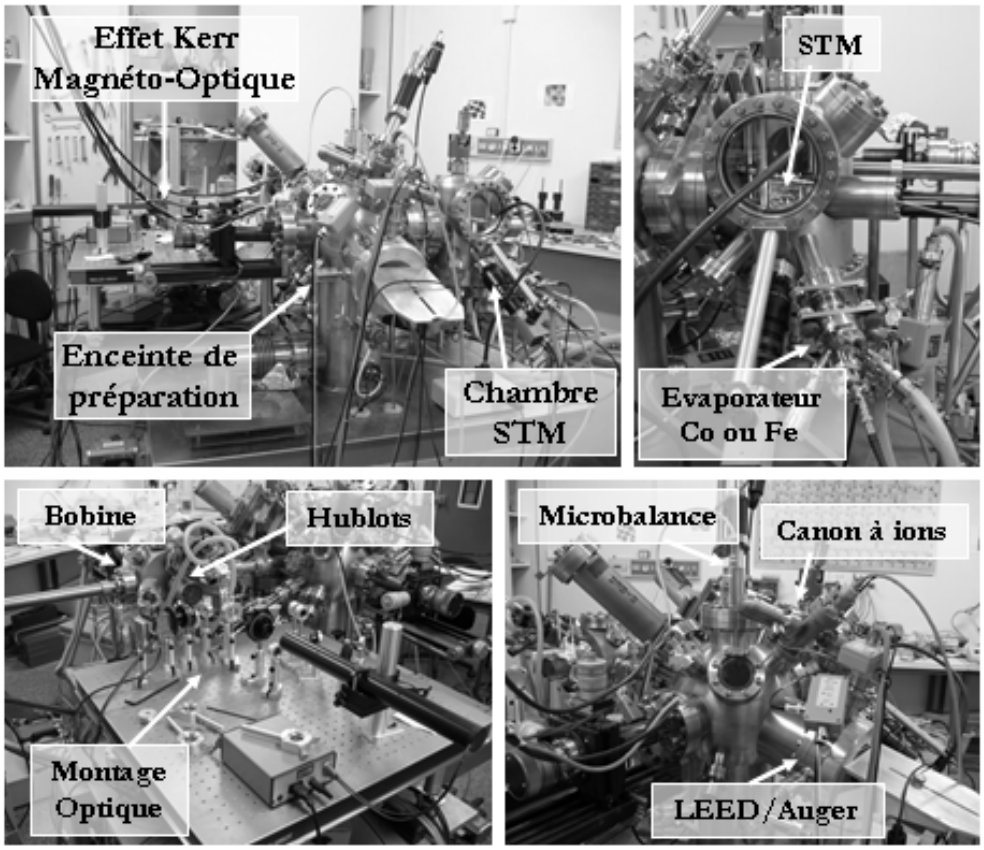

Fig. 2.1 *Photos de l'enceinte sur laquelle nous avons travaillé. En haut : vue générale (à gauche) et STM (à droite). En bas : table et enceinte dédiées aux mesures magnéto-optiques (à gauche) et enceinte dédiée à la préparation des échantillons (à droite).*

et un pyromètre infra-rouge.
- Canon à ions qui permet de réaliser un bombardement à l'aide d'ions Ar^+ dont l'énergie est comprise entre 200 et 1500 eV.
- LEED/Auger qui permet de contrôler la qualité structurale et chimique des échantillons
- Cinq évaporateurs (deux simples et un triple) qui permettent de réaliser les dépôts. Au cours de ce travail, nous avons eu du cobalt, du fer, de l'or, du platine et de l'argent dans ceux-ci. En face des évaporateurs, il est possible d'approcher une microbalance à quartz pour qualibrer le flux.

La deuxième chambre est consacrée au STM. Outre le microscope, nous y avons placé un évaporateur (de fer ou de cobalt) qui permet de réaliser des dépôts directement sous le STM.

La troisième chambre est consacrée à l'étude du magnétisme par Effet Kerr Magnéto-Optique (MOKE). L'échantillon est placé sur un cryostat qui permet de varier la température de l'échantillon de 30 à 500 K. Il est possible d'appliquer un champ magnétique longitudinal ou polaire (0.3 T) sur l'échantillon. La chambre dispose de trois hublots d'optique non contraints qui permettent de réaliser des mesures en configuration longitudinale et polaire. Enfin, il est possible de placer un évaporateur qui permet les mesures et les dépôts simulta-

nés. Cette enceinte a été développée au laboratoire et est décrite dans la thèse de Grégory Baudot [*Baudot*, 2003a].

2.1.2 Préparation des échantillons

L'ensemble de ce travail a été réalisé sur trois types d'échantillons d'or monocristallins : Au(111), Au(788) et Au(11,12,12). Ils se présentent sous la forme de petit disques de 4 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Ces échantillons sont des échantillons commerciaux réalisés par les sociétés MaTeck[1] et SPL[2]. Ils sont issus d'un barreau d'or monocristallin ultra pur (99.999 %) élaboré par la méthode de cristallisation Czochralski. L'échantillon est orienté cristallographiquement par diffraction Lauë de rayon X dans la direction désirée puis est découpé et poli (plusieurs étapes sont alors nécessaires : découpe à la scie électrochimique, attaque à l'eau régale, polissage mécanique puis électrochimique). Lorsque les échantillons arrivent au laboratoire, leur surface est écrouie. Aussi, avant de pouvoir réaliser de bonnes mesures, il est nécessaire d'effectuer une vingtaine de cycles de bombardement-recuit au moins afin d'obtenir une surface de bonne qualité cristalline

Que ce soit pour préparer un nouvel échantillon, pour nettoyer une surface, ou enlever un dépôt métallique d'un échantillon, on effectue des cycles de bombardement-recuit. Le principe du bombardement ionique est d'ioniser un gaz inerte (*i.e.* qui ne risque pas de polluer l'échantillon) tel que l'argon à l'aide d'un faisceau d'électron et de l'accélérer à l'aide d'une haute tension (900 V dans notre cas) vers la surface de l'échantillon. Lorsque les ions arrivent sur la surface, ils arrachent les atomes de la surface. Ceci permet donc de décaper la surface à l'échelle atomique afin d'enlever tous les atomes ou molécules adsorbés. Pour un courant de bombardement de quelques micro-ampères, il faut typiquement une dizaine de minutes pour enlever un plan atomique complet de la surface. Après le bombardement, on obtient une surface parfaitement propre mais relativement rugueuse. Il faut donc chauffer l'échantillon vers 800 - 900 K pour activer la diffusion des atomes de surface afin de combler les trous et obtenir, selon le cas, des grandes terrasses (111) d'environ 100 à 200 nm de large pour Au(111), ou un escalier régulier de marches mono-atomiques pour Au(788) et Au(11,12,12). Après préparation, nous contrôlons la qualité cristalline et chimique de la surface à l'aide du LEED et de la spectroscopie Auger.

2.1.3 Dépôts métalliques

Les dépôts métalliques ont été réalisés par évaporation thermique. Les évaporateurs que nous utilisons sont constitués d'un four à bombardement électronique qui permet de chauffer un barreau métallique ou un creuset (selon le type de matériau à déposer) jusqu'à ce que sa pression de vapeur saturante soit suffisante pour avoir un flux d'atomes vers la surface. Afin de s'assurer que l'on évapore uniquement l'espèce chimique qui nous intéresse, les parois du four sont refroidies à l'aide d'une circulation d'eau, si bien qu'au cours du dépôt la pression dans l'enceinte n'excède pas 10^{-10} mbar. Nous disposons d'un obturateur placé entre l'échantillon et la source, qui permet de contrôler parfaitement le temps d'exposition de l'échantillon au flux d'atomes.

[1] MaTeck GmbH, http ://www.mateck.de
[2] Surface Preparation Laboratory, http ://www.surface-prep-lab.com/

Pour réaliser les dépôts de fer et cobalt, nous avons utilisé des barreaux (2 mm de diamètre) qui étaient chauffés directement par bombardement électronique. Les flux typiques étaient alors respectivement de 1.2×10^{-2} MC/s et de 3.3×10^{-3} MC/s (MC = Mono Couche = 1.4×10^{15} atomes/cm^2). L'or était déposé à partir d'un creuset en molybdène. Le flux d'évaporation était d'environ 5×10^{-3} MC/s.

Afin de bien connaître le flux des évaporateurs, nous avons réalisé des calibrations en combinant plusieurs techniques. Le flux des évaporateurs d'or et cobalt placés dans l'enceinte de préparation est contrôlé à l'aide d'une microbalance à quartz. Le principe de cette mesure est de réaliser le dépôt sur un quartz et de mesurer la variation de sa fréquence de résonance. Le décalage de fréquence donne alors accès à la quantité de matière déposée. Vu les faibles flux considérés, il est délicat d'obtenir une mesure absolue du flux à l'aide de la microbalance. Aussi, nous avons effectué un étalonnage précis à l'aide de mesures de Rétro-Diffusion de Rutherford (RBS) à l'aide de dépôts sur des échantillons de Si_3N_4, ce qui permet de déterminer quantitativement la quantité d'atomes déposés sur la surface. Par ailleurs, nous avons également enregistré la variation du signal Auger (intensité du pic d'or) en fonction du taux de couverture. Ceci permet d'obtenir une incertitude sur les dépôts de l'ordre de 10 %. Pour calibrer les évaporateurs placés dans le STM, nous ne pouvons pas utiliser la microbalance. Les dépôts de cobalt ont été calibrés en comparant les signaux Auger à des dépôts référence établis dans l'enceinte de préparation par la méthode précédente. Les dépôts de fer ont été calibrés en réalisant des dépôts sub-monocouche sur Au(111). A l'aide d'un seuillage, nous avons déterminé la proportion de la surface couverte. Cette méthode ayant tendance à surestimer le taux de couverture en raison des problèmes de convolution de pointe, nous avons réalisé la mesure pour plusieurs taux de couverture. Ceci permet alors de connaître le taux de couverture avec une précision de l'ordre de 20 %. On remarque enfin que, si l'erreur absolue sur les taux de couverture est grande, l'erreur relative est certainement plus faible. En effet, nos évaporateurs disposent d'une mesure du flux à partir de la fraction d'atomes évaporés qui sont ionisés. Ceci permet de diminuer l'erreur relative d'une expérience à une autre.

2.2 Microscopie à effet tunnel à température variable

Dans le domaine de l'étude des nanostructures sur surfaces, le microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunnelling Microscope) s'avère être un outil essentiel. En effet, sa grande sensibilité latérale (de l'ordre du centième de nanomètre) et verticale (de l'ordre du picomètre) permet de caractériser des structures jusqu'à l'échelle atomique. On peut alors réaliser des images de dépôts sur surface afin de caractériser les densités et morphologies des îlots créés comme nous allons le montrer dans ce travail. Par ailleurs, le STM est un outil extrêmement versatile. Il permet de nombreuses études comme des caractérisations magnétiques, des études de réactions chimiques à l'échelle atomique, la manipulation d'atomes.

2.2.1 Principe du STM

Le STM a été conçu par Binnig et Rohrer en 1982 [*Binnig et al.*, 1982a]. Grâce aux progrès des matériaux piezo-électriques, il a été possible d'approcher de manière contrôlée

une pointe vers une surface à une distance de l'ordre de quelques angströms [*Binnig et al.*, 1982b] puis de la faire balayer au-dessus de la surface. En contrôlant la distance pointe-surface à l'aide d'une boucle de rétro-action, on peut alors réaliser une topographie de la surface.

Le principe de base du STM réside dans la mesure d'un courant tunnel entre une pointe et une surface. Pour une tension V entre la pointe et la surface faible devant la barrière tunnel, le courant mesuré est proportionnel à $Ve^{-\sqrt{\phi}d}$, où ϕ est le travail de sortie d'un électron du métal (en eV) et d est la distance entre la pointe et la surface (en angström). Pour une tension de 1 V, il faut approcher la pointe à $d \sim 5$ Å pour détecter un courant de l'ordre du nano-ampère. Par ailleurs, on note que, pour un travail de sortie de quelques eV, une variation d'un dixième de nanomètre de la distance pointe-surface implique une variation d'un facteur 10 sur le courant. Cette variation exponentielle du courant permet non seulement une très bonne résolution verticale au microscope, mais aussi latérale. En effet, si la pointe est terminée par un seul atome, on peut considérer que la quasi-totalité du courant passe par cet atome. Il est alors possible d'observer la surface avec une résolution atomique (voir figure 2.2(a)).

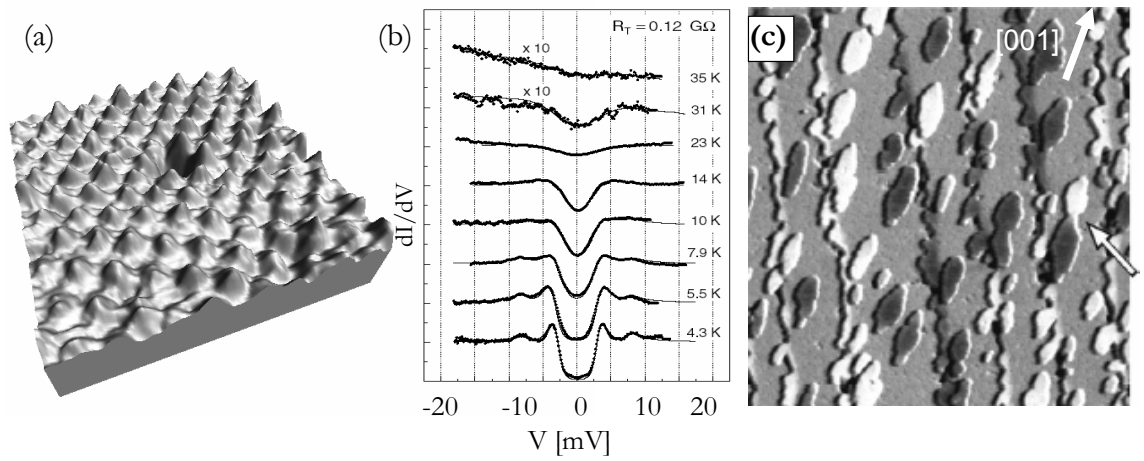

Fig. 2.2 *(a) Image STM 3×3 nm^2 de résolution atomique sur Pt(111). (b) Spectre de conductance tunnel en fonction de la tension de polarisation entre une pointe supraconductrice en MgB_2 et un échantillon 2H-$NbSe_2$ pour différentes températures. Les spectres montrent un double gap dans la densité d'état à basse température ce qui reflète l'état supraconducteur de la pointe. Au fur et à mesure que la température augmente, la largeur du gap diminue et, vers 39 K, la pointe n'est plus supraconductrice (figure extraite de la référence [*Giubileo et al.*, 2001]). (c) Image STM 150×150 nm^2 de 1.5 MC de fer sur W(110) vicinal, réalisée à $T = 15$ K. L'image a été réalisée à l'aide d'une pointe en tungstène recouverte d'environ 8 MC de gadolinium, ce qui permet d'obtenir un contraste magnétique. L'image représente la conductivité dI/dV pour $V = -0.8$ V en fonction de la position de la pointe. Les îlots de deux monocouches d'épaisseur apparaissent en noir ou en blanc suivant l'orientation de l'aimantation. Ce sont donc des îlots monodomaines (excepté celui indiqué par la flèche) dont l'aimantation est perpendiculaire à la surface, dirigée vers le haut ou vers le bas (image extraite de la référence [*Kubetzka et al.*, 2001]).*

Dans une approche plus détaillée du STM, il faut considérer la structure électronique de la pointe et de la surface. On montre alors que le STM ne sonde pas uniquement la topographie mais aussi la densité d'états électroniques. Pour une tension V appliquée sur la pointe (l'échantillon étant par convention à la masse), le courant tunnel est donné par [*Tersoff et Hamann*, 1985] :

$$I(V, r_0) \propto \int_{E_f}^{E_f+eV} dE \rho_s(E, r_0) \rho_p(E - eV) \tag{2.1}$$

avec $\rho_s(E, r_0)$ la densité d'états local de la surface à l'énergie E et $\rho_p(E)$ la densité d'états de la pointe à l'énergie E. Le STM s'avère être un formidable outil pour sonder les états électroniques de la surface. Ainsi, la mesure de la conductivité tunnel dI/dV en fonction de V donne accès la densité d'état de la pointe ou de l'échantillon en fonction de l'énergie (eV). Un exemple est donné sur la figure 2.2(b) qui montre la variation du gap supraconducteur dans une pointe en MgB_2 en fonction de la température. D'autres applications de spectroscopie ont été réalisées et offrent des possibilités extrêmement variées. Ainsi, l'utilisation de pointes ferro ou anti-ferromagnétiques permet d'observer un contraste magnétique [*Wiesendanger et al.*, 1990; *Bode*, 2003] grâce à un effet tunnel polarisé en spin [*Jullière*, 1975] (voir la figure 2.2(c)). D'autre part, il est possible d'observer des spectres de vibration de molécules déposées sur surface en utilisant l'effet tunnel inélastique, ce qui permet de suivre à l'échelle atomique des réactions chimiques [*Stipe et al.*, 1998].

2.2.2 Description du STM à température variable

Nous avons utilisé dans ce travail le microscope commercial VT-STM de Omicron[1] avec des pointes en tungstène réalisées par attaque électrochimique au laboratoire. Ce microscope permet de réaliser des mesures sous ultra-vide avec un échantillon dont la température peut aller de 30 à 900 K (la pointe restant toujours à température ambiante). L'enceinte UHV où est placé le STM offre la possibilité de réaliser des dépôts *in situ* directement sous le STM (dans la pratique, on rétracte toujours la pointe avant un dépôt afin d'éviter les effets d'ombrage). Ceci est un atout majeur pour ce travail car il est possible d'observer des morphologies de croissance à la température de dépôt sans avoir à transférer (et réchauffer) l'échantillon. Par ailleurs, ceci offre également une grande flexibilité et permet de réaliser une étude exhaustive de la morphologie de croissance en fonction du taux de couverture, sans avoir à réaliser trop de transferts d'échantillons. Le STM à température variable a donc été l'instrument clef de l'étude de la croissance des nanoplots de cobalt et fer, présentée au chapitre 4.

2.3 Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X

Le Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X (XMCD pour X-ray Magnetic Circular Dichroism) est une technique de mesure dont l'importance est croissante pour l'étude du magnétisme dans des nanostructures. En effet, lorsque l'on étudie des nanostructures élaborées

[1] Omicron NanoTechnology GmbH, http ://www.omicron.de

sur une surface, la quantité de matière qui participe au magnétisme est très faible, généralement inférieure à la mono-couche. Dans ce cas, des mesures réalisées sur tout l'échantillon (en SQUID par exemple) seront gênées par le fort signal diamagnétique qui vient du volume de l'échantillon. Les techniques les plus adaptées sont donc les techniques d'analyse qui sont sensibles principalement à la surface comme l'Effet Kerr Magnéto-Optique [*Qiu et Bader*, 2000] et le XMCD. Cependant, le XMCD présente deux avantages. D'une part, il s'agit d'une technique résonante qui a donc une sélectivité chimique qui permet de séparer la contribution de différentes espèces magnétiques. Ainsi, le XMCD a permis de mesurer le magnétisme d'adatomes isolés de Co sur Pt(111) [*Gambardella et al.*, 2003], de fils mono-atomiques de Co sur Pt(997) [*Gambardella et al.*, 2002], le moment induit d'atomes en proximité d'une monocouche de cobalt [*Wilhelm et al.*, 2004]... D'autre part, le XMCD est la seul technique capable de séparer et de déterminer quantitativement le moment magnétique de spin et le moment magnétique orbital des atomes. Il permet alors des études très fines sur l'évolution du moment magnétique dans les nanostructures [*Weller et al.*, 1995; *Dürr et al.*, 1999] et permet d'appliquer par exemple le modèle de Bruno [*Bruno*, 1989] que nous avons exposé au chapitre 1.

Dans cette partie, nous présentons le principe de la spectroscopie XMCD et le lien avec les moments magnétiques, puis nous présentons le dispositif expérimental sur lequel nous avons travaillé au Synchrotron ESRF, sur la ligne ID08.

2.3.1 Spectroscopie d'absorption des rayons X polarisés circulairement

Le XMCD repose sur la différence d'absorption des rayons X selon la direction relative de l'aimantation d'un échantillon avec la polarisation des photons. Pour des photons polarisés circulairement, on attribue un moment cinétique $+\hbar$ ou $-\hbar$ selon que la lumière est polarisée droite ou gauche. Le principe de l'absorption des rayons X repose sur l'excitation d'un électron de cœur dans l'état $|i\rangle$ vers un niveau vide $|f\rangle$ de la structure de bande. On se place *a priori* dans le cas où l'axe de quantification des spins est aligné avec le vecteur d'onde des photons incidents. Pour les métaux de transition $3d$, on s'intéresse à deux transitions en particulier :

L_2 : $2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}, 4s$
L_3 : $2p_{3/2} \rightarrow 3d_{3/2}, 3d_{5/2}, 4s$

où la lettre L indique le niveau électronique où se situe l'électron ($2p$) et l'indice indique le moment angulaire total j du niveau. Ces transitions ont lieu, dans le cas du cobalt, respectivement pour des photons de 794 et 778 eV d'énergie. Ces transitions présentent un état d'arrivée dans la bande $3d$ où sont situés les électrons qui participent au magnétisme, ce qui confère alors au XMCD sa grande sensibilité pour l'étude du magnétisme des métaux $3d$. Lorsque l'on réalise le spectre d'adsorption (XAS) au voisinage des seuils L_2 et L_3 (voir la figure 2.3), on observe deux pics centrés sur les énergies respectives des seuils. Ils correspondent à la transition d'un électron $2p$ vers un état $3d$. La bande $3d$ étant étroite, on observe des pics étroits. Aux deux pics vient s'ajouter un fond large noté $2\mu_{4s}$ qui correspond à la transition d'un électron $2p$ vers un état $4s$. Dans le cas où la lumière n'est pas polarisée, l'intégrale du spectre, à laquelle on retire le fond des états s, est proportionnelle au nombre d'états d'accueil en bande $3d$, c'est à dire le nombre de trous N_h.

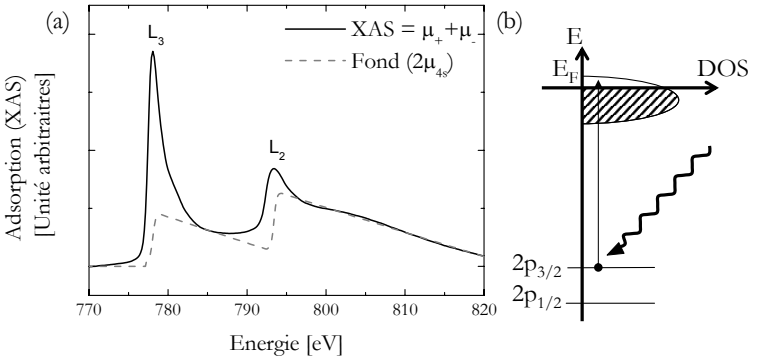

FIG. 2.3 *(a) Spectre d'absorption de lumière "non polarisée", obtenu en sommant deux spectres mesurés pour les deux polarisations μ_+ et μ_- de la lumière. La ligne en pointillés indique le fond lié à la transition $2p \rightarrow 4s$. (b) Principe de l'absorption d'un photon par un niveau $2p$ vers un état vide en bande $3d$.*

Le processus d'absorption de la lumière polarisée circulairement doit être vu comme un processus en deux étapes [*Erskine et Stern*, 1975; *Stöhr*, 1999]. Dans la première étape, le photon polarisé circulairement (μ_+ ou μ_-) transfère son moment $+$ ou $-\hbar$ au photoélectron excité. Ensuite, le moment orbital est transféré sur le moment de spin du photoélectron via le couplage spin-orbite. Il en résulte alors un photoélectron polarisé en spin. Par ailleurs, le couplage spin-orbite au niveau des orbitales $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$ étant opposés (respectivement $l+s$ et $l-s$), les photoélectrons créés aux seuils L_3 et L_2, pour une polarisation donnée de la lumière, ont des polarisations en spin opposées. Les propriétés magnétiques du matériau interviennent dans la deuxième étape puisqu'elles concernent les états électroniques dans la bande $3d$. La probabilité d'absorption d'un photon est fonction du nombre d'états d'accueil en bande $3d$. Les photoélectrons étant polarisés en spin, on ne doit plus considérer le nombre de trous total en bande d, mais le nombre de trous correspondant à l'état de polarisation en spin du photoélectron. Dans un matériau ferromagnétique, le couplage d'échange induit un décalage des bandes $3d$ correspondant aux deux directions de spin [*Aharoni*, 2001]. On distingue donc la bande d'électrons de spins majoritaires et la bande d'électrons de spins minoritaires. Le nombre de trous en bande de spins minoritaires étant le plus grand, l'absorption sera la plus importante quand les photoélectrons auront le spin de la bande minoritaire. Il en résulte une différence d'absorption des rayons X selon la polarisation de la lumière. Par ailleurs, cette différence est inversée pour les transitions L_3 et L_2. On définit ensuite le spectre de dichroïsme XMCD par la différence entre les spectres μ_+ et μ_- réalisés pour les deux polarisations, respectivement droite et gauche. On remarque que le fond lié à la transition $2p \rightarrow 4s$ n'intervient pas dans cette description. La polarisation en spin dans la bande $4s$ est en effet négligeable si bien que le spectre d'absorption lié à cette transition est le même quelle que soit la polarisation de la lumière. On doit enfin compléter l'explication en considérant le moment orbital des électrons en bande $3d$. Le moment orbital communiqué au photoélectron par le photon intervient également dans la probabilité d'absorption si bien que la bande d joue également un rôle de filtre à ce niveau [*Stöhr*, 1999]. On note par exemple sur la figure 2.4 que l'aire absolue du spectre XMCD aux seuils L_3 et L_2 est différente. Si l'on ne considère que le rôle de la polarisation en spin des photoélectrons, on s'attend à des

aires égales. Cette différence témoigne alors de la sélection au niveau du moment orbital lors de la transition. Nous verrons dans la suite que cette différence nous permettra d'établir la troisième règle de somme qui détermine le moment orbital [*Thole et al.*, 1992].

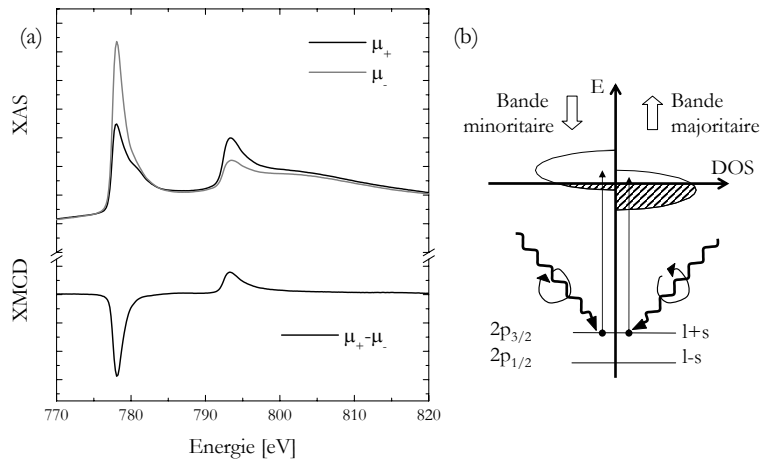

Fig. 2.4 *(a) Spectre d'absorption de lumière polarisée circulairement μ_+ et μ_- et spectre de XMCD obtenu par la différence des deux spectres précédents. (b) Principe de l'absorption d'un photon polarisé circulairement par un niveau $2p$ vers un état vide en bande $3d$ en fonction de la polarisation de la lumière. Le photon transmet son moment au photoélectron via l'interaction spin-orbite. La probabilité de la transition est fonction du nombre d'états vide dans la bande $3d$ de même polarisation en spin que le photoélectron.*

Dans la pratique, pour mesurer un spectre de dichroïsme, il faut saturer l'échantillon dans la direction des photons incidents. Ceci permet d'éliminer la présence de domaines magnétiques d'orientations opposées qui fausseraient la mesure. Par ailleurs, comme inverser le sens du champ de saturation inverse les populations de spin majoritaires et minoritaires, il est équivalent de renverser l'aimantation de l'échantillon ou d'inverser la direction de polarisation. On tire parti de cela pour éliminer certaines aberrations instrumentales. Pour obtenir le spectre de XMCD, on enregistre quatre spectres d'absorption en réalisant toutes les combinaisons de polarisation et sens du champ. Le spectre d'absorption des rayons X non polarisés est la somme des quatre spectres. Les spectres XAS pour μ_+ (resp. pour μ_-) correspond à la somme des spectres lorsque le moment cinétique des photons et le champ magnétique sont dans le même sens (resp. sont dans le sens opposé).

2.3.2 Interprétation des spectres et détermination des moments

Dans la description précédente, nous avons montré que les spectres XAS reflètent la structure de la bande $3d$ de l'échantillon. L'absorption, quand le spectre est réalisé avec des rayons X non polarisés est proportionnelle au nombre de trous en bande $3d$. Lorsque l'on utilise des rayons X polarisés circulairement, l'absorption dépend des moments de spin (ou du nombre de trous dans une des bandes de spin) et moments orbitaux. Il existe une série de règles, appelées règles de somme qui permettent de faire le lien entre les spectres et les moments dans l'échantillon.

Moment orbital : La première règle de somme permet la détermination du moment orbital des atomes [*Thole et al.*, 1992; *Altarelli*, 1993]. On a :

$$\mu_L = -\mu_B N_h \frac{\int_{L_3+L_2} dE(\mu_+ - \mu_-)}{\int_{L_3+L_2} dE(\mu_+ + \mu_- - 2\mu_{4s})} \tag{2.2}$$

où N_h est le nombre de trous en bande $3d$. Ce résultat peut également être trouvé de manière intuitive [*Stöhr*, 1999]. Si l'on considère les intégrales du spectre de XMCD sur les pics L_3 et L_2, on obtient des valeurs de signes opposés (voir figure 2.4). Ceci est dû au couplage spin-orbite opposé des niveaux $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$. Dans ce cas, les photo-électrons émis au niveau des transitions L_3 et L_2, ont des polarisations en spin opposées. Si l'on somme les effets dichroïques au niveau des deux transitions, on élimine les effets dus à la polarisation en spin des photoélectrons, ce qui explique que μ_L est une fonction de l'intégrale du spectre de XMCD sur les deux transitions [*Stöhr*, 1999].

Moment de spin : La deuxième règle de somme permet la détermination du moment de spin des atomes [*Carra et al.*, 1993]. On a

$$\mu_S^{eff} = -\frac{\mu_B N_h}{3} \frac{\int_{L_3} dE(\mu_+ - \mu_-) - 2\int_{L_2} dE(\mu_+ - \mu_-)}{\int_{L_3+L_2} dE(\mu_+ + \mu_- - 2\mu_{4s})} \tag{2.3}$$

où μ_S^{eff} est le moment de spin effectif. Cette règle de somme ne permet pas la détermination directe du moment de spin car il faut également tenir compte d'un moment dipolaire μ_D lié à la distribution des spins dans la cellule unité. On mesure alors $\mu_S^{eff} = \mu_S + \mu_D$. Le moment μ_D vient d'un développement de la densité de spin : le terme le plus important dans le développement est un terme isotrope qui correspond au moment magnétique de spin et le suivant (terme quadrupolaire) décrit la distribution non isotrope des spins dans la cellule unité. Il est défini comme un dipole intra-atomique par l'opérateur $\mathbf{T} = \mathbf{S} - 3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}}.\mathbf{S})$ [*Carra et al.*, 1993; *Stöhr et König*, 1995], généré par les électrons de valence. Le moment dipolaire est alors défini par $\mu_D = -7\langle\mathbf{T}\rangle$ [*Stöhr et König*, 1995]. Pour isoler de manière précise le moment de spin, il faut effectuer une étude angulaire du moment de spin effectif. En effet, le moment de spin étant isotrope, toute la variation angulaire est contenue dans le terme μ_D [*Stöhr et König*, 1995]. Dans le cas d'un système qui ne présente qu'un seul axe de symétrie, la variation angulaire du moment de spin effectif est donnée par [*Stöhr et König*, 1995; *Ohresser et al.*, 2001] :

$$\mu_S^{eff}(\gamma) = (\mu_S - \mu_D^{\perp}) + \frac{3}{2}\mu_D^{\perp}\sin^2\gamma \tag{2.4}$$

où γ est l'angle entre le moment et l'axe de symétrie, et $\mu_D^{\perp}$ est le moment dipolaire dans la direction parallèle à l'axe de symétrie.

Ces deux règles de somme font intervenir, au dénominateur, un facteur de normalisation qui correspond à l'intégrale des spectres d'absorption sur les transitions $2p \rightarrow 3d$. Ceci est donc proportionnel au nombre de trous en bande $3d$. On a alors :

$$N_h \propto R = \int_{L_3+L_2} dE(\mu_+ + \mu_- - 2\mu_{4s}) \tag{2.5}$$

Calculer R nécessite une soustraction précise du fond lié à la transition vers les niveaux $4s$. Le fond est généralement modélisé par une fonction à deux marches de hauteurs égales dont la position en énergie correspond aux énergies des transitions L_3 et L_2 [*Chen et al.*, 1995; *Stöhr*, 1999; *Ohresser et al.*, 2001]. Un exemple de fond est visible dans la figure 2.3 et a été déterminé par la méthode décrite dans [*Chen et al.*, 1995]. Cette règle de somme a été vérifiée et il existe une très bonne corrélation entre R et le nombre de trous en bande $3d$ pour les métaux, du fer au cuivre [*Stöhr*, 1995].

Ces règles de somme permettent la détermination des moments à condition de connaître le nombre de trous en bande $3d$. C'est là une des grandes difficultés liée à la technique puisque ce nombre n'est pas connu *a priori* et qu'il dépend de la structure. Dans notre étude nous avons considéré 2.49 [*Chen et al.*, 1995] qui correspond à la valeur du volume. On note que le nombre de trou varie d'environ 5 % entre un film mono-atomique et un volume [*Wu et Freeman*, 1994] ce qui est inférieur à la résolution expérimentale (environ 10 %). L'autre difficulté, propre aux métaux de transition $3d$ est la faible séparation des niveaux $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$ [*Chen et al.*, 1995]. Ainsi, il est difficile de séparer véritablement l'intégrale sur le pic L_3 et sur le pic L_2 dans la formule (2.3). Par contre, les autres intégrales sont la somme des spectres sur L_3 et L_2 si bien qu'il n'y a pas de difficultés et il suffit de réaliser l'intégrale sur toute la gamme d'énergie. Dans la pratique, on réalise l'intégrale sur le pic L_3 en sommant jusqu'au seuil du pic L_2 [*Chen et al.*, 1995], comme on peut le voir sur la figure 2.5. On note que la séparation augmente avec le numéro atomique de l'élément considéré et que pour $Z < Z_{Fe}$, la séparation est impossible.

2.3.3 Mesure de courbes d'aimantation

Une autre utilisation du XMCD est la mesure de courbes d'aimantation. Lorsque l'aimantation n'est plus alignée avec la direction de la lumière, l'axe de quantification des spins est tourné. Il en résulte un changement d'absorption. L'effet dichroïque est alors proportionnel à la projection de l'aimantation $\overrightarrow{M}$ sur l'axe de propagation des photons. Il faudrait, en toute rigueur mesurer pour chaque point de la courbe les spectres XAS et appliquer les règles de sommes. Cependant, une telle procédure est très longue si bien que, comme le moment de spin est pratiquement proportionnel à l'intégrale du pic L_3 (équation (2.3)), on mesure la variation du maximum d'intensité de ce pic (la forme des cycles est pratiquement la même, que l'on considère l'intégrale ou le maximum d'intensité). On note que l'intérêt des mesures par XMCD est la meilleure sensibilité par rapport aux mesures par effets magnéto-optique dans le visible et permet de mesurer des très petites aimantations (voir par exemple les mesures de Gambardella *et al.* sur 0.01 MC de cobalt sur Pt(111) [*Gambardella et al.*, 2003]). Par ailleurs, les effets étant liés à une transition résonnante au seuil d'un élément précis, il est possible de différencier aisément la contribution de chaque élément (voir par exemple [*Pou-*

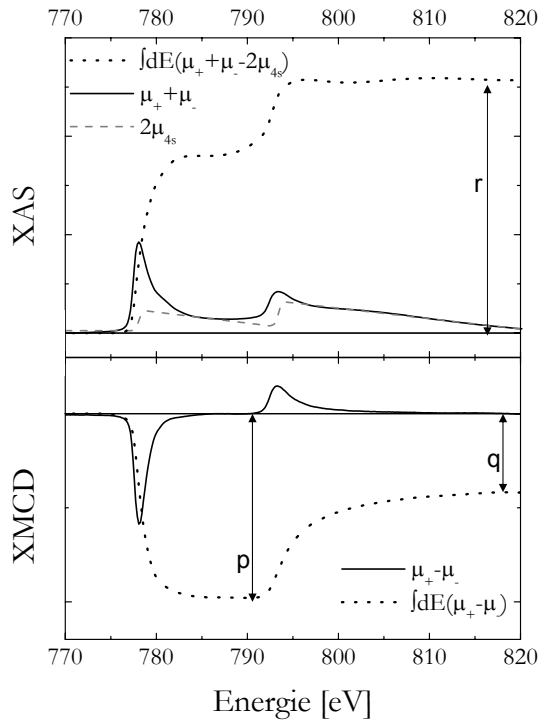

Fig. 2.5 *Spectres XAS et XMCD montrés dans les figures 2.3 et 2.4. Les intégrales des pics sont calculées à partir des trois nombres p, q, et r. On a* $r = \int_{L_3+L_2}(\mu_+ + \mu_- - 2\mu_{4s})$, $p = \int_{L_3}(\mu_+ - \mu_-)$ *et* $q - p = \int_{L_2}(\mu_+ - \mu_-)$.

lopoulos et al., 2004]). Une telle séparation est possible à l'aide d'une analyse spectrale des effets magnéto-optique dans le domaine visible mais reste délicate [*Navarro et al.*, 2004].

2.3.4 Dispositif expérimental

Les expériences ont été menées au synchrotron ESRF sur la ligne ID08, en collaboration avec Philippe Ohresser[1], Fabrice Scheurer[2] et Peter Bencok[3]. Cette ligne est dédiée particulièrement à l'étude du magnétisme à l'aide des rayons X mous (énergie inférieure à 1.5 keV). L'une des stations permet l'étude du XMCD. Les mesures sont faites dans une chambre ultra-vide (pression de base de l'ordre de 10^{-10} mbar). L'échantillon est monté sur un cryostat à hélium liquide qui permet de réaliser des mesures entre 10 et 300 K et est placé au sein d'une bobine supra-conductrice dont le champ magnétique de 7 T est aligné avec la direction de la lumière. Par ailleurs, une rotation permet de réaliser des mesures pour différents angles d'incidence de la lumière et du champ magnétique (voir figure 2.6) par rapport à la normale à la surface.

Les rayons X sont produits au niveau de l'anneau de stockage de l'ESRF par un onduleur

[1]Philippe Ohresser, Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Université Paris XI - Orsay

[2]Fabrice Scheurer, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

[3]Peter Bencok, ESRF ID08, Grenoble

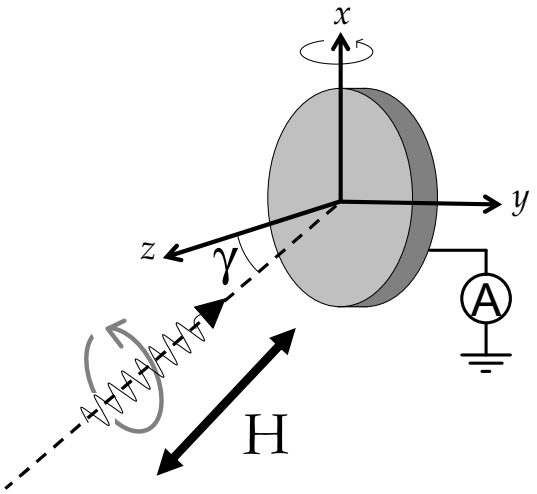

Fig. 2.6 *Montage expérimental dans la chambre de XMCD sur la ligne ID08 de l'ESRF. Le champ magnétique est toujours aligné avec la direction de la lumière. L'échantillon peut être tourné autour de l'axe x de l'angle γ afin de mesurer la variation angulaire des moments magnétiques. Le spectre d'adsorption est obtenu en mesurant le courant induit dans l'échantillon par les photons.*

de type Apple II qui permet d'obtenir un faisceau polarisé circulairement à environ 99 %. Le faisceau passe ensuite dans un monochromateur décrit dans la référence [*Goulon et al.*, 1995]. Les spectres d'absorption ont été mesurés en considérant le courant issu de l'échantillon quand il est exposé à la lumière.

L'enceinte de mesure ultra-vide est couplée à une enceinte dédiée à la préparation des échantillons. On dispose donc des mêmes facilités qu'au laboratoire pour élaborer les échantillons : bombardement à l'argon, four, LEED. Par ailleurs, l'enceinte est équipée d'un STM à température variable (modèle Omicron) qui nous a permis de caractériser les échantillons avant de réaliser les mesures.

Chapitre 3

Nucléation sur un réseau de pièges ponctuels et croissance organisée

Nous avons montré au chapitre 1 qu'il existe de nombreuses études des mécanismes de croissance sur des surfaces *homogènes*, c'est à dire sur des surfaces où tous les sites atomiques sont équivalents. Des lois d'échelle établies à partir de modèles d'équations maîtresses permettent de déterminer les paramètres énergétiques. Ceci repose sur l'étude de la densité d'îlots en fonction du taux de couverture et de la température. Que deviennent ces lois d'échelle lorsque l'on considère des surfaces présentant des défauts ? En particulier, que se passe-t-il si ces défauts forment un réseau bien défini, comme dans le cas des substrats auto-organisés ? Lorsque l'on considère la croissance sur une surface présentant des défauts, on parle de croissance *hétérogène*. De nombreux exemples dans la littérature présentent une modélisation des effets dus à différents types de défauts : marches et surfaces vicinales [*Villain et al.*, 1990; *Tersoff et al.*, 1994; *Bales*, 1996; *Picaud et al.*, 2000; *Miyata et al.*, 2005], pièges ponctuels [*Venables*, 1997; *Jensen et al.*, 1998], impuretés répulsives [*Liu et al.*, 1995], surfaces présentant une modulation du coefficient de diffusion [*Lee et Barabási*, 1998; *Larsson et al.*, 2003; *Nurminen et al.*, 2001]. Dans tous ces cas la modélisation est réalisée à l'aide d'équations maîtresses ou de simulations Monte Carlo Cinétique (KMC).

Dans cette partie, nous nous intéressons à la croissance en présence de pièges ponctuels. Ce type de défaut explique en particulier la croissance organisée de nombreux métaux sur la reconstruction de la surface Au(111) [*Chambliss et al.*, 1991; *Meyer et al.*, 1996; *Repain et al.*, 2002a]. Nous présentons le modèle d'équations maîtresses établi par J. Venables [*Venables*, 1997] afin de tenir compte des pièges. Puis nous expliquons comment obtenir, à partir de ce modèle, des lois d'échelle de la densité d'îlots en fonction de la température, afin de décrire les différents régimes de nucléation sur ce type de surface. Nous déterminons en particulier des expressions analytiques afin de prédire, connaissant les processus et leurs énergies caractéristiques, la gamme de températures qui permet une croissance organisée. Ce type de modèle permet de rendre compte de la croissance dans des cas où des impuretés créent des pièges répartis aléatoirement sur la surface [*Heim et al.*, 1996; *Haas et al.*, 2000]. Dans ce travail de thèse, nous montrons à l'aide de simulations KMC qu'il s'applique également au cas de la croissance organisée. Nous déterminons enfin l'influence des pièges sur la distribution de taille et la morphologie des nanoplots formés.

3.1 Nucléation sur une surface nanostructurée dans le modèle d'équations maîtresses

3.1.1 Modèle de nucléation sur des pièges ponctuels

On introduit sur la surface une densité de pièges n_t. Ces pièges sont caractérisés par une énergie de piégeage E_t, qui correspond à la barrière d'énergie que doit passer un adatome (en plus de l'énergie de diffusion) pour sortir du piège. Afin de décrire la croissance dans ce modèle, on décrit, en plus des densités d'îlots du modèle pour la croissance homogène, n_i (voir chapitre 1), l'évolution des densités d'îlots piégés de taille i, n_{it}. Si l'on se restreint au cadre de l'approximation de champ moyen, il est impossible de tenir compte de la position relative des pièges les uns par rapport aux autres. En particulier, on ne distingue pas le cas d'une surface où les pièges sont répartis aléatoirement (surface avec défauts) du cas d'une surface où les pièges sont répartis sur un réseau (surface pré-structurée ou auto-organisée). Cet effet sera discuté par la suite à l'aide des simulations KMC.

Dans le chapitre 1, nous avons présenté divers processus qui interviennent lors de la nucléation-croissance sur une surface homogène. Deux processus propres aux pièges s'ajoutent [*Venables*, 1997]. On tient compte de la probabilité pour un piège de capturer un adatome. Cette probabilité est proportionnelle au nombre d'adatomes, au coefficient de diffusion des adatomes, au nombre de pièges vides ($n_{te} = n_t - \sum_i n_{it}$) et au nombre de capture σ_t d'un piège. On écrit donc cette probabilité $U_{te}dt = \sigma_t D n_1 n_{te} dt$. Il faut ensuite tenir compte de la probabilité pour un adatome piégé de sortir du piège grâce à l'activation thermique. Ce processus est décrit par une loi de Boltzmann avec une fréquence d'essai de l'ordre de ν_0. Le temps caractéristique pour qu'un tel processus se produise est donné par $\tau_t = 1/\nu_0 \exp[(E_d + E_t)/k_B T]$. Il correspond au temps de vie d'un adatome dans un piège. La probabilité de cet événement est $n_{1t}dt/\tau_t$. Bien évidement, il faut également tenir compte de la probabilité qu'un îlot piégé de taille i capture un adatome et devienne un îlot de taille $i+1$ (probabilité $U_{it}dt = \sigma_i D n_1 n_{it} dt$) et du temps de vie d'un îlot piégé de taille i (probabilité $n_{it}dt/\tau_i$). Ces processus sont présentés sur la figure 3.1

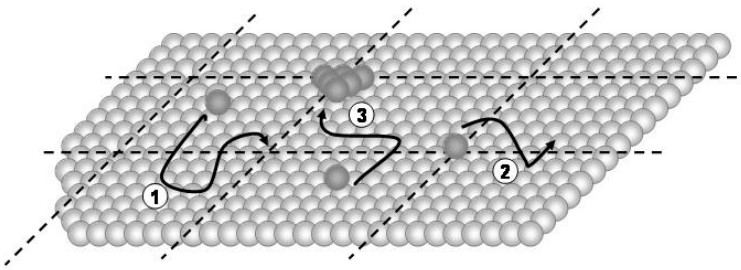

Fig. 3.1 *Processus physiques liés aux pièges décrits par les équations maîtresses. Les pièges sont situés à l'intersection des lignes en pointillés (1) Piégeage d'un adatome. (2) Dé-piégeage d'un adatome. (3) Attachement d'un adatome à un îlot piégé.*

On complète maintenant les équations (1.5) pour obtenir le modèle d'équations maîtresses

pour la croissance sur une surface présentant des pièges :

$$\begin{cases} \dfrac{dn_1}{dt} &= F - \dfrac{n_1}{\tau_a} - U_{te} - 2U_1 - \sum_{j>1}(U_j + U_{jt}) + \sum_{j>1} \dfrac{n_j + n_{jt}}{\tau_j} + \dfrac{n_{1t}}{\tau_t} \\ \dfrac{dn_{1t}}{dt} &= U_{te} - U_{1t} + \dfrac{n_{2t}}{\tau_2} - \dfrac{n_{1t}}{\tau_t} \\ \dfrac{dn_i}{dt} &= U_{i-1} - U_i + \dfrac{n_{i+1}}{\tau_{i+1}} - \dfrac{n_i}{\tau_i} \quad \text{pour } i > 1 \\ \dfrac{dn_{it}}{dt} &= U_{(i-1)t} - U_{it} + \dfrac{n_{(i+1)t}}{\tau_{i+1}} - \dfrac{n_{it}}{\tau_i} \quad \text{pour } i > 1 \end{cases} \tag{3.1}$$

La résolution de ces équations dans le cas général est compliquée. Nous ne la donnerons que dans le cas d'un régime $i^* = 1$, et où l'on peut négliger la désorption ($\tau_a \to \infty$). Nous allons regarder tout d'abord l'influence des pièges sur le taux de nucléation $J_t = d(n_x+n_{xt})/dt$ (J_t est l'analogue de J (eq. (1.9)) dans le modèle homogène). On considère le cas du régime stationnaire où la population d'adatomes et d'adatomes piégés est à l'équilibre soit $dn_1/dt = dn_{1t}/dt = 0$. En remarquant que $\nu_0 \exp(-E_d/k_BT) = 4D$ (eq. (1.3)), l'équation d'évolution de la densité d'adatomes piégés devient :

$$0 = U_{te} - U_{1t} - \frac{n_{1t}}{\tau_t} = \sigma_t D n_1 n_{te} - \sigma_1 D n_1 n_{1t} - 4 n_{1t} D e^{-E_t/k_BT} \tag{3.2}$$

On remplace n_{te} par sa valeur et on trouve que la densité de pièges occupés par un adatome est :

$$n_{1t} = (n_t - n_{xt}) \frac{A}{1 + \dfrac{\sigma_1 + \sigma_t}{\sigma_t} A} \tag{3.3}$$

avec $A = \frac{\sigma_t}{4} n_1 \exp(E_t/k_BT)$. En conséquence, le taux de nucléation J_t devient :

$$\begin{aligned} J_t = \frac{d(n_x + n_{xt})}{dt} &= \sigma_1 D n_1 (n_1 + n_{1t}) \\ &= \sigma_1 D n_1^2 (1 + A_t) \quad \text{avec} \quad A_t = \frac{n_t - n_{xt}}{n_1} \frac{A}{1 + \frac{\sigma_1 + \sigma_t}{\sigma_t} A}. \end{aligned} \tag{3.4}$$

Le résultat important de ce calcul est que le taux de nucléation J_t est supérieur d'un facteur $1 + A_t$ au taux de nucléation homogène J (eq. (1.9)) [*Venables*, 1997]. Ceci s'interprète par le fait que les pièges limitent la diffusion des adatomes. On a alors un libre parcours moyen des adatomes plus faible et des densités d'îlots plus grandes.

3.1.2 Cas limites et lois d'échelle

Nous allons montrer qu'il existe trois cas limites selon la température : le régime des basses températures, un régime intermédiaire et un régime de hautes températures. Nous ne donnons pas de résolution exacte pour ces trois régimes mais nous déterminons, sur la base d'arguments physiques, les lois d'échelle relatives à chaque régime. Aussi, pour appuyer notre discussion, nous commençons par effectuer une intégration numérique du système d'équations (3.1). On se limite au cas où $i^* = 1$ (le temps de vie des îlots ayant plus d'un atome

est infini). Les îlots stables sont décrits par la densité d'îlots stables piégés n_{xt} et la densité d'îlots stables en dehors des pièges n_x. Le résultat est montré dans la figure 3.2 et le calcul sur la surface homogène présentant les mêmes paramètres de diffusion est donné pour comparaison.

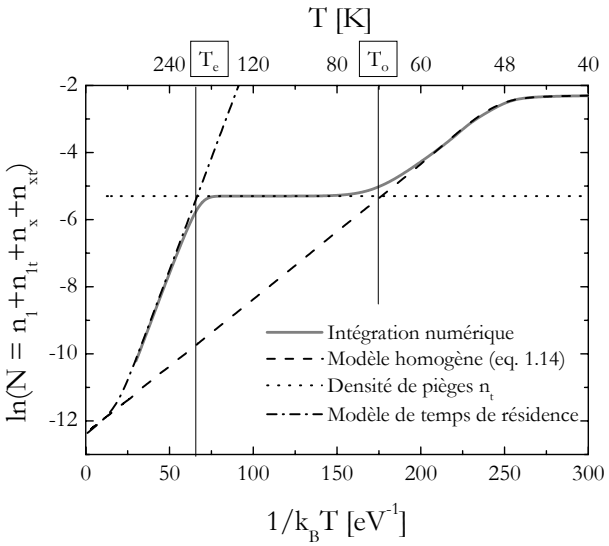

Fig. 3.2 *Intégration numérique du système (3.1) jusqu'à θ=0.1 MC. Les paramètres de calcul sont $E_d = 0.12$ eV, $\nu_0 = 3.2 \times 10^{12}$ Hz, $F = 1/300$, $E_t = 0.28$ eV et $n_t = 1/200$. On distingue les trois régimes décrits dans la suite. A basse température, on décrit la croissance avec le modèle homogène de croissance sans les pièges. Aux températures intermédiaires, on trouve un plateau dont la densité correspond à la densité de pièges : c'est le régime de croissance organisée. Pour des températures plus hautes on retrouve une croissance homogène avec une barrière de diffusion effective décrite par le modèle des temps de résidence.*

A A basse température : croissance homogène

Le premier régime correspond au cas où la densité d'îlots sur la surface est supérieure à la densité de pièges. La variation de la densité avec la température est la même que dans le cas où l'on ne considère pas les pièges. On retrouve alors le régime de post-nucléation et le régime de nucléation pour $i^* = 1$ avec son comportement décrit par l'équation (1.10). A basse température, la longueur de diffusion des adatomes est inférieure à la distance caractéristique entre les pièges si bien que tout se passe comme si les adatomes ne voyaient pas les pièges et n'étaient pas influencés par ceux-ci. Qualitativement, ce régime s'arrête quand la densité d'îlots est égale à la densité de pièges. On note T_o la température qui caractérise la fin de ce régime. On la calcule en évaluant la température pour laquelle l'équation (1.14) donne une densité d'îlots égale à la densité de pièges :

$$n_t = \eta(\theta, i^* = 1) \left(\frac{D_0}{F}\right)^{-\frac{1}{3}} \exp\left(\frac{E_d}{3k_B T_o}\right) \tag{3.5}$$

On trouve alors :

$$\boxed{T_o = \frac{E_d}{k_B \ln\left[\frac{D_0}{F}\left(\frac{n_t}{\eta(\theta, i^* = 1)}\right)^3\right]}} \tag{3.6}$$

B Le régime de croissance organisée

Pour des températures supérieures à T_o, on observe un régime où la densité d'îlots est constante et égale à la densité de pièges. Ceci indique que la nucléation est fortement influencée par les pièges et correspond à un régime de croissance organisée (à proprement parler, on observera un ordre sur la surface uniquement dans le cas où les pièges sont eux-mêmes ordonnés). Le scénario de croissance est le suivant. Au tout début de la croissance, les adatomes diffusent vers les pièges. On sait par ailleurs que, par définition de T_o, ils ont peu de chances de rencontrer un autre adatome et de former un îlot avant d'avoir parcouru au moins la distance qui les séparent des pièges. C'est pourquoi, ils sont piégés avant de former un îlot. Par la suite, quand tous les pièges sont occupés, les atomes qui sont déposés vont s'agréger sur les nucléi formés sur les pièges. On constate ceci sur la figure 3.3. A basse température, les îlots nucléés hors des pièges sont prépondérants. Dans le régime de croissance organisée, la tendance s'inverse et il y a principalement des îlots dans les pièges. Au début du plateau, pour $T = T_o$, le rapport de la densité d'îlots piégés sur la densité d'îlots non piégés est de 5. Ce rapport augmente rapidement et au milieu du plateau (vers 110 K), il est de 10 000 ce qui prouve que la nucléation est entièrement dominée par la nucléation dans les pièges.

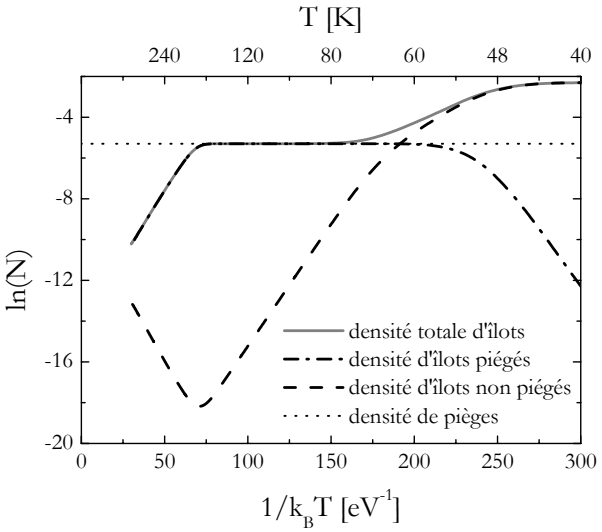

Fig. 3.3 *Variation de la densité d'îlots piégés et d'îlots non piégés en fonction de la température. On constate que dans le régime de croissance organisée la majorité des îlots nuclée sur les pièges. (Les paramètres du calcul sont les mêmes que dans la figure 3.2)*

Ce régime s'arrête quand les adatomes piégés ne sont plus stables, c'est à dire que l'agitation thermique est suffisante pour leur permettre de sortir des pièges. On note T_e la tem-

pérature maximale où les adatomes sont stables dans les pièges.

C A haute température

Le dernier régime de température concerne le cas où les adatomes piégés ne sont plus stables dans les pièges. Dans ce régime, la densité d'îlots est inférieure à la densité de pièges, ce qui indique que les adatomes diffusent sur des distances supérieures à la distance moyenne entre pièges. On observe une forte décroissance de la densité d'îlots avec la température et la proportion d'îlots non piégés augmente (voir fig. 3.3). Le caractère linéaire de la décroissance dans le graphe d'Arrhenius fait penser à un régime de croissance homogène. Cependant, il faut remarquer que la pente est beaucoup plus forte que celle trouvée dans le premier régime. Ceci peut s'expliquer par une barrière effective de diffusion. Nous allons établir un modèle basé sur les temps de résidence des adatomes dans les différents sites de la surface [*Rohart et al.*, 2005].

Si l'on considère la diffusion d'un adatome isolé sur la surface, il faut tenir compte du temps fini qu'il passe dans les pièges. Afin de dégager une barrière de diffusion moyenne, on calcule le temps moyen que passe un atome dans un site de la surface. On réalise alors une moyenne sur les sites "normaux" et les pièges. Le temps moyen passé dans un site normal est $\langle t_n \rangle = \tau_0 \exp(E_d/k_B T)$ avec τ_0 l'inverse de la fréquence d'essai. Dans un piège, ce temps devient $\langle t_t \rangle = \tau_0 \exp[(E_d + E_t)/k_B T]$. Si l'on fait une moyenne sur tous les sites de la surface, on trouve que le temps moyen passé par l'atome dans un site de surface est :

$$\langle t \rangle = \tau_0 e^{E_d/k_B T} \left[(1 - n_t) + n_t e^{E_t/k_B T} \right] \tag{3.7}$$

Pour analyser ce résultat, on considère deux cas limites. Tout d'abord, si la température est très grande, on ne trouve aucune influence des pièges car $\langle t \rangle (T \to \infty) = \langle t_n \rangle$. Pour des températures plus basses on trouve $\langle t \rangle \sim n_t \langle t_t \rangle$. Cela signifie que la diffusion est complètement dominée par le temps passé par l'adatome dans les pièges. A l'aide de l'expression (3.7), on définit une énergie de diffusion effective :

$$\begin{aligned} E_d^{eff}(T) &= k_B T \ln(\langle t \rangle / \tau_0) \\ &= E_d + k_B T \ln \left[1 + n_t \left(e^{E_t/k_B T} - 1 \right) \right] \end{aligned} \tag{3.8}$$

Les conclusions faites sur l'expression de $\langle t \rangle$ s'appliquent à nouveau à E_d^{eff}. Dans la limite des hautes températures, on trouve $E_d^{eff} = E_d$ et dans la limite des basses températures E_d^{Eff} est de l'ordre de $E_t + E_d$.

On utilise maintenant l'expression (3.8) pour décrire le régime des hautes températures. On remplace dans l'équation (1.14) l'énergie de diffusion par l'énergie de diffusion effective donnée par l'équation (3.8) :

$$n_x = \eta(\theta, i^* = 1) \left(\frac{D_0}{F} \right)^{-\chi} \exp \left(\frac{E_d^{eff}(T)}{3 k_B T} \right) \tag{3.9}$$

Le tracé de cette expression se superpose exactement au résultat de l'intégration numérique (fig. 3.2) ce qui conforte ce *modèle des temps de résidence*. A haute température, la nucléation est donc analogue à un régime de croissance homogène, mais où l'énergie de diffusion

tient compte de la présence des pièges. Le modèle des temps de résidence nous donne une expression analytique pour décrire la croissance à haute température. On peut s'en servir afin d'estimer la température T_e qui correspond à la fin du régime de croissance organisée. On procède de la même manière que pour le calcul de T_o. T_e est telle que la densité prédite par l'équation (3.9) soit la densité de pièges [*Rohart et al.*, 2005] :

$$n_t = \eta(\theta, i^* = 1) \left(\frac{D_0}{F}\right)^{-\frac{1}{3}} \exp\left(\frac{E_d^{eff}(T)}{3k_B T_e}\right) \tag{3.10}$$

Il n'y a pas d'expression exacte de T_e en fonction des paramètres du modèle mais si l'on suppose que $k_B T_e \ll E_t$, (ce qui est généralement le cas lorsque l'on considère la fin du plateau) on trouve une expression approchée :

$$\boxed{T_e = \frac{E_d + E_t}{k_B \ln\left[\frac{D_0}{F} . \frac{n_t^2}{(\eta(\theta, i^* = 1))^3}\right]}} \tag{3.11}$$

La figure 3.4 illustre la dépendance de T_e avec l'énergie de piégeage en comparant le résultat du modèle des temps de résidence (résolution auto cohérente de l'équation (3.10) et équation (3.11)) au résultat de l'intégration numérique.

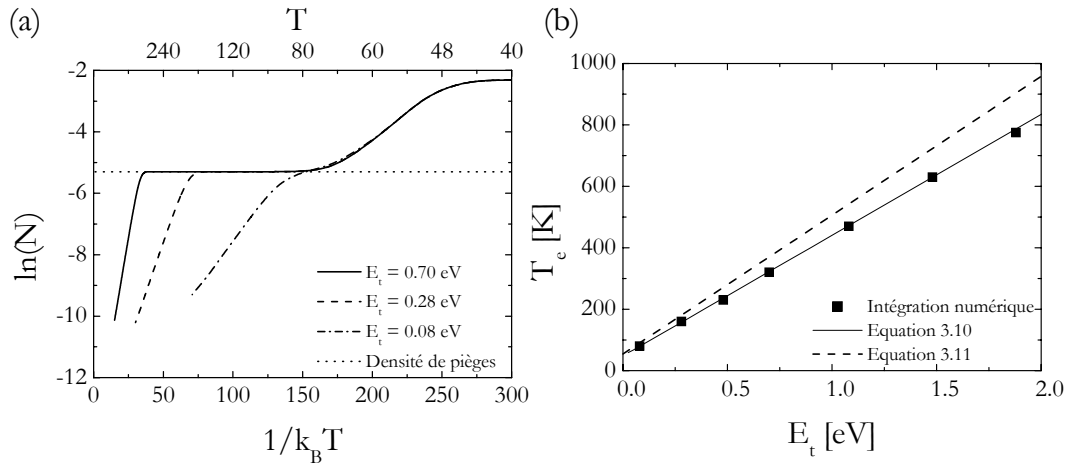

Fig. 3.4 *(a) Résultat d'intégration numérique du système d'équations 3.1 pour différentes valeurs de l'énergie de piégeage E_t (les autres paramètres sont les mêmes que pour la figure 3.2). (b) Variation de la température de fin du régime de croissance organisée T_e avec E_t. Les deux lignes correspondent à la résolution auto-cohérente de l'équation (3.10) (ligne continue) et à la solution approchée, équation (3.11) (ligne en pointillés).*

Des exemples expérimentaux de la littérature vont dans le même sens que ce modèle. Ainsi, des dépôts d'argent sur un réseau de reconstruction d'argent sur Pt(111) [*Brune et al.*, 1998b] ou sur un réseau de reconstruction de plomb sur Si(111)-7×7 [*Lin et al.*, 2005] conduisent, pour des conditions de température adéquates, à une croissance organisée. Dans ces deux cas, l'interprétation donnée est la même : la structure de la surface peut

être assimilée à des cellules, séparées par des barrières de diffusion. Le tracé de la densité d'îlots en fonction de la température montre une forme similaire à celle trouvée dans la figure 3.2. A l'aide de simulations Monte Carlo cinétique dans le cas de la croissance de Ag/Ag(2MC)/Pt(111) [*Brune et al.*, 1998b], les auteurs ont montré que, dans le régime $T < T_o$, la pente correspond à l'énergie de diffusion des atomes à l'intérieur des cellules et dans le régime $T > T_e$, la pente correspond à l'amplitude de la barrière de diffusion entre cellules. Bien que ces deux cas ne correspondent pas à une croissance sur des pièges ponctuels, on y retrouve le même concept de diffusion effective. Ceci vient donc appuyer le modèle des temps de résidence pour le calcul de l'énergie de diffusion effective dans le régime de température qui suit le régime de croissance organisée.

3.1.3 Mécanisme de piégeage avec une énergie d'activation

Le modèle de nucléation que nous avons présenté permet de comprendre l'influence d'inhomogénéités sur la nucléation. Cependant, ce modèle se limite à un type très simple de défaut : un piège ponctuel où l'atome arrive en diffusant et est stabilisé en raison du gain d'énergie qu'il présente. Dans certains cas expérimentaux, d'autres mécanismes ont été trouvés. Par exemple, un mécanisme d'insertion ou d'échange préférentiel au niveau du piège a été constaté dans le cas de la croissance organisée du Ni et du Co sur Au(111) [*Meyer et al.*, 1996; *Repain et al.*, 2002a]. La caractéristique d'un tel mécanisme est de présenter une énergie d'activation, c'est-à-dire qu'un atome ne peut s'échanger avec un atome du substrat, au niveau du piège, (et donc être piégé) qu'à condition de franchir une barrière d'énergie. Ainsi, pour décrire un tel mécanisme, il faut à la fois considérer la diffusion de l'adatome sur la surface et la probabilité de réaliser l'échange. On introduit donc E_a l'énergie d'activation du mécanisme d'échange. Pour tenir compte de celle-ci, il faut modifier la probabilité U_{te} de créer un adatome piégé en la multipliant par le poids statistique $\exp(-E_a/k_BT)$. On obtient alors un système d'équations similaire au système (3.1) et qui inclue la probabilité d'échange. Nous n'allons pas proposer une résolution analytique de ces nouvelles équations mais regarder à l'aide de l'intégration numérique les conséquences de l'introduction de ce nouveau terme sur la croissance organisée. Le résultat est présenté dans la figure 3.5 pour différentes valeurs de E_a.

On constate sur la figure 3.5 l'effet spectaculaire de la présence d'une barrière d'activation pour entrer dans le piège. Dans le calcul 3.5(a), $E_t \to \infty$ si bien que, pour des températures infinies, on obtient une densité d'îlots égale à la densité de pièges. Cependant, le régime de croissance organisée (plateau avec $N = n_t$) ne débute pas dès que la densité d'îlots atteint la densité de pièges. En effet, les adatomes n'ont pas la possibilité de réaliser l'échange, la barrière étant trop forte. On conserve alors une nucléation homogène. Lorsque la température permet aux adatomes de réaliser l'échange, la densité d'îlots augmente progressivement, signe de l'influence des pièges. Cependant, dans le calcul plus réaliste de la figure 3.5(b), où l'on considère un gain d'énergie E_t est fini (0.28 eV, soit identique à celui de la figure 3.2), on n'obtient jamais de croissance organisée pour $E_a = 0.08$ eV. En effet, la température pour laquelle les atomes ne sont plus stables dans les pièges est atteinte avant que la densité d'îlots ne soit remontée jusqu'à n_t.

On peut commenter brièvement les valeurs de E_a que l'on a utilisées dans le calcul. On constate que même lorsque E_a ne vaut que 0.04 eV, on n'obtient une croissance organisée que

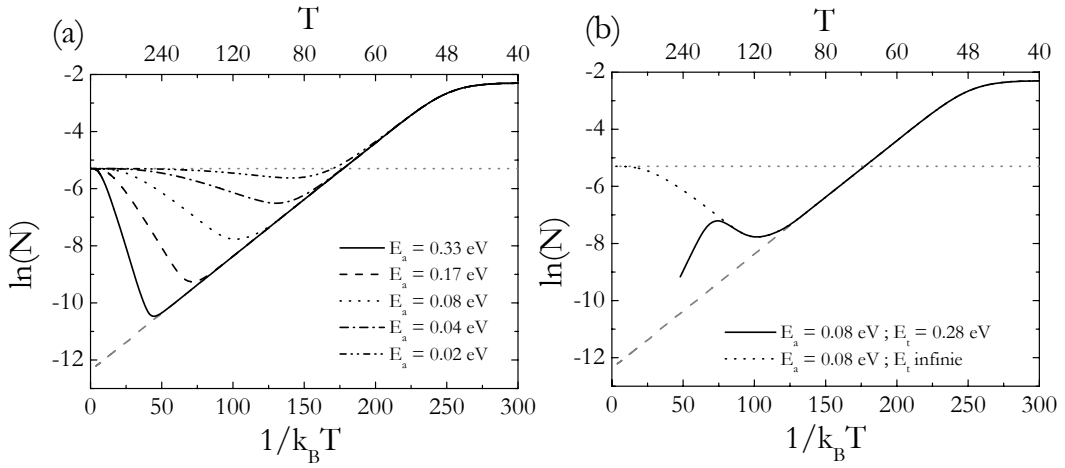

Fig. 3.5 *(a) Résultat d'intégration numérique. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que dans la figure 3.2, E_t est infinie et les valeurs de l'énergie d'échange E_a sont spécifiées sur la figure. En gris nous avons rappelé le résultat de la croissance homogène (tirets) et la densité de pièges (pointillés). (b) Résultat d'intégration numérique dans le cas où l'énergie de piégeage est finie.*

vers 250 K. Au contraire, dans le cas où $E_a = 0$, l'organisation a lieu dès 70 K. Il faut noter qu'habituellement, un phénomène d'échange présente une barrière beaucoup plus élevée (de l'ordre de 1 eV [*Prévot et al.*, 2000]). Ainsi, un tel mécanisme thermiquement activé est défavorable pour l'obtention d'un régime de croissance organisée.

3.1.4 Conclusion

A l'aide d'un modèle d'équations maîtresses qui tient compte de la présence de pièges ponctuels, nous avons donné une description de la nucléation d'îlots sur une surface présentant des pièges ponctuels. Nous avons ainsi montré comment les pièges influencent la croissance et permettent d'observer un régime de croissance organisée. Nous avons déterminé des lois d'échelles afin de décrire l'évolution de la densité d'îlots sur la surface selon la température. En particulier, nous avons développé un modèle basé sur le temps de résidence des adatomes dans les sites de la surface et qui décrit comment les pièges guident la croissance à haute température. Ces lois nous ont alors permis de déterminer des expressions analytiques des températures extrêmes du régime de croissance organisée. Enfin, nous avons considéré le cas où le mécanisme de piégeage présente une énergie d'activation. Bien qu'il soit communément admis qu'un tel mécanisme décrive la croissance organisée de plusieurs métaux sur Au(111), nous avons montré qu'il est particulièrement défavorable pour l'obtention d'un régime de croissance organisée.

3.2 Simulations Monte Carlo cinétique (KMC)

Dans la partie précédente et au chapitre 1, nous avons présenté un modèle d'équations maîtresses basé sur une approximation de champ moyen. Si l'on veut étudier plus en détail la nucléation, en allant notamment au-delà du champ moyen, il nous faut un outil plus élaboré. Une solution est d'utiliser des simulations Monte Carlo cinétique (KMC pour Kinetic Monte Carlo). Ce type de simulations permet de tester un modèle simple de croissance (avec un nombre de processus restreint) sur des surfaces de l'ordre de quelques centaines de nanomètres carrés et pendant des temps de l'ordre de une minute. D'une part, la simulation donne un résultat plus précis que les équations maîtresses, d'autre part, elle donne accès à des variables locales telles que les distributions de taille et la forme des îlots. Les simulations Monte Carlo cinétique ont été initialement introduites par Bortz, Kalos et Lebowitz [*Bortz et al.*, 1975]. Les premières applications pour simuler des problèmes de croissance cristalline datent des années 1980 [*Meakin*, 1982; *Voter*, 1986]. Nous avons collaboré avec Laurent Proville [1] pour développer notre propre programme, basé sur l'algorithme établi par P. Jensen [*Jensen et al.*, 1994].

3.2.1 Principe de la simulation

A Théorie des états de transition (TST)

Les simulations KMC reposent sur la théorie des états de transition [*Reif*, 1965]. Chaque processus est décrit par une barrière de potentiel (ou énergie d'activation). Ainsi, à la différence de simulations Monte Carlo plus classiques, telle que l'algorithme de Metropolis [*Metropolis et al.*, 1953], ce n'est pas la différence d'énergie entre l'état d'arrivée et l'état de départ mais la barrière d'énergie (*i.e.* la différence entre le maximum d'énergie au cours de l'événement - ou point col - et l'énergie de départ) qui détermine la faisabilité du processus. Ceci permet d'évaluer des problèmes de cinétique puisque, même un processus très favorable du point de vue énergétique pourra être impossible en raison d'une trop grande énergie d'activation. Un processus présente une barrière d'énergie ΔE ; on écrit la probabilité dp que le processus ait lieu au court d'un intervalle de temps dt :

$$dp_i = \nu_0 dt \exp(-\Delta E/k_B T) \tag{3.12}$$

avec ν_0 une fréquence que l'on prendra toujours de l'ordre de la fréquence d'essai pour la diffusion décrite au chapitre 1. Un tel événement aura alors lieu en un temps caractéristique $\tau_i = dt/dp_i$. Ainsi, on constate que la description à l'aide de la TST donne accès à la vitesse d'exécution de chaque processus.

B Sélection des événements

On considère maintenant un ensemble d'événements possibles e_i, caractérisés par leurs énergies d'activation respectives ΔE_i. Chaque événement présente un temps d'exécution différent. Dans un schéma habituel de Monte Carlo, on choisit un événement au hasard et on

[1] Laurent Proville, SRMP CEA-Saclay Gif-sur-Yvette

effectue un test sur l'énergie (ou la barrière d'énergie) pour savoir si on l'effectue. Ce type de sélection conduit à rejeter beaucoup d'événements et donc ralentit inutilement l'algorithme. Nous utilisons un schéma plus élaboré. Un pas KMC consiste à choisir un événement à effectuer en fonction de son temps d'exécution et à l'exécuter. On effectue donc un choix aléatoire pondéré par les probabilités dp_i. La probabilité de choisir l'événement e_k est donnée par :

$$p(k) = \frac{dp_k}{\sum_i dp_i} \tag{3.13}$$

Ainsi, plus un événement a un temps caractéristique d'exécution court, plus il aura de chance d'être choisi. La différence avec les algorithmes classiques de Monte Carlo est que l'on exécute toujours l'événement choisi, sa probabilité d'exécution intervenant au moment du choix et non pas après.

Afin d'avoir une résolution en temps de la simulation il faut maintenant s'interroger sur le temps dt_{KMC} qu'il faut attribuer à chaque pas KMC. Si l'on a un seul événement, on effectuera toujours cet événement. Le temps qu'il faut alors attribuer au pas KMC est donc $dt_{KMC} = \tau_i$. S'il y a plus d'un seul événement, l'expression est plus complexe. Considérons l'événement e_k. En moyenne, il faut effectuer $n(k) = 1/p(k)$ tirages avant de l'effectuer. On ajuste alors le temps dt_{KMC} de sorte qu'il se soit écoulé le temps $t = \tau_k$:

$$dt_{KMC} = \frac{\tau_k}{n(k)} = \frac{dt}{\sum_i dp_i} \tag{3.14}$$

Ce résultat s'interprête par le fait que dt_{KMC} correspond au temps caractéristique au bout duquel il se sera passé un événement, quel qu'il soit, sur la surface. On détermine une expression équivalente en considérant que, pour un pas KMC, les différents événements sont en concurrence. On trouve :

$$dt_{KMC} = \left(\sum_i \frac{1}{\tau_i} \right)^{-1} \tag{3.15}$$

Il faut bien sûr remarquer que, en réalité, dt_{KMC} n'est pas constant, comme nous le suggérons dans l'équation (3.14). À chaque pas KMC, on réactualise l'ensemble des événements et leurs probabilités selon les modifications qui sont intervenues ce qui modifie dt_{KMC}. Le schéma général de déroulement de l'algorithme est présenté dans la figure 3.6.

C Avantages et inconvénients de l'algorithme

L'algorithme que nous avons décrit est très rapide car il évite de choisir inutilement des événements qui ne se produisent pas, comme dans les schémas classiques de Monte Carlo. En effet le pas de temps dt_{KMC} est ajusté au problème tandis que dans un schéma classique, le pas de temps serait de l'ordre de l'inverse de la fréquence d'essai divisé par le nombre d'événements possibles. Cependant, dans notre algorithme, nous perdons certaines informations telles que les fluctuations. Ce problème est évident lorsqu'il n'y a qu'un seul événement. Cet événement a un temps caractéristique d'exécution τ : c'est le temps moyen qu'il faut attendre pour que l'événement se passe. Dans la réalité le temps qu'il faut attendre entre

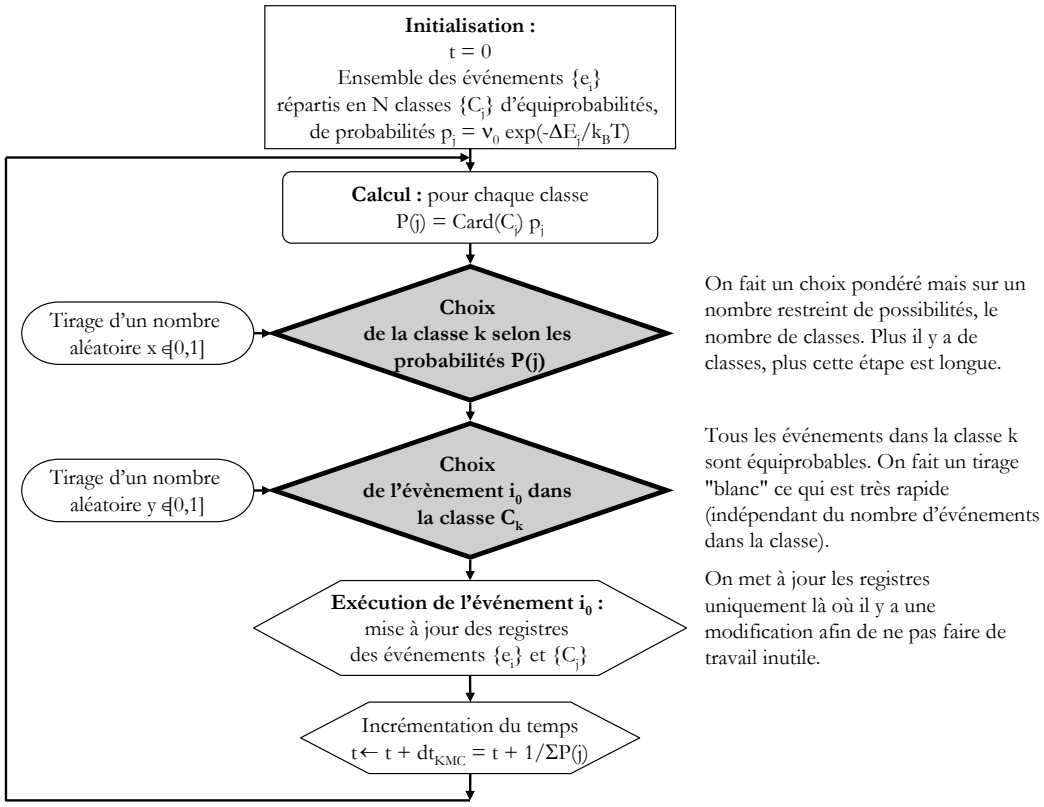

FIG. 3.6 *Schéma de principe de l'algorithme de KMC. Dans l'algorithme, nous trions les événements en 8 classes d'équiprobabilité et faisons le choix de l'événement en deux étapes, afin d'accélérer l'exécution. Ces classes sont : les événements de dépôt, la diffusion d'atomes isolés, le mouvement d'un atome en coupant n liaisons atomiques, et les événements "spéciaux" qui concernent les pièges.*

chaque exécution fluctue autour de cette moyenne. Cependant, dans notre algorithme, dt_{KMC} est constant : on perd tout l'aspect lié aux fluctuations. Plus il y a d'événements possibles, plus ce problème diminue mais cela peut causer des erreurs si l'on fait des simulations avec des temps très longs. Ce problème a été résolu récemment par B. Lehner [*Lehner*, 2003] avec un algorithme sensiblement différent du notre mais tout aussi performant en terme de vitesse d'exécution.

On peut s'interroger sur la pertinence de réaliser des calculs de KMC alors que des algorithmes plus précis tels que la dynamique moléculaire existent. L'atout du KMC vient du fait qu'il permet des simulations sur des échelles de temps et d'espace beaucoup plus grandes que les autres algorithmes. Par contre, comme on l'explique après, le KMC requiert le calcul des paramètres énergétiques des processus que seuls des algorithmes comme la dynamique moléculaire en potentiels semi-empiriques ou les calculs *ab initio* fournissent. Il faut donc réaliser des calculs *multi-échelles* afin de tirer parti au maximum des avantages des différents algorithmes.

3.2.2 Traitement des différents événements

Pour réaliser un programme de simulations KMC appliqué à la croissance cristalline, il faut lister les différents processus possibles sur la surface. Ceci est similaire à l'inventaire que l'on a fait pour le modèle d'équations maîtresses au chapitre 1 et au début de ce chapitre. Dans un souci d'efficacité de l'algorithme, et afin de limiter les processus à ceux qui sont indispensables pour décrire la physique du problème, nous n'avons gardé qu'un nombre restreint d'événements.

Avant de détailler les différents processus, il nous faut préciser deux hypothèses de notre programme : nous nous sommes restreints à un problème purement bi-dimensionnel étant donnés les faibles taux de couverture que nous considérons et nous considérons que les adatomes ne peuvent être que dans les sites atomiques du substrat (on n'a donc pas accès à des effets de relaxation d'îlots par exemple).

Le "substrat" est décrit par un réseau hexagonal de site atomiques. Les simulations ont été réalisées sur des surfaces de l'ordre 500×500 sites (excepté lorsque les densités d'îlots étaient très basses où nous avons considéré des surfaces plus grandes) avec des conditions aux limites périodiques.

A Dépôt

Le premier processus à décrire est le dépôt d'adatomes sur la surface. Ce type de processus n'est pas thermiquement activé et ne peut pas être décrit avec une barrière d'énergie. Par contre, pour un flux F donné, on connaît le temps caractéristique entre chaque dépôt d'adatome. Ce temps est $\tau_{depot} = (n_{site}F)^{-1}$ où n_{site} est le nombre de sites dans la surface de simulation. On prend ensuite le problème à l'envers et on cherche quelle est la probabilité de déposer un adatome en un temps dt. De manière analogue à celle décrite au paragraphe 3.2.1, on trouve $dp_{depot} = dt/\tau_{depot}$. Ainsi le dépôt est traité de manière statistique comme n'importe quel événement. On remarque que la vitesse de ce processus est indépendante de la température.

B Événements de diffusion

Concernant les processus liés à la diffusion, nous nous sommes restreints à ne décrire que la diffusion d'adatomes par des simples sauts. Ceci est tout à fait raisonnable car, dans le cas de la diffusion d'adatomes de Co sur Au(111), Bulou *et al.* ont montré par des calculs de Dynamique Moléculaire qu'en-dessous de 350 K les doubles sauts sont très rares [*Bulou et al.*, 2003]. Pour décrire la diffusion d'adatomes nous n'avons donc besoin que de deux ingrédients : la fréquence d'essai ν_0 et la barrière de diffusion E_d. La probabilité de saut est donnée par l'équation (1.1).

Nous n'avons pas inclus de manière spécifique la mobilité d'îlots de taille supérieure à 1. Il faudrait en effet tenir compte de mouvements collectifs qui impliquent plusieurs atomes en même temps. Par contre, les îlots peuvent se déplacer en changeant de morphologie. Dans ce cas, c'est leur centre de masse qui se déplace.

Nous décrivons ensuite les énergies de liaisons entre atomes. Nous nous bornons à des interactions entre plus proches voisins. La barrière d'énergie pour qu'un atome se déplace en coupant n liaisons est évaluée par $E_d + nE_b$ où E_b est l'énergie de liaison entre deux atomes.

On décrit alors le fait qu'un atome puisse quitter un îlot déjà formé. Cette description nous permet de prendre en compte la diffusion d'atomes en bord d'îlots. Nous n'avons pas introduit spécifiquement la barrière de diffusion d'un atome en bord d'îlot mais nous calculons celle-ci en évaluant le nombre de "liaisons" coupées au cours du mouvement.

C Autres processus

Nous avons la possibilité d'introduire dans notre simulation d'autres processus tels que le piégeage ou l'échange d'atomes. Les barrières d'activation sont rentrées de manière *ad hoc* dans le programme.

3.2.3 Calcul des barrières d'énergie

Les simulations KMC, de même que les calculs d'équations maîtresses, ne sont pas auto-suffisantes puisqu'elles nécessitent que l'on donne les barrières d'énergie de chaque processus. Il faut donc avoir recours à des calculs plus élaborés qui prennent en compte l'interaction entre atomes et décrivent véritablement tout le cristal (volume du substrat et adsorbat). De tels calculs peuvent être réalisés soit par des calculs *ab initio*, soit par des calculs de Dynamique Moléculaire (DM) avec des potentiels semi-empiriques. C'est la deuxième méthode que nous avons choisie car elle est mieux adaptée aux cas que nous avons traités qui nécessitent un grand nombre d'atomes. Ces calculs ont été réalisés par H. Bulou et C. Goyhenex[1].

Les calculs DM sont basés sur des potentiels de liaisons fortes dans l'approximation du second moment [*Ducastelle*, 1970]. Les paramètres libres des potentiels homo-atomiques (Au-Au et Co-Co) sont ajustés aux valeurs expérimentales d'énergie de cohésion, énergie de surface [*Goyhenex et Bulou*, 2001], de paramètres de maille [*Kittel*, 1976] et de constantes élastiques. Les paramètres hétéro-atomiques (Co-Au) sont ajustés pour reproduire l'existence d'un gap de miscibilité dans le diagramme de phase de Au-Co [*Chado et al.*, 2004].

Deux types de calculs ont été réalisés. Tout d'abord pour déterminer le coefficient de diffusion des adatomes de cobalt, un calcul de Dynamique Moléculaire à température finie a été fait et le coefficient de diffusion a été déduit de la statistique de distance parcourue en fonction du temps, à l'aide de la loi (1.2) [*Bulou et al.*, 2003]. Pour les autres paramètres, un calcul de dynamique moléculaire trempée a été effectué. On impose la trajectoire d'un atome (par exemple on fixe la côte x) et on laisse relaxer la structure pour chaque valeur de x. On obtient alors la variation de l'énergie de l'atome en fonction de sa position [*Goyhenex et al.*, 2002; *Rohart et al.*, 2004].

3.3 Simulation de croissance par KMC et influence de la nanostructuration

Nous confrontons maintenant les résultats du modèle d'équations maîtresses aux simulations Monte-Carlo cinétique. D'une part, nous calculons la variation de la densité maximum d'îlots à l'aide du KMC, ce que nous comparons au résultat des équations maîtresses. D'autre

[1] H. Bulou et C. Goyhenex, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)

part, nous discutons la forme des îlots et les distributions de taille, ce qui n'est pas possible avec les simples équations maîtresses.

3.3.1 Comparaison entre simulations et équations maîtresses

Nous avons réalisé deux séries de simulations, l'une pour une surface homogène et l'autre pour une surface présentant des pièges. Dans les deux cas, nous utilisons les mêmes paramètres que pour la figure 3.2. Ces paramètres sont rappelés dans le tableau 3.1.

Paramètre	Valeur
E_d	0.12 eV
ν_0	3.2×10^{12} Hz
E_{Co-Co}	0.44 eV
E_t	0.28 eV
n_t	1/200
F	1/300 MC/s

Tab. 3.1 *Paramètres utilisés dans les simulations KMC présentées après.*

A Croissance sur une surface homogène

La première simulation a été réalisée sur une surface homogène. La densité maximum d'îlots déterminée dans les simulations KMC étant toujours proche de 0.1 MC (excepté dans le régime de post-nucléation où la saturation a lieu vers 0.3 MC), nous comparons le maximum de densité déterminé par KMC à la densité calculée par le modèle d'équations maîtresses pour $\theta = 0.1$ MC. Le résultat est montré dans la figure 3.7. Dans les deux calculs on observe trois régimes : le régime de post-nucléation ($T < 45\ K$), le régime de nucléation avec $i^* = 1$ (45 K< T <240 K) et le régime de nucléation avec $i^* = 2$ ($T > 240$ K). Les deux résultats sont en bon accord. On constate en particulier que les pentes trouvées dans chacun des régimes sont les mêmes ce qui montre que l'on peut effectivement les utiliser pour déterminer les paramètres énergétiques du problème (voir équation (1.14)). Ainsi, dans le régime $i^* = 1$, la pente déterminée par KMC est de 0.402 eV. D'après l'équation (1.10), elle est reliée à l'énergie de diffusion. On déduit que $E_d = 0.126$ eV, ce qui est en bon accord avec la valeur utilisée pour le calcul. Par contre, la valeur absolue de la densité est systématiquement surestimée par le calcul à l'aide des équations maîtresses. Cette erreur a déjà été relevée [*Bott et al.*, 1996] et montre que les équations maîtresses ne permettent pas une détermination précise du coefficient de diffusion des adatomes. Cette erreur vient de l'approximation de champ moyen dans les équations maîtresses.

B Croissance sur une surface présentant des pièges ponctuels

Nous avons également réalisé une simulation sur un réseau rectangulaire (taille de la maille : 12×16 sites atomiques) de pièges ponctuels. Le résultat est montré dans la figure 3.8. Les simulations reproduisent bien la forme de la courbe avec les trois régimes : le régime

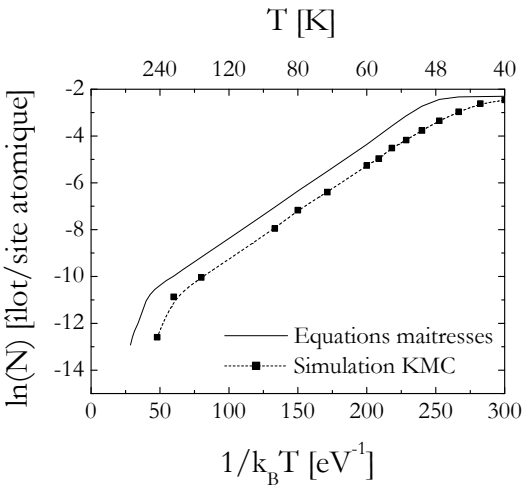

Fig. 3.7 *Croissance sur une surface homogène. Variation de la densité d'îlots en fonction de la température. Les carrés correspondent aux simulations KMC et la ligne en trait plein correspond au calcul à l'aide des équations maîtresses.*

homogène pour T <60 K, le régime organisé de 70 à 140 K et la décroissance rapide de la densité pour $T > 160$ K. Malgré le fait que les calculs à l'aide des équations maîtresses surestiment les densités, on a un bon accord entre les deux modèles et les pentes sont les mêmes. Dans le régime de croissance pour $T < 60$ K, la simulation KMC montre une pente de 0.402 eV, comme dans la simulation sur la surface homogène. On remarque par ailleurs que le résultat se superposent parfaitement avec celui obtenu sur la surface homogène, lorsque $T < 55$ K. Dans le régime pour $T > 160$ K, on trouve, dans la simulation KMC, une décroissance linéaire de la densité en fonction de la température comme prédit par le modèle des temps de résidence. La pente est de 0.130 eV. D'après l'équation (3.8), si l'on se situe à suffisamment basse température, cette pente doit être $\frac{1}{3}(E_d + E_t) = 0.133$ eV. Ce bon accord vient donc appuyer le modèle des temps de résidence que nous avons établi au début de ce chapitre. Par ailleurs, nous pouvons tester les formules que nous avons établies pour T_o et T_e. D'après la formule (3.6), l'organisation a lieu pour T supérieur à $T_o = 75$ K. Dans la simulation, on trouve $T_o = 70$ K . De même, le régime de croissance organisée à lieu jusqu'à $T_e = 180$ K d'après la formule (3.11). Dans la simulation on trouve $T_e = 160$ K. On obtient donc un bon accord entre les prédictions des formules et les simulations KMC.

Les modèles d'équations maîtresses montrent un bon accord avec les simulations Monte Carlo cinétique que nous avons réalisées. En particulier, on trouve les mêmes variations dans les deux calculs. Ceci permet en particulier de conforter le modèle des temps de résidence qui nous a permis de décrire, dans le cadre de la croissance sur un réseau de pièges, le régime de croissance qui suit le régime de croissance organisée. Cependant, il faut être conscient que les équations maîtresses ont tendance à surestimer les densités d'îlots en raison de l'approximation de champ moyen. Par conséquence, on surestime légèrement les températures de début et de fin du régime de croissance organisée lorsque l'on utilise les relations proposées ici.

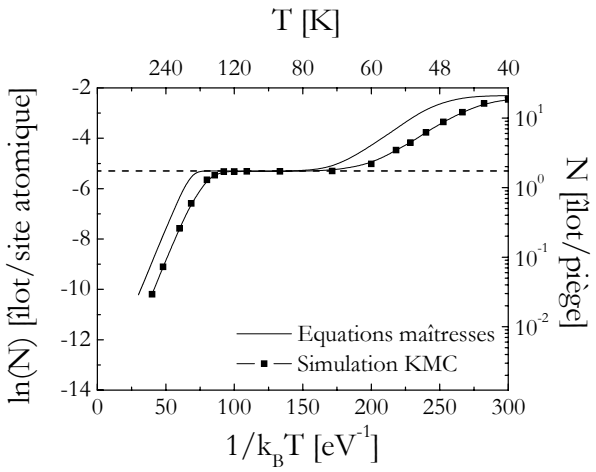

Fig. 3.8 *Croissance sur une surface présentant des pièges. Variation de la densité d'îlots en fonction de la température. Les carrés correspondent aux simulations KMC et la ligne en trait plein correspond au calcul à l'aide des équations maîtresses.*

3.3.2 Influence du réseau de pièges sur la distribution de taille

Une des motivations de la croissance organisée est d'obtenir des distributions de taille étroites. Nous allons comparer ces distributions obtenues par simulations Monte Carlo cinétique dans les cas de la croissance sur surface homogène et sur surface pré-structurée par un réseau de pièges ponctuels. A l'aide des images de la figure 3.9, nous avons déterminé les distributions pour différentes températures et pour les deux types de surface. Nous discutons alors l'influence des pièges sur les distributions, selon le régime de température. Les distributions de taille dans le cas de la surface homogène sont discutées à l'aide du modèle de Amar et Family [*Amar et Family*, 1995] que l'on a exposé au chapitre 1 (équation (1.15)) et dans le cas de la surface non homogène, nous élaborons un modèle basé sur une statistique binomiale.

A Régime de croissance à basse température

Lorsque l'on réalise la croissance sur une surface pré-structurée à une température inférieure à la température d'organisation T_o, on a une densité d'îlots plus grande que la densité de pièges. Ainsi, que la simulation soit réalisée sur une surface homogène (fig. 3.9(e)) ou sur une surface présentant un réseau de pièges (fig. 3.9(a)), on observe qualitativement le même résultat. Aucun ordre n'est visible sur la surface dans aucune des deux simulations. Dans ce cas, les distributions de taille sont identiques (voir figure 3.10). Ces distributions sont plus larges que ce qui est prédit par le modèle de Amar et Family. Ceci vient du fait que le rapport D/F est relativement bas (10^4) à cette température, si bien que l'on n'est pas encore dans le régime de validité de ce modèle ($D/F > 10^5$) [*Amar et Family*, 1995; *Brune*, 1998a].

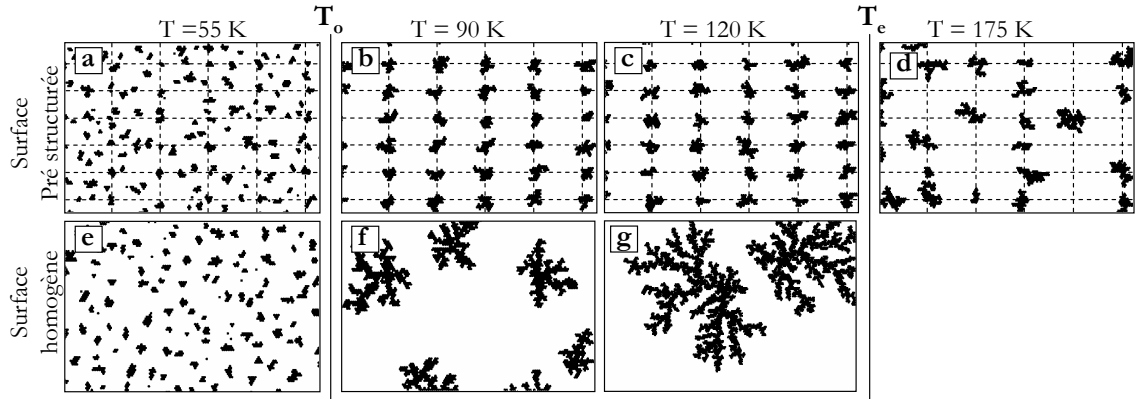

Fig. 3.9 *Images issues des simulations KMC. Les paramètres des simulations correspondent aux calculs des figures 3.8 (a-d) et 3.7 (e-g), et qui sont indiqués dans le tableau 3.1. Ainsi, les images (a)-(d) correspondent au cas de la croissance sur un réseau de pièges ponctuels situés à l'intersection des lignes en tirets et les images (e)-(g) correspondent au cas de la croissance sur surface homogène. Les taux de couverture sont 0.1 MC dans tous les cas. Les tailles d'images sont 72×80 sites atomiques (excepté (g) 108×120 sites atomiques). Les températures des simulations sont 55 K (a et e), 90 K (b et f), 120 K (c et g) et 175 K (d).*

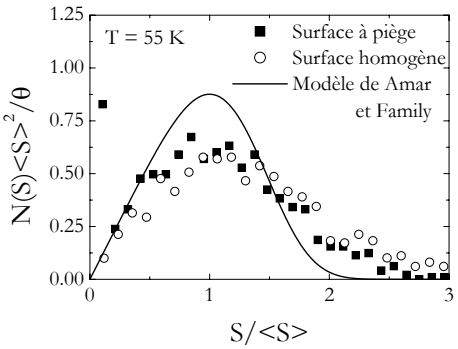

Fig. 3.10 *distribution de taille lors de la croissance à 55 K, dans le cas où la surface présente des pièges ou est homogène. La ligne continue correspond au modèle de Amar et Family [*Amar et Family*, 1995]*

B Régime de croissance intermédiaire ($T_o < T < T_e$)

Lorsque l'on considère une température plus élevée, la diffusion des adatomes est plus importante. Dans le cas de la croissance sur surface homogène, on observe des densités d'îlots plus faibles. Par ailleurs la forme des îlots est ramifiée (voir figure 3.9(f) et (g)) car les atomes diffusent peu au bord des îlots. Nous avons calculé les distributions de taille pour 90 K et 120 K (figure 3.11(a). Le résultat est identique pour les deux températures et est très bien ajusté par le modèle de Amar et Family. La forme de la distribution de taille est alors donnée

par :

$$N(S)\langle S\rangle^2/\theta = \frac{CS}{\langle S\rangle} e^{-a(S/\langle S\rangle)^{1/a}} \tag{3.16}$$

avec $a = 0.27$ et $C = 1.1$ [*Amar et Family*, 1995].

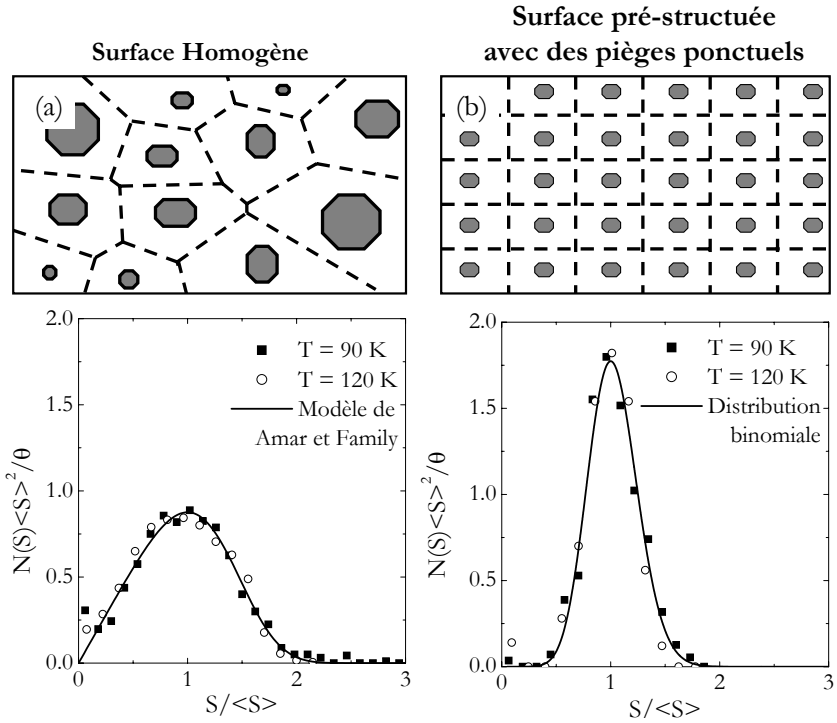

Fig. 3.11 *distribution de taille lors de la croissance à 90 et 120 K dans le cas où la surface (a) est homogène ou (b) est préstructurée avec des pièges périodiques. Les lignes continues correspondent aux modèles de distribution de taille (a) modèle de Amar et Family (équation (3.16)) et (b) modèle de la distribution binomiale (équation (3.17)). Au-dessus de chaque distribution de taille, le schéma montre les positions des îlots et les aires de Voronoï correspondantes.*

Lorsque l'on considère le cas de la surface pré-structurée, on observe une croissance organisée (voir figure 3.9(b) et (c)) : tous les pièges sont occupés et on ne trouve que très rarement des îlots en dehors des pièges, conformément à ce que l'on a calculé à l'aide des équations maîtresses (voir figure 3.3). Les distributions de taille pour $T = 90$ K et 120 K sont montrées dans la figure 3.11(b). Il n'y a pas de différence significative entre ces deux distributions ce qui signifie que la température ne les influence pas. Nous allons montrer que les distributions de taille peuvent être évaluées pas des considérations de statistiques simples, sans faire appel à la diffusion, ce qui prouve que la température ne joue aucun rôle dans ce problème. On suppose qu'un adatome déposé sur la surface rejoint toujours le piège (ou l'îlot) le plus proche. La distribution des tailles est alors donnée par une distribution binomiale [*Brune*, 1998a] et le nombre d'îlots contenant k atomes est :

$$p(k) = C_k^n \theta^k (1-\theta)^{n-k} \tag{3.17}$$

avec n le nombre de sites atomiques d'une cellule de Voronoï et θ le taux de couverture. L'écart quadratique moyen de la distribution de taille est donnée par $\sigma = [(1-\theta)/n\theta]^{1/2}$. Dans notre cas, on a $n = 200$ et $\theta = 0.1$ MC. On doit donc trouver une variance de 0.2. Cette distribution décrit parfaitement le résultat de la simulation (voir fig 3.11(b)).

Nous comparons maintenant les distributions dans le cas de la surface homogène et de la surface avec pièges. Dans ces dernières simulations, on trouve des distributions de taille très piquées et nettement plus étroites que celles trouvées dans le cadre de la simulation sur la surface homogène. On explique ce résultat en considérant les aires de Voronoï (assimilées aux aires de capture) des sites de nucléation. Dans le cas où l'on a une croissance homogène, la position des îlots est aléatoire. Ainsi, il existe une distribution large des aires de Voronoï des sites de nucléation (voir figure 3.11(a)). Dans le cas où la croissance a lieu sur des pièges organisés, tous les sites de nucléation ont la même aire de Voronoï (voir figure 3.11(b)) ce qui conduit à une distribution de taille d'îlots plus étroite. On note en particulier que l'uniformité des aires de Voronoï dans le cas de la croissance organisée était implicitement supposée lorsque l'on a établi le modèle de distribution binomiale. Ainsi, le fait que la distribution de taille est étroite dans le cas de la croissance organisée, est attribuée au fait que les pièges (ou les sites de nucléation) sont organisés. Nous justifions ceci plus encore en considérant le cas d'une croissance sur une surface où les pièges sont répartis aléatoirement. La simulations KMC à 90 K sur une telle surface montre une croissance "organisée" au sens où les îlots nucléent uniquement sur les pièges. La distribution de taille (voir figure 3.12) est cependant très large. En effet dans ce cas les aires de Voronoï des sites de nucléation ne sont pas uniformes. De ce point de vue, on est alors plus proche du cas de la nucléation homogène. Cependant, cette distribution de taille n'est pas non plus décrite par le modèle de Amar et Family qui prévoit une distribution de taille plus étroite. En effet, il n'y a une différence importante entre ce cas et le cas de la nucléation homogène : lorsque l'on considère la nucléation sur des sites répartis aléatoirement la position des sites de nucléation est imposée tandis que dans le cas de la nucléation homogène, elle est libre.

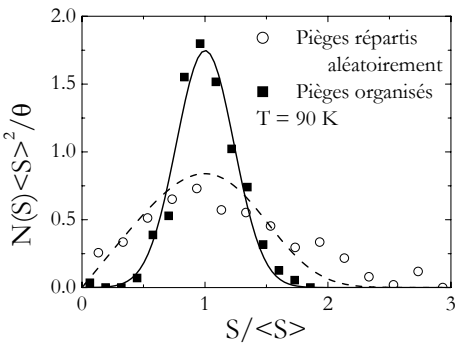

Fig. 3.12 *Effet de l'organisation des pièges : distribution de taille lors de la croissance à 90 K dans le cas où la surface présente des pièges organisés (■) ou répartis de manière aléatoire (○). La ligne continue correspond au modèle de distribution binomiale et la ligne en pointillés correspond au modèle de Amar et Family.*

C Régime de croissance à haute température

Dans le cas d'une surface avec des pièges ponctuels et lorsque la température est supérieure à T_e, on n'est plus dans le régime de croissance organisée. De nombreux pièges sont vides mais on remarque que la grande majorité des îlots est placée sur des pièges. En effet, les pièges retiennent suffisamment longtemps les adatomes pour augmenter la probabilité d'y nucléer un îlot par rapport aux autres sites de la surface. Ce résultat est par ailleurs cohérent avec le calcul de la figure 3.3 qui montre que si T est modérément supérieure à T_e, la majorité des îlots est positionnée sur les pièges. On n'observe cependant pas d'ordre sur la surface, les îlots étant répartis de manière aléatoire sur le réseau de pièges. Ainsi, les aires de capture des îlots ne sont plus identiques ce qui provoque un élargissement de la distribution de taille, ce que l'on constate sur la figure 3.13. Par ailleurs, la distribution de taille s'ajuste parfaitement sur le modèle de la croissance homogène ce qui montre que, de ce point de vue, l'influence des pièges est faible.

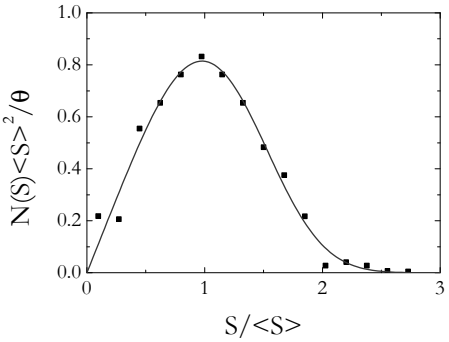

Fig. 3.13 *distribution de taille lors de la croissance à 175 K dans le cas où la surface présente des pièges organisés. La ligne continue correspond au modèle de Amar et Family.*

D Conclusion sur les distributions de taille

Grâce aux simulations Monte Carlo cinétique, nous avons mis en évidence l'effet des pièges sur les distributions de taille des îlots formés sur la surface. Lorsque l'on considère la croissance sur une surface homogène, les îlots peuvent nucléer de manière aléatoire sur la surface. Il existe alors une distribution des aires de capture (ou aires de Voronoï) des sites de nucléation ce qui conduit à une distribution de taille large, décrite par le modèle de Amar et Family [*Amar et Family*, 1995]. En revanche, lorsque l'on considère la croissance organisée, les îlots ne nucléent que sur les pièges. Dans ce cas, tous les sites de nucléation ont la même aire de capture ce qui conduit à une distribution de taille étroite, décrite par une distribution binomiale.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé des modèles performants pour décrire la croissance organisée sur des surfaces présentant un réseau de pièges ponctuels.

Tout d'abord, le modèle d'équations maîtresses a été étendu afin de tenir compte de la présence de pièges ponctuels. Dans ce cas, la résolution numérique des équations montre l'existence de trois régimes en fonction de la température : (i) Le régime de croissance organisée où la densité d'îlots est égale à la densité de pièges existe pour la gamme de température $[T_o, T_e]$. (ii) A basse température ($T < T_o$), on retrouve une croissance homogène car le libre parcours moyen des adatomes est inférieur à la distance entre pièges. (iii) A haute température ($T > T_e$), nous avons introduit un modèle de *temps de résidence*. Il permet de décrire avec succès ce régime de hautes températures comme une croissance homogène qui implique une énergie de diffusion effective plus forte à cause de l'influence des pièges. Grâce à cette étude, nous avons alors déterminé l'influence des différents paramètres sur la gamme de température où l'on obtient la croissance organisée. T_o est déterminée par la densité de pièges et le coefficient de diffusion des adatomes. T_e dépend du gain d'énergie des adatomes dans les pièges et de la densité de pièges. Enfin, nous avons soulevé, à l'aide de ce modèle le problème d'un piégeage thermiquement activé par échange de l'adatome avec un atome du substrat. Bien que ce type de mécanisme soit communément admis pour décrire la croissance organisée du nickel ou du cobalt sur Au(111), nous avons montré qu'il est particulièrement défavorable pour obtenir un régime de croissance organisée. Nous verrons au cours du chapitre 4 comment réconcilier ce paradoxe en proposant un nouveau mécanisme pour la croissance organisée.

Dans un deuxième temps, à l'aide de simulations Monte Carlo cinétique (KMC), nous avons étudié l'influence de la nanostructuration de la surface sur les distributions de taille des îlots. Nous avons alors montré que, contrairement au cas de la nucléation homogène ou au cas de la nucléation sur des pièges non organisés, la nucléation sur un réseau de pièges conduit à une distribution de taille étroites. Ceci est interprété par le fait que, dans ce dernier cas, les aires de capture des îlots (assimilées aux aires de Voronoï) sont identiques. On décrit alors la distribution de taille par une loi binomiale.

Les outils introduits ici (lois d'échelle, simulations Monte Carlo cinétique) ouvrent la voie à une étude des mécanismes de nucléation sur des surfaces présentant des pièges ponctuels. Ainsi les lois d'échelle permettent d'estimer l'énergie de piégeage des adatomes dans les pièges. Les simulations KMC nous permettront en outre d'aller plus loin et de tester des mécanismes plus complexes que ceux décrits par le modèle d'équations maîtresses.

Chapitre 4

Croissance organisée de nanoplots de cobalt et fer sur des surfaces d'or

Comme nous l'avons montré au chapitre 3, la croissance organisée est une méthode très puissante qui permet de créer des réseaux de nanoparticules avec des distributions de taille étroites. Nous avons alors établi, dans le cas de la nucléation sur un réseau de pièges, des relations entre la plage de température pour laquelle on observe la croissance organisée et les paramètres énergétiques du problème. Dans le but de bien déterminer les conditions optimales pour la croissance organisée, il est primordial d'identifier les mécanismes de piégeage et de déterminer leurs énergies caractéristiques.

Dans la littérature, deux types de substrats ont été identifiés comme pouvant conduire à la croissance organisée. Le premier présente une nanostructuration qui forme des cellules séparées par des barrières de diffusion pour les adatomes. On a donc des pièges étendus qui confinent les adatomes dans les cellules. Les nanoplots se forment dans la cellule sans en dépasser. C'est le cas par exemple des réseaux de dislocation d'argent sur Pt(111) [*Brune et al.*, 1994b; *Brune et al.*, 1998b] (voir fig. 1.8), de la reconstruction (7×7) de Si(111) [*Kocán et al.*, 2004]. Le deuxième type de substrat présente des pièges ponctuels, c'est à dire qu'il y a des sites particuliers sur la surface qui piègent les adatomes. On forme alors des nuclei d'îlots dans les pièges (typiquement de 1 à 3 atomes) et les îlots croissent autour de ceux-ci. Dans ce cas, l'extension des nanoplots n'est pas limitée à la taille du piège. On retrouve ce type de piège sur plusieurs substrats : les coudes de la reconstruction de Au(111) pour la croissance de nombreux métaux [*Chambliss et al.*, 1991; *Voigtländer et al.*, 1991a; *Voigtländer et al.*, 1991b], les lacunes d'oxygène sur MgO pour la croissance du paladium [*Haas et al.*, 2000; *Giordano et al.*, 2001] (bien que ce dernier substrat ne soit pas auto-organisé, il conduit à une croissance hétérogène similaire sur le réseau de défauts). C'est ce type de substrat que nous avons considéré au chapitre 3 et c'est le même type de croissance qui se produit dans le système étudié ici : la croissance de nanoplots sur la surface modèle Au(788).

La surface Au(788) est une surface vicinale de Au(111), nanostructurée à deux dimensions grâce à la combinaison d'un réseau de marches mono-atomiques et de la reconstruction des plans (111). Au(788) présente un réseau des pièges ponctuels pour les atomes de Co [*Repain et al.*, 2002a] localisés à l'intersection des lignes de reconstruction et des bords de marches. Ce système offre la possibilité de faire croître des réseaux de nanoplots de cobalt présentant à la fois un ordre à grande distance et une distribution de taille étroite, ce qui en fait un

système modèle pour la croissance organisée. Dans ce travail, nous voulons déterminer les mécanismes atomiques qui conduisent à la croissance organisée. Dans un premier temps, nous nous intéressons à la croissance organisée des nanoplots de Co sur Au(788). Nous avons réalisé une série d'expériences de croissance à différentes températures que nous avons imagées à l'aide du STM à température variable. La comparaison des résultats de croissance à des simulations multi-échelle (Monte Carlo Cinétique et Dynamique Moléculaire) nous permet une détermination quantitative des mécanismes atomiques à l'origine de la croissance organisée. Nous étendons ensuite notre approche à la croissance organisée de nanoplots de fer sur Au(788) et Au(111).

4.1 Description des surfaces

4.1.1 La surface Au(111)

La surface Au(111) est la seule surface dense métallique à être reconstruite à température ambiante. Les observations en STM [*Barth et al.*, 1990], diffraction de rayons-X en incidence rasante [*Sandy et al.*, 1991] et diffraction d'atomes d'hélium [*Harten et al.*, 1985] ont montré que le plan de surface est plus dense de 4 % par rapport aux plans de volume. Cette compression des distances atomiques n'est pas uniforme sur la surface et conduit à la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$. Sur une période de 22 distances atomiques, dans la direction $[01\bar{1}]$, les atomes de surface sont successivement empilés en sites FCC (*i.e.* continuent l'empilement naturel ABC du volume) et HCP (*i.e.* empilés de manière ABA). Ces domaines sont séparés par des lignes de faute d'empilement (ou lignes de discommensuration) où les atomes passent de manière continue d'un empilement FCC à HCP [*Needs et Mansfield*, 1989; *Ibach*, 1997]. Sur les images STM (voir figure 4.1), on observe donc des lignes blanches, de 0.3 Å de hauteur, correspondant aux lignes de discommensuration. Par ailleurs, les domaines HCP étant plus étroits, on observe un réseau de doubles lignes. Ces lignes s'organisent à grande distance en un réseau de chevrons (voir figure 4.1), qui possède une période de l'ordre de 30 nm. Il a été proposé que le moteur de cette organisation est l'interaction élastique [*Narasimhan et Vanderbilt*, 1992]. Sur la figure 4.1(b), on aperçoit deux types de coudes [*Chambliss et al.*, 1991]. Sur le premier, les deux lignes s'écartent et l'une des lignes forme un "Ω". Ce type de coude est appelé *coude bombé*. Sur le deuxième coude, les deux lignes se resserrent. Ce coude est appelé *coude pincé*. La structure atomique de ces coudes est très particulière puisqu'ils présentent une dislocation de surface sur la ligne de reconstruction notée x (voir fig. 4.1(b) et [*Chambliss et al.*, 1991]). Enfin, à plus grande échelle, on observe des domaines de chevrons tournés les uns par rapport aux autres de 120°. De ce fait, la longueur de cohérence maximum des réseaux que l'on peut former ne peut pas excéder la centaine de nanomètres. Ceci est dû au fait que la reconstruction de surface a une symétrie plus basse que la surface nominale : l'existence de domaines permet alors de retrouver cette symétrie. En général, les frontières de domaines sont localisées au voisinage des marches mono-atomiques (voir figure 4.1(a)), en raison de la forte interaction entre la reconstruction et les bords de marches [*Repain et al.*, 1999].

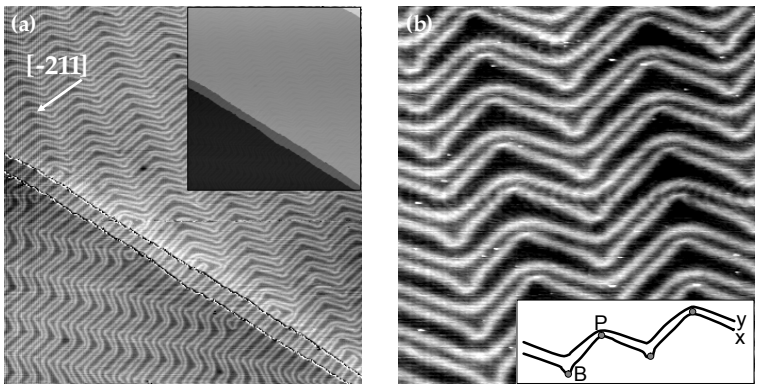

Fig. 4.1 *Images STM de la reconstruction de la surface Au(111). (a) Image 200×200 nm^2 où l'on a soustrait le profil des marches mono-atomiques pour faire ressortir la reconstruction (encart : image brute). (b) Image 60×60 nm. Le schéma représente les deux lignes de la reconstruction notées* x *et* y *d'après [*Chambliss et al.*, 1991]. Les lettres* P *et* B *indiquent les deux types de coudes, respectivement pincé et bombé. Les cercles indiquent la position des dislocations de surface.*

4.1.2 Les vicinales de Au(111)

Comme nous l'avons présenté au chapitre 1, un moyen de résoudre le problème de la coexistence des différents domaines de reconstruction sur Au(111) est d'utiliser une surface vicinale.

La surface Au(788) (voir figure 4.2) présente une succession régulière de marches mono-atomiques de type {111}. Les terrasses contiennent de manière nominale 16 rangées atomiques, soit une largeur de 3.9 nm. Les marches sont suffisamment espacées pour que les plans (111) soient reconstruits, à la manière de la surface Au(111). La période des doubles lignes est cependant légèrement plus grande que sur Au(111) (25 distances atomiques au lieu de 22) car une partie de la contrainte de surface est relaxée via les marches. En raison de l'interaction de la reconstruction avec les bords de marches [*Repain et al.*, 1999], les lignes de discommensuration sont perpendiculaires aux bords de marches. Elles ne sont pas exactement parallèles entre elles comme sur la surface Au(111) mais légèrement en V. Elles séparent des domaines où les atomes du dernier plan sont en sites FCC et en site HCP. On peut noter qu'à la différence de la surface (111), Au(788) ne présente pas *a priori* de dislocation de surface. La combinaison du réseau de marches avec la reconstruction conduit à une nanostructuration de la surface à deux dimensions. Dans la direction $[\bar{2}11]$ (direction perpendiculaire aux marches), la période est 3.9 nm et dans la direction $[01\bar{1}]$ (parallèle aux bords de marches), la période est 7.2 nm. C'est cette nanostructuration qui est utilisée pour la croissance organisée.

En plus de permettre d'obtenir un ordre à grande distance, les surfaces vicinales offrent la possibilité de jouer sur la périodicité du réseau, en modifiant l'angle de désorientation par rapport aux plans (111). Dans ce travail, nous avons utilisé Au(677) (réseau 3.4×8.1 nm), Au(788) (réseau 3.9×7.2 nm) et Au(11,12,12) (réseau 5.9×7 nm). En outre, si l'on utilise des surfaces à bord de marches {100}, on peut observer des motifs de nanostructuration beau-

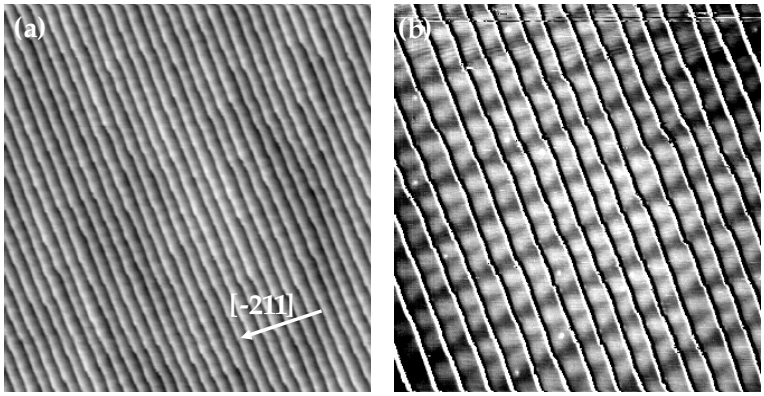

Fig. 4.2 *Images STM de la surface Au(788). (a) Image 100×100 nm. (b) Image 60×60 nm où l'on a soustrait le profil des marches mono-atomiques pour faire ressortir la reconstruction.*

coup plus complexes que ceux présentés ici, et qui peuvent également servir à la croissance organisée [*Repain*, 2001; *Rousset et al.*, 2003].

4.2 Croissance du cobalt et du fer sur Au(788)

Dans cette première partie, nous nous intéressons à la croissance de nanostructures de cobalt et fer sur Au(788). La nanostructuration de la surface Au(788) permet en effet de conduire à une croissance organisée qui combine à la fois un ordre à longue portée et une distribution de taille étroite [*Repain et al.*, 2002a]. Nous présentons d'abord les résultats de croissance pour le cobalt. Ensuite à l'aide des simulations KMC, nous déterminons les mécanismes atomiques qui conduisent à la croissance organisée. Enfin, nous appliquons les concepts de la croissance organisée au cas du fer sur Au(788).

4.2.1 Description de la croissance du cobalt sur Au(788)

La surface Au(788) permet d'obtenir une croissance organisée d'un réseau de nanoplots ayant la période de la reconstruction. Lorsque l'on dépose du cobalt à température ambiante, les îlots viennent nucléer à l'intersection des lignes de reconstruction et des bords de marches [*Repain et al.*, 2002a]. Il y a donc à cet endroit des pièges pour les atomes de cobalt qui constituent des sites préférentiels de nucléation. Le résultat de la croissance à température ambiante est présenté pour deux taux de couverture dans la figure 4.3. Dans la figure 4.3(b), on observe une bonne reproduction de la nanostructuration de la surface. Les îlots de cobalt ont des formes allongées le long des marches et sont situés à cheval sur les bords de marche. Ils ont deux couches atomiques d'épaisseur, si l'on compte à partir de la terrasse du bas. La distribution de taille des îlots est relativement large ($\delta S/\langle S\rangle = 1.2$), plus large notamment que dans le cas de la croissance sur Au(111) ($\delta S/\langle S\rangle = 0.5$).

Il y a un fait marquant. La nucléation ayant lieu à l'intersection des lignes de reconstruction et des bords de marches, on s'attendrait à observer un réseau de paires d'îlots (doublets). En effet, il y a deux lignes de reconstruction par maille de la nanostructuration. Or il n'en

est rien : on observe à chaque fois un seul îlot par maille de la nanostructuration. La forme allongée des îlots laisse penser que les îlots sont créés par la coalescence entre deux petits îlots qui ont chacun nucléé sur une des deux lignes de la reconstruction. L'image STM à plus bas taux de couverture de la figure 4.3(a) montre qu'en fait la nucléation des îlots est irrégulière. On constate de nombreuses inhomogénéités : certaines doubles lignes de la surface sont occupées par un doublet d'îlots comme attendu, tandis que d'autres sont vides. Par ailleurs, avant même que chaque site de la surface ne soit occupé, on observe la coalescence entre les deux petits îlots de certains doublets. Ceci conduit à une distribution bimodale qui témoigne de la coexistence de doubles lignes occupées par un et deux îlots et à plus fort taux de couverture, à un réseau d'îlots allongés. Ceci n'est pas en accord avec le scénario avancé au chapitre 3 où les atomes commencent à occuper les pièges puis viennent faire grossir les îlots. Dans ce type de simulation, nous n'avons jamais mis en évidence de distribution bimodale.

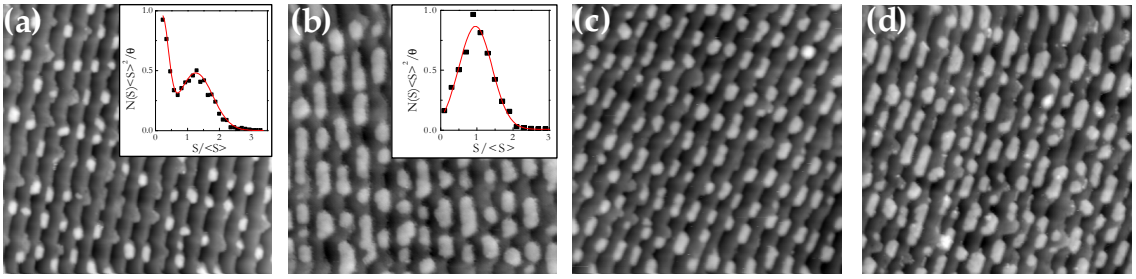

Fig. 4.3 *Images STM (60×60 nm²) de la croissance du cobalt sur Au(788) au voisinage de la température ambiante. (a) 0.2 MC et (b) 0.4 MC à température ambiante. Les encarts donnent les distributions de taille correspondantes. (c) 0.3 MC à 280 K. (d) 0.4 MC à 340 K*

Nous allons voir que la température ambiante est très particulière pour ce système : elle correspond à la température où les mécanismes de piégeage cessent d'être efficaces. En effet, si l'on effectue la croissance à une température légèrement supérieure à la température ambiante, on perd progressivement la qualité de l'ordre, tandis que si l'on diminue légèrement la température, la qualité de l'ordre augmente, comme le montrent les figures 4.3(c) et (d).

A Influence de la température sur le dépôt

Une étude systématique de la croissance en fonction de la température du substrat est donc nécessaire afin de comprendre les mécanismes qui conduisent à l'organisation, et de déterminer les meilleures conditions de dépôt. Nous avons étudié la croissance du cobalt sur Au(788) en fonction du taux de couverture et de la température. Pour les dépôts à des températures inférieures à la température ambiante, nous avons réalisé les dépôts directement sous le STM, l'échantillon restant toujours à la température d'étude, afin d'imager exactement la morphologie de croissance sans la modifier par un recuit. Dans le cas des dépôts pour des températures supérieures à 300 K, les images ont été réalisées à température ambiante car le fait de refroidir l'échantillon après le dépôt ne modifie pas *a priori* la morphologie.

La figure 4.4 présente le résultat de la croissance à 40 K. On n'aperçoit aucun ordre sur la surface : les îlots sont répartis aléatoirement sur la surface. Par ailleurs la densité d'îlots

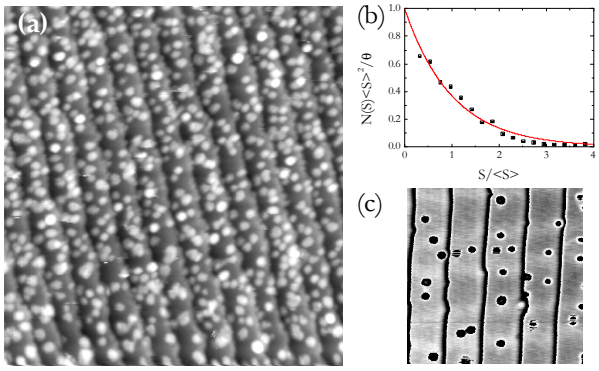

Fig. 4.4 *(a) Image STM (50×50 nm²) de 0.6 MC de cobalt déposé sur Au(788) à 40 K. (b) Distribution de taille. La ligne correspond à un ajustement à l'aide d'une exponentielle décroissante [*Amar et Family*, 1995]. (c) Image STM (12×12 nm²) d'adatomes de cobalt déposés à 43 K. Dans cette image, le contraste lié aux marches a été enlevé afin de faire ressortir les adatomes et les lignes de reconstruction (les adatomes apparaissent en noir).*

est grande (plusieurs îlots par maille de reconstruction), ce qui indique que la longueur de diffusion des atomes est inférieure à la distance entre pièges. La distribution de taille indique qu'aucune taille particulière n'est sélectionnée. On note en particulier que la probabilité d'observer des adatomes est non nulle. Un tel résultat est typique d'un régime où les adatomes ne bougent pas sur la surface, c'est à dire un régime de post-nucléation [*Amar et Family*, 1995; *Brune*, 1998a]. Les îlots ne grossissent que lorsqu'un atome est déposé directement dessus ou dans un site adjacent. La diffusion lente des adatomes est par ailleurs confirmée dans la figure 4.4(c). Cette image à très bas taux de recouvrement montre des adatomes isolés. Aucun site particulier n'apparaît et on trouve des îlots aussi bien sur les lignes de reconstruction, sur les bords de marches que sur les autres sites.

Si l'on effectue la croissance pour des températures de substrat légèrement plus élevées, la longueur de diffusion des adatomes augmente. On observe alors une diminution de la densité d'îlots. Ainsi à 55 K (voir figure 4.5(a)), on observe une densité d'îlots nettement inférieure à la précédente et la taille des îlots est plus grande. Cependant, la nucléation des îlots est au premier regard relativement homogène même si une observation attentive indique un début d'ordre qui correspond à la période de la reconstruction de la surface. Ceci indique que la longueur de diffusion des adatomes est supérieure à celle de la croissance à 40 K, et se rapproche de la distance moyenne entre pièges. On se situe donc dans un régime de transition entre la croissance homogène et la croissance organisée.

Pour des températures supérieures à 65-70 K, on voit clairement apparaître l'ordre sur la surface, comme le montre la figure 4.5(b). A 65 K, la quasi-totalité des îlots est située en bords de marche formant ainsi des sortes de chapelets d'îlots. Au sein de ces chapelets, on observe une périodicité (bien qu'elle ne soit pas encore très marquée) qui correspond à la périodicité de la reconstruction du substrat. Ainsi, on observe un nombre important d'îlots dans les pièges, à l'intersection entre les lignes de reconstruction et les bords de marches. Cette température correspond au début de la plage de croissance organisée. Toutefois l'organisation n'est pas parfaite. Quelques pièges sont encore vides (environ 25 %) et de nombreux îlots

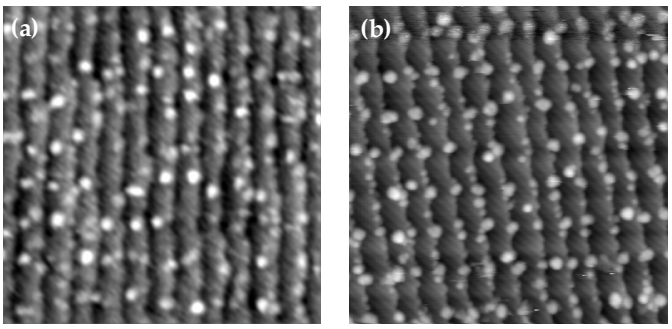

Fig. 4.5 *Image STM (50×50 nm^2) de 0.2 MC de cobalt déposé sur Au(788) à (a) 55 K et (b) 65 K. L'image à 55 K est prise à un taux de couverture relativement bas, si bien que la densité maximum d'îlot n'est pas atteinte.*

apparaissent en dehors de ces pièges (environ 35 %).

Lorsque l'on effectue la croissance à plus haute température, le nombre d'îlots positionnés en dehors des pièges diminue. La figure 4.6 montre que jusqu'à 170 K, on a une très bonne reproduction de la nanostructuration. Sur ces trois images, on constate un réseau de doublets d'îlots, ce qui indique que les îlots sont positionnés dans les pièges. La qualité du réseau (nombre d'îlots en dehors des sites préférentiels) est quasiment constante dans cette gamme de température mais la distribution des tailles d'îlots se resserre progressivement. La largeur à mi-hauteur passe de $\delta S/\langle S\rangle = 2.4$ à 90 K, à $\delta S/\langle S\rangle = 0.8$ à 170 K. On constate qu'il y a peu d'îlots en dehors des pièges (16 % à 90 K) et que peu de pièges sont vacants (15 % à 90 K). Les pièges jouent alors pleinement le rôle de sites préférentiels de nucléation. Toutefois, la proportion de défauts est nettement supérieure à celle prédite par le modèle d'équations maîtresses (voir notamment la figure 3.3). De même la largeur de la distribution de taille est supérieure à celle prévue par la distribution binomiale ($\delta S/\langle S\rangle = 0.5$) (voir chapitre 3). Par ailleurs, contrairement aux simulations du chapitre 3, la largeur des distributions de taille diminue lorsque l'on augmente la température. Ceci indique que la surface est donc plus complexe qu'un simple réseau de pièges ponctuels comme celui utilisé dans le chapitre 3. Il existe certainement d'autres sites relativement favorables. Par exemple, le bas de marche présente un gain d'énergie d'adsorption pour les adatomes [*Rohart et al.*, 2004] et constitue alors un piège étendu à une dimension sur la surface. Toutefois, les bords de marches n'augmentent pas la densité d'îlots. Les îlots formés au niveau de l'intersection entre les lignes de reconstruction et les bords de marches étant situés à cheval sur le bord de marche, les adatomes piégés en bas de marche peuvent les rejoindre en diffusant le long de la marche.

Il faut noter que le bon résultat obtenu ici est considérablement amélioré par un recuit à température ambiante [*Repain et al.*, 2002a; *Baudot et al.*, 2003b]. Lors du recuit, les deux îlots du doublet coalescent pour n'en former qu'un seul et la majorité des îlots en dehors des pièges disparaissent, soit par un phénomène de mûrissement d'Ostwald [*Brune*, 1998a] soit en disparaissant dans le volume de l'échantillon.

Si l'on augmente la température au-delà de 170 K, la qualité de l'ordre décroît (voir figure 4.7). Les distributions de taille s'élargissent, la densité d'îlots diminue légèrement

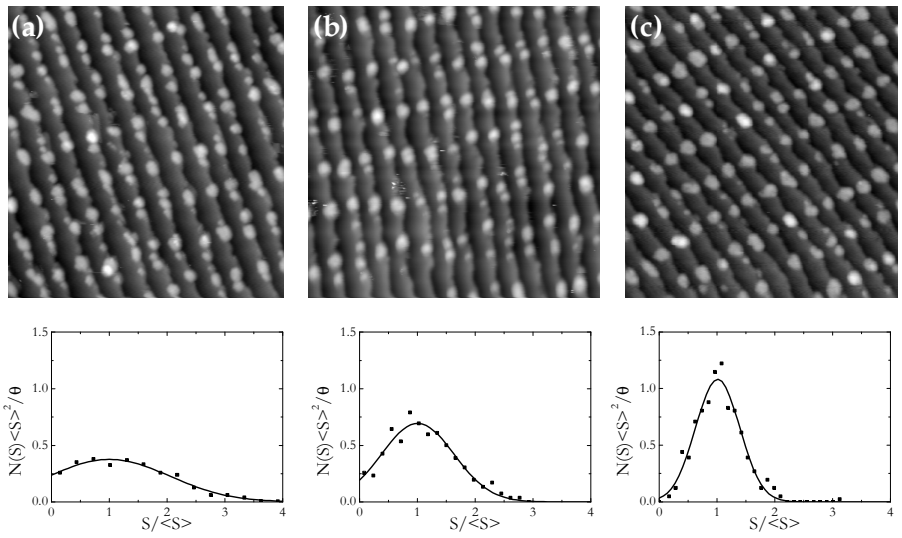

Fig. 4.6 *Images STM de cobalt déposé sur Au(788). (a) 0.4 MC à 95 K (50×50 nm²). (b) 0.3 MC à 135 K (60×60 nm²). (c) 0.3 MC à 170 K (60×60 nm²). Les distributions de taille pour chaque température sont données en-dessous des images. Les lignes correspondent à des ajustements par des gaussiennes.*

et le nombre de défauts augmente. Ainsi, au niveau de certains pièges, on n'observe plus de doublets d'îlots mais un seul îlot allongé le long de la marche. Cependant, on reste clairement dans un régime de croissance organisée jusqu'à 300 K, comme on peut le voir sur les figures 4.3(a) et (c). Cette dégradation de l'ordre (baisse de densité) dans le régime organisé n'apparaît jamais dans les résultats du modèle d'équations maîtresses et témoigne d'une modification des mécanismes de nucléation. Ceci sera discuté et élucidé à l'aide des simulations KMC par la suite.

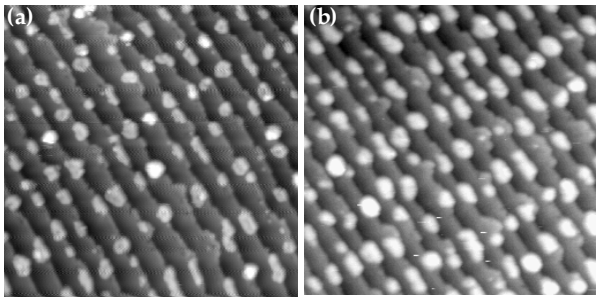

Fig. 4.7 *Images STM (60×60 nm²) de cobalt déposé sur Au(788). (a) 0.35 MC à 210 K. (b) 0.35 MC à 250 K*

Nous avons déjà indiqué que la température ambiante constitue la température maximum pour laquelle on obtient une croissance organisée sur la surface. Si l'on dépose le cobalt à une température légèrement supérieure à la température ambiante, la qualité de l'ordre diminue légèrement mais la nanostructuration du substrat maintient tout de même une certaine

impression d'ordre (voir figure 4.3). Si l'on effectue la croissance à des températures plus élevées, on perd totalement l'ordre et l'on retrouve une nucléation aléatoire (voir figure 4.8). A 480 K, des îlots triangulaires tronqués sont formés et positionnés aléatoirement sur la surface. Par ailleurs, la distribution de taille est large [*Repain et al.*, 2002a; *Repain et al.*, 2002b].

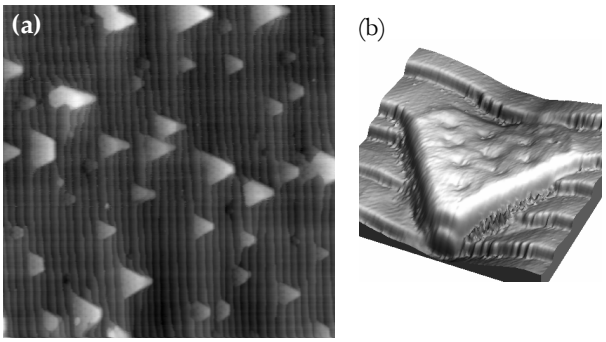

Fig. 4.8 *(a) Image STM (150×150 nm^2) de 0.6 MC de cobalt déposé sur Au(788) à 480 K. (b) Vue tridimensionnelle (20×20 nm^2) d'un îlot de l'image précédente.*

B Ordre à grande distance

Nous avons également étudié la qualité de l'ordre à grande distance dans ce système. En effet, comme on l'a remarqué au chapitre 1, l'intérêt de la surface Au(788) est de présenter une nanostructuration cohérente sur des distances macroscopiques, tandis qu'en général, les meilleurs résultats de croissance organisée sont limités à quelques centaines de nanomètres. Nous avons utilisé la diffusion des rayons X en incidence rasante aux petits angles (GISAXS) en collaboration avec l'équipe de Gilles Renaud[1], à l'ESRF. L'intérêt majeur de la diffusion aux petits angles est de mettre en évidence les structures de grandes périodes de la surface (de l'ordre de quelques nanomètres), en analysant l'espace réciproque au voisinage de la tache de réflexion spéculaire. Dans ce cas, on n'est pas sensible à l'ordre cristallin mais à l'ordre du super-réseau que constituent les îlots, d'où le nom de super-cristallographie [*Renaud et al.*, 2003].

L'étude a été menée sur une surface Au(677) crantée. Cette surface est qualitativement identique à la surface Au(788) mais l'angle de désorientation est légèrement plus important que pour la surface Au(788) (4° au lieu de 3.5°). Par ailleurs une désorientation azimutale de 5° par rapport à la direction [$\bar{2}$11] induit des crans mono-atomiques dans les marches (environ 2 à 3 crans par maille de reconstruction).

Afin de pouvoir séparer la contribution de la surface et du dépôt dans les mesures, nous avons commencé par étudier la super-cristallographie de la surface nue. On observe des tiges de diffusion liées à la nanostructuration de la surface, dans la direction des marches et de la reconstruction. Cette étude montre par ailleurs qu'un seul type de domaine existe, contrairement au cas de la surface Au(111) où trois domaines sont observés [*Fruchart et al.*, 2003]. Les tiges de diffraction sont très fines quelle que soit la direction considérée (périodicité liée

[1]Gilles Renaud, CEA DRFMC/SP2M/IRS et ESRF BM32, Grenoble

aux marches ou à la reconstruction). La largeur à mi-hauteur ($\Delta q/q \sim 3$ %) étant de l'ordre de la résolution expérimentale sur la ligne BM32, on peut conclure que l'ordre est cohérent sur des distances extrêmement grandes. Ceci contraste avec le cas de la reconstruction de Au(111). En effet, sur cette surface, l'ordre dans la direction $[1\bar{1}0]$ n'est qu'à courte portée (la période fluctue alors d'environ 25 %) en raison d'un désordre cumulatif d'une période à une autre. On observe alors des tiges de diffusion larges [*Fruchart et al.*, 2003]. On note que sur cette même surface, des tiges fines ($\Delta q/q \sim 3$ %) sont également observé dans la direction $[11\bar{2}]$.

Nous avons réalisé des mesures sur différents dépôts de cobalt réalisés à température ambiante. Les cartes de diffraction dans le plan $(q_{//}, q_z)$ sont montrées dans la figure 4.9 ($q_{//}$ et q_z sont des vecteurs du réseau réciproque respectivement parallèles et perpendiculaires à la surface). On observe toujours les tiges de diffusion aux mêmes positions que pour la surface nue. La nanostructuration du dépôt est donc bien cohérente avec celle de la surface. Par ailleurs, la largeur des tiges de diffusion n'est pas modifiée quel que soit le taux de couverture ce qui indique que le dépôt de cobalt ne modifie pas la qualité de l'ordre. Par contre, lorsque le faisceau est perpendiculaire aux marches, on observe une diminution de l'intensité diffusée en raison d'une interférence destructive entre la diffusion par le réseau de marches et le réseau de plots ce qui confirme la position des plots en bord de marche [*Leroy*, 2004].

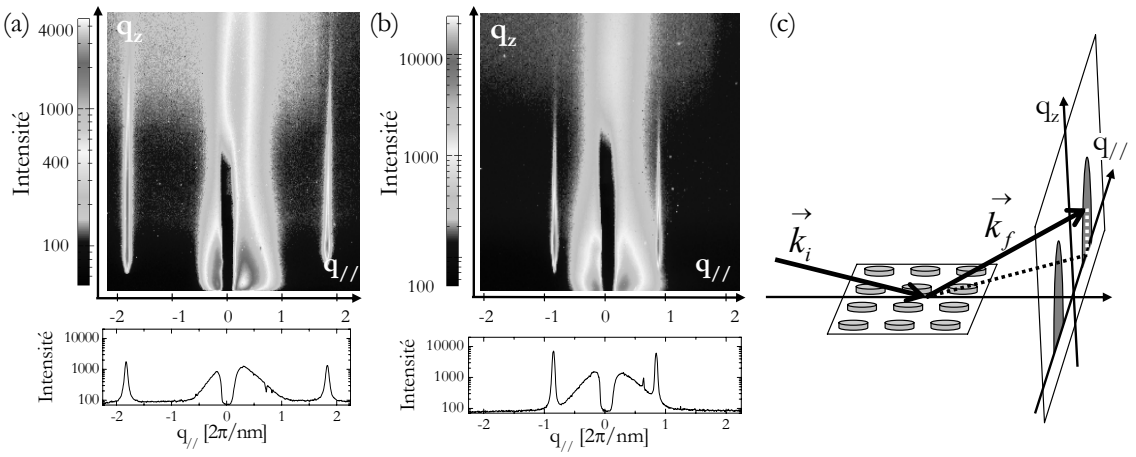

Fig. 4.9 *Cartes de diffraction GISAXS sur un réseau de plots (0.3 MC déposés à température ambiante). L'extinction d'intensité pour $q_{//} = 0$ est due à la présence d'un piège qui coupe la réflexion spéculaire. (a) Direction parallèle aux marches. (b) Direction perpendiculaire aux marches. La courbe en-dessous de chaque carte correspond à une coupe à q_z donné, tel que l'intensité soit maximum dans les pics de diffraction. (c) Principe du GISAXS. Les photons X arrivent avec le vecteur d'onde $\mathbf{k}_i$ et sont diffusés avec le vecteur d'onde $\mathbf{k}_f$ vers l'écran.*

C Analyse statistique

Afin d'aller au-delà d'une simple description qualitative des images STM, nous avons effectué une analyse statistique de la densité des îlots. Ces données nous permettent ensuite

d'utiliser les outils théoriques présentés au chapitre 3 pour comprendre les mécanismes de nucléation sur cette surface. Nous déterminons en premier l'évolution de la densité d'îlots avec le taux de couverture puis nous traçons la variation du maximum de densité en fonction de la température.

La figure 4.10 présente une série d'images en fonction du taux de couverture lorsque l'on dépose le cobalt à 95 K. On identifie le régime de nucléation où la densité d'îlots augmente (figure 4.10(a)). Le régime de croissance débute à partir d'environ 0.2 MC : le nombre d'îlots est constant et leur taille augmente. Le régime de coalescence est moins évident à distinguer car, au-delà de 0.3 MC on observe parfois la nucléation de nouveaux îlots. Ainsi, alors que certains îlots coalescent entre eux, on a en même temps la nucléation d'autres îlots ce qui fait que la densité ne décroît pas immédiatement. Par ailleurs, alors qu'à cette température on a une croissance organisée, les images pour $\theta > 0.3$ MC montre que l'organisation est moins bonne, car les nouveaux îlots nucléent en-dehors des pièges.

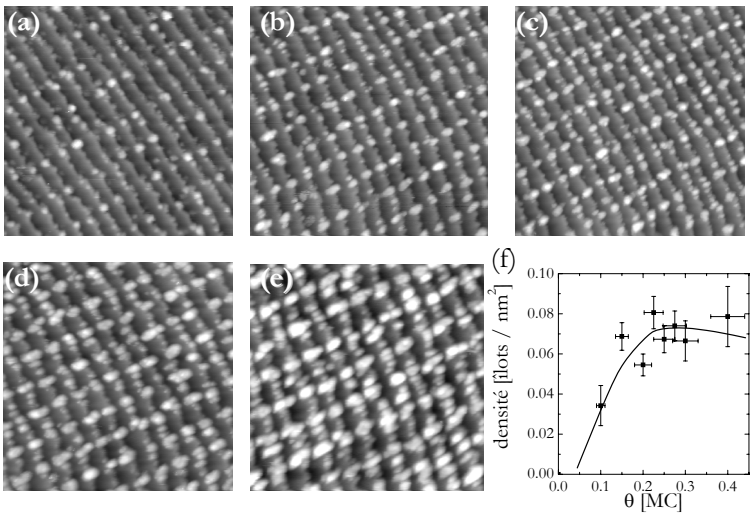

Fig. 4.10 *(a)-(e) Images STM de dépôts de Co sur Au(788) à 95 K. Les taux de couverture sont respectivement 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 et 0.4 MC. (f) Variation de la densité d'îlots en fonction du taux de couverture. La ligne continue est un guide pour les yeux.*

Nous avons mesuré pour chaque température la variation de la densité d'îlots en fonction du taux de couverture. Quelques résultats sont présentés dans la figure 4.11(a). On y distingue les trois régimes de nucléation, croissance et coalescence. On peut noter que plus la température est élevée, plus le taux de couverture, pour lequel le maximum de densité est atteint, est faible.

Pour chaque température, nous avons relevé le maximum de densité (n_{max}) que nous avons tracé dans un graphe d'Arrhenius (figure 4.11(b)). Cette figure indique que la nucléation n'est pas homogène sur la surface car on s'attendrait à une augmentation régulière de la densité en fonction de $1/T$ [*Brune*, 1998a]. On trouve une courbe qui présente un plateau de 70 K à 300 K, qui correspond au régime de croissance organisée, comme on l'a montré au chapitre 3 (voir notamment la figure 3.2). Cette courbe reflète bien la description des images STM. Pour les températures inférieures à 70 K, la densité est supérieure à la densité

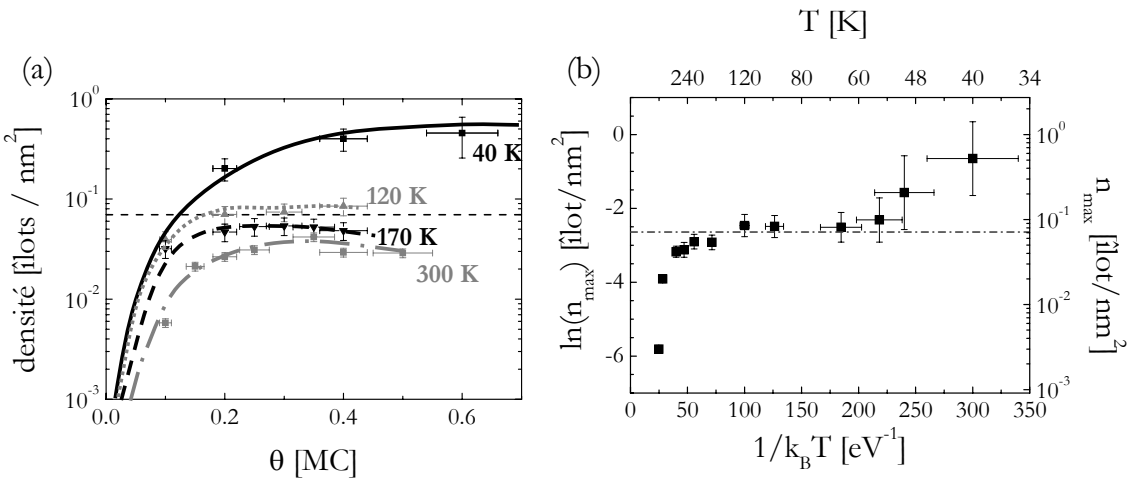

Fig. 4.11 *(a) Variation de la densité d'îlots en fonction du taux de couverture, pour différentes températures. La ligne horizontale en pointillé indique la densité de sites préférentiels. Les lignes courbes sont des guides pour les yeux. (b) Variation du maximum de densité d'îlots en fonction de la température, dans un graphe d'Arrhenius. La ligne horizontale en pointillé indique la densité de sites préférentiels.*

de pièges. Dans ce régime, la densité décroît régulièrement avec la température ce qui est caractéristique d'un régime de nucléation homogène. La largeur du plateau correspond à celle déterminée à partir des images. En particulier, à partir de la température ambiante, on passe rapidement de l'ordre au désordre. On constate également la dégradation de l'ordre entre 170 K et 300 K : la densité d'îlots passe alors progressivement de un îlot par piège à un îlot pour deux pièges (soit 1 îlot par maille de reconstruction) à 300 K. Enfin, la décroissance rapide de la densité d'îlots en fonction de la température au-delà de 300 K caractérise le retour vers une nucléation aléatoire.

4.2.2 Mécanismes atomiques pour la nucléation du cobalt

Il faut maintenant s'interroger sur l'origine de la croissance organisée du cobalt sur Au(788) et déterminer les mécanismes atomiques qui conduisent à une nucléation préférentielle à l'intersection des lignes de reconstruction et des bords de marche. Dans un premier temps, nous appliquons le modèle d'équations maîtresses du chapitre 3 au cas de Co/Au(788) en introduisant les paramètres de diffusion des adatomes de Co sur Au(788). Ensuite, nous allons au-delà de ce modèle et, à l'aide des simulations Monte Carlo cinétique, nous déterminons les mécanismes atomiques qui permettent de piéger les adatomes.

A Diffusion d'adatomes de cobalt sur l'or

La diffusion d'adatomes de cobalt sur Au(111) a été étudiée par dynamique moléculaire, à l'aide de potentiels semi-empiriques. La diffusion d'un adatome de cobalt isolé sur la surface Au(111) non reconstruite a été étudiée à différentes températures par Bulou *et al.* [*Bulou et al.*, 2003]. De la statistique de la distance parcourue en fonction du temps, on remonte au

coefficient de diffusion (équation (1.2)). L'énergie de diffusion est de 0.16 eV et le préfacteur du coefficient de diffusion est $D_0 = 5.8 \times 10^{12}$ Å^2/s. Si l'on considère que les sauts n'ont lieu que d'un site FCC à un autre, la surface explorée est $\sigma = 7.2$ Å^2, ce qui permet de déduire la fréquence d'essai $\nu_0 = 3.28 \times 10^{12}$ Hz (équation (1.3)). La diffusion d'adatomes sur la surface reconstruite a été également considérée [*Goyhenex et Bulou*, 2001; *Liu et al.*, 2002]. Dans ce cas, le calcul est fait en dynamique moléculaire trempée : on impose un chemin à l'adatome et on calcule l'énergie à chaque position. La barrière de diffusion est la différence entre la plus haute énergie et l'énergie du site de départ. Dans ce cas l'énergie est de 0.12 eV. Cette énergie est inférieure à celle trouvée sur la surface non reconstruite. Enfin l'énergie de liaison entre deux adatomes sur la surface a été calculée en mesurant la variation d'énergie quand on éloigne progressivement les deux atomes. Cette énergie est de 0.44 eV.

Paramètre	Valeur
Énergie de diffusion E_d	0.12 eV
Énergie de liaison entre 2 adatomes E_{Co-Co}	0.44 eV
Fréquence d'essai ν_0	3.3×10^{12} Hz

Tab. 4.1 *Paramètres calculés par dynamique moléculaire à l'aide de potentiels semi-empiriques pour la diffusion d'adatomes de cobalt sur Au(111).*

A l'aide de ces paramètres, on peut déterminer la température T_o (équation (3.6)) pour laquelle on commence à observer l'organisation sur la surface. La maille de la reconstruction (3.9×7.2 nm^2) contenant deux pièges, la densité de pièges est $n_t = 1/200$ (nombre de pièges par rapport au nombre de sites de surface). On trouve alors $T_o = 68$ K ce qui correspond bien au résultat expérimental. Par ailleurs, on sait que la croissance organisée cesse pour des températures supérieures à $T_e = 300$ K. On en déduit donc que le gain énergétique dans les pièges doit être de l'ordre de $E_t = 0.7$ eV (équation (3.10)). A l'aide de l'intégration numérique des équations maîtresses du chapitre 3, on ajuste l'évolution de la densité maximum d'îlots sur la surface en fonction de la température avec $E_t = 0.7$ eV (voir fig. 4.12). L'ajustement est bon même si une légère déviation est trouvée à basse température en raison de l'approximation de champ moyen. La fin du plateau de croissance organisée est bien décrite mais la décroissance de la densité est plus rapide que celle donnée par le modèle d'équations maîtresses. A cette température, l'énergie de liaison entre deux atomes de Co n'est pas suffisante pour garantir le fait que l'on soit dans un régime $i^* = 1$, comme on l'a toujours supposé dans le chapitre 3. Nous avons montré que le régime de croissance pour $T > T_e$ peut être décrit par un modèle de croissance homogène avec une énergie de diffusion effective qui tient compte des pièges. On applique donc le modèle des temps de résidence au cas où $i^* = 2$. On utilise alors l'énergie de diffusion effective (eq. (3.8)) dans l'équation (1.14), pour $i^* = 2$. En utilisant l'énergie de liaison entre deux atomes de cobalt E_{Co-Co}, on trouve la même pente que celle mesurée expérimentalement dans ce régime. Le tracé est donné dans la figure 4.12.

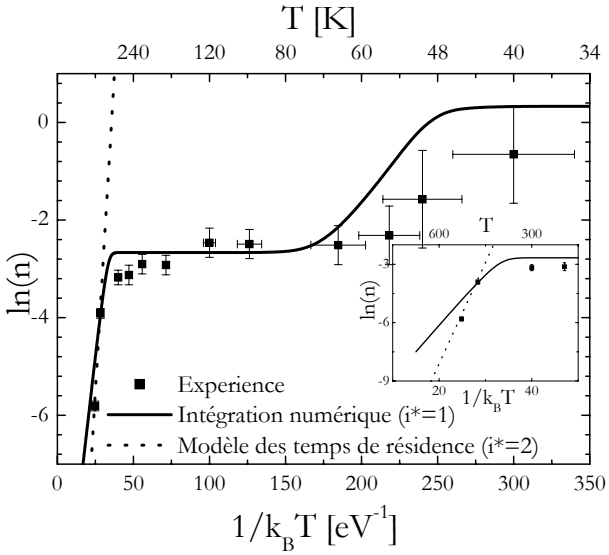

Fig. 4.12 *Comparaison entre la variation de la densité d'îlots expérimentale et le meilleur ajustement du modèle d'équations maîtresses (trait plein). La courbe en pointillé correspond au modèle des temps de résidence (eq. (3.8)) modifié pour tenir compte de l'énergie de liaison finie entre atomes de cobalt. L'encart est un agrandissement de la partie haute température qui fait ressortir l'amélioration de l'ajustement grâce au modèle des temps de résidence pour* $i^* = 2$.

B Deux mécanismes possibles : adsorption préférentielle et échange

Nous allons maintenant déterminer les mécanismes atomiques qui expliquent l'organisation. Pour cela, nous utilisons la simulation KMC afin de tester les différentes hypothèses. Nous comparons ensuite les énergies utilisées dans ces simulations avec des calculs de dynamique moléculaire. Les paramètres de diffusion pour le KMC sont ceux du tableau 4.1. On tient compte de la présence des pièges en ajoutant des sites "spéciaux" localisés d'après les images STM. On teste différents mécanismes dans ces pièges en ajustant la barrière d'énergie d'accès et le gain d'énergie, comme décrit par la suite. Dans un souci de simplification, et afin de ne pas alourdir le nombre de paramètres, nous n'avons pas tenu compte des autres spécificités de la surface. En particulier, la présence des marches devrait introduire une barrière Schwoebel pour passer d'une marche à une autre et des canaux de diffusion en bas de marche. En fait, comme nous nous intéressons à un régime de température où la longueur de diffusion des adatomes est inférieure à la largeur des terrasses, ce terme induit peu de modifications. Nous avons cependant vérifié que les simulations donnent des résultats sensiblement identiques si l'on impose des barrières Schwoebel infinies (adatomes confinés dans une seule terrasse). Nous avons également négligé la présence de barrières répulsives pour traverser les lignes de reconstruction. Ces lignes peuvent modifier la diffusion sur la surface (voir notamment le cas de Al/Au(111) [*Fischer et al.*, 1999] où l'énergie pour traverser une ligne est d'environ 0.6 eV). Dans le cas du cobalt, celle-ci est de l'ordre de 0.04 eV (voir figure 4.13a), soit le tiers de l'énergie de diffusion ce qui ne devrait pas modifier dramatiquement la diffusion. Sur les lignes de reconstruction, des canaux de diffusion ont également

été identifiés par des calculs de dynamique moléculaire [*Liu et al.*, 2002; *Bulou et Massobrio*, 2004b] et devraient guider les adatomes vers le bord de marche. La profondeur de ces canaux est de l'ordre de 0.1 eV (voir sur la figure 4.13(a)). Dans un souci de proposer un modèle simple, nous les avons négligés, ce qui est un choix discutable. La suite de ce travail montre que l'on arrive à un modèle minimal qui fonctionne bien. Une étude plus fine (mais avec plus de paramètres) devrait alors inclure ces canaux, de même que la présence des marches.

Le premier mécanisme auquel on pense est une adsorption préférentielle. Dans ce cas, un adatome dans le piège a un gain énergétique $E_{t,ads}$ par rapport aux autres sites de la surface. Un tel mécanisme a été montré par dynamique moléculaire [*Goyhenex et Bulou*, 2001] sur la reconstruction de l'or (111) comme l'indique la figure 4.13(a). L'atome a un gain de 0.1 eV lorsqu'il se trouve au-dessus d'une des lignes de reconstruction. Bien évidemment, ce calcul ne correspond pas exactement à la situation de la surface Au(788). Le piège sur Au(788) est localisé au voisinage du bord de marche, et légèrement décalé par rapport au centre de la ligne de discommensuration. En effet, à cet endroit, les atomes d'or sont plus susceptible de se déplacer et augmenter le gain d'adsorption. La structure atomique exacte de Au(788) n'étant pas connue et impossible à reproduire en dynamique moléculaire avec les potentiels semi-empiriques existants, il est impossible de réaliser le calcul exact qui correspond à notre cas.

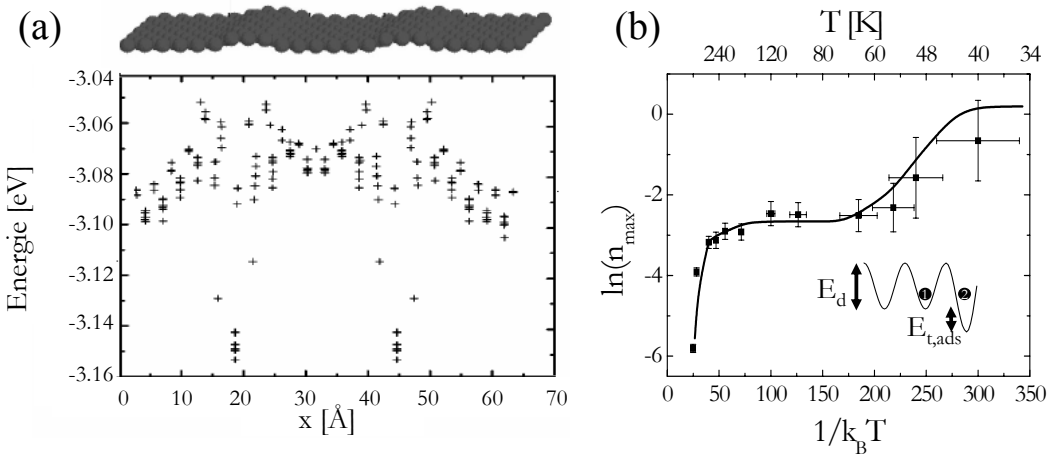

Fig. 4.13 *(a) Calcul de l'énergie d'adsorption d'un atome de cobalt par dynamique moléculaire sur la reconstruction de Au(111). Au-dessus de la figure, le schéma indique la position de la double ligne. (Figure extraite de la référence [*Goyhenex et Bulou, *2001]) (b) Résultat de la simulation KMC avec le mécanisme d'adsorption préférentielle (ligne), pour* $E_{t,ads} = 0.7$ *eV. Le schéma indique le modèle énergétique correspondant à ce mécanisme. La position* **1** *correspond à un site normal et la position* **2** *correspond à un atome dans le piège.*

Nous avons testé ce mécanisme à l'aide de la simulation KMC, le gain d'adsorption étant pris comme paramètre ajustable. On arrive à faire un ajustement très convaincant de la variation de la densité maximum d'îlots en fonction de la température (voir figure 4.13(b)). Ce calcul correspond en fait au calcul de la figure 4.12 avec les équations maîtresses. On reproduit très bien la position du début du plateau qui n'est pas liée au gain d'adsorption. L'accord est même meilleur qu'avec les équations maîtresses en raison de l'absence d'approximation

de champ moyen, ce dont nous avons déjà discuté (voir le chapitre 3). La fin du plateau est également bien reproduite à l'aide du gain $E_{t,ads} = 0.7$ eV. Il faut cependant garder un regard critique sur cette valeur. On trouve un gain 7 fois plus élevé que celui trouvé sur la surface (111) [*Goyhenex et Bulou*, 2001]. La présence de la marche peut augmenter le gain par rapport au cas de la surface plane mais l'écart semble tout de même trop grand. En effet, le gain d'adsorption d'un atome en bord d'une marche non reconstruite n'est que de 0.02 eV. On conclue donc que ce mécanisme d'adsorption préférentielle n'est pas capable d'expliquer l'organisation sur une aussi large gamme de température. Il faut donc trouver un autre mécanisme qui présente un gain de l'ordre de 0.7 eV.

On envisage donc la possibilité d'un échange dans le piège. Un tel mécanisme est communément invoqué pour expliquer la croissance organisée du nickel [*Meyer et al.*, 1996] et du cobalt [*Repain et al.*, 2002a] dans les coudes de la reconstruction de Au(111). Nous l'avons également observé pour des températures supérieures à 250 K sur Au(788), comme le montre la figure 4.14. Le fait que l'on n'observe ce mécanisme que pour des températures supérieures à 250 K indique qu'il est thermiquement activé. Par ailleurs, il est beaucoup plus fréquent d'observer l'échange à température ambiante qu'à 250 K ce qui conforte cette idée. Les calculs de dynamique moléculaire montrent qu'un fort gain énergétique $E_{t,ech}$ est attendu lorsqu'un adatome est inséré au centre d'une ligne de reconstruction [*Goyhenex et al.*, 2002]. Avant de tester ce mécanisme, il est primordial d'évaluer la valeur de la barrière d'échange dont on a vu l'effet capital au chapitre 3. Nous avons fait avec H. Bulou et C. Goyhenex un calcul d'échange d'un atome en bord de marche qui donne un ordre de grandeur de la barrière. L'atome est positionné en bord de marche. On diminue progressivement sa coordonnée z et on calcule à chaque fois l'énergie à l'aide de la dynamique moléculaire trempée. Le résultat est présenté dans la figure 4.15(a). On trouve ainsi une barrière d'échange $E_{a,ech} = 0.36$ eV.

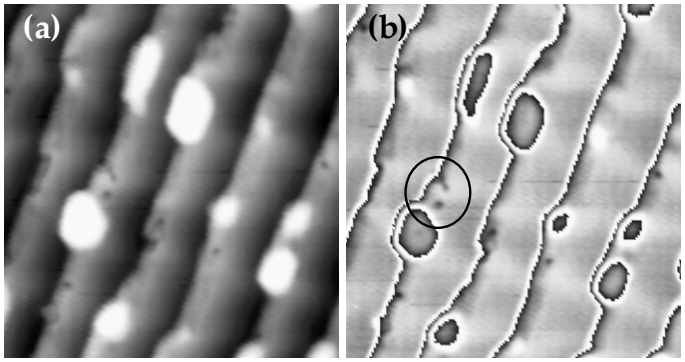

Fig. 4.14 *Images STM 20×20 nm^2 d'un dépôt de Co sur Au(788) à T=300 K (a) Image brute (b) Image où l'on a soustrait le profil des marches pour faire ressortir la reconstruction et les atomes (ou groupes d'atomes) insérés dans le plan de surface. Le cercle noir montre qu'en fait le site d'échange (piège) n'est pas unique au niveau de la ligne de reconstruction mais qu'il existe deux sites situés de part et d'autre de la ligne.*

Pour tester cette hypothèse, on réalise une simulation KMC en ne retenant que le mécanisme d'échange dans les pièges. La barrière d'énergie $E_{a,ech}$ est fixée à 0.32 eV et l'énergie pour quitter le site d'échange est fixée à $E_{desech} = 0.82$ eV comme dans le cas de l'étude pré-

cédente ($E_{desech} = E_{t,ads} + E_d$). Le résultat est présenté dans la figure 4.15(b). On n'observe pas d'accord entre ces simulations et l'expérience. En effet, alors que l'on attend l'organisation vers 60 K, le mécanisme d'échange n'est pas actif : la barrière d'échange étant trop forte, les adatomes ne peuvent effectuer ce mécanisme. La densité d'îlots diminue alors progressivement quand on augmente la température, comme dans le modèle de croissance sur une surface homogène. Ce n'est que vers 200 K que la décroissance ralentit en raison du mécanisme d'échange. Ce mécanisme ne peut donc pas expliquer à lui seul la croissance organisée sur cette surface.

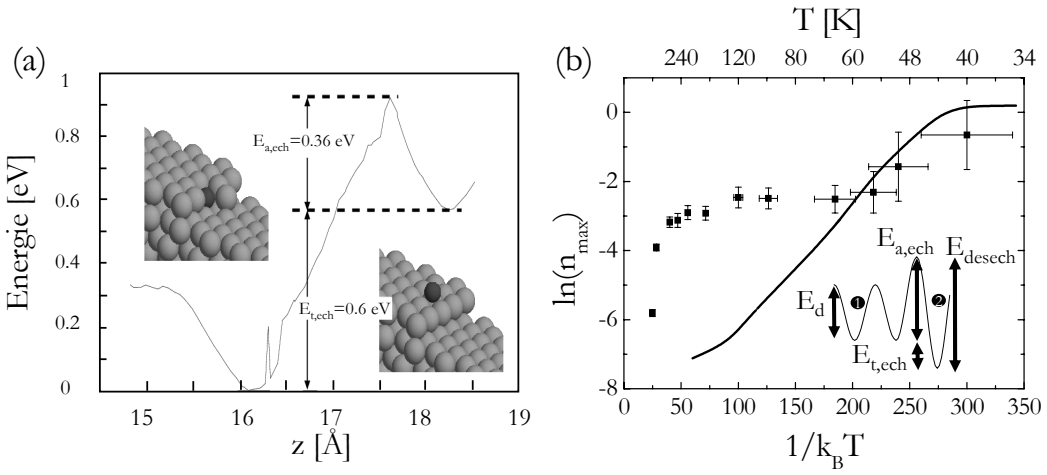

Fig. 4.15 *(a) Calcul par dynamique moléculaire de l'échange d'un atome de Co en bord d'une marche d'or. (b) Résultat de la simulation KMC avec le mécanisme d'échange préférentiel (ligne). Le schéma indique le modèle énergétique correspondant à ce mécanisme. La position* **1** *correspond à un site normal et la position* **2** *correspond à un atome dans le site préférentiel de nucléation.*

C Relais entre adsorption préférentielle et échange

Aucun des deux mécanismes proposés ne peut expliquer à lui seul la croissance organisée du cobalt sur Au(788). L'adsorption préférentielle permet une croissance organisée à basse température mais ne présente pas un gain suffisant pour expliquer l'organisation à 300 K. D'un autre côté, l'échange préférentiel présente un gain suffisant pour stabiliser des adatomes à 300 K dans les pièges mais la barrière d'énergie à passer pour réaliser l'échange empêche les adatomes d'y arriver de manière suffisamment rapide. Nous proposons de combiner ces deux mécanismes. Ainsi lorsqu'un adatome arrive dans le site préférentiel, il est d'abord stabilisé grâce au gain énergétique $E_{t,ads}$ lié à l'adsorption préférentielle. Ensuite, il a la possibilité de passer la barrière d'échange $E_{a,ech}$. Dans ce cas, sa position (x, y) sur la surface n'est pas modifiée mais son énergie par rapport aux sites normaux est diminuée et devient $E_{t,ech}$. Pour quitter l'état échangé, l'adatome doit passer la barrière E_{desech}. Nous testons donc ce modèle avec la simulation KMC en ajustant les gains $E_{t,ads}$, $E_{t,ech}$ et $E_{a,ech} = 0.32$ eV. Le résultat est présenté dans la figure 4.16 et les paramètres sont présentés dans le tableau 4.2.

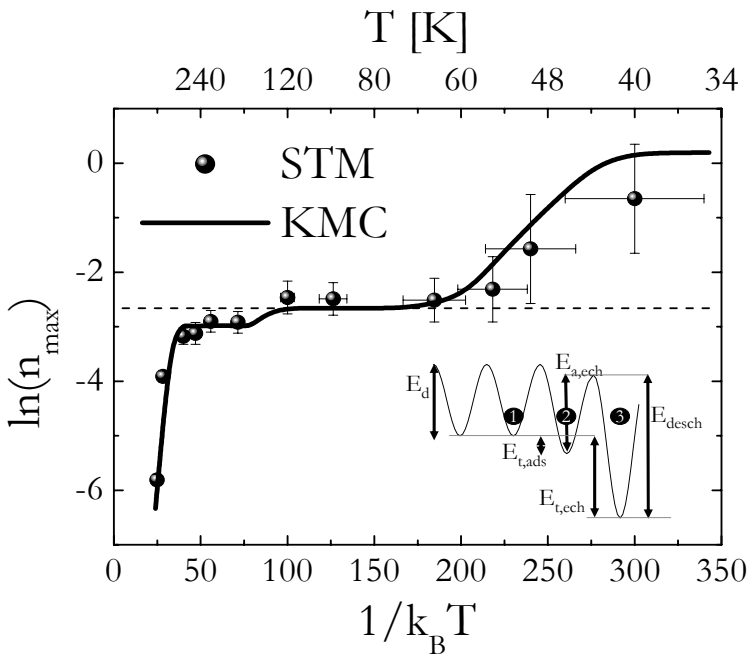

Fig. 4.16 *Résultat de la simulation KMC en combinant les mécanismes d'adsorption préférentielle et d'échange. Le schéma indique le modèle énergétique utilisé dans la simulation. La position 1 correspond à un site normal, la position 2 correspond à un atome dans le site préférentiel de nucléation, dans l'état "adsorption préférentielle", et la position 3 correspond à un atome dans le site préférentiel, dans l'état "échangé".*

Paramètre	KMC	Dynamique Moléculaire	
		Au(788) non reconstruite	Au(111) reconstruite
E_d	0.12 eV	0.15 eV	0.12 eV
$E_{t,ads}$	0.28 eV		0.10 eV
$E_{t,ech}$	0.78 eV	0.60 eV	1 eV
$E_{a,ech}$	0.32 eV	0.36 eV	

Tab. 4.2 *Paramètres énergétiques déterminés à l'aide de la simulation KMC pour ajuster la mesure expérimentale de densité maximum en fonction de la température. Une comparaison est donnée avec les paramètres déduits de la dynamique moléculaire sur Au(788) non reconstruite et Au(111) reconstruite [*Goyhenex et Bulou*, 2001;* Goyhenex et al.*, 2002]. On note que l'échange sur Au(788) n'est pas fait sur la reconstruction mais en bord de marche, comme sur la figure 4.14. L'échange et l'adsorption sur Au(111) sont calculés au sommet de la ligne de reconstruction.*

L'ajustement est en très bon accord avec les données expérimentales [*Rohart et al.*, 2004]. Le mécanisme d'adsorption préférentielle permet l'organisation dès 70 K et le mécanisme d'échange permet de conserver l'organisation jusqu'à la température ambiante. Les para-

mètres énergétiques utilisés dans ce modèle sont réalistes par rapport aux évaluations faites par dynamique moléculaire. Ainsi, le gain d'adsorption est de 0.28 eV. Bien sûr cette valeur est supérieure à celle évaluée sur la reconstruction de l'or (111), mais l'écart est nettement moins important que dans le modèle précédent où l'on ne retenait que l'adsorption préférentielle. La présence de la marche modifiant la forme de la reconstruction, l'écart est crédible. Il faudrait réaliser le véritable calcul sur la surface vicinale reconstruite pour déterminer si cette valeur est vraiment la bonne. Ensuite, le gain d'échange est compris entre le gain d'échange sur une marche non reconstruite et le gain sur la reconstruction de la surface plane. Sur la surface vicinale, il paraît raisonnable que la présence de la reconstruction renforce le gain. L'écart par rapport au cas de la reconstruction de la surface (111) mérite un commentaire supplémentaire. Dans la simulation KMC, ce n'est pas tant le gain qui importe mais la barrière d'énergie pour sortir de l'état inséré (soit E_{desech}). Sur la surface vicinale, le chemin que prend l'atome pour quitter la position insérée n'est probablement pas le même que pour y accéder. En d'autres termes, le mécanisme pour que l'atome de cobalt quitte la position inséré n'est pas nécessairement un processus de "dés-échange" où un atome d'or viendrait s'échanger avec l'atome de cobalt inséré. On peut par exemple imaginer un mécanisme de diffusion de l'atome vers le bord de marche puis un détachement de l'atome. Ce type de diffusion a déjà été observée dans le cas d'atomes d'iode insérés dans une surface Cu(100), où il a été mis en évidence une diffusion des atomes d'iode assistée par les lacunes à l'aide d'un mécanisme de taquin atomique (slide puzzle) [*van Gastel et al.*, 2000; *van Gastel et al.*, 2002]. Les énergies qui interviennent alors sont l'énergie de diffusion d'un atome de cobalt (et/ou d'une lacune d'or) dans la terrasse d'or et l'énergie pour que l'atome se détache de la marche (0.5 eV [*Rohart et al.*, 2004]). Ceci pourrait expliquer que l'énergie de "dés-échange" sur la surface vicinale soit plus faible que dans le cas de la surface plane.

Revenons plus en détail sur le modèle. Pour les températures au début du plateau (vers 60-70 K), l'organisation est due au mécanisme d'adsorption préférentielle car, comme on l'a déjà vu, à ces températures, le processus d'échange est impossible. Vue la valeur du gain d'adsorption, ce mécanisme permet d'expliquer la croissance organisée jusqu'à des températures de l'ordre de 160 K. C'est donc le processus d'échange qui prend le relais pour les températures supérieures et permet de garder la croissance organisée jusqu'à 300 K. Un relais parfait serait obtenu si $E_{a,ech} \ll E_{t,ads} + E_d$. Dans notre cas, on observe vers 160 K - 200 K un accident dans la variation de la densité d'îlots, qui passe de un îlot par piège à environ un pour deux pièges. Ceci montre que le relais n'est pas parfait et que la condition sur la barrière d'échange et le gain d'adsorption n'est pas parfaitement remplie. L'énergie de dés-adsorption ($E_d + E_{t,ads} = 0.4$ eV) est alors du même ordre de grandeur que l'énergie d'échange ($E_{a,ech} = 0.32$ eV). Dans ce cas, la densité d'îlots décroît légèrement avant que le mécanisme d'échange soit vraiment actif. La position de l'"accident" permet dans notre cas de déterminer la plage de température où se fait le relais et donc le gain d'adsorption et l'énergie d'échange. Il faut toutefois être conscient que la position de l'accident n'étant pas déterminée avec précision du point de vue expérimental, la détermination quantitative de ces valeurs est délicate et que l'erreur est relativement importante.

Le fait que l'échange prenne le relais dans la gamme 160 K - 300 K peut paraître étonnant. On a vu en effet que, seul, ce mécanisme ne permet jamais d'observer l'organisation sur la surface. Il existe en fait une coopération entre les deux mécanismes. Ainsi, même si le mécanisme d'adsorption préférentielle ne permet pas de stabiliser un adatome suffisamment

longtemps, il augmente son temps de résidence par rapport à celui d'un site normal. Ainsi, comme l'adsorption préférentielle et l'échange se font sur le même site, la probabilité de s'insérer est augmentée. On a donc une véritable coopération entre les deux mécanismes.

D distributions de taille et images de simulations

Grâce aux simulations KMC, nous pouvons comparer directement les images fournies par le STM aux images du calcul. Ces images, et les distributions de taille correspondantes sont présentées dans la figure 4.17. Dans la plage de température où la croissance est organisée (figure 4.17(b)), les morphologies de croissance sont bien reproduites. On ne forme alors des îlots qu'au niveau des pièges. Toutefois la qualité de l'organisation est surestimée dans la simulation. En effet, les images STM (voir la figure 4.6) montrent qu'il existe une proportion non négligeable d'îlots qui nuclée en dehors des pièges. De même, la distribution de taille calculée est plus étroite qu'en réalité. La simulation suit alors le modèle proposé au chapitre 3. Ceci prouve la nécessité de réaliser un modèle plus élaboré en tenant compte de tous les éléments de la surface (marches, lignes de reconstruction notamment) afin de fournir un accord plus fidèle encore avec les images STM.

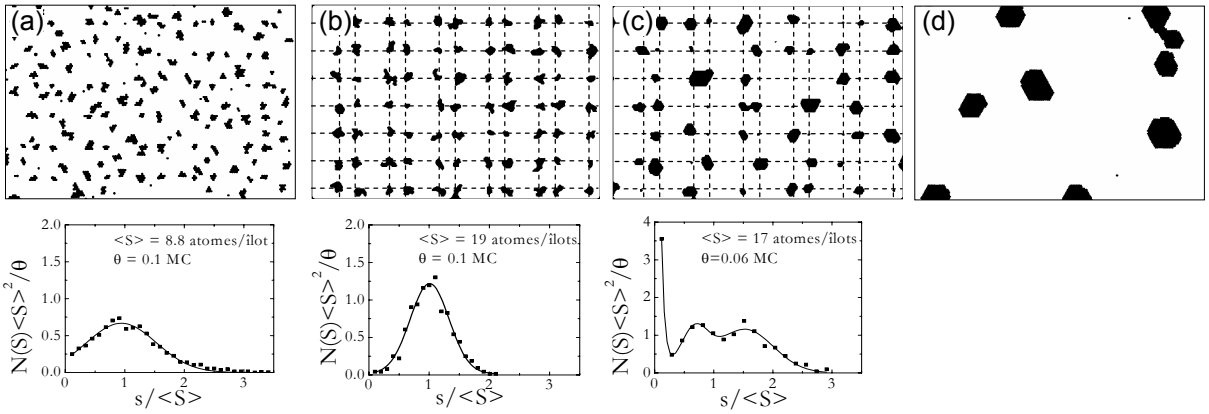

Fig. 4.17 *Images 20×40 nm (sauf (d), 50×75 nm) de simulations KMC pour le modèle combinant les deux mécanismes et distributions de taille correspondantes. (a) $T = 55$ K et $\theta = 0.1$ MC (b) $T = 80$ K et $\theta = 0.1$ MC (c) $T = 300$ K et $\theta = 0.06$ MC (d) $T = 500$ K et $\theta = 0.05$ MC. Dans le cas de la simulation à 500 K, nous ne présentons pas la distribution de taille car nous n'avons pas assez de données pour effectuer une statistique satisfaisante. On note que, malgré l'absence d'organisation du dépôt, les îlots sont positionnés dans les pièges.*

La simulation à 300 K (figure 4.17(c)) montre par contre les mêmes défauts que ceux observés expérimentalement (voir figure 4.3) : des pièges vides, des îlots voisins coalescés et une distribution multimodale. Les pièges vides sont dus au fait que les pièges ne sont plus assez efficaces à cette température. La distribution multimodale est due au fait que la liaison entre deux atomes de cobalt n'est pas suffisamment forte à cette température et que l'on se situe dans un régime "$i^* = 2$". Ceci explique pourquoi la nucléation est irrégulière. Afin de pouvoir grossir, les îlots doivent contenir plus de trois atomes. Dans le cas contraire (dimère dont un des atomes est dans un piège), l'atome qui n'est pas dans

le piège peut quitter l'îlot avant qu'un troisième arrive. Ainsi, pour des taux de couverture relativement faibles, il existe des pièges occupés soit par un seul atome, soit par plus de trois atomes. Lorsque l'on augmente le taux de couverture, les îlots qui contiennent plus de trois atomes grossissent immédiatement tandis que les adatomes piégés doivent attendre que deux adatomes arrivent (presque) simultanément. Les pièges étant placés sur un réseau de doublets (deux sites relativement proches), un îlot qui grossit rapidement risquent de coalescer avec l'îlot voisin avant que tous les sites soient occupés, ce qui conduit alors à la distribution multimodale.

Enfin, si la décroissance de la densité est bien reproduite à haute température (figure 4.17(d)), la forme des îlots n'est pas la bonne. La simulation montre des îlots hexagonaux tandis qu'en réalité les îlots sont des triangles tronqués. Ceci vient d'une autre simplification de la simulation. Dans le calcul nous n'avons considéré que les sites du substrat de type FCC. On a alors un substrat de symétrie 6.

E Conclusion

Nous avons réalisé une étude expérimentale par microscopie à effet tunnel à température variable de la morphologie de croissance du cobalt sur Au(788) en fonction de la température du substrat. Nous avons ainsi mis en évidence que, dans la gamme 70 K - 300 K, la croissance est organisée et que les îlots nucléent au niveau des pièges localisés à l'intersection entre les lignes de reconstruction et les bords de marche. On forme alors des réseaux de nanoplots de cobalt ayant la forme de disques de deux monocouches d'épaisseur et de diamètre de l'ordre de quelque nanomètres.

Nous avons utilisé la simulation Monte Carlo cinétique pour identifier et tester des mécanismes atomiques de piégeage dans les pièges. En utilisant ou en comparant avec les énergies trouvées par dynamique moléculaire, nous avons montré que ni le mécanisme d'adsorption préférentielle, ni l'échange dans les pièges ne donnent un accord satisfaisant. Nous avons alors proposé un mécanisme nouveau qui résulte de la combinaison des deux précédents. Ainsi, comme le mécanisme d'adsorption préférentielle ne présente pas d'énergie d'activation, il permet d'obtenir la croissance organisée dès 70 K, c'est à dire, dès que les atomes diffusent sur des distances suffisamment grandes. Lorsque ce mécanisme n'est plus suffisant pour stabiliser les adatomes, le mécanisme d'échange prend le relais et permet d'observer l'organisation jusque 300 K.

4.2.3 Croissance du fer sur Au(788)

Le système Co/Au(788) est un système modèle pour la croissance organisée car il permet, contrairement à beaucoup d'autres exemples, d'obtenir à la fois un ordre à longue portée et des distributions de taille étroites [*Repain et al.*, 2002a]. Nous cherchons à généraliser l'approche, c'est-à-dire trouver d'autres éléments qui s'organisent sur Au(788) et déterminer les mécanismes de croissance. Il serait en effet intéressant de trouver d'autres cas où l'on observe un relais entre deux mécanismes, ce qui fait l'originalité de la croissance de Co sur Au(788). Nous nous sommes intéressés au cas de fer. En effet, il est l'un des nombreux éléments à montrer le phénomène de croissance organisée dans les coudes de la reconstruction de Au(111) [*Voigtländer et al.*, 1991b; *Stroscio et al.*, 1992]. Par ailleurs, il a de nombreuses

caractéristiques en commun avec le cobalt (leurs paramètres de maille et leurs énergies de surface sont très proches [*Vitos et al.*, 1998]). Ils sont également tous deux immiscibles en volume avec l'or. Par contre, ces deux éléments présentent des différences importantes lors de la croissance sur Au(111). En effet, les îlots de cobalt formés sur Au(111) sont bicouches [*Voigtländer et al.*, 1991a] tandis que les îlots de fer sont monocouches [*Voigtländer et al.*, 1991b]. De plus, le cobalt croît de manière relaxée à température ambiante [*Marsot*, 1999] tandis que le fer croît de manière pseudomorphe avec la surface Au(111) [*Bulou et al.*, 2004a]. Par ailleurs, l'empilement en volume du fer et du cobalt sont différents. Le fer est BCC tandis que le cobalt est HCP. On note toutefois que tous les deux présentent une phase FCC à haute température.

La croissance organisée du fer sur Au(788) a été récemment mise en évidence à température ambiante [*Shiraki et al.*, 2004a]. Nous allons monter que, comme dans le cas du cobalt, il est beaucoup plus intéressant de réaliser la croissance à plus basses températures. Afin de déterminer les mécanismes de nucléation, nous avons réalisé, par STM à température variable, une étude extensive de la croissance en fonction de la température de dépôt et du taux de recouvrement.

A Croissance du fer au-dessus de la température ambiante

Nous débutons notre étude par des dépôts à température ambiante. Lorsque l'on dépose très peu de matière (jusqu'à 0.4 MC), le fer vient s'adsorber en bas des marches et forme des petites avancées réparties périodiquement le long des marches (voir figure 4.18(a)). Ces avancées sont localisées à l'intersection d'une double ligne et d'une marche. On peut expliquer ce résultat en invoquant une modulation du coefficient de diffusion le long de la marche. En effet, la reconstruction modifie la cristallographie du bord de marche localement au niveau de l'intersection. Ceci peut avoir des conséquences sur la diffusion des atomes en bord de marches. Par exemple, il a été constaté que les crans mono-atomiques d'or sont piégés dans les régions où l'empilement est HCP [*Leroy*, 2004]. Lorsque l'on dépose un adatome sur la surface, il diffuse vers le bord de marche, puis le long du bord de marche. Si la barrière d'énergie de l'adatome pour franchir la ligne de reconstruction dans un sens ou dans un autre est différente, il pourra être piégé dans la zone la plus favorable. Ensuite l'îlot grandit de deux manières différentes. D'une part, il peut capturer des atomes qui diffusent le long de la marche et s'élargir. D'autre part, il peut capturer directement des adatomes qui diffusent sur la terrasse et grossir dans la direction perpendiculaire aux bords de marche. Dans ce cas, la vitesse de croissance perpendiculaire aux bords de marche est proportionnelle à la largeur de l'îlot le long du bord de marche. On forme alors un îlot de forme triangulaire tronqué comme le montre la figure 4.18. Implicitement, nous avons supposé qu'un atome déposé sur une rangée de fer ne peut pas rejoindre la précédente. En effet, si l'on a une seule rangée de fer le long de la marche d'or, un atome déposé sur cette rangée ne pourra gagner le bord de marche qu'en passant une barrière Ehrlich-Schwoebel *de cran* [*Pierre-Louis et al.*, 1999]. Il existe alors un coût énergétique pour passer d'une ligne à l'autre, de même qu'il existe, à deux dimensions une barrière pour descendre une marche [*Ehrlich et Hudda*, 1966; *Schwoebel*, 1969]. Bien que nous n'ayons pas d'estimation de la hauteur de cette barrière, ce mécanisme semble possible. En effet, les images à plus haute température (voir dans la suite) montrent une croissance parfaitement ligne par ligne le long des marches et les avancées ont disparu :

à ces températures, les atomes peuvent alors franchir la barrière Ehrlich-Schwoebel de cran et former des lignes parfaites. Il faut noter qu'il est probable que les petites avancées soient connectées via une ou plusieurs rangées atomiques, comme proposé par Shiraki *et al.* [*Shiraki et al.*, 2004b], ce qui n'est pas en désaccord avec le scénario présenté ici.

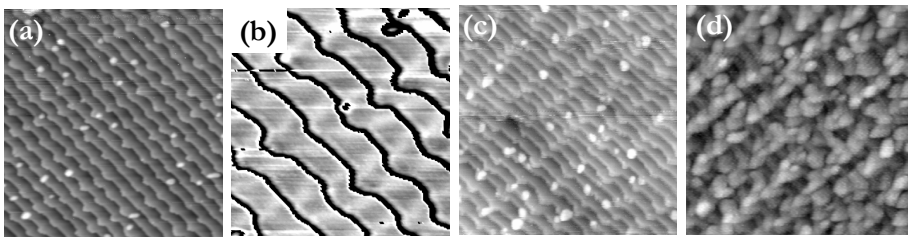

Fig. 4.18 *Image STM de dépôt de fer sur Au(788) à température ambiante (taille : 60×60 nm sauf (b) 20×20 nm). (a) 0.3 MC (b) 0.3 MC (traitée pour faire ressortir la reconstruction des plans d'or (111).) (c) 0.45 MC (d) 1.1 MC.*

Pour des taux de couverture plus élevés, la croissance devient plus rugueuse. En effet, on forme des îlots au-dessus des avancées de fer. Les atomes qui sont alors déposés ont donc une énergie d'adsorption plus favorable sur les plans de fer que sur les plans d'or. Vers 1 MC, on forme une couche extrêmement discontinue et rugueuse, comme cela a été constaté sur la surface plane [*Voigtländer et al.*, 1991b; *Stroscio et al.*, 1992]. Cependant, on conserve une certaine anisotropie (figure 4.18(d)). Le dépôt adopte une structure où les marches ondulent avec la période de la reconstruction.

Si l'on effectue la croissance à plus haute température, on tend vers une croissance parfaitement couche par couche (voir figure 4.19). Ainsi, à 350 K, on forme encore des avancées comme dans le cas de la croissance à température ambiante mais leur densité est moins grande et on n'en retrouve donc pas systématiquement une par maille de reconstruction. A partir de 400 K, ces avancées ont presque disparu. Les atomes de fer déposés le long de la marche peuvent donc diffuser et passer d'une ligne à l'autre afin de lisser le bord de marche. A 430 K, on observe une croissance parfaitement lisse du bord de marche et la croissance procède par avancée des marches (*step-flow*). On note par ailleurs qu'à 1 MC, on observe encore la reconstruction typique de la surface Au(788). Nous avons vérifié à l'aide de la spectroscopie Auger que le plan de surface est bien constitué exclusivement de fer, les mesures étant identiques pour ce dépôt et le dépôt équivalent à température ambiante. Le fait que le plan de fer soit reconstruit indique que la couche de fer est pseudomorphe. Le plan de fer a une structure hexagonale avec le paramètre de maille de l'or, et suit les subtilités topographiques de la reconstruction, comme observé récemment par diffraction de rayons-X dans des dépôts de fer sur Au(111) [*Bulou et al.*, 2004a].

B Croissance du fer en-dessous de la température ambiante

Nous avons également étudié la croissance du fer sur Au(788) pour des températures de substrat inférieures à la température ambiante. Pour $T < 250$ K, nous avons mis en évidence des morphologies de croissance complètement différentes de celles observées à température ambiante. Pour des dépôts réalisés entre 70 K et 250 K (voir figure 4.20), on retrouve une

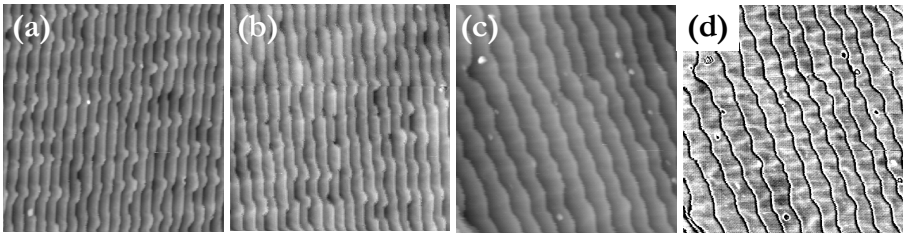

Fig. 4.19 *Image STM de dépôt de fer sur Au(788) à des températures supérieures à 300 K (taille : 60×60 nm). (a) 0.25 MC à 350 K (b) 0.35 MC à 400 K (c) et (d) 1.1 MC à 430 K (l'image (d) correspond à l'image (c) à laquelle on a retiré le profil des marches afin de faire ressortir la reconstruction des plans de fer).*

croissance organisée analogue à celle du cobalt dans la gamme 70 K - 170 K. On forme des réseaux de doublets d'îlots localisés précisément à l'intersection des lignes de reconstruction et des marches. Ainsi, les pièges tels que nous les avons décrit pour la nucléation préférentielle du cobalt sur Au(788) restent efficaces pour la nucléation préférentielle du fer. La qualité des réseaux de plots s'améliore progressivement lorsque l'on réalise la croissance à plus haute température. Ainsi, dans les images STM à 70 et 85 K (fig. 4.20(c) et (d)), on observe de nombreux îlots qui sont nucléés en dehors des pièges. On observe notamment des chapelets d'îlots alignés le long des bords de marche, signe que l'énergie d'adsorption pour les adatomes y est plus favorable qu'ailleurs dans la terrasse. Les meilleurs réseaux sont obtenus pour des températures de dépôt de 120 à 200 K. Enfin, vers 250 K, on observe une transition progressive vers le type de croissance observée à 300 K, avec des petites avancées en bas de marches. Le mécanisme de piégeage à l'origine de la croissance organisée d'îlots en bords de marches cesse donc d'être efficace vers 250 K.

Dans les images de dépôt pour $T < 70$ K, on retrouve à nouveau une nucléation aléatoire des îlots et la densité des îlots est supérieure à la densité des sites préférentiels sur la surface. En dessous de 55 K, on ne voit aucun ordre particulier sur la surface. On se situe donc dans un régime de nucléation homogène où le libre parcours moyen des adatomes est inférieur à la distance entre sites préférentiels.

C Amélioration de la qualité du réseau par un recuit

La qualité des réseaux créés dans la gamme 70 - 200 K peut être amélioré par un recuit à température ambiante. Cette technique a déjà été utilisée dans le cas des réseaux de plots de cobalt sur Au(788) [*Repain et al.*, 2002a; *Baudot et al.*, 2003b]. Nous avons réalisé un dépôt de fer à 200 K, température qui nous semble produire les meilleurs réseaux. Nous avons ensuite réchauffé l'échantillon progressivement jusqu'à la température ambiante, tout en enregistrant les images. Entre 230 K et 270 K, on observe une diminution progressive de la densité d'îlots sur la surface (voir figure 4.21). La densité initiale est d'environ 1.8 îlots par maille de reconstruction (ou 0.9 îlot par piège). Comme on l'a montré avant, on se situe dans un régime où l'on nuclée des doublets d'îlots en bords de marche. On note par ailleurs qu'il existe également des îlots en dehors des sites préférentiels et que certaines doubles lignes ne sont occupées que par un seul îlot. Une fois l'échantillon réchauffé à 300 K, la densité est

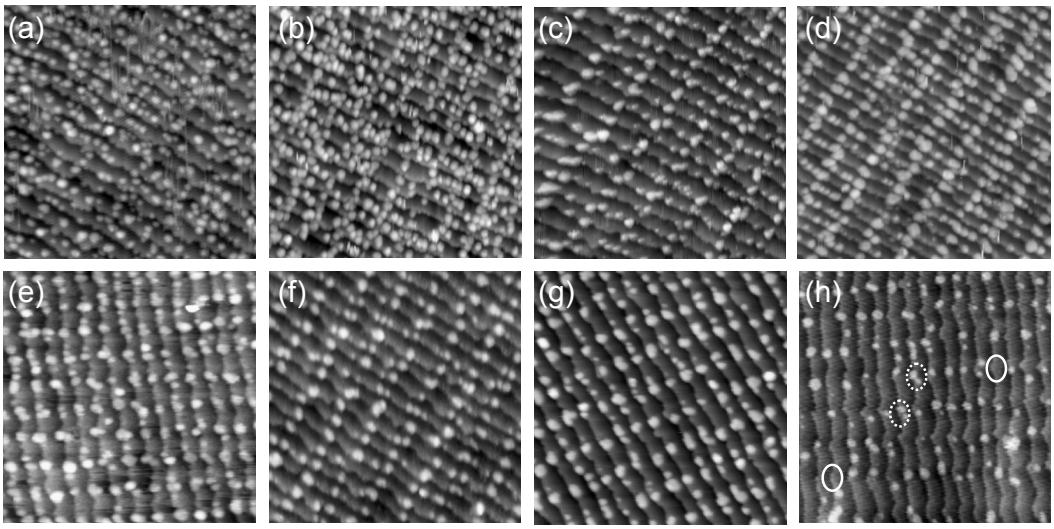

Fig. 4.20 *Images STM de dépôt de fer sur Au(788) pour des températures inférieures à 300 K (taille : 60×60 nm). (a) T=44 K, θ=0.25 MC ; (b) T=58 K, θ=0.35 MC ; (c) T=70 K, θ=0.25 MC ; (d) T=85 K, θ=0.25 MC ; (e) T=120 K, θ=0.35 MC ; (f) T=165 K, θ=0.35 MC ; (g) T=200 K, θ=0.35 MC ; (h) T=250 K, θ=0.35 MC (les cercles continus entourent les îlots nucléés en bas de marche comme à 300 K et les cercles discontinus entourent les îlots nucléés sur les lignes de reconstruction)*

de 1.2 îlots par maille de reconstruction. On a donc essentiellement un seul îlot par doubles lignes. Tous les îlots en dehors des pièges ont disparu, les îlots des doublets se sont regroupés. Les principaux défauts de ce réseau sont les doublets encore existants.

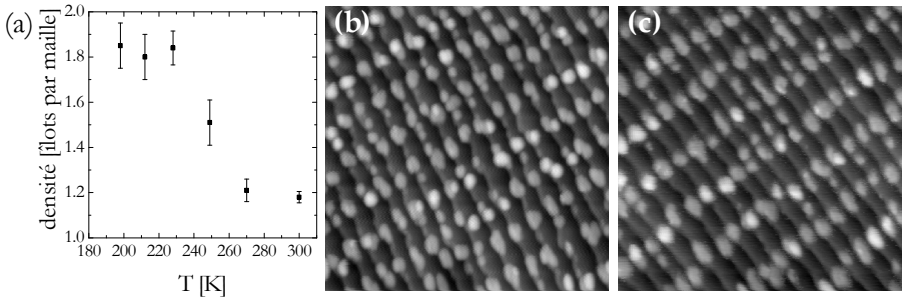

Fig. 4.21 *(a) Variation de la densité d'îlots de fer sur Au(788) au cours du recuit. Le dépôt initial est de 0.35 MC à 200 K. (b)-(c) Images STM 60×60 nm^2 du dépôt respectivement à la température de dépôt (200 K) et à température ambiante (300 K).*

Ce résultat peut s'interpréter à l'aide de deux effets. Tout d'abord, la disparition des petits îlots situés en dehors des sites préférentiels est due à un phénomène de mûrissement d'Ostwald [*Brune*, 1998a] : à partir de 230 K le détachement des atomes des îlots est possible et les petits îlots disparaissent au profit des plus gros. Ensuite, les deux îlots situés sur une double ligne coalescent pour n'en former qu'un seul. Dans ce cas, c'est la réorganisation

des îlots due à une diffusion des atomes au bord qui conduit à la coalescence. Ainsi, on observe des îlots de forme allongée le long des marches, à cheval sur les deux lignes de reconstruction. A température ambiante, les îlots se réorganisent encore et conduisent à une forme plus circulaire. Ainsi, grâce au recuit, on forme un réseau de nettement meilleure qualité : le nombre de défauts diminue et la distribution de taille se resserre (voir figure 4.22). A température ambiante, la largeur à mi-hauteur est de $\delta S/\langle S\rangle = 0.55$. On peut par ailleurs noter que ce résultat est très différent du résultat obtenu lors d'une croissance à température ambiante. C'est la manière de préparer le système qui permet de stabiliser cette phase avec des îlots en haut des marches. Toutefois, il semble que ce système ne soit stable que quelques heures : après une douzaine d'heures à température ambiante le réseau se dégrade fortement (expérience non présentée ici). Il est très intéressant de noter que, du point de vue de la morphologie des nanoplots, le résultat est très proche de celui obtenu pour les nanoplots de cobalt. Ceci ouvre donc la possibilité d'étudier les propriétés magnétique en fonction de l'espèce chimique, sans pour autant changer la morphologie des nanoplots (dans ce cas, il faudra prêter attention à l'évolution de la morphologie du dépôt à température ambiante).

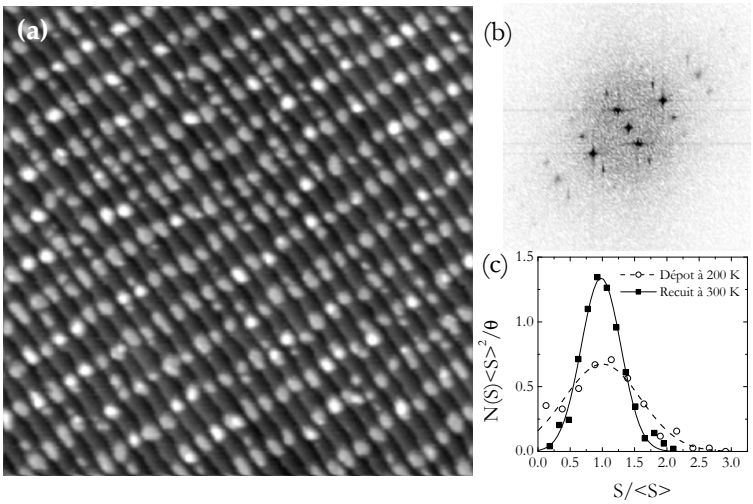

Fig. 4.22 *(a) Image STM 100×100 nm² de 0.35 MC de fer déposé sur Au(788) à 200 K et recuit à température ambiante. (b) Transformée de Fourier de l'image montrant la bonne qualité d'ordre du réseau de nanoplots. (c) Comparaison entre la distribution de taille avant et après recuit à température ambiante.*

D Discussion : quels mécanismes influencent la croissance ?

Afin de comprendre les mécanismes atomiques pour la nucléation du fer sur Au(788) nous avons mesuré la variation de la densité maximum d'îlots en fonction de la température (voir figure 4.23). Sur cette figure, on distingue trois cas : le cas où les îlots nucléent en haut des marches (45 - 250 K), le cas où les îlots nucléent en bas des marches (250 - 400 K) et le cas où la croissance procède par avancée des marches (T > 400 K). Dans la gamme 250 - 400 K, la notion d'îlot est bien évidemment discutable car ces avancées sont potentiellement

connectées entre elles par des lignes de fer en bord de marche. Les densités d'îlots sont alors indicatives.

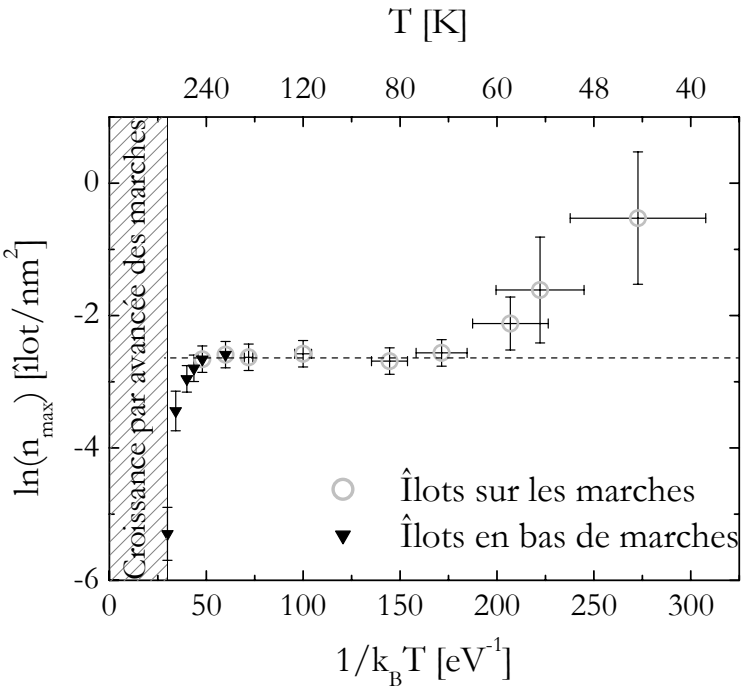

Fig. 4.23 *Variation de la densité maximum d'îlots de fer sur Au(788), en fonction de la température de dépôt. On distingue les îlots nucléés au-dessus des marches (○) des îlots nucléés en bas des marches (▼). On remarque que pour ces derniers, la notion d'îlot est discutable car ils sont potentiellement connectés. A 250 et 275 K, les deux symboles indiquent la coexistence des deux types d'îlots. La zone hachurée pour les températures les plus élevées indique la zone où l'on observe un régime de croissance par avancée des marches et où l'on passe d'une croissance 2D à une croissance 1D.*

A basse température, pour $T < 70$ K, la croissance n'est pas organisée, et la densité d'îlots est supérieure à la densité de sites préférentiels. On remarque que la température T_o pour laquelle commence le régime de croissance organisée est la même que dans le cas du cobalt. Par ailleurs, les points sont situés quasiment aux mêmes positions que dans le cas du cobalt (dans la limite des barres d'erreurs). Ceci indique donc que les paramètres de diffusion des adatomes de fer sur la terrasse sont proches de ceux du cobalt.

De 70 K à 250 K on observe qualitativement le même résultat : les îlots nucléent à l'intersection entre les lignes de reconstruction et les marches ce qui traduit la présence de pièges. On se situe donc dans un régime de croissance organisée. L'organisation s'arrête vers 250 K où l'on observe une baisse de la qualité de l'ordre. Pour $T > 250$ K, les adatomes ne sont plus stables dans les pièges. A l'aide de l'équation (3.11), on détermine que le gain dans les sites préférentiels E_t est de l'ordre de 0.5 eV. Cette énergie est inférieure au cas du cobalt ($E_t \sim 0.7$ eV). Comment interpréter cette valeur ? Le fait que l'on observe l'organisation dès 70 K indique que la barrière d'accès au site est nécessairement basse, voire négligeable (cf. figure 3.5). On peut donc imaginer qu'un mécanisme d'adsorption préférentielle est actif

au début du plateau de croissance organisée. Est-ce que ce mécanisme est actif durant la totalité de la plage de température du régime organisée, où existe-t-il un relais avec un autre mécanisme ? Aucun accident ne vient perturber le plateau et on ne distingue aucun changement dans les images STM. Notamment, nous n'avons jamais observé, quelle que soit la température, d'atomes de fer insérés dans les marches d'or, ce qui indique que l'échange n'est pas favorisé. Bien que 0.5 eV soit un gain relativement élevé, il semble qu'il n'y ait qu'un mécanisme d'adsorption préférentielle, actif de 70 K à 250 K. Il serait extrêmement intéressant de disposer d'une évaluation de l'énergie d'adsorption d'un adatome de fer sur la reconstruction de Au(111) pour vérifier que le mécanisme d'adsorption préférentielle est suffisant.

La différence la plus marquante avec le cas du cobalt est le régime qui suit le régime de croissance organisée. En effet, dans le cas du cobalt, on perd rapidement l'ordre sur la surface. Dans le cas du fer, le mode de croissance change totalement : on passe d'une nucléation au-dessus des marches à une nucléation en bas de marches. Lorsque la température est inférieure à 250 K, les adatomes sont piégés dans les pièges en haut des marches (bien que l'on ne puisse pas exclure bien sûr que certains aillent également dans les marches). Au delà, ils ne sont plus stables et viennent s'adsorber en bas de marche. On conserve une organisation jusqu'à environ 350 K, mais le résultat est bien évidemment complètement différent du régime précédent.

Au travers de cette étude, nous avons montré que la plupart des paramètres pour la croissance du fer sur Au(788) sont identiques à ceux du cobalt. Ainsi, la croissance à basse température a montré que le fer et le cobalt ont des coefficients de diffusion voisins. De plus ils ont des énergies de liaison (E_{Co-Co} et E_{Fe-Fe}) proches (les liaisons peuvent être brisées vers 260 K dans le cas du cobalt et 250 K dans le cas du fer - voir la figure 4.21). Par contre, le cobalt croît de manière quasiment relaxée sur l'or [*Marsot et al.*, 1999; *Girard et al.*, 2005] tandis que le fer croît de manière pseudomorphe. Ceci semble contradictoire. En effet, l'énergie de liaison entre adatomes étant la même, on s'attend à observer une force de rappel entre atomes identiques. Comme la profondeur du puits de potentiel d'un adatome sur le substrat est identique, on s'attend à observer dans les deux cas des relaxations atomiques relativement identiques. La différence de relaxation est surprenante et montre que l'interaction est très différente d'un élément à un autre. Il serait particulièrement intéressant de disposer du calcul de ces interactions. Les calculs de dynamique moléculaire à l'aide de potentiels semi-empiriques de liaisons fortes approchés au second moment (TB-SMA) que nous avons utilisés dans le cas du cobalt ne s'appliquant pas au cas du fer, il faudrait réaliser des calculs à partir de potentiel plus élaborés comme des potentiels *ab initio*.

E Conclusion

Nous avons mis en évidence un régime de croissance organisée pour le fer sur Au(788) pour des températures du substrat allant de 70 K à 250 K. On forme alors des réseaux de nanoplots de fer dont la morphologie est voisine de celle des réseaux de cobalt obtenus précédemment. Les plots de fer sont créés à l'intersection des lignes de reconstruction et des bords de marches, à cheval sur le bord de marche. A plus haute température, nous avons montré un changement profond de morphologie de croissance. On passe d'une croissance de plots en haut des marches à une croissance en bas des marches. Cette croissance devrait alors permettre la réalisation de structures uni-dimensionnelles comme des fils atomiques en

bas des marches.

4.3 Croissance du fer sur Au(111)

Dans l'étude de la croissance du cobalt sur Au(788) et dans les modèles d'équations maîtresses, nous avons constaté que l'échange d'adatomes dans des sites privilégiés ne conduit pas nécessairement à une croissance organisée. En effet, la barrière d'énergie d'activation de ce mécanisme diminue la probabilité des adatomes d'être piégés. Cependant, c'est ce mécanisme qui a été proposé pour expliquer la croissance organisée du nickel [*Meyer et al.*, 1996] et du cobalt [*Repain et al.*, 2002a] à température ambiante dans les coudes de la reconstruction de Au(111). Nous avons donc voulu vérifier si ce mécanisme est suffisant pour expliquer ce résultat, où s'il faut invoquer un relais, à la manière dont nous l'avons fait dans le cas du cobalt sur Au(788). Nous nous sommes intéressés à la croissance organisée du fer sur Au(111). Comme nous allons le montrer, à température ambiante, on observe également pour le fer un échange préférentiel dans les coudes de la reconstruction, comme dans les cas du cobalt et du nickel. Ce système constitue donc un bon candidat pour tester le mécanisme d'échange.

4.3.1 Description de la croissance de Fe sur Au(111)

A Croissance organisée à température ambiante

Nous commençons par présenter la croissance du fer à température ambiante. Le fer présente une croissance organisée dans les coudes des chevrons, comme on peut le voir dans la figure 4.24(a). On forme alors des îlots facettés d'une monocouche de hauteur. La forme triangulaire des îlots indique que le fer croît avec la même symétrie que le substrat. En effet, une étude de diffraction de rayons X a montré que le fer croît de manière pseudomorphe avec le substrat et présente donc une structure hexagonale [*Bulou et al.*, 2004a]. La distribution de taille est étroite ($\delta S/\langle S\rangle = 0.6$), du même ordre de grandeur que celle obtenue lors de la croissance du cobalt sur Au(111) à température ambiante [*Repain et al.*, 2002a]. Cette largeur est quasiment constante dans la phase de croissance organisée (*i.e.* avant le régime de coalescence) ce qui permet d'obtenir des réseaux de nanoplots de fer de qualité équivalente pour une large gamme de taille.

Si l'on regarde l'évolution de la morphologie de croissance en fonction du taux de couverture, on identifie très clairement les différentes phases de la nucléation que nous avons décrites au chapitre 1 : la nucléation (fig 4.25(a)), la croissance (fig 4.25(b)-(c)) et la coalescence (fig 4.25(d)-(f)). Sur les images à bas taux de couverture, on identifie clairement le site de nucléation préférentielle localisé au coude de la reconstruction. On peut noter également que certains îlots nucléent sur les lignes de reconstruction qui constituent donc également des sites favorables pour la nucléation d'îlots de fer, comme cela a été prédit dans le cas du cobalt [*Goyhenex et Bulou*, 2001]. De fait, le nombre d'îlots sur les lignes de reconstruction est faible car les lignes de reconstruction constituent certainement des canaux privilégiés pour la diffusion des adatomes de fer et dirigent les adatomes vers les coudes de la reconstruction [*Liu et al.*, 2002; *Bulou et Massobrio*, 2004b]. Par ailleurs, on constate l'apparition

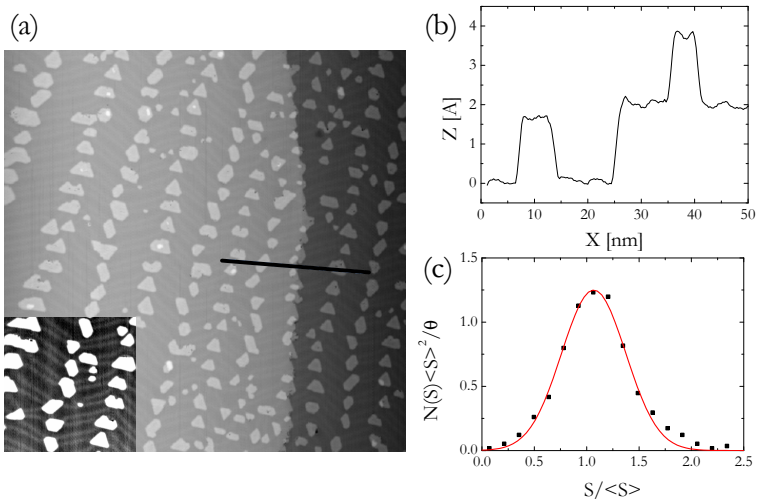

Fig. 4.24 *(a) Image STM (150×150 nm) de 0.2 MC de fer déposé sur Au(111) à température ambiante. La partie en bas à gauche (50×50 nm^2) a été traitée de manière spécifique afin de faire ressortir la reconstruction. On y voit notamment des îlots dans les coudes de la reconstruction mais aussi des îlots positionnés sur les lignes. (b) Profil correspondant au trait dans l'image STM. (c) distribution de taille. La taille moyenne est 16 nm^2 (environ 220 atomes par plot) et la largeur à mi-hauteur est $\delta S/\langle S\rangle = 0.6$.*

d'une deuxième couche de fer au-dessus de certains îlots (à partir de l'image (e)). Ceci pourrait être du au dépôt d'atomes directement sur les îlots existant. Dans ce cas, si ces atomes diffusent peu sur l'îlot, ou s'ils ne peuvent pas descendre de l'îlot (à cause par exemple d'un effet Ehrlich-Schwoebel) on a la formation d'une deuxième couche.

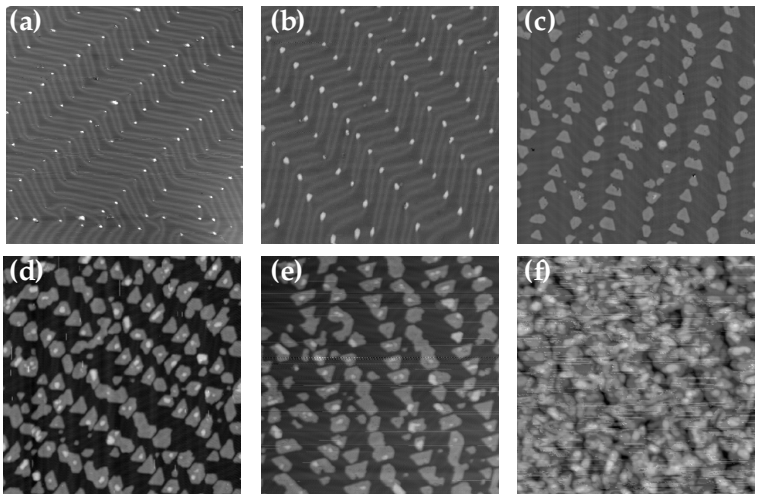

Fig. 4.25 *Images STM (100×100 nm) de la croissance du fer sur Au(111) à température ambiante, pour des taux de couverture croissants. (a) 0.003 MC (b) 0.03 MC (c) 0.2 MC (d) 0.3 MC (e) 0.4 MC (f) 2 MC*

Lors de la phase de coalescence, la distance entre deux doubles lignes de reconstruction (direction $[1\bar{2}1]$) étant plus courte que la période d'un chevron (direction $[\bar{1}01]$), la coalescence a lieu de manière anisotrope et conduit à la formation de structures allongées. Cette transition de structure 0D à des structures quasiment 1D a été très clairement identifiée par des mesures de XMCD où l'on constate un changement très brutal de l'aimantation de ces nanostructures [*Ohresser et al.*, 2001]. Toutefois, cette coalescence n'est pas idéale et on constate que de nouveaux îlots apparaissent. Une telle anomalie a été observée précédemment dans le cas de la croissance du cobalt sur Au(788) et indique que la simple vision d'une nucléation sur un réseau de pièges du chapitre 3 est trop simplifiée. Enfin pour les forts taux de couverture on trouve une croissance extrêmement rugueuse. Sur la figure 4.25(f), on identifie quatre niveaux de couleur différents correspondant à l'or nu et aux différents plans de fer. Ceci est du, soit à une température trop faible qui ne permet pas d'atteindre la situation d'équilibre, soit à la différence de structure volumique entre l'or et le fer : pour des dépôts de plus de 3 MC, le fer montre en effet une transition d'une structure FCC(111) à une structure BCC(110) [*Ohresser et al.*, 2001; *Bulou et al.*, 2004a].

Nous avons également réalisé des expériences de dépôts à très bas taux de recouvrement (environ 0.001 MC) afin d'identifier les premiers stades de la nucléation. Sur la figure 4.26, on aperçoit des coudes de la reconstruction avec des points blancs de 2 Å de hauteur et des points noirs de environ 0.7 Å de profondeur. Les points blancs correspondent à des nuclei d'îlots, c'est à dire des îlots stables ne contenant que quelques atomes. Les points noirs correspondent à des atomes de fer insérés dans la couche d'or. Par ailleurs, il semble que la probabilité d'échange du fer dans les deux coudes ne soit pas la même. Sur 200 événements d'échange que nous avons regardés, 40 % ont eu lieu dans les coudes bombés et 60 % dans les coudes pincés. Ceci indique donc que la barrière d'échange est plus basse dans le cas des coudes pincés, d'où une plus grande probabilité d'échange. Cependant, il faut tout de même remarquer que ce phénomène n'est visible que dans les premiers stades de la nucléation. Ainsi, sur la figure 4.25, cet effet n'est visible que sur la première image ($\theta = 0.003$ MC). Dans les images suivante, on observe le même taux d'occupation pour chacun des coudes.

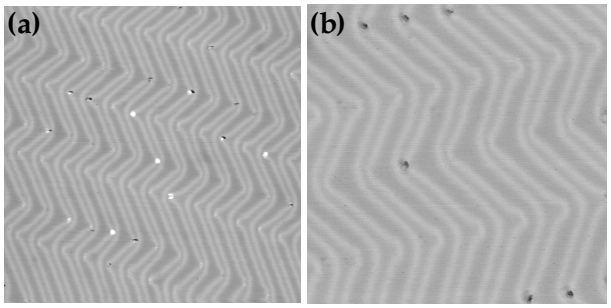

Fig. 4.26 *Images STM ((a) 100×100 nm^2 et (b) 50×50 nm^2) de 0.001 MC de fer sur Au(111), réalisés à température ambiante. L'image (a) a été volontairement saturée en hauteur. Les points blancs correspondent à z = +2 Å et les points noirs correspondent à z = -0.7 Å, par rapport au plan d'or de la surface.*

B Influence de la température

Nous nous intéressons maintenant au rôle de la température sur la morphologie de croissance. Nous avons utilisé la même procédure que précédemment et enregistré pour chaque température une succession d'images en fonction du taux de couverture.

Les dépôts de fer pour des températures de substrat supérieures à la température ambiante nous permettent de déterminer la température maximum pour laquelle on observe l'organisation. On constate sur la figure 4.27 que dès 350 K, il y a une légère dégradation de l'ordre. A 400 K par contre, il n'y a plus d'ordre et la densité d'îlots est très nettement inférieure à la densité de pièges (coudes de reconstruction). La température maximum pour laquelle on observe une croissance organisée est donc comprise entre 350 et 400 K. On en déduit donc que l'énergie typique pour le déséchange est de l'ordre de 0.8 eV. A nouveau, on retrouve une décroissance rapide de la densité avec la température qui indique que l'on retrouve sur cette surface une croissance homogène.

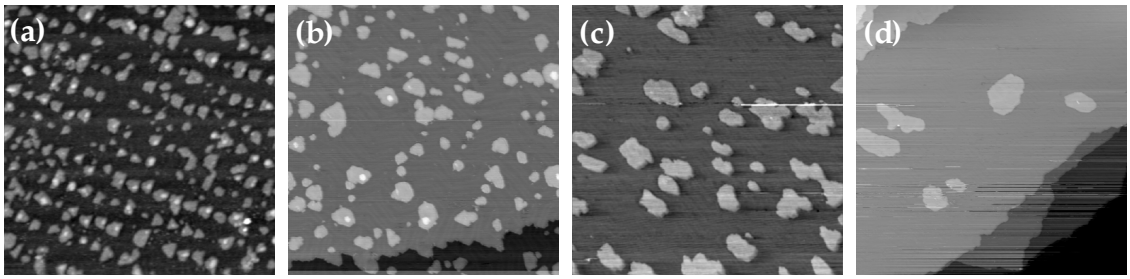

Fig. 4.27 *Images STM de dépôt de fer sur Au(111) pour des températures de substrat supérieures à 300 K. (a) T = 330 K, 0.3 MC,* 150×150 *nm*^{2} *(b) T = 400 K, 0.2 MC,* 150×150 *nm*^{2} *(c) T = 450 K, 0.2 MC,* 200×200 *nm*^{2} *(d) T = 450 K, 0.15 MC,* 300×300 *nm*^{2}*. Ces images ont toutes été enregistrées à la température du dépôt.*

Lorsque l'on dépose le fer à basse température les résultats sont beaucoup plus surprenants. On sait, d'après l'étude de la croissance du fer sur Au(788), que les paramètres de diffusion du fer sur l'or sont voisins de ceux du cobalt. On utilise ces paramètres pour évaluer la température à laquelle on s'attend à observer une croissance organisée du fer sur Au(111). En utilisant l'équation (3.6), on trouve $T_o \sim 110$ K. Ceci est proche du cas du cobalt sur Au(111) où l'on obtient une croissance organisée à partir d'environ 120 K [*Padovani*, 1999]. La figure 4.28 montre la morphologie de croissance à 85 K. La densité d'îlots est supérieure à la densité de coudes de reconstruction comme attendu. Cependant, la nucléation n'est pas du tout aléatoire. On distingue en effet deux zones. Sur les coudes pincés, on a un gros îlot entouré d'une zone vide (voir encart de la figure 4.28), tandis qu'ailleurs (et notamment sur le coude bombé), la répartition des îlots est homogène. Au voisinage du coude pincé, la diffusion des adatomes est donc facile (le libre parcours moyen est de l'ordre de la demi largeur de la zone de dépletion) tandis qu'ailleurs, la diffusion est plus difficile. Ainsi, le coude bombé n'influence pas la croissance à cette température. On observe toutefois une influence des lignes de reconstruction sur le dépôt sur l'ensemble de la surface : la plupart des îlots sont situés sur les zones FCC du substrat. Ceci témoigne de la présence de barrières

de diffusion pour traverser ces lignes de reconstructions, comme dans le cas de l'aluminium sur Au(111) [*Fischer et al.*, 1999].

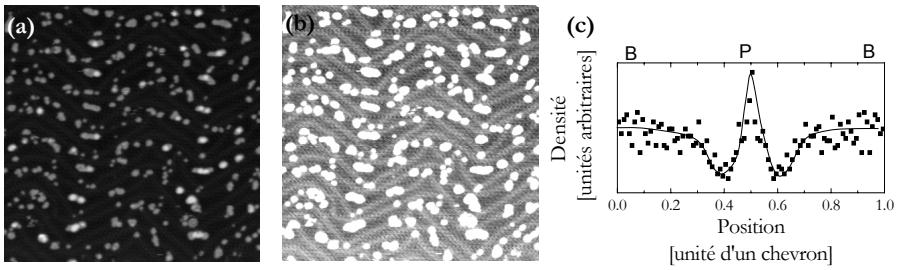

Fig. 4.28 *(a) Images STM 100×100 nm^2 de 0.1 MC de Fe sur Au(111) déposé à 85 K. (b) Même image mais saturée en hauteur afin de faire ressortir la reconstruction. (c) Statistique de la densité d'îlots le long de la direction* [$\bar{1}$01]. *Les points sont les statistiques expérimentales et la ligne est un guide pour les yeux. Les lettres* P *et* B *indiquent le type de coude, respectivement pincé et bombé (voir figure 4.1). Le pic de densité se situe au niveau d'un coude pincé.*

A plus haute température, le libre parcours moyen des adatomes augmente et pour $T > 110$ K, les adatomes diffusent jusqu'aux coudes de la reconstruction. Les îlots nucléent sur ces coudes. Cependant, l'évolution de la morphologie de dépôt en fonction du taux de couverture est étonnante. La figure 4.29 montre cette évolution pour une température de substrat de 130 K. Dans les images à bas taux de couverture, on observe nettement une croissance organisée. Cependant, aucune de ces images ne montre un seul îlot par coude et on observe plutôt des groupes d'îlots au voisinage des coudes. Au fur et à mesure que le taux de couverture augmente, il n'y a pas de phase de croissance proprement dite : la taille des îlots varie peu mais la densité augmente constamment. Entre les deux premières images (a) et (b), la densité a augmenté de 50 % passant de 2.6 à 3.9 îlots/coude de reconstruction. Les nouveaux îlots nucléent en périphérie des groupes d'îlots qui s'étendent de plus en plus. On note par ailleurs que les îlots nucléent encore essentiellement dans les zones FCC de la surface si bien que les groupes d'îlots ne sont pas isotropes mais suivent et reproduisent le motif des chevrons.

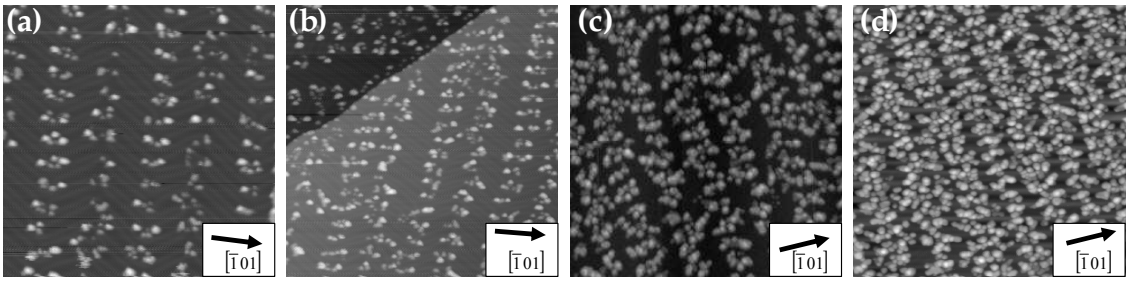

Fig. 4.29 *Images STM 100×100 nm^2 de dépôt de Fe à 130 K sur Au(111) pour des taux de couverture croissants. (a) θ =0.1 MC (b) θ =0.15 MC (c) θ =0.4 MC (d) θ =0.6 MC.*

Pour des températures supérieures à 160 K, on passe progressivement de la morphologie décrite juste avant à celle observée à 300 K (voir la figure 4.30). Par ailleurs, le scénario de la croissance à partir de 200 K est à nouveau analogue à celui décrit au cours du chapitre 3 : une phase de nucléation (jusqu'à environ 0.1 MC), une phase de croissance et une phase de coalescence.

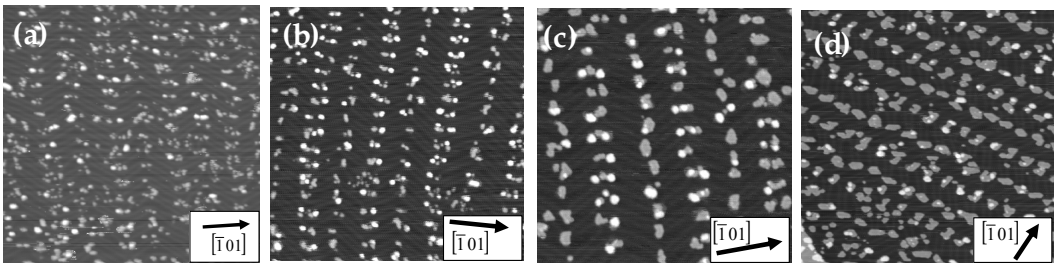

Fig. 4.30 *Images STM de la croissance de Fe sur Au(111) déposé à différentes températures. (a) θ =0.1 MC, T =110 K, 100×100 nm^2 (b) θ =0.1 MC, T =155 K, 100×100 nm^2 (c) θ =0.15 MC, T =215 K, 80×80 nm^2 (d) θ =0.25 MC, T =250 K, 100×100 nm^2 .*

4.3.2 Discussion

Comment comprendre la croissance du fer sur Au(111) ? Pour réaliser la synthèse des différents résultats et les comparer aux cas étudiés précédemment, nous avons tracé la variation du maximum de densité d'îlots en fonction de la température, dans un graphe d'Arrhenius (voir figure 4.31). La courbe est relativement compliquée, en comparaison de celles obtenues pour Fe/Au(788) et Co/Au(788). On observe plusieurs plateaux dont la valeur ne correspond pas forcément à des paramètres morphologiques de la surface. De 300 K à 350 K, nous avons identifié un régime de croissance organisée. On a alors un plateau dont la densité correspond exactement à la densité de coudes de reconstruction. Pour $T > 350$ K, la densité d'îlots décroît rapidement ce qui signifie que le piégeage des adatomes dans les coudes n'est plus efficace.

Les images STM ont montré que, de 300 K à 350 K, un mécanisme d'échange préférentiel dans les coudes de la reconstruction est actif. Nous ne pouvons malheureusement pas déterminer s'il existe également un mécanisme de type adsorption préférentielle avec un relais, comme dans le cas de Co/Au(788). En effet, à plus basse température, la croissance est beaucoup plus originale que dans le cas de Co/Au(788), si bien qu'il n'est pas possible d'effectuer le même dépouillement que dans les cas précédents. Toutefois, l'existence d'un mécanisme d'adsorption préférentielle reste fort probable : conformément au calcul de la figure 3.5, la barrière d'énergie pour réaliser l'échange devrait être inférieure à environ 0.2 eV pour que le mécanisme d'échange explique seul la croissance organisée à température ambiante.

A plus basse température on observe, dans les images STM, l'influence des coudes, mais les morphologies de croissance sont différentes de celles observées à 300 K. La croissance est organisée à partir de 110 K (au sens où la nucléation a lieu d'abord dans, ou au voisinage des coudes de la reconstruction). On observe une densité maximum d'îlots constante, mais

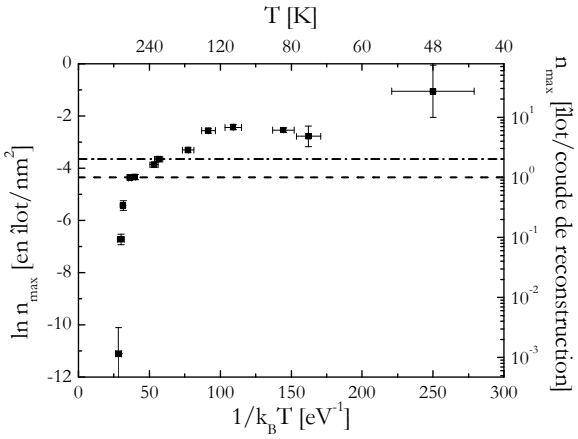

Fig. 4.31 *Variation du maximum de densité d'îlots de fer sur Au(111) en fonction de la température de dépôt. Les lignes horizontales indiquent la densité équivalente à un îlot par coude de reconstruction (tirets) et la densité équivalente à 2 îlots par coude de reconstruction (tiret alternés).*

de l'ordre de 6 à 7 îlots par coudes de reconstruction. Au delà de 200 K, la densité d'îlots diminue progressivement jusqu'à observer un seul îlot par coude à 300 K. Ceci pourrait être attribué à des pièges distribués au voisinage des coudes et qui cesseraient d'être actif vers 160-200 K. Cependant, cette hypothèse n'est pas cohérente avec les observations. En effet, de 100 K à 160 K, la nucléation a lieu d'abord dans les coudes puis des nouveaux îlots sont formés au voisinage des coudes. Du point de vue de la cinétique, ceci est incompatible avec la présence de pièges autour des coudes. Dans un tel cas les premiers îlots seraient formés dans ceux-ci en même temps qu'au niveau des coudes de reconstruction. Il y a une autre hypothèse possible. Il semble que, lorsqu'un îlot atteint une taille de l'ordre de 10 atomes, les adatomes ne peuvent plus s'y attacher et forment de nouveaux îlots. Ceci explique pourquoi les images STM montrent des paquets de petits îlots, centrés sur les coudes de la reconstruction et dont l'extension latérale augmente avec le taux de couverture. La distance moyenne entre les centres des îlots est de l'ordre de 3.5 ± 1 nm (voir figure 4.32). Ceci donne alors la longueur de portée de la répulsion qu'exercent les îlots sur les adatomes. Par ailleurs, ce phénomène décroît en importance pour $T > 160$ K, ce qui devrait permettre d'évaluer la barrière d'énergie pour l'attachement.

Il existe des théories de nucléation qui prennent en compte des barrières d'attachement ou des interactions répulsives à longue portée [*Kandel*, 1997; *Venables et Brune*, 2002]. Dans ce cas, on distingue deux types de croissance : la croissance limitée par la diffusion qui conduit aux lois d'échelle "classiques" exposées au chapitre 1 et la croissance limitée par l'agrégation. Dans ce dernier cas, les lois d'échelle sont différentes car les nombres de capture des îlots sont modifiés et sont nettement plus faibles que dans le cas sans barrière [*Venables et Brune*, 2002]. Le taux de couverture pour lequel on observe le maximum de densité est alors augmenté. Ceci expliquerait pourquoi on observe difficilement la saturation de la densité d'îlots dans notre cas.

Quelle est l'origine de cette barrière d'attachement ? Elle peut être soit d'origine élas-

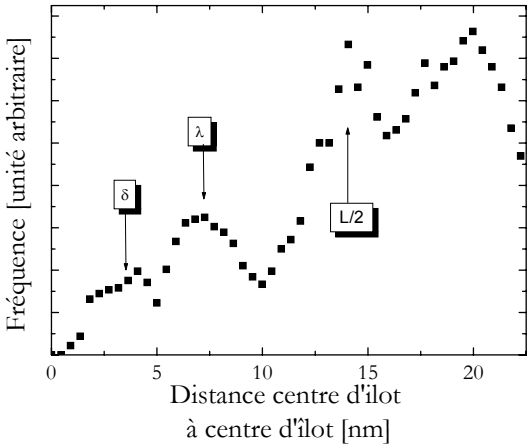

Fig. 4.32 *Statistique de corrélation entre centres d'îlots fait sur l'image de la figure 4.29(a) (130 K, 0.1 MC). On observe deux pics (λ et $L/2$) liés à la position des îlots par rapport à la reconstruction. Le pic λ correspond à la distance entre deux coudes dans la direction* [101] *soit environ 7 nm. Le deuxième pic correspond à la demi période des chevrons dans la direction* [$\bar{1}$01] *(la distance entre un coude pincé et un coude bombé) soit environ 12.5 nm. Il existe également un pic $\delta = 3$ nm à plus courte distance qui n'est pas lié au substrat. Il correspond à la distance caractéristique entre îlots de fer au sein d'un paquet d'îlots.*

tique, liée à des déplacements atomiques dans le substrat, soit d'origine électronique, via l'état électronique de surface du plan (111). Des interactions répulsives dues à des effets électroniques ont été observées lors de la croissance de Ce/Ag(111) [*Silly et al.*, 2004] de Cu/Cu(111) [*Repp et al.*, 2000] et de Ag/Ag(1MC)/Pt(111) [*Fichthorn et Scheffler*, 2000]. Dans ces exemples, les adatomes induisent une modulation de la densité électronique en surface qui modifie l'énergie d'adsorption d'autres adatomes dans leur voisinage. Il apparaît alors une barrière d'énergie pour l'attachement, de l'ordre de 50 meV, c'est à dire de l'ordre de grandeur de l'énergie de diffusion pour ces systèmes [*Bogicevic et al.*, 2000; *Fichthorn et Scheffler*, 2000]. Il est peu vraisemblable que ce type d'interaction explique la croissance originale du fer sur Au(111). En effet, l'ordre de grandeur de la barrière est faible comparé à l'énergie de diffusion du fer sur Au(111) (100 à 150 meV) et les températures pour lesquelles on observe l'effet des interactions sont relativement élevées par rapport à celles des études citées. Par ailleurs, ce type d'interaction n'implique pas de taille caractéristique et se manifeste dès que l'on considère le problème de l'attachement de deux adatomes. On envisage alors une interaction d'origine élastique. Le fer croît de manière pseudomorphe sur Au(111). Son paramètre de maille étant inférieur de 14 % par rapport à celui de l'or, il exerce alors une contrainte sur le substrat. Il y a alors des déplacements atomiques des atomes du substrat, non seulement sous l'îlot mais aussi à son voisinage proche. Ce type d'effet a par exemple été observé dans le cas d'îlots d'azote sur Cu(100) [*Croset et al.*, 2002; *Komori et al.*, 2004]. La déformation induite dans le substrat par les îlots peut alors conduire, dans certains cas à une interaction à longue portée entre un îlot et un adatome [*Sidi Ammi et al.*, 2005] et à une barrière d'attachement de l'adatome à l'îlot. C'est par exemple le cas lors de la croissance du cobalt sur Cu(111), où il existe une barrière d'attachement d'un adatome à un îlot

de 44 meV [*Tsivlin et al.*, 2003], soit 1.2 fois l'énergie de diffusion. L'effet est relativement modéré, car la différence de paramètre de maille entre le cuivre et le cobalt n'est que de 2 %. Dans le cas du système Fe/Au(111), cette différence est de 14 % si bien que la barrière d'attachement pourrait être bien plus importante.

4.4 Conclusion

Nous avons montré que la surface Au(788) peut être utilisée pour la création de réseaux de nanoplots de fer et de cobalt car elle présente des pièges localisés à l'intersection entre les bords de marche et les lignes de reconstruction. Dans les deux cas, on obtient une plage de température extrêmement large, de 70 K à 300 K pour le cobalt et de 70 K à 250 K pour le fer. Ceci n'est pas toujours le cas dans les systèmes de croissance organisée. Par exemple, la croissance organisée de nanoplots d'argent sur le réseau de dislocations de 2 MC d'argent sur Pt(111) [*Brune et al.*, 1998b] ou la croissance organisée de nanoplots d'argent sur Si(111)-(7×7) [*Kocán et al.*, 2004] ne sont obtenues que dans une gamme de température de 10 K de largeur. Ceci s'explique par le gain élevé qu'ont les adatomes dans les pièges. A l'aide des simulations KMC, nous avons mis en évidence un mécanisme de piégeage original, qui résulte de la combinaison d'un mécanisme d'adsorption préférentielle et d'un mécanisme d'échange. Ceci implique que les pièges présentent à la fois un gain énergétique élevé et une barrière d'énergie d'accès suffisamment basse pour autoriser l'organisation à basse température. Ainsi, même si un mécanisme d'échange peut présenter un gain énergétique élevé, son énergie d'activation est néfaste à l'obtention de l'organisation. C'est donc avec l'aide d'une adsorption préférentielle que les sites préférentiels de Au(788) piègent les adatomes. La clef d'une telle coopération est d'avoir un relais efficace entre les deux mécanismes. Il faut donc que le gain d'adsorption préférentielle soit supérieur ou égal à l'énergie d'activation de l'échange. Dans le cas du cobalt, cette condition est presque atteinte ce qui explique le petit accident dans l'évolution de la densité maximum d'îlot en fonction de la température (voir figure 4.16). Le cas du fer est légèrement différent. Nous n'avons pas mis en évidence un relais dans les sites préférentiels car nous n'avons pas d'évidence expérimentale d'un mécanisme d'échange. Cependant, bien que la morphologie des dépôts change entre 250 K et 300 K, on observe une croissance organisée jusqu'à des températures supérieures à la température ambiante car il y a un relais entre la nucléation sur les pièges, à l'intersection entre lignes de reconstruction et marches, et la nucléation d'îlots en bord de marches (grâce à une modulation du coefficient de diffusion en bord de marche due à la reconstruction).

Nous nous sommes également intéressés à la croissance organisée du fer sur Au(111). La croissance organisée à température ambiante est expliquée par un mécanisme d'échange dans les coudes de la reconstruction de surface. A l'aide de dépôts à des températures inférieures à la température ambiante, nous avons montré que la nucléation est complexe sur cette surface et qu'il faut tenir compte de nombreux ingrédients pour décrire les morphologies de croissance, notamment de barrières d'attachement des adatomes sur les îlots déjà formés.

Chapitre 5

Modélisation du retournement de l'aimantation de nanoplots

Avec ce chapitre, nous abordons la partie "nanomagnétisme" de ce travail de thèse. Les systèmes de croissance organisée que nous avons étudiés dans les chapitres précédents ouvrent la voie à l'étude des propriétés magnétiques de nanoparticules par des méthodes de mesure qui intègrent le signal sur tout l'échantillon. Les dispersions de taille étroites laissent espérer que l'on puisse remonter aux propriétés magnétiques de chaque particule. L'ordre à grande distance du réseau de particules permet quant à lui de rechercher des effets collectifs via les couplages inter-particules.

Dans ce chapitre, nous présentons les modèles qui nous permettront dans la suite de décrire le retournement de l'aimantation dans les nanoplots. Nous procédons en trois étapes. La majeure partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du retournement de l'aimantation dans une nanoparticule en réalisant une description *à l'échelle atomique*, à température nulle. Ceci nous permet de déterminer les limites du modèle du macromoment en déterminant un retournement presque cohérent. Dans un deuxième temps, nous présentons un modèle basé sur une équation maîtresse et qui permet de décrire les effets dynamiques que l'on peut observer lors d'une étude à température non nulle. Ce modèle est un point clef pour l'étude expérimentale que nous exposons au chapitre 6 puisqu'il permet de décrire aisément les mesures à température finie. Enfin, nous montrons comment les couplages dipolaires entre particules magnétiques modifient le retournement de l'aimantation des nanoplots et nous estimons leur importance dans les réseaux de nanoplots de cobalt sur Au(788).

5.1 Retournement de l'aimantation d'une nanoparticule à température nulle

Lorsque l'on étudie des nanoparticules de dimensions aussi réduites que les nanoplots de cobalt sur Au(788) (1 à 5 nm de diamètre, 0.44 nm d'épaisseur), on considère que la configuration de l'aimantation au sein d'une particule est mono-domaine, et que le retournement de l'aimantation s'y fait de manière cohérente. On applique alors le modèle de Stoner-Wohlfarth (voir entre autres [*Wernsdorfer et al.*, 1997; *Jamet et al.*, 2001; *Fruchart et al.*, 2002; *Rusponi et al.*, 2003]). Lorsque l'anisotropie magnéto-cristalline (MCA pour Magneto-Crystalline

Anisotropy) est inhomogène, l'hypothèse d'une configuration magnétique monodomaine est moins évidente. En effet, l'anisotropie magnétocristalline est un terme local et on ne peut plus définir simplement d'énergie de paroi comme nous l'avons présenté au chapitre 1. Or les études récentes sur l'origine de l'anisotropie magnétique dans les nanoparticules montrent que la MCA d'un atome augmente lorsque l'on diminue le nombre de ses voisins [*Gambardella et al.*, 2003]. Il faut alors attribuer des énergies d'anisotropie magnétique différentes aux atomes de surface par rapport à ceux du volume [*Bødker et al.*, 1994; *Jamet et al.*, 2001], ainsi qu'aux atomes de bord dans le cas de cylindres ultra-minces [*Rusponi et al.*, 2003]. Le modèle de Stoner-Wohlfarth est-il alors toujours applicable ? Des études de simulation par micromagnétisme montrent que lorsque l'anisotropie magnétocristalline est localisée uniquement sur les bords, on peut observer un retournement non cohérent si la MCA est du même ordre de grandeur que l'énergie d'échange [*Dimitrov et Wysin*, 1994; *Kachkachi et Dimian*, 2002]. Dans ce cas, le retournement a lieu d'abord au centre de la particule puis sur les bords en passant par un état non monodomaine. Généralement, l'échange est supérieur à la MCA mais l'écart n'est pas si grand dans les particules que nous allons considérer dans la suite (voir notamment [*Weiss et al.*, 2005]). D'autres études ont montré que des états métastables existent dans des particules sphériques contenant moins d'un millier d'atomes, avec des structures en vortex en raison des effets des couplages dipolaires [*Altbir et al.*, 2001].

Nous allons étudier dans cette section le retournement de l'aimantation à température nulle en donnant une description atomique du problème. On décrit le mouvement du moment magnétique porté par chaque atome d'une particule afin de déterminer les limites du modèle du retournement cohérent. Nous discutons en particulier les effets d'une répartition inhomogène de l'anisotropie dans une nanoparticule. Au préalable, nous introduisons les calculs de micromagnétisme qui permettent cette description.

5.1.1 Calculs de micromagnétisme

A Description de l'énergie magnétique à l'échelle atomique

Nous allons décrire en premier lieu l'énergie liée à la configuration magnétique de la particule. Bien que le magnétisme des métaux de transitions $3d$ soit décrit par le modèle des électrons itinérants, il est possible de se limiter à une description à l'aide de moments magnétiques localisés autour des noyaux atomiques [*Aharoni*, 2001], en raison de la faible extension spatiale des orbitales $3d$ [*Shull et Mook*, 1966]. C'est une telle description que nous adoptons dans la suite.

Nous notons $\overrightarrow{\mu}_i$ le moment magnétique de l'atome i (et μ_{at} sa norme), $M = \mu_{at}/v_{at}$ l'aimantation d'un atome (v_{at} correspond au volume occupé par un atome) et $\overrightarrow{m}_i = \overrightarrow{\mu}_i/\mu_{at}$ le vecteur unitaire qui donne la direction du moment magnétique. Les énergies sont notées en lettres majuscules (E) et les champs magnétiques sont notés $\overrightarrow{H}$. Toutes les formules sont données ici dans le système d'unités international.

L'énergie d'un système ferromagnétique est décrit par la somme de quatre termes : l'interaction avec le champ magnétique (énergie Zeeman), l'interaction d'échange, l'anisotropie magnétocristalline et l'interaction dipolaire (énergie magnétostatique). Détaillons l'expression de ces quatre termes dans le cas particulier d'une nanostructure.

L'énergie Zeeman s'écrit

$$E_Z = -\mu_0 \sum_i \overrightarrow{H_{ext}}.\overrightarrow{\mu_i} \tag{5.1}$$

Ainsi, le champ magnétique tend à aligner dans sa direction tous les moments magnétiques.

L'énergie d'échange s'écrit

$$E_{ech} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J\overrightarrow{m_i}.\overrightarrow{m_j} \tag{5.2}$$

où la sommation est faite sur les paires de premiers voisins $\langle i, j \rangle$. Le terme J est appelé intégrale d'échange [*Aharoni*, 2001; *Yosida*, 1996]. Le signe "$-$" est introduit de manière conventionnelle pour qu'une intégrale d'échange positive favorise un alignement des moments. Elle est reliée à la constante d'échange A que nous avons utilisé au chapitre 1 par la relation $A = 4\sqrt{2}J/a$ [*Aharoni*, 2001] où a est la distance entre premiers voisins. Il existe peu d'études au sujet de la valeur de l'intégrale d'échange dans des nanostructures. Cependant, une étude récente d'un film magnétique de 1.3 MC de cobalt sur Au(788) [*Fujisawa et al.*, 2004] a montré par photoémission que le décalage entre la bande de spins majoritaires et la bande de spins minoritaires dû au couplage d'échange est le même que celui du volume. On en déduit que l'intégrale d'échange est sensiblement la même que celle du volume. Nous prendrons donc la valeur du cobalt massif $A = 1.5$ à 3.10^{-11} J/m [*Labrune et Thiaville*, 2001], soit $J = 6.6$ à 13.2×10^{-24} J (4 à 8.4 meV).

L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline (MCA) est un terme compliqué dont l'expression, en volume, fait intervenir la symétrie du cristal considéré. Nous allons nous limiter à une description plus simple en supposant que chaque atome a un axe d'anisotropie magnétocristalline perpendiculaire. Ceci est justifié par différentes études sur des nanostructures de cobalt sur des substrats d'or [*Dürr et al.*, 1999; *Weiss et al.*, 2005] qui montrent que l'anisotropie magnétique des îlots est perpendiculaire à la surface. Par contre, on définit pour chaque atome de la nanoparticule une constante (énergie) d'anisotropie magnétique k_i différente. En effet, nous avons montré au chapitre 1 que ce type de nanoparticule présente une répartition de la MAE inhomogène au sein même de la particule, avec notamment un rôle prépondérant des atomes de bord [*Rusponi et al.*, 2003]. On écrit la densité d'énergie d'anisotropie magnétique comme un terme de Néel [*Néel*, 1954] du premier ordre :

$$E_{ani} = -\sum_i k_i(\overrightarrow{m_i}.\overrightarrow{e_z})^2 \tag{5.3}$$

où $\overrightarrow{e_z}$ est un vecteur unitaire dans la direction z et k_i est la MCA de l'atome i. Le minimum d'énergie de l'expression (5.3) dépend du signe des constantes k_i. Si k_i est positive, l'énergie est minimum lorsque le moment est aligné avec l'axe d'anisotropie magnétique $\overrightarrow{e_i}$: on parle alors d'axe facile. Si k_i est négative, l'énergie est minimum lorsque le moment est perpendiculaire à l'axe d'anisotropie magnétique : on parle alors d'axe dur.

Le dernier terme énergétique du développement traduit l'interaction dipolaire entre moments magnétiques. L'énergie d'interaction dipolaire entre deux moments magnétiques décroît en $1/r^3$: cette interaction est donc à longue portée et doit être intégrée sur la totalité

du système magnétique. On a [*du Trémolet de Lacheisserie*, 2001] :

$$E_{dip} = -\frac{\mu_0}{8\pi} \sum_{i,j\neq i} \left[\frac{3(\overrightarrow{\mu_i}.\overrightarrow{r_{ij}})(\overrightarrow{\mu_j}.\overrightarrow{r_{ij}})}{r_{ij}^5} - \frac{\overrightarrow{\mu_i}.\overrightarrow{\mu_j}}{r_{ij}^3} \right] \tag{5.4}$$

où $\overrightarrow{r_{ij}}$ est le vecteur liant les moments i et j (r_{ij} est sa norme) et où un facteur 1/2 a été introduit afin d'éviter un double comptage.

Dans le cas des nanoparticules qui nous intéressent, la forme correspond à un cylindre dont le diamètre est supérieur à l'épaisseur. On prend par convention l'axe de révolution le long de l'axe z. On peut montrer que le terme d'interaction dipolaire se ramène à une anisotropie magnétique (dite *anisotropie magnétique de forme*) lorsque l'on fait l'approximation du macromoment. Dans ce cas en effet, les moments magnétiques sont toujours parallèles entre eux et l'expression (5.4) devient

$$E_{ani} = -K_d \left[(\overrightarrow{m}.\overrightarrow{e_z})^2 - \frac{1}{3} \right] \tag{5.5}$$

avec $\overrightarrow{m}$ la direction du macromoment et K_d une constante homogène à une énergie appelée énergie d'anisotropie magnétique de forme. Dans le cas de nos nanoparticules, K_d est négative : les couplages dipolaires induisent un axe d'anisotropie magnétique difficile ce qui tend à aligner le macromoment dans le plan (x, y) (voir fig. 5.1(a)). En effet, afin de minimiser les charges magnétiques de la nanoparticule, les couplages dipolaires ont toujours tendance à aligner l'aimantation dans la plus grande direction de la structure. On peut calculer K_d en sommant toutes les contributions de l'équation (5.4) et en imposant que tous les moments soient alignés. On détermine ainsi l'évolution de K_d avec le diamètre de la galette. Le résultat est présenté dans la figure 5.1(b) pour une galette circulaire de 2 plans atomiques d'épaisseur. Dans cette courbe on constate que le premier point correspond à une énergie d'anisotropie de forme nulle : le calcul correspond en effet à un atome isolé qui ne peut pas avoir d'anisotropie de forme. Plus on augmente le diamètre plus la constante d'anisotropie magnétique augmente et tend vers une valeur finie. On peut décrire de manière approchée ce comportement en considérant un ellipsoïde de révolution de même rapport épaisseur sur diamètre et de même aimantation [*Hubert et Schäfer*, 1998]. Ce calcul tend, pour un diamètre infini vers $K_d/V = -\frac{1}{2}\mu_0 M^2$ (avec V le volume de la particule) qui est la valeur de l'anisotropie de forme d'un film infini, dans l'approximation du magnétisme continu. En fait, il semble que la valeur limite soit plutôt $K_d/V = -0.466\mu_0 M^2$ en raison de la faible épaisseur du film (2 plans atomiques) et de la nature discrète de la description [*Vedmedenko et al.*, 2003].

B Minimisation de l'énergie

Connaissant l'expression de l'énergie magnétique dans une nanoparticule, on peut chercher, pour une morphologie de particule donnée (position des atomes), la configuration magnétique de plus basse énergie. Cette recherche est un problème excessivement délicat et la configuration de plus basse énergie n'est pas triviale. Nous nous sommes basés sur l'intégration numérique de l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG). Cette équation décrit la précession d'un moment dans un champ magnétique et relaxe vers le minimum d'énergie le

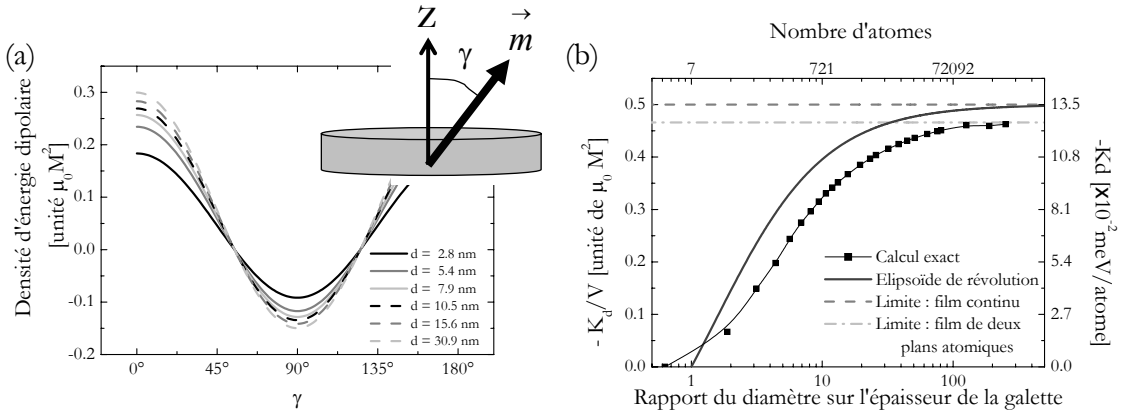

Fig. 5.1 *(a) Calcul de l'énergie dipolaire d'une galette de deux plans atomiques d'épaisseur pour différents diamètres, dans le cas où tous les moments sont alignés entre eux, en fonction de l'angle γ entre l'axe de révolution de la galette et le moment magnétique de la galette (cf. encart). (b) Évolution de l'énergie d'anisotropie magnétique de forme en fonction du diamètre de la particule (■). L'évolution pour le même rapport est donné (ligne continue) dans le cas d'un ellipsoïde de révolution [*Hubert et Schäfer*, 1998]. Deux limites sont données (lignes discontinues) : le cas d'un film continu [*du Trémolet de Lacheisserie*, 2001] et le cas d'un film infini de deux plan atomiques [*Vedmedenko et al.*, 2003]. Sur l'axe de droite, la valeur de l'énergie d'anisotropie de forme est donnée en meV/atome, en prenant le moment des atomes de cobalt que l'on détermine au chapitre 6.*

plus proche. C'est donc une méthode physique qui permet la détermination des configurations stables mais qui décrit aussi la dynamique de la particule. Cette méthode permet alors également de regarder la manière dont l'aimantation de la particule se retourne sous l'effet d'un champ magnétique. En général, ces calculs sont utilisés pour trouver les configurations magnétiques dans des structures dont les dimensions sont micrométriques et le calcul est réalisé à l'aide d'un développement en éléments finis. Vu le faible nombre d'atomes dans les structures que nous allons considérer (typiquement moins de 1000 atomes), il est possible d'utiliser une description atomique, ce que nous avons fait dans notre programme.

L'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert

Un moment magnétique plongé dans un champ magnétique subit un couple qui va le faire précesser à la manière d'un gyroscope. Ainsi, l'évolution du moment magnétique $\overrightarrow{M}$ dans le champ $\overrightarrow{H}$ sera décrite par l'équation de Landau et Lifchitz [*Landau et Lifchitz*, 1935] :

$$\frac{d\overrightarrow{\mu}}{dt} = \gamma_0 \overrightarrow{H} \wedge \overrightarrow{\mu} \tag{5.6}$$

où γ_0 est le rapport gyromagnétique $\gamma_0 = \mu_0 g|\mu_B|/\hbar$, avec μ_0 la perméabilité du vide, g le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr et $\hbar$ la constante de Planck. Si le champ magnétique ne varie pas avec le temps, le vecteur $d\overrightarrow{\mu}/dt$ est toujours orthogonal à $\overrightarrow{\mu}$ et $\overrightarrow{H}$ et le moment magnétique précesse autour du champ magnétique en conservant l'angle entre le moment et le champ. La pointe du vecteur $\overrightarrow{\mu}$ décrit alors un cercle et l'énergie du moment,

donnée par le terme Zeeman, reste constante. Afin de décrire la perte d'énergie au cours de la précession et de converger vers une configuration d'énergie minimum, il faut ajouter un terme d'amortissement. Une forme phénoménologique a été proposée par Gilbert [*Gilbert*, 1955] et conduit à l'équation de Landau-Lifchitz-Gilbert (LLG) :

$$\frac{d\overrightarrow{\mu}}{dt} = \gamma_0 \overrightarrow{H} \wedge \overrightarrow{\mu} + \frac{\alpha}{\mu_{at}} \overrightarrow{\mu} \wedge \frac{d\overrightarrow{\mu}}{dt} \tag{5.7}$$

où α est un paramètre phénoménologique sans dimension qui décrit l'amortissement. L'énergie diminue si $\alpha > 0$:

$$\frac{dE}{dt} = -\mu_0 \overrightarrow{H}.\frac{d\overrightarrow{\mu}}{dt} = -\alpha \frac{\mu_0}{\mu_{at}\gamma_0} \left| \frac{d\overrightarrow{\mu}}{dt} \right|^2 < 0 \tag{5.8}$$

On se rend compte de l'importance du terme d'amortissement dans la figure 5.2. Dans le cas sans amortissement, la trajectoire du bout du moment magnétique est un cercle parfait : il n'y a pas de pertes d'énergie si bien que l'angle entre le champ magnétique et le moment magnétique est constant. Lorsque l'on introduit le terme d'amortissement, la trajectoire est une hélice qui converge vers le point d'équilibre (moment aligné avec le champ). Plus l'amortissement est fort, plus le moment atteint rapidement le point d'équilibre.

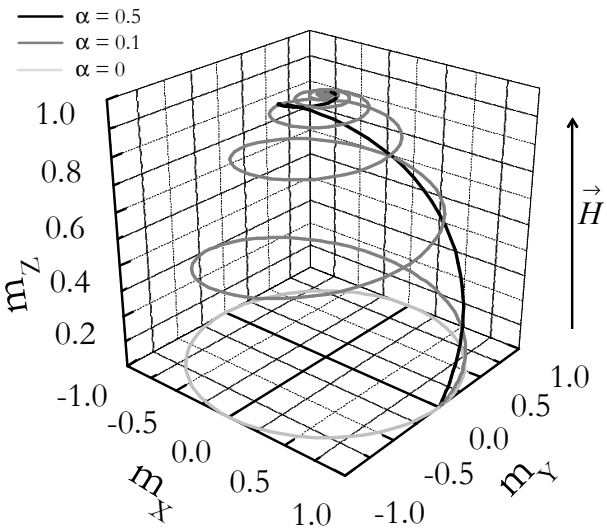

Fig. 5.2 *Trajectoire de l'extrémité d'un moment magnétique plongé dans un champ magnétique. Le moment est initialement aligné selon l'axe x et le champ est aligné le long de l'axe z. Trois cas sont tracés pour trois facteurs d'amortissement $\alpha = 0$, 0.1 et 0.5. Ce type de calcul nous a permis de tester notre code de calcul en comparant la fréquence de rotation du moment magnétique au résultat analytique [*de Albuquerque, *2002].*

Dans la pratique, c'est une autre forme de l'équation LLG, plus pratique pour l'intégration numérique, que l'on utilisera. On multiplie l'équation (5.7) de chaque côté par $\overrightarrow{\mu}\wedge$ et on remplace la forme de $\overrightarrow{\mu} \wedge d\overrightarrow{\mu}/dt$ ainsi trouvée dans l'équation (5.7). On obtient :

$$\frac{d\overrightarrow{\mu}}{dt} = \gamma_0' \overrightarrow{H} \wedge \overrightarrow{\mu} + \lambda \overrightarrow{\mu} \wedge \left(\overrightarrow{H} \wedge \overrightarrow{\mu} \right) \tag{5.9}$$

avec $\gamma_0' = \gamma_0/(1+\alpha^2)$ et $\lambda = \alpha\gamma_0/\mu_{at}(1+\alpha^2)$.

Évolution d'un moment dans un matériau magnétique : notion de champ effectif

L'équation (5.9) décrit la précession d'un moment magnétique isolé dans un champ magnétique. Dans le cas d'une assemblée de moments magnétiques couplés entre eux, il est possible de revenir au problème du moment isolé en introduisant un champ magnétique effectif. On exprime l'énergie E_i de chaque moment sous la forme d'une énergie Zeeman :

$$E_i = -\mu_0 \overrightarrow{H_{eff,i}}.\overrightarrow{\mu_i} \tag{5.10}$$

où $\overrightarrow{H_{eff,i}}$ est désormais un champ effectif qui tient compte de la configuration magnétique. Vu la forme de l'équation (5.10), le champ effectif est défini par :

$$\overrightarrow{H_{eff,i}} = -\frac{1}{\mu_0}\frac{\delta E_i}{\delta \overrightarrow{\mu_i}} \tag{5.11}$$

où la notation $\delta/\delta\overrightarrow{\mu_i}$ correspond à l'opérateur $(d/d\mu_{x,i}, d/d\mu_{y,i}, d/d\mu_{z,i})$. Le calcul des champs effectifs de chaque moment de l'ensemble considéré permet à un instant donné de décrire le couple ressenti par chaque moment. Si l'on veut décrire le mouvement des moments, il faut réévaluer ces champs à chaque fois que la configuration magnétique a changé.

Intégration numérique de l'équation

Il est illusoire de résoudre analytiquement l'équation LLG pour l'ensemble des moments, le problème étant fortement non linéaire. Aussi nous allons réalisé une intégration numérique. Vu le faible nombre de moments dans les problèmes qui nous intéressent (typiquement, moins d'un millier), nous utilisons un algorithme très simple. A un instant t donné, on dispose de la configuration magnétique des moments $\{\overrightarrow{\mu_i}(t)\}$. On peut alors calculer les champs effectifs $\{\overrightarrow{H_{eff,i}}(t)\}$ ressentis par chacun d'eux. La variation des $\{\overrightarrow{\mu_i}(t)\}$ est donnée par :

$$\overrightarrow{\delta\mu_i}(t) = \delta t \frac{d\overrightarrow{\mu_i}}{dt}(t) \tag{5.12}$$

où δt est un intervalle de temps à définir et $d\overrightarrow{\mu_i}/dt$ est défini par l'équation (5.9). On obtient alors la nouvelle configuration :

$$\overrightarrow{\mu_i}(t+\delta t) = \overrightarrow{\mu_i}(t) + \overrightarrow{\delta\mu_i}(t) \tag{5.13}$$

A ce stade, il faut prendre des précautions afin de respecter la condition $\|\overrightarrow{\mu_i}\| = \mu_{at}$. On a deux possibilités : soit on résout le problème en coordonnées sphériques, soit on résout le problème en coordonnées cartésiennes et il faut renormaliser les $\overrightarrow{\mu_i}$ à chaque étape. C'est cette dernière solution que nous avons choisie. Le choix de l'incrément de temps δt est délicat. Plus il est petit plus l'intégration sera performante. En contre partie, le temps de calcul sera plus long. Si ce temps est trop grand, on perd en précision et à la limite, le résultat pourra être faux. Par exemple, l'énergie du système risque d'augmenter et l'intégration divergera. C'est donc un compromis délicat qu'il faut faire entre performance de l'intégration et vitesse. Dans notre travail, on prend $\delta t \sim 1$ fs.

L'intégration numérique est arrêté lorsque la vitesse de precession maximum des moments magnétiques $|d\mathbf{m}_i/dt|$ soit inférieure à 10^{-6} rad.s^{-1}

5.1.2 Effet de la répartition inhomogène de l'anisotropie magnétique dans un plot

Nous utilisons maintenant les calculs exposés avant pour décrire les propriétés magnétiques de nanoparticules de forme "galette" que nous savons élaborer. On utilise le calcul de micromagnétisme pour déterminer la configuration magnétique d'équilibre du système et le retournement de l'aimantation dans la particule induit par le champ magnétique extérieur. Pour ce dernier point, on calcule le cycle d'hystérésis de la particule en appliquant un champ magnétique dans la direction opposée au moment moyen de la particule. Le cycle est calculé de manière *quasi statique* : l'intensité du champ magnétique extérieur est augmenté étape par étape et à chaque fois, on calcule la configuration de plus basse énergie. Le champ de retournement H_C est celui pour lequel le moment de la particule s'inverse.

A Modèle de particules et paramètres

On s'intéresse à des particules cylindriques de deux plans atomiques d'épaisseur semblables aux nanoplots de cobalt sur Au(788). Les plans atomiques sont des plans hexagonaux et sont empilés de manière compacte. L'axe du cylindre est le long de l'axe z. En raison du caractère discret de la matière, la particule n'est pas strictement circulaire dans le plan (x, y) mais correspond à une structure facettée qui inclue tous les atomes dans un cercle de rayon donné. Pour les plus petites particules, on obtient un hexagone et plus le rayon augmente, plus on se rapproche du cercle parfait. Les différents paramètres magnétique que nous utilisons correspondent à ceux mesurés dans des nanoparticules de cobalt et sont donnés dans le tableau 5.1.

Paramètre	Valeur	
Distance plus proches voisins a	2.51×10^{-10} m	2.51 Å
Volume occupé par un atome v_{at}	11.2×10^{-30} m^3	
Moment magnétique par atome μ_{at}	1.9×10^{-23} Am^2	2.1 μ_B
Energie d'échange J	1.3×10^{-21} J	8.4 meV
Rapport gyromagnétique γ_0	2.2×10^5 m/As	
Facteur d'amortissement α	0.5	

Tab. 5.1 *Paramètres du calcul de micromagnétisme dans le cas du cobalt. La valeur de l'aimantation est celle habituellement trouvée dans les nanoparticules. L'énergie d'échange est celle du cobalt volumique HCP. Le facteur d'amortissement est celui trouvé dans des nanoparticules de Co [*Coffey et al.*, 1998].*

Concernant l'anisotropie magnétocristalline, nous nous sommes intéressés à deux cas : soit la MCA est homogène et $k_i = k$, soit la MCA est nulle au centre de l'îlot et n'est localisée que dans les bords de l'îlot ($k_i = 0$ si l'atome est au centre de l'îlot et $k_i = k$ si l'atome est en bord d'îlot). Dans les deux cas, nous avons considéré que l'anisotropie magnétique est dirigée le long de l'axe z. Nous avons pris $k = 0.6$ meV/atome, ce qui est proche de la valeur estimée sur les nanoplots de cobalt sur Au(788) [*Weiss et al.*, 2005].

B Configuration magnétique des nanoparticules en champ nul

La figure 5.3 montre la configuration magnétique en champ nul dans une particule de 181 atomes (2.5 nm de diamètre) dans le cas où l'anisotropie magnétique est localisée uniquement sur les bords. Cette configuration est de type fleur [*Hubert et Schäfer*, 1998; *Miltat et al.*, 2001]. Les moments des atomes du plan du dessous ont tendance à "rentrer" dans la particule et ceux du plan du dessus à sortir. Par ailleurs, l'effet est beaucoup plus prononcé sur les bords, notamment pour les atomes ayant le moins de voisins : ceux-ci sont moins liés aux autres via l'énergie d'échange et sont donc plus libres de s'écarter. Cet effet est dû à l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques : la configuration fleur permet de minimiser l'énergie dans des systèmes de faibles dimensions où l'anisotropie magnétique est uniaxiale car les moments magnétiques s'alignent le long des lignes du champ dipolaire. Cependant, cet effet n'est pas très prononcé. Sur les bords, où l'effet est le plus fort, les moments magnétiques s'inclinent d'environ 0.1° par rapport à l'axe de la particule. Cette particule peut être considérée, avec une très bonne approximation, comme une particule monodomaine. Si l'on fait le calcul pour une particule où l'anisotropie magnétique est uniforme, le résultat est quasiment identique : les moments étant tous quasiment parallèles à l'axe z, ajouter des axes d'anisotropie magnétique au centre ne change pas la configuration d'équilibre. Par ailleurs, nous avons regardé l'influence de la taille sur ce résultat. Dans les particules que nous avons considérées, nous n'avons jamais trouvé un écart significatif à une configuration monodomaine. Ainsi, dans les plus grandes particules que nous avons considérées (721 atomes, 5.1 nm de diamètre), les moments magnétiques s'inclinent au maximum de 0.25°. Ceci vient du fait que nous nous sommes limités à des particules dont la taille est inférieure à R_c (équation (1.18)).

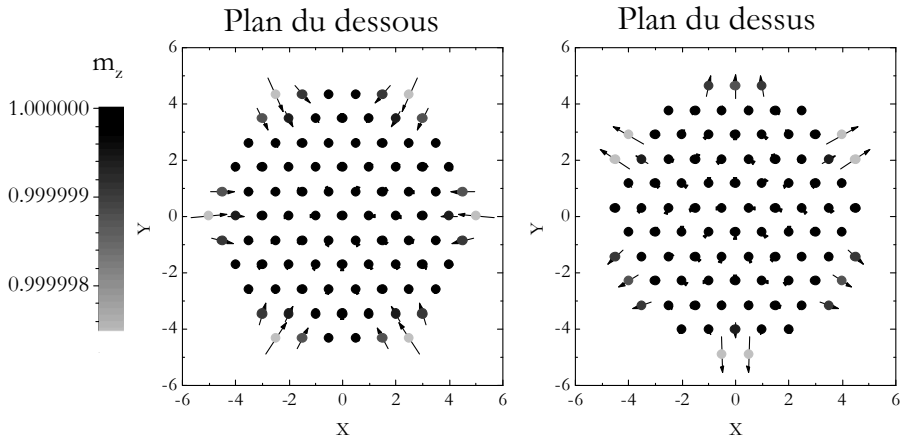

Fig. 5.3 *Configuration magnétique d'une particule bicouche circulaire de 181 atomes (2.5 nm de diamètre) dont la MAE est localisée sur les atomes de bords. Les points représentent les positions atomiques. Les flèches représentent la projection des moments atomiques dans le plan (x, y) et le code de couleur de points représente la projection du moment selon l'axe z (voir échelle sur la gauche).*

C Retournement de l'aimantation induit par le champ magnétique extérieur

Nous décrivons maintenant le retournement de l'aimantation induit par un champ magnétique extérieur. Nous avons réalisé l'étude du retournement en fonction de l'angle entre le moment magnétique et l'axe d'anisotropie de la particule. Ceci nous permet de tracer l'*astroïde de retournement*, c'est à dire, dans un graphe polaire, la variation du champ de retournement H_C en fonction de la direction du champ magnétique. Le résultat pour la particule que nous avons présentée dans la figure 5.3 est présenté dans la figure 5.4. Notons tout d'abord que dans tous les cas que nous avons considérés (répartition de l'anisotropie magnétique, taille de la particule, champ magnétique), nous avons toujours trouvé que la configuration magnétique est monodomaine après avoir minimisé l'énergie. Ainsi, le champ magnétique ne modifie pas la configuration magnétique de la particule et son seul effet est de modifier l'orientation moyenne de l'aimantation et/ou de provoquer le retournement.

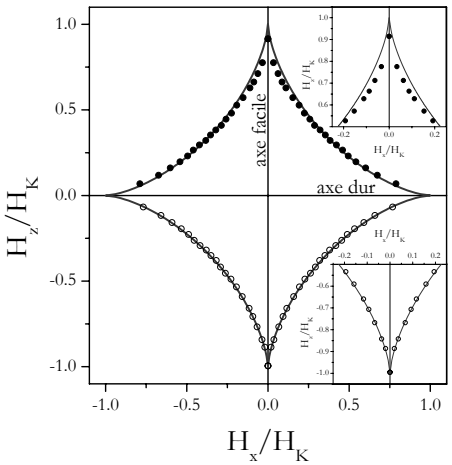

Fig. 5.4 *Astroïde de retournement d'une nanoparticule de cobalt contenant 181 atomes. La partie supérieure du graphe ($H_z > 0$) correspond aux cas d'une particule où la MCA n'est localisée que sur les atomes de bord et la partie inférieure du graphe ($H_z < 0$) correspond aux cas d'une particule où la MCA est homogène. Dans chaque cas, les points correspondent au calcul de micromagnétisme, et la ligne correspond au résultat du modèle du retournement cohérent [*Thiaville*, 1998]. Les encarts sont des zooms qui montrent le champ de retournement lorsque le champ est faiblement incliné par rapport à l'axe d'anisotropie magnétique.*

Le résultat de l'astroïde peut être comparé au résultat prévu par le modèle de retournement cohérent. Ce modèle a été introduit au chapitre 1, et son énergie est décrite par l'équation 1.19. Lorsque le champ magnétique est aligné avec l'axe d'anisotropie, le champ de retournement est alors :

$$H_K = \frac{2\left(\sum_i k_i + K_d\right)}{\mu_0 \mu_{tot}} \tag{5.14}$$

où $\mu_{tot} = N_{at}\mu_{at}$, le moment magnétique total de la particule. D'autre part, lorsque le champ magnétique est incliné d'un angle γ par rapport à l'axe d'anisotropie, le champ de

retournement est [*Thiaville*, 1998; *Hubert et Schäfer*, 1998] :

$$H_C^{coh}(\gamma) = \frac{H_K}{\left(\sin^{2/3}\gamma + \cos^{2/3}\gamma\right)^{3/2}} \tag{5.15}$$

Dans tous les cas que nous avons considérés, nous avons toujours trouvé un relativement bon accord entre la simulation et l'astroïde du retournement cohérent. Dans le cas des particules où la MCA n'est localisée que sur les atomes de bord (comme c'est le cas dans la figure 5.4), nous avons cependant observé une légère différence. Ainsi lorsque le champ magnétique extérieur est faiblement incliné par rapport à l'axe d'anisotropie ($|\gamma| < 20°$), le champ de retournement issu de la simulation est inférieur au champ de retournement cohérent.

Nous nous concentrons alors maintenant sur le cas où la différence entre le calcul et le modèle de retournement cohérent est le plus grand, c'est-à-dire lorsque le champ magnétique extérieur est aligné avec l'axe d'anisotropie. La figure 5.5 montre la variation de H_C en fonction de la taille des particules et pour les deux types de particules.

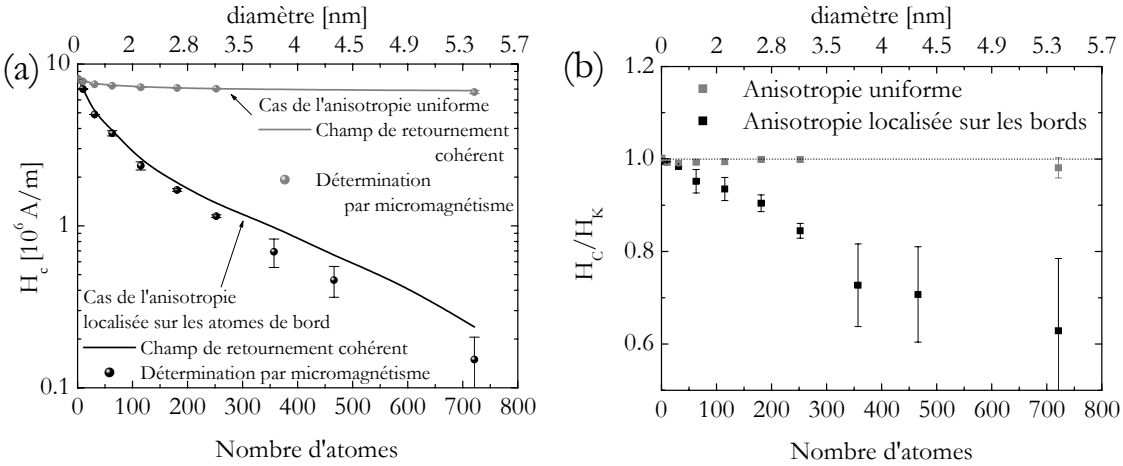

Fig. 5.5 *(a) Variation du champ de retournement d'une particule en fonction de sa taille dans le cas où la MCA est localisée sur les atomes de bord (noir), et dans le cas où la MCA est uniforme (gris). Les lignes continues représentent le modèle de retournement cohérent et les points représentent les valeurs déterminées par micromagnétisme (les barres d'erreurs sont dues aux intervalles de champ lors du calcul du cycle d'hystérésis). (b) Variation du rapport entre le champ de retournement déterminé par micromagnétisme et le champ de retournement cohérent en fonction de la taille de la nanoparticule.*

Dans le cas où l'anisotropie magnétocristalline est uniforme, le champ de retournement varie peu avec la taille de la particule. Ceci est attendu. Si l'on considère en premier abord que l'énergie d'anisotropie de forme est proportionnelle au volume de la particule, la MAE et le moment de la particule sont tous deux proportionnels au volume de la particule. L'équation (5.14) montre alors que H_K est constant. De fait, la légère variation traduit le fait que l'anisotropie de forme par atome varie avec la taille de la particule (voir fig. 5.1). Par contre, dans le modèle où l'anisotropie magnétique est localisée sur les atomes de bord, on trouve une forte variation. Dans ce cas la MAE est proportionnelle au nombre d'atomes de bord

(environ $\sqrt{N}$). On s'attend donc à une variation du champ de retournement en $1/\sqrt{N}$, aux effets de forme près.

Le résultat le plus intéressant est la comparaison entre le champ de retournement uniforme et le champ de retournement déterminé par micromagnétisme. Dans le cas où la MAE est uniforme, on voit dans la figure 5.5(b) que, dans la limite des barres d'erreur du calcul, le modèle de retournement cohérent décrit parfaitement le retournement de la particule. Par contre dans le cas où la MAE est localisée sur les atomes de bord, on trouve un champ de retournement inférieur à celui prédit par le retournement cohérent. Dans ce cas, la situation est relativement complexe. Les atomes du centre de la particule n'ont pas d'anisotropie magnétique et, s'ils étaient isolés, se retourneraient dès que le champ magnétique leur est opposé. Au contraire, les atomes du bord de la particule ont une forte MAE et ont besoin d'un fort champ pour se retourner. Il est évident que l'énergie d'échange joue un rôle essentiel dans ce problème. D'une certaine manière, c'est elle qui "délocalise" l'anisotropie magnétique et qui empêche les atomes du centre de se retourner. Si l'énergie d'échange est plus basse, les atomes du centre sont moins liés à ceux du bord et peuvent se retourner plus tôt, entraînant ainsi toute l'aimantation de la particule. On s'attend donc à ce que le champ de retournement diminue quand on diminue l'échange. C'est ce que l'on observe sur la figure 5.6 : plus la valeur de l'énergie d'échange est faible, plus le champ de retournement calculé s'écarte du champ de retournement cohérent. On insiste sur le fait que dans tous les cas que nous avons considérés, la particule reste monodomaine à l'équilibre et qu'il est impossible de stabiliser, quelque soit le champ magnétique, une configuration avec des moments magnétiques orientés dans deux directions opposées.

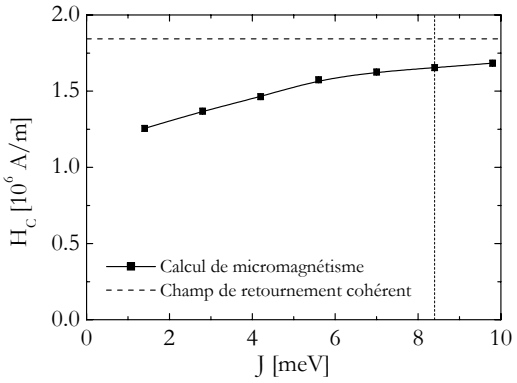

Fig. 5.6 *Variation du champ de retournement calculé par micromagnétisme pour une particule de 181 atomes (2.5 nm de diamètre) dont l'anisotropie magnétique est localisée sur les bords, en fonction de l'énergie d'échange. La ligne en pointillés horizontale indique le champ de retournement prévu par le modèle du retournement cohérent et la ligne en pointillés verticale indique l'énergie d'échange volumique du cobalt.*

Le fait que, dans le cas où la MCA est localisée sur les atomes de bord, le champ de retournement est inférieur au champ de retournement cohérent indique que le modèle de retournement cohérent ne s'applique pas rigoureusement à ces particules. En particulier, la norme de l'aimantation totale de la particule n'est pas constante au cours du retournement, comme le montre la figure 5.7. Dans ce calcul, on part de la configuration d'équilibre en champ

nul. On met un champ opposé à l'aimantation tel que celui-ci soit compris entre le champ de retournement déterminé par micromagnétisme et le champ de retournement cohérent. Au bout d'environ 1.38 ns, l'aimantation de la particule s'inverse. Si l'on regarde la norme de l'aimantation moyenne, on s'aperçoit que celle-ci n'est pas rigoureusement constante. Elle commence par diminuer puis vaut 1 à nouveau quand l'aimantation est dans le plan. Ensuite elle diminue de nouveau et à la fin vaut 1 (l'état d'équilibre final étant toujours monodomaine). On passe donc par un état où les moments magnétiques ne sont plus rigoureusement alignés. Le retournement est initié par les atomes du centre de la particule : ceux-ci n'ayant pas d'anisotropie magnétique sont plus libres de précesser autour de l'axe z et entraînent, via l'interaction d'échange, les autres atomes dans le retournement. On passe alors par un état *dynamique* où l'angle maximum entre un moment du centre et un moment du bord de la particule vaut 2°.

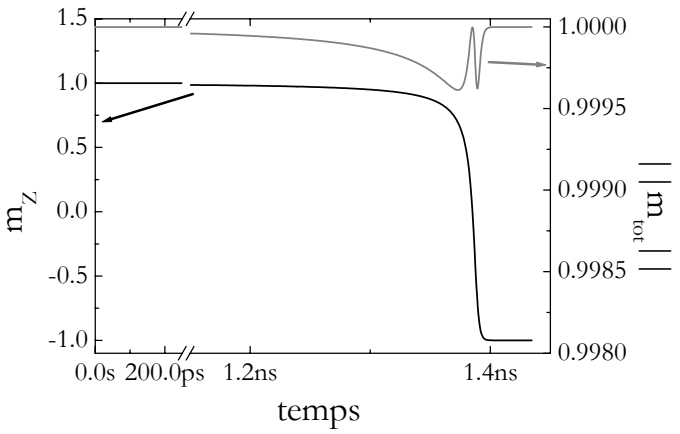

Fig. 5.7 *Évolution de la projection du moment total de la particule sur l'axe z (en noir) et évolution de sa norme (en gris) au cours du retournement de l'aimantation. A l'instant $t = 0$, le champ magnétique a été appliqué le long de l'axe z dans le sens opposé au moment total de la particule. La norme du champ est $H_{ext} = 1.7 \times 10^6$ A/m.*

Dans le calcul précédent, l'énergie diminue au cours du temps (voir fig. 5.8(a)). Nous avons tracé pour comparaison l'énergie de la particule en fonction de l'orientation du moment total de la particule, et pour le même champ magnétique, lorsque la particule reste monodomaine (chemin de retournement cohérent). Dans ce schéma, la particule doit encore franchir une petite barrière d'énergie pour se retourner (voir figure 5.8(a)), ce qui explique que le champ nécessaire pour réaliser le retournement cohérent soit plus important. On a donc trouvé un chemin de retournement qui est plus facile que le retournement cohérent.

Dans la suite de notre étude, nous nous intéresserons au retournement thermiquement activé de l'aimantation. Aussi nous allons déterminer la barrière d'énergie qui correspond, en champ nul à ce type de retournement. On calcule alors la variation de l'énergie magnétique en fonction de l'orientation du moment total de la particule, lorsque la configuration magnétique suit le mode de retournement que nous avons trouvé (voir figure 5.8(b)). On observe deux positions d'énergie minimum pour $\gamma = 0$ et π. Pour passer de l'un à l'autre il existe une barrière d'énergie qui correspond au coût énergétique pour effectuer le retourne-

ment. La valeur de cette énergie est surprenante : la barrière d'énergie prévue par le calcul de micromagnétisme est rigoureusement égale à celle prévue par le retournement cohérent soit $\Delta E = K_d + \sum_i k_i$. Autrement dit, le nouveau chemin de retournement que nous avons trouvé n'est pas plus facile, en champ nul, que le chemin du retournement cohérent. Ceci vient du fait que, dans les deux cas, on a $||\overrightarrow{m_{tot}}|| = 1$ quand l'aimantation est dans le plan (le cas énergétiquement le plus défavorable). En conséquence, si l'on considère un retournement thermique de la particule en champ nul (retournement aidé par l'agitation thermique), le résultat du modèle de retournement cohérent sera le même qu'avec un modèle plus élaboré tel que celui exposé ici.

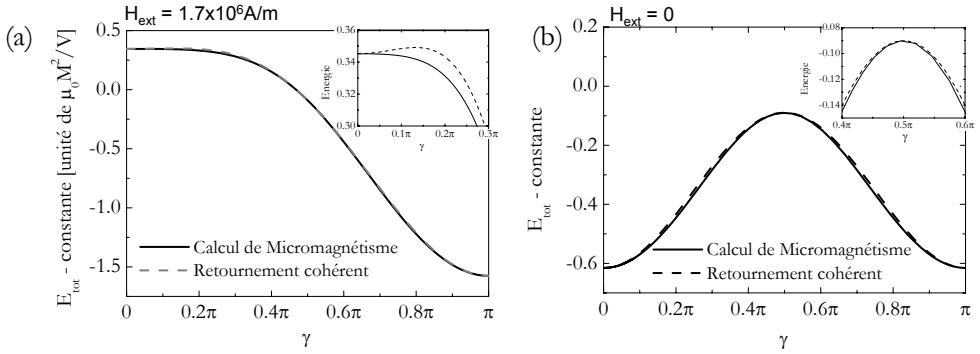

Fig. 5.8 *(a) Variation de l'énergie en fonction de l'angle γ entre le moment total de la particule et l'axe z, (a) pour $H_{ext} = 1.7 \times 10^6$ A/m et (b) pour $H_{ext} = 0$. La courbe en trait plein représente le cas où la configuration magnétique suit le chemin de retournement déterminé par micromagnétisme et la courbe en tiret représente le cas du retournement cohérent.*

5.1.3 Conclusion

Il est délicat de conclure sur la validité du modèle de retournement cohérent dans le cas que nous venons de traiter. En effet, à très basse température, ce modèle fait une erreur de l'ordre de 20 à 30 % sur le champ de retournement. Cependant, en champ nul, il fournit une bonne description du retournement thermiquement activé car la barrière estimée par ce modèle est la bonne. L'utilisation de ce modèle ne pose donc aucun problème lorsque l'on s'intéresse à des mesures de susceptibilité en champ nul (par exemple dans les études des références [*Rusponi et al.*, 2003; *Weiss et al.*, 2005]). Lorsque l'on s'intéresse à un cycle d'hystérésis à température finie, l'erreur est difficile à estimer mais est certainement inférieure à 20 %. Étant donné la grande simplicité du modèle du retournement cohérent, nous nous plaçons dans le cadre de cette approximation pour fournir une description des phénomènes de retournement de l'aimantation dans les assemblées de particules. Cette analyse constitue alors une première étape qui pourrait être améliorée en tenant en compte du retournement "presque cohérent".

5.2 Influence des effets thermiques sur le retournement de l'aimantation d'une particule

Afin de pouvoir interpréter les mesures réalisée à température non nulle que nous avons mené sur les nanoplots de cobalt sur Au(788), nous introduisons l'effet de la température sur le retournement de l'aimantation d'une nanoparticule. Afin de décrire l'essentiel des phénomènes physiques lors du retournement, nous nous restreignons à une description en terme de macromoment. On considère alors une particule dont le moment total $\overrightarrow{\mu}$ (et dont la norme μ est constante), avec une anisotropie magnétique uniaxiale, alignée avec l'axe z. La MAE K tient compte de l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline et de l'énergie d'anisotropie de forme.

5.2.1 État à l'équilibre thermique

Nous considérons tout d'abord la réponse d'une particule à un champ lorsque celle-ci est à l'équilibre thermique. Ce cas correspond à une mesure où le temps d'observation est suffisamment long pour permettre à la particule de fluctuer. On observe alors la moyenne de l'aimantation au cours du temps. L'énergie d'une particule est donnée par le modèle de Stoner-Wohlfarth (eq. (1.19)). A partir de cette équation on évalue la réponse à l'équilibre de la particule au champ magnétique pour une température donnée en calculant la fonction de partition du système. On trouve ainsi que la projection du moment magnétique sur l'axe z, μ_z est donnée par [*Fruchart et al.*, 2002] :

$$\frac{\langle\mu_z\rangle}{\mu}(h,T^*) = -h + 2\sqrt{\frac{T^*}{\pi}}\frac{\sinh\left(\frac{2h}{T^*}\right)\exp\left(\frac{1+h^2}{T^*}\right)}{\mathrm{Erfi}\left(\sqrt{\frac{1+h}{T^*}}\right)+\mathrm{Erfi}\left(\sqrt{\frac{1-h}{T^*}}\right)} \tag{5.16}$$

où T^* est la température réduite k_BT/K et h est le champ réduit H/H_K avec $H_K = 2K/\mu_0\mu$ (eq. 5.14).

La figure 5.9 présente la réponse d'une particule calculée à l'aide de l'équation (5.16) dans le cas où la MAE est soit positive, soit négative. Lorsque la MAE est positive, la courbe à 0 K montre que seuls deux états sont possibles : le moment est donc toujours parfaitement parallèle au champ. Ainsi, le moment est toujours dans le minimum d'énergie le plus favorable (voir figure 5.9(c)). Quand on augmente la température, les fluctuations du moment induisent une forme en "S". On a la réponse d'un système Brillouin $\frac{1}{2}$ [*du Trémolet de Lacheisserie*, 2001] : le moment est toujours essentiellement dans les minima de l'équation (1.19) et fluctue de l'un à l'autre, ce qui contribue à diminuer $\langle\mu_z\rangle$. Si la température est plus grande encore, le moment peut également fluctuer autour des minima d'énergie et on se rapproche d'une réponse de type Langevin d'un système parfaitement isotrope [*Chantrell et al.*, 1985; *Fruchart et al.*, 2002]. D'après l'équation (5.16), on évalue que, pour une erreur inférieure à 5 %, le moment est décrit par le modèle Brillouin $\frac{1}{2}$ si $T^* < 1/20$ et par le modèle Langevin si $T^* > 6$.

Dans le cas où la MAE est négative, la courbe à 0 K présente deux types de régions : pour $|h| > 1$, le moment est aligné avec le champ magnétique. Pour $|h| < 1$, μ_z est proportionnel au champ. Dans ce régime, les orientations de plus basse énergie sont telles que l'angle entre

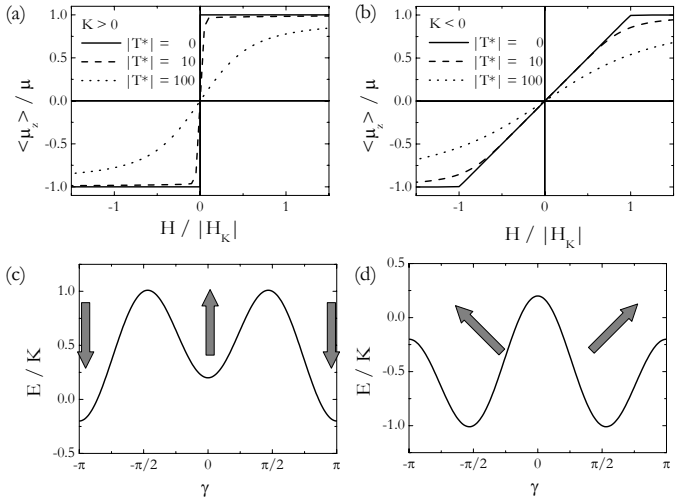

Fig. 5.9 *Réponse d'une particule à l'équilibre thermique, pour un champ magnétique aligné avec l'axe d'anisotropie magnétique. (a) Cas où la MAE est positive. (b) Cas où la MAE est négative. (c)-(d) Énergie de la particule en fonction de l'angle entre l'aimantation et l'axe z pour un champ $h = 0.1$ dans le cas où la MAE est (c) positive et (d) négative. Les flèches indiquent la direction de l'aimantation dans les minima.*

le moment magnétique et le champ est constant (la pointe du vecteur $\overrightarrow{\mu}$ décrit alors un cercle perpendiculaire à l'axe d'anisotropie magnétique). L'angle γ entre $\overrightarrow{\mu}$ et l'axe d'anisotropie magnétique varie avec le champ tel que $\cos\gamma = -h$. Si la température est plus élevée, on conserve globalement la même réponse mais on observe une légère diminution de $\langle\mu_z\rangle$. Cette baisse n'est pas due à des fluctuations d'un minimum à un autre. En effet, quelle que soit la position du moment dans un minimum, la projection sur l'axe z est toujours la même (voir figure 5.9(d)). Cette diminution est donc due aux fluctuations du moment autour des positions de plus basse énergie. Si la température augmente encore, ces fluctuations augmentent et on se rapproche du cas isotrope de Langevin.

5.2.2 Effets dynamiques

Si le temps d'observation de la particule ne permet pas à celle-ci d'atteindre l'équilibre, on ne peut plus appliquer les calculs précédents car il faut tenir compte des effets irréversibles. Dans ce cas, on peut observer l'ouverture d'un cycle d'hystérésis. Le temps d'observation est donné, par exemple, par le temps que l'on prend pour réaliser la mesure d'un cycle. Moyennant quelques approximations, on peut décrire ces effets à l'aide d'une équation maîtresse.

Nous nous limitons à une description où le moment est toujours orienté dans un de ses minima d'énergie, ce qui correspond au modèle Brillouin $\frac{1}{2}$. Cette hypothèse est justifiée car nous nous intéressons aux effets irréversibles, qui ont lieu pour $T < T_B$ (voir l'équation (1.21)). Pour un temps de mesure de l'ordre de la minute $T_B \sim K/25k_B$, si bien que le modèle sera valable, à 5 % près, pour $T < 1.25T_B$.

Nous nous intéressons d'abord au cas où la MAE est positive. Nous décrivons l'évolution de probabilité que la particule soit aimantée vers le haut $n_\uparrow$ ou vers le bas $n_\downarrow$. A l'aide de

l'équation (1.19), on calcule les barrières d'énergie de passage d'un état à un autre [*Stoner et Wohlfarth*, 1948] :

$$E_{\downarrow\uparrow} = K\,(1-h)^2 \text{ et } E_{\uparrow\downarrow} = K\,(1+h)^2 \tag{5.17}$$

où $E_{\downarrow\uparrow}$ (resp. $E_{\uparrow\downarrow}$) est la barrière d'énergie pour passer de l'état bas à l'état haut (resp. de l'état haut à l'état bas). Les fréquence de passage d'un état à un autre sont données par une loi de Boltzmann :

$$p_{\downarrow\uparrow} = \nu_0 e^{-E_{\downarrow\uparrow}/k_B T} \text{ et } p_{\uparrow\downarrow} = \nu_0 e^{-E_{\uparrow\downarrow}/k_B T} \tag{5.18}$$

où ν_0 est une fréquence d'essai estimée de l'ordre de 10^{10} Hz [*Wernsdorfer et al.*, 1997]. Ces fréquences permettent de formuler l'équation maîtresse qui donne l'évolution de $n_\uparrow$ [*Chantrell et al.*, 1994; *Street et Brown*, 1994] :

$$\frac{dn_\uparrow}{dt} = n_\downarrow p_{\downarrow\uparrow} - n_\uparrow p_{\uparrow\downarrow} = (1-n_\uparrow)p_{\downarrow\uparrow} - n_\uparrow p_{\uparrow\downarrow} \tag{5.19}$$

Cette équation permet d'évaluer le temps de mise à l'équilibre des particules pour un champ magnétique et une température donnés. Si l'aimantation des particules est initialement dirigée vers le haut, la solution de l'équation (5.19) est :

$$n_\uparrow(t) = \frac{p_{\downarrow\uparrow}}{p_{\uparrow\downarrow}+p_{\downarrow\uparrow}} + \left(1 - \frac{p_{\downarrow\uparrow}}{p_{\uparrow\downarrow}+p_{\downarrow\uparrow}}\right) e^{-t/\tau} \tag{5.20}$$

avec $\tau = (p_{\uparrow\downarrow}+p_{\downarrow\uparrow})^{-1}$, le temps caractéristique qui donne la vitesse de retour vers l'état d'équilibre. Quand t tend vers l'infini, on obtient :

$$\langle\mu_z\rangle/\mu = 2n_\uparrow - 1 = \tanh\left(\frac{2h}{T^*}\right) = \tanh\left(\frac{\mu_0 H.\mu}{k_B T}\right) \tag{5.21}$$

ce qui correspond à la fonction de Brillouin $\frac{1}{2}$ qui décrit l'état d'équilibre d'une assemblée de moments qui ne peuvent être que dans deux états discrets.

On utilise l'équation maîtresse pour calculer des cycles d'hystérésis. Pour cela, on incrémente le champ magnétique de δH à chaque pas de temps δt. On calcule alors la probabilité que la particule soit dans l'état haut à l'instant $t+\delta t$ en résolvant l'équation (5.19) avec la condition initiale $n_{\uparrow 0} = n_\uparrow(t)$. On peut ainsi balayer le champ magnétique à la vitesse souhaitée et regarder la réponse des particules. Une étude détaillée de ce type de cycles d'hystérésis peut être trouvée dans [*Baudot*, 2003a]. Nous donnons dans la figure 5.10 quelques exemples afin de comprendre l'importance des effets dynamiques dans la réponse d'une particule magnétique à un champ.

Les figures 5.10(a)-(c) présentent trois cycles pour trois températures différentes et pour un même temps de mesure. On constate qu'en-dessous de $T^* = 0.05$, les cycles sont ouverts en raison d'effets irréversibles. A 0 K, le cycle est parfaitement carré. L'aimantation ne bascule que lorsque que le champ magnétique dépasse le champ d'anisotropie H_K. Pour des températures plus élevées, le champ de basculement diminue : en effet, l'activation thermique aide l'aimantation à se retourner et à atteindre le minimum d'énergie le plus favorable. Dès que la barrière d'énergie pour basculer est suffisamment basse par rapport à l'activation

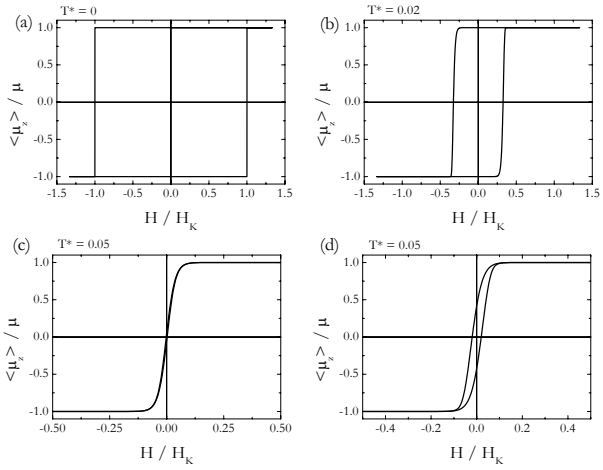

Fig. 5.10 *Cycles d'hystérésis d'une particule magnétique calculés à l'aide de l'équation maîtresse. (a)-(c) Cycles effectués en 80 s aux températures respectives de $T^* = 0$, 0.02 et 0.05. (d) Cycle effectué en 8 s pour $T^* = 0.05$.*

thermique, la particule se retourne (voir [*Wernsdorfer*, 2001]). Pour $T^* > 0.05$, les fluctuations thermiques sont telles que la particule atteint rapidement l'équilibre : on a cette fois-ci une courbe en S qui correspond à l'équation (5.21). Cette température correspond donc à la température de transition entre le régime superparamagnétique et le régime bloqué et est appelée température de blocage. On peut se rendre compte de l'importance des effets dynamiques sur la figure 5.10(d). La température est la même que dans la figure 5.10(c) mais on balaye le champ 10 fois plus vite. Dans ce cas la particule n'a pas le temps d'atteindre l'équilibre statistique et on observe à nouveau l'ouverture d'un hystérésis. Il est important de noter que la température de blocage n'est pas une grandeur intrinsèque au système mais dépend du temps d'observation du système.

Nous avons présenté les effets dynamiques lorsque la MAE est positive. Qu'en est-il lorsqu'elle est négative ? Les effets dynamiques se manifestent par le temps caractéristique nécessaire au passage du moment d'un minimum d'énergie à un autre. Lorsque la MAE est négative, les positions de minimum d'énergie sont définies telles que $\cos\gamma = -h$. Dans ce cas, si le moment fluctue d'un minimum à un autre, on n'observe pas de modification de μ_z. Ainsi, si l'on suppose que l'aimantation ne fluctue pas autour des minima, la température n'a aucune influence sur la réponse qui reste présentée dans le figure 5.9(b) à 0 K.

5.2.3 Conclusion

Nous avons décrit ici un modèle qui permet, en se restreignant à l'hypothèse du macromoment, de considérer l'effet de la température sur le retournement de l'aimantation d'une nanoparticule. Ce modèle nous permettra, au chapitre 6, de décrire précisément les mesures en tenant compte de l'effet de la température. Nous tiendrons compte par ailleurs de la distribution de MAE dans l'assemblée de nanoparticules.

5.3 Retournement de l'aimantation d'une particule au sein d'une assemblée

Nous avons jusqu'à présent décrit les propriétés magnétiques de nanoparticules isolées. Cependant, les études que nous allons mener seront faites sur des assemblées d'îlots dont la densité (3.5×10^{12} nanoparticules par centimètre carré) est importante. Dans ce cas, les propriétés risquent d'être modifiées en raison de couplages magnétiques entre particules. Les couplages peuvent être de deux origines différentes : soit via une polarisation des électrons de conduction du substrat [*Bruno et Chappert*, 1991], soit via le champ dipolaire créé par chaque nanoparticules. Le problème du couplage via les électrons sera discuté au chapitre 6. Nous discutons particulièrement le problème des couplages dipolaires.

Lorsque l'on considère l'assemblée de nanoparticules, chaque macromoment subit un champ effectif qui est la somme du champ extérieur H et du champ d'interaction dipolaire. Ce champ H^i_{dip} correspond à la somme des champs créés par chacune des autres particules. Dans un souci de simplification, on représente les particules par des dipoles ponctuels et on néglige leur extension spatiale dans le calcul du champ dipolaire créé, ce qui se justifie lorsque la distance entre dipôles et bien supérieure (de l'ordre de 5 fois) au diamètre des nanoparticules. A plus courte distance, cette approximation conduit à sous-estimer l'intensité de l'interaction [*Altbir et al.*, 1998]. Dans le cadre de cette approximation, le champ créé par l'ensemble des dipoles sur le site i a la forme :

$$\overrightarrow{H^i_{dip}} = \frac{1}{4\pi} \sum_{j \neq i} \left[\frac{3(\overrightarrow{\mu_j}.\overrightarrow{r_{ij}})\overrightarrow{r_{ij}}}{r^5_{ij}} - \frac{\overrightarrow{\mu_j}}{r^3_{ij}} \right] \tag{5.22}$$

où $\overrightarrow{\mu_j}$ est le macromoment sur le plot j et $\overrightarrow{r_{ij}}$ le vecteur qui lie le plot i au plot j. De nombreuses études se sont déjà penchées sur ce problème (voir par exemple [*Chantrell et al.*, 1996; *Andersson et al.*, 1997; *Russier et al.*, 2000]) et ont notamment introduit la notion de température d'interaction pour décrire la force des couplages. Nous avons réalisé une étude similaire, avec des paramètres (distribution des nanoparticules dans l'espace, moment magnétiques...) proches du cas des nanoplots de cobalt sur Au(788) ce qui nous donnera une base solide pour discuter la présence éventuelle des interactions au chapitre 6.

5.3.1 Principe du calcul

Nous avons développé une simulation Monte Carlo cinétique adaptée à ce problème. Ce type de simulation a déjà été décrit au chapitre 3 aussi nous ne donnons que les détails particuliers au problème. Nous nous plaçons dans l'approximation Brillouin $\frac{1}{2}$, comme dans la section 5.2.2. Les barrières d'énergie de retournement sont données par l'équation (5.17) où l'on remplace le champ magnétique par le champ effectif. A un pas de calcul donné, on tire au sort une particule. Sa probabilité p de retournement est donnée par la théorie des états de transitions [*Reif*, 1965] et sa barrière d'énergie de retournement. On tire alors un nombre aléatoire. Si celui-ci est inférieur à p on retourne l'aimantation de la particule, sinon on ne fait rien. Le temps associé à un pas est τ_0/N_{part}, où τ_0 est le temps d'essai d'une particule et N_{part} est le nombre de particules dans la simulation. Cet algorithme est plus simple que l'algorithme décrit au chapitre 3 mais présente l'inconvénient d'être lent car on choisit

souvent des événements qui ne peuvent pas se produire, du fait de leur trop faible probabilité. Il n'est pas possible d'utiliser la simplification qui consiste à faire un choix pondéré comme au chapitre 3 car, dans le cas que nous allons traiter, les barrières évoluent au cours du temps. Ainsi, faire un choix pondéré pour choisir l'événement à effectuer s'avère très coûteux en terme de temps de calcul, car il faut constamment remettre à jour la totalité des registres du programme. Notre algorithme limite le temps d'observation à quelques microsecondes. Ce type d'algorithme a déjà été appliqué avec succès dans de nombreux problèmes de dynamique de particules en interaction [*Chantrell et al.*, 1996; *Andersson et al.*, 1997; *Russier et al.*, 2000]. Les calculs ont été réalisés sur des réseaux carrés contenant 30×30 particules, et avec des conditions aux limites périodiques. En raison des ces conditions aux limites, le champ dipolaire est calculé jusqu'aux trentièmes voisins.

Nous considérons le cas où les axes d'anisotropie magnétique des particules sont tous perpendiculaires au plan du réseau, dans la direction z. Dans le cadre d'une approximation Brillouin $\frac{1}{2}$, les moments magnétiques sont toujours parallèles à l'axe d'anisotropie magnétique et l'expression du champ dipolaire se simplifie :

$$\overrightarrow{H^i_{dip}} = -\frac{1}{4\pi} \sum_{j \neq i} \frac{\overrightarrow{\mu_j}}{r^3_{ij}} \tag{5.23}$$

Dans la suite, on note H^0_{dip} la norme de ce champ lorsque tous les moments magnétiques sont parallèles et de même sens que $\overrightarrow{e_z}$.

Nous avons réalisé des simulations sur un réseau de particules proche de celui que nous présentons au chapitre 6. Nous considérons des nanoplots contenant 250 atomes. Le moment magnétique par particule est alors $\mu = 575\ \mu_B (2.3\ \mu_B/\text{atome})$. Nous avons ensuite pris une valeur d'énergie d'anisotropie magnétique de $K = 20$ meV qui est de l'ordre de grandeur de celle que nous trouvons au chapitre 6. Le champ d'anisotropie vaut alors $\mu_0 H_K = 1.2$ T. Afin d'observer dans cette partie des effets importants liés au couplages, nous avons considéré une distance entre particules plus faible que celle sur Au(788). Ainsi nous avons considéré un réseau carré, de paramètre de réseau $d = 2.3$ nm. Nous discuterons à la fin de cette étude les valeurs attendues pour l'étude sur la vraie surface. Lorsque tous les moments sont dirigés vers le haut, la norme du champ dipolaire ressentit par les particules est :

$$H^0_{dip} = \frac{\mu}{4\pi d^3} \sum_{j \neq i} \frac{1}{(r_{ij}/d)^3} = \frac{\mu \delta}{4\pi d^3} \tag{5.24}$$

Le facteur δ est purement géométrique et sans dimensions qui vaut environ 8.5 pour un réseau carré. On obtient donc $\mu_0 H_{dip} = 0.36$ T.

5.3.2 Cycles d'hystérésis

Nous considérons tout d'abord l'effet des couplages dipolaires dans le régime bloqué, c'est à dire le régime où l'on observe des cycles d'hystérésis. Considérons un échantillon où tous les moments magnétiques sont orientés vers le haut ($\overrightarrow{\mu}.\overrightarrow{e_z} > 0$). En champ nul, chaque moment subit le champ dipolaire imposé par l'ensemble des autres moments magnétiques. D'après l'expression (5.23), ce champ est opposé à la direction de chaque moment magnétique et vaut donc $-H^0_{dip}\overrightarrow{e_z}$. Si l'on diminue progressivement le champ magnétique extérieur, à

température nulle, on observe un début de retournement lorsque le champ effectif ressenti par les moments magnétiques est égal à leur champ d'anisotropie. Le retournement commence alors pour $H = -H_K + |H^0_{dip}|$. Comme à partir du moment où le retournement commence, le champ moyen $\langle H_{dip} \rangle$ ressenti par les moments magnétiques diminue, le retournement de l'aimantation de l'échantillon va s'étaler entre $-H_K + H^0_{dip}$ et $-H_K - H^0_{dip}$.

Le résultat de la simulation est montré pour différentes températures dans la figure 5.11. Sur le cycle simulé à 0 K, on constate que le retournement a lieu pour des champs magnétiques plus faibles de 0.36 T par rapport au cycle sans interaction et s'étale sur 0.72 T. Quand la température augmente, l'effet relatif des interactions augmente encore. En effet, le champ de retournement d'une particule isolée diminue et se rapproche de la valeur de H^0_{dip}. Dans la simulation à 25 K, le retournement est beaucoup plus étalé (sur 1.3 T) que dans le cas sans interaction (sur 0.6 T). On remarque que les interactions ont toujours tendance à produire un retournement pour des champs plus faibles et à diminuer l'aimantation moyenne de l'assemblée. Il semble par contre que la température de blocage du système ne soit pas affectée par la présence des interactions. Celle-ci reste caractéristique de la particule unique et l'expression (1.21) qui la défini reste valable. On trouve dans notre calcul une température de blocage de l'ordre de 50 K. Au delà, on observe un cycle fermé avec la courbe en S typique du superparamagnétisme. On note cependant que cette courbe est différente de celle obtenue dans le calcul sans interaction.

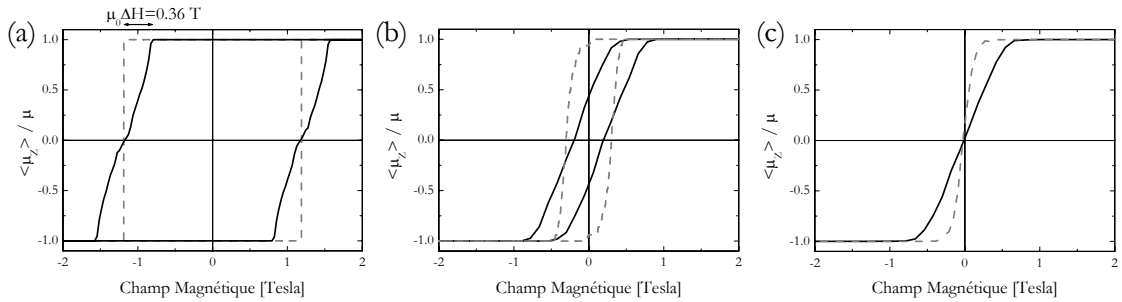

Fig. 5.11 *Cycles d'hystérésis d'une assemblée de particules en interaction dipolaire (courbes continues). Les courbes en tirets donne la référence du système équivalent sans interaction dipolaire. Les paramètres sont $d = 2.3$ nm, $\mu = 575\ \mu_B$ et $K = 20$ meV. Les cycles sont calculés à l'aide du programme de Monte Carlo en balayant le champ magnétique de +3 à -3 T en $10^5\tau_0 \sim 10\ \mu$s. Les températures sont (a) $T = 0$ K (b) $T = 25$ K et (c) $T = 50$ K.*

5.3.3 Régime superparamagnétique

Dans le régime superparamagnétique, la réponse de l'assemblée de particules a qualitativement la même allure que celle des assemblées de particules sans interaction (voir par exemple la figure 5.11(c)). Étant donné l'hypothèse Brillouin $\frac{1}{2}$ que l'on a faite, le moment d'un îlot ne peut être que dans l'un des minima d'énergie si bien que la réponse d'une assemblée de particules isolées à l'équilibre est décrite par l'équation (5.21). La forme en S des cycles calculés dans le cas où l'on considère les interactions rappelle la réponse des particules

isolées mais il est impossible d'ajuster ces courbes à l'aide de l'équation (5.21). Il faut en fait considérer une température effective qui décrit la force des interactions.

Nous avons montré que lorsque tous les moments sont dans le même sens, ils subissent un champ dipolaire H^0_{dip}. Dans le cas contraire, le champ moyen ressenti par les particules est $H_{dip} = -H^0_{dip} m(H)$ (où $m(H) = \langle \mu_z \rangle (H)/\mu$). On traite le problème en champ moyen en remplaçant le champ magnétique dans la réponse Brillouin $\frac{1}{2}$ d'une particule isolée (équation (5.21)) par le champ moyen effectif. On a donc :

$$m(H) = \tanh\left[\frac{\mu_0 \mu (H - H^0_{dip} m(H))}{k_B T}\right] \tag{5.25}$$

Cette expression n'a pas de solution analytique mais on peut en trouver une expression approchée. Si l'on se place dans le régime où $\mu_0 m(H) \mu H_{dip} \ll \mu_0 \mu H \ll k_B T$, on a :

$$m(H) = \tanh\left[\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\left(1 - \frac{\mu_0 \mu H^0_{dip}}{k_B T}\right)\right] \cong \tanh\left[\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T + \mu_0 \mu H^0_{dip}}\right] \tag{5.26}$$

Si l'on définit l'énergie d'interaction $E_{int} = \mu_0 \mu H^0_{dip}$, on décrit la réponse du système à l'aide d'une température effective. En effet, dans le régime superparamagnétique, les moments fluctuent à cause de l'agitation thermique mais aussi à cause de l'agitation de leurs voisins. La température à prendre en compte pour décrire le régime superparamagnétique est alors $T_{eff} = T + T_{int} = T + E_{int}/k_B$ où T_{int} est appelée *température d'interaction*. On décrit la réponse du système par la fonction de Brillouin $\frac{1}{2}$ et la température effective :

$$m(H) = \tanh\left[\frac{\mu_0 \mu H}{k_B (T + T_{int})}\right] \tag{5.27}$$

Une telle expression est analogue à la théorie du champ moléculaire de Weiss [*Aharoni*, 2001]. Dans une assemblée de moments magnétiques (atomes ou nanoparticules) en interaction et dans l'approximation de champ moyen, la température d'interaction défini l'influence de l'ensemble des moments sur la réponse magnétique d'un moment. On note par ailleurs que, dans le cas d'interactions aux premiers voisins, la température d'interaction définit la température de Néel du système [*Aharoni*, 2001] : l'ensemble des moments magnétiques présente alors un état en damier antiferromagnétique où chaque moment pointe dans la direction opposée à celle de ses voisins. Dans le cas que nous avons traité, l'interaction est à longue portée si bien que la possibilité d'une telle transition de phase n'est pas évidente [*Belobrov et al.*, 1983; *Sadreev*, 1986].

Avec nos valeurs numériques, on estime $T_{int} = 12.3$ meV= 140 K. Nous avons tracé dans la figure 5.12 la réponse dans le régime superparamagnétique du réseau précédent pour différentes températures. On ajuste l'ensemble des courbes avec l'équation (5.27) en prenant T_{int} comme paramètre ajustable. On trouve alors 130 ± 1 K ce qui est en bon accord avec l'estimation que nous en avons faite. On a donc un régime *superparamagnétique en interaction*. Ce régime n'est pas restreint au cas fortement anisotrope que nous avons traité mais on peut généralement modéliser la réponse du système par celle du système sans interaction en tenant compte d'une température effective qui décrit la force des interactions. Ceci a notamment été observé dans le cas d'alliages granulaires Co-Cu [*Allia et al.*, 2001] où la MAE des grains est très faible.

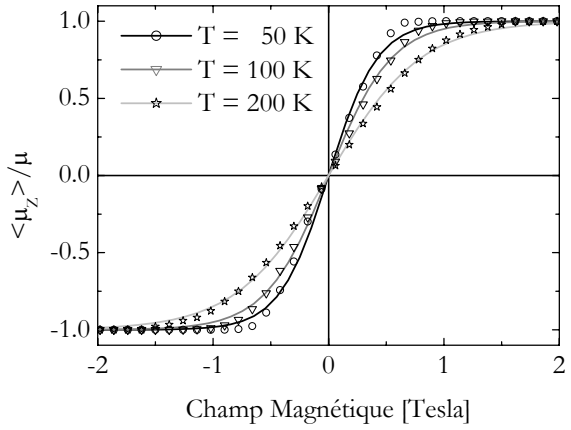

Fig. 5.12 *Courbes d'aimantation d'une assemblée de particules magnétiques en interaction dipolaire, dans le régime superparamagnétique. Les points correspondent à la simulation Monte Carlo de la figure 5.11 et les lignes correspondent à l'équation (5.27) avec la température d'interaction* $T_{int} = 130$ *K.*

On peut résumer l'effet des interactions en étudiant la susceptibilité en champ nul de ce type d'échantillon. Ce type d'étude a permis de bien caractériser le phénomène de superparamagnétisme dans des assemblées où les interactions sont négligeables [*Rusponi et al.*, 2003; *Weiss et al.*, 2005] et a été décrit au chapitre 1. Il permet également de mettre en évidence les interactions et leurs effets sur la dynamique du système [*Chantrell et al.*, 1996; *Andersson et al.*, 1997]. La figure 5.13 montre le résultat de la susceptibilité en champ nul pour le système précédent, et le système équivalent où l'on a supprimé les interactions. La susceptibilité a été calculée en simulant la réponse du système à un champ sinusoïdal d'amplitude 10 mT, et de fréquence $0.05/\tau_0 \sim 50$ MHz. La partie réelle de la susceptibilité correspond au signal en phase avec le champ magnétique soit [*Andersson et al.*, 1997] :

$$\chi' \propto \sum m(t) sin(2\pi f t) \tag{5.28}$$

avec t le temps dans la simulation, $m(t)$ la somme des moments de chaque particule de l'échantillon considéré. La variation de la susceptibilité en fonction de la température présente dans les deux cas deux parties. A basse température, le signal est nul car l'aimantation est bloquée et à haute température on a une réponse caractéristique de système superparamagnétique. On note que la transition du régime bloqué vers le régime superparamagnétique se fait dans les deux cas à la même température $T_B = 45$ K. La température de blocage ne dépend donc que de la valeur de la MAE et de la fréquence du champ magnétique, mais pas de la présence éventuelle de couplages. Le maximum de susceptibilité est moins élevé dans le cas du système qui présente des interactions car les interactions augmentent les fluctuations et atténuent la réponse de l'assemblée. Ce résultat est cohérent avec de nombreuses autres études de simulations sur des systèmes proches [*Andersson et al.*, 1997; *Chantrell et al.*, 2000]. Les deux courbes peuvent être reproduites à l'aide de l'équation (1.23) avec $\chi_{eq} \propto (T + T_{int})^{-1}$. Dans le cas où l'on n'a pas d'interactions, on trouve que $T_{int} = 0$ K et dans le cas avec interactions, on trouve $T_{int} = 130$ K. Le régime superparamagnétique est

donc bien équivalent à un système de particules isolées avec la température effective telle qu'on l'a définie avant. La température d'interaction peut être déterminée graphiquement en traçant l'inverse de la susceptibilité [*Aharoni*, 2001]. Dans le régime superparamagnétique, on trouve une droite qui coupe l'axe des températures pour $T = -T_{int}$.

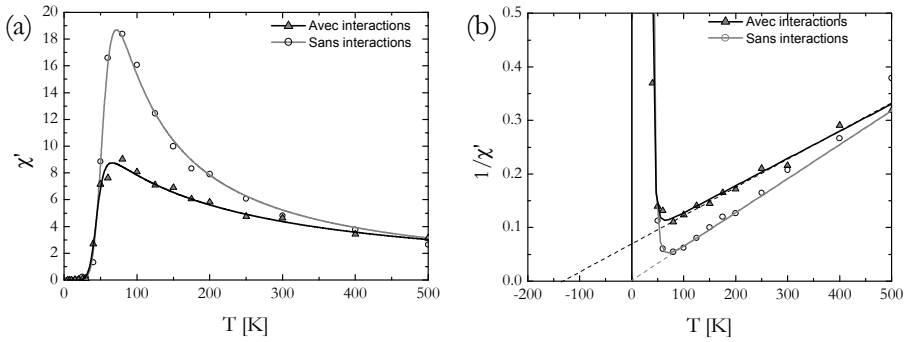

Fig. 5.13 *Partie réelle de la susceptibilité dynamique pour un échantillon sans ou avec interactions. Les points correspondent au calcul de Monte Carlo et les lignes sont des ajustements à l'aide de l'équation (1.23). Dans la figure (b), les pointillés indiquent la prolongation du régime superparamagnétique vers les plus basses températures. Cette droite coupe l'axe des températures pour $T = -T_{int}$.*

5.3.4 Discussion

Dans cette étude, nous avons mis en évidence la modification des propriétés magnétiques d'une particule magnétique lorsque celle-ci est en interaction dipolaire au sein d'une assemblée. Nous avons observé, à l'aide de simulations Monte Carlo cinétique, la transition d'un régime bloqué vers un régime superparamagnétique. De manière surprenante, la température de blocage ne dépend pas de la présence des interactions et la largeur de la transition du régime bloqué vers le régime superparamagnétique est la même que dans le cadre d'un système avec interactions. Par contre, la réponse dans le régime superparamagnétique dépend de la présence d'interactions. Il est possible de la décrire comme celle de particules isolées avec une température effective, liée à l'énergie d'interaction entre moments. Ce concept permet d'estimer la force des interactions dipolaires entre particules. Regardons ce qu'il en est dans les cas des nanoplots de cobalt sur Au(788). Dans l'étude reportée dans [*Weiss et al.*, 2005], les nanoplots contiennent 250 atomes en moyenne. Les distances étant de 3.9 nm et 7.2 nm respectivement dans les directions perpendiculaires et parallèles aux bords de marches, on estime $T_{int} \sim 15$ K. Cette température est très nettement inférieure à celle trouvé dans l'étude numérique reportée ici, car, sur la surface Au(788), les distances sont plus grande que celles que nous avons considéré. Il s'avère qu'il est difficile de créer, sur la surface Au(788) des îlots contenant plus de 250 atomes, en raison des risques de coalescence entre plots lors de l'élaboration. Il sera donc très difficile d'observer de telles interactions. Ainsi, les barres d'erreurs dans l'étude de la susceptibilité en champ nul des nanoplots par Weiss *et al.* ne permettent pas d'observer une si petite température d'interaction.

5.4 Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie, du point de vue théorique et à l'aide de simulations numériques, les propriétés magnétiques de nanoparticules du point de vue de la particule isolée et du point de vue d'une assemblée de particules. L'étude par micromagnétisme nous a permis d'étudier l'hypothèse du retournement cohérent dans des nanoparticules de forme cylindrique. Nous avons mis en évidence que dans la gamme de diamètre que nous avons considérée (jusqu'à 5 nm), l'état d'équilibre est toujours monodomaine même si l'on diminue l'énergie d'échange d'un facteur 10. Par contre, dans le cas où l'anisotropie magnétique n'est localisée que sur les bords, le champ pour lequel l'aimantation de la particule s'inverse est inférieur au champ prédit par le modèle de Stoner-Wohlfarth. Cet effet a été interprété par un retournement presque-cohérent de l'aimantation de la particule et la norme du moment de la particule n'est pas constante au cours du retournement. Les écarts que nous avons trouvés sont de l'ordre de 30 % . Toute fois, la barrière d'énergie prévue par le modèle de Stoner-Wohlfarth pour retourner l'aimantation de la particule en champ nul est égale à celle trouvée par les calculs de micromagnétisme. Il est donc possible d'utiliser le modèle de Stoner-Wohlfarth en première approximation pour l'étude du magnétisme de ce type de particule. L'erreur faite par rapport à la réalité sera d'autant plus faible que le champ magnétique est faible.

Nous avons ensuite décrit l'influence de la température sur le retournement de l'aimantation des nanoparticules et les effets cinétiques associés à l'aide d'un modèle basé sur une équation maîtresse. Ce modèle est un outil très performant pour interpréter des mesures sur des nanoplots isolés. Ainsi, dans le chapitre suivant, nous l'utilisons pour décrire l'effet de la distribution de l'énergie d'anisotropie magnétique des nanoplots au sein de l'assemblée sur la forme des cycles.

Chapitre 6

Distribution de l'énergie d'anisotropie magnétique dans des assemblées de plots de cobalt

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés magnétiques des nanoplots de cobalt sur Au(788). La qualité de l'ordre et l'étroitesse de la distribution de taille des nanoplots fait de ce système un échantillon modèle pour l'étude des propriétés magnétiques tant du point de vue de la particule unique que des effets du réseau. Un des paramètres clef dans ces nanostructures est l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE). En effet, c'est à cette grandeur qu'est liée la température de blocage des nanoplots. Les efforts de la communauté du magnétisme se dirigent actuellement vers la recherche de nanoparticules à fortes MAE, d'où la nécessité de bien comprendre l'origine physique de la MAE et de comprendre le lien avec la morphologie de la nanoparticule. Pour cela, on peut déterminer expérimentalement la distribution de MAE dans une assemblée de nanoparticules bien caractérisée. C'est, par exemple, ce qui a été fait récemment dans une étude par Rusponi *et al.* [*Rusponi et al.*, 2003] sur des nanoplots de Co sur Pt(111) où l'ajustement de la susceptibilité en champ nul permet de montrer que l'anisotropie est proportionnelle au périmètre des îlots dans ce système. Extraire la distribution de MAE à partir d'une mesure magnétique n'est pas une chose facile. Si plusieurs méthodes semi-empiriques existent dans le cas de particules où les effets cinétiques sont négligeables (modèle de Preisach [*Preisach*, 1935; *Stancu et al.*, 2000; *Cerchez et al.*, 2002], technique du ΔM [*Wu et al.*, 2003]), les études sur des particules superparamagnétiques sont rares (voir par exemple [*Spinu et al.*, 2003] pour la généralisation de la technique du ΔM aux systèmes présentant des effets thermiques).

Dans cette partie, nous montrons comment, à partir de cycles d'hystérésis mesurés à différentes températures, on peut évaluer la distribution d'énergie d'anisotropie magnétique de l'échantillon. Nous utilisons notamment le modèle de calcul de cycles d'hystérésis exposé au chapitre 5 pour ajuster ces cycles en tenant compte de la distribution de MAE. De manière indépendante, nous comparons nos résultats à la détermination de l'énergie d'anisotropie à l'aide des mesures de spectroscopie XMCD que nous avons effectuées à l'ESRF à Grenoble. Dans un deuxième temps, nous discutons l'origine de l'anisotropie dans les nanoplots de cobalt sur or en regardant notamment l'effet d'un recouvrement des nanoplots par une couche d'or.

6.1 Nanoplots de cobalt sur Au(788)

Les propriétés magnétiques des nanoplots de cobalt sur Au(788) ont déjà fait l'objet d'une étude à l'EPFL dans le groupe de H. Brune (voir notamment le chapitre 1 et [*Baudot*, 2003a; *Weiss et al.*, 2005]). Les mesures de susceptibilité en champ nul, réalisées par Effet Kerr Magnéto-Optique, ont montré que dans un réseau de nanoplots contenant 250 atomes en moyenne, les nanoplots ont une anisotropie magnétique perpendiculaire à la surface et que la distribution est étroite (environ 30 % de largeur à mi-hauteur). Cependant, le champ magnétique limité n'a pas permis de mesurer les cycles d'hystérésis de ces nano-particules afin de confirmer, par une mesure plus "classique" la mesure d'anisotropie. Par ailleurs, la faiblesse des signaux n'a pas permis de réaliser de mesures sur des îlots contenant moins de 200 atomes. Nous avons donc entrepris des mesures par XMCD à l'ESRF sur un échantillon recouvert de 0.35 MC de cobalt qui contient donc des nanoplots de 120 atomes. Cette mesure permet, d'une part de réaliser des cycles d'hystérésis avec une grande sensibilité et sous un champ magnétique allant jusqu'à 7 T, d'autre part de déterminer quantitativement les moments magnétiques des atomes (voir chapitre 2) et d'estimer la MAE à l'aide du modèle de Bruno [*Bruno*, 1989; *Stöhr*, 1999].

6.1.1 Résultats expérimentaux

A Présentation de l'échantillon

Notre étude s'est portée sur un échantillon de 0.35 MC de cobalt sur Au(788). L'échantillon a été préparé dans l'environnement ultra-vide de la ligne ID08 de l'ESRF. Les dépôts étaient réalisés directement sous le STM à température variable. Nous avons déposé 0.35 MC de cobalt à 130 K puis réchauffé l'échantillon à température ambiante. Après avoir réalisé les images, nous avons transféré l'échantillon dans la chambre de mesure de XMCD. La figure 6.1 montre une image de l'échantillon. Elle montre beaucoup de défauts (îlots manquant notamment) mais la distribution de taille mesurée a une largeur à mi-hauteur de 60 % ce qui permet de réaliser tout de même des mesures de bonne qualité. La taille moyenne des îlots est $\langle N \rangle = 120$ atomes.

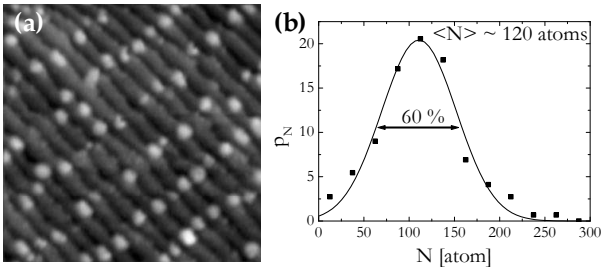

Fig. 6.1 *(a) Images STM 60×60 nm^2 de l'échantillon mesuré par XMCD. L'échantillon a été préparé en déposant 0.35 MC de cobalt à 130 K puis réchauffé à température ambiante. (b) distribution de taille correspondante. La taille moyenne des îlots de cobalt est de 120 atomes.*

B Détermination des moments de spin et orbitaux

Nous avons réalisé une série de spectres d'absorption des rayons X polarisés circulairement (XAS) afin de mesurer le moment de spin et le moment orbital des atomes de cobalt dans l'échantillon. Les spectres ont été réalisés à $T = 10$ K pour plusieurs orientations de l'échantillon, le champ magnétique étant suffisamment grand (5 Tesla) pour saturer l'échantillon et aligner les moments atomiques avec la direction de la lumière. Chaque spectre a été mesuré pour les deux hélicités des photons incidents et pour les deux orientations du champ magnétique, conformément à la procédure décrite au chapitre 2. On obtient alors, pour chaque orientation, deux spectres d'absorption μ_+ et μ_-, correspondant aux deux hélicités possibles. Un exemple de spectre, pour la direction perpendiculaire à la surface est montré dans la figure 6.2. Enfin, le spectre de dichroïsme (XMCD) est calculé en réalisant la différence entre les deux spectres.

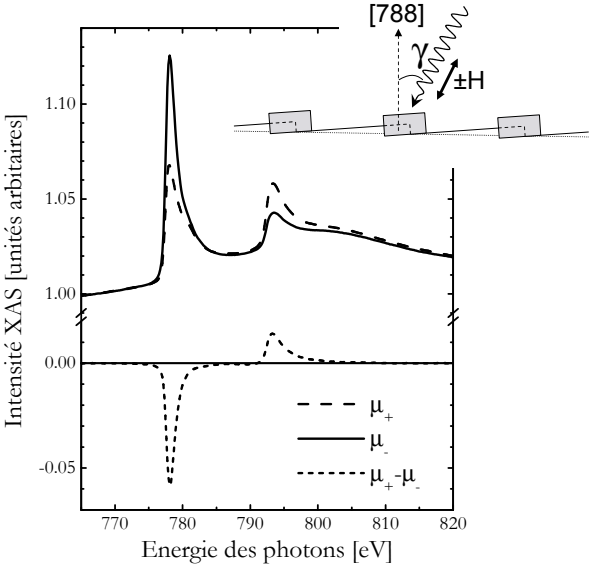

Fig. 6.2 *Spectre d'absorption des rayons X aux seuils L_2 et L_3 du cobalt sur l'échantillon de nanoplots de cobalt sur Au(788). Les spectres μ_+ et μ_- correspondent à deux hélicités différentes. La différence entre les deux spectres est montrée en-dessous et correspond au spectre de XMCD. Encart : géométrie expérimentale.*

Pour chaque angle γ, nous avons mesuré le moment orbital et le moment de spin effectif des atomes de cobalt en utilisant les règles de sommes [*Thole et al.*, 1992; *Carra et al.*, 1993] que l'on a décrites au chapitre 2. Ceci nous permet de déterminer le moment de spin et les moments orbitaux parallèles et perpendiculaires au plan de surface. On suppose que la variation angulaire de μ_S^{eff} est entièrement due à la contribution du moment dipolaire de la répartition des spins dans la cellule unité μ_D [*Stöhr et König*, 1995]. On ajuste cette variation avec la loi [*Ohresser et al.*, 2001] :

$$\mu_S^{eff} = (\mu_S - \mu_D^{\perp}) + \frac{3}{2}\mu_D^{\perp}\sin^2\gamma \tag{6.1}$$

On déduit que le moment de spin de notre échantillon est $\mu_S = 1.75 \pm 0.1\ \mu_B$/atome. La variation du moment orbital est ajustée à l'aide de la relation de Bruno [*Bruno*, 1989] :

$$\mu_L(\gamma) = \mu_L^{\perp} + (\mu_L^{//} - \mu_L^{\perp}) \sin^2 \gamma \tag{6.2}$$

avec $\mu_L^{\perp}$ et $\mu_L^{//}$ les moments orbitaux respectivement perpendiculaires et parallèles au plan de surface. On déduit alors $\mu_L^{\perp} = 0.46 \pm 0.1\ \mu_B$/atome et $\mu_L^{//} - \mu_L^{\perp} = 0.10 \pm 0.01\ \mu_B$/atome. Les atomes de cobalt de notre échantillon portent donc un moment atomique $\mu_{at} = 2.2 \pm 0.1\ \mu_B$/atome.

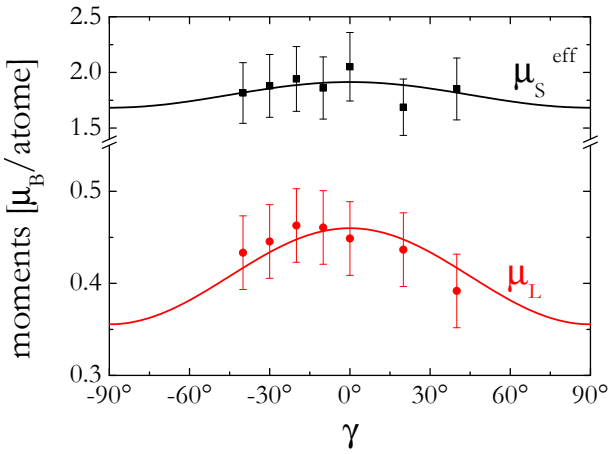

Fig. 6.3 *Variation du moment de spin effectif et du moment orbital en fonction de l'angle γ. Les points correspondent à la détermination expérimentale à l'aide des règles de somme, et les courbes sont des ajustements à l'aide des équations (6.1) et (6.2).*

Comparons maintenant nos valeurs avec celles de la littérature. Nous avons résumé les plus pertinentes dans le tableau 6.1. Le moment atomique que nous avons trouvé est 10% plus fort que la valeur volumique. Ceci est bien connu pour des nanostructures et se retrouve dans les autres valeurs présentées dans le tableau. On remarque cependant que cette valeur est plus faible que celles trouvées dans les autres études. En particulier, nous trouvons que les îlots de Co sur Au(788) ont un moment de spin plus faible que ceux sur Au(111). Ceci pourrait être dû au fait que des îlots placés en bord de marche ont un état de contrainte différent des îlots placés sur Au(111). Les atomes sont donc plus proches de leur distance d'équilibre et donc du volume. La valeur du moment orbital est nettement plus grande que la valeur volumique, ce qui est attendu dans des nanostructures (voir notamment chapitre 1). Elle est également supérieure à ce qui est trouvé dans d'autres études sur des nanostructures de plus grandes tailles et se rapproche de la valeur trouvée dans des nanostructures de très petites dimensions où la quasi-totalité des atomes sont sous-coordinés (fils mono-atomiques, très petits îlots, adatomes). En effet, lorsque la coordinence des atomes diminue, les effets d'hybridation sont moins forts et le moment orbital est exalté [*Gambardella et al.*, 2003]. Si l'on regarde le moment atomique total, on trouve une valeur de 2.2 μ_B/atome, ce qui est une valeur habituelle dans les nanostructures de cobalt [*Bucher et al.*, 1991; *Koide et al.*, 2001; *Rusponi et al.*, 2003].

Système	μ_S	μ_L	μ_L/μ_S	μ_{at}
Cobalt HCP volumique[a]	1.55	0.15	0.10	1.7
Cluster libre (20 à 2000 atomes)[b]				2.1
1 MC Co/Cu(100)[c]	1.85	0.26	0.14	2.1
4 MC Co/Au(111)[d]	1.70	0.20	0.12	1.9
1 MC Co/Pt(997)[e]	2.03	0.31	0.15	2.3
Îlot (400 atomes) sur Au(111) recouverts d'or[f]	2.10	0.30	0.14	2.4
Îlot (1500 atomes) sur Au(111)[g]			0.19	
Adatome sur Pt(111)[h]		1.10		
Îlot (3 atomes) sur Pt(111)[h]		0.78		
Fil mono-atomique sur Pt(997)[e]	2.08	0.68	0.33	2.76
Fil bi-atomique sur Pt(997)[e]	1.72	0.31	0.18	
Îlot (120 atomes) sur Au(788)	1.75	0.46	0.26	2.2

[a][*Chen et al.*, 1995] [b][*Bucher et al.*, 1991] [c][*Tischer et al.*, 1995]
[d][*Weller et al.*, 1995] [e][*Gambardella et al.*, 2002] [f][*Koide et al.*, 2001]
[g][*Dürr et al.*, 1999] [h][*Gambardella et al.*, 2003]

Tab. 6.1 *Valeur de moment orbital et de spin pour des atomes de cobalt dans différents systèmes magnétiques. Les moments orbitaux sont mesurés perpendiculairement à la surface. Les grandeurs sont exprimées en μ_B/atome.*

On peut exploiter la variation angulaire du moment orbital afin d'estimer la valeur de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline moyenne, K_{MC}. C'est en effet cette variation qui, via le couplage spin-orbite, est liée à l'anisotropie magnétocristalline (voir chapitre 1). En effet, l'aimantation dans les métaux de transition $3d$ a tendance à s'aligner dans la direction où μ_L est le plus grand [*Bruno*, 1989; *Dürr et al.*, 1997]. Ainsi, nous trouvons une variation convexe de μ_L en fonction de γ (voir figure 6.3). Ceci indique que dans la direction perpendiculaire à la surface, le moment orbital est le plus grand et que, en conséquence, la direction perpendiculaire est un axe facile d'aimantation pour le système. Le modèle de Bruno [*Bruno*, 1989] permet de faire le lien entre la variation de μ_L et K_{MC} :

$$K_{MC} = \alpha \frac{\xi}{4\mu_B} \left(\mu_L^{\perp} - \mu_L^{//} \right) \tag{6.3}$$

avec ξ le couplage spin-orbite (70 meV pour le cobalt [*Koide et al.*, 2001]) et α un facteur correctif de l'ordre de 0.2 (voir chapitre 2 et [*Koide et al.*, 2001; *Weller et al.*, 1995]). On trouve alors $K_{MC} = 0.35$ meV/atome. On calcule l'énergie d'anisotropie totale en ajoutant le terme d'anisotropie de forme. Pour une galette bicouche circulaire de 120 atomes, $K_{forme} \approx -10$ meV/plot (voir figure 5.1(b)). L'anisotropie moyenne des particules de cobalt est donc $K = \langle N \rangle K_{mc} + K_{forme} = 32$ meV. Cette valeur positive indique que les nanoplots ont une direction d'aimantation facile perpendiculaire à la surface, comme cela a déjà été montré dans les études des nanoplots de cobalt sur Au(111) [*Koide et al.*, 2001; *Dudzik et al.*, 1999; *Dürr et al.*, 1999] et Au(788) [*Weiss et al.*, 2005].

C Cycles d'hystérésis

Nous avons mesuré les cycles d'hystérésis sur l'échantillon. Contrairement à l'étude avec les règles de sommes, les cycles d'hystérésis donnent accès à toutes les composantes de l'anisotropie, et pas seulement le terme magnéto-cristallin. Par ailleurs, l'étude de la forme des cycles donne des renseignements sur la distribution de l'anisotropie dans l'échantillon. Pour mesurer les cycles, nous avons enregistré l'intensité du pic L_3 du cobalt en balayant le champ magnétique entre $+H_{max}$ et $-H_{max}$ en 7 minutes.

Nous commençons par présenter des cycles mesurés à 10 K (*i.e.* la plus basse température accessible sur ID08) et pour différents angles γ. Les cycles sont ouverts ce qui indique que l'on se situe dans le régime bloqué. On observe une direction d'aimantation préférentielle perpendiculaire à la surface. En effet, c'est pour $\gamma = 0°$ que l'on a le plus faible champ de saturation et on observe une symétrie par rapport à l'axe $\gamma = 0°$ (les cycles à +60° et -60° se superposent parfaitement). Si l'on se place dans le cadre du modèle de Stoner-Wohlfarth, certains éléments paraissent surprenants. En effet, la similarité entre les cycles réalisés pour $|\gamma| < 20°$ n'est pas prévue dans le cadre de ce modèle. Pour une anisotropie uniaxiale dont l'axe de facile aimantation correspond à $\gamma = 0°$, le modèle de Stoner-Wohlfarth prévoit, à $T = 0$ K, $H_C(20°) = 0.57 H_C(0°)$ [*Labrune et al.*, 1997; *Thiaville*, 1998]. On note que la température seule n'explique pas cette différence. En effet, lorsque l'on considère un retournement thermiquement activé, ce rapport ne change pas spectaculairement [*Thirion et al.*, 2002; *Vouille et al.*, 2004]. Par ailleurs, la forme globale du cycle montre que l'on n'est pas dans un cas aussi simple que celui du modèle de Stoner-Wohlfarth. Le pincement que l'on observe lorsque le champ est faible n'a jamais été observé dans les calculs que nous avons réalisés sur des assemblées de particules identiques même en présence d'interactions importantes (voir notamment les figures 5.10 et 5.11). Par ailleurs, le retournement se fait sur une plage de champ beaucoup plus grande (environ 2 Tesla) que dans les calculs sur des assemblées de particules identiques, ce qui est typique d'une distribution d'anisotropie large. De tels cycles ont déjà été observés pour des nanoplots de cobalt sur Au(111) [*Dudzik et al.*, 1999; *Koide et al.*, 2001] et ont été interprétés comme la superposition d'une population d'îlots dans le régime bloqué et d'une population dans le régime superparamagnétique [*Tauxe et al.*, 1996].

Nous avons également mesuré les cycles dans la direction de facile aimantation ($\gamma = 0°$) pour différentes températures. La coercitivité des cycles diminue progressivement quand on augmente la température et les cycles montrent une transition du régime bloqué vers le régime superparamagnétique vers $T_B = 30$ K. Ainsi les cycles pour $T > T_B$ sont fermés et montrent une forme en S caractéristique du superparamagnétisme. Ce type de cycle est habituellement ajusté à l'aide d'une fonction de Langevin [*Dürr et al.*, 1999] ou d'une fonction de Brillouin $\frac{1}{2}$ [*Rusponi et al.*, 2003]. Le premier cas correspond à la limite d'un système totalement isotrope tandis que le deuxième correspond à la limite d'un système avec une anisotropie infinie (voir paragraphe 5.2.1). Si l'on prend l'aimantation par atome comme un paramètre ajustable on peut se servir de ces fonctions pour déterminer l'aimantation. Bien que pour T légèrement supérieure à T_B, le système soit plus proche du cas Brillouin $\frac{1}{2}$, on n'arrive pas à ajuster les données. Par contre, et de manière surprenante, la fonction de Langevin ajuste très bien les données. On en déduit cependant que $\mu_{at} = 4.6\ \mu_B$/atome ce qui est absurde et en forte contradiction avec la détermination à l'aide des règles de sommes. La qualité de l'ajustement est certainement fortuite. Ce type d'ajustement est parfois la

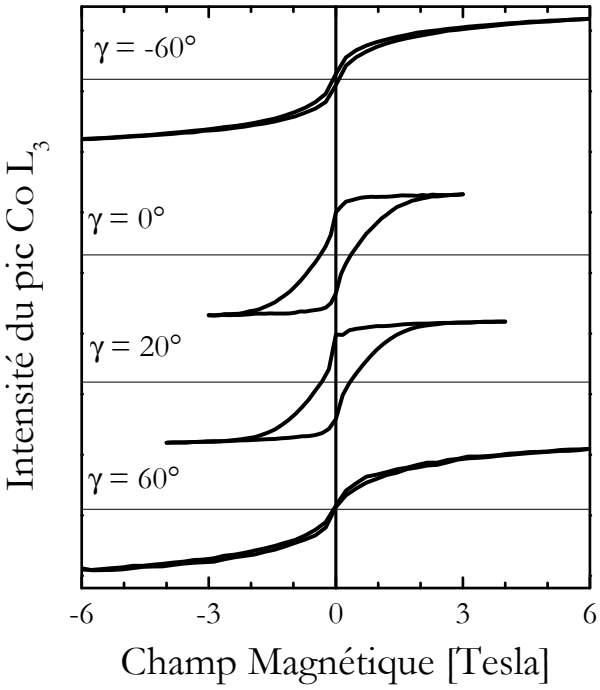

Fig. 6.4 *Cycles d'hystérésis mesurés au seuil L_3 du cobalt sur Au(788) pour différents angles γ entre la normale à la surface et le champ magnétique.*

seule détermination de la taille des îlots et conduit à surestimer leur taille [*Dürr et al.*, 1999; *Dudzik et al.*, 1999]. La forme de la courbe est en fait due à une distribution d'anisotropie de l'échantillon, comme nous le montrons dans la suite.

En se plaçant dans le cadre du modèle de Stoner-Wohlfarth, on peut estimer, à l'aide des cycles, l'énergie d'anisotropie K des nanoplots. Il a déjà été montré que les couplages entre particules sont négligeables dans ce système [*Weiss et al.*, 2005], aussi, nous utilisons les modèles de particules isolées introduits au chapitre 5. Nous reviendrons par la suite sur la validité de cette hypothèse. La température de blocage étant proportionnelle à l'énergie d'anisotropie (équation (1.21)), on estime :

$$K = \ln(t_{mes}/\tau_0) k_B T_B \tag{6.4}$$

avec $\ln(t_{mes}/\tau_0) \sim 29$. On déduit donc $K \sim 72$ meV. On peut également exploiter la valeur du champ coercitif. En effet, nous avons montré au chapitre 5 qu'à 0 K, le champ de retournement est égal au champ d'anisotropie. Lorsque la température augmente, le champ coercitif diminue car le retournement est aidé par l'agitation thermique. On trouve alors [*Scharrock*, 1990; *Wernsdorfer*, 2001] :

$$H_C(T) = H_K \left[1 - \sqrt{\frac{k_B T}{K}} \sqrt{\ln\left(\frac{t_{mes}}{\tau_0}\right)} \right] \tag{6.5}$$

où H_K est le champ d'anisotropie tel que nous l'avons défini au chapitre 5. Nous avons mesurée que, à 10 K, le champ coercitif est $H_C = 0.4$ T. En considérant que l'aimantation d'un nanoplot est $M = \langle N \rangle \mu_{at} = 264\ \mu_B$, on déduit $K \sim 29$ meV.

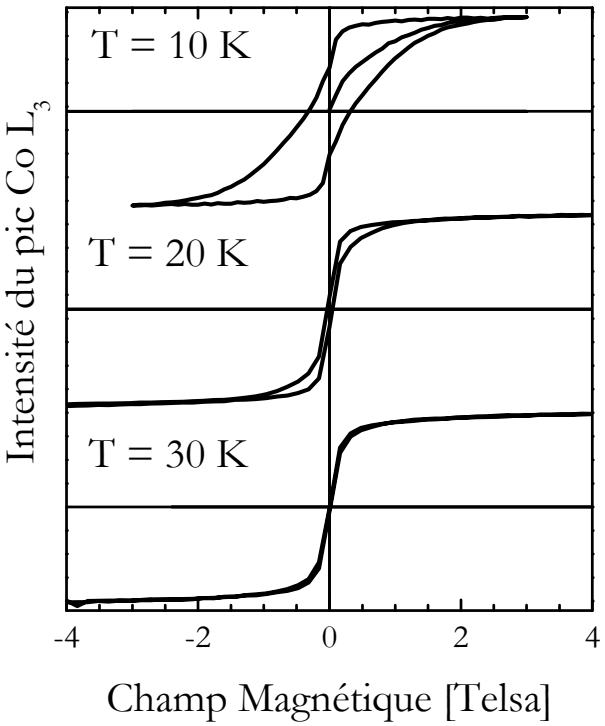

FIG. 6.5 *Cycles d'hystérésis mesurés au seuil L_3 du cobalt sur Au(788) pour différentes températures, et pour $\gamma = 0°$. Sur le cycle à 10 K, noter la mesure de la courbe de première aimantation.*

6.1.2 Interprétation

A partir des cycles d'hystérésis et des mesures de spectroscopie XMCD, nous avons déterminé de trois manières indépendantes l'énergie d'anisotropie magnétique des nanoplots de cobalt. Si la détermination à partir du champ coercitif (29 meV) est en accord avec la détermination à l'aide du modèle de Bruno (32 meV), il y a un fort désaccord avec la détermination à l'aide de la température de blocage (72 meV). Ce manque de cohérence indique que notre situation expérimentale s'éloigne des hypothèses à la base du modèle de particules indépendantes et identiques. Par ailleurs, ceci est cohérent avec la remarque formulée sur le cycle mesurée pour $T = 10$ K et $\gamma = 0°$: la forme du cycle n'est pas celle d'une assemblée de particules isolées et identiques. Il faut donc aller plus loin dans le dépouillement et tenir compte soit de la distribution d'anisotropie (ou de taille), soit de couplages dipolaires éventuels qu'il pourrait y avoir entre les nanoplots.

A Effet de la distribution d'anisotropie magnétique

Nous discutons d'abord les effets d'une distribution de la MAE sur la forme des cycles. Afin de ne pas multiplier les paramètres ajustables, nous considérons que tous les îlots ont la même aimantation (264 μ_B) et que leur MAE suit une loi gaussienne.

Discussion sur l'effet des distributions

Nous commençons par discuter l'effet d'une distribution d'anisotropie sur les cycles d'hystérésis. En particulier, nous nous focalisons, sur l'évolution du champ coercitif et de la température de blocage en fonction de la largeur de la distribution d'énergie anisotropie magnétique. Nous nous plaçons dans le cadre du modèle de Stoner-Wohlfarth et nous utilisons la modélisation introduite au paragraphe 5.2.2, à l'aide de l'équation maîtresse. Les cycles sont alors calculés en sommant les contributions de chaque anisotropie avec son poids statistique donné par la distribution.

Dans le cas d'un système présentant une distribution d'anisotropie, il est important de définir proprement la température de blocage. En effet, à la distribution d'anisotropie correspond nécessairement une distribution de température de blocage. Plus un îlot a une grande anisotropie plus sa température de blocage est élevée. La valeur de T_B mesurée expérimentalement est la température de blocage *de l'échantillon* : elle correspond à la température en-dessous de laquelle on observe une rémanence de l'échantillon. Il n'y a aucune raison pour que cette T_B corresponde à la moyenne des températures de blocage. Comme dès que des îlots sont bloqués la rémanence apparaît, la température de blocage de l'échantillon correspond à celle des plots ayant l'anisotropie la plus importante (ou la T_B la plus importante). Ainsi, la MAE déduite de la température de blocage correspond à la MAE maximum que l'on trouve dans la distribution. La figure 6.6(a) montre un calcul de la variation de la température de blocage en fonction de la largeur de la distribution. La température de blocage augmente linéairement avec la largeur de la distribution et vérifie la relation :

$$\frac{k_B T_B}{\langle K \rangle} = \frac{1 + 0.7\mathrm{FWHM}/\langle K \rangle}{\ln(t_{mes}/\tau_0)} \tag{6.6}$$

où FWHM est la largeur à mi-hauteur de la distribution de MAE. On déduit alors que la température de blocage *de l'échantillon* est atteinte lorsque tous les îlots dont l'anisotropie est inférieure à $K_{max} = \langle K \rangle + 0.7\mathrm{FWHM}$ sont superparamagnétiques, ce qui représente 95 % du nombre total d'îlots.

On peut répéter ce raisonnement pour le champ coercitif. Chaque particule a son champ coercitif propre (ou champ de retournement moyen) qui n'est fonction que de son anisotropie et de la température (voir équation (6.5)). Le champ coercitif *de l'échantillon* correspond au champ pour lequel la moitié des îlots s'est retournée, c'est à dire la médiane des champs coercitifs. Le calcul que nous avons fait (voir figure 6.6(b)) montre que, lorsque $T < \langle T_B \rangle$, le champ coercitif de l'échantillon est proche du champ coercitif moyen, quel que soit la largeur de la distribution. Ce n'est que lorsque la température se rapproche de la température de blocage moyenne que l'on observe une déviation et où l'influence des îlots ayant une forte anisotropie se manifeste. Dans ce cas, la plupart des îlots étant superparamagnétiques, le champ coercitif est dû aux îlots les plus anisotropes.

On conclut donc que les deux mesures de l'anisotropie, à l'aide du champ coercitif et à l'aide de la température de blocage, sont complémentaires. La première donne, si la mesure est faite à suffisamment basse température, la valeur moyenne de la MAE, et la deuxième est liée à la largeur de la distribution de MAE par la relation 6.6. On applique cela à nos mesures. On estime donc que dans notre échantillon on a $\langle K \rangle \sim 29$ meV et FWHM ~ 61 meV.

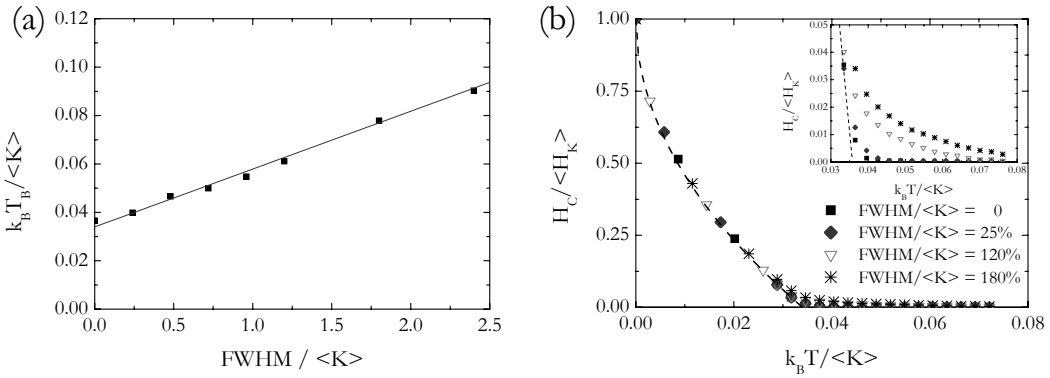

Fig. 6.6 *Résultats de simulation à l'aide de l'équation maîtresse (5.19) sur des assemblées de particules en fonction de la largeur de la distribution. La fréquence de mesure est de 14 minutes par cycles. Tous les autres paramètres du calcul sont sans dimensions. (a) Variation de la température de blocage en fonction de la largeur de la distribution. Les points correspondent au résultat de la simulation et la ligne est un ajustement linéaire. (b) Variation du champ coercitif en fonction de la température pour différentes largeurs de distribution de MAE. La ligne en pointillés correspond à l'équation (6.5).*

Ajustement des cycles

Nous utilisons maintenant la modélisation à partir des distributions d'énergie d'anisotropie magnétique pour ajuster les cycles d'hystérésis expérimentaux. On réalise les ajustements simultanément sur les trois cycles à 10 K, 20 K et 30 K, c'est à dire avec la même distribution de MAE. La figure 6.7 montre ces ajustements. On arrive à réaliser un ajustement très convaincant pour les trois températures. On peut noter que, dans le cas du cycle superparamagnétique à 30 K, nous présentons également un ajustement à l'aide de la réponse calculée à l'équilibre thermique (équation (5.16)) en tenant compte également de la distribution. Ceci ne correspond pas à un autre modèle mais à un calcul plus précis. En effet le modèle qui utilise le calcul à l'équilibre donne un meilleur ajustement car il tient compte de tout l'hamiltonien de Stoner et Wohlfarth, et pas seulement des minima comme dans le calcul à l'aide de l'équation maîtresse. L'ajustement a été réalisé avec $\langle K \rangle = 26 \pm 2$ meV et la largeur à mi-hauteur de la distribution est FWHM = 53 meV. Ces valeurs sont très proches de celles estimées précédemment à l'aide du champ coercitif et de la température de blocage. Avec cette distribution on arrive à reproduire parfaitement la valeur de la température de blocage du système (26 K) et le champ coercitif à 10 K. La forme des cycles est par ailleurs très bien reproduite. La diminution rapide de l'aimantation au voisinage de $H = 0$ est due aux îlots dont l'anisotropie est négative, et aux îlots dont l'anisotropie est très faible (mais positive) et qui sont déjà superparamagnétiques à 10 K. L'étalement du retournement jusqu'à $H = 2$ T s'explique par la distribution d'anisotropie très large et la petite proportion d'îlots dont l'anisotropie est négative. On note par ailleurs que la distribution d'anisotropie s'étale jusque'à $K > 72$ meV, qui correspond à la valeur de MAE que l'on avait déterminée en ne considérant que la température de blocage. Ce sont donc ces îlots qui déterminent la valeur de la température de blocage.

Nous avons donc mis en évidence que la forme de ces cycles d'hystérésis s'explique par

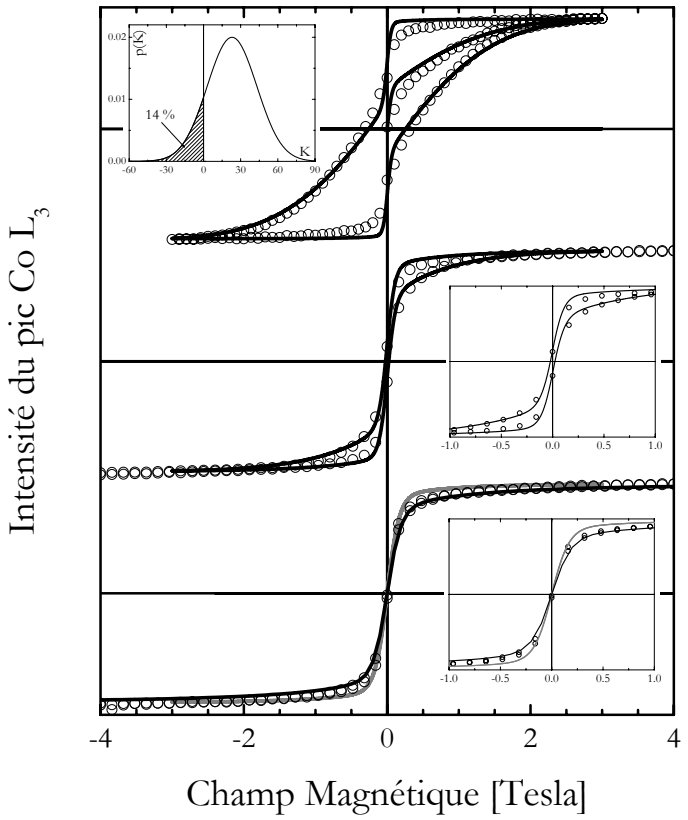

Fig. 6.7 *Ajustement des cycles d'hystérésis en fonction de la température. Les ronds correspondent aux données expérimentales et les lignes aux ajustements. Les cycles à 10 K et 20 K sont ajustés avec le modèle basé sur l'équation maîtresse (5.19) et le cycle à 30 K est ajusté avec les deux modèles (équation maîtresse en gris clair et modèle statistique à l'équilibre en noir). L'encart en haut à gauche montre la distribution de MAE utilisée. On note la présence d'îlots dont la MAE est négative. Les deux autres encarts de droite sont des zooms pour $T = 20$ K et 30 K.*

une distribution d'anisotropie large (la largeur à mi-hauteur est de 200 % !). A l'aide de ce modèle on arrive à une cohérence entre les mesures : on reproduit parfaitement le champ coercitif, la température de blocage et la forme des cycles. Par ailleurs, la détermination de l'anisotropie moyenne est en accord avec celle trouvée à l'aide des règles de somme et le modèle de Bruno.

B Influence des couplages entre particules

Bien que le modèle présenté précédemment permette de très bien reproduire les données expérimentale, à l'aide d'un modèle de particules isolées, nous avons essayé d'expliquer les cycles en introduisant des couplages. On peut estimer la température d'interaction liée aux couplages dipolaires, telle que nous l'avons définie au paragraphe 5.3. On trouve $T_{int} = 3$ K ou $H_{dip} = 20$ mT. Ceci indique que les couplages dipolaires sont faibles dans cet échantillon et justifie le fait de les négliger. Toutefois, il existe d'autres origines de couplages entre par-

ticules. Les particules étant posées sur une surface métallique, il peut y avoir des couplages via les électrons de conduction (couplages RKKY) [*Bruno et Chappert*, 1991] ou par une polarisation magnétique des atomes du substrat [*Navarro et al.*, 2004]. Cette dernière hypothèse est toutefois peu probable. La polarisation des atomes d'or au contact d'un film de cobalt a été mesurée par XMCD [*Wilhelm et al.*, 2004]. Seuls les atomes qui sont directement en contact avec le cobalt acquièrent un moment de 0.062 μ_B. Pour comparaison, ce moment induit est environ 10 fois moins important que ceux observés dans des matériaux hautement polarisables tels que Pt, W ou Ir [*Wilhelm et al.*, 2001]. Il a été montré que lorsque des nanoplots de fer sont recouverts de platine ou du palladium, la polarisation de la couche non magnétique induit un ordre ferromagnétique dans l'échantillon tandis que lorsqu'il s'agit d'une matrice non polarisable on n'observe pas de changement [*Navarro et al.*, 2004]. Le fait que le moment induit dans l'or soit très faible implique que les couplages, s'il existent sont faibles. Par ailleurs, des études sur des multicouches Au/Co/Au montrent la possibilité de couplages magnétiques entre couches de cobalt en fonction de l'épaisseur d'or et sont attribués aux électrons de conduction (couplages RKKY) [*Grolier et al.*, 1993b]. Ces couplages s'atténuent sur une longueur caractéristique de 0.82 nm, si bien que lorsque les couches sont séparées de plus de 3 nm, les couplages peuvent être négligés [*Grolier et al.*, 1993b; *Christides et al.*, 1999]. Dans notre échantillon le rayon moyen des nanoplots étant de 1.2 nm, la distance bord à bord des plots est de 4.8 nm dans la direction parallèle aux bords de marches et de 1.5 nm dans la direction perpendiculaire aux bords de marches. Il est alors possible d'envisager des couplages à une dimension dans la direction perpendiculaire aux bords de marches.

Nous avons essayé d'introduire les couplages à courte portée (type RKKY) et à longue portée (type dipolaire) de forces arbitraires à l'aide des simulations Monte Carlo introduites au chapitre 5. La forme des cycles n'est alors jamais reproduite, quelle que soit la force des interactions. En particulier, on n'est jamais capable de reproduire à la fois la diminution rapide de l'aimantation lorsque le champ est faible et l'étalement du retournement lorsque le champ est fort.

L'absence de couplages est confirmée par l'étude de la courbe de première aimantation. En effet, lorsque l'on mesure la réponse d'un système magnétique à partir d'un état désaimanté, on est extrêmement sensible aux différents couplages qu'il peut y avoir dans l'échantillon [*Wohlfarth*, 1958; *Spratt et al.*, 1988; *Bissell et al.*, 2003]. En particulier, des couplages ferromagnétiques se traduisent par une pente à l'origine forte et des couplages anti-ferromagnétiques se traduisent par une pente à l'origine faible par rapport à la réponse de particules isolées. Nous avons donc enregistré la courbe de première aimantation. Pour désaimanter l'échantillon, nous l'avons réchauffé au-dessus de sa température de blocage (typiquement vers 100 K) puis refroidi en champ nul à 10 K. La mesure est montrée dans le cycle à 10 K dans la figure 6.5. A l'aide du modèle basé sur l'équation maîtresse, on évalue la réponse d'un système sans couplage en partant, pour $H = 0$, de $n_\uparrow = 0.5$. Le résultat avec la distribution d'anisotropie trouvée précédemment est montré dans la figure 6.7. Les deux courbes se superposent parfaitement ce qui confirme l'hypothèse de l'absence de couplages.

6.1.3 Discussion

A Distribution de MAE dans d'autres systèmes de croissance organisée.

Le modèle que nous avons utilisé pour ajuster nos données peut être appliqué pour décrire les mesures tirées de la littérature sur d'autres systèmes auto-organisés et permet de ré-interpréter certains résultats. La forme des cycles présentés dans la figure 6.5 se retrouve dans d'autres études sur des nanoplots de Co sur Au(111) [*Dudzik et al.*, 1999; *Koide et al.*, 2001; *Fruchart et al.*, 2002]. Nous avons essayé d'ajuster ces cycles en considérant une distribution d'anisotropie. Mis à part dans l'étude [*Fruchart et al.*, 2002] où il a été montré que des couplages dipolaires sont présents dans l'échantillon, nous sommes capables d'ajuster tous ces cycles en tenant compte d'une distribution gaussienne de l'anisotropie. Les îlots de Co/Au(111) mesurés par Koide *et al.* sont ajustés avec une MAE moyenne de 36 meV et une largeur de 450 %. Les îlots de Co sur Au(111) contenant 1500 atomes et 4000 atomes présentés par Dudzik *et al.* [1] montrent respectivement des énergie d'anisotropie moyennes de 155 meV et 360 meV et des largeurs de distributions de 170 % et 60 %. Ce résultat est particulièrement intéressant. En effet, nous avons montré que la largeur de la distribution de MAE diminue lorsque les îlots sont plus gros. Or, dans ce système, la largeur de la distribution de taille n'est quasiment pas affectée par la taille des îlots. Ceci prouve alors que la relation entre la tailles des îlots et leur énergie d'anisotropie magnétique n'est pas la même lorsque l'on considère des îlots autour de 1500 ou 4000 atomes.

Échantillon	$\langle N \rangle$	FWHM_N	$\langle K \rangle$	FWHM_K
Co/Au(788)	120 atomes	60 %	26 meV	53 meV (200%)
Co/Au(788)[a]	250 atomes	60 %	65 meV	23 meV (35%)
Co/Au(111)/mica[b]	400 atomes	-	36 meV	190 meV (450%)
Co/Au(111)[c]	1500 atomes	50 %	135 meV	230 meV (170%)
Co/Au(111)[c]	4000 atomes	50 %	360 meV	216 meV (60%)

[a][*Weiss et al.*, 2005] [b][*Koide et al.*, 2001] [c][*Dudzik et al.*, 1999]

Tab. 6.2 *Distribution de taille et d'anisotropie pour différentes assemblées de nanoplots de cobalt élaborés sur Au(788) et Au(111).* FWHM_N *représente la largeur à mi-hauteur des distributions de taille et* FWHM_K *la largeur à mi-hauteur des distributions de MAE. Dans l'étude de Duzik et al. , les largeurs de distribution de taille sont typiques de ce système. Dans l'étude de Koide et al. , la largeur de la distribution de taille n'est pas connue car le substrat Au(111)/mica est en général mal connu lui-même [*Bucher et al.*, 2003]. Excepté dans le cas de Weiss et al. , les valeurs d'anisotropies présentées ici ne correspondent pas aux valeurs présentées dans les différentes études par les auteurs. Nous avons relevé leurs données afin d'effectuer les ajustements à l'aide du modèle que nous avons décrit dans notre travail.*

[1] La détermination des tailles d'îlots dans l'étude [*Dudzik et al.*, 1999] est érronée. Les tailles de 1500 atomes et 4000 atomes sont notre propre estimation à partir des informations données dans cet article.

B Relation entre la taille et l'anisotropie

Dans l'étude que nous avons menée comme dans d'autres études [*Koide et al.*, 2001; *Dudzik et al.*, 1999], les assemblées de nanoplots montrent généralement une distribution de MAE bien plus large que la distribution de taille du système. Pour comprendre cela il faut réaliser le lien entre l'énergie d'anisotropie magnétique et la taille des îlots.

Commençons par relier la valeur moyenne de MAE trouvée dans notre étude avec les valeurs d'anisotropie déterminées sur des films ultraminces de cobalt sur Au(111). La valeur typique de l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline de volume du cobalt HCP est de 6×10^5 J/m^3 à laquelle il faut ajouter l'énergie d'anisotropie d'interface Au/Co, 0.6 mJ/m^2, et l'énergie d'interface Co/vide, -0.17 mJ/m^2 [*Bruno*, 1988; *Grolier et al.*, 1993b; *Beauvillain et al.*, 1994]. Si l'on tient compte de l'anisotropie de forme (-10 meV/plot pour un plot de 120 atomes, d'après le calcul de la figure 5.1), on déduit que l'anisotropie d'une particule bi-couche de 120 atomes est d'environ 8 meV, ce qui est bien inférieur à ce que l'on a trouvé sur les nanoplots (26 meV). Ceci montre que l'anisotropie dans des plots d'aussi petite taille n'est pas reliée à l'anisotropie de systèmes de plus grande taille tels que les films. Il existe deux raisons principales. D'abord, le nombre d'atomes sous coordinés étant très important (le rapport du nombre d'atome de bords sur le nombre total est de 45%), on a une modification profonde des propriétés électroniques en bord d'îlot ce qui peut conduire à une exaltation de l'anisotropie en bord d'îlot, comme cela a déjà été proposé dans quelques études [*Dürr et al.*, 1999; *Gambardella et al.*, 2003; *Rusponi et al.*, 2003]. De plus, les relaxations atomiques éventuelles au sein de l'îlot sont susceptibles de modifier les énergies d'anisotropie magnétiques d'interface et/ou de volume. Ainsi, dans la gamme de tailles autour de 120 atomes/îlot que nous avons considérée, la valeur de l'énergie d'anisotropie n'est ni proportionnelle au nombre total d'atomes, ni au nombre d'atomes de périmètre du plot comme le montre la figure 6.8. La variation est plus compliquée et tient compte d'une part du nombre important d'atomes sous coordinés, et d'autre part des relaxations atomiques au sein des îlots.

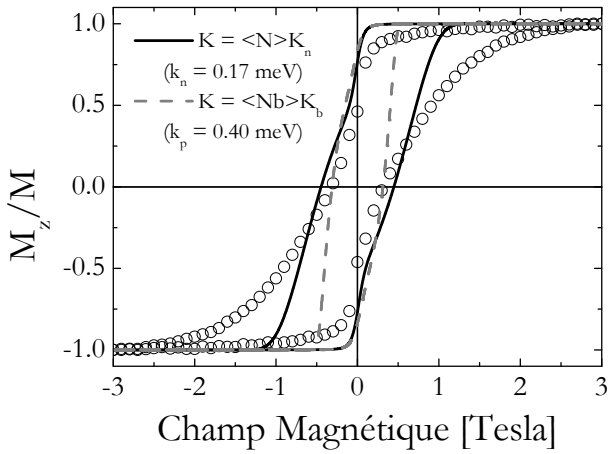

Fig. 6.8 *Ajustement du cycle d'hystérésis mesuré à 10 K en considérant que l'anisotropie est proportionnelle au nombre d'atomes par plot (ligne continue noire) ou au nombre d'atomes en bord de plot (ligne en tirets gris). Dans chaque cas l'ajustement est réalisé en considérant la distribution de taille (figure 6.1).*

Il est particulièrement intéressant de comparer notre détermination de MAE sur des îlots contenant 120 atomes à la détermination par Weiss *et al.* [*Weiss et al.*, 2005] pour des îlots similaires élaborés sur Au(788), mais contenant 250 atomes en moyenne. La grande différence entre ces deux études est la largeur de la distribution de MAE. Ainsi, alors que dans notre étude la largeur à mi-hauteur est l'ordre de 200 %, elle n'est que de 35 % dans l'étude sur les îlots de 250 atomes, sans noter une grande différence de largeur de distribution. Ceci va donc dans le même sens que le résultat dans l'étude de Dudzik *et al.* que nous avons décrit avant : la distribution se resserre lorsque la taille des îlots augmente. On conclut alors que plus la taille des îlots est faible, plus la MAE varie rapidement. Il est possible de donner une explication à cela à partir d'arguments magnéto-élastiques. En effet, le diamètre moyen de nos îlots est de 2.2 nm. Si l'on considère la différence de paramètre de maille entre l'or et le cobalt, la période de Vernier (*i.e.* la période pour laquelle deux plans d'or et de cobalt parfaitement relaxés sont en coïncidence) est d'environ 2 nm [*Repain et al.*, 2002b]. Le diamètre des îlots étant proche de cette période, on s'attend à d'importantes variations des relaxations atomiques au sein de l'îlot en fonction de la taille. Par exemple, il est possible que, lorsque le diamètre des îlots est inférieur à 2 nm, le cobalt ait tendance à adapter son paramètre de maille à celui du substrat. Pour des plots plus gros (le diamètre de plots de 250 atomes est de 3.2 nm), cela n'est pas forcément le cas. Par ailleurs, on sait que dans ce type d'îlots, les effets de relaxations sont importants. Dans le cas des îlots de Co sur Au(111), il a été montré qu'il existe une distribution des distances interatomiques au sein même des plots, due en particulier à des relaxations plus prononcées en bord d'îlots [*Marsot et al.*, 1999]. Ainsi, dans le cas où les relaxations changent rapidement avec la taille des îlots, il est probable que la MAE suive une relation avec la taille relativement compliquée. D'un autre coté, pour des tailles plus importantes, cette relation est plus simple, comme cela a été montré dans [*Weiss et al.*, 2005]. L'origine magnéto-élastique à la variation de l'anisotropie des plots en fonction de leur taille est particulièrement séduisante pour notre problème car elle permet d'expliquer non seulement le fait que la relation entre l'anisotropie et la taille ne soit pas triviale, mais aussi le fait que l'on observe la présence d'îlots ayant une anisotropie négative (voir encart de la figure 6.7). En effet, une étude à montré que, contrairement aux films de Co élaborés à température ambiante sur Au(111), les films de Co élaborés à 30 K sur Au(111) présentent une anisotropie négative (direction de facile aimantation dans le plan du film) [*Padovani et al.*, 2000]. Ceci a été attribué au fait que, contrairement aux films élaborés à température ambiante, ce type de film n'est pas relaxé, ce qui conduit à une anisotropie négative, comme l'ont montré des calculs *ab initio* sur ce système [*Ujfalussy et al.*, 1996].

6.2 Effet d'un recouvrement des plots par de l'or

Afin de mieux comprendre l'origine de l'anisotropie dans les nanoplots, nous avons entrepris d'étudier l'effet d'un recouvrement des nanoplots par une couche d'or. Nous avons montré que la densité d'énergie d'anisotropie des îlots de cobalt sur Au(788) est plus importante de celle d'un film de cobalt de même épaisseur. Ceci s'explique d'une part par le fait qu'une proportion importante des atomes sont sous-coordinés (atomes de périphérie) pour lesquels une exaltation de l'anisotropie magnétocristalline est attendue [*Rusponi et al.*, 2003]. D'autre part, nous avons montré que les relaxations atomiques dans ces îlots ont une

influence importante sur la MAE de l'îlot. Lorsque l'on recouvre les îlots par de l'or, on modifie l'environnement chimique des atomes de bord ainsi que, éventuellement, les relaxations atomiques au sein de l'îlot. Nous allons montrer que, dans ce cas, la MAE est fortement modifiée.

Regardons tout d'abord les propriétés d'anisotropie magnétique d'une interface Au/Co plane. Les films ultraminces de Co sur Au(111) ont fait l'objet de nombreuses études (voir entre autres [*Chappert et al.*, 1986; *Allenspach et al.*, 1990; *Grolier et al.*, 1993b; *Weller et al.*, 1995]) qui permettent de comprendre le rôle des interfaces Au/Co. Ainsi, il a été montré [*Beauvillain et al.*, 1994] qu'à l'interface Au/Co l'aimantation tend à s'aligner préférentiellement dans la direction perpendiculaire au plan d'interface tandis qu'à l'interface Co/vide, l'aimantation tend à s'aligner préférentiellement dans le plan de l'interface. Si l'on réalise le bilan des différentes contributions à la MAE (anisotropie d'interface, de volume et de forme) la densité d'énergie d'anisotropie d'un film d'épaisseur t est donnée par :

$$\kappa = \kappa_v + \kappa_d + \frac{\kappa_{S1} + \kappa_{S2}}{t} \tag{6.7}$$

où κ_v est la densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline de volume du film, κ_d la densité d'énergie d'anisotropie de forme du film, et κ_{S1} et κ_{S2} sont les densités surfaciques d'énergie d'anisotropie magnétocristalline des deux interfaces. Pour des épaisseurs inférieures à 5 - 10 MC, κ est positive et l'aimantation est alignée perpendiculairement à l'interface tandis que pour des épaisseurs supérieures, κ est négative et l'aimantation est alignée dans le plan de l'interface. L'anisotropie de l'interface Au/Co (0.6 mJ/m^2) étant bien supérieure à l'anisotropie de l'interface Co/vide (-0.2 mJ/m^2), on renforce nettement le caractère perpendiculaire de l'anisotropie des films de cobalt en les recouvrant d'or [*Beauvillain et al.*, 1994; *Grolier et al.*, 1993b], ce qui augmente l'épaisseur de transition de réorientation magnétique. On peut remarquer que ceci est aussi valable lorsque l'on recouvre le film avec d'autres métaux (Cu, Pd) [*Beauvillain et al.*, 1994] mais que l'effet est plus prononcé avec l'or en raison de son fort couplage spin orbite [*Ujfalussy et al.*, 1996]. Que se passe-t-il dans le cas d'un plot de cobalt ? Lorsque l'on ajoute de l'or au-dessus des plots, on crée une interface Au/Co au-dessus du plot qui doit normalement renforcer le caractère perpendiculaire de son anisotropie. On crée également une interface circulaire autour du plot dont la normale est orientée dans le plan de la surface sur laquelle est posé le plot. Cette interface est, du point de vue cristallographique très différente des interfaces que nous avons citées avant. Il est cependant clair qu'elle va complètement modifier l'anisotropie au bord de l'îlot si bien que l'influence de la couche d'or est difficile à déterminer *a priori*. Notons enfin que l'ajout d'or au-dessus d'un plot modifie les relaxations atomiques ce qui peut également avoir une influence sur la MAE.

Nous avons réalisé une série de mesures sur un échantillon de nanoplots de cobalt élaborés sur Au(11,12,12). Ce substrat est quasiment identique à Au(788) et ne diffère que par la largeur des terrasses (voir chapitre 4). Il permet l'obtention de réseau (6×7 nm) de nanoplots de cobalt [*Baudot et al.*, 2003b]. L'échantillon a été réalisé au laboratoire en déposant en deux fois 0.3 MC de cobalt à 130 K, et en réchauffant l'échantillon à température ambiante entre chaque étape. Cette méthode de préparation permet d'obtenir des îlots relativement rond avec plus de 0.3 MC, ce qui ne fonctionne pas en une seule étape [*Weiss*, 2004; *Weiss et al.*, 2005]. Après avoir réalisé les images STM, nous l'avons recouvert de 6 MC d'or. Il a ensuite été transféré à l'ESRF pour être mesuré en XMCD. La figure 6.9 présente une image

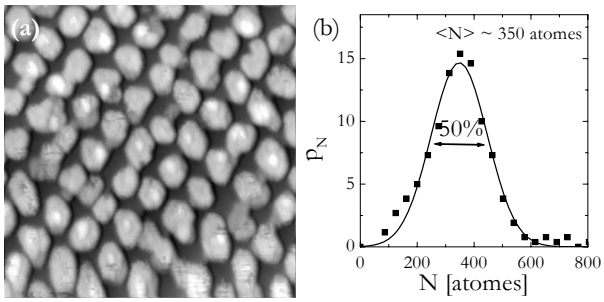

Fig. 6.9 *(a) Images STM 60×60 nm^2 de l'échantillon Co/Au(11,12,12) avant recouvrement d'or. L'échantillon a été préparé en déposant 0.6 MC de cobalt à 130 K puis réchauffé à température ambiante. (b) Distribution de taille correspondante. La taille moyenne des îlots de cobalt est de 350 atomes par îlot.*

de l'échantillon avant le dépôt d'or. La taille moyenne est de 350 atomes par îlots avec une largeur à mi-hauteur de 50 %.

6.2.1 Résultats

Nous avons enregistré les cycles d'hystérésis sur l'échantillon afin de déterminer son anisotropie (voir figure 6.10). On relève une grande similarité entre les cycles mesurés sur cet échantillon et ceux mesurés sur l'échantillon précédent. On constate notamment que l'anisotropie est perpendiculaire, car on a une parfaite symétrie par rapport à l'axe $\gamma = 0°$ et que le champ de saturation est minimum dans cet axe. La forme du cycle pour $\gamma = 0°$ et $T = 10$ K est relativement semblable à celle mesurée auparavant. On en déduit donc que l'échantillon présente une distribution d'anisotropie importante. Par ailleurs, le champ coercitif est cette fois-ci de 0.07 T, ce qui est très faible et indique que l'anisotropie est faible dans cet échantillon. Nous avons mesuré une température de blocage de l'échantillon de 30 K et tous les cycles pour $T > 30$ K présentent la forme en S caractéristique du superparamagnétisme.

Afin de déterminer la distribution d'anisotropie de l'échantillon nous avons réalisé un ajustement des cycles à l'aide du modèle utilisé pour l'échantillon non recouvert. On ajuste parfaitement les cycles mesurés entre 10 et 50 K avec $\langle K \rangle = 20$ meV et FWHM = 60 meV. On obtient à nouveau une distribution large de l'anisotropie comme on pouvait le prévoir à partir de la forme du cycle.

Par ailleurs, on constate à nouveau l'absence de couplages entre particules. En effet, le modèle de particules isolées fonctionne très bien, notamment pour la courbe de première aimantation. Cette absence de couplage est étonnante. Sur l'image STM on relève que la distance bord à bord des îlots fluctue de 0.5 nm à 3 nm, ce qui devrait permettre d'observer des couplages RKKY via la matrice d'or [*Grolier et al.*, 1993a]. Par ailleurs, les couplages dipolaires sont importants et on trouve une température d'interaction de 13 K. Ceci est loin d'être négligeable devant les températures auxquelles nous avons effectué les mesures. On peut donc légitimement se demander pourquoi on ne voit pas de couplages. Les couplages dipolaires devrait favoriser un alignement anti-ferromagnétique des moments des îlots. Nous avons effectué des mesures de diffraction magnétique résonante au seuil du cobalt afin de

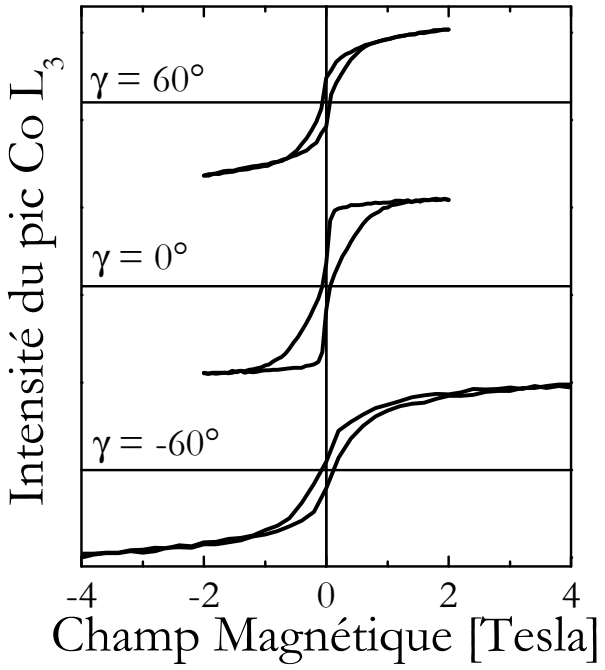

FIG. 6.10 *Cycle d'hystérésis mesurés sur Au/Co(0.6 MC)/Au(11,12,12) à $T = 10$ K en fonction de γ. La géométrie de mesure est la même que celle dans l'étude précédente (voir figure 6.2).*

voir si un ordre anti-ferromagnétique apparaît dans l'échantillon. Il s'avère que quelle que soit la température ($T \geq 20$ K), aucune sur-période n'est visible ce qui montre que les couplages n'ont pas d'effet. Cette question reste donc ouverte. Il est possible que la large distribution d'anisotropie rende difficile la mise en évidence des couplages et d'un ordre anti-ferromagnétique.

6.2.2 Discussion

Nous avons trouvé que les nanoplots de l'échantillon Au/Co/Au(11,12,12) présentent une anisotropie faible et une distribution large. Par manque de temps durant la semaine de mesure à l'ESRF, nous n'avons malheureusement pas pu réaliser les mesures sur un même échantillon avant et après recouvrement par l'or. Nous allons donc comparer ce résultat à d'autres, obtenus sur différents échantillons. Il nous faut tout d'abord nous affranchir des différences de tailles d'îlots des différents échantillons que nous allons discuter. Ceci n'est pas évident car, comme on l'a montré dans le cas de l'échantillon précédent la relation taille - anisotropie n'est pas simple en raison des effets de relaxation structurale. Nous pouvons toutefois regarder l'anisotropie soit par atome, soit par atome de bord afin d'avoir une comparaison qualitative entre les échantillons. Le tableau 6.3 présente les résultats obtenus sur six échantillons différents.

Il s'avère que l'anisotropie de l'échantillon Au/Co/Au(11,12,12) est très faible, comparée à celle qui est mesurée dans d'autres échantillons non recouverts. Alors que l'anisotropie dans

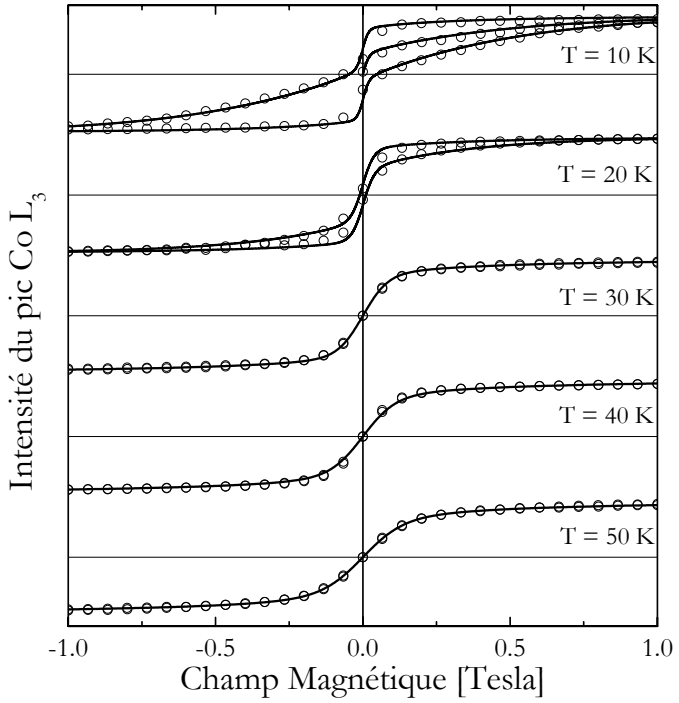

Fig. 6.11 *Cycles d'hystérésis mesurés sur Au/Co(0.6 MC)/Au(11,12,12) pour $\gamma = 0°$ et en fonction de la température. Les lignes correspondent aux ajustements avec le modèle tenant compte de la distribution de MAE. Les cycles à $T = 10$ et 20 K sont ajustés à l'aide du modèle basé sur l'équation maîtresse (5.19) et les cycles à 30, 40 et 50 K sont ajustés avec le calcul à l'équilibre basé sur l'hamiltonien de Stoner-Wohlfarth (voir section 5.2.1). Les paramètres d'ajustement sont les mêmes pour les cinq températures.*

tous les échantillons non recouverts est de l'ordre de 0.5 à 0.8 meV par atome de bord on trouve une anisotropie de 0.2 à 0.3 meV par atome de bord dans les échantillons recouverts. Ce résultat doit être confirmé par une mesure sur un échantillon avant et après couverture d'or, mais laisse envisager le fait qu'il y a bien une diminution de l'anisotropie. Par ailleurs, ce résultat a déjà été établi lors du recouvrement par de l'argent [*Dudzik et al.*, 1999] mais la diminution de l'anisotropie est relativement faible. Cette différence entre l'argent et l'or peut être attribuée au fait que le couplage spin orbite de l'or est plus fort que celui de l'argent.

Comme nous l'avons fait pour l'échantillon non recouvert, comparons la valeur d'anisotropie trouvée ici, aux valeurs standards de MAE mesurées sur des films de cobalt. On considère ainsi un îlot bi-couche de 350 atomes enterré dans l'or. La spécificité de ce cas par rapport aux plots non recouverts est la modification de la nature de la face supérieure du plot, où l'on a maintenant une interface Co/Au. En tennant compte de l'anisotropie de forme, on s'attend à trouver $K \sim 45$ meV/plot. La valeur moyenne que nous avons trouvée expérimentalement n'est que de 18 meV/plot. Ainsi, contrairement aux plots non recouverts, le fait de négliger le rôle des bords et/ou la modification des relaxations structurales conduit ici à surestimer la MAE.

On peut attribuer de manière intuitive cet effet à la présence de l'interface Au/Co en bord d'îlot. En effet, nous avons montré qu'au niveau d'une interface Au/Co plane, l'aimantation

Échantillon	$\langle N \rangle$ (N_b)	$\langle K \rangle$	$\langle K \rangle / N$	$\langle K \rangle / N_b$	FWHM_K
Co/Au(788)	120 (54) atomes	26 meV	0.20 meV	0.45 meV	200%
Co/Au(788)[a]	250 (81) atomes	65 meV	0.26 meV	0.80 meV	35%
Au/Co/Au(11,12,12)	350 (94) atomes	20 meV	0.06 meV	0.21 meV	300%
Au/Co/Au(111)[b]	400 (100) atomes	36 meV	0.09 meV	0.36 meV	450%
Co/Au(111)[c]	1500 (200) atomes	135 meV	0.09 meV	0.68 meV	170%
Ag/Co/Au(111)[c]	1500 (200) atomes	120 meV	0.08 meV	0.60 meV	120%

[a][*Weiss et al.*, 2005] [b][*Koide et al.*, 2001] [c][*Dudzik et al.*, 1999]

Tab. 6.3 *Énergie d'anisotropie magnétique dans différents échantillons de Co/Au recouverts ou pas de métal non magnétique. Il faut noter que dans l'étude de Dudzik et al., le même échantillon a été mesuré avant et après couverture par de l'argent. Par ailleurs les valeurs que nous présentons dans les échantillons de Dudzik et al. et Koide et al. ne sont pas celles des auteurs mais celles que nous avons déterminées en ajustant les cycles d'hystérésis avec le modèle de distribution d'anisotropie.*

est favorisée dans la direction perpendiculaire au plan de l'interface. En admettant que ceci est transposable au bord du plot, ceci impliquerait la présence d'un axe d'anisotropie local en bord d'îlot, situé dans le plan du substrat, dans la direction radiale au plot. La présence d'axes d'anisotropie locaux orientés dans le plan du film est également cohérente avec la symétrie du problème. En effet, le plan du substrat est un plan de symétrie pour le plot uniquement dans le cas où celui-ci est recouvert d'or. Ceci pourrait expliquer que, après recouvrement d'or, l'axe d'anisotropie local en bord d'îlot passe de la direction perpendiculaire au plan à la direction parallèle au plan. Ainsi, la modification de l'environnement chimique des îlots change complètement l'anisotropie magnétocristalline des atomes de bord et diminue la MAE totale de l'îlot. Notons toutefois que cet effet n'est pas la seule explication. En effet, la diminution de la MAE peut également être attribuée à une modification des relaxations atomiques au sein des îlots après recouvrement. Nous avons vu par exemple que le fait de couvrir d'or des films de cobalt ultra-minces dilate le paramètre de maille hors plan des films de cobalt par rapport à ceux non couverts [*Girard et al.*, 2005]. Des études structurales sur l'effet de la couche d'or seraient souhaitables pour distinguer entre ces deux hypothèses. Par ailleurs, il serait très intéressant de mesurer la variation de la MAE lorsque l'on décore uniquement les bord des îlots avec une couronne d'or afin de clairement identifier le rôle de l'interface Au/Co, sans pour autant modifier la structure du plot.

6.3 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre une étude de cycles d'hystérésis mesurés sur des assemblées de nanoplots de cobalt sur Au(788) et Au(11,12,12). Nous avons montré que la forme des cycles est caractéristique d'une assemblée avec une distribution d'anisotropie large. A l'aide du modèle de calcul des cycles présenté au chapitre 5, nous avons présenté une méthode qui permet de déterminer l'anisotropie moyenne et la largeur de la distribution d'anisotropie dans l'échantillon. La valeur que nous avons déterminée à l'aide de ces ajuste-

ments est par ailleurs en accord avec la valeur déterminée à l'aide de l'étude par spectroscopie XMCD de l'anisotropie du moment orbital dans les nanoplots.

Les distributions d'énergie d'anisotropie magnétique que nous avons déterminées sont systématiquement larges contrairement à ce qui a déjà été mesuré sur des îlots plus gros sur Au(788) [*Weiss et al.*, 2005]. Nous avons attribué ce résultat à des effets magnéto-élastiques liés aux relaxations dans les îlots. En effet, en raison du désaccord de paramètre de maille entre l'or et le cobalt lorsque les tailles sont faibles, les effets de relaxation peuvent mener à une relation non triviale entre la morphologie et la valeur de la MAE. En d'autres termes, cela signifie que la MAE n'est pas simplement une fonction du nombre d'atomes ou du nombre d'atomes de périmètre des îlots comme cela a été trouvé dans d'autres études mais qu'il faut également intégrer la variation des relaxations atomiques, notamment en bord d'îlot, pour déterminer la valeur de l'anisotropie. Une telle entreprise nécessite une connaissance structurale beaucoup plus fine que celle que nous avons actuellement et nécessite des mesures de relaxations.

Cette étude ouvre également deux pistes de recherche pour comprendre les phénomènes de magnétisme dans ce type d'assemblée. Nous avons montré que le fait de recouvrir d'or les nanoplots diminue leur anisotropie, contrairement à ce qui est obtenu dans le cas de films ultraminces. Ceci peut notamment être attribué à la présence d'or autour des îlots qui modifie localement l'anisotropie magnétique. Cet effet a été présenté mais mérite d'être examiné de plus près, en regardant par exemple, l'effet de petits dépôts d'or qui viendraient décorer les îlots en réalisant des couronnes d'or. La deuxième piste concerne les interactions entre îlots. Nous avons estimé, notamment dans l'étude sur les îlots de 350 atomes sur Au(11,12,12) que les interactions dipolaires et RKKY ne sont pas négligeables. Il s'avère cependant que, dans notre étude, nous n'avons jamais observé la signature d'interactions et que les données expérimentales ont été parfaitement reproduites sans en tenir compte. Les larges distributions d'anisotropie que nous avons observées ne sont certainement pas favorables pour la mise en évidence de tels effets. Il serait particulièrement intéressant d'explorer ce problème sur des échantillons présentant une distribution d'anisotropie étroite (îlots plus gros et non recouverts par exemple) afin de clairement mettre en évidence la présence ou non de telles interactions.

Conclusion générale

Mesurer les propriétés d'objets de tailles de plus en plus réduites demande des efforts croissants quant à l'élaboration de nanostructures. Ce travail de thèse, porte sur l'utilisation de surfaces spontanément pré-structurées comme guide pour la croissance cristalline. Nous nous sommes intéressés à deux problématiques. D'une part, nous avons étudié les mécanismes microscopiques qui permettent d'obtenir la croissance organisée et de répliquer la nanostructuration du substrat. D'autre part, nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques des assemblées de particules que nous avons formées afin mettre en évidence la relation entre leur morphologie et leur anisotropie magnétique.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude du phénomène de croissance organisée sur une surface pré-structurée.

Nous avons d'abord élaboré un modèle théorique basé sur une formulation à partir d'équations maîtresses qui permet de décrire la croissance sur une surface présentant un réseau de pièges ponctuels pour les adatomes. A l'aide de ce modèle, nous avons mis en évidence trois gammes de température. A basse température, la croissance n'est pas influencée par les pièges car le libre parcours moyen des adatomes est trop faible. Dans un régime de température intermédiaire, les adatomes diffusent jusqu'aux pièges et permettent d'obtenir la croissance organisée. Dans ce régime, la nucléation des îlots n'a alors lieu que sur les pièges. Enfin, à plus haute température, les adatomes ne sont plus stables dans les pièges si bien que l'on perd l'organisation sur la surface. A l'aide du *modèle des temps de résidence*, nous avons montré que ce régime correspond à une croissance sur une surface homogène dont l'énergie de diffusion tient compte du temps passé par les adatomes dans les pièges. Ce modèle nous a alors permis de déterminer analytiquement la gamme de température pour laquelle on observe la croissance organisée, en fonction des paramètres du problème (énergie de diffusion des adatomes, gain énergétique des adatomes dans les pièges...). Nous avons ensuite montré qu'un des grands intérêts de ce type de croissance est l'obtention d'une assemblée de nanoparticules monodisperses. Nous avons utilisé des simulations Monte Carlo Cinétique (KMC), pour montrer l'influence des pièges sur la distribution de taille. Ainsi, lorsque les pièges sont répartis sur un réseau, les aires de capture de chaque site de nucléation sont identiques, ce qui conduit à des distributions de taille bien plus étroites que dans le cas d'une croissance sur une surface homogène, ou une surface présentant des pièges ponctuels non organisés.

Les concepts de croissance organisée sur un réseau de pièges ont ensuite été appliqués à la croissance de nanoplots de cobalt et de fer. Nous avons réalisé des études exhaustives de la morphologie de croissance en fonction du taux de couverture et de la température, en faisant des dépôts sous un STM à température variable. Nous nous sommes particulièrement concentrés sur la croissance du cobalt sur Au(788). Cette surface vicinale de Au(111) est

nanostructurée à deux dimensions grâce à la reconstruction des plans des terrasses. Elle présente des pièges pour les atomes de cobalt à l'intersection des bords de marches et des lignes de reconstruction. Dans le cas de la croissance du cobalt sur Au(788), nous avons mis en évidence un régime de croissance organisée pour des températures allant de 70 à 300 K ce qui est particulièrement large comparé aux autres systèmes de croissance organisée. Dans le but de déterminer les mécanismes atomiques qui piègent les adatomes, nous avons réalisé des simulations numériques en combinant le calcul des paramètres énergétiques des différents processus par dynamique moléculaire et la simulation de la cinétique du problème à l'aide de simulations KMC. C'est la puissance de ces simulations *multi-échelles* par rapport au modèle d'équations maîtresses qui nous a permis de mettre en évidence un mécanisme original de piégeage, qui résulte de la combinaison entre une adsorption préférentielle des atomes de cobalt et un échange de l'atome de cobalt avec un atome d'or au niveau des sites préférentiels. Ainsi, ce mécanisme permet l'obtention d'une croissance organisée dès 70 K car l'adsorption préférentielle n'a pas de barrière d'activation. Le mécanisme d'échange prend le relais de l'adsorption préférentielle vers 170-200 K et le fort gain énergétique qu'ont les atomes de cobalt insérés dans l'or permet de conserver une croissance organisée jusqu'à la température ambiante.

Dans un deuxième temps, nous avons exploré les mécanismes de la croissance organisée en changeant l'élément déposé et le substrat. Ainsi, nous avons montré que le fer présente également le phénomène de croissance organisée sur Au(788) dans la gamme de température 70-250 K. Dans cette gamme de température, la nucléation est favorisée à l'intersection des marches et des lignes de reconstruction. On forme alors des réseaux semblables à ceux du cobalt qui permettront de comparer leurs propriétés physiques. Nous avons également étudié la croissance organisée du fer sur Au(111). A la température ambiante, le fer forme des réseaux de nanoplots dans les coudes de la reconstruction de la surface. Cependant, nous avons montré que la croissance est beaucoup plus compliquée à basse température, et que le scénario établi dans notre étude théorique n'est pas suivi. En effet, les fortes densités d'îlots observées de 80 K à 160 K montrent que les adatomes ne peuvent pas s'attacher aux îlots préexistants. Il existe en effet une barrière d'énergie d'attachement, qui pourrait être due à la déformation du substrat au bord de l'îlot. Ce cas montre l'importance des études exhaustives des conditions de croissance pour identifier les mécanismes. Le mécanisme d'échange couramment invoqué des adatomes au niveau des coudes n'est pas suffisant pour expliquer le résultat.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude du magnétisme des nanostructures que nous savons élaborer.

Notre étude s'est déroulée en deux temps. Dans une première partie, nous avons cherché à justifier les hypothèses à la base du *nano* magnétisme et à fournir une modélisation des effets attendus. Ainsi, à l'aide d'une étude de micromagnétisme à l'échelle atomique, nous avons clairement identifié les limites du modèle du macromoment couramment utilisé dans d'aussi petites particules. Il s'avère que, dans ce type de nanoparticules, les fortes anisotropies observées en surface ou en bords d'îlots fragilisent les hypothèses de ce modèle. Nous nous sommes intéressés notamment à un cas extrême où la répartition de l'anisotropie est fortement inhomogène au sein de la particule et n'est localisée que dans les atomes de bord. Nous avons ainsi mis en évidence que, si la configuration magnétique à l'équilibre de ces na-

noparticules est monodomaine, le retournement ne s'y déroule pas de manière parfaitement cohérente. Au cours du retournement, on passe par un état où les moments magnétiques ne sont plus parfaitement alignés ce qui permet de diminuer le champ de retournement de telles particules de l'ordre de 30% par rapport au cas du modèle du macromoment. A température non nulle, cet écart est probablement atténué mais notre étude montre qu'il est important, dans un dépouillement fin, de tenir compte de cet effet. C'est cependant dans le cadre de l'approximation du macromoment que nous nous sommes placés dans la suite de notre étude : en effet, la simplicité de ce modèle permet d'obtenir facilement une description des propriétés magnétiques des particules, en fonction de la température. Dans ce cadre, nous avons alors mis en œuvre deux modèles pour décrire la réponse d'une assemblée de particules. Le premier modèle permet de décrire les effets cinétiques de particules isolées et le deuxième permet de décrire la réponse de particules en interaction dipolaire.

Les propriétés magnétiques des assemblées de nanoplots de cobalt sur Au(788) ont été étudiée à l'aide du Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons-X (XMCD). Nous avons mesuré les moments magnétiques des atomes de cobalt dans les nanoplots. Nous avons trouvé qu'il existe une forte exaltation du moment orbital, attribuée à la baisse de coordinence des atomes, en particulier aux bords des îlots. A l'aide des cycles d'hystérésis, nous avons mis en évidence, pour des îlots contenant 120 atomes en moyenne, une transition du régime superparamagnétique au régime bloqué vers 30 K. A l'aide du modèle décrivant la cinétique du retournement de l'aimantation de nanoparticules isolées, nous avons simulé les cycles d'hystérésis. Nous avons alors montré que les couplages entre particules du réseau sont négligeables. Par contre, nous avons montré qu'il existe dans cet échantillon une distribution large de l'énergie d'anisotropie magnétique d'un îlot à un autre, contrairement à ce que l'on est en droit d'attendre d'un système de croissance organisée. Il semble en effet qu'à de si petites tailles, les effets de relaxations atomiques induisent une variation rapide de l'énergie d'anisotropie avec la taille des îlots, si bien que l'on obtient une distribution d'anisotropie plus large que la distribution de taille des îlots.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives dans le but de mieux comprendre le magnétisme des nano-particules. De manière directement liée à notre étude, les effets magnéto-élastiques suspectés dans les plots de cobalt doivent encore être éclaircis. Des mesures (par exemple par la technique de diffraction de photoélectrons) de la structure atomique et des relaxations dans les îlots sont envisagées. Il faudra relier ensuite ces relaxations à l'anisotropie, soit en utilisant un modèle de type Néel soit par des calculs *ab initio*. Un autre point à éclaircir concerne les interactions possibles entre particules dans ces réseaux. Nous avons montré au chapitre 6 qu'elles ne sont pas négligeables *a priori*. Il est fort possible que les distributions d'anisotropie dans nos échantillons aient masqué leur effets. La création de réseau présentant une distribution d'anisotropie plus étroite (notamment en considérant des plots plus gros) devrait permettre de réaliser une meilleure mise en évidence, soit par des mesures de cycles d'hystérésis, soit par des mesures de diffraction magnétique résonante qui permettraient d'observer un éventuel ordre (anti-ferromagnétique) dans le super réseau.

Un axe particulièrement intéressant pour l'étude et la compréhension de l'anisotropie est de regarder l'influence du substrat sur lequel sont élaborées les nanoparticules. Une telle entreprise motive alors la recherche de nouveaux systèmes de croissance organisée. Il serait intéressant d'essayer de réaliser ceci sur des surfaces de Pt(111) reconstruite. De tels sub-

strats peuvent être obtenus en déposant une fraction de monocouche de platine vers 500 K puis en refroidissant rapidement l'échantillon à température ambiante [*Bott et al.*, 1993]. Des premiers résultats ont déjà été obtenus au laboratoire. Il faudrait donc systématiser la méthode puis essayer de réaliser des dépôts de métaux ferromagnétiques sur cette surface. Récemment, des réseaux de reconstruction sur des films ultra-minces d'oxydes ont également observés, comme par exemple FeO/Pt(111) [*Chambers*, 2000]. Faire croître des nanoparticules sur ce type de substrat ouvrirait alors de nombreuses possibilités d'études. En effet, dans ces systèmes, les couplages entre le substrat et les nanoparticules sont très faibles et permettraient d'étudier des particules isolées. Ceci servirait alors de référence pour discuter l'effet des substrats métalliques.

Une dernière piste de recherche consisterait à essayer de réaliser des mesures sur des particules uniques. Ce type de mesures peut être obtenu à l'aide d'un Microscope à Effet Tunnel Polarisé en Spin (SP-STM) [*Bode et al.*, 2004]. Comparer des mesures sur particules uniques à des mesures macroscopiques permettraient alors une compréhension encore plus fine des phénomènes de magnétisme à cette échelle.

Publications relatives à ce travail

Temperature dependance of ordered cobalt nanodots growth on Au(788)
G. Baudot, S. Rohart, V. Repain, H. Ellmer, Y. Girard and S. Rousset, Proceedings of ICSFS-11, Applied Surface Science **212-213** 360-366 (2003)

Nanostructures auto-organisées à la surface des cristaux
S. Rousset, V. Repain, Y. Girard, G. Baudot, S. Rohart Revue de l'Electricité et de l'Electronique (septembre 2003)

Atomistic mechanisms for the ordered growth of Co nanodots on Au(7 8 8) : a comparison between VT-STM experiments and multi-scaled calculations
S. Rohart, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard, S. Rousset, H. Bulou, C. Goyhenex and L. Proville, Surface Science **559** 47-62 (2004)

Site selective nucleation on surfaces : the rate equation model compared with VT-STM experiment of Co on Au(7 8 8)
S. Rohart, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard, S. Rousset, Proceedings of ICCG-14, Journal of Crystal Growth **275** e203-e209 (2005)

Self-organized epitaxial growth on spontaneously nano-patterned templates
S. Rousset, B. Croset, Y. Girard, G. Prévot, V. Repain, S. Rohart, Comptes Rendus Physique **6** 33-46 (2005)

Uniform magnetic properties for ultra-high density lattice of non-interacting Co nanostructures
N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejeda, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, and H. Brune, Physical Review Letters **95** 157204 (2005)

Magnetic anisotropy energy distribution of self-ordered magnetic nanodots
S. Rohart, V. Repain, A. Tejeda, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, J. Ferré, S. Rousset, soumis à Physical Review B

Références bibliographiques

AHARONI A. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism* (Oxford Science Publication, Oxford, 2001).

ALLENSPACH R. et BISCHOF A. *Magnetization direction switching in Fe/Cu(100) epitaxial films : temperature and thickness dependence.* Phys. Rev. Lett. **69** 3385 (1992).

ALLENSPACH R., STAMPANONI M. et BISCHOF A. *Magnetic domains in thin epitaxial Co/Au(111) films.* Phys. Rev. Lett. **65** 3344 (1990).

ALLIA P., COISSON M., TIBERTO P., VINAI F. et KNOBEL M. *Magnetic hysteresis in granular CuCo alloys.* J. Appl. Phys. **85** 4343 (1999).

ALLIA P., COISSON M., TIBERTO P., VINAI F., KNOBEL M., NOVAK M.A. et NUNES W.C. *Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets.* Phys. Rev. B **64** 144420 (2001).

ALTARELLI M. *Orbital-magnetization sum rule for x-ray circular dichroism : A simple proof.* Phys. Rev. B **47** 597 (1993).

ALTBIR D., VARGAS P. et DE ALBUQUERQUE E CASTRO J. *Magnetic behavior of small magnetic particles.* Phys. Rev. B **64** 12410 (2001).

ALTBIR D., VARGAS P., DE ALBUQUERQUE E CASTRO J. et RAFF U. *Dipolar interaction and magnetic ordering in granular metallic materials.* Phys. Rev. B **57** 13604 (1998).

ALTMAN E. et COLTON R. *Growth of Rh on Au(111) : surface intermixing of immiscible metals.* Surf. Sci. **304** L400 (1994).

AMAR J.G. et FAMILY F. *Critical cluster size : island morphology and size distribution in submonolayer epitaxial growth.* Phys. Rev. Lett. **74** 2066 (1995).

AMAR J.G., FAMILY F. et LAM P.M. *Dynamics of the island-size distribution and percolation in a model of submonolayer molecular-beam epitaxy.* Phys. Rev. B **50** 8781 (1994).

AMAR J.G., POPESCU M.N. et FAMILY F. *Rate-equation approach to island capture zones and size distributions in epitaxial growth.* Phys. Rev. Lett. **74** 2066 (2001).

ANDERSSON J.O., DJURBERG C., JONSSON T., SVEDLINDH P. et NORBLAD P. *Monte Carlo studies of the dynamics of an interacting monodispersive magnetic-particle system.* Phys. Rev. B **56** 13983 (1997).

BACHMANN A.R., MUGARZA A., ORTEGA J.E. et SPELLER S. *One-dimensional Ag-Cu superlattices on vicinal Cu(111).* Phys. Rev. B **64** 153409 (2001).

BALES G.S. *Crossover scaling during submonolayer epitaxy on vicinal substrate.* Surf. Sci. **356** L439 (1996).

Bales G.S. et Chrzan D.C. *Dynamics of irreversible island growth during submonolayer epitaxy.* Phys. Rev. B **50** 6057 (1994).

Bansmann J., Baker S., Binns C., Blackman J., Bucher J.P., Dorantes-Dávila J., Dupuis V., Favre L., Kechrakos D., Kleibert A., Meiwes-Broer K.H., Pastor G., Perez A., Toulemonde O., Trohidou K., Tuaillon J. et Xie Y. *Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters.* Surf. Sci. Rep. **56** 189 (2004).

Bartelt M.C. et Evans J. *Exact island-size distribution for submonolayer deposition : influence of correlations between island size and separation.* Phys. Rev. B **54** R17359 (1996).

Barth J., Brune H., Ertl G. et Behm J. *Scanning tunnelling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface : Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains and surface defects.* Phys. Rev. B **42** 9307 (1990).

Baudot G. *Nano-structures magnétiques auto-organisées : le cas du cobalt sur les vicinales de l'or (111).* Thèse de doctorat, Université Paris VII (2003a).

Baudot G., Rohart S., Repain V., Ellmer H., Girard Y. et Rousset S. *Temperature dependance of ordered cobalt nanodots growth on Au(788).* Appl. Surf. Sci. **212-213** 360 (2003b).

Bauer E. *Phaenomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflaechen.* Z. Kristallogr. **110** 372 (1958).

Beauvillain P., Bounouh A., Chappert C., Mégy R., Ould-Mahfoud S., Renard J.P., Veillet P., Weller D. et Corno J. *Effect of submonolayer coverage on magnetic anisotropy of ultrathin cobalt films M/Co/Au(111) with M=Au, Cu, Pd.* J. Appl. Phys. **76** 6078 (1994).

Belobrov P.I., Gekht R.S. et Ignatchenko V.A. *Groud state in systems with dipole interaction.* Sov. Phys. JETP **57** 636 (1983).

Binnig G., Rohrer H., Gerber C. et Weibel E. *Surface studies by Scanning Tunnelling Microscopy.* Phys. Rev. Lett. **49** 57 (1982a).

Binnig G., Rohrer H., Gerber C. et Weibel E. *Tunnelling through a controllable vacuum gap.* Appl. Phys. Lett. **40** 178 (1982b).

Bissell P.R., Cerchez M., Stoleriu L., Chantrell R.W. et Stancu A. *The use of generalized ΔM plots in the magnetic characterization of particulate media.* J. Magn. Magn. Mater. **266** 1 (2003).

Blügel S. *Magnetism of 4d and 5d transition metal adlayers on Ag(001) : Dependence on the adlayer thickness.* Phys. Rev. B **51** 2025 (1995).

Bode M. *Spin-polarized scanning tunnelling microscopy.* Rep. Prog. Phys. **66** 523 (2003).

Bode M., Pietzsch O., Kubetzka A. et Wiesendanger R. *Shape-Dependent Thermal Switching Behavior of Superparamagnetic Nanoislands.* Phys. Rev. Lett. **92** 67201 (2004).

Bødker F., Mørup S. et Linderoth S. *Surface effects in metallic iron nanoparticles.* Phys. Rev. Lett. **72** 282 (1994).

Bogicevic A., Ovesson S., Hyldgaard P., Lundqvist B.I., Brune H. et Jennison D.F. *Nature, strength, and consequence of indirect adsorbate interactions on metals.* Phys. Rev. Lett. **85** 1910 (2000).

Bortz A., Kalos M. et Lebowitz J. *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising Spin Systems.* J. Comp. Phys. **17** 10 (1975).

Bott M., Hohage M., Michely T. et Comsa G. *Pt(111) reconstruction induced by enhanced Pt gas-phase chemical potential.* Phys. Rev. Lett. **70** 1489 (1993).

Bott M., Hohage M., Morgenstern M., Michely T. et Comsa G. *New Approach for Determination of Diffusion Parameters of Adatoms.* Phys. Rev. Lett. **76** 1304 (1996).

Brown W.F. *Thermal fluctuation of a single-domain particle.* Phys. Rev. **130** 1677 (1963).

Brune H. *Microscopic view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation.* Surf. Sci. Rep. **31** 121 (1998a).

Brune H., Bales G.S., Jacobsen J., Boragno C. et Kern K. *Measuring surface diffusion from nucleation island densities.* Phys. Rev. B **60** 5991 (1999).

Brune H., Giovannini M., Bromann K. et Kern K. *Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns.* Nature **394** 451 (1998b).

Brune H., Röder H., Boragno C. et Kern K. *Microscopic view of nucleation on surfaces.* Phys. Rev. Lett. **73** 1955 (1994a).

Brune H., Röder H., Boragno C. et Kern K. *Strain relief at hexagonal-close-packed interfaces.* Phys. Rev. B **49** 2997 (1994b).

Brune H., Romainczyk C., Röder H. et Kern K. *Mechanism of the transition from fractal to dendritic growth of surface aggregates.* Nature **369** 469 (1994c).

Bruno P. *Magnetic surface anisotropy in ferromagnetic thin films with interfacial roughness.* J. Phys. F : Met. Phys. **18** 1291 (1988).

Bruno P. *Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers.* Phys. Rev. B **39** 865 (1989).

Bruno P. et Chappert C. *Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer.* Phys. Rev. Lett. **67** 1602 (1991).

Bucher J.P., Chado I., Bulou H. et Ohresser P. *Comment on "Direct Determination of Interfacial Magnetic Moments with a Magnetic Phase Transition in Co Nanoclusters on Au(111)".* Phys. Rev. Lett. **90** 149703 (2003).

Bucher J.P., Douglass D.C. et Bloomfield L.A. *Magnetic properties of free cobalt clusters.* Phys. Rev. Lett. **66** 3052 (1991).

Bulou H., Lucas O., Kibaly M. et Goyhenex C. *Long-time scale molecular dynamics study of Co diffusion on the Au(111) surface.* Comp. Mat. Sci. **27** 181 (2003).

Bulou H. et Massobrio C. *Dynamical behavior of Co adatoms on the herringbone reconstructed surface of Au(111).* Superlattices and Microstructures **36** 305 (2004b).

Bulou H., Scheurer F., Ohresser P., Barbier A., Stanescu S. et Quirós C. *Structure of self-organized Fe clusters grown on Au(111) analysed by grazing incidence x-ray diffraction.* Phys. Rev. B **69** 155413 (2004a).

Carra P., Thole B.T., Altarelli M. et Wang X. *X-ray circular dichroism and local magnetic fields.* Phys. Rev. Lett. **70** 694 (1993).

Cerchez M., Bissell P.R. et Stancu A. *New experimental method for Preisach distribution identification.* J. Appl. Phys. **91** 7654 (2002).

Chado I., Goyhenex C., Bulou H. et Bucher J.P. *Evolution of the morphology of small Co clusters grown on Au(111).* Appl. Surf. Sci. **226** 178 (2004).

Chambers S.A. *Epitaxial growth and properties of thin film oxides.* Surf. Sci. Rep. **39** 105 (2000).

Chambliss D.D., Wilson R.J. et Chiang S. *Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface-lattice dislocations.* Phys. Rev. Lett. **66** 1721 (1991).

Chantrell R.W., Ayoub N.Y. et Popplewell J. *The low field susceptibility of a textured superparamagnetic system.* J. Magn. Magn. Matter. **53** 199 (1985).

Chantrell R.W., Coverdale G.V., el Hilo M. et O'Grady K. *Modelling of interaction effects in fine particle systems.* J. Magn. Magn. Mater. **157/158** 250 (1996).

Chantrell R.W., Lyberatos A., El-Hilo M. et O'Grady K. *Models of slow relaxation in particulate and thin film materials.* J. Appl. Phys. **76** 6407 (1994).

Chantrell R.W., Walmsley N., Gore J. et Maylin M. *Calculations of the susceptibility of interacting superaparamagnetic particles.* Phys. Rev. B **63** 24410 (2000).

Chappert C., Dang K.L., Beauvillain P., Hurdequint H. et Renard D. *Ferromagnetic resonance studies of very thin cobalt films on a gold substrate.* Phys. Rev. B **34** 3192 (1986).

Chen C.T., Idzerda Y.U., Lin H.J., Smith N.V., Meigs G., Chaban E., Ho G.H., Pellegrin E. et Sette F. *Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt.* Phys. Rev. Lett. **75** 152 (1995).

Christides C., Lopušník R., Mistrík J., Stavroyiannis S. et Š. Višňovský. *Effect of Au thickness on magnetoresistance and kerr spectra in Co/Au multilayers.* J. Magn. Magn. Matter **198-199** 36 (1999).

Chuang D.S., Ballentine C.A. et O'Handley R.C. *Surface and step magnetic anisotropy.* Phys. Rev. B **49** 15084 (1994).

Coffey W.T., Crothers D.S.F., Dormann J.L., Kalmykov Y.P., Kennedy E.C. et Wernsdorfer W. *Thermally activated relaxation time of a single domain ferromagnetic particle subjected to a uniform field at an oblique angle to the axis : comparison with experimental observation.* Phys. Rev. Lett. **80** 5655 (1998).

Crespo P., Litrán R., Rojas T.C., Multigner M., de la Fuente J.M., Sánchez-López J.C., García M.A., Hernando A., Penadés S. et Fernández A. *Permanent magnetism, magnetic anisotropy and hysteresis of thiol-capped gold nanoparticles.* Phys. Rev. Lett. **93** 87204 (2004).

Croset B., Girard Y., Prévot G., Sotto M., Garreau Y., Pinchaux R. et Sauvage-Simkin M. *Measuring surface stress discontinuities in self-organized systems with X rays.* Phys. Rev. Lett. **88** 56103 (2002).

DAALDEROP G.H.O., KELLY P.J. et SCHUURMANS M.F.H. *Magnetocrystalline anisotropy and orbital moments in transition-metal compounds.* Phys. Rev. B **44** 12054 (1991).

DAALDEROP G.H.O., KELLY P.J. et SCHUURMANS M.F.H. *Magnetic anisotropy of a free-standing Co monolayer and of multilayers which contain Co monolayers.* Phys. Rev. B **50** 9989 (1994).

DE ALBUQUERQUE G.M.B. *Précession de l'aimantation en géométrie confinée : aspects physiques et numériques.* Thèse de doctorat, Université Paris XI (2002).

DENARDIN J.C., PAKHOMOV A.B., BRANDL A.L., SOCOLOVSKY L.M., KNOBEL M. et ZHANG X.X. *Blocking phenomena in granular magnetic alloys through magnetization, Hall effect, and magnetoresistance experiments.* Appl. Phys. Lett. **82** 763 (2003).

DIMITROV D.A. et WYSIN G.M. *Effects of surface anisotropy on hysteresis in fine magnetic particles.* Phys. Rev. B **50** 3077 (1994).

DONOHOE A.J. et ROBINS J.L. *Mobility and coalescence of nuclei in metal vapour deposition on alkali halide substrates.* J. Cryst. Growth **33** 363 (1972).

DÜRR H.A., DHESI S.S., DUDZIK E., KNABBEN D., VAN DER LAAN G., GOEDKOOP J.B. et HILLEBRECHT F.U. *Spin and orbital magnetization in self-assembled Co clusters on Au(111).* Phys. Rev. B **59** R701 (1999).

DÜRR H.A., GUO G.Y., VAN DER LAAN G., LEE J., LAUHOFF G. et BLAND J.A.C. *Element-Specific Magnetic Anisotropy Determined by Transverse Magnetic Circular X-ray Dichroism.* Science **277** 213 (1997).

DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE E. *Magnétisme vol. I : Fondements* (EDP Sciences, 2001).

DUCASTELLE F. *Modules élastiques des métaux de transition.* J. Phys. (Paris) **31** 1055 (1970).

DUDZIK E., DÜRR H.A., DHESI S.S., VAN DER LAAN G., KNABBEN D. et GOEDKOOP J.B. *Magnetic properties of self-assembled Co clusters on Au(111) below the ferromagnetic phase transition.* J. Phys. : Condens. Matter **11** (1999).

EHRLICH G. et HUDDA F. *Atomic view of surface self-diffusion. Tungsten on tungsten.* J. Chem. Phys. **44** 1039 (1966).

EIGLER D. et SCHWEIZER E. *Positioning single atomes with scanning tunnelling microscope.* Nature **344** 524 (1990).

EINSTEIN A. *Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung.* Ann. der Physik **17** 549 (1905).

ELMER H., REPAIN V., ROUSSET S. et SOTTO M. *Pre-structured metallic template for the growth of ordered, square-based nanodots.* Surf. Sci. **511** 183 (2002).

ELMERS H., HAUSCHILD J., HÖCHE H., GRADMANN U., BETHGE H., HEUER D. et KÖLHER U. *Submonolayer magnetism of Fe(110) on W(110) : finite width scaling of stripes and percolation between islands.* Phys. Rev. Lett. **73** 898 (1994).

ERSKINE J. et STERN E. *Calculation of the M_{23} magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel.* Phys. Rev. B **12** 5016 (1975).

EYMERY J., BUTTARD D., FOURNEL F., MORICEAU H., BAUMBACH G.T. et LÜBBERT D. *Dislocation strain field in ultrathin bonded silicon wafers studied by grazing incidence x-ray diffraction.* Phys. Rev. B **65** 165337 (2002).

FICHTHORN K.A. et SCHEFFLER M. *Island nucleation in thin-film epitaxy : a first-principles investigation.* Phys. Rev. Lett. **84** 5371 (2000).

FISCHER B., BRUNE H., FRICKE A., BARTH J.V. et KERN K. *Nucleation kinetics on inhomogeneous substrates : Al/Au(111).* Phys. Rev. Lett. **82** 1732 (1999).

FRANK F.C. et VAN DER MERWE J.H. *One dimensional dislocations.* Proc. R. Soc. London **198 A** 205 (1949).

FRUCHART O., JUBERT P.O., MEYER C., KLAUA M., BARTHEL J. et KIRSCHNER J. *Vertical self-organization of epitaxial magnetic nanostructures.* J. Magn. Magn. Mater. **239** 224 (2002).

FRUCHART O., RENAUD G., BARBIER A., NOBLET M., ULRICH O., DEVILLE J.P., SCHEURER F., MANE-MANE J., REPAIN V., BAUDOT G. et ROUSSET S. *X-ray super-cell crystallography of self-organized Co/Au(111) deposits.* Europhys. Lett. **63** 275 (2003).

FUJISAWA H., SHIRAKI S., NANTOH M. et KAWAI M. *Angle-resolved photoemission study of Co nanostructures on vicinal Au(1 1 1) surfaces.* Appl. Surf. Sci. **237** 291 (2004).

GAMBARDELLA P., BLANC M., BRUNE H., KUHNKE K. et KERN K. *Co growth on Pt(997) : from monoatomic chains to monolayer completion.* Surf. Sci. **449** 93 (2000a).

GAMBARDELLA P., BLANC M., BRUNE H., KUHNKE K. et KERN K. *One-dimensional metal chains on Pt vicinal surfaces.* Phys. Rev. B **61** 2254 (2000b).

GAMBARDELLA P., DALLMEYER A., MAITI K., MALAGOLI M.C., EBERHARDT W., KERN K. et CARBONE C. *Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains.* Nature **416** 301 (2002).

GAMBARDELLA P., RUSPONI S., VERONESE M., DEHSI S.S., GRAZIOLI C., DALLMEYER A., CABRIA I., ZELLER R., DEDERICHS P.H., KERN K., CARBONE C. et BRUNE H. *Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles.* Science **300** 1130 (2003).

GILBERT T.L. *A Lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetization field.* Phys. Rev. **100** 1243 (1955).

GIORDANO L., GONIAKOWSKI J. et PACCHIONI G. *Characteristics of Pd adsorption on the MgO(100) surface : Role of oxygen vacancies.* Phys. Rev. B **64** 75417 (2001).

GIRARD Y., BAUDOT G., REPAIN V., ROHART S., ROUSSET S., COATI A. et GARREAU Y. *Structural modification of Co ultra-thin films grown on Au(111) vicinal surfaces.* soumis à Phys. Rev. B (2005).

GIUBILEO F., RODITCHEV D., SACKS W., LAMY R., THANH D.X., KLEIN J., MIRAGLIA S., FRUCHART D., MARCUS J. et MONOD P. *Two-Gap State Density in MgB_2 : A True Bulk Property Or A Proximity Effect ?* Phys. Rev. Lett. **87** 177008 (2001).

GÜNTHER C., VRIJMOETH J., HWANG R.Q. et BEHM R.J. *Strain Relaxation in Hexagonally Close-Packed Metal-Metal Interfaces.* Phys. Rev. Lett. **74** 754 (1995).

GOULON J., BROOKES N.B., GAUTHIER C., GOEDKOOP J., GOULON-GINET C., HAGELSTEIN M. et ROGALEV A. *Instrumentation development for ESRF beamlines.* Physica B **208-209** 199 (1995).

GOYHENEX C. et BULOU H. *Theoretical insight in the energetics of Co adsorption on a reconstructed Au(111) substrate.* Phys. Rev. B **63** 235404 (2001).

GOYHENEX C., BULOU H., DEVILLE J.P. et TRÉGLIA G. *Atomistic simulations of relaxation and reconstruction phenomena in heteroepitaxy : Co/Au(111).* Appl. Surf. Sci. **188** 134 (2002).

GRANDIDIER B., NIQUET Y.M., LEGRAND B., NYS J.P., PRIESTER C., STIÉVENARD D., GÉRARD J.M. et THIERRY-MIEG V. *Imaging the Wave-Function Amplitudes in Cleaved Semiconductor Quantum Boxes.* Phys. Rev. Lett. **85** 1068 (2000).

GROLIER V., FERRÉ J., MAZIEWSKI A., STEFANOWICZ E. et RENARD D. *Magneto-optical anisometry of ultrathin cobalt films.* J. Appl. Phys. **73** 5939 (1993b).

GROLIER V., RENARD D., BARTENLIAN B., BEAUVILLAIN P., CHAPPERT C., DUPAS C., FERRÉ J., GALTIER M., KOLB E., MULLOY M., RENARD J.P. et VEILLET P. *Unambigous evidence of oscillatory magnetic coupling between Co layers in ultrahigh vacuum grown Co/Au(111)/Co trilayers.* Phys. Rev. Lett. **71** 3023 (1993a).

HAAS G., MENCK A., BRUNE H., BARTH J.V., VENABLES J.A. et KERN K. *Nucleation and growth of supported clusters at defect sites : Pd/MgO.* Phys. Rev. B **61** 11105 (2000).

HARTEN U., LAHEE A.M., TOENNIES J.P. et WÖLL C. *Observation of a Soliton Reconstruction of Au(111) by High-Resolution Helium-Atom Diffraction.* Phys. Rev. Lett. **54** 2619 (1985).

HEIM K., COYLE S., HEMBREE G. et VENABLES J. *Growth of nanometer-size metallic particles on CaF_2(111).* J. Appl. Phys. **80** 1161 (1996).

HEINRICH B., URQUHART K., ARROTT A., COCHRAN J., MYRTLE K. et PURCELL S. *Ferromagnetic-resonance study of ultrathin bcc Fe (100) films grown epitaxially on fcc Ag(100) substrates.* Phys. Rev. Lett. **59** 1756 (1987).

HORI H., TERANISHI T., NAKAE Y., SEINO Y., MIYAKE M. et YAMADA S. *Anomalous magnetic polarization effect of Pd and Au nano-particles.* Phys. Lett. A **263** 406 (1999).

HUBERT A. et SCHÄFER R. *Magnetic domains* (Springer, Berlin, 1998).

IBACH H. *The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures.* Surf. Sci. Rep. **29** 193 (1997).

JAŁOCHOWSKI M. et BAUER E. *Growth of metallic nanowires on anisotropic Si substrates : Pb on vicinal Si(0 0 1), Si(7 5 5), Si(5 3 3), and Si(1 1 0).* Surf. Sci. **480** 109 (2001).

JAMET M., DUPUIS V., MÉLINON P., GUIRAUD G., PÉREZ A., WERNSDORFER W., TRAVERSE A. et BAGUENARD B. *Structure and magnetism of well defined cobalt nanoparticles embedded in a niobium matrix.* Phys. Rev. B **62** 493 (2000).

JAMET M., WERNSDORFER W., THIRION C., DUPUIS V., MÉLINON O., PÉREZ A. et MAILLY D. *Magnetic anisotropy in single clusters.* Phys. Rev. B **69** 24401 (2004).

JAMET M., WERNSDORFER W., THIRION C., MAILLY D., DUPUIS V., MÉLINON O. et PÉREZ A. *Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster.* Phys. Rev. Lett. **86** 4676 (2001).

JENSEN P., BARABÁSI A., LARRALDE H., HAVLIN S. et STANLEY H.E. *Deposition, diffusion, and aggregation of atoms on surfaces : A model for nanostructure growth.* Phys. Rev. B **50** 15316 (1994).

JENSEN P., LARRALDE H., MEUNIER M. et PIMPINELLI A. *Growth of three-dimensional structures by atomic deposition on surfaces containing defects : simulations and theory.* Surf. Sci. **412** 458 (1998).

JEONG H. et WILLIAMS E. *Steps on surfaces : experiment and theory.* Surf. Sci. Rep. **34** 171 (1999).

JULLIÈRE M. *Tunnelling between ferromagnetic films.* Phys. Lett. **54A** 225 (1975).

KACHKACHI H. et DIMIAN M. *Hysteretic properties of a magnetic particle with strong surface anisotropy.* Phys. Rev. B **66** 174419 (2002).

KALFF M., SMILAUER P., COMSA G. et MICHELY T. *No coarsening in Pt(111) homoepitaxy.* Surf. Sci. **426** L447 (1999).

KAMP P., MARTY A., GILLES B., HOFFMANN R., MARCHESINI S., BELAKHOVSKY M., BOEGLIN C., DÜRR H.A., DHESI S.S., VAN DER LAAN G. et ROGALEV A. *Correlation of spin and orbital anisotropies with chemical order in $Fe_{0.5}Pd_{0.5}$ alloy films using magnetic circular x-ray dichroism.* Phys. Rev. B **59** 1105 (1999).

KANDEL D. *Initial stages of thin film growth in the presence of island-edge barriers.* Phys. Rev. Lett. **78** 499 (1997).

KERN K., NIEHUS H., SCHATZ A., ZEPPENFELD P., GOERGE J. et COMSA G. *Long-range spatial self-organization in the adsorbate-induced restructuring of surfaces : Cu{100}-(2×1)O.* Phys. Rev. Lett. **67** 855 (1991).

KITTEL C. *Physical Theory of Ferromagnetic Domains.* Rev. Mod. Phys. **21** 541 (1949).

KITTEL C. *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1976).

KOCÁN P., SOBOTÍK P., OT'ÁDAL I. et KOTRLA M. *Self-organized growth of Ag islands on Si(1 1 1)-(7×7)-optimization of an STM experiment by means of KMC simulations.* Surf. Sci. **566-568** 216 (2004).

KOIDE T., MIYAUCHI H., OKAMOTO J., SHIDARA T., FUJIMORI A., FUKUTANI H., AMEMIYA K., TAKESHITA H., YUASA S., KATAYAMA T. et SUZUKI Y. *Direct Determination of Interfacial Magnetic Moments with a Magnetic Phase Transition in Co Nanoclusters on Au(111).* Phys. Rev. Lett. **87** 257201 (2001).

KOMORI F., LEE K.D., NAKATSUJI K., IIMORI T. et CAI Y.Q. *Growth and magnetism of Co nanometer-scale dots squarely arranged on a Cu(001)-c(2×2)N surface.* Phys. Rev. B. **63** 214420 (2001).

KOMORI F., S.-Y.OHNO et NAKATSUJI K. *Lattice deformation and strain-dependent atom processes at nitrogen-modified Cu(001) surfaces.* Prog. Surf. Sci. **77** 1 (2004).

KUBETZKA A., PIETZSCH O., BODE M. et WIESENDANGER R. *Magnetism of nanoscale Fe islands studied by spin-polarized scanning tunnelling spectroscopy.* Phys. Rev. B **63** 140407 (2001).

LABRUNE M., KOOLS J.C. et THIAVILLE A. *Magnetization rotation in spin-valve multilayers.* J. Magn. Magn. Mater. **171** 1 (1997).

LABRUNE M. et THIAVILLE A. *Micromagnetic structure in multilayer films with moderate perpendicular anisotropy.* Eur. Phys. J. B **23** 17 (2001).

LANDAU L.D. et LIFCHITZ E. *On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies.* Phys. Z. Sowjetunion **8** 153 (1935).

LARSSON M.I., SABIRYANOV R.F., CHO K. et CLEMENS B.M. *Surface strain effects on adatom kinetics and self-assembly.* Surf. Sci. **536** L389 (2003).

LEE C. et BARABÁSI A.L. *Spatial ordering of islands grown on patterned surfaces.* Appl. Phys. Lett. **73** 2651 (1998).

LEHNER B. *Non-ideal desorption phenomena in experiment, theory and computersimulation.* Thèse de doctorat, Johannes-Kepler-Universität Linz (2003).

LEROY F. *Auto-organisation de nano-structures par des réseaux de dislocations enterrées.* Thèse de doctorat, Université Grenoble I (2003b).

LEROY F. *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance de nanostructures : Vers la croissance auto-organisée.* Thèse de doctorat, Université Grenoble I (2004).

LEROY F., EYMERY J., GENTILE P. et FOURNEL F. *Controlled surface nanopatterning with buried dislocation arrays.* Surf. Sci. **545** 211 (2003a).

LEVEQUE-FORT S., FORT E., MOAL E.L., LACHARME J.P., RICOLLEAU C. et FONTAINE-AUPART M.P. *Fluorescence enhancement near metallic nanoparticles under two photon excitation.* Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5139** 20 (2003).

LI A., LIU F., PETROVYKH D.Y., LIN J.L., VIERNOW J., HIMPSEL F.J. et LAGALLY M.G. *Creation of "Quantum Platelets" via Strain-Controlled Slef-Organiszation at Steps.* Phys. Rev. Lett. **85** 5380 (2000).

LIN H.Y., CHIU Y.P., HUANG L.W., CHEN Y.W., FU T.Y., CHANG C.S. et TSONG T.T. *Self-organized growth of nanopucks on Pb quantum island.* Phys. Rev. Lett. **94** 136101 (2005).

LIU S., BÖNIG L., DETCH J. et METIU H. *Submonolayer growth with repulsive impurities : island density scaling with anomalous diffusion.* Phys. Rev. Lett. **74** 4495 (1995).

LIU Y., SUN D. et GONG X. *Local strain induced anisotropic diffusion on* $(23\times\sqrt{3})$*-Au(111) surface.* Surf. Sci. **498** 337 (2002).

MARCHENKO V. *Theory of the equilibrium shape of crystals.* Sov. Phys. JETP **54** 605 (1981).

MARSOT N. *Croissance et structure des couches minces magnétiques Co/Au.* Thèse de doctorat, Université Paris XI - Orsay (1999).

MARSOT N., BELKHOU R., MAGNAN H., FÈVRE P.L., GUILLOT C. et CHANDESRIS D. *Structure and local order in Co magnetic thin films on Au(111) : A surface EXAFS study.* Phys. Rev. B **59** 3135 (1999).

MATSUMOTO Y. et TANAKA K. Jap. J. Appl. Phys. **37** L154 (1998).

MCGEE N., JOHNSON M., DE VRIES J. et AAN DE STEGGE J. *Localized kerr study of the magnetic properties of an ultrathin epitaxial Co wedge grown on Pt(111).* J. Appl. Phys. **73** 341 (1993).

MEAKIN P. *Diffusion-controlled cluster formation in 2-6 -dimensional space.* Phys. Rev. A **27** 1495 (1982).

MEN F.K., LIU F., WANG P.J., CHEN C.H., CHENG D.L., LIN J.L. et HIMPSEL F.J. *Self-Organized Nanoscale Pattern Formation on Vicinal Si(111) Surfaces via a Two-Stage Faceting Transition.* Phys. Rev. Lett. **88** 96105 (2002).

METROPOLIS N., ROSENBLUTH A.W., ROSENBLUTH M.N., TELLER A.H. et TELLER E. *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines.* J. Chem. Phys. **21** 1087 (1953).

MEYER J.A., BAIKIE I.D., KOPATZKI E. et BEHM R.J. *Preferential island nucleation at the elbows of the Au(111) herringbone reconstruction through place exchange.* Surf. Sci. **365** L647 (1996).

MICHELY T. et KRUG J. *Islands, Mounds and Atoms* (Springer, Berlin, 2004).

MILTAT J., ALBUQUERQUE G. et THIAVILLE A. *Micromagnetics : Dynamical aspects*, p. p. 129, dans *Magnetism and Synchrotron Radiation* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).

MIYATA Y., SUDOH K., KAMETANI K. et IWASAKI H. *Scaling behavior of island density in submonolayer growth of CaF_2 on vicinal Si(111).* Surf. Sci. **574** 95 (2005).

MÜLLER B., NEDELMANN L., FISCHER B., BRUNE H. et KERN K. *Initial stages of Cu epitaxy on Ni(100) : Postnucleation and a well-defined transition in critical island size.* Phys. Rev. B **54** 17858 (1996).

MULHERAN P.A. et ROBBIE D.A. *Theory of the island and capture zone size distributions in thin film growth.* Europhys. Lett. **49** 617 (2000).

NAKAJIMA N., KOIDE T., SHIDARA T., MIYAUCHI H., FUKUTANI H., FUJIMORI A., IIO K., KATAYAMA T., NÝVLT M., et SUZUKI Y. *Perpendicular Magnetic Anisotropy Caused by Interfacial Hybridization via Enhanced Orbital Moment in Co/Pt Multilayers : Magnetic Circular X-Ray Dichroism Study.* Phys. Rev. Lett. **81** 5229 (1998).

NARASIMHAN S. et VANDERBILT D. *Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111).* Phys. Rev. Lett. **69** 1564 (1992).

NAVARRO E., HUTTEL Y., CLAVERO C., CEBOLLADA A. et ARMELLES G. *Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization.* Phys. Rev. B **69** 224419 (2004).

NEEDS R. et MANSFIELD M. *Calculations of the surface stress tensor and surface energy of the (111) surface of iridium, platinum and gold.* J. Phys. : Condens. Matter **1** 7555 (1989).

NÉEL L. *Théorie du trainage magnétique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites.* Ann. Géophys. **5** 99 (1949).

NÉEL L. *Anisotropie magnétique superficielle et structures d'orientation.* J. Phys. Rad. **15** 225 (1954).

NG K. et VANDERBILT D. *Stability of periodic domain structures in a two-dimensional dipolar model.* Phys. Rev. B **52** 2177 (1995).

NOZIÈRES P. *Shape and growth of crystals* dans *Solids far from equilibrium* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).

NURMINEN L., KURONEN A. et KASKI K. *Kinetic Monte Carlo simulation of nucleation on patterned substrates.* Phys. Rev. B **63** 35407 (2001).

OHNO S., NAKATSUJI K. et KOMORI F. *Growth of ferromagnetic dots arrays on Cu(001)-c(2×2)N surfaces.* Surf. Sci. **493** 539 (2001).

OHRESSER P., BROOKES N.B., PADOVANI S., SCHEURER F. et BULOU H. *Magnetism of small Fe clusters on Au(111) studied by x-ray magnetic circular dichroism.* Phys. Rev. B **64** 104429 (2001).

PADOVANI S. *Etude par STM à température variable et kerr in-situ de nanostructures de Co/Au(111).* Thèse de doctorat, Université de Strasbourg (1999).

PADOVANI S., SCHEURER F., CHADO I. et BUCHER J.P. *Anomalous magnetic anisotropy of ultrathin Co films grown at 30 K on Au(111).* Phys. Rev. B **61** 72 (2000).

PICAUD F., RAMSEYER C., GIRARDET C. et JENSEN P. *Confinement effects on the growth of adsorbates : Interpretation of the formation of monoatomic Ag wires on Pt(997).* Phys. Rev. B **61** 16154 (2000).

PIERRE-LOUIS O., D'ORSOGNA M.R. et EINSTEIN T.L. *Edge Diffusion during Growth : The Kink Ehrlich-Schwoebel Effect and Resulting Instabilities.* Phys. Rev. Lett. **82** 3661 (1999).

PIMPINELLI A. et VILLAIN J. *Physics of crystal growth.* Aléa Saclay (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).

PLASS R., BARTELT N.C. et KELLOGG G.L. *Dynamic observations of nanoscale self-assembly on solid surfaces.* J. Phys. : Condens. Matt. **14** 4427 (2002).

PLASS R., LAST J., BARTELT N.C. et KELLOGG G.L. *Dynamic observations of nanoscale self-assembly on solid surfaces.* Nature **412** 875 (2001).

PLUMER M.L., VAN EK J. et WELLER D. *The physics of ultra-high-density magnetic recording* (Springer, Berlin, 2001).

POLITI P., GRENET G., MARTY A., PONCHET A. et VILLAIN J. *Instabilities in crystal growth by atomic or molecular beams.* Phys. Rep. **324** 271 (2000).

POPESCU M.N., AMAR J.G. et FAMILY F. *Rate-equation approach to island size distributions and capture numbers in submonolayer irreversible growth.* Phys. Rev. B **64** 205404 (2001).

POULOPOULOS P., WILHELM F., LI Z., SCHERZ A., WENDE H., BABERSCHKE K., ANGELAKERIS M., FLEVARIS N.K., ROGALEV A. et BROOKES N.B. *Element-specific hysteresis loops and the anisotropy of the orbital moment of Pt in Ni/Pt multilayers.* J. Magn. Magn. Mater **272-276** 317 (2004).

PREISACH F. *Über die magnetische Nachwirkung.* Z. Phys. **94** 277 (1935).

PRIESTER C. et GRENET G. *Role of alloy spacer layers in non top-on-top vertical correlation in multistacked systems.* Phys. Rev. B **64** 125312 (2001).

PRÉVOT G., COHEN C., SCHMAUS D. et PONTIKIS V. *Non-isotropic surface diffusion of lead on Cu(110) : a molecular dynamics study.* Surf. Sci. **459** 57 (2000).

PRÉVOT G. et CROSET B. *Revisiting Elastic Interactions between Steps on Vicinal Surfaces : The Buried Dipole Model.* Phys. Rev. Lett. **92** 256104 (2004).

PRÉVOT G., STEADMAN P. et FERRER S. *Determination of the elastic dipole at the atomic steps of Pt(977) from surface x-ray diffraction.* Phys. Rev. B **67** 245409 (2003).

QIU Z.Q. et BADER S.D. *Surface magneto-optic Kerr effect.* Rev. Sci. Instr. **71** 1243 (2000).

RÖDER H., HAHN E., BRUNE H., BUCHER J.P. et KERN K. *Building one- and two-dimensional nanostructures by diffusion-controlled aggregation at surfaces.* Nature **366** 141 (1993).

REIF F. *Fundamentals of statistical and thermal physics* (McGraw-Hill, New York, 1965).

RENAUD G., LAZZARI R., REVENANT C., BARBIER A., NOBLET M., ULRICH O., LEROY F., JUPILLE J., BORENSZTEIN Y., HENRY C.R., DEVILLE J.P., SCHEURER F., MANE-MANE J. et FRUCHART O. *Real-Time Monitoring of Growing Nanoparticles.* Science **300** 1416 (2003).

REPAIN V. *Auto-organisation sur les surfaces cristallines et application à la croissance de nanostructures.* Thèse de doctorat, Université Paris VII (2001).

REPAIN V., BAUDOT G., ELLMER H. et ROUSSET S. *Two-dimensional long-range-ordered growth of uniform cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal template.* Europhys. Lett. **58** 730 (2002a).

REPAIN V., BAUDOT G., ELLMER H. et ROUSSET S. *Ordered growth of cobalt nanostructures on Au(111) vicinal surfaces : nucleation mechanism and temperature behavior.* Mat. Sci. Eng. B **96** 178 (2002b).

REPAIN V., BERROIR J.M., CROSET B., ROUSSET S., ETGENS V.H., GARREAU Y. et LECOEUR J. *Interplay between atomic and mesoscopic order on gold vicinal surfaces.* Phys. Rev. Lett. **84** 5367 (2000).

REPAIN V., BERROIR J.M., ROUSSET S. et LECOEUR J. *Interaction between steps and reconstruction on Au(111).* Europhys. Lett. **47** 435 (1999).

REPP J., MORESCO F., MEYER G., RIEDER K.H., HYLDGAARD P. et PERSSON M. *Substrate mediated long-range oscillatory interaction between adatoms : Cu/Cu(111).* Phys. Rev. Lett. **85** 2981 (2000).

ROBINSON I.K., BENNETT P.A. et HIMPSEL F.J. *Structure of Quantum Wires in Au/Si(557).* Phys. Rev. Lett **88** 96105 (2002).

ROHART S., BAUDOT G., REPAIN V., GIRARD Y. et ROUSSET S. *Site selective nucleation on surfaces : the rate equation model compared with VT-STM experiment of Co on Au(7 8 8).* J. Cryst. Growth **275** e203 (2005).

ROHART S., BAUDOT G., REPAIN V., GIRARD Y., ROUSSET S., BULOU H., GOYHENEX C. et PROVILLE L. *Atomistic mechanisms for the ordered growth of Co nanodots on Au(7 8 8) : a comparison between VT-STM experiments and multi-scaled calculations.* Surf. Sci. **559** 47 (2004).

ROUSSET S., REPAIN V., BAUDOT G., ELLMER H., GARREAU Y., ETGENS V., BERROIR J.M., CROSET B., SOTTO M., ZEPPENFELD P., FERRÉ J., JAMET J.P., CHAPPERT C. et LECOEUR J. *Self-ordering on crystal surfaces : fundamentals and applications.* Mat. Sci. Eng. B **96** 169 (2002).

ROUSSET S., REPAIN V., BAUDOT G., GARREAU Y. et LECOEUR J. *Self-ordering of Au(111) vicinal surfaces and application to nanostructure organized growth.* J. Phys. : Condens. Matter **15** S3363 (2003).

RUSPONI S., CREN T., WEISS N., EPPLE M., BULUSCHEK P., CLAUDE L. et BRUNE H. *The remarkable difference between surface and step atoms in the magnetic anisotropy of two-dimensional nanostructures.* Nature Mat. **2** 546 (2003).

RUSSIER V., PETIT C., LEGRAND J. et PILENI M.P. *Collective magnetic properties of cobalt nanocrystals self-assembled in hexagonal network : Theoretical model supported by experiment.* Phys. Rev. B **62** 3910 (2000).

SADREEV A.F. *Abscence of long-range order in a dipole system.* Phys. Lett. A **115** 193 (1986).

SANDY A., MOCHRIE S., ZEHNER D., HUANG K. et GIBBS D. *Structure and phases of the Au(111) surface : X-ray-scattering measurements.* Phys. Rev. B **43** 4667 (1991).

SCHARROCK M.P. IEEE Trans. Mag. **26** 193 (1990).

SCHULZ B. et BABERSCHKE. *Crossover from in-plane to perpendicular magnetization in ultrathin Ni/Cu(001) films.* Phys. Rev. B **50** 13467 (1994).

SCHWOEBEL R.L. *Step motion on crystal surfaces. II.* J. Appl. Phys. **40** 614 (1969).

SHCHUKIN V. et BIMBERG D. *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces.* Rev. Mod. Phys. **71** 1125 (1999).

SHEN J., SKOMSKI R., KLAUA M., JENNICHES H., MANOHARAN S.S. et KIRSCHNER J. *Magnetism in one dimension : Fe on Cu(111.* Phys. Rev. B **56** 2340 (1997).

SHIRAKI S., FUJISAWA H., NANTOH M. et KAWAI M. *The growth of Fe, Ni and Co on vicinal Au(111) surfaces.* Appl. Surf. Sci. **237** 284 (2004a).

SHIRAKI S., FUJISAWA H., NANTOH M. et KAWAI M. *Confining barriers for surface state electrons tailored by monoatomic Fe rows on vicinal Au(111) surfaces.* Phys. Rev. Lett. **92** 96102 (2004b).

SHULL C.G. et MOOK H.A. *Distribution of Internal Magnetization in Iron.* Phys. Rev. Lett. **16** 184 (1966).

SIDI AMMI H., CHAME A., TOUZANI M., BENYOUSSEF A., PIERRE-LOUIS O. et MISBAH C. *Irreversible aggregation of interacting particles in one dimension.* Phys. Rev. E **71** 41603 (2005).

SILLY F., PIVETTA M., TERNES M., PATTHEY F., PELZ J.P. et SCHNEIDER W.D. *Creation of an Atomic Superlattice by Immersing Metallic Adatoms in a Two-Dimensional Electron Sea.* Phys. Rev. Lett **92** 16101 (2004).

SPINU L., STANCU A., TUNG L.D., FANG J., POSTOLACHE P. et O'CONNOR C.J. *Temperature dependent integral generalized Delta-M plots and interactions in cobalt nanoparticle systems.* J. Magn. Magn. Mat. **266** 194 (2003).

SPRATT G.W.D., BISSELL P.R., CHANTRELL R.W. et WOHLFARTH E.P. *Static and dynamic experimental studies of particulate recording media.* J. Magn. Magn. Mater. **75** 309 (1988).

SPRINGHOLZ G. *Three-dimensional stacking of self-assembled quantum dots in multilayer structures.* C. R. Physique **6** 89 (2005).

SPRINGHOLZ G., HOLY V., PINCZOLITS M. et BAUER G. *Self-Organized Growth of Three- Dimensional Quantum-Dot Crystals with fcc-Like Stacking and a Tunable Lattice Constant.* Science **282** 734 (1998).

STANCU A., BUSSELL P.R. et CHANTRELL R.W. *Interparticle interactions in magnetic recording media as obtained from high-order measurement by a Preisach model.* J. Appl. Phys. **87** 8645 (2000).

STEPHENSON A., BADDELEY C., TIKHOV M. et LAMBERT R. *Nucleation and growth of catalytically active Pd island on Au(111)-22×$\sqrt{3}$ studied by scanning tunnelling microscopy.* Surf. Sci. **398** 172 (1998).

STÖHR J. *X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films.* J. Elec. Spect. and Rel. Phen. **75** 253 (1995).

STÖHR J. *Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy.* J. Magn. Magn. Matter **200** 470 (1999).

STÖHR J. et KÖNIG H. *Determination of Spin- and Orbital-Moment Anisotropies in Transition Metals by Angle-Dependent X-Ray Magnetic Circular Dichroism.* Phys. Rev. Lett **75** 3748 (1995).

STINTZ A., ROTTER T.J. et MALLOY K.J. *Formation of quantum wires and quantum dots on buffer layers grown on InP substrates.* J. Cryst. Growth **3-4** 266 (2003).

STIPE B., REZAEI M. et HO W. *Coupling of vibrational excitation to the rotational motion of a single adsorbed molecule.* Phys. Rev. Lett. **81** 1263 (1998).

STONER E.C. et WOHLFARTH E.P. *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys.* Phil. Trans. Roy. Soc. London **240 A** 599 (1948).

STRANSKI J.N. et KRASTANOV L. *Theory of orientation separation of ionic crystals.* Ber. Akad. Wiss. Wien **146** 797 (1938).

STREET R. et BROWN S.D. *Magnetic viscosity, fluctuation fields, and activation energies.* J. Appl. Phys. **76** 6386 (1994).

STROSCIO J.A., PIERCE D.T. et DRAGOSET R.A. *Homoepitaxial growth of iron and a real space view of reflection-high-energy-electron diffraction.* Phys. Rev. Lett. **70** 3615 (1993).

STROSCIO J.A., PIERCE D.T., DRAGOSET R.A. et FIRST P.N. *Microscopic aspects of the initial growth of metastable FCC iron on Au(111).* J. Vac. Sci. Technol. A **10** 1981 (1992).

SUN S., MURRAY C., ABD L. FOLKS D.W. et MOSER A. *Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices.* Science **287** 1989 (2000).

TAUXE L., MULLENDER T. et PICK T. *Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis.* J. Geophys. Res. **101** 571 (1996).

TERSOFF J. et HAMANN D.R. *Theory of the scanning tunnelling microscope.* Phys. Rev. B **31** 805 (1985).

TERSOFF J., VAN DER GON A.W.D. et TROMP R.M. *Critical island size for layer-by-layer growth.* Phys. Rev. Lett. **72** 266 (1994).

THIAVILLE A. *Extensions of the geometric solution of the two dimensional coherent magnetization rotation model.* J. Magn. Magn. Mater. **182** 5 (1998).

THIRION C., WERNSDORFER W., JAMET M., DUPUIS V., MÉNILON P., PÉREZ A. et MAILLY D. *Temperature dependence of switching fields of single 3 nm cobalt nanoparticles.* J. Appl. Phys. **91** 7062 (2002).

THOLE B.T., CARRA P., SETTE F. et VAN DER LAAN G. *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization.* Phys. Rev. Lett. **68** 1943 (1992).

TISCHER M., HJORTSTAM O., ARVANITIS D., DUNN J.H., MAY F., BABERSCHKE K., TRYGG J., WILLS J.M., JOHANSSON B. et ERIKSSON O. *Enhancement of Orbital Magnetism at Surfaces : Co on Cu(100).* Phys. Rev. Lett. **75** 1602 (1995).

TSIVLIN D.V., STEPANYUK V.S., HERGERT W. et KIRSCHNER J. *Effet of mesoscopic relaxations on diffusion of Co adatoms on Cu(111).* Phys. Rev. B **68** 205411 (2003).

TURBAN P., MÜLLER P., LAPENA L. et ANDRIEU S. *Stress and strain in two-dimensional epitaxial growth : nucleation density effect on the in-plane lattice spacing oscillations.* Appl. Surf. Sci. **188** 97 (2002).

UJFALUSSY B., SZUNYOGH L., BRUNO P. et WEINBERGER P. *First-Principles Calculation of the Anomalous Perpendicular Anisotropy in a Co Monolayer on Au(111).* Phys. Rev. Lett. **77** 1805 (1996).

VALDEN M., LAI X. et GOODMAN D.W. *Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties.* Science **281** 1647 (1998).

VAN DER LAAN G. *Microscopic origin of magnetocrystalline anisotropy in transition metal thin films.* J. Phys. : Condens. Matter **10** 3239 (1998).

VAN GASTEL R., SOMFAI E., VAN ALBADA S.B., VAN SAARLOOS W. et FRENKEN J.W.M. *Vacancy diffusion in the Cu(001) surface I : An STM study.* Surf. Sci. **521** 10 (2002).

VAN GASTEL R., SOMFAI E., VAN SAARLOOS W. et FRENKEN J.W.M. *A giant atomic slide puzzle.* Nature **408** 665 (2000).

VAN VLECK J.H. *On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals.* Phys. Rev. **52** 1178 (1937).

VANDERBILT D. *Phase segregation and work-function variation on metal surfaces : spontaneous formation of periodic domain structures.* Surf. Sci. **268** L300 (1992).

VEDMEDENKO E.Y., OEPEN H.P. et KIRSCHNER J. *Size-dependent magnetic properties in nanoplalets.* J. Magn. Magn. Mater. **256** 237 (2003).

VENABLES J. *Rate Equation Approaches to Thin Film Nucleation Kinetics.* Phil. Mag. **17** 697 (1973).

VENABLES J. *Nucleation calculations in a pair-binding model.* Phys. Rev. B **36** 4153 (1987).

VENABLES J. *Nucleation growth and pattern formation in heteroepitaxy.* Physica A **239** 35 (1997).

VENABLES J. et BRUNE H. *Capture numbers in the presence of repulsive adsorbate interactions.* Phys. Rev. B **66** 195404 (2002).

VENABLES J., SPILLER G.D.T. et HANBUCKEN M. *Nucleation and growth of thin films.* Rep. Prog. Phys. **47** 399 (1984).

VENABLES J.A. *Introduction to surface and thin film processes* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).

VILLAIN J., PIMPINELLI A., TANG L. et WOLF D. *Terrace sizes in molecular beam epitaxy.* J. Phys. France **2** 2107 (1990).

VINCENT R.A. Proc. R. Soc. Lond. **A321** 53 (1971).

VITOS L., RUBAN A.V., SKRIVER H.L. et KOLLÁR J. *The surface energy of metals.* Surf. Sci. **411** 186 (1998).

VOIGTLÄNDER B., MEYER G. et AMER N.M. *Epitaxial growth of thin fil magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunnelling microscopy.* Phys. Rev. B **44** 10354 (1991a).

VOIGTLÄNDER B., MEYER G. et AMER N.M. *Epitaxial growth of Fe on Au(111) : a scanning tunnelling microscopy investigation.* Surf. Sci. **255** L529 (1991b).

VOLMER M. et WEBER A. Z. Phys. Chem. **119** 227 (1926).

VOTER A. *Classically exact overlayer dynamics : Diffusion of rhodium clusters on Rh(100).* Phys. Rev. B **34** 6819 (1986).

VOUILLE C., THIAVILLE A. et MILTAT J. *Thermally activated switching of nanoparticles : a numerical study.* J. Magn. Magn. Mater. **272-276** e1237 (2004).

WALTON D. *Nucleation of Vapor Deposits.* J. Chem. Phys. **37** 2182 (1962).

WEISS N. *Propriétés magnétiques de nanostructures de cobalt adsorbées.* Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2004).

WEISS N., CREN T., EPPLE M., RUSPONI S., BAUDOT G., ROHART S., TEJEDA A., REPAIN V., ROUSSET S., OHRESSER P., SCHEURER F., BENCOK P. et BRUNE H. *Uniform magnetic properties for ultra-high density lattice of non-interacting Co nanostructures.* Phys. Rev. Lett. **95** 157204 (2005).

WELLER D., STÖHR J., NAKAJIMA R., CARL A., SAMANT M.G., CHAPPERT C., MÉGY R., BEAUVILLAIN P., VEILLET P. et HELD G.A. *Microscopic origin of magnetic anisotropy in Au/Co/Au probed with X-ray Magnetic Circular Dichroism.* Phys. Rev. Lett. **75** 3752 (1995).

WERNSDORFER W. *Classical and quantum magnetization reversal studied in nanometer-sized particles and clusters.* Adv. Chem. Phys. **118** 99 (2001).

WERNSDORFER W., OROZCO E.B., HASSELBACH K., BENOIT A., BARBARA B., DEMONCY N., LOISEAU A., PASCARD H. et MAILLY D. *Experimental Evidence of the Néel-Brown Model of Magnetization Reversal.* Phys. Rev. Lett. **78** 1791 (1997).

WIESENDANGER R., GÜNTHERODT H., GÜNTHERODT G., GAMBINO R.J. et RUF R. *Observation of vacuum tunnelling of spin-polarized electrons with the scanning tunnelling microscope.* Phys. Rev. Lett. **65** 247 (1990).

WILHELM F., ANGELAKERIS M., JAOUEN N., POULOPOULOS P., PAPAIOANNOU E.T., MUELLER C., FUMAGALLI P., ROGALEV A. et FLEVARIS N.K. *Magnetic moment of Au at Au/Co interfaces : A direct experimental determination.* Phys. Rev. B **69** 220404 (2004).

WILHELM F., POULOPOULOS P., WENDE H., SCHERZ A., BABERSCHKE K., ANGELAKERIS M., FLEVARIS N.K. et ROGALEV A. *Systematics of the Induced Magnetic Moments in 5d Layers and the Violation of the Third Hund's Rule.* Phys. Rev. Lett. **87** 207202 (2001).

WOHLFARTH E.P. *Relations between different modes of acquisition of remanent magnetization of ferromagnetic particles.* J. Appl. Phys. **29** 595 (1958).

WOODS S.I., KIRTLEY J.R., SUN S. et KOCH R.H. *Direct Investigation of Superparamagnetism in Co Nanoparticle Films.* Phys. Rev. Lett. **87** 137205 (2001).

WU R. et FREEMAN A.J. *Limitation of the Magnetic-Circular-Dichroism Spin Sum Rule for Transition Metals and Importance of the Magnetic Dipole Term.* Phys. Rev. Lett. **71** 1994 (1994).

WU X.W., VAN DER VEERDONK R.J.M., CHANTRELL R.W. et WELLER D. *ΔM study of perpendicular recording media.* J. Appl. Phys. **93** 6760 (2003).

XIE Q., MADHUKAR A., CHEN P. et KOBAYASHI N.P. *Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100).* Phys. Rev. Lett. **75** 2542 (1995).

YAMAMOTO Y., MIURA T., SUZUKI M., KAWAMURA N., MIYAGAWA H., NAKAMURA T., KOBAYASHI K., TERANISHI T. et HORI H. *Direct observation of ferromagnetic spin polarization in gold nanoparticles.* Phys. Rev. Lett. **93** 116801 (2004).

YOSIDA K. *Theory of Magnetism* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).

ZEPPENFELD P., KRZYZOWSKI M., ROMAINCZYK C., COMSA G. et LAGALLY M.G. *Size relation for surface systems with long-range interactions.* Phys. Rev. Lett. **72** 2737 (1994).

ZHANG L.P., VAN EK J. et DIEBOLD U. *Spatial self-organization of a nanoscale structure on the Pt(111) surface.* Phys. Rev. B **59** 5837 (1999).

ZUO J., WENDELKEN J.F., DÜRR H. et LIU C. *Growth and coalescence in submonolayer homoepitaxy on Cu(100) studied with high-resolution low-energy electron diffraction.* Phys. Rev. Lett. **72** 3064 (1994).

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à l'élaboration de réseaux de nanoplots magnétiques, afin d'en étudier les propriétés magnétiques. Les nanoplots sont élaborés sur Au(788), une surface spontanément pré-structurée qui permet la croissance de réseaux avec un ordre à grande distance et une distribution de taille étroite. La première partie de ce travail consiste à étudier les mécanismes qui conduisent à la croissance organisée sur un réseau de pièges ponctuels. Nous établissons le lien entre la plage de température qui permet d'observer la croissance organisée et les paramètres énergétiques du problème. Ensuite, grâce à des études exhaustives de la croissance en fonction de la température de substrat, réalisées à l'aide d'un Microscope à Effet Tunnel à température variable, nous étudions la croissance du cobalt et du fer sur Au(788). La comparaison avec des simulations multi-échelles (Dynamique Moléculaire, Monte Carlo cinétique) nous permet alors de déterminer les mécanismes atomiques à l'origine de l'organisation. La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude du magnétisme des nanostructures que nous savons former, et plus particulièrement à la détermination du lien entre la morphologie des plots et leur énergie d'anisotropie magnétique (MAE). Après une étude sur les limites du modèle du macromoment et du retournement cohérent de l'aimantation habituellement utilisé pour les nanostructures, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques de nanoplots contenant une centaine d'atomes de cobalt. Grâce à la mesure de cycles d'hystérésis à différentes températures, nous déduisons la distribution de MAE dans l'échantillon. Celle-ci est large, contrairement à des résultats précédents sur des îlots plus gros. La comparaison avec la distribution de taille des îlots implique une relation non triviale entre la taille des îlots et leur MAE.

Mots Clefs : nanostructures magnétiques, surfaces vicinales, auto-organisation, anisotropie magnétique, superparamagnétisme, STM, dichroïsme magnétique (XMCD), Monte Carlo cinétique.

Abstract

In this work, we investigate the growth of magnetic nanodots arrays, in order to study their magnetic properties. The dots are grown on Au(788), a spontaneously nanostructured template, which enables to obtain a nanodots array with a long range order and a narrow size distribution. We first present our study of the nucleation and growth mechanism on an array of traps. We link the energetic parameters with the temperature range for the organized growth. Then, we study the growth of cobalt and iron nanodots on Au(788). Using a variable temperature Scanning Tunnelling Microscope, we perform an exhaustive growth study versus the substrate temperature. The comparison with multi-scaled calculations (Molecular Dynamics, Kinetic Monte Carlo) enables us to determine the atomistic mechanisms, which leads to the organized growth. In a second part, we focus on the magnetic properties of our nanostructures, and particularly on the link between dots morphology and magnetic anisotropy energy (MAE). We first investigate the limits of the macrospin model using micromagnetic simulations. Then, we experimentally extract the MAE distribution from the hysteresis loops, measured at different temperatures. The comparison with the size distribution shows a non trivial relation between size and MAE.

Keywords : magnetic nanostructures, vicinal surfaces, self-organization, magnetic anisotropy, superparamagnetism, STM, magnetic dichroism (XMCD), Kinetic Monte Carlo