HAL
open science

Etude de la croissance et des propriétés magnétiques de systèmes auto-organisés de nanofils de Fer(110)

Bogdana L. Borca

To cite this version:

Bogdana L. Borca. Etude de la croissance et des propriétés magnétiques de systèmes auto-organisés de nanofils de Fer(110). Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00130572

HAL Id: tel-00130572

https://theses.hal.science/tel-00130572v1

Submitted on 12 Feb 2007

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

présentée par

Bogdana BORCA

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1
ET DE L'UNIVERSITÉ BABES-BOLYAI - CLUJ-NAPOCA

Spécialité: **PHYSIQUE**

Étude de la croissance et des propriétés magnétiques de systèmes auto-organisés de nanofils de Fer(110)

date de soutenance: le 15 Janvier 2007

COMPOSITION DU JURY:

E. BURZO (directeur de thèse)
M. COLDEA (rapporteur)
B. CROSET (rapporteur)
O. FRUCHART (examinateur)
H. MARIETTE (président)
C. MEYER (directrice de thèse)
W. WULFHEKEL (rapporteur)

Thèse préparée au Laboratoire Louis Néel, CNRS-UJF-INPG, Grenoble

Remerciements

Cette thèse a été préparée en co-tutelle entre l'Université Joseph Fourier, Grenoble et l'Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca. Le travail a été effectué au sein du Laboratoire Louis Néel, dirigé par Claudine Lacroix et Joël Cibert, à qui j'adresse mes remerciements pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse Emil Burzo et Claire Meyer de m'avoir encadrée, et spécialement à Claire Meyer, qui tout d'abord a acceptée de m'encadrer en stage de DEA au cours duquel elle m'a initiée et m'a fait ressentir le goût pour la recherche scientifique et qui m'a encouragée et soutenue tout au long de plus de trois ans avec gentillesse et patience. Je suis également extrêmement reconnaissante à Olivier Fruchart qui m'a co-encadré avec beaucoup d'enthousiasme. Je lui remercie pour les nombreuses et fructueuse discussions et conseils scientifiques. Son aide et son soutien étaient indispensables.

J'exprime ma gratitude aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail. En particulier, je suis reconnaissante à Marin Coldea, Wulf Wulfhekel et Bernard Croset d'avoir été rapporteurs de ce manuscrit et d'avoir réalisé ce travail délicat pendant une période limitée et à Henri Mariette pour l'intérêt qui a porté à ce travail.

Je souhaite remercier les personnes du pôle technique et les personnes qui m'ont aidé pour mener bien mes expériences en particulier Philippe David et Valérie Santonacci pour leur contribution et support technique dans la salle blanche, Annick Liènard pour les mesures AFM, MEB et des rayons X, Jean-Claude Tissot et Richard Haettel pour la préparation des cibles métalliques utilisées pour les dépôt, Éric Eyraud et autres personnes du pôle magnétométrie pour leur aide aux mesures magnétiques par SQUID et VSM et également Luc Ortega et Jean-Marc Tonnerre de Laboratoire de Cristallographie pour des mesures de rayons X, Pascale Bayle de CEA pour la microscopie TEM.

Je tiens à remercier également aux personnes du pôle administrative et informatique Véronique Fauvel, Sabine Domingues-Gadal, Eliane Foret et Julien Michel pour leur aide et à tout l'ensemble du personnel du Laboratoire Louis Néel pour leur soutien et encouragement et qu'ils ont rendu agréable l'ambiance quotidienne du laboratoire.

Pour terminer, je souhaite remercier les amis et ma famille qui m'ont suivi et soutenu tout au long de cette thèse.

"...tout est dans peu: l'enfant est petit, et il renferme l'homme;
le cerveau est étroit, et il abrite la pensée;
l'oeil n'est qu'un point, et il embrasse des lieues"
(Alexandre Dumas -fils)
nano est que la milliardième partie d'un mètre...

Table des matières

Introduction générale **9**

1 État de l'art sur la préparation des nanofils **13**

1.1 L'auto-organisation 13

1.1.1 Croissance épitaxiale 13

1.1.2 De l'auto-assemblage à l'auto-organisation 15

1.1.3 L'auto-organisation de fils sur des surfaces vicinales 17

1.1.4 L'auto-organisation tridimensionnelle 17

1.1.5 L'auto-organisation lors du dépôt 19

1.1.6 L'auto-organisation cinétique 19

1.2 La lithographie 20

1.3 Les voies électrochimiques 23

1.4 Autres méthodes 25

2 Propriétés magnétiques des nanostructures: du massif aux dimensions réduites **27**

2.1 Propriétés fondamentales 27

2.1.1 Moment magnétique - Interactions d'échange - Ordre magnétique 27

2.1.2 Énergie dipolaire 30

2.1.3 Anisotropie magnétique 31

2.1.4 Domaines magnétiques 32

2.1.5 Processus d'aimantation 33

2.2 Aspects spécifiques aux systèmes unidimensionnels 34

2.2.1 Energie d'anisotropie - Anisotropie de forme 34

2.2.2 Processus de renversement d'aimantation d'un nanofil 35

2.2.3 Couplage d'échange entre nano-objets individuels: multicouches, réseaux de bandes, réseaux de plots 37

3 Techniques expérimentales **41**

3.1 Élaboration par dépôt laser pulsé 41

3.2 Techniques d'analyse de surfaces *in-situ* 43
3.2.1 Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) . . 43
3.2.2 Spectroscopie Auger (AES) 44
3.2.3 Microscopie à effet tunnel (STM) 45
3.3 Mesures magnétiques (*ex-situ*) 47

4 Système de nanofils auto-organisés (Fe,Ag)/Mo par démixtion du dépôt 53
4.1 État de l'art sur l'ordre du dépôt par relaxation de contraintes 53
4.2 Préparation des couches tampon 55
4.3 Croissance d'Ag(111)/Mo(110) 56
4.4 Croissance de Fe/Mo(110) 59
4.5 Système de nanofils (Fe,Ag)/Mo(110) 62
4.5.1 Choix des systèmes et des procédures de dépôt 62
4.5.2 Dépôt de Fer sur l'Argent 63
4.5.3 Dépôt alterné Fe/Ag 64
4.5.4 Discussion 66
4.6 Essais complémentaires et autres systèmes 71
4.6.1 Influence des conditions de dépôt 71
4.6.2 Essais sur d'autres systèmes: Co,Ag/Mo(110) et Fe,Ag/W(110) 72
4.7 Conclusion 72

5 Magnétisme du système (Fe,Ag)/Mo 75
5.1 Résultats expérimentaux 75
5.1.1 Échantillon de type 1: dépôt alterné 75
5.1.2 Échantillon de type 2: système bicouches Fe(1.5 MC)/Ag(1.5 MC) 78
5.1.3 Bilan des résultats expérimentaux 80
5.2 Analyse de l'anisotropie 81
5.3 Analyse de la coercitivité 82
5.3.1 Coercitivité à basse température 83
5.3.2 Activation thermique et volume de nucléation 83
5.4 Conclusion 84

6 Préparation de nanofils sur des gabarits en toits d'usine 87
6.1 Fabrication de toits d'usine 87
6.2 Préparation de fils magnétiques par dépôt dans les tranchées 93
6.3 Systèmes tridimensionnels de fils de Fe 99
6.4 Conclusion 100

7 Magnétisme de nanofils de Fe préparés sur des gabarits en toits d'usine 103
7.1 Résultats sur des fils Mo/Fe(2.5 MC)/W 103
7.2 Analyse de l'anisotropie 104
7.2.1 Énergie d'anisotropie de forme 105
7.2.2 Énergie d'anisotropie d'interfaces 106
7.2.3 Énergie d'anisotropie de bord de marches 106
7.2.4 Énergie magnéto-élastique 106
7.3 Analyse de la coercivité 106
7.4 Manipulation de l'anisotropie 107
7.4.1 Fils de Fe dans le système Mo/Fe/Mo/W(110) 107
7.4.2 Fils de Fe recouverts par Al [Al/Fe/W(110)] 109
7.4.3 Fils de Fe recouverts par Pd [Pd/Fe/W(110)] 111
7.5 Conclusion 111

Conclusion générale 113

Index des notations 115

Table des figures 117

Bibliographie 121

Introduction générale

"Nano" est un mot que l'on entend actuellement souvent parmi les chercheurs, qu'ils soient physiciens, chimistes, biologistes... L'étude d'objets nanométriques est motivée par le fait qu'en réduisant la taille des constituants, leurs propriétés sont modifiées par rapport à l'état massif. Les nouvelles propriétés (optiques, magnétiques, électriques,...) peuvent résulter d'effets de taille, de surface, ou des modifications structurales. Ces systèmes apportent une contribution considérable à l'acquisition de nouvelles connaissances scientifiques fondamentales en dimension réduite et ils peuvent servir de modèles. Les nano-objets présentent également un intérêt pour les applications technologiques (micro-électronique, médecine,...). La réduction de la taille physique des objets permet alors soit d'utiliser de nouvelles propriétés, soit de diminuer les dimensions des appareils utilisés actuellement pour les applications, d'augmenter les densités ou les vitesses.

Le nanomagnétisme (magnétisme des systèmes de taille nanométrique) est un domaine qui a fait l'objet d'une activité de recherche très importante depuis 20 ans. Après une intense recherche sur la croissance et les propriétés des couches minces [systèmes bidimensionnels (2D)], qui ont d'ailleurs une tendance progressive à devenir plus une question de maîtrise technique qu'un sujet de recherche fondamentale, les études actuelles se focalisent sur des systèmes de dimensionalité encore réduite (1D et 0D), c'est-à-dire les nano-objets. Les phénomènes sont souvent les mêmes que pour les couches minces, mais ils sont amplifiés. On considère que la dimensionalité est réduite lorsqu'une au moins des dimensions des objets devient comparable à certaines grandeurs caractéristiques du magnétisme (le libre parcours moyen électronique, la largeur des parois, la longueur de diffusion de spin ou la taille des domaines magnétiques,...). La découverte de nouvelles propriétés de magnétotransport (GMR, TMR et plus récemment le transfert de spin) a progressivement fait apparaître le concept d'électronique de spin où le spin de l'électron peut être utilisé pour la manipulation de l'information, en plus de sa charge. Un domaine d'applications de ces dispositifs est l'enregistrement magnétique, qui a connu un développement soutenu dans la dernière décennie, tant quantitativement (accroissement des densités de stockage) que qualitativement (nouveaux concepts comme les MRAM).

L'intérêt pour les objets nanométriques implique un intérêt pour les moyens de les préparer. On distingue deux approches, dites "top-down" et "bottom-up". La méthode "top-down" consiste à fabriquer des couches minces puis à utiliser la lithographie pour définir des nanostructures. C'est

l'approche utilisée dans l'essentiel des applications, du fait de sa versatilité. "Bottom-up" qualifie les processus où les nanostructures sont formées en une seule étape de croissance à partir des entités de base (atomes, molécules ou clusters). L'approche "bottom-up" est parfois qualifiée d'auto-assemblage (auto-organisation). En croissance on parle parfois d'auto-organisation lorsque de telles structures présentent un ordre à moyenne voire longue distance. Les voies "bottom-up" sont apparues en épitaxie dans les années 1980 pour la fabrication de boîtes quantiques, puis ont commencé à être étudiées pour les autres matériaux dans les années 1990. L'auto-assemblage permet de disposer d'objets modèles (monocristallins, contamination éventuelle contrôlable, interfaces abruptes etc.) qui facilitent la compréhension des effets physiques, et ce jusqu'aux tailles proches de l'atome, inaccessibles par les techniques standard de lithographie. Leur utilisation reste jusqu'à présent essentiellement fondamentale, même si elle permet de mieux comprendre des effets qui existent dans les matériaux plus technologiques.

Au sein du Laboratoire Louis Néel (LLN) se sont développées depuis l'année 2000 environ des recherches sur des nano-objets magnétiques auto-assemblés. Les nanostructures de métaux de transition ou de terres rares sont fabriquées sous ultra-vide dans un bâti de dépôt laser pulsé en salle propre. Les paramètres de croissance permettent d'influencer la taille et la morphologie de ces objets. Le but de ces recherches est l'étude des propriétés magnétiques et des processus d'aimantation d'objets de dimension latérale réduite, à l'échelle individuelle ou en interaction. La taille, la forme, les contraintes, les interfaces peuvent donner lieu à des propriétés particulières. Plusieurs types de systèmes auto-organisés ont été étudiés au LLN: des nanostructures de Fe sur une surface de Mo(110) (plots submicroniques 3D auto-assemblés [1, 2] et bandes auto-organisées le long de marches sur surfaces vicinales [3]), des plots et colonnes de Co/Au(111) [4–6] des plots de Tb [7]. Les plots de Fe ont donné lieu à une étude assez complète des processus d'aimantation d'un plot individuel, basés sur la nucléation/annihilation de parois et vortex, incluant une analyse par simulation numérique. Pour les bandes, une méthode particulière de croissance et recuits conduit à des bandes de 5 nm d'épaisseur sur une centaine de nm de large. La périodicité et l'orientation des bandes est celle des terrasses du substrat. Cette épaisseur conséquente permet de stabiliser le ferromagnétisme à 300 K, contrairement aux études publiées par ailleurs sur des objets magnétiques auto-assemblés [8–10].

Ma thèse concerne l'élaboration de nanostructures sous forme de réseaux planaires de fils de Fe de quelques nanomètres de taille latérale, en utilisant l'auto-organisation épitaxiale. Sur le plan du magnétisme plusieurs effets peuvent être attendus notamment la modification de l'anisotropie et un couplage entre fils. Un objectif a été d'essayer de mettre au point des structures qui, bien que petites, restent magnétiquement fonctionnelles à 300 K. Bien que fondamentales, ces études ont pour toile de fond les média de disques durs.

Dans cette étude nous avons exploré deux méthodes pour obtenir de tels systèmes : 1) la démixtion d'éléments immiscibles en domaines de contraintes sous forme de fils, 2) des fils périodiques

obtenus par nucléation dans des tranchées d'une surface préalablement structurée par croissance auto-organisée cinétiquement.

En ce qui concerne le premier système, des études préliminaires effectuées à IBM il y a quelques années [11, 12], ont montré que le co-dépôt d'Ag et de Fe (ou de Co) sur une surface de Mo(110), conduisait dans certaines conditions à un arrangement périodique spontané des deux métaux selon des bandes de quelques rangées atomiques de large, bandes toutes alignées selon Mo[001]. Ce mode de croissance particulier est dû au caractère non miscible des deux métaux et à un mécanisme modulé de relaxation des contraintes d'épitaxie. Ces super-réseaux latéraux étaient stabilisés jusqu'à 4 mono-couches (MC). La géométrie du magnétotransport est particulière dans ces réseaux, car un courant planaire est en réalité perpendiculaire aux interfaces, ceci sans recourir à la lithographie. Sur les réseaux de Fe/Ag, les auteurs ont mis en évidence une magnéto-résistance anisotrope. Ces études préliminaires méritaient d'être reprises. L'objectif a été d'insister sur les processus de croissance, en essayant de comprendre ce qu'il se passe au-delà de 4 MC et d'approfondir les études sur les propriétés magnétiques de ces systèmes, qui n'avaient été faites qu'à température ambiante. Pour le deuxième système, une méthode originale de croissance a permis de fabriquer des réseaux de fils magnétiques à périodicité latérale modulable. La première étape a consisté à optimiser la fabrication de surfaces de métal réfractaire [Mo(110) ou W(110)] préstructurées ("gabarit"). Ces surfaces présentent une rugosité anisotrope, avec des arêtes et des vallées orientées selon la direction [001], structures dites en "toits d'usine". La période latérale et la profondeur des "toits d'usine" varient en fonction de la température de dépôt. La deuxième étape consiste à déposer du Fe dans ces sillons pour réaliser des fils. Enfin, des systèmes tridimensionnels de nanofils de Fe, avec une double périodicité (latérale et verticale) peuvent être préparés, en faisant des multicouches de Fe/W (Mo).

Le manuscrit contient globalement quatre parties. Dans les deux premiers chapitres je ferai un état de l'art sur les diverses méthodes de préparation des réseaux de nanofils puis de leurs propriétés magnétiques. Dans le troisième chapitre je décrirai les techniques expérimentales employées, d'une part pour la fabrication, et d'autre part pour les mesures magnétiques. Les deux chapitres suivants seront consacrés au premier système étudié, les réseaux de nanofils de (Fe,Ag) avec successivement la fabrication (chapitre 4) et le magnétisme (chapitre 5). Dans le chapitre 6 je décrirai la préparation des gabarits de toits d'usine qui servent à fabriquer les réseaux de nanofils (de période variable). Et enfin dans le chapitre 7 je présenterai les propriétés magnétiques de ce système.

Chapitre 1

État de l'art sur la préparation des nanofils

Actuellement les nanofils et en particulier les nanofils magnétiques suscitent beaucoup d'intérêt du fait des applications existantes ou potentielles: stockage et traitement de l'information, médecine pour le guidage de cellules ou molécules. Ce chapitre présente un rappel des méthodes les plus souvent utilisées actuellement pour la préparation des nanofils magnétiques: l'auto-organisation, la lithographie, le dépôt électrolytique, ...

1.1 L'auto-organisation

1.1.1 Croissance épitaxiale

Croissance: En général, la croissance est définie comme l'augmentation des dimensions d'un corps. Dans le domaine des couches minces, la croissance est simplement l'augmentation de la quantité (de l'épaisseur) d'un matériau déposé sur une surface. La croissance est un phénomène complexe qui fait intervenir des processus cinétiques et thermodynamiques.

L'épitaxie: Le mot provient de la langue grecque: "épi" signifie "sur" et "taxis", "arrangement" et décrit le processus d'un dépôt ordonné monocristallin sur un substrat monocristallin. Quand les deux matériaux sont identiques on parle d' *homoépitaxie*, et quand ils sont différents le phénomène s'appelle l'*hétéroépitaxie*.

Sur le plan thermodynamique (c'est à dire si un certain équilibre est atteint sur la surface), on peut classer la croissance en trois catégories schématisées dans la figure 1.1 [13]. Cette classification se fonde sur la considération simplifiée des seules énergies de surface (l'énergie de surface du dépôt γ_D, du substrat γ_S et une énergie spécifique de formation d'une interface entre D et S, γ_{int}). On prédit ainsi si le dépôt va mouiller le substrat ou non en considérant la variation d'énergie libre $\gamma_{D/S}$ de formation d'une couche continue de dépôt sur le substrat par rapport à une situation en îlots:

$$\Delta\gamma_{D/S} = \gamma_D + \gamma_{int} - \gamma_S$$

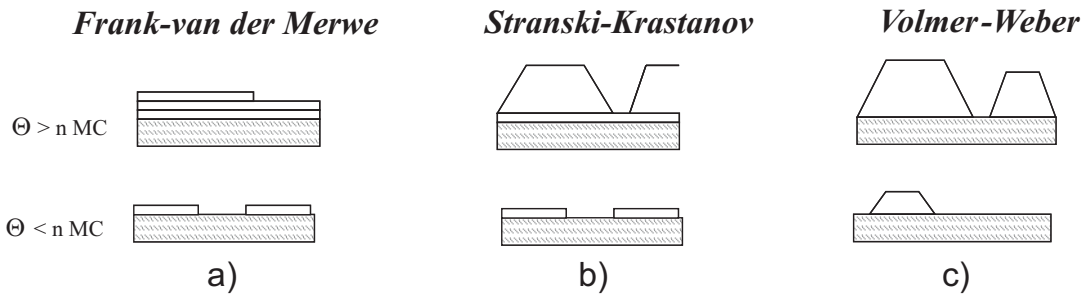

FIG. 1.1 – *Représentation schématique des trois modes principaux de croissance cristalline : a) croissance bidimensionnelle ou Frank-van der Merwe, b) croissance bidimensionnelle puis tridimensionnelle ou mode Stranski-Krastanov, c) croissance tridimensionnelle ou mode Volmer-Weber (Θ représente le taux de recouvrement en monocouches). Pour le mode Stranski-Krastanov le nombre n de couches de mouillage est généralement faible, n=1 étant le cas le plus répandu*

Selon cet argument, si $\Delta\gamma_{D/S}<0$ la formation d'une couche continue est favorable et la croissance est bidimensionnelle, dite de type Frank-van der Merwe. Pour ce type de croissance, les premiers atomes qui s'adsorbent sur la surface forment une couche monoatomique complète en suivant plusieurs étapes cinétiques: nucléation de noyaux, expansion latérale, percolation et coalescence. La formation du deuxième plan d'atomes ne débute souvent que lorsque le premier plan est complet et suit le même mode de croissance. La croissance se poursuit ainsi couche par couche (fig.1.1a).

Dans le cas $\Delta\gamma_{D/S}>0$, le mode de croissance est tridimensionnel, dit de type Volmer-Weber: des îlots tridimensionnels se forment sur la surface nue du substrat (fig.1.1c).

Le mode Stranski-Krastanov est un cas intermédiaire. Après la formation d'une (ou plusieurs) couche(s) atomique(s) de mouillage, la poursuite d'une croissance couche par couche devient défavorable et des îlots tridimensionnels se forment sur une couche intermédiaire de mouillage (fig.1.1b). Dans la plupart des cas, le mode Stranski-Krastanov s'explique par la considération du désaccord de paramètre de maille entre le substrat et le dépôt: la condition $\Delta\gamma_{D/S}<0$ entraîne la formation d'un premier plan de mouillage. Cependant, du fait de la différence de paramètre de maille et parfois de symétrie, le matériau déposé doit se déformer pour accorder son paramètre de maille à celui du substrat (on parle de pseudomorphisme). L'énergie élastique associée à la déformation uniforme croît proportionnellement à l'épaisseur déposée et au delà d'une épaisseur critique il devient favorable d'introduire des dislocations pour rapprocher le paramètre du dépôt de sa valeur à l'état massif. Ces dislocations, souvent localisées à l'interface des deux matériaux, induisent un terme d'énergie supplémentaire. L'énergie associée à ces dislocations est grossièrement proportionnelle à la surface sur laquelle le réseau de dislocations se développe. La relaxation des contraintes par l'introduction de dislocations au dessus d'une épaisseur critique peut donc s'accompagner d'une transition vers une croissance tridimensionnelle, correspondant à un mode de

croissance dit de Stranski-Krastanov. Le mode Stranski-Krastanov peut s'interpréter phénoménologiquement comme le passage de $\Delta^{(1)}\gamma_{D/S} = -\gamma_S + \gamma_D + \gamma_{int} < 0$ à $\Delta^{(2)}\gamma_{D/S} = -\gamma_S + \gamma_D + \gamma_{int}^{eff} > 0$, où γ_{int}^{eff} est l'énergie d'interface effective qui prend en compte les contributions d'interface d'origine chimique γ_{int} et la contribution supplémentaire liée à la présence des dislocations [14, 15]. La formation d'îlots compacts peut permettre de diminuer l'énergie du système, en réduisant la surface sur laquelle s'étendent les dislocations, en contrepartie d'une augmentation de l'énergie de surface du dépôt. Notons qu'un mode de croissance Stranski-Krastanov peut également s'accompagner de la formation d'îlots déformés uniquement élastiquement, expliqué par le fait que la matière dans un îlot peut relaxer plus facilement que dans une couche du fait de la réduction des contraintes latérales [16].

Les approches thermodynamiques permettent en principe de prédire macroscopiquement la morphologie du dépôt, mais dans les faits le processus de croissance est également influencé microscopiquement par la cinétique. En raccourci, une température suffisante est nécessaire pour atteindre l'équilibre décrit ci-dessus. En-dessous de cette température, spécifique à l'élément et à l'orientation de surface de croissance, le dépôt présente souvent une rugosité qui croît avec la racine carrée de l'épaisseur nominale. Notons enfin que toutes ces considérations simplifiées ne prennent pas en compte la possibilité de formation d'alliages ou l'utilisation de surfactants.

1.1.2 De l'auto-assemblage à l'auto-organisation

Les modes de croissance de type Volmer-Weber ou Stranski-Krastanov se caractérisent par la formation spontanée de structures tridimensionelles à la surface de l'échantillon. C'est ce que l'on appellera dans ce manuscrit **l'auto-assemblage**. Ces objets, formés spontanément et distribués aléatoirement sur la surface sont des îlots compacts [8, 17], ou bien des bandes ou des fils [18]. La forme et les dimensions de ces structures sont déterminées par des effets thermodynamiques comme la minimisation locale des contraintes et des énergies de surface, tandis que leur taille est liée à la cinétique. A l'échelle macroscopique, c'est à dire pour des îlots 3D qui dépassent quelques dizaines ou centaines de nm, la symétrie et les paramètres de maille sont relaxés aux valeurs du massif. Dans ce cas, leur forme est déterminée seulement par la minimisation des énergies de surface et d'interface. Un théorème dit de Wulff-Kaichev permet de décrire la forme d'équilibre d'un îlot isolé 3D d'un cristal déposé sur un substrat cristallin [19].

Les caractéristiques des objets auto-assemblés formés à haute température sont susceptibles d'être contrôlées à partir des paramètres de dépôt. Un premier paramètre est la température qui influence le mode de relaxation des contraintes, la vitesse de diffusion, la forme d'équilibre du cristal. Les autres paramètres contrôlables sont les suivants: la quantité de matériau déposé, qui influe sur la taille des nanostructures après le stade de nucléation, et la symétrie cristalline des plans d'épitaxie du substrat et du dépôt, qui influe sur la forme et l'orientation des nanostructures.

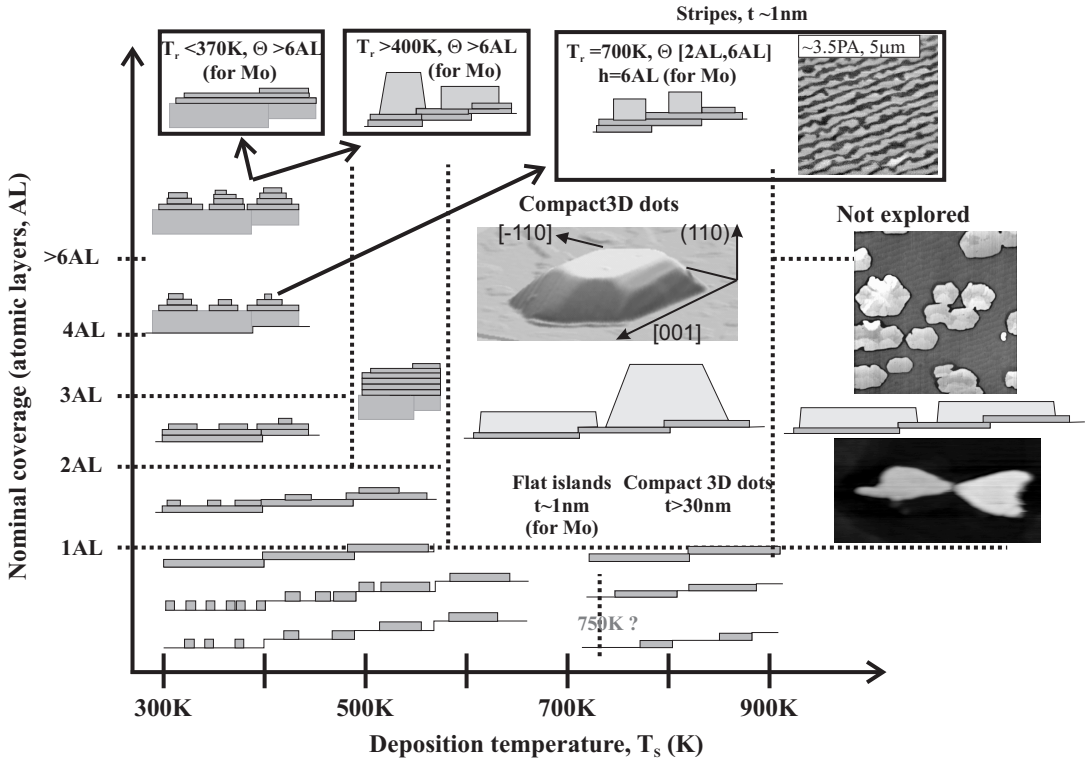

FIG. 1.2 – *Panorama de la croissance de Fe/Mo en fonction de la température et du taux de recouvrement de Fe; les résultats de recuit sont représentés dans les rectangles [22]*

Un exemple représentatif de l'influence de ces différents paramètres sur la croissance est l'étude faite dans le laboratoire, depuis quelques années sur le système Fe/Mo(W) (fig.1.2) [20–22].

On parle aussi d'auto-assemblage pour désigner la formation d'îlots généralement mono- ou bicouches au premier stade de croissance, obtenu pour un dépôt dans le régime sous-monocouche [23].

L'auto-organisation est un cas particulier d'auto-assemblage, qui se produit lorsque les nanostructures présentent un ordre positionnel à moyenne ou à longue distance. Les interactions entre les nanostructures (interactions essentiellement élastiques, transmises par le substrat) sont très inférieures aux forces d'adhésion de ces structures sur le substrat. De ce fait la croissance auto-organisée de nanostructures n'est observée dans la plupart des cas, que sur des surfaces présentant un réseau déjà ordonné de sites de nucléation. Les motifs naturellement disponibles et présentant des périodes intéressantes, de l'ordre de 1 à 100 nm, sont les surfaces vicinales [24], les reconstructions de surface [25], les réseaux réguliers de dislocations [26], ou encore l'auto-organisation d'adsorbats pour lesquels l'adhésion avec le substrat est plus faible que la répulsion entre domaines d'adsorption [27].

Le paragraphe suivant est consacré à la croissance sur des surfaces vicinales, qui est la voie la plus utilisée pour l'auto-organisation de fils épitaxiés.

Le cas d'auto-organisation sur des surfaces uniformes est plus rare, et fait l'objet du para-

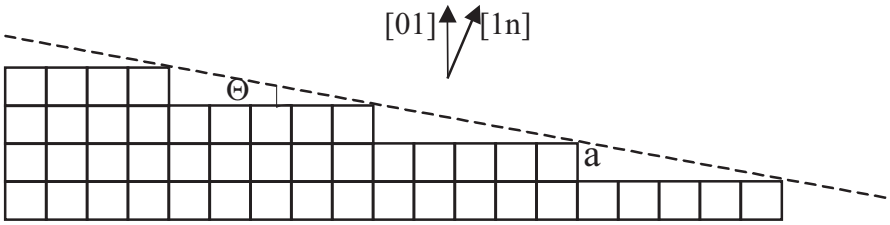

FIG. 1.3 – *Représentation d'une surface vicinale.* $\Theta \cong \frac{1}{n}$

graphe encore suivant. Les exemples de ces paragraphes sont choisis en majorité sur des systèmes magnétiques.

1.1.3 L'auto-organisation de fils sur des surfaces vicinales

On appelle surface vicinale une surface de monocristal présentant un petit angle par rapport à un plan de bas indices de Miller. Lorsqu'elle est convenablement préparée (polissage, nettoyage, recuits...) et en l'absence de forces inter-marches attractives, une surface vicinale est composée de marches monoatomiques séparées par des terrasses de largeur *na*, où *a* est le paramètre de maille (fig.1.3) [28].

Les surfaces vicinales peuvent servir de gabarit pour l'auto-organisation de fils, phénomène appelé dans ce cas "décoration des marches". L'agrégation des ad-atomes en bord de marches est favorisée du fait d'une coordination atomique supérieure à celle qu'ils auraient sur les surfaces plates des terrasses. La température de dépôt doit être suffisamment élevée pour assurer aux ad-atomes la mobilité requise pour atteindre les marches atomiques sans que ne se produise la nucléation d'îlots stables sur les terrasses. Un compromis est cependant à trouver pour eviter l'interdiffusion ou la formation d'alliages ainsi que la nucléation d'îlots en mode Stranski-Krastanov ou Volmer-Weber. Notons que les processus de nucléation peuvent être complexes dans leur détail, impliquant des échanges avec le substrat.

Les îlots auto-organisés obtenus le long des marches d'une surface vicinale, peuvent former des bandes (minces et larges) [9, 29], ou des fils (minces et d'une largeur qui peut atteindre la taille d'un atome) [24, 30, 31]. Parmi la multitude d'exemples tirés de la littérature sur les fils et les bandes magnétiques auto-organisés, deux systèmes obtenus par décoration des marches sont présentés dans la figure 1.4.

1.1.4 L'auto-organisation tridimensionnelle

L'auto-organisation tridimensionnelle (3D) consiste en une superposition avec corrélation verticale en multicouches de nanostructures auto-organisées ou auto-assemblées, en pratique des plots

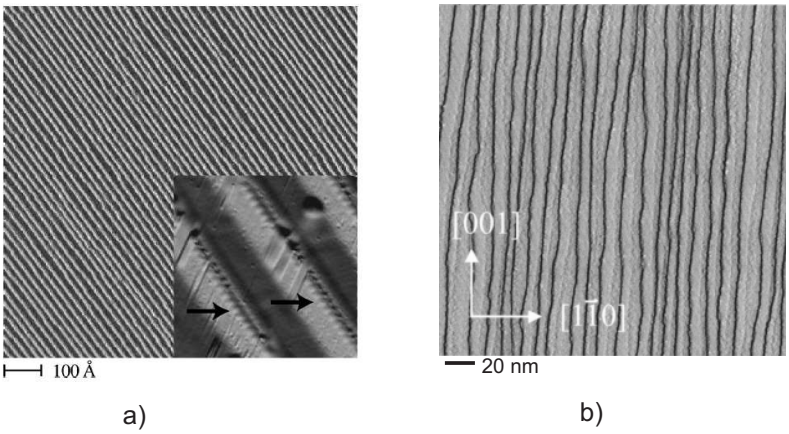

FIG. 1.4 – *Images STM illustrant la croissance auto-organisée par décoration de marches: a) surface vicinale de Pt(997) et en encart décoration des marches par une chaîne monoatomique de Co déposée à 250K [24]; b) surface vicinale de W(110) recouverte par 0.5 MC de Fe pseudomorphe qui forme des bandes après un recuit à 800 K [9]*

et très rarement des fils [32]. Cette méthode de croissance avec corrélation verticale a été découverte dans le domaine des semiconducteurs, dans le but de produire des quantités macroscopiques de plots quantiques. Les plots des couches successives ont des positions corrélées si les couches séparatrices sont suffisamment minces. L'étude sur des îlots InAs(001) séparés par GaAs(001) a montré que les forces qui conduisent à l'auto-organisation 3D sont des champs de contraintes induits dans la matrice de GaAs par les îlots InAs [33]. Dans le cas de InAs/GaAs(001) l'empilement prend la forme de colonnes de plots [33]. Pour des matériaux élastiquement fortement anisotropes et des surfaces choisies judicieusement, les champs de contrainte s'étendent obliquement, pouvant induire des empilements plus complexes du type cubique face centrée (cfc) [34]. La taille et la distance entre les îlots dépendent de l'épaisseur de la couche séparatrice.

L'empilement de plots dans la direction de croissance a été aussi observé pour des matériaux métalliques dans une étude faite par O. Fruchart et *al.* [6]. À partir de l'auto-organisation conventionnelle des îlots de Co sur une *surface reconstruite*[1] d'Au(111), une croissance verticale de piliers de Co a été développée. Le principe est de déposer séquentiellement une fraction de *x* MC de Co et (1-x) MC d'Au. À chaque étape le Co se dépose sur le sommet des îlots déjà existants, augmentant l'épaisseur du pilier d'une MC [6] (fig.1.5).

L'auto-organisation 3D a été observée aussi pour des couches non-épitaxiées, expliquée alors par un effet d'encombrement stérique comme dans le cas des multicouches granulaires de Co, separées par des couches fines d'Al_2O_3. Dès que la couche intercalaire d'Al_2O_3 devient suffisamment épaisse pour ne plus montrer les ondulations induites par les plots de Co, l'empilement vertical

1. Une surface est reconstruite quand la position latérale des atomes diffère spontanément de celle d'un plan de mêmes indices de Miller du massif

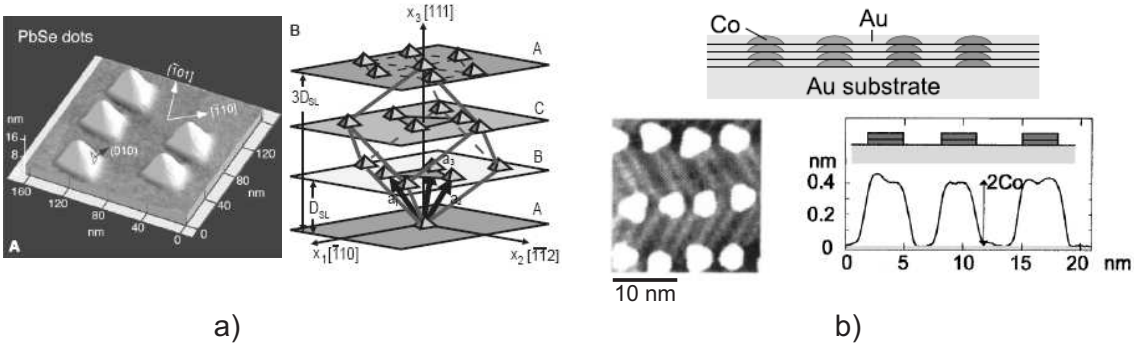

FIG. 1.5 – *a) Image AFM sur les plots pyramidaux PbSe/PbTe(111) avec des facettes de type {100} et schéma d'empilement en vertical [34]; b) schéma, image et profil des piliers de Co organisés sur une surface d'Au(111) [6]*

n'est plus observé [35].

1.1.5 L'auto-organisation lors du dépôt

L'auto-organisation obtenue pendant le dépôt est très rare parce que les interactions entre les nanostructures et le substrat sont généralement bien plus fortes que l'interaction entre des nanostructures voisines. Un des rares exemples est la formation de structures modulées chimiquement lors du dépôt de plusieurs éléments, notamment immiscibles [11]. Une partie de mon travail de thèse s'est appuyé sur ce cas: la formation de réseaux ordonnés de nanofils de Fe (ou Co)avec une période de 2-3 nm par co-dépôt d'Ag et de Fe (ou de Co), sur une surface de Mo(110). Dans ce cas, une modulation latérale de composition relaxe les contraintes, de façon plus efficace que dans les couches uniformes, ce qui est similaire aux zones d'instabilité de Grinfeld [36] qui favorisent le développement d'une rugosité périodique dans les couches épaisses. Un autre exemple de modulation latérale est le cas des disques durs à base de CoCr : pendant la croissance, le Cr migre aux joints de grain du Co, conduisant à la formation des colonnes magnétiques de Co. Un exemple similaire est l'obtention d'un arrangement quasi-ordonné de colonnes ferromagnétiques $CoFe_2O_4$ dans des matrices piézo-électriques de $BaTiO_3$ par co-dépôt de CoFe et BaTiO [37].

1.1.6 L'auto-organisation cinétique

L'auto-organisation peut résulter des lois cinétiques de diffusion sur une surface et concerne deux procédés complètement opposés qui aboutissent au même résultat. Par exemple le bombardement ionique d'une couche produit une structuration régulière à l'échelle nanométrique à la surface (de l'ondulation jusqu'aux fils isolés ou aux pyramides [38]) grâce à une méthode qui suppose une réorganisation de la surface, induite par la compétition entre l'érosion et la diffusion des atomes [39]. La figure 1.6 a) représente une image de la surface Cu(110) structurée par ce

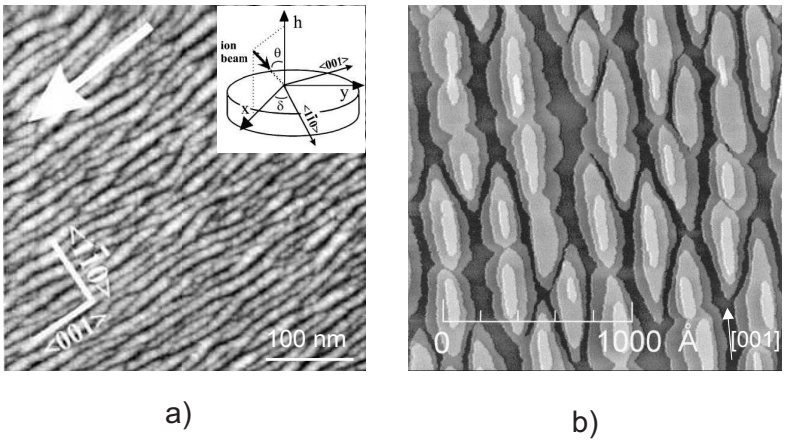

FIG. 1.6 – *a) Image STM d'une surface Cu(110) auto-organisée cinétiquement par un bombardement ionique à une température de 180 K, avec le faisceau suivant $\theta = 45°$ et $\delta = 90°$, la flèche indique la direction du faisceau [40]; b) image STM d'une surface de 1.5 MC de W/W(110) déposé à 500 °C [42]*

procédé [40].

L'auto-organisation peut inversement résulter de la croissance, gouvernée par la compétition entre les énergies de diffusion atomique dans le plan et la barrière d'énergie de saut d'un plan à l'autre (barrière de Schwöbel). L'utilisation d'une surface de symétrie uniaxiale peut induire la formation de vallées et arêtes périodiques et orientées suivant une seule direction [41]. C'est le cas trouvé dans l'homoépitaxie de Fe(110)/Fe(110) ou W(110)/W(110) [41, 42] qui conduit à la formation d'une surface dite en "toits d'usine", orientée suivant la direction [001] (fig.1.6 b).

Une structuration dictée par la cinétique permet, par rapport aux situations précédentes, de régler la période en jouant sur des paramètres cinétiques. Un inconvénient de ce type de croissance est souvent une moins bonne régularité.

1.2 La lithographie

Des paragraphes précédents nous pouvons dire que l'auto-organisation est une méthode de préparation de nanostructures qui peut atteindre de très grandes densités et des dimensions jusqu'à celle de l'atome pour un temps et un coût de fabrication raisonnables. Mais par ces techniques il reste assez difficile de contrôler la taille et l'homogénéité des échantillons, paramètres qui sont mieux contrôlables par contre par la lithographie.

La lithographie est la principale technique de nanofabrication utilisée à l'échelle industrielle. Le principe est assez simple: une couche uniforme d'un polymère particulier appelé *résine* est étalée sur une surface. L'irradiation, selon un motif, par des particules (photons et électrons principalement) fragilise (résine dite positive) ou polymérise (résine dite négative) localement. Les zones à faible longueur de chaîne peuvent être dissoutes dans une solution (on parle de révélation). Ce

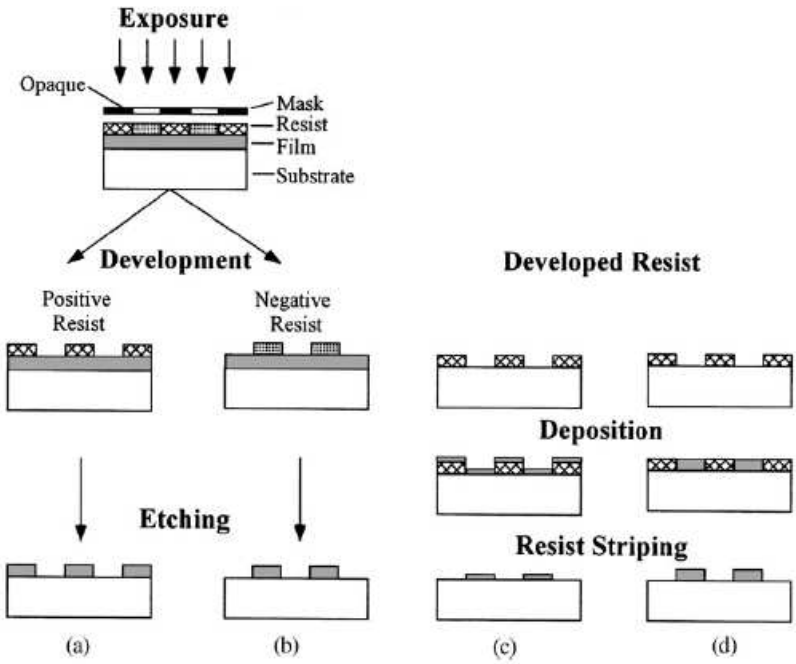

FIG. 1.7 – *Schéma de processus de lithographie [43]: révélation et gravure pour une résine a)positive, b)négative, c)"lift-off" , d) dépôt éléctrolytique*

processus crée un motif de trous dans la couche de résine (fig.1.7).

Le transfert du motif de résine à un matériau fonctionnel peut être réalisé par deux procédés généraux : de la résine à une couche uniforme par *gravure* (humide ou sèche); ou par un *dépôt effectué a posteriori* sur la résine structurée. Dans le cas d'un dépôt physique lorsque le masque de résine est définitivement dissous en fin de procédé on parle de *"lift-off"*. Pour leur part les procédés à base de dépôt électrolytique sont intéressants pour leur simplicité et pour leur capacité à déposer sur des substrats avec des géométries complexes. Par rapport au "lift-off", les éléments déposés peuvent atteindre l'épaisseur de la résine, donc présentent un meilleur allongement vertical. Cette méthode est très utilisée pour la préparation des nanofils [44] (fig.1.8).

La lithographie est un domaine vaste qui contient de nombreuses techniques pour préparer des systèmes modèles pour la recherche fondamentale, ou bien des systèmes avec un potentiel industriel. Les limites de la résolution sont liées au faisceau (la longueur d'onde et l'ouverture numérique) et à la résine (caractéristiques et exposition). Pour augmenter la résolution, des techniques dérivées qui utilisent partiellement ou totalement les étapes spécifiques à la lithographie, ont été développées. Certaines de ces méthodes sont détaillées ci-dessous:

Lithographie par nanomoulage - "Nanoimprint" On utilise un moule qui pressé sur la résine l'amincit localement. Un procédé de gravure amincit ce motif et crée donc un masque composé d'ouvertures dans la résine. On procède à un dépôt ou à une gravure, comme dans les procédés de lithographie usuels. Des structures magnétiques de 25 nm avec des périodes de 150 nm ont été

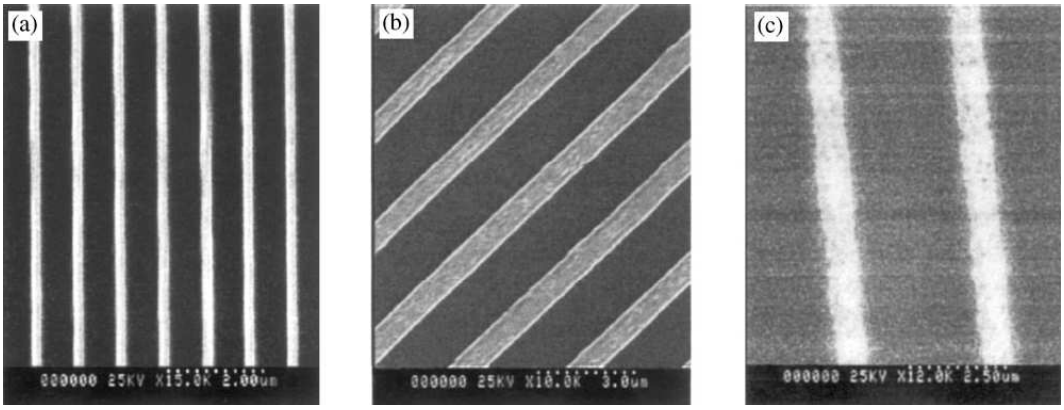

FIG. 1.8 – *Images par microscopie électronique à balayage (MEB) de nanofils magnétiques préparés par lithographie électronique pour des fils: a) polycristallins; b) monocristallins Fe(001); c) amorphes [44]*

fabriquées en utilisant cette technique [45].

Lithographie STM ou AFM. La lithographie peut être réalisée en grattant ou en écrasant la résine, par exemple à l'aide d'une pointe d'AFM. La diminution locale de l'épaisseur de résine tient lieu de révélation, puis suivent les étapes classiques de gravure ou de lift-off. Par exemple, des lignes de 40 nm de large ont été réalisées [46].

Un microscope STM utilisé à l'air, a servi à la lithographie de la manière suivante: en utilisant une résine formée de deux couches (une couche de résine conductrice surmontée d'une couche fine de résine isolante) et une pointe STM, grâce au courant tunnel établi entre la pointe et la couche conductrice, il est possible de créer des motifs linéaires dans la résine. Des fils de 100 à 50 nm ont été obtenus par cette méthode [47].

La *lithographie d'interférence.* consiste en l'exposition sélective d'une couche de résine. Dans ce cas-ci, le mécanisme d'exposition de la résine est basé sur l'interférence entre deux rayons laser cohérents. Ce procédé crée un motif d'interférence d'intensité sinusoïdale, sous forme de lignes parallèles. Pour produire des motifs plus complexes, des expositions successives sont nécessaires. Par exemple, après la rotation de l'échantillon de 90 °, une deuxième exposition produit des réseaux rectangulaires. Pour avoir les nanostructures désirées, ces procédures sont combinées avec le "lift-off", le dépôt électrolytique , ou la gravure [48]

A l'aide de la lithographie, les chercheurs ont mis au point plusieurs autres méthodes pour préparer des objets nanométriques: le dépôt à travers des masques [49], la gravure ionique [50, 51], le dépôt avec STM et AFM par application d'une tension [52], ou combiné avec le dépôt en phase gazeuse [53], la lithographie par irradiation d'ions pour changer localement les propriétés [54].

1.3 Les voies électrochimiques

Des nanofils avec des diamètres variant de 5 nm à plus de 1 μm et avec des longueurs allant jusqu'à 100 μm peuvent être produits par dépôt électrochimique dans des membranes non conductrices ayant des rangées de pores parallèles. Le dépôt électrochimique de nanofils a été mis au point en 1970 par Possin [55], qui a préparé des fils de Sn, d'In et de Zn dans des membranes de mica. Depuis lors, cette méthode a été employée pour fabriquer des nanofils de métaux, d'alliages, de semi-conducteurs, et de polymères électroniques conducteurs. Les nanofils se forment lors du remplissage des pores de la membrane par le matériau déposé. Cette technique peut également être employée pour synthétiser des nanofils en multicouches. Un autre avantage de la synthèse électrochimique dans des membranes est que de grandes quantités de nanofils mono-disperses sont alors produites. Plusieurs types de matrices peuvent être utilisées:

Copolymère : Cette technique utilise des copolymères, qui se composent de deux chaînes chimiquement différentes de polymère liées par une liaison covalente. Si les blocs sont immiscibles, le copolymère forme spontanément par auto-assemblage des microdomaines. Les morphologies de microdomaine qui sont utiles pour la nanolithographie sont des lamelles ou des rangées de cylindres ou de sphères, dont les tailles et les séparations sont de dimension moléculaire, de l'ordre de 10 nm. Une monocouche d'un tel copolymère (30 nm de profondeur) peut être déposée sur une surface fonctionnalisée choisie, typiquement un oxyde ou un nitrure. Grâce à un processus chimique comme par exemple l'irradiation UV, un des types de chaînes de polymère peut être sélectivement cassée, ce qui mène à la formation d'un réseau poreux, qui peut être utilisé comme matrice. La taille du pore et la période du réseau peuvent être accordées par la taille des polymères utilisés. Des pores profonds (au delà d'une monocouche) sont également réalisés en employant un champ électrique pour aligner les polymères pendant l'étape de séparation de phase du copolymère qui forme les microdomaines. Ce type de matrices a été employée pour le dépôt électrolytique de nanofils magnétiques, par exemple des fils de Co avec des allongements verticaux élevés et une grande densité d'empilement [56].

Membranes d'aluminium: des membranes poreuses d'oxyde d'Al (Si, etc.) ont été fabriquées par oxydation anodique de l'Al, (Si, etc.) [57]. La couche oxydée forme un réseau colonnaire de cellules hexagonales, chacune avec un nanopore cylindrique au centre. Par les paramètres comme: l'électrolyte, la température, la tension d'anodisation et le temps, on peut ajuster la taille, la densité, et la hauteur des pores. Au delà du procédé d'anodisation, la taille et la profondeur de pore sont encore ajustées en gravant l'oxyde dans un acide approprié. La couche résultante d'oxyde présente des pores cylindriques parallèles, perpendiculaires à la couche, séparés par de l'Al non oxydé et par une couche très fine d'oxyde d'aluminium. La membrane poreuse peut être gravée jusqu'à plusieurs dizaines de microns de profondeur, sans endommager l'aluminium. Normalement, une grande densité de pores (10^9-10^{12} pores/cm^2) et avec un diamètre de 10-500 nm sont obtenus grâce

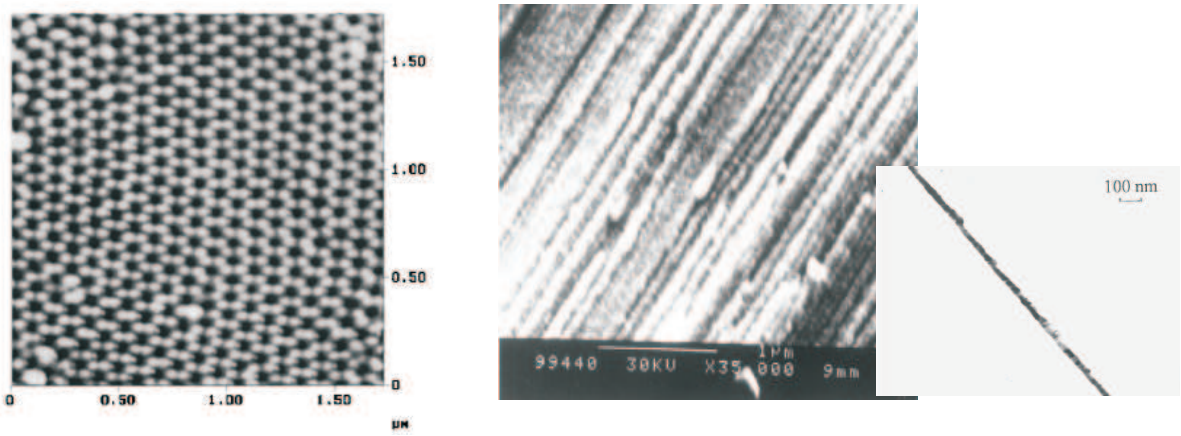

FIG. 1.9 – *A gauche : image AFM (vue de dessus) d'une matrice d'oxyde d'aluminium préparée par anodisation [61]. A droite: image MEB (en section transversale) de la membrane poreuse d'aluminium et des fils de Fe obtenus dans cette matrice par dépôt électrochimique [59]*

à cette méthode [58]. Ce type de matrice a été utilisée pour la préparation de fils magnétiques de Ni, Fe, Co, NiFe, CoNiCu, CoPt. (fig. 1.9) [59, 60].

Verres poreux: Des matrices de verre avec un réseau régulier de pores ont été fabriquées en utilisant la procédure suivante: une tige de verre (noyau) est tout d'abord insérée dans un tube de verre inerte (matrice de verre). Ils sont plus tard extrudés en un filament très fin à température élevée sous vide. Le filament est alors coupé puis réassemblé latéralement, et extrudé à nouveau, jusqu'à atteindre la taille finale. Les noyaux de verre sont alors enlevés, laissant une matrice inerte poreuse en verre qui sera coupée en matrices très fines. En contrôlant la géométrie d'empilement, une rangée régulière de pores est obtenue avec différentes symétries. Des matrices avec des pores inférieurs à 10 nm et d'une densité de l'ordre de 10^9 pores/cm^2 sont obtenues par cette méthode et utilisées pour la préparation de fils de Ni et Co [62], ou bien des nanopilons [63]. Des procédés d'extrusion ont également été utilisés au Laboratoire Louis Néel (LLN) pour former directement des fils magnétiques [64].

Gravure de membranes par neutrons ou ions: Des membranes poreuses de polycarbonate ou de mica ont été fabriquées par révélation chimique de trajectoires de neutrons ou d'ions de haute énergie. Les parties endommagées le long de la trajectoire sont préférentiellement gravées créant ainsi des pores dans la membrane (fig.1.10). La taille des pores (de quelques nanomètres à des microns) est contrôlée par le processus de gravure. Un avantage est que la taille des pores est indépendante de leur densité, seulement déterminée par la densité d'irradiation, et peut varier de 1 à 10^9 pores/cm^2. Un inconvénient est que l'arrangement des pores dans la membrane est aléatoire. La figure 1.10 représente une image d'une membrane poreuse de mica, qui sert à la fabrication des fils magnétiques de Ni [65].

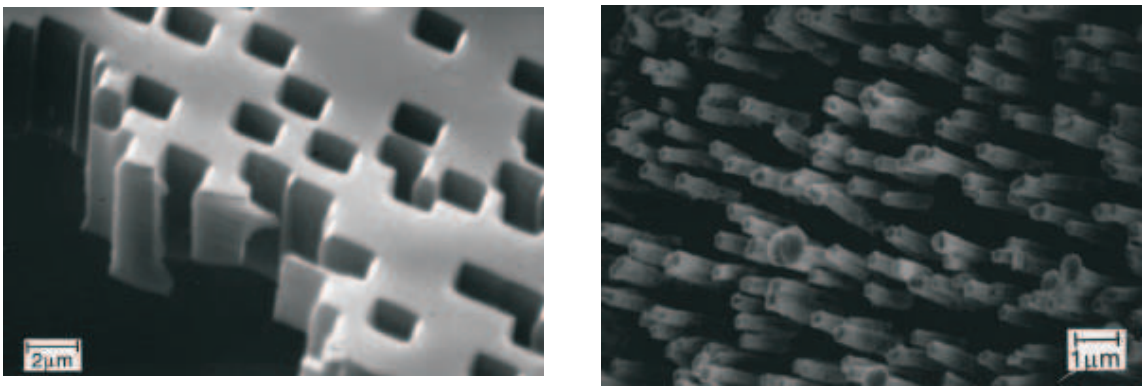

FIG. 1.10 – *Images MEB de fils préparés par dépôt électrochimique: à gauche membrane de mica avec des pores de 2 µm de diamètre; à droite nanofils de Ni obtenus dans ce type de membranes [65]*

1.4 Autres méthodes

Des nanostructures magnétiques présentant des arrangements linéaires ou bidimensionnels peuvent être obtenues par auto-assemblage et auto-organisation dans des solution chimiques. Plusieurs approches ont été rapportées. Par exemple, un substrat avec une rangée de nanostructures (pas nécessairement magnétiques) est plongée dans un bain électrochimique contenant des ions magnétiques. La rangée existante agit comme un noyau de croissance pour les atomes magnétiques, ce qui produit des rangées magnétiques [66].

Une deuxième approche consiste à employer des rangées de nanostructures comme gabarits pour déposer des matériaux magnétiques avec un certain angle d'incidence. Ce processus induit une sélectivité de nucléation sur les grains préexistants, formant par conséquent des rangées de nanostructures magnétiques [67].

Micelles inverses: dans ce cas-ci, les particules magnétiques sont préparées par microémulsions (micelles renversées). Ces micelles sont alors déposées sur un substrat et dans certaines conditions, elles tendent à former une rangée sur le substrat [68, 69].

Réduction métallique dans un champ magnétique: la réduction de sels contenant des ions magnétiques avec des acides peuvent induire la formation de nanoparticles magnétiques. Si ce processus est effectué en présence d'un champ magnétique, les particules tendent à s'aligner spontanément selon des chaînes ou des rangées [70].

Chapitre 2

Propriétés magnétiques des nanostructures: du massif aux dimensions réduites

Dans ce chapitre nous décrivons les propriétés magnétiques des systèmes de dimensions réduites tout en rappelant quelques définitions fondamentales de magnétisme. Par dimensions réduites, nous faisons référence à différents types de systèmes, selon que la réduction de taille concerne une, deux ou les trois dimensions, et selon que les nano-objets sont magnétiquement isolés les uns des autres ou qu'ils sont organisés en arrangement périodique, dont le pas autorise un couplage entre eux. De plus nous nous intéressons aux nanostructures épitaxiées sur une surface, donc soumises aux contraintes du substrat. Quelle que soit leur configuration, les systèmes de dimensions réduites ou de taille nanométrique, présentent un comportement magnétique différent de celui du matériau macroscopique du fait de plusieurs facteurs dont beaucoup sont liés aux effets de surface: affaiblissement des interactions d'échange du fait de la réduction du nombre de voisins magnétiques, confinement des excitations magnétiques, brisure de symétrie aux surfaces et interfaces, effets magnéto-élastiques dus aux contraintes du substrat, effets thermo-magnétiques. Une revue complète de toutes les propriétés magnétiques des nanostructures dépasserait le cadre de ce manuscrit. On se reportera aux nombreux articles de référence qui existent sur le sujet [30, 43, 71–73]. Nous présentons ici les phénomènes essentiels. Nous insisterons sur les propriétés des réseaux de nanofils et nous donnerons des exemples et des ordres de grandeur pour le cas du Fer, qui fait l'objet de ce travail.

2.1 Propriétés fondamentales

2.1.1 Moment magnétique - Interactions d'échange - Ordre magnétique

Un aspect fondamental du magnétisme est le moment magnétique. À l'état libre, un atome est dit magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent. Le moment magnétique d'un

atome est généré par deux sources: le courant associé au mouvement orbital des électrons, et leur spin. Les éléments constituant la majorité des matériaux magnétiques solides ont des moments magnétiques du fait que les couches électroniques internes sont incomplètes. C'est le cas des éléments de transition du groupe du fer (Fe, Co, Ni) (3d) et des éléments de la série des terres rares (4f). Les éléments du groupe du palladium (4d), du platine (5d) et de la série des actinides (5f) ont un moment magnétique dans certains environnements cristallins.

Un matériau magnétique est composé d'un grand nombre d'atomes possédant un moment magnétique permanent. L'aimantation est définie comme le moment magnétique par unité de volume. Elle est notée couramment **M**. Dans les matériaux *paramagnétiques*, l'aimantation apparaît lorsqu'ils sont soumis à un champ appliqué et présentent une susceptibilité magnétique positive. Rappelons que tous les éléments purs ou matériaux, constitués d'atomes qui ne sont pas magnétiques à l'état libre, peuvent présenter une susceptibilité magnétique. Le *paramagnétisme de Pauli* intervient dans un métal soumis à un champ magnétique qui acquiert une aimantation due à la contribution des spins des électrons de conduction. Pour tous les matériaux il existe également une contribution *diamagnétique* avec un moment induit proportionnel au champ appliqué mais en sens inverse. Cette contribution au moment magnétique est très faible, indépendante de la température et généralement masquée par les autres contributions magnétiques. Cependant, nous verrons dans la suite que pour les nanostructures étudiées, la contribution diamagnétique du substrat de saphir aura une importance considérable.

Dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux et avec l'environnement. Il en résulte un comportement collectif qui se manifeste, en dessous d'une température critique (T_C - température de Curie pour le ferromagnétisme), par l'établissement d'un ordre magnétique et l'apparition d'une aimantation spontanée M_S. Dans la suite nous nous limiterons à la description des matériaux ferromagnétiques. L'interaction entre les moments qui tend à les aligner parallèlement les uns aux autres et qui favorise une aimantation uniforme est l'*énergie d'échange*. L'énergie d'échange est d'origine quantique et de nature électrostatique. Elle est très intense dans le cas des interactions entre les moments proches voisins, mais s'atténue très vite avec la distance. La densité d'énergie d'échange exprime la densité d'énergie que coûte au système une variation de la distribution d'orientation des moments par rapport à une orientation uniforme. Dans un modèle de milieu continu elle s'écrit: $E_{\text{ech}} = A_{\text{ech}} \sum_{i,j} (\frac{\partial M_i}{\partial x_j})^2$. A_{ech} est la constante d'échange du matériau considéré et caractérise l'intensité des interactions d'échange au sein du matériau. Pour le Fe, $A_{\text{ech}} \simeq 2 \times 10^{-11}$ J/m.

Dans le cas des métaux, objets de notre étude, le moment magnétique et l'intensité d'interactions d'échange dépendent fortement de la coordination. Dans les matériaux massifs on a peu de moyens de faire varier l'environnement magnétique local alors que dans les nanostructures ces effets sont d'une grande importance, comme décrit ci-dessous.

Sur une surface, et a fortiori sur des arêtes telles que les bords de marche, la coordination des

atomes est réduite. Par ailleurs, la symétrie n'est plus la même que dans le volume. Du fait des reconstructions de surface, des effets de contraction ou de dilatation de la maille cristallographique peuvent apparaître. Il peut également se produire un transfert électronique d'un matériau à l'autre ou une hybridation, c'est-à-dire un mélange entre les orbitales électroniques des deux matériaux adjacents. Il résulte de ces phénomènes de profondes modifications des structures électroniques et donc des propriétés magnétiques, par rapport aux propriétés du matériau massif.

Effets de structure. Les propriétés magnétiques d'une couche mince peuvent dépendre très fortement de la *nature du substrat*. Si l'accord de maille entre le substrat et la couche déposée n'est pas parfait, il en résulte une variation de la maille du matériau déposé qui peut influencer les propriétés magnétiques. En général, une contraction de la maille conduit, comme l'application d'une pression sur un métal magnétique massif, à un élargissement de la bande et donc à une diminution du moment magnétique. Une dilatation de la maille tend à l'inverse à accroître le moment magnétique. Un autre effet structural est la stabilisation de certaines phases cristallographiques n'existant pas dans les matériaux massif, ou seulement dans des condition extrêmes. Par exemple le Fe a une structure cubique centrée (cc) dans des conditions normales de pression et température et il est ferromagnétique. En couche mince il peut être stabilisé dans une phase cfc qui n'est pas magnétique [74]. Certains substrats donnent naissance à des effets d'hybridation importants avec les électrons de la couche déposée, qui induisent des modification sur le moment magnétique de la couche.

Effets de surface. Par rapport au massif, la réduction du nombre de voisins induit un rétrécissement de la bande électronique. Il en résulte une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi, qui se traduit, dans certaines cas, par un *renforcement du magnétisme de la surface* (critère de Stoner). Du fait de l'augmentation de la densité d'états en surface, certaines matériaux qui ne sont pas magnétiques à l'état massif peuvent *devenir magnétiques en surface* ou lorsqu'ils sont déposés en couches très minces sur des substrats [75]. Le renforcement du moment magnétique de surface, prédit théoriquement et retrouvé expérimentalement, a également été observé dans des systèmes unidimensionnels, bandes, fils et chaînes d'atomes. La sensibilité extrême du dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) a permis par exemple de mesurer les signaux magnétiques provenant de nanostructures de Co fabriquées sur une surface vicinale de Pt(111), depuis la chaîne monoatomique jusqu'à l'atome unique [24]. Un moment orbital géant a été mis en évidence, notamment dans des chaînes de Co. Cet effet est principalement dû à la réduction de coordination et est considérablement amplifié quand on passe d'une couche à une monocouche, d'une bande à une chaîne. [30].

Effets de dimensionalité. La réduction de la dimensionalité influence aussi la *transition de phase magnétique*. La diminution du nombre de voisins à la surface entraîne un affaiblissement de l'énergie d'interaction d'échange avec tous les voisins et pour les couches ultra-minces on observe une réduction de la température d'ordre magnétique en fonction de l'épaisseur des couches [76].

De même, les exposants critiques relatifs à l'établissement de l'ordre magnétique ont été mesurés sur la variation thermique de l'aimantation pour des épaisseurs décroissantes, par exemple dans des couches ultra-minces de Ni où une transition entre un régime 3D et un régime 2D a été mise en évidence [76,77]. La réduction de taille latérale 2D →1D selon une dimension, qui décrit le passage d'une couche ultra-mince à une bande, provoque les mêmes phénomènes en les accentuant. Une étude systématique des réseaux de bandes d'une monocouche sur des surfaces vicinales montre que la température de Curie décroît comme l'inverse de la largeur de la bande [8].

2.1.2 Énergie dipolaire

Si on considère chaque moment magnétique comme un dipôle, il subit de la part des autres moments magnétiques, une *interaction dipolaire*. Celle-ci met en jeu l'effet sur les moments magnétiques de l'induction magnétique créée par tous les autres. Pour deux dipôles $\mathbf{m}_1$ et $\mathbf{m}_2$ distants de $\mathbf{r}$, l'énergie dipolaire peut être exprimée par:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3}[\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - \frac{3}{r^2}(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r})]$$

L'énergie dipolaire décroît comme le cube de l'inverse de la distance entre les moments, mais le nombre de moments voisins d'un moment fixé, augmente comme le cube de cette distance dans une géomètrie 3D. Donc, l'interaction dipolaire, beaucoup plus faible que l'interaction d'échange entre moments proche voisins, ne décroît pas à longue distance et devient vite prépondérante. Pour éviter la formation de pôles magnétiques, cette énergie tend à refermer les lignes de flux magnétique au sein de la matière aimantée (*énergie de champ démagnétisant*) et s'oppose ainsi à l'établissement d'une aimantation macroscopique résultante uniforme. L'énergie dipolaire, exprimée comme l'énergie d'interaction avec le champ démagnétisant ($\mathrm{H_d}$), a pour expression: $E_{\mathrm{dip}} = -(1/2)\mu_0 \mathbf{MH}_{\mathrm{d}}$. L'énergie dipolaire est un terme positif, qui élève l'énergie du système. Le facteur 1/2 provient du fait qu'il s'agit d'une auto-énergie puisque le champ démagnétisant est généré par la matière elle même. Le maximum de densité d'énergie dipolaire dans un matériau est $E_{\mathrm{dip}} = K_{\mathrm{d}} = (1/2)\mu_0 M_s^2$. Pour le Fe, $K_{\mathrm{d}} = 1.92 \times 10^6$ J/m^3.

Les interactions d'échange ferromagnétique et le couplage dipolaire ont des objectifs opposés, et ne peuvent être totalement satisfaits en même temps. La coexistence de ces interactions s'organise grâce au fait que chacune possède sa zone d'influence privilégiée: le proche voisinage pour l'échange et les régions plus éloignées pour les interactions dipolaires. Pour évaluer ces distances on définit une longueur caractéristique appelée *longueur d'échange* et construite comme le rapport des racines carrées des énergies mises en jeu: $l_{\mathrm{ech}} = \pi\sqrt{\frac{A_{\mathrm{ech}}}{(1/2)\mu_0 M_s^2}}$.

Sur une distance inférieure à l_{ech}, l'aimantation est considérée toujours essentiellement uniforme. Pour le Fe massif, $l_{\mathrm{ech}} \simeq 10$ nm représente l'ordre de grandeur théorique de la distance au-dessous de laquelle l'aimantation est toujours uniforme.

Dans un système de taille finie, la minimisation de l'énergie dipolaire nécessite en plus d'éliminer les pôles magnétiques à la surface. Cet effet est donc lié directement à la morphologie de l'objet, ce qui revient à créer une anisotropie magnétique supplémentaire, l'*anisotropie de forme*.

En toute rigueur l'évaluation de la densité d'énergie dipolaire $E_\mathrm{d} = \frac{-1}{V}\int^V \frac{1}{2}\mu_0 \mathbf{MH}\mathrm{dv}$ nécessite un calcul micromagnétique complet explicitant par là même la configuration d'aimantation à l'équilibre, généralement non uniforme. Pour simplifier, on suppose souvent l'aimantation uniforme. On peut alors montrer [78] que $\mathbf{H} = -\widetilde{N}\mathbf{M}$, en notation matricielle, avec $\mathrm{Tr}(\widetilde{N}) = 1$. Si on prend comme repère les axes principaux du système, c'est à dire en diagonalisant $\widetilde{N}$, on a $\mathbf{H} = -N_i M_\mathrm{s}\mathbf{u}_i$ pour chacun des trois axes, et $\sum N_i = 1$. Dans le cas d'un système à symétrie de révolution ou de symétrie 4, l'énergie dipolaire par rapport à l'axe s'assimile exactement à une anisotropie uniaxiale $E_\mathrm{d} = K_\mathrm{d}\sin\theta^2$ avec $K_\mathrm{d} = \frac{1}{2}\mu_0(N_\perp - N_\parallel){M_\mathrm{s}}^2$.

2.1.3 Anisotropie magnétique

Dans la plupart des matériaux, les moments magnétiques interagissent avec le champ électrique des ions environnants par l'intermédiaire de leur composante orbitale. Une première conséquence de cette interaction avec le réseau est l'apparition de *l'anisotropie magnétocristalline*. Celle-ci agit individuellement sur chaque moment magnétique, qu'elle tend à orienter selon des directions (ou plans) du réseau, privilégiés du fait de sa symétrie particulière. Donc, l'énergie d'un matériau ferromagnétique dépend de la direction de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques du matériau. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline est de valeur très variable d'un matériau à l'autre, et dépend de leur symétrie (cubique, hexagonale, quadratique, uniaxiale).

Dans le cas du Fer, de structure cubique centrée, l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline s'exprime en fonction des cosinus directeurs α_i de $\mathbf{M}$ par rapport aux axes du cube. $E = K_1\alpha + K_2\beta + K_3\alpha^2$, avec $\alpha = \alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2$ et $\beta = \alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$. Pour le Fe, $K_1 \simeq 4.8\times10^4$ J/m^3, et K_2,$K_3 \ll K_1$ sont la plupart du temps négligés. Les directions de facile aimantation sont donc de type <001>.

Lorsque le cristal est déformé les environnements locaux des atomes sont modifiés. Un terme supplémentaire apparaît dans le développement; c'est *l'anisotropie magnétoélastique*, au premier ordre proportionnelle aux déformations du cristal, et qui n'est autre que la dérivée de l'anisotropie magnétocristalline par rapport à la déformation. Dans un matériau massif les énergies d'anisotropie magnétocristalline et magnétoélastique sont les deux seuls termes d'anisotropie d'origine microscopique. En diminuant la taille des systèmes, du massif vers les nanostructures, il apparaît des termes d'énergie d'anisotropie supplémentaires.

La géométrie de couches minces favorise une orientation de l'aimantation dans le plan de l'échantillon pour minimiser l'énergie dipolaire (voir plus loin). L'*énergie d'anisotropie* est souvent décrite sous la forme d'une anisotropie uniaxiale $E = -K\cos^2\theta$, où θ représente l'angle entre

l'aimantation et la normale au plan de l'échantillon. Du point de vue phénoménologique, les différentes sources d'anisotropie magnétique microscopique dans les couches minces se séparent entre termes de surface et termes de volume. L'anisotropie effective d'une couche mince d'épaisseur **t**, est décrite alors comme :

$$K = K_V + 2K_S/t$$

où K_V est la constante d'anisotropie de volume comprenant $K_\mathrm{d} = \frac{1}{2}\mu_0 M_\mathrm{s}^2$, K_S la constante d'anisotropie de surface ou d'interface. Le facteur 2 apparaît du fait que la couche a deux faces. Dans des couches très minces le terme de surface ou d'interface peut être dominant (à cause du facteur t^{-1}) et l'aimantation spontanée peut devenir perpendiculaire au plan de la couche selon le signe de K_S.

Dans les couches minces et multicouches épitaxiales, à cause d'une différence entre les paramètres de maille cristallographique, se rajoute un terme d'anisotropie magnétoélastique. Habituellement il y a deux situations:

- Si le désaccord paramétrique n'est pas trop grand, les deux matériaux adoptent une maille cristallographique commune et la déformation est homogène dans le volume des couches (dans les multicouches d'une épaisseur très fine). Cette déformation cohérente introduit un terme d'anisotropie de volume supplémentaire, d'origine magnétoélastique [79].
- Si les couches sont épaisses, chaque matériau préfère relaxer vers sa structure massive en créant des dislocations souvent le long des interfaces, ce qui permet d'accommoder le désaccord paramétrique. Ce régime est appelé incohérent. Comme la relaxation varie en volume la contribution magnétoelastique dans le volume apparaît comme une contribution de surface à l'énergie d'anisotropie [14, 80].

La densité d'énergie d'anisotropie d'un système selon un axe de difficile aimantation peut être déterminée par l'intégrale $\int_0^{M_\mathrm{s}} H\,dm$, où l'ordonnée du cycle d'hystérésis est normalisée à l'aimantation spontanée M_s (dans le cas du Fe M_s(0K)=1750 kA/m). Cette intégrale représente l'aire au-dessus du cycle d'hysteresis.

Par rapport aux couches minces, l'anisotropie magnétique des bandes et des nanofils se caractérise par l'augmentation des effets de surface et d'interface. Dans le cas limite des chaînes d'atomes, nous avons déjà mentionné plus haut la forte augmentation du moment orbital, responsable par conséquent de la forte augmentation de l'énergie d'anisotropie. Mais le terme qui doit être aussi considéré dans l'analyse énergétique est l'anisotropie de forme, qui induit un axe de facile aimantation le long de l'axe des fils.

2.1.4 Domaines magnétiques

La solution de compromis entre les trois types d'interactions décrites ci-dessus pour les matériaux ferromagnétiques, est la source de la diversité et de la variété des arrangements magnétiques [81]. En fonction des dimensions et des propriétés intrinsèques du matériau considéré, il

pourra être énergétiquement plus favorable de présenter une configuration magnétique où tous les moments sont alignés localement par interaction d'échange dans une certaine direction, mais cette direction variant d'une région à une autre, de telle manière que le champ dipolaire sur tout l'échantillon puisse être diminué en grande proportion. A l'intérieur de chaque région (*domaine magnétique*) les moments sont alignés dans la même direction. Entre deux domaines d'orientation différente, il existe une zone de transition (*paroi de domaines*), plus ou mois large, à l'intérieur de laquelle l'aimantation tourne. Une paroi magnétique met en jeu un compromis entre les trois types d'énergie. Par exemple une paroi à 180° (paroi de Bloch) possède une largeur exprimée par $l_{paroi} = \pi\sqrt{\frac{A_{ech}}{K}}$ (où K est la constante d'anisotropie supposée uniaxiale) et une densité d'énergie par unité de surface $\gamma_{\text{paroi}} = 4\sqrt{A_{\text{ech}}K}$, qui sont caractéristiques du matériau considéré.

Pour le Fe massif, même si l'anisotropie est en réalité quadratique on peut utiliser ces expressions pour estimer l'épaisseur d'une paroi de Bloch: l_{Bloch}=60 nm.

Dans le cas des systèmes de dimension réduite, dont la taille est inférieure à une valeur critique, l'énergie nécessaire pour introduire une paroi, proportionnelle à la surface, devient supérieure au gain magnétostatique, proportionnel au volume. Ces particules sont alors monodomaines. La taille critique est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la paroi de domaine. En première approximation le comportement magnétique d'un tel objet d'aimantation M_{s} et de volume V, peut alors être considéré comme celui d'un moment géant (macrospin), $\mu = M_{\text{s}}V$.

2.1.5 Processus d'aimantation

La variation de l'état magnétique d'un matériau soumis à un champ magnétique est un aspect central du magnétisme, tant appliqué que fondamental. L'interaction du champ magnétique appliqué avec la distribution d'aimantation du matériau est décrite par *l'énergie Zeeman*. Elle s'exprime par $E_{\text{Z}} = -\mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$. L'approche la plus générale pour la détermination des états d'équilibre magnétique d'un objet ferromagnétique consiste en la minimisation de la densité d'énergie totale, qui s'écrit comme la somme des quatre termes d'énergie principaux (échange, anisotropie, dipolaire et Zeeman) :

$$E_{\text{T}} = E_{\text{ech}} + E_{\text{an}} + E_{\text{dip}} + E_{\text{Z}}$$

En général, le processus d'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur est un phénomène micromagnétique qui se traduit souvent par une *hystérésis*. C'est un phénomène complexe, non linéaire, hors équilibre, et non réversible qui reflète la solution du compromis entre toutes les énergies qui interviennent dans le magnétisme du système. Dans la plupart des cas seuls des modèles approchés permettent de rendre à peu près compte de ces phénomènes.

2.2 Aspects spécifiques aux systèmes unidimensionnels

Le processus de renversement d'aimantation dans les nanostructures, que ce soit du point de vue statique ou bien dans ses aspects dynamiques, représente un des principaux centres d'intérêt des recherches actuelles, en particulier pour les perspectives d'application à l'enregistrement magnétique. L'enjeu crucial de la réduction des tailles de bits se heurte au problème des fluctuations thermiques qui provoquent le retournement spontané de l'aimantation des nanoparticules aux températures de travail (comportement superparamagnétique au-dessus d'une température critique, dite "de blocage"). Les nano-objets unidimensionnels (piliers, fils) sont des systèmes idéals pour ces études, du fait que leur volume est conséquent sur une faible section et que la barrière d'énergie à franchir lors du retournement est dominée par l'anisotropie de forme. La situation est ramenée au problème du processus de renversement de l'aimantation d'une particule monodomaine à anisotropie uniaxiale que l'on peut traiter dans le modèle de Stoner-Wohlfarth de renversement cohérent. La probabilité de renversement est décrite dans le modèle d'activation thermique de Néel et Brown, qui prédit notamment l'évolution du champ de retournement en fonction de la température et la température de blocage de la particule. Ces aspects théoriques ainsi que des exemples de résultats expérimentaux de la littérature vont être développés dans cette section, consacrée aux réseaux de nanoparticules allongées représentatifs des deux types de systèmes de nanofils de Fe qui font l'objet de notre travail.

2.2.1 Energie d'anisotropie - Anisotropie de forme

Pour la détermination de l'énergie de champ démagnétisant, nous utilisons la formulation explicitée par Aharoni [82], pour calculer l'énergie dipolaire d'un fil individuel. Le coefficient de champ démagnétisant d'un parallélépipède infini dans la direction perpendiculaire au grand axe a l'expression:

$$N_{fil} = \left[\frac{1-p^2}{2p} \ln(1+p^2) + p\ln(p) + 2\arctan\left(\frac{1}{p}\right) \right] / \pi \tag{2.1}$$

où p=$\frac{a}{b}$, a et b sont les dimensions de la section du parallélépipède.

Pour des formes plus générales on peut utiliser l'approche de calcul dans l'espace de Fourier, développée dans [78]. De plus il faut réaliser que l'aimantation est généralement non uniforme. La forme de l'anisotropie n'est alors plus $K_{\mathrm{d}} \sin\theta^2$, mais on retrouve néanmoins le fait que l'anisotropie magnétique dans une direction est donnée par l'aire au-dessus de la courbe d'aimantation [2, 83].

Quelle que soit sa morphologie, à l'équilibre l'aimantation du nanofil est dirigée le long de son axe et la densité d'énergie d'anisotropie planaire est $E_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2}\mu_0 N_\perp {M_{\mathrm{s}}}^2$. Pour fixer les idées dans le cas du Fer, nous rappelons l'ordre de grandeur de la densité d'énergie impliquée pour un cylindre infini ($N_\perp = 1/2$) qui représente la limite supérieure que l'on peut trouver pour un

fil: $E_{\mathrm{d}} = \frac{K_{\mathrm{d}}}{2} = 9.6 \times 10^5\,\mathrm{J/m^3}$. Par rapport aux couches minces, l'anisotropie magnétique des bandes et des nanofils se caractérise par l'augmentation des effets de surface et d'interface. Dans le cas limite des chaînes d'atomes, nous avons déjà mentionné plus haut la forte augmentation du moment orbital, induisant une forte augmentation de l'énergie d'anisotropie. Mais le terme qui doit être aussi considéré dans l'analyse énergétique est l'anisotropie de forme, qui induit un axe de facile aimantation le long de l'axe des fils [30].

2.2.2 Processus de renversement d'aimantation d'un nanofil

En première approximation, nous assimilons un fil magnétique de Fer de volume V, à un fil monodomaine portant un moment magnétique (macrospin) $\mu = M_{\mathrm{s}}V$. En l'absence de champ appliqué, μ est aligné préférentiellement dans la direction de facile aimantation, le long des fils. Nous supposons dans un premier temps que les fils sont sans interactions. Le processus d'aimantation des macrospins est décrit par le modèle de renversement cohérent proposé par Stoner et Wohlfarth [84]. L'énergie d'un macrospin en présence d'une anisotropie uniaxiale et soumis à un champ extérieur H négatif parallèle à l'axe facile s'écrit:

$$\mathscr{E} = \mathscr{K}\sin^2\theta + \mu_0\mu H\cos\theta \tag{2.2}$$

où θ est l'angle entre le macrospin et l'axe de facile aimantation, $\mathscr{K} = KV$ est l'énergie d'anisotropie totale. Les positions d'équilibre sont obtenues par

$$\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\theta} = 0 \Rightarrow \cos\theta = \frac{\mu_0 M_{\mathrm{s}} H}{2K} \tag{2.3}$$

et stabilisé par

$$\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial\theta^2} > 0 \tag{2.4}$$

.

On trouve ainsi que l'état $\theta = 0$ devient instable pour $H = -H_{\mathrm{a}}$ avec $H_{\mathrm{a}} = \frac{2K}{\mu_0 M_{\mathrm{s}}}$ appelé champ d'anisotropie.

Le modèle de Néel et Brown permet d'évaluer l'effet de la température sur ce processus. Pour les systèmes de taille réduite les processus de renversement de l'aimantation sont thermiquement activés et suivent une loi d'Arrhenius basée sur la probabilité de distribution de Boltzmann:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\mathscr{E}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

où τ_0 est un temps caractéristique ($\tau_0 \approx 10^{-10}$ s) [85]. τ peut être considéré comme le temps de mesure, temps statiquement nécessaire au moment géant pour franchir une barrière d'anisotropie $\Delta\mathscr{E}$. Généralement le temps de mesure est de l'ordre de 1 sec, d'où $\ln(\frac{\tau}{\tau_0}) \simeq 25$. Dans ces condi-

tions, la température T pour laquelle se produit spontanément le renversement d'aimantation est donnée par $\Delta\mathscr{E} \approx 25k_BT$.

Calculant $\Delta\mathscr{E}$ à partir du modèle de Stoner-Wohlfarth:

$$\Delta\mathscr{E} = \mathscr{E}(\theta_{\max}) - \mathscr{E}(0) = KV\left(1 - \frac{\mu_0 M_s H}{2K}\right)^2 \tag{2.5}$$

Le champ coercitif (ou champ de retournement) est le champ pour lequel : $\Delta\mathscr{E}(H) \approx 25k_BT$. On trouve donc:

$$H_c = \frac{2K}{\mu_0 M_s}\left(1 - \sqrt{\frac{25k_BT}{KV}}\right) \tag{2.6}$$

À partir d'une certaine température T_B, nommée température de blocage, l'aimantation rémanente moyenne est nulle et on n'observe plus d'hystérésis. Ainsi H_c=0 et la température de blocage est $T_\mathrm{B} = KV/25k_\mathrm{B}$. Le système est dans un état dit *superparamagnétique*.

De la variation thermique du champ coercitif et de son ajustement selon l'expression 2.6, on peut donc tirer différents paramètres qui nous renseignent sur le processus d'aimantation. Connaissant la valeur de la température de blocage et de la densité d'énergie d'anisotropie, nous pouvons tirer un volume moyen V, qui jusqu'à présent était considéré comme le volume du fil de moment $\mu = M_\mathrm{s}V$.

La détermination de V intervenant dans le processus de renversement d'aimantation est importante car jusqu'à présent nous avons supposé une aimantation toujours uniforme. Cependant dans les systèmes réels il y a toujours des zones particulières et des imperfections, ne serait-ce que les extrémités pour un fil. Dans ces zones, l'aimantation ne peut pas être uniforme et la barrière d'énergie est plus faible. Une telle zone de défaut constitue un centre de nuléation pour le renversement des moments du fil, qui se produit donc par un processus de nucléation/propagation. Pour un fil de section donnée, ce volume de nuléation a environ la taille d'une paroi de domaine, ce qui représente souvent un volume beaucoup plus petit que celui du fil. Ce comportement est vérifié expérimentalement. Par exemple, Wernsdorfer et *al.* [86] ont étudié par microSQUID le champ de renversement d'un fil nanométrique unique de Ni et ont déduit un volume de nucléation, $(20\,\mathrm{nm})^3$, de deux ordres de grandeur inférieur au volume du fil, mais qui est en accord avec la taille de l'épaisseur de paroi. Concernant la théorie cette situation est en accord avec les prédictions de Braun [87, 88], qui décrivent un mode de renversement non uniforme dans les particules allongées (par ex.long cylindre) par création d'une paire de parois de Bloch, ce qui implique que le volume de nucléation doit être de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de paroi. Des simulations de renversement d'aimantation de fils de longueur finie corroborent également cette vision du volume de nucléation [89].

D'autre part, en général, nous mesurons un ensemble de fils. La température de blocage tirée

de l'ajustement est une valeur moyenne sur tous les fils. En supposant que l'énergie d'anisotropie $\mathscr{K} = KV$ est identique pour chaque fil, ce qui pourrait être le cas d'une barrière d'énergie dominée par l'anisotropie de forme, le volume de nucléation impliqué dans le renversement est également un volume moyen, dont l'ordre de grandeur est intéressant à analyser. Cependant la définition de T_B comme la température d'annulation de H_c correspond à la borne inférieure de la distribution de T_B. Pour avoir accès à la distribution de T_B il faut faire une mesure de la variation thermique de l'aimantation selon le protocole ZFC/FC. Rappelons la procédure de ce cycle thermique, qui met en évidence le caractère superparamagnétique d'une assemblée de particules: il s'agit de refroidir le système en champ nul, d'appliquer un faible champ, de mesurer $M(T)$ en température croissante (ZFC:zero field cooled) puis décroissante (FC:field cooled). L'intérêt de ce type de mesures est de mettre en évidence le passage, à la température de blocage, de l'état ferromagnétique stable à l'état fluctuant superparamagnétique. En effet, le refroidissement en champ nul depuis la température ambiante jusqu'à basse température a pour effet de geler la configuration des moments magnétiques dans un état désordonné de faible aimantation résultante car statiquement autant de fils sont aimantés dans un sens que dans l'autre. Un faible champ magnétique appliqué à basse température n'est pas suffisant pour vaincre la barrière d'énergie et renverser les moments dans la direction du champ appliqué. En revanche, l'augmentation de la température permet, grâce à l'activation thermique, d'aligner l'aimantation dans la direction du champ. À plus haute température, l'aimantation suit une loi de Curie. Lors du refroidissement sous champ depuis une température supérieure à la température T_B, les moments magnétiques sont figés dans la direction préférentielle du champ magnétique et au-dessous de T_B, l'aimantation mesurée est supérieure à ce qu'elle était dans le cas de la mesure après refroidissement en champ nul. Au dessus de T_B les parties ZFC et FC des courbes coïncident. Dans le cas d'un système monodisperse et sans interactions la remontée serait brutale. En fait elle est distribuée. La jonction avec la courbe FC marque la borne supérieure de la distribution tandis que la valeur moyenne de T_B s'obtient à la mi-hauteur de la remontée.

2.2.3 Couplage d'échange entre nano-objets individuels: multicouches, réseaux de bandes, réseaux de plots

Jusqu'ici nous avons supposé que les nanostructures étaient composées d'objets isolés et nous avons décrit le comportement individuel d'une monocouche, d'une bande ou d'un fil. Dans les multicouches comme dans un matériau magnétique massif, il existe différents types de couplage. Si dans le massif entre moments magnétique sont établis des interactions d'échange, de super-échange et dipolaire à l'échelle atomique, dans les multicouches les même termes d'énergie donnent naissance à des effets de couplage entre couches magnétiques, soit directement à travers l'interface, soit par l'intermédiaire d'un intercalaire non-magnétique. Ici nous ne considérons pas les effets dipolaires qui résultent de la taille finie des couches ou des fils et qui constituent l'essentiel des

études de couplage entre objets magnétiques [89]. Nous resterons dans le cadre de fils modèles infiniment longs.

- *Le couplage d'échange indirect dit RKKY* apparaît dans le cas par exemple de deux couches ferromagnétiques superposées séparées par une couche non magnétique [90]. Ce couplage résulte d'une polarisation des électrons de la couche non magnétique induite au contact des couches magnétiques. L'interférence entre les ondes incidentes refléchies aux interfaces donne lieu à une densité de probabilité oscillante en fonction de l'épaisseur parcourue pour chaque électron du gaz dégénéré d'électrons de la matrice non magnétique. Parce que l'interface magnétique réfléchit de manière différente les électrons de spins différents, l'occupation de tous les états d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi (pour minimiser l'énergie du système) produit une densité de spin oscillante. La deuxième interface magnétique viendra se coupler à la densité de spin établie par la première. Ce couplage est un couplage de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida). La période de ces oscillations est typiquement de l'ordre du nanomètre. Pour certaines épaisseurs de couche non magnétique le couplage est ferromagnétique, pour d'autre épaisseurs, il tend à induire un alignement spontané antiparallèle des aimantations (couplage antiferromagnétique). Des oscillations d'amplitude de couplage ont aussi été observées en fonction de l'épaisseur des couches magnétiques mais celles-ci sont moins prononcées et ne changent en général pas de signe.
- *Le couplage dipolaire par peau d'orange*. Deux couches magnétiques séparées par une couche non magnétique présentant une rugosité importante aux interfaces, sont couplées par champ dipolaire. Cette situation, décrite la première fois par Néel [91], a pris le nom de "couplage de peau d'orange". Le modèle a été plus tard affiné dans le cas de couches ferromagnétiques très minces [92]. Pour une rugosité corrélée verticalement, le couplage est positif pour l'aimantation dans le plan, alors que pour l'aimantation perpendiculaire, le signe du couplage dépend des paramètres géométriques et caractéristiques des matériaux [93]. Dans tous les cas le couplage décroît exponentiellement avec l'épaisseur de la couche intercalaire.

Les systèmes auto-organisés de nanofils, par exemple ceux qui constituent notre travail, se présentent comme des arrangements parallèles de fils (bandes) séparés par une distance de l'ordre de grandeur de leur largeur. Du point de vue magnétique, ils sont comparables aux multicouches mais avec une dimensionalité inférieure. On peut donc s'attendre à observer les effets de couplage indirect décrits ci-dessus.

Concernant les effets dipolaires, une signature est la variation du champ coercitif (ou du champ d'anisotropie), pour une valeur critique de la distance entre les fils. C'est le cas par exemple du système des fils polycristallins représenté sur la figure 2.1 [94]. Pour un champ longitudinal, l'aimantation des fils a tendance à s'aligner antiparallèlement, comme dans un système de dipôles parallèles [95].

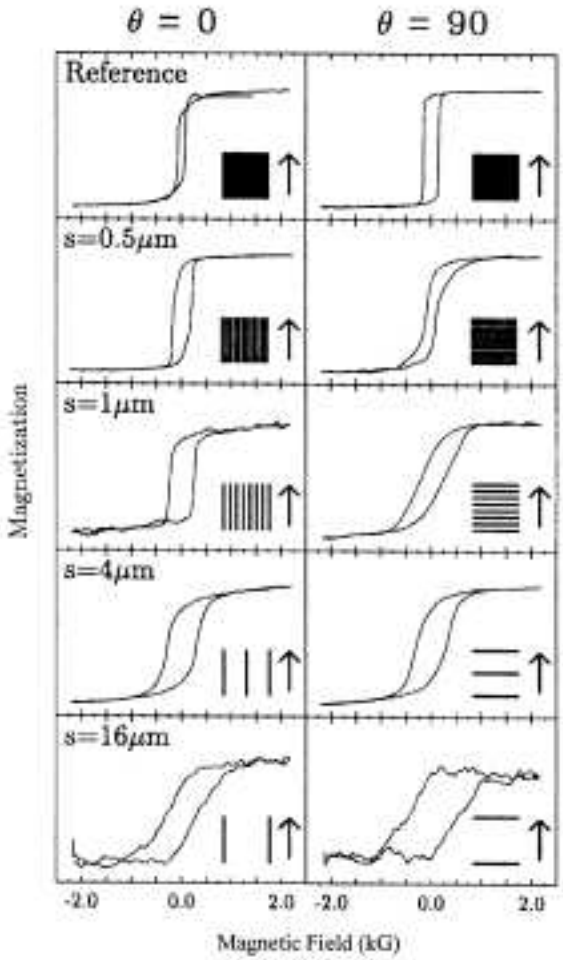

FIG. 2.1 – *Variation d'aimantation de rangées de bandes Fe*(001) *d'une largeur de* $0.5\mu m$ *en fonction de la distance s entre les bandes. Les mesures par effet Kerr, ont été faites pour deux configurations: avec le champ appliqué parallèlement* ($\theta = 0$) *ou perpendiculairement* ($\theta = 90$) *aux bandes [94]*

Pour un champ transverse, l'effet dipolaire réduit le champ de saturation comme dans les fils isolés (fig.2.1). Cet effet apparaît comme résultant des pôles magnétiques créés le long des bords des fils, processus qui induit un champ dans la même direction que le champ appliqué. Donc, le champ démagnétisant est réduit. Le coefficient de champ démagnétisant du réseau est égal à celui d'un fil individuel corrigé d'un facteur $\alpha(r)$ qui dépend du rapport entre l'espacement g et la largeur w des fils [96]:

$$\alpha(r) = \frac{2r}{1+2r} + \frac{r}{2(1+r)^2}\left(\frac{\pi^2}{2} - 4\right) \tag{2.7}$$

où $r = g/w$.

Les effets des interactions dipolaires sont mis en évidence par des mesures dynamiques. Par exemple, des expériences de BLS (Brillouin Light Scattering) effectuées sur un réseau de fils de Cobalt, ont mis en évidence (comme dans les plots) un déplacement de fréquence d'onde de spin

du mode magnétostatique de surface, par rapport aux fréquences de la couche continue [97].

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Ce chapitre sert à rappeler, dans les grandes lignes, les principales techniques que nous avons plus spécifiquement utilisées pendant cette thèse pour préparer et caractériser les échantillons. Certains points seront plus développés dans la suite, lorsque nous examinerons chacun des deux systèmes étudiés.

3.1 Élaboration par dépôt laser pulsé

Pour la fabrication, nous avons utilisé la technique de dépôt laser pulsé (DLP ou en anglais PLD - Pulsed Laser Deposition). Le DLP consiste à évaporer sous vide partiel ou poussé de la matière à la surface d'une cible. Dans le détail, une partie de l'énergie du laser est convertie en énergie thermique à la surface de la cible. Malgré la puissance moyenne modérée, de l'ordre du watt, le caractère pulsé du laser (gamme allant de la femtoseconde à la nanoseconde selon le laser) permet d'atteindre des puissances instantanées considérables, du Mwatt au Gwatt. Combiné à la focalisation partielle du laser sur la cible, ceci peut provoquer l'évaporation puis l'ionisation partielle de n'importe quel matériau. Le flux de matière est recueilli sur un substrat placé en regard de la cible. Le DLP est généralement utilisé pour l'élaboration de matériaux de composition complexe et notamment les oxydes car cette méthode de dépôt a la propriété de préserver correctement la stoechiométrie de la cible utilisée. Dans le laboratoire, nous utilisons le DLP sous ultra vide (UHV) pour élaborer des couches minces métalliques épitaxiées [20, 98, 99]. Cette technique, bien que donnant des résultats similaires à la MBE (Molecular beam epitaxy) par évaporation thermique ou bombardement électronique, n'est utilisée dans ces conditions que par un très petit nombre de groupes dans le monde [100]. Un avantage du DLP est la faculté d'évaporer facilement tous les matériaux. De plus, l'absence de connections électroniques ou mécaniques permet le stockage et la rentrée des cibles sans remettre la chambre à l'air. Un inconvénient est l'éjection de débris et gouttelettes de la cible, dont la minimisation impose de travailler à des très faible vitesses de dépôt ($\leq 1\,\mathrm{MC/min}$).

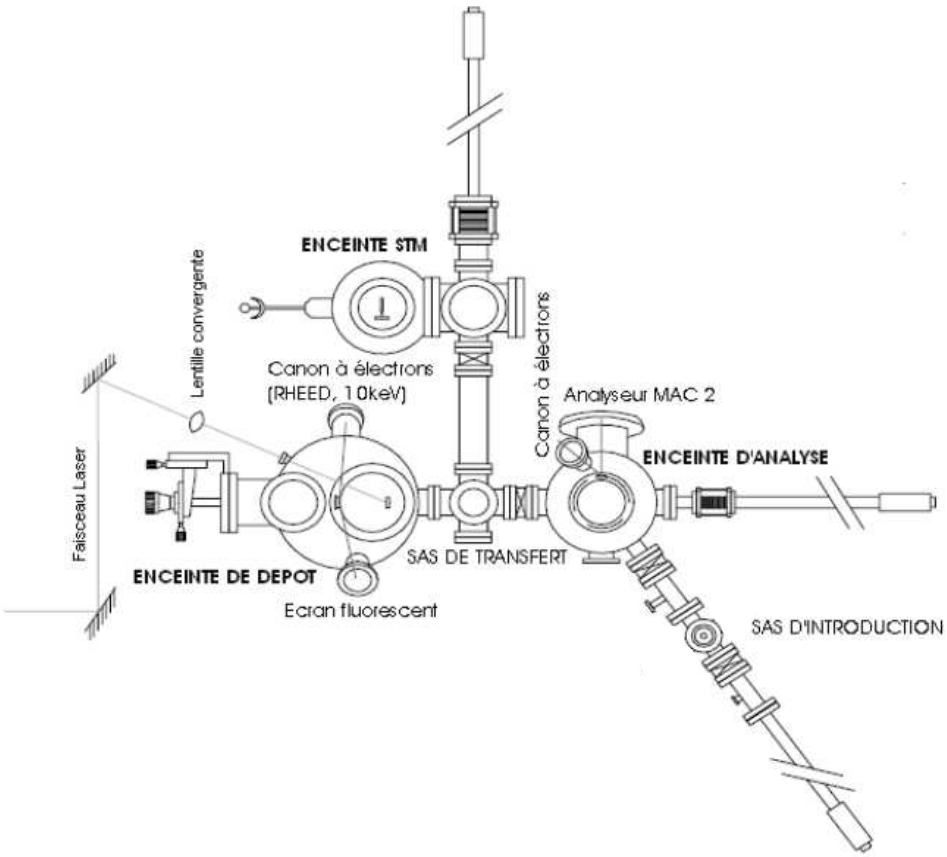

FIG. 3.1 – *Dispositif expérimental sous ultra-vide du LLN pour la préparation par dépôt laser pulsé et la caractérisation in-situ des échantillons*

Le laser utilisé dans notre dispositif est un laser pulsé Nd-YAG doublé en fréquence avec une longueur d'impulsion de 10 ns environ et une fréquence de tir de 10 Hz. Le faisceau a une longueur d'onde de 532 nm et l'énergie apportée par unité de surface de la cible, est de l'ordre de 1 $Jcm^{-2}\cdot impulsion^{-1}$. Le dispositif expérimental (fig.3.1) comprend trois enceintes en acier inoxydable sous ultra-vide, assuré dans chaque enceinte par une pompe ionique associée à un sublimateur de titane.

– La première enceinte (enceinte d'analyse) est dédiée au stockage des cibles et des substrats, à la préparation des substrats par chauffage jusqu'à $\approx$1000 K lors du dégazage, à l'analyse des échantillons par spectroscopie Auger et au décapage ionique (Ar^+) . La pression de base dans cette chambre est de quelques 10^{-10} Torr.
– *La chambre de dépôt* contient un porte-cible à quatre positions et un porte substrat, pourvu d'un four identique à celui de la chambre d'analyse. La pression de base est de 5×10^{-11} Torr et passe généralement dans la gamme de 10^{-10} Torr pendant les dépôts. Cette chambre est équipée de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (anglais RHEED,

pour Reflection High Energy Electron Diffraction), d'une balance à quartz pour estimer les vitesses de dépôt, et d'un masque motorisé pour la réalisation de coins en épaisseur.

– La troisième enceinte est un microscope à effet tunnel (STM, pour Scanning Tunneling Microscopy). La pression de base est de 4×10^{-11} Torr

Dans la suite nous donnons quelques détails sur le fonctionnement de ces techniques.

3.2 Techniques d'analyse de surfaces *in-situ*

3.2.1 Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)

Des électrons accélérés à haute énergie (dans notre cas 10 keV) sont envoyés en incidence rasante (0.5-5 °) sur la surface de l'échantillon et produisent un diagramme de diffraction visualisé sur un écran fluorescent. Ce diagramme de diffraction résulte de l'intersection du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald, exprimant la conservation de l'énergie des électrons. Dans la gamme d'énergie considérée, le libre parcours moyen des électrons dans la matière n'est que de quelques dizaines d'Angströms. En incidence rasante seuls un ou deux plans atomiques sont sondés: nous avons une sensibilité de surface. Pour cette diffraction en 2D imaginons la situation suivante : prenons un cristal 3D, et augmentons la distance entre les plans d'une famille {hkl} de façon à les envoyer à l'infini. On obtient un seul plan (hkl). Les noeuds du réseau réciproque vont alors se rapprocher et on obtient ainsi des droites dans la direction (hkl) passant par les noeuds du réseau réciproque 2D du plan (hkl). En considérant un faisceau d'électrons parfait qui diffracterait sur une surface parfaite, un cliché RHEED serait constitué de points, correspondant aux intersections des lignes du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald. En pratique du fait de plusieurs effets limitant les cohérences spatiales et angulaires, les tiges du réseau réciproque peuvent être assimilées à des tiges cylindriques (fig.3.2). Les points d'intersection sont alors transformés en lignes courtes et fines pour des surfaces de haute qualité, en lignes larges et allongées pour des surfaces en moyenne 2D mais présentant des défauts [101]. En faisant tourner l'échantillon autour de la normale à sa surface, on retrouve des conditions de diffraction dès lors que le faisceau d'électrons incidents est perpendiculaire à une famille de rangées atomiques. Du fait du grand rayon de la sphère d'Ewald par rapport au vecteur d'onde des électrons, le vecteur de diffusion est à peu près perpendiculaire à l'azimut des électrons. L'écart entre les raies de diffraction sur le diagramme RHEED est alors inversement proportionnel à la distance interatomique dans la famille de rangées (on obtient facilement le réseau direct (**a**,**b**) à partir du réseau réciproque (**a***,**b***) à partir des relations : $\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}^*=2\pi$, $\mathbf{b}\cdot\mathbf{b}^*=2\pi$, $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}^*=0$, $\mathbf{b}\cdot\mathbf{a}^*=0$). L'analyse des clichés RHEED correspondant à différents azimuts cristallographiques permet de reconstruire le réseau direct moyen de la surface de l'échantillon.

Le diagramme de diffraction donne également des informations sur sa topographie (en particuliers des facettes). Dans la figure 3.3 [102] sont représentés des clichés et des facteurs de structure

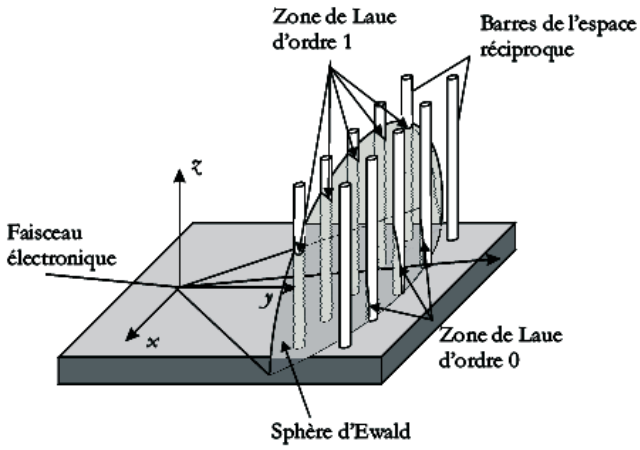

FIG. 3.2 – *Représentation schématique des clichés RHEED [99]*

attendus pour des surfaces avec des arrangements périodiques.

En pratique, notre camera utilisée pour acquérir les clichés est synchronisée avec les tirs du laser. Il nous est donc possible d'effectuer des mesures en cours de dépôt sans être dérangé par le faisceau. Ces observations peuvent servir pour:

- L'observation d'oscillations d'intensité pour une croissance couche-par-couche. La période d'oscillation observée correspond au temps nécessaire à la complétion d'une couche atomique. Le phénomène peut être interprété en première approche comme un effet d'interférences entre les ondes électroniques diffusées par les différents niveaux de la surface, donc de chemin optique différent. Ces oscillations peuvent servir à connaître avec précision les vitesses de dépôt.
- Déterminer la transition d'une croissance couche-par-couche à une croissance rugueuse, ou bien en îlots (croissance Stranski-Krastanov)
- Déterminer l'angle et la taille des facettes pour une surface facettée.

3.2.2 Spectroscopie Auger (AES)

La spectroscopie Auger (AES, pour Auger Electron Spectroscopy) correspond à la mesure du spectre énergétique des électrons émis par un solide sous l'excitation d'un faisceau électronique (monochromatique). L'énergie des électrons primaires dans notre cas est de 5 keV. Le faible libre parcours moyen des électrons dans la matière fait de cette technique une méthode d'analyse des surfaces. Les pics observés sur les spectres correspondent aux électrons Auger, caractéristiques des atomes émetteurs. Ils permettent l'identification des éléments présents en surface, et servent par exemple à contrôler la pureté des dépôts vis à vis d'une éventuelle pollution. C'est une tech-

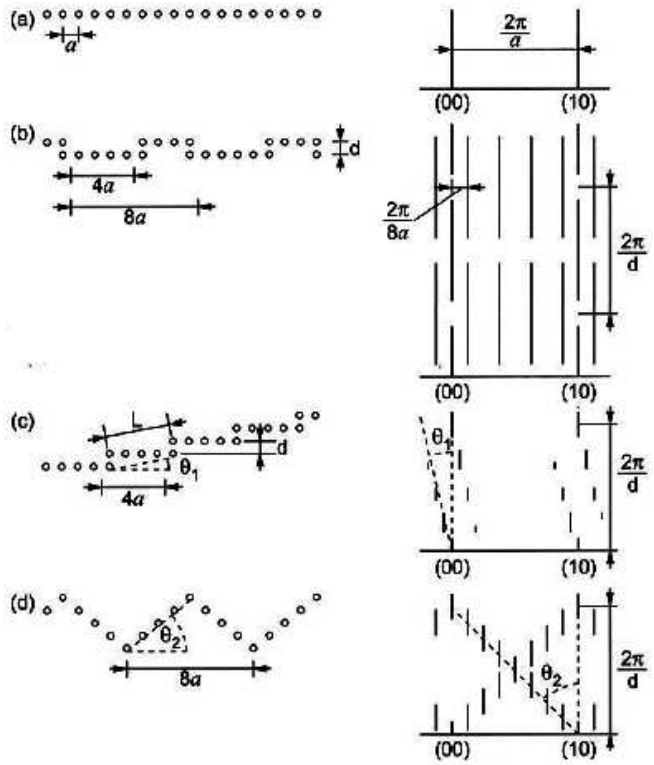

FIG. 3.3 – *Configuration atomique d'une surface avec le paramètre de maille a et la figure de diffraction RHEED attendue: a) surface plate, le facteur de structure est un réseau bidimensionnel de tiges verticales infinies; b) surface à deux niveaux avec des rangées périodiques de marches de période 8a, le facteur de structure est représenté par des raies séparées par* $2\pi/a$ *et des raies satellites avec une période de* $2\pi/(8a)$*; c)surface vicinale, le facteur de structure est le produit d'une structure à deux niveaux avec une période L et les raies sont inclinées par rapport à z d'un angle* θ_1 *qui correspond à la désorientation de la surface vicinale; d)surface avec des facettes périodiques de période 8a, le facteur de structure consiste en deux séquences des raies verticales, qui sont inclinées par rapport à z d'un angle* θ_2 *correspondant à l'angle des facettes [102]*

nique qui peut être utilisée pour caractériser la croissance par des analyses quantitatives [103]. Par exemple une croissance couche-par-couche (Frank van der Merwe) est caractérisée par une intensité Auger linéaire par morceaux, les ruptures de pente correspondant à la complétude des plans atomiques (fig.3.4) [103]. Au cours de notre étude expérimentale, nous avons utilisé cette approche quantitative pour caractériser la croissance. Ces analyses particulières aux nanofils seront détaillées dans le chapitre 6.

3.2.3 Microscopie à effet tunnel (STM)

Le développement par Binnig et Rohrer du microscope à effet tunnel (STM) dans les années 80 [104–106] a ouvert la porte à l'observation directe des surfaces à l'échelle atomique. La micro-

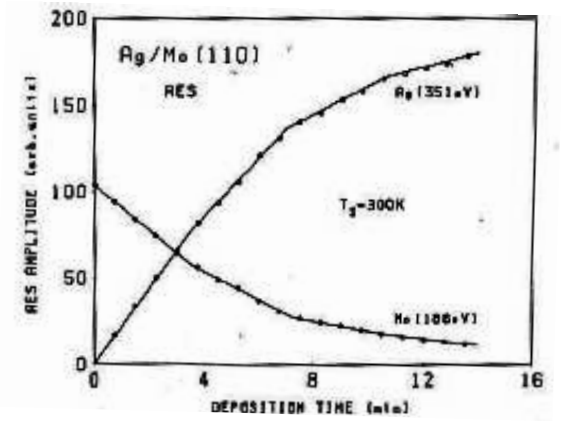

FIG. 3.4 – *Variation des amplitudes de pics Auger caractéristiques de Ag et Mo en fonction du temps de dépôt de l'Ag sur une surface Mo(110) [103]*

scopie de proximité est de ce fait un outil primordial en physique des surfaces. Le principe de la microscopie à effet tunnel (STM) est relativement simple. Une pointe métallique, généralement en tungstène, est approchée de la surface d'un échantillon à une distance de 5 Å à 10 Å. À cette distance, les fonctions d'onde de l'échantillon et de la pointe, qui décroissent de façon exponentielle dans le vide, se recouvrent. Si une tension V_{gap} est appliquée à l'échantillon, un courant tunnel d'électrons s'établit entre la pointe et l'échantillon. En première approximation dans laquelle la pointe et l'échantillon sont assimilés à deux surfaces planes en regard, le courant tunnel s'exprime comme $I \propto V_{\text{gap}} \exp(-A\sqrt{\Phi}d)$, avec Φ le travail de sortie d'un électron et d la distance entre la pointe et l'échantillon. Le courant tunnel varie typiquement d'un ordre de grandeur pour un déplacement vertical de $\approx$1 Å. Par conséquent, en déplaçant la pointe au dessus de la surface, les faibles variations de hauteur, par exemple au passage d'une marche atomique, vont se traduire par des variations notables du courant tunnel. La dépendance exponentielle du courant tunnel va de plus sélectionner comme sonde locale, l'atome ou le groupe d'atomes les plus proches de la surface. La résolution latérale du STM peut donc aller jusqu'à la résolution atomique. En représentant, en fonction de la position de la pointe au dessus de l'échantillon, le courant tunnel (mode hauteur constante) ou alors la tension à appliquer sur un piézo-électrique pour maintenir le courant tunnel constant (mode courant constant), on détermine une carte de la topographie de la surface de l'échantillon (fig.3.5). Le STM que nous utilisons est un microscope commercial de type Omicron UHV STM-1 . Les pointes sont en tungstène et préparées par voie électrochimique dans NaOH (5 mol/l). La taille maximum de balayage est de 800$\times$800 nm. Il est possible de se déplacer latéralement grâce à un système "slip-stick" sur plusieurs millimètres. Les substrats de saphir sont isolants et du fait de l'ombrage du dépôt au niveau des pattes de maintient des substrats, la couche n'est pas à la masse et donc ne peut pas être imagée par STM telle quelle. Pour le permettre, nous

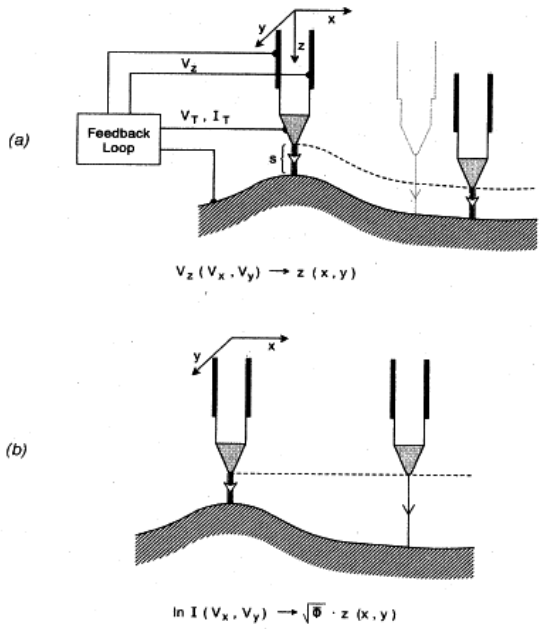

FIG. 3.5 – *Fonctionnement du STM: a)mode courant constant; b)mode hauteur constante [105]*

utilisons un système de patte tournante pour assurer le contact électronique entre les surfaces à observer et le porte-échantillon du STM. La patte est tournée *in-situ* après le dépôt mais avant les observations, à l'aide du manipulateur de type "wobblestick". Les images STM sont réalisées pour un courant tunnel compris entre 0.4-2 nA pour un tension de -0.6 V à -1 V.

3.3 Mesures magnétiques (*ex-situ*)

Le principe de la mesure avec un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) est fondé sur le déplacement de l'échantillon à l'intérieur d'un jeu de bobines de mesure. Le flux capté par les bobines est mesuré à l'aide d'un anneau supraconducteur en niobium, fermé par une jonction Josephson, dit SQUID. Le SQUID délivre une tension strictement proportionnelle au courant circulant dans sa boucle d'entrée. (fig.3.6). Les anneaux de détection sont localisés au centre de l'aimant supraconducteur produisant le champ de mesure et à l'extérieur de la chambre de l'échantillon. La mesure est effectuée en déplaçant l'échantillon à travers ces anneaux de détection.

Nous avons utilisé un appareil commercial de Quantum Design modèle MPMS-XL. La chambre de l'échantillon est un tube (anticryostat) sous atmosphère d'hélium à basse pression, qui assure le transfert thermique entre les parois de l'anticryostat et l'échantillon. Le champ maximum appliquable est de 5 T, et la gamme de température de mesure va de 1.5 K à 400 K. Sa sensibilité est d'environ 10^{-10} Am^2(10^{-7} uem).

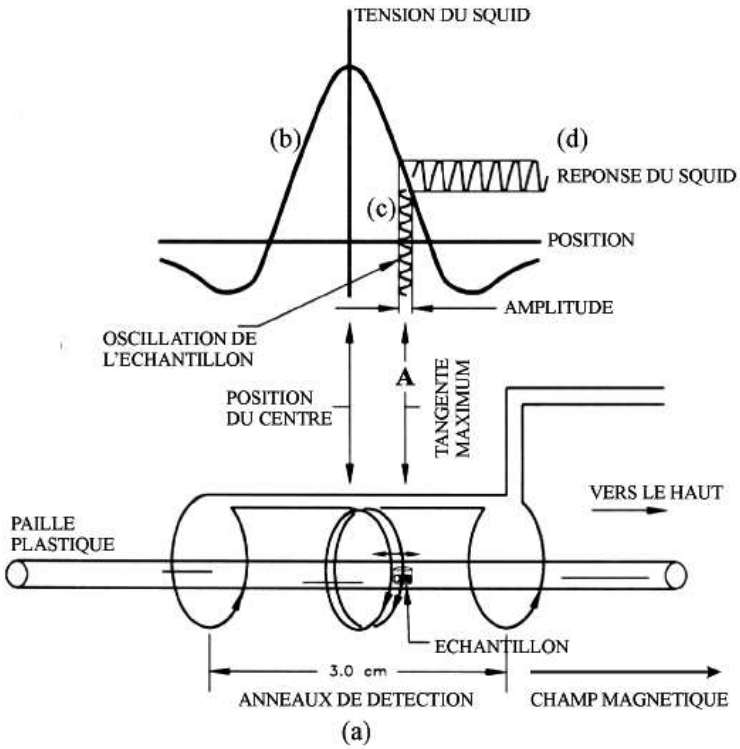

FIG. 3.6 – *Représentation schématique du magnétomètre SQUID: a)anneaux de détection et de compensation; b)variation de la tension de SQUID en fonction de la position de l'échantillon; c)détection en mode "tangente maximum" d)réponse du SQUID*

Corrections de substrat et de la paille

Les mesures effectuées avec ce magnétomètre sont principalement des cycles d'hystérésis. Malgré la très bonne sensibilité absolue du SQUID, la précision effective de mesures effectuées est moindre, en particulier pour des couches minces déposées sur un substrat. Un facteur limitant la sensibilité est le comportement diamagnétique du substrat de saphir ($\chi_{Al_2O_3} = -1.2 \times 10^{-7}$) et sa contribution au signal mesuré est au moins du même ordre de grandeur que le signal ferromagnétique ($\simeq 10^{-4}$ uem/T) pour un substrat typique de 50 mg (fig.3.7). Pour résoudre ce problème nous avons mesuré les courbes d'aimantation du substrat de saphir à différentes températures. Nous avons effectivement obtenu des variations linéaires. Dans une première approche, nous avons pris pour correction la pente des droites obtenues. Pour un même échantillon nous avons appliqué cette correction en fonction de la température et pour différents morceaux du même substrat nous avons normalisé le signal à soustraire en tenant compte de la masse. Mais il reste toujours une incertitude sur les coefficients de correction et nous n'avons jamais obtenu un comportement homogène pour toutes les couches. En conséquence, nous avons adopté une deuxième approche qui consiste simplement à soustraire la pente de la partie linéaire du signal de l'échantillon mesurée en champ fort.

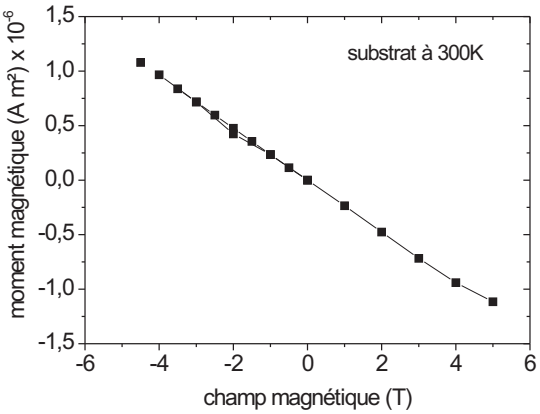

FIG. 3.7 – *Mesure magnétique à 300 K sur un substrat du saphir*

Une autre incertitude sur l'analyse des courbes d'aimantation est apparue à cause du porte-échantillon, une paille en plastique sensée ne donner aucun signal magnétique. Par la "paille" nous entendons une paille plus un ruban de film alimentaire adhésif qui sert à fixer l'échantillon. Nous avons observé occasionnellement et aléatoirement un signal magnétique, saturant à quelques centaines de mT, de coercitivité très faible. Des mesures à plusieurs températures ont été acquises et à basse température a été observé un comportement spécial, manifesté par une forte augmentation de la susceptibilité en champ fort avec un champ à saturation anormalement élevé. Dans la figure 3.8 nous avons représenté les cycles d'hystérésis d'une telle paille à 10 K et 300 K, après correction de la partie linéaire à haut champ.

La difficulté vient de la non-reproductibilité de l'amplitude de ce signal qui peut atteindre quelques 10^{-8} A m^2, qui nous oblige à estimer la meilleure correction à effectuer sur des critères subjectifs de forme des cycles corrigés. La figure 3.9 montre l'exemple de cycles sur-corrigés. Du fait de ces soustractions, les cycles obtenus ne sont que semi-quantitatifs. Notons cependant qu'un critère limitant les erreurs est que l'aimantation à saturation doit correspondre à la quantité de matériau magnétique déposée. Dans la suite les courbes d'aimantation mesurées sur les nano-fils seront représentées en parallèle, avec et sans soustraction du signal de la paille, si celui-ci a une influence significative sur les cycles et dans la majorité des cas les courbes seront présentées normalisées par M_S.

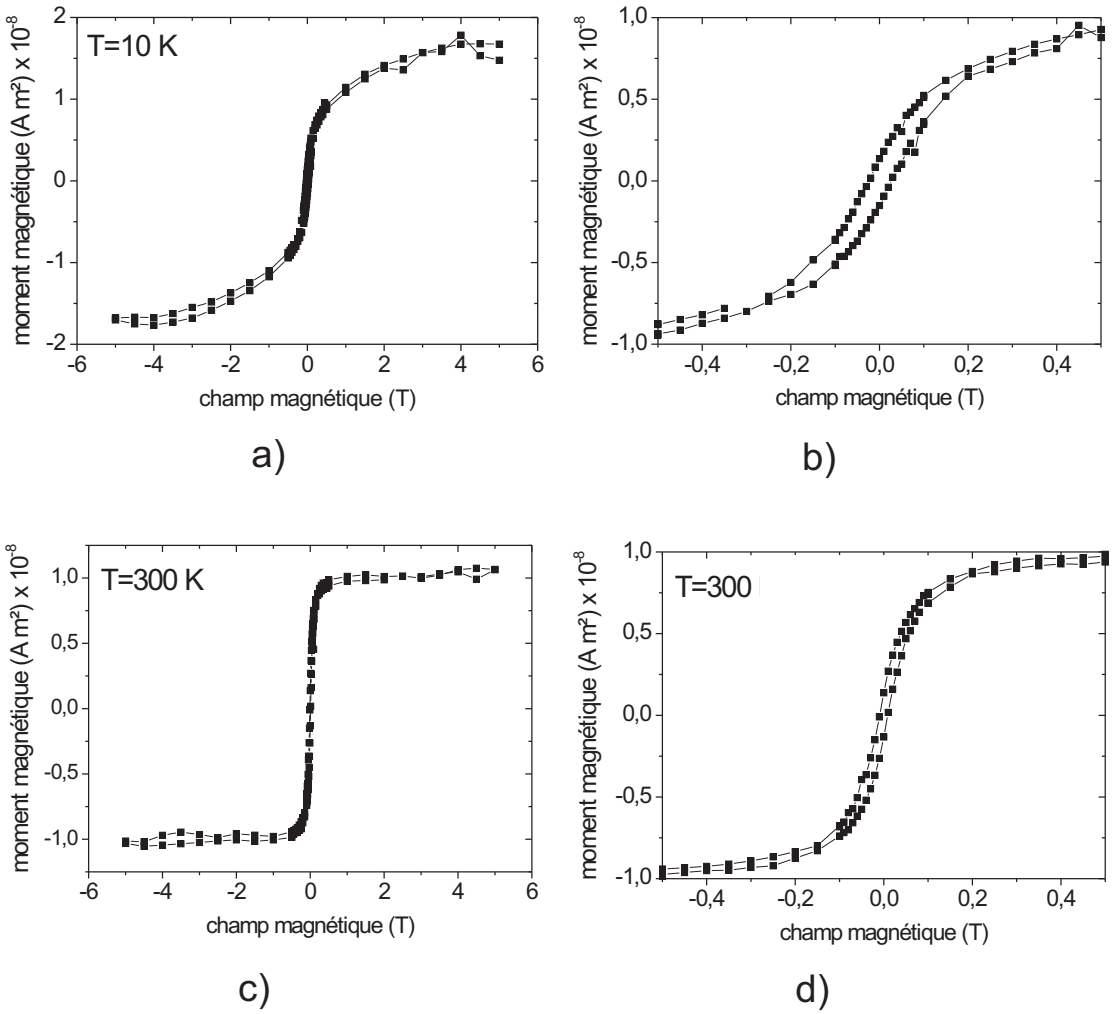

FIG. 3.8 – *Courbes d'aimantation corrigées par la pente en champ élevé: a), b)cycles à 10 K; c), d) cycles à 300 K*

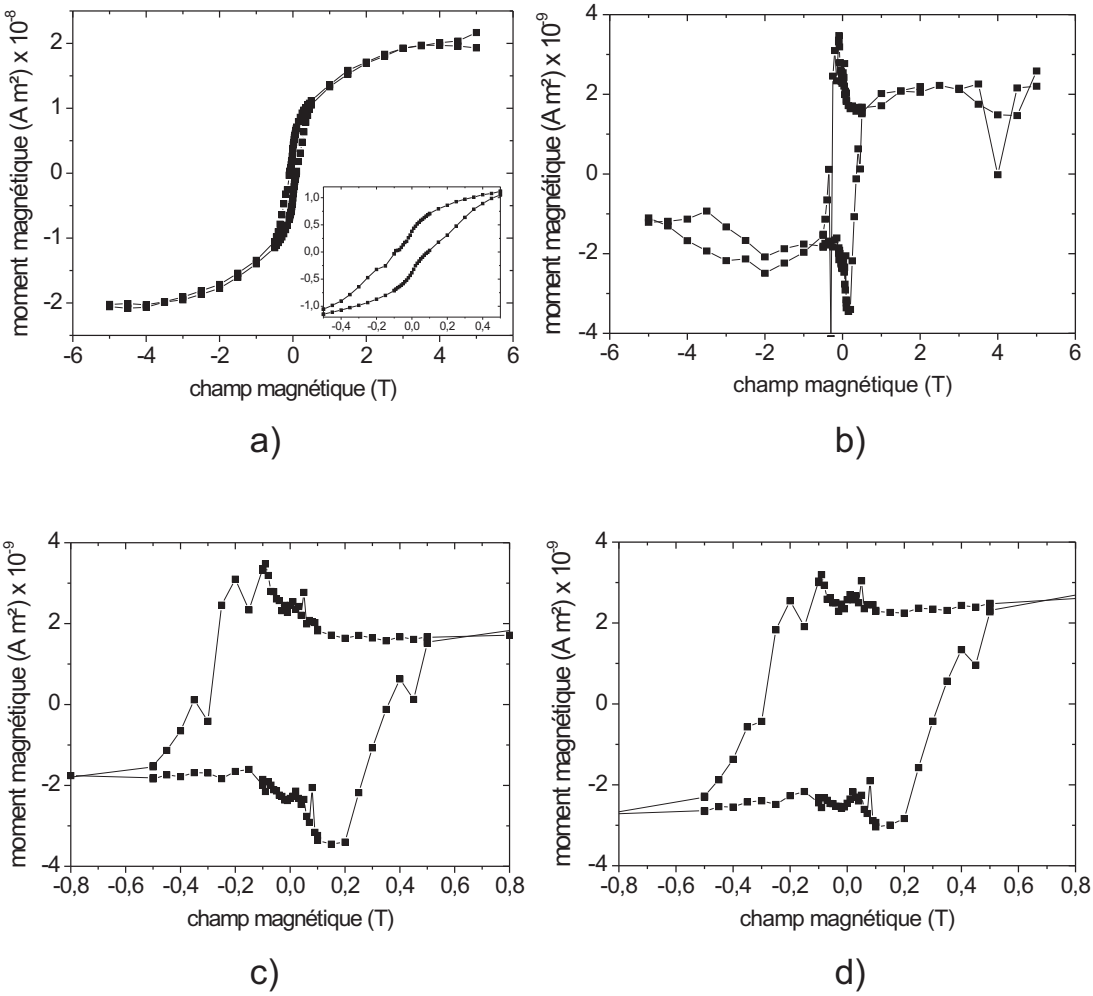

FIG. 3.9 – *a) Cycle brut d'un échantillon de fils de Fe (2.5 MC, corrigé de la pente à champ fort; b) même cycle sur-corrigé; c)la forme du cycle de b) représenté pour des champs magnétiques faibles; d) cycle représenté en champ faible pour une soustraction du signal de la paille multiplié par 0.9 par rapport à b et c*

Chapitre 4

Système de nanofils auto-organisés (Fe,Ag)/Mo par démixtion du dépôt

4.1 État de l'art sur l'ordre du dépôt par relaxation de contraintes

Une auto-organisation peut être obtenue pendant un dépôt biphasé sur une surface comme le résultat d'une modulation en domaines de composition pour relaxer les contraintes (1.1.5). Ceci a été simulé pour le codépôt de Co et Ag sur le réseau de dislocations qui se forme spontanément sur Pt(111)(4 nm)/MgO(001) [107]. Les atomes de Co migrent préférentiellement près des noyaux de dislocation où le paramètre de maille local est minimum, alors que les atomes d'Ag migrent préférentiellement dans des régions à plus grand paramètre de maille. Il en résulte un alliage régulier à la surface, avec un paramètre de maille identique à celui du réseau de dislocations de Pt/MgO. Cet arrangement périodique se décompose à une épaisseur critique, quand l'influence du champ de contraintes du substrat diminue. Il devient alors plus favorable pour l'Ag de migrer à la surface du fait de sa faible énergie de surface par rapport à celle de Co. Jusqu'à présent il n'y a pas eu d'expérience pour vérifier ces prédictions sur ce système particulier. L'étude qui s'en rapproche le plus est la démonstration de la possibilité d'auto-organiser un dépôt de Co en plots corrélés au réseau de dislocations de Ag/MgO(001) [26]. Cette étude s'apparente par ailleurs aux dépôts de Fe sur Cu(2 MC)/Pt(111) [108], bien que la versatilité soit ici plus grande du fait de la plus grande épaisseur d'Ag.

Un ordre peut également apparaître lors d'un dépôt biphasé sur une surface non préstructurée. Une étude réalisée par Tober et *al*. [11] à IBM, montre que pour des couches minces de métaux immiscibles réalisées par codépôt ou dépôt alterné à 100 °C, l'Ag et le Fe (ou le Cobalt), s'auto-organisent latéralement en superréseaux stables de bandes sur la surface (110) du Mo. Les bandes sont orientées suivant la direction Mo[001] et avec une périodicité moyenne de l'ordre de 2 à 2.5 nm selon l'axe Mo[$1\bar{1}0$] (axe perpendiculaire aux fils) (fig.4.1a). Pour la première monocouche

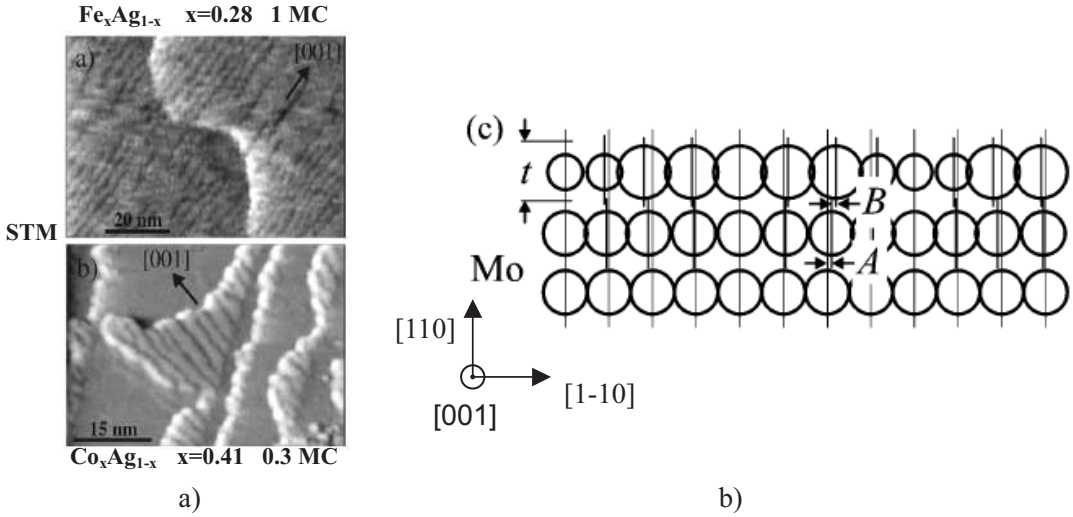

FIG. 4.1 – *a) Images STM de systèmes (Fe,Ag)/Mo*(110) *(en haut) et (Co,Ag)/Mo*(110) *(en-bas) [11]; b)Modèle de relaxation de contraintes proposé par Tober et al. [11] pour la première MC sur le substrat de Mo, où t est l'épaisseur d'une couche atomique*

de dépôt la période de ces bandes varie avec la composition du dépôt, et atteint un minimum pour une stoechiométrie de 0.5. Pour des couches enrichies en Ag ou en Fe (Co), il coexiste sur la surface des régions avec des bandes, et des régions avec l'élément pur majoritaire. Ce système de bandes a été révélé par une ondulation de la surface, c'est-à-dire une différence de hauteur entre les bandes d'Ag et de Fe, qui augmente avec l'épaisseur. Cette modulation a été observée jusqu'à 4 MC et jusqu'à une température d'au moins 250 °C.

Le modèle de relaxation des contraintes proposé par Tober (fig.4.1b) pour expliquer la formation des bandes suppose que ces bandes sont des domaines de déformation, créés pour minimiser les contraintes générées par l'ajustement des paramètres de maille des éléments déposés à ceux du substrat. Chaque domaine diminue son énergie par relaxation vers son état non-contraint dans le plan: Ag s'étend et Fe (Co) se contracte. Du fait des liaisons substrat-couche les atomes de Mo proches de la surface sont également déplacés et contribuent à l'énergie élastique. Ainsi il n'est pas favorable énergétiquement de créer des zones de démixtion étendues, qui induiraient une énergie élastique prohibitive dans le substrat. Il apparaît donc spontanément une longueur caractéristique à l'origine de l'ordre observé. Notons que Fe et Ag (et Co,Ag) sont immiscibles à l'état massif. Ceci pourrait également favoriser la formation des bandes. Cette situation pourrait être modélisée par une approche Frenkel-Kontorova à deux dimensions, utilisée par exemple pour le système CoAg/Ru(0001) [109, 110].

L'apparition des bandes et non de bulles tient au fait que si on met une MC non-contrainte de Ag(111) fcc, et de Fe(110) bcc [ou Co(0001) hcp], sur la surface Mo(110) les trois éléments sont en tension suivant la direction [001]Mo. Cependant dans la direction Mo[$1\bar{1}0$] le réseau de Fe subit une tension de 9%, (le Co de 3%), alors que l'Ag est comprimé de 11%. [$1\bar{1}0$] est donc

favorable pour l'apparition d'une modulation. Inversement les contraintes sont vraisemblablement non relaxées selon [001].

Pour des dépôts ultra-minces, le rôle des contraintes est donc vraisemblablement essentiel. Au-delà des dépôts monocouches, la démixtion lors de dépôts d'éléments immiscibles, ou pouvant former des phases distinctes, est un phénomène répandu. A propos des systèmes immiscibles, citons par exemple les media de disques durs formés de grains majoritaires en Co séparés par des joints de grain riches en Cr, ce qui induit une croissance colonnaire. Concernant les systèmes multiphasés, citons les systèmes composites multiferroïques constitués d'un mélange de $BiFeO_3$ piezoélectrique et de α-Fe_2O_3 magnétostrictif [111, 112] et les nanocolonnes de semiconducteurs dopés $Ge_{1-x}Mn_x$ [113].

Ces exemples montrent qu'un ordre latéral peut être stabilisé au-delà du régime ultra-mince, et c'est ce que nous avons essayé de faire en reprenant les études de Tober et *al*.

4.2 Préparation des couches tampon

Il existe deux méthodes pour préparer une surface monocristalline. La première méthode consiste à utiliser un monocristal massif poli selon la surface souhaitée. Le monocristal, une fois introduit dans la chambre de dépôt, doit subir un bombardement ionique et des recuits thermiques de façon à aplanir sa surface, et également parfois des recuits sous O_2 et des recuits flash pour les nettoyer des impuretés piégées dans le massif, notamment le carbone pour Mo. Du fait du prix élevé et du temps considérable de première préparation d'un monocristal de métal réfractaire, ce dernier est réutilisé à chaque expérience: après les caractérisations *in-situ* de l'échantillon, la surface est décapée et re-préparée *in-situ* par bombardement ionique et traitements thermiques.

La seconde méthode, est l'épitaxie d'une couche tampon sur un substrat monocristallin, dans notre cas un métal réfractaire (Mo ou W) sur saphir $Al_2O_3(11\bar{2}0)$. Cette méthode a un coût moins élevé et est plus adaptée à des caractérisations *ex-situ*. C'est cette méthode qui a été retenue au laboratoire. La couche tampon de Mo(110) ou W(110), d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur est obtenue par dépôt laser pulsé sur un substrat commercial de saphir $Al_2O_3(11\bar{2}0)$, d'une épaisseur de 350 μm, dont la face arrière en regard du four lors du chauffage est recouverte de W pour assurer une absorbtion de chaleur homogène.

La première croissance de ce type optimisée au laboratoire par RHEED et AFM, a été celle de Mo(110) [99, 114]. La méthode retenue consiste à débuter le dépôt à température ambiante pour favoriser le mouillage du saphir puis à monter progressivement à 400 K - 500 K pour favoriser l'épitaxie. La surface obtenue dans ces conditions, limitée cinétiquement, est rugueuse. Un recuit au-dessus de $\sim$1000 K permet l'aplanissement de la surface et une recristallisation de la couche qui élimine les contraintes résiduelles, et fait disparaître les domaines d'épitaxie minoritaire correspondant à (Al_2O_3[0001]//Mo[$1\bar{1}\bar{1}$]) (les mâcles), au profit de la relation d'épitaxie majoritaire

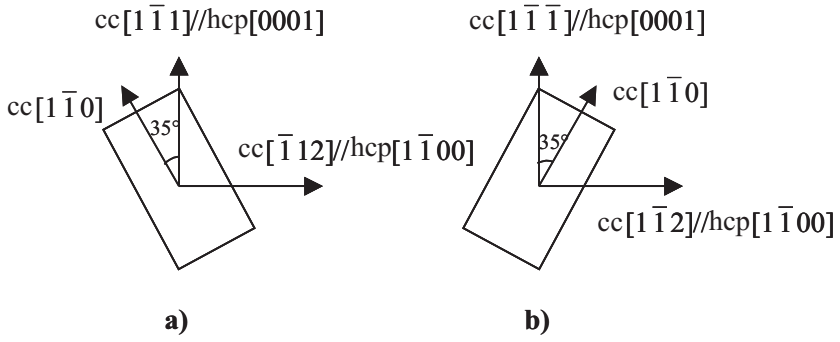

FIG. 4.2 – *Épitaxie suivant les plans cc*(110)*/hcp*(11$\bar{2}$0)*: a) relation d'épitaxie majoritaire; b) relation d'épitaxie minoritaire*

(Al_2O_3[0001]//Mo[1$\bar{1}$1]) (fig.4.2). L'existence de ces deux orientations peut être expliquée par le remplissage de la rangée atomique la plus dense dans les directions <111> pendant le premier stade de croissance, suivi par le remplissage des rangées atomiques dans les directions <100>, à $\pm 35.26\,^{\circ}$ de cette direction. La croissance menée entièrement à température ambiante, suivie d'un recuit, conduit au même résultat. Dans le cas du W, un recuit à $\sim$1000 K (température maximale atteignable dans notre dispositif expérimental) n'est pas suffisante pour éliminer les macles. Dans ce cas, nous faisons précéder le dépôt de W par celui de quelques MC de Mo, toujours à température ambiante. Le dépôt est maclé mais cette fois les macles sont éliminées par recuit. Une explication possible de l'influence spectaculaire de seulement quelques plans de Mo pourrait être la taille des cristallites maclés lors de la nucléation. Cependant nous n'avons pas pris le temps de vérifier directement cette hypothèse. Une description plus détaillée de la croissance de Mo et de W sera présentée dans le chapitre 6.

Par ces procédés, nous obtenons des surfaces de Mo et de W de très grande qualité, comme le montrent les observation RHEED et STM. Sur la fig.4.3 on peut voir ainsi la morphologie de couches de Mo, que nous avons fabriquées lors de notre étude, suivant la méthode décrite ci-dessus. La surface est alors constituée de terrasses atomiquement planes séparées par des marches atomiques parallèles et régulièrement espacées, avec une largeur moyenne ici de 150 nm. La période et l'angle des marches varient de tranche en tranche de saphir. Ils résultent de la légère désorientation (moins de 0.1 °) du substrat de saphir par rapport au plan (11$\bar{2}$0), provoquée lors du polissage par le fabricant.

4.3 Croissance d'Ag(111)/Mo(110)

Afin d'optimiser les conditions de fabrication des nanostructures bimétalliques, nous avons tout d'abord voulu approfondir notre connaissance de la croissance sur Mo(110) de chacun des éléments, en particulier l'Ag. Comme tous les métaux de structure cubique faces centrées (cfc),

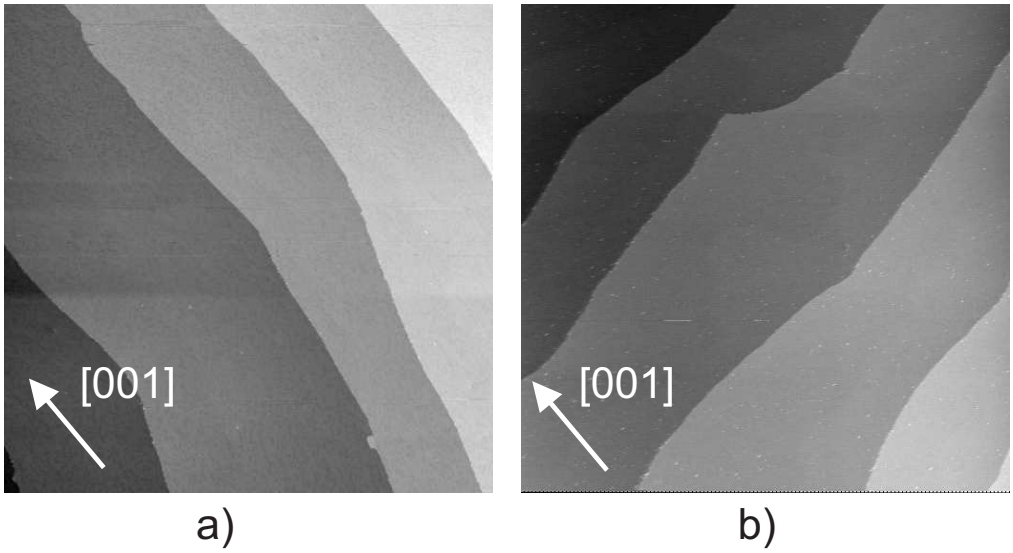

FIG. 4.3 – *Images STM de 600 nm×600 nm de deux couches tampon de Mo*(110)*/Al*$_2O_3(11\bar{2}0)$ *présentant des marches d'orientations différentes: a)parallèles à la direction Mo*$[001]$ *; b)perpendiculaires à la direction Mo*$[001]$

Ag pousse selon la direction [111] correspondant au plan le plus dense de la structure cfc simple. L'épitaxie sur un plan (110) d'un réseau cubique centré (cc) peut s'effectuer de deux manières. La famille de rangées d'atomes la plus dense du cfc(111) est <110> (fig.4.4 d). Cette famille de rangées va chercher à s'aligner avec une famille dense de cc(110), dont les deux premières proches en densités, sont <001> et <111> (fig.4.4 a). Le premier cas d'épitaxie est qualifié de Nishiyama-Wassermann (NW), et donne lieu à une orientation unique (fig.4.4 b). Le second cas est qualifié de Kurdjumov-Sachs (KS), et donne naissance à deux familles de cristallites, mâclés autour de la direction [001] (fig.4.4 c).

La sélection de l'une ou l'autre des relations d'épitaxie a été expliquée par des raisonnements purement géométriques en tenant compte de la correspondance des distances interatomiques des deux structures [103, 115] et par des calculs de l'énergie d'interaction entre les atomes des deux plans, en fonction de l'orientation des mailles respectives [116, 117]. Les relations constatées expérimentalement dépendent du couple d'éléments et des conditions de dépôt et on constate en général qu'il y a un bon accord entre modèle et expérience.

En ce qui concerne l'Ag, les critères théoriques géométriques et énergétiques prédisent une relation d'épitaxie de type KS avec les métaux réfractaires cc. Il existe dans la littérature plusieurs travaux sur la croissance de l'Ag sur Mo(110) ou sur W(110) [103, 118–122]. Ils montrent que Ag croît sur Mo avec une relation d'épitaxie Ag(111)/Mo(110) et une orientation de type Kurdjumov-Sachs Ag$[1\bar{1}0]$//Mo$[1\bar{1}1]$. A température ambiante l'Ag se dépose sur Mo selon un mode Frank van der Merwe (couche par couche), jusqu'à une épaisseur critique de 3 MC [119, 123]. Pour une

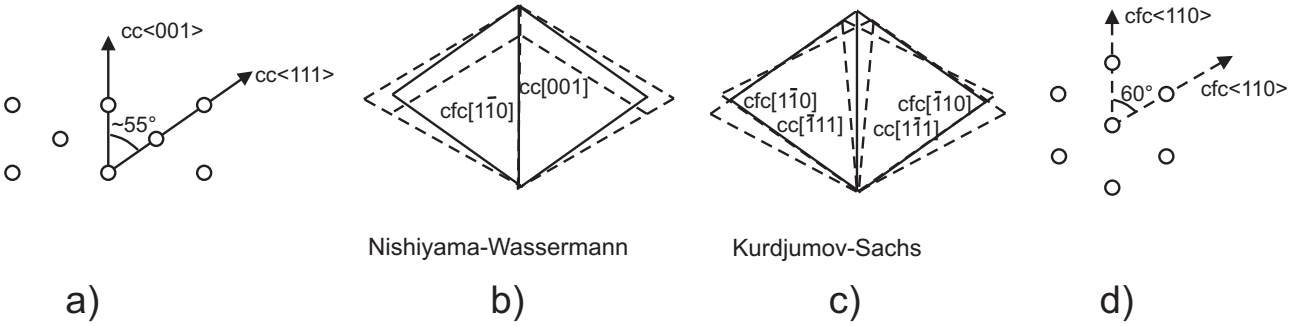

FIG. 4.4 – *Illustration schématique des plans a) cc*(110) *et d) cfc*(111) *et des relations d'épitaxie pour cfc*$< 1\bar{1}0 >$*//cc*$< 1\bar{1}1 >$ *dites b) Nishiyama-Wassermann cfc*$[1\bar{1}0]$*//cc*$[001]$ *et c) Kurdjumov-Sachs cfc*$< 1\bar{1}0 >$*//cc*$< 1\bar{1}1 >$

température de dépôt supérieure à 600 K, la croissance est de type Stranski-Krastanov avec des îlots de même orientation que la couche bidimensionnelle. Les îlots commencent à croître après les deux premières MC [120, 121].

Pour réaliser le système de fils auto-organisés de [Fe/Ag], il est préférable que les conditions de dépôt, plus précisément la température, ne varient pas entre le dépôt de l'Ag et celui du Fe. En effet la technique de préparation suppose un codépôt ou un dépôt successif de ces deux éléments. Une étude préliminaire est donc nécessaire pour déterminer la température correspondant le mieux à une croissance couche par couche du dépôt d'Ag et de Fe sur Mo(110) (Frank van der Merwe).

Pour la croissance de l'Ag, nous avons effectué des essais à trois températures de dépôt: température ambiante 300 K (TA), 350 K et 450 K. Afin de suivre l'évolution de la croissance nous avons réalisé une étude en fonction de l'épaisseur, en utilisant des échantillons d'Ag en coin à l'aide du cache mobile installé dans la chambre d'évaporation du bâti ultra-vide. Nous avons contrôlé la vitesse de dépôt avec la balance à quartz et en mesurant les oscillations d'intensité RHEED pendant le dépôt. Cette vitesse était environ 0.2 Å/min pour tous les dépôts. Cette vitesse a été corroborée par les mesures de taux de recouvrement au STM.

Les oscillations d'intensité RHEED pendant le dépôt et les images réalisées par STM montrent que l'Ag se dépose couche atomique par couche atomique, quelle que soit la température. Pour 10 MC, la surface est toujours couverte d'îlots de hauteur monoatomique (fig.4.5c). Les images STM (fig.4.5a,b) montrent que l'Ag forme deux domaines de reconstruction de corrugation inférieure à 0.25 Å, avec la même périodicité de ~ 1.8 nm, observés pour toutes les températures. Les domaines sont désorienté les uns par rapport aux autres d'un angle de $110 \pm 5\,^{\circ}$. Les deux jeux de lignes périodiques les délimitant sont approximativement parallèles aux directions $[\bar{1}12]$ et $[1\bar{1}2]$ de Mo(110) théoriquement à $35.26\,^{\circ}$ de [001].

Les domaines de reconstructions apparaissent pour minimiser les contraintes de surface et diminuer l'énergie élastique et du fait que l'Ag cherche à suivre les deux relations possibles d'épitaxie de type Kurdjumov-Sachs d'un cfc(111)/cc(110), fait favorable à la formation de ces domaines de

reconstructions (fig.4.6).

Dans la fig.4.6, nous avons schématisé le réseau direct obtenu par superposition d'une couche atomique de Ag(111) avec le réseau atomique de Mo(110), en supposant un réseau rigide incommensurable pour l'Ag en relation d'épitaxie Kurdjumov-Sachs. Les rangées Ag[$1\bar{1}0$] sont parallèles à l'une des deux directions <111> de Mo, [$1\bar{1}1$] (partie gauche du schéma) ou [$1\bar{1}\bar{1}$] (partie droite du schéma). On constate qu'il apparaît des domaines périodiques où les deux réseaux sont à peu près en phase, séparés par des bandes dont la direction moyenne est inclinée par rapport à Mo<111> et où les réseaux sont décalés. Ce schéma s'adapte très bien aux domaines de reconstruction obtenus expérimentalement (image de droite). Cette interprétation permet d'expliquer la direction et la périodicité des lignes de reconstruction.

Pour la compréhension des reconstructions de Ag/Mo(110), on peut comparer nos résultats à ceux de Kim et *al.* [124,125] et Deisl et *al.* [126], pour le système Ag/W(110), surface très similaire à Mo(110). D'après Kim, une monocouche complète d'Ag présente une surface reconstruite sous la forme de domaines cc pseudomorphes séparés par des lignes de dislocations d'une épaisseur de 0.22 Å et de périodicité de 3.1 nm. Ces arêtes sont parallèles aux directions W[$\bar{3}37$] et W[$\bar{3}3\bar{7}$] du réseau de W et sont formées d'atomes déplacés par rapport aux sites cc. Il en résulte une extension locale de la maille selon les directions <111> de W(110) qui relaxe une partie des contraintes de désaccord paramètrique. Deisl a étudié l'évolution des reconstructions de la surface d'Ag en fonction du taux de couverture. Pour une monocouche il obtient des lignes de dislocation parallèles à W[$\bar{1}12$] avec des périodicités variant de 3.5 à 5 nm, séparant des domaines pseudomorphes. Kim observe qu'un recuit à 500 K transforme la figure initiale de reconstruction en un réseau unique de tranchées parallèles à [001] dont la périodicité est de 2.9 nm le long de [$1\bar{1}0$]. Cette configuration, qui correspond à une relation d'épitaxie NW, n'est pas stable et la surface ramenée à 300 K reprend la première structure.

A partir d'une épaisseur d'environ 3 MC, l'influence en surface des reconstructions s'atténue. On constate en même temps la formation de dislocations aux "joints de grains" qui se forment entre les domaines de reconstruction (fig.4.5c).

Enfin la figure 4.7 montre à grande échelle la morphologie de surface d'un dépôt de 4 MC d'Ag effectué à deux températures différentes: à 450 K la couche d'Ag est presque continue, contrairement à celle qui est élaborée à température ambiante. Nous verrons que ce résultat est important pour la suite de notre étude.

4.4 Croissance de Fe/Mo(110)

Les systèmes Fe/W(110) et, dans une moindre mesure, Fe/Mo(110) ont été très étudiés du point de vue de la croissance par MBE et de leur propriétés magnétiques. La première étude sur Fe–cc(110) a été rapportée en 1982 par Gradmann et Waller [127].

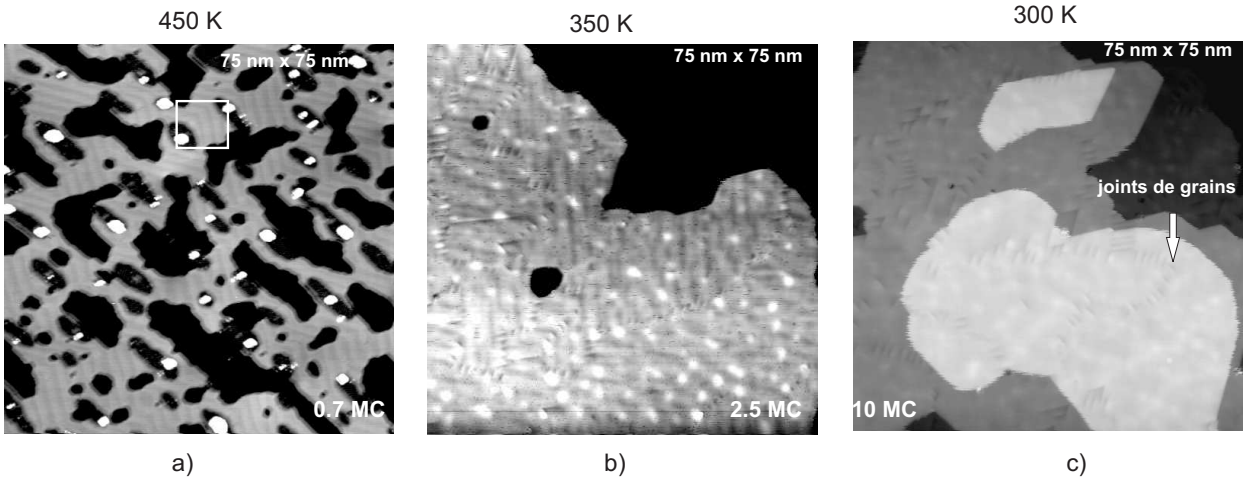

FIG. 4.5 – *Images STM de 75 nm×75 nm sur les surfaces d'Ag*(111)*/Mo*(110) *correspondant à: a) 0.7 MC déposées à 450 K; b) 2.5 MC déposées à 350 K; c) 10 MC déposées à 300 K*

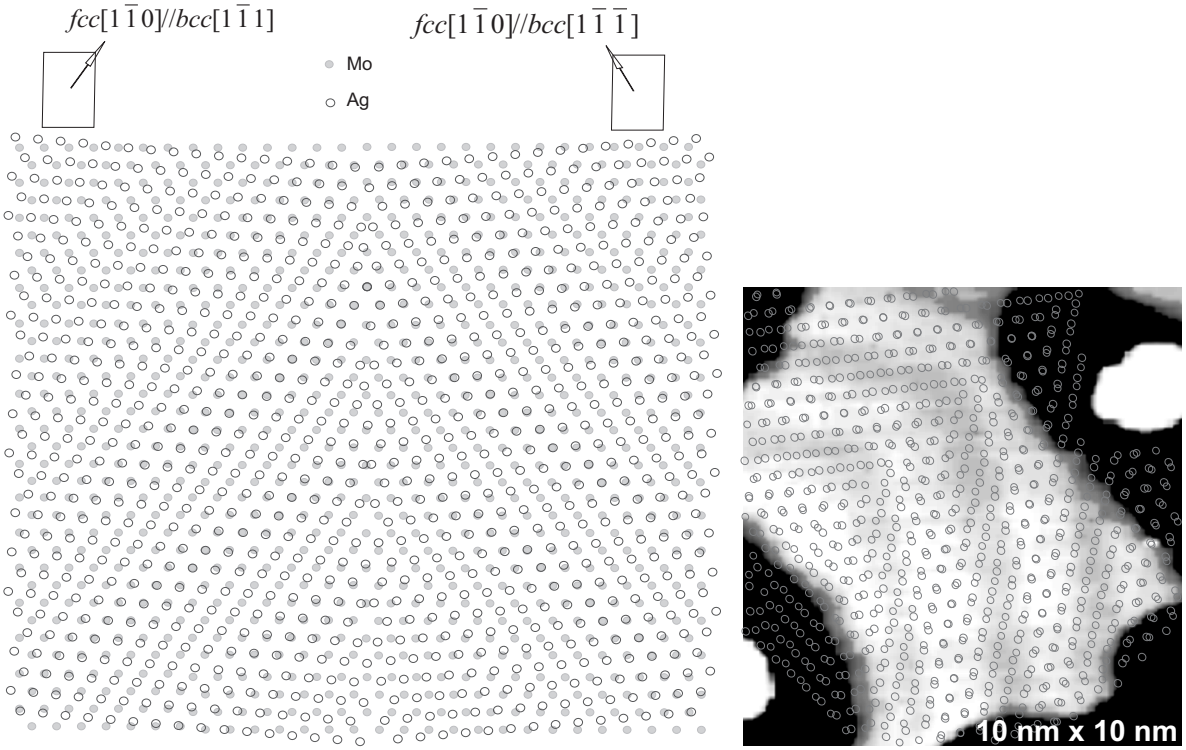

FIG. 4.6 – *Formation des reconstructions sur la surface Ag*(111)*/Mo*(110) *par épitaxie suivant les deux orientations. A gauche sont représentées les deux surfaces,* (110) *du Mo en cercles pleins et (111) d'Ag en cercles simples et à droite la superposition de ce schéma avec une image STM (correspondant au carré blanc dans la fig. 4.5a)*

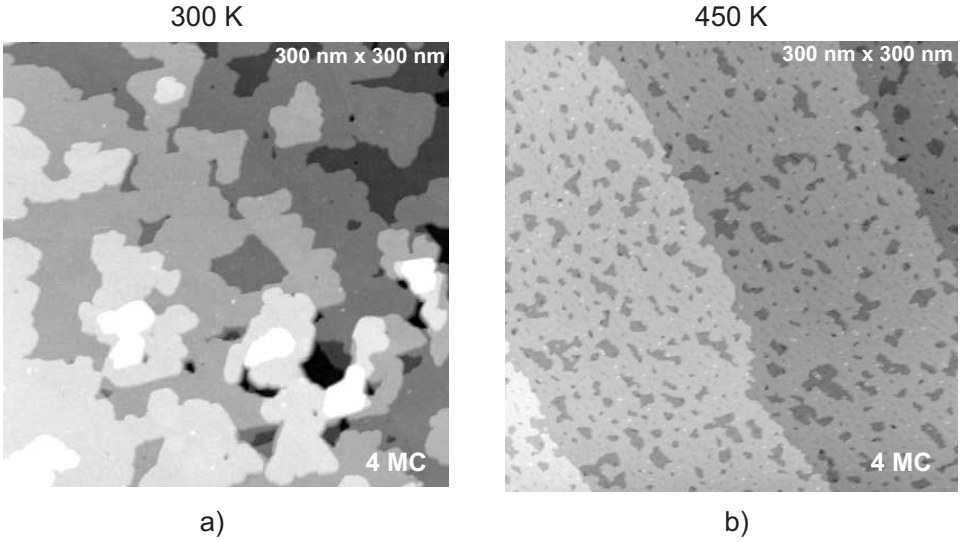

FIG. 4.7 – *Images STM de 300 nm×300 nm sur les surfaces d'Ag*(111)*/Mo*(110) *correspondant à ∼4 MC déposées à: a) 300 K; b) 450 K;*

Différents aspects de la croissance ont fait l'objet de ces études: la non-réactivité à l'interface [128, 129], la diffusion des adatomes (W [130, 131] et Mo [23]), la croissance et la structure de la première MC [8, 127, 132–135], la formation de dislocations et leur structure (W [127, 133, 136, 137] et Mo [138–140]), la croissance des couches continues (W [134, 135, 137] et Mo [141, 142]), la rugosité cinétique [41, 42, 114], la formation des bandes d'une ou deux MC par décoration des marches [8, 9, 143, 144], la croissance de type Stranski-Krastanov de nanostructures préparées à haute température ou par recuit (W [145–152] et Mo [138, 139]).

Pour les deux systèmes, Fe/Mo(110) et Fe/W(110), la croissance commence par une première MC pseudomorphe à toute température, parfaitement remplie avant que les suivantes ne commencent à se développer [22]. A température ambiante la croissance continue avec la formation de couches rugueuses, alors qu'à température élevée la croissance se poursuit dès la deuxième MC selon le mode Stranski-Krastanov. La relaxation des contraintes s'opère selon deux modes successifs de reconstruction de surface ([138, 139]): 1) pour 1 MC<Θ<2 MC relaxation 1D avec des lignes de dislocation parallèles à la direction [001] qui correspondent à l'insertion d'une rangée atomique supplémentaire le long de la direction [1$\bar{1}$0], 2) pour Θ>2 MC relaxation 2D sous la forme d'un réseau bidimensionnel de dislocations de symétrie hexagonale.

La croissance du Fe sur Mo(110) par DLP a donné lieu à un travail important dans le cadre de plusieurs thèses du Laboratoire Louis Néel [20, 21, 99]. Une synthèse de ces études fait l'objet d'une revue [22]. En résumé, nous avons montré que les dépôts épitaxiés fabriqués par DLP étaient d'une qualité similaire à leurs homologues faits par MBE et que le processus de croissance suivait essentiellement les mêmes étapes. La comparaison entre MBE et DLP a été aussi discutée dans

[100]. La seule différence notable entre les deux techniques est la mobilité accrue des adatomes en PLD. Pour Fe/Mo(110), nous avons montré que par rapport à la MBE, le taux de diffusion initial sur la surface était supérieur de 4 ordres de grandeur en DLP. C'est la conséquence de l'énergie élevée des espèces évaporées lorsqu'elles arrivent sur le substrat [23]. Il en résulte une modification des échelles de températures caractéristiques dans les processus de croissance, en l'occurence une diminution en DLP. Par exemple le Fe croît couche par couche dans la gamme de température 400 K–500 K dans nos conditions habituelles de dépôt mais cette frontière en température peut être abaissée en augmentant la fluence du laser.

4.5 Système de nanofils (Fe,Ag)/Mo(110)

4.5.1 Choix des systèmes et des procédures de dépôt

L'essentiel de nos travaux a été consacré au système Fe/Ag/Mo(110). Plusieurs facteurs ont motivé notre choix. D'abord nous avions au laboratoire une bonne expérience du système Fe/Mo(110), dans tous les aspects de sa croissance, alors que nous n'avions pas effectué d'étude systématique du processus de croissance du Co sur Mo(110). Mais le facteur décisif est venu du système lui-même: d'après [11], les réseaux de nanofils Co,Ag sont moins stables que pour le Fe, puisqu'il apparaît un réseau de dislocations le long de Mo[$1\bar{1}0$] dès la première couche. Nous montrerons brièvement à la fin de ce chapitre que notre choix initial s'est trouvé conforté à l'occasion du seul essai effectué sur Co,Ag.

D'après [11], la formation des bandes alternées Fe/Ag dépend fortement de la température de dépôt et il est précisé que leurs systèmes ont été fabriqués dans la gamme (370 K–420 K). Tout en tenant compte de cette information, nous nous sommes appuyés sur les deux études précédentes pour sélectionner la température de dépôt qui nous semblait la plus favorable dans notre cas. C'est à 450 K que la couche d'Ag est la plus continue et nous savons qu'à cette température la croissance du Fe procède couche-par-couche (section 4.4). La majeure partie des préparations décrites ci-dessous ont donc été faites à cette température. A la fin de ce chapitre nous parlerons brièvement de quelques essais infructueux effectués à des températures plus basses

Dans leurs travaux, Tober et *al.* [11] ont utilisé deux types de méthodes de dépôt suivant le métal sans donner beaucoup d'explications: codépôt (Fe,Ag) dans un cas et dépôt successif (Ag puis Co) dans l'autre. Compte tenu de la différence de technique d'évaporation, nous avons cherché à définir les conditions les plus favorables en essayant différents types d'approche pour le système Fe/Ag. Une autre de nos motivations consistait à comprendre pourquoi la structuration en bandes périodiques n'était stable que jusqu'à 4 MC et finalement comment il serait éventuellement possible d'augmenter cette épaisseur. Ceci nous a poussé à négliger le codépôt dont on connaissait

déjà le résultat et à choisir les deux approches suivantes:

- Bicouche avec dépôt successif d'Ag puis de Fe
- Multicouche avec dépôt séquentiel par alternance de fractions de MC d'Ag puis de fractions de MC de Fe

4.5.2 Dépôt de Fer sur l'Argent

Nous avons opté pour l'alternance Ag puis Fe pour deux raisons. Tout d'abord du fait de la baisse de coordination en surface, la densité d'électrons contribuant aux liaisons est plus forte, donc les atomes de surface souhaiteraient adopter un paramètre de maille plus petit que celui adopté dans la phase massive. Ainsi, il est plus favorable de faire remonter les plus gros atomes qui se sentiront moins contraints en surface que les atomes plus petits. La plus faible énergie de surface de l'Ag par rapport au Fe ne peut que renforcer cet effet. L'effet surfactant pour les couples d'éléments respectant l'un de ce deux critères est usuel, par exemple Co/Cu ou Co/Au.

Un autre paramètre à mettre au point était la composition relative Fe/Ag. Afin de suivre continuement l'évolution de la morphologie des nanostructures avec la stoechiométrie, nous avons systématiquement mis en œuvre des dépôts sur des coins en épaisseur en utilisant le cache mobile devant le substrat.

Dans un premier temps, nous avons déposé le Fe en coin sur une couche d'Ag, dans le but d'observer les conditions d'apparition de la structuration en fils en fonction de l'épaisseur du Fe. Nous sommes partis d'une surface d'Ag de 1.5 MC ce qui assurait un recouvrement maximum du Mo et offrait une juxtaposition de régions comportant 1 MC et 2 MC d'Ag. Le Fe a été évaporé sur la surface d'Ag immédiatement après et à la même température de 450 K. Toute la série d'échantillons a été préparée sur une couche tampon de Mo dont les marches étaient orientées parallèlement à la direction [001] (fig.4.3a).

La figure 4.8 présente une succession d'images STM prises le long du coin pour un taux de Fe croissant jusqu'à une épaisseur nominale de 2 MC. On observe une corrugation à partir de 0.75 MC de Fe, qui évolue selon des configurations successives très différentes, que nous avons analysées en fonction du taux de Fe, $\eta = \frac{n_{Fe}}{n_{Fe}+n_{Ag}}$, où n est le nombre de monocouches :

- Pour $\eta < 0.3$, on observe toujours les réseaux de reconstructions qu'adopte l'Ag sur la face (110) du Mo (section 4.3). À ce stade, le Fe vient se déposer sur le réseau de reconstructions ou en substitution dans l'Ag et il n'y a vraisemblablement pas assez de Fe pour observer les bandes Fe/Ag.
- Pour $0.3 < \eta \leq 0.5$, il apparaît des bandes Fe/Ag parallèles à [001] qui sont régulières et les mieux définies pour $\eta = 0.5$. Ces bandes ont des hauteurs de 0.4 Å et de 1.4 Å, une longueur moyenne de ≈30 nm selon [001] et une périodicité de 2-3 nm selon $[1\bar{1}0]$.
- A partir de $\eta > 0.5$, les bandes ondulent, forment des zigzags et finalement aboutissent à une

structure en damier lorsque deux zigzags se rencontrent (pour $\eta > 0.6$). Nous reviendrons plus loin sur ces structures.

De ces expériences nous déduisons les conditions optimales pour fabriquer des bandes sur plusieurs monocouches:

– L'ordre Ag puis Fe est judicieux: on a vérifié que Ag ne remonte pas en bloc à la surface. Il ne nous a pas semblé utile de faire l'expérience inverse.
– La stœchiométrie (1:1) est celle qui correspond à des bandes les plus rectilignes et les mieux organisées périodiquement. On vérifie donc qu'il existe une taille optimale des domaines de contrainte que représentent ces bandes.
– Cette stœchiométrie étant critique, il est nécessaire pour la suite de la croissance, de diminuer la séquence d'alternance des couches individuelles de Fe et d'Ag, afin de conserver en permanence la composition du système dans la zone de formation des bandes.

4.5.3 Dépôt alterné Fe/Ag

Sur la base des conclusions précédentes, nous sommes passés à l'étape suivante qui a consisté à faire croître le système de nanobandes en dépôts alternés successifs d'une fraction x de monocouche sur un nombre de séquences n. Différents systèmes $[Fe_x/Ag_x]_n$/Mo(110)/$Al_2O_3(11\bar{2}0)$, ont été réalisés pour n variant entre 1 et 12. Pour x nous avons essayé 0.1 MC, 0.3 MC, 0.5 MC, 1 MC et 1.5 MC. Après de nombreux essais, il s'est avéré que les bandes les plus régulières et les plus reproductibles ont été obtenues pour x=0.5 MC. C'est cette série que nous présentons en détail ici.

La procédure de dépôts alternés sur notre appareillage est complètement automatique. Nous programmons des macros qui contrôlent les différentes étapes. Le porte cible comprend les deux cibles de Fe et d'Ag collées côte à côte. Cette cible est simplement translatée verticalement en face du faisceau laser pour évaporer Fe ou Ag. Cependant l'Ag et le Fe ont des paramètres d'ablation sensiblement différents, ce qui nous a obligés à faire de nombreux essais pour optimiser la procédure. En effet, il faut une fluence plus forte que celle de Fe pour évaporer une quantité d'Ag identique par unité de temps. Pour évaporer des quantité identiques de Fe et d'Ag nous avons plutôt choisi de garder la même focalisation pour les deux métaux et de jouer plutôt sur la durée du dépôt. Le choix de la fluence unique a conduit à une vitesse moyenne de dépôt de 0.2 Å/min pour Ag et de 0.45 Å/min pour Fe, mesurée à l'aide de la microbalance à quartz. Notons que ces échantillons ont été fabriqués sur une série de couches tampon de Mo(110) dont la direction des marches était perpendiculaire à [001](fig.4.3b). Comme précédemment, tous les dépôt ont été faits à une température de 450 K.

Dans la figure 4.9 sont présentées les images STM correspondant aux différents stades de croissance du système $[Ag_{0.5}Fe_{0.5}]_{n=1,12}$/Mo(110) en fonction du nombre n de couches atomiques. Les configurations sont très similaires à l'étude précédente avec apparition successive de "bandes",

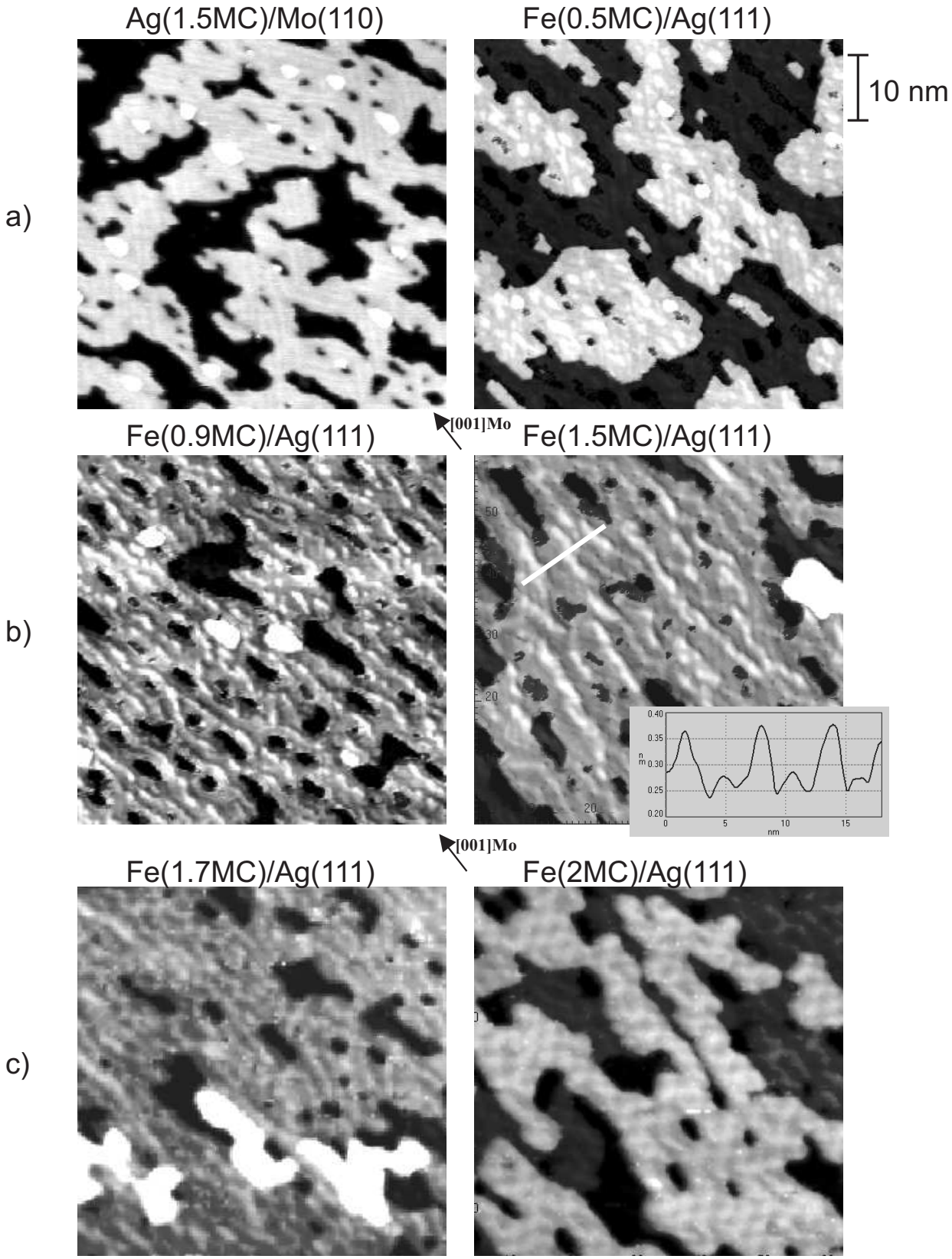

FIG. 4.8 – *Images STM de 60 nm×60 nm sur les surfaces Fe/Ag(1.5MC)/Mo*(110) *en fonction de l'épaisseur de Fe, correspond à* $\eta = \frac{n_{Fe}}{n_{Fe}+n_{Ag}}$ *avec: a)* $\eta < 0.3$*; b)* $0.3 < \eta \leq 0.5$*; c)* $\eta > 0.5$*;*

de "zigzags" et de "damiers". Les bandes ont une corrugation de 0.5 Å et une périodicité de 3.5 nm, et sont présentes jusqu'à 4 MC (fig. 4.10). Au-delà apparaissent progressivement les damiers. Pour des épaisseur comprises entre 4 et 6 MC les bandes et les damiers coexistent, répartis sur différentes régions de la surface. Les damiers ont une période moyenne de 5.8 nm dans la direction $[1\bar{1}0]$ et de 3.6 nm dans la direction [001]. Au-delà de 6 MC les damiers sont présents mais s'atténuent progressivement. Au-delà de 10 MC ils ne sont plus visibles et la surface devient plus rugueuse (présence de marches atomiques).

Dans le but d'étudier plus en détail le premier stade de croissance, nous avons également déposé des séquences plus faibles de $[Ag_{0.3}Fe_{0.3}]_n$, où n prend les valeurs 1, 2, 3. La figure 4.11 montre l'image STM de la surface lors du début de croissance de la deuxième monocouche. Elle est constituée d'îlots allongés, orientés en moyenne suivant la direction Mo[001], et répartis aléatoirement sur la surface. Ces îlots ont une largeur minimale à peu près uniforme de $\sim$5 nm. De plus, comme le montre le profile STM de l'un d'eux, nous observons une différence de hauteur entre les bords des îlots et le milieu, ce qui nous laisse supposer la formation de tri-bandes Ag-Fe-Ag dès ce stade de croissance. Les détails reportés dans les zooms de droite révèlent la présence des bandes de la première monocouche.

4.5.4 Discussion

La première expérience sur la bicouche, où le Fe était déposé sur une couche d'Ag, nous a donné des indications sur les conditions d'apparition de la corrugation. Les bandes Fe/Ag obtenues avaient les caractéristiques attendues mais il ne nous a pas paru judicieux d'utiliser cette option pour faire croître les nanostructures plus épaisses, car la formation de bandes par dépôt de Fe sur une couche épaisse d'Ag avait nécessité un transport de matière important. Nous avons donc préféré continuer en utilisant la méthode du dépôt alterné par fractions de monocouches, qui nous permettait d'une part de garder en continu la composition Fe,Ag favorable à la formation des bandes, et d'autre part d'étudier leur structure et leur période en fonction d'un nombre quelconque de couches Θ. C'est avec cette procédure que nous avons pu suivre en détails l'évolution de la morphologie de la surface. A posteriori il nous a semblé également que la régularité des bandes est meilleure (comparer par exemple les figures 4.8 b) et 4.9 a), toutes les deux pour un recouvrement proche de 2 MC). Nous pouvons maintenant comparer nos résultats avec ceux de Tober et *al.* [11], comprendre l'évolution de la morphologie en fonction du modèle qu'ils ont proposé et sur la base de notre étude essayer de comprendre le comportement de la surface au-delà de l'épaisseur critique de stabilité des bandes à savoir 4 MC.

1) $\Theta < 4$MC:

La corrugation en bandes est similaire à celle qui avait été obtenue par Tober et *al.*. Intéressons-nous d'abord à la surface correspondant aux deux premières monocouches (première image de la

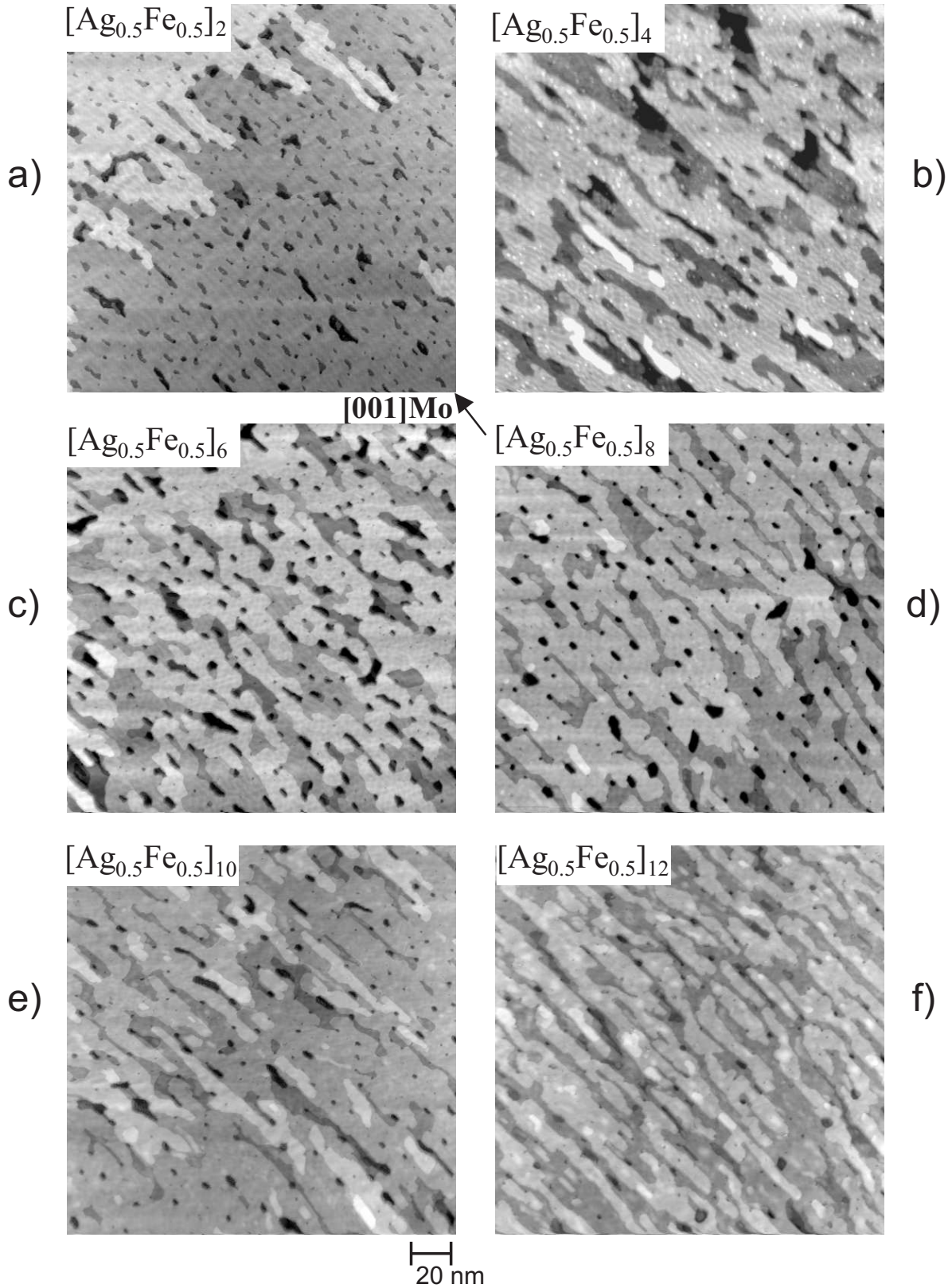

FIG. 4.9 – *Images STM de 200 nm×200 nm pour les systèmes $[Ag_{0.5}Fe_{0.5}]_n$, où n est 2, 4, 6, 8, 10 et respectivement 12.*

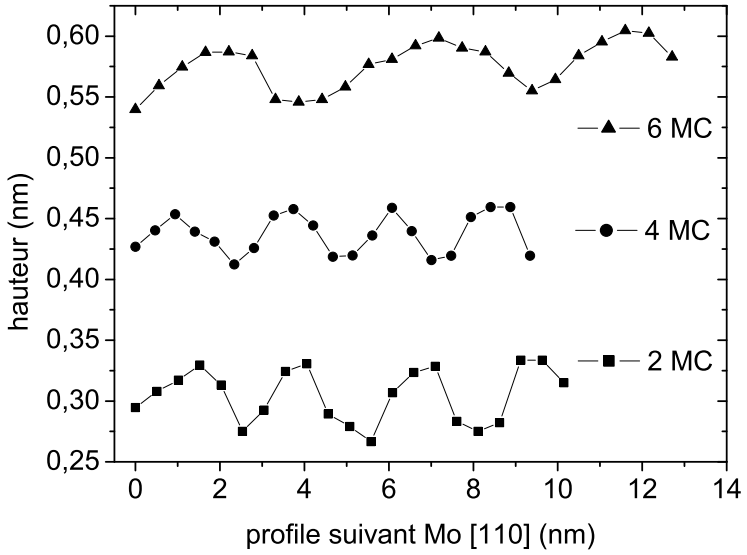

FIG. 4.10 – *La périodicité de fils déterminé par STM pour* $[Ag_{0.5}Fe_{0.5}]_n$ *quand: a) n=2; b) n=4; c) n=6*

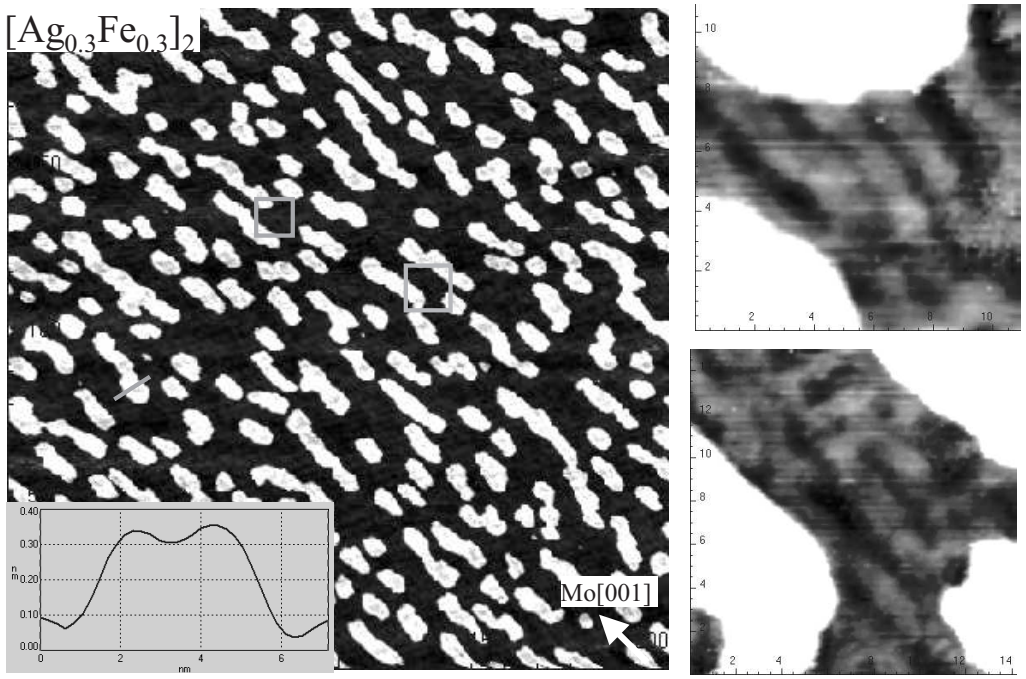

FIG. 4.11 – *Image STM de 200 nm×200 nm et les zooms (11 nm×11 nm et 14 nm×14 nm) correspondant aux carrées gris, pour le système* $[Ag_{0.3}Fe_{0.3}]_2$

figure 4.9). La configuration est très homogène, avec une grande régularité des bandes y compris au passage de la marche atomique où on peut observer une continuité des bandes d'une monocouche à la suivante. La structuration qui apparaît au bord de marche correspond exactement à celle de la terrasse du bas, témoignant de la continuité de la croissance en bandes alternées de la troisième monocouche. La période de 3.5 nm est cependant supérieure à celle qui est observée par Tober et *al.* de 2.3 nm$\pm$0.2 nm. Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce phénomène.

En nous reportant à la figure 4.9, il est clair que la qualité de la surface correspondant à 4 MC est différente de celle qui correspond à 2 MC. Autant celle à 2 MC est bien ordonnée, autant celle à 4 MC comporte des zones d'épaisseurs différentes, avec des discontinuités dans le recouvrement. Peut être l'augmentation d'énergie élastique mise en jeu provoque-t-elle ces inhomogénéités, ce qui explique aussi pourquoi l'épaisseur de 4 MC est l'épaisseur critique.

2) $\Theta \gtrsim$4MC:

Tober et *al.* n'avaient pas mentionné ce qu'il se passait au-delà des 4 MC nominales lorsque la structuration en bandes disparaît, mentionnant seulement la dégradation du diffractogramme LEED qui devient diffus, et le fait que la surface devient désordonnée sur les images STM. Pour nos échantillons, la disparition des bandes laisse place à une nouvelle structure ordonnée (fig. 4.9 c) pour Θ=6 MC. La corrugation prend la forme d'un réseau hexagonal. Afin de comprendre ce changement de reconstruction, nous avons comparé cette évolution avec le processus de croissance des premières couches de Fe sur le Mo qui présente des analogies.

Il est intéressant de confronter nos expérience et celle de Tober d'une part, au cas très documenté Fe/Mo(110) et Fe/W(110) d'autre part. En effet la croissance du Fe sur Mo(110) et sur W(110) s'accompagne de la formation d'un réseau unidimensionnel de dislocations pour la deuxième couche puis bidimensionnel hexagonal pour la troisième couche. La morphologie de la surface est donc similaire au cas du (Fe,Ag), où cependant les gammes correspondantes sont plus épaisses: (2,3,4)MC pour le réseau unidimensionnel puis 5 Mc et plus pour le réseau bidimensionnel (fig. 4.12 et fig. 4.13).

La question qui se pose est la suivante: est-ce que finalement les morphologies observées pour le dépôt (Fe,Ag) ne résulteraient pas simplement de dislocations dans une couche par ailleurs désordonnée chimiquement? La corrugation des dislocations dans le cas du Fe pur est $\approx$0.4 Å pour le réseau unidmensionnel et $\approx$0.4 Å pour le réseau hexagonal. Ces valeurs sont similaires à celles trouvé dans le cas (Fe,Ag) (fig. 4.10) même si pour certaines cas une corrugation supérieure est observée (fig. 4.8). Dans ce cas la modulation est indubitablement d'origine chimique. De plus, les corrugations linéaires montrent dans le cas de (Fe,Ag) des irrégularités de hauteur et d'orientation, voire des iterruptions, qui ne sont pas rencontrées dans le cas de Fe pur. Il est donc vraisemblable qu'une modulation chimique intervienne dans notre cas. Cependant l'absence d'effet cumulatif systématique des corrugations entre Θ=2 MC et Θ=4 MC (fig. 4.10) rend improbable la formation des bandes de 4 MC. Ce point constitue une contradiction avec les expériences de Tober [11].

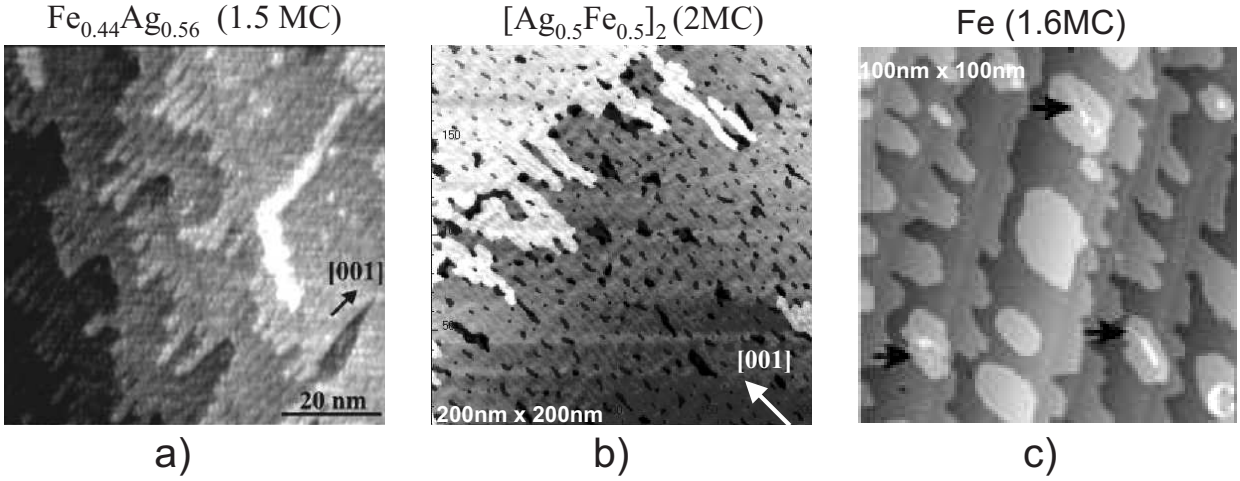

FIG. 4.12 – *Structuration unidimensionnelle suivant la direction* $[001]$ *du Mo*(110) *dans les systèmes : a)*$[Ag_{0.56}Fe_{0.44}]$*(1.5 MC) par Tober et al. [11]–formation de bandes alternatives de Fe et Ag; b)*$[Ag_{0.5MC}Fe_{0.5MC}]_2$*–formation de bandes alternatives de Fe et Ag; c) Fe(1.5 MC)/Mo(110) par Murphy et al. [139]–dislocations*

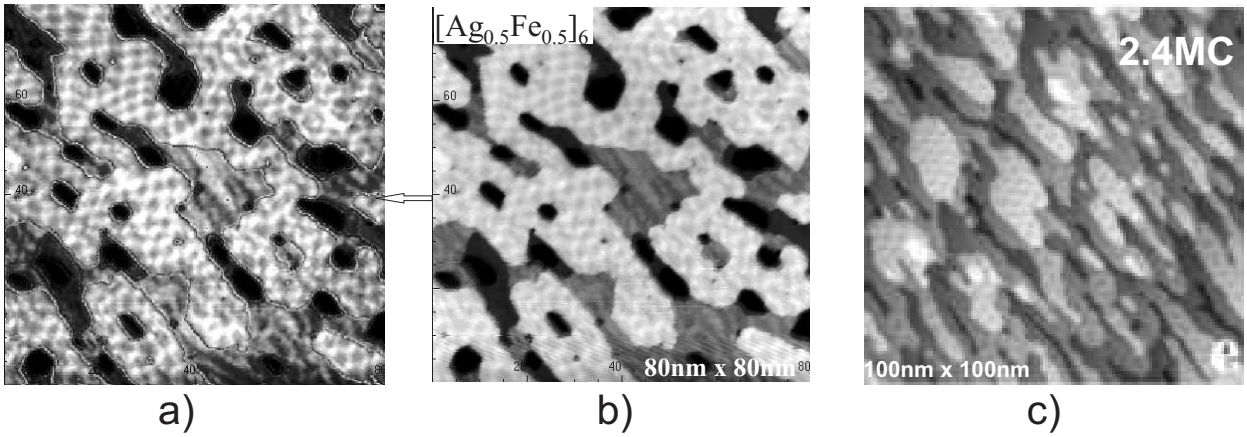

FIG. 4.13 – *Relaxation de contraintes suivant un réseau bidimensionnel présentés dans les images STM dans les systèmes: b)*$[Ag_{0.5MC}Fe_{0.5MC}]_6$*/Mo*(110)*; c)Fe(2.4 MC)/Mo*(110) *[139]; a) mise au même niveau des cinquième et sixième couches en traitant l'image b par la fonction : f=-round((image b)/0.23-0.15)+(image b)/0.23+2*(image b)*

Enfin, à notre avis la discussion sur l'origine de réseau hexagonal pour Θ>4 MC ne pourrait être que plus spéculatif encore.

En conclusion, nos nanostructures sont similaires à celles de Tober et compatibles avec leur modèle de domaines de déformation. Cependant nous sommes conscients que ni dans leur cas ni dans le nôtre il n'y a de preuve absolument sans appel de l'alternance de Fe et d'Ag. Il faudrait pour le prouver une méthode de résolution chimique suffisamment sensible. Seule la spectroscopie STM (de préférence à basse température) pourrait nous apporter cette preuve car il est fort probable que les configurations d'états de surface de Fe et d'Ag seraient très différentes. Pour cela il faudrait des surfaces parfaitement plates, accéder à la résolution atomique. Nous avons fait quelques essais mais dans les images spectroscopiques il est difficile de distinguer le contraste topographique du contraste chimique.

Nous avions pensé à la diffusion résonante des Rayons X mous mesurée aux seuils du Fe et de l'Ag, qui nous aurait permis de détecter une surstructure anisotrope. Pour cela il fallait pouvoir accéder à la géométrie de réflectivité planaire en incidence rasante et détecter des modulations de l'ordre de grandeur de quelques nm, ce qui est peu courant sur les dispositifs existant dans les synchrotrons. Nous avons dans ce but entamé une collaboration avec J.M. Tonnerre (Laboratoire de Cristallographie Grenoble) dont le montage de diffusion résonnante magnétique avait été transféré en Suisse au SLS. Le montage adéquat est en cours d'installation mais n'a donc pas pu être opérationnel dans le courant de cette thèse. Un autre projet avec J.M. Tonnerre était la diffusion aux petits angles en incidence rasante (GISAXS). Nous avons fait quelques essais en collaboration avec D. Carbone sur la ligne ID01 de l'ESRF (responsable: T.H. Metzger). Les résultats ont été encourageants. Ils ont mis en évidence la nécessité de choisir une couche protectrice de symétrie différente de celle de la nanostructure. Ceci n'est pas simple car seul le Mo garantit une réelle protection contre l'oxydation. Nous avons essayé avec le Si mais il semble que les nanostructures aient été détruites du fait de la formation possible d'un siliçure. Mais d'autres expérience de spectroscopie X en XMCD nous avaient confrontés à ce genre de problème. La solution est de faire croître sur les nanostructures quelques monocouches de Mo puis de recouvrir avec de l'Al, qui dans le cas des RX durs peut être relativement épais (5 à 7 nm). Malheureusement notre demande d'expérience de GISAXS sur ID01 n'a pas été acceptée.

4.6 Essais complémentaires et autres systèmes

4.6.1 Influence des conditions de dépôt

Nous avons décrit le processus de croissance qui nous a permis de fabriquer avec succès le système de nanofils (Fe/Ag)/Mo(110), mais il ne faut pas en déduire que ce fut un résultat immédiat. Il a fallu de nombreux essais, souvent peu reproductibles, pour en arriver là. En effet la formation

des nanofils est très sensible à la stoechiométrie des deux métaux et à la température de dépôt. Une légère variation de ces paramètres peut parfois empêcher la formation de la structuration 1D en fils périodiques. De plus, malgré l'utilisation des oscillations RHEED pendant la croissance, nous ne contrôlons pas suffisamment bien les vitesses de dépôt en DLP sur les courtes durées, ce qui entraîne des défauts de stoechiométrie. Par exemple, la figure 4.14*a*), présente la morphologie d'un dépôt de 4 MC avec excédent d'Ag effectué à 450 K: les fils sont beaucoup moins rectilignes que pour un rapport equi–atomique des deux métaux, et la périodicité est très variable sur la surface. La figure 4.14*b*) montre le résultat obtenu dans le cas d'un dépôt de 4 MC effectué à une température plus basse (440 K): la structuration 1D n'apparaît plus que par endroit et la majeure partie de la couche présente une surface en damier.

4.6.2 Essais sur d'autres systèmes: Co,Ag/Mo(110) et Fe,Ag/W(110)

Nous avons vu plus haut pourquoi nous avions choisi le couple (Fe,Ag) au début de l'étude. Le système (Co,Ag) était pourtant intéressant car il devait présenter une plus forte anisotropie d'origine magnéto-cristalline que le Fe. Nous avons fait un essai de dépôt alterné $[Ag_{0.5}Co_{0.5}]_n$ dans les mêmes conditions que pour le Fe. Le résultat est décevant (4.14*c*)) car on n'observe aucune structuration. Il faudrait sans doute reprendre l'étude systématique de la croissance comme pour Fe, Ag. Le but de notre travail n'étant pas de faire une étude exhaustive des systèmes de nanofils à démixtion, nous avons préféré nous concentrer sur le Fe.

Nous avons essayé de changer de substrat dans le but de modifier la périodicité du réseau de fils, en gardant cependant la surface cc(110). C'est ainsi que nous avons fait une tentative avec le W(110) couche tampon, dont le paramètre de maille est légèrement supérieur à celui de Mo (3.165Å au lieu de 3.147Å). L'essai a été effectué à 450 K avec une alternance $[Ag_{0.25}Fe_{0.25}]_n$. Le résultat est présenté sur la 4.14*d*). La majeure partie de la surface n'est cependant pas structurée sans doute du fait d'un écart à la stoechiométrie et comporte des zones désordonnées de démixtion sur une grande échelle.

4.7 Conclusion

Nous avons reproduit les résultats de l'étude publiée par Tober et *al.* [11] (section 4.1): formation de bandes périodiques alternées de Fe/Ag sur Mo(110) jusqu'à 4 MC nominales avec un comportement similaire. Cette auto-organisation en bandes est donc un phénomène robuste, intrinsèque au système, car elle ne dépend ni de la méthode employée (MBE ou DLP) ni du protocole utilisé (codépôt, bicouche, dépôt séquentiel alterné). Nous avons aussi essayé de comprendre pourquoi la structuration était limitée en épaisseur. Nos résultats suggèrent qu'à partir de la quatrième monocouche, l'énergie élastique emmagasinée par le système dans la direction [001] devient trop

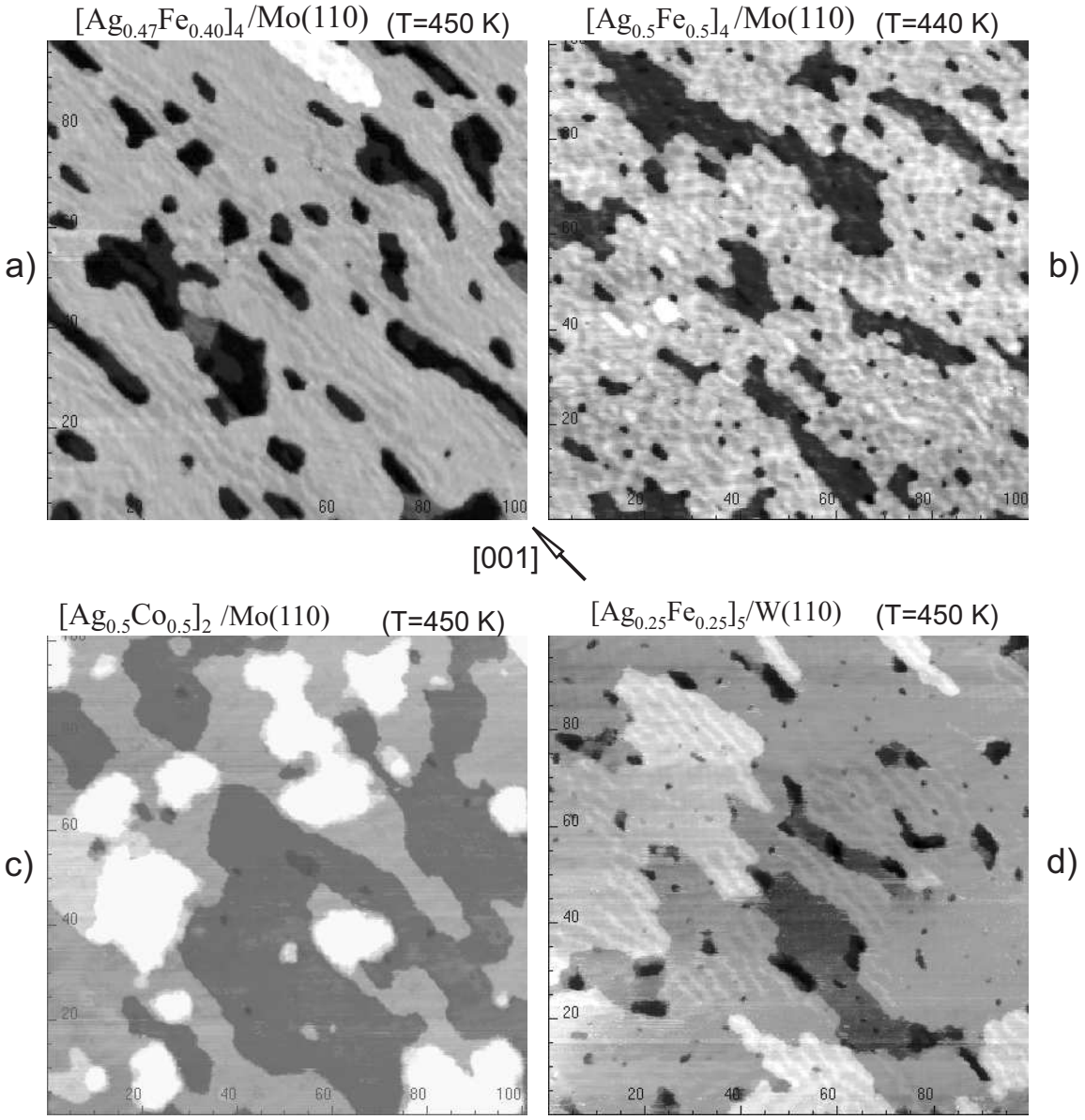

FIG. 4.14 – *Images STM de 100 nm×100 nm: a) influence de la stoechiométrie sur la formation de fils – perte en périodicité; b) influence de la température sur la structuration – perte de l'ordre; c) pas de structuration sous forme de fils en utilisant le dépôt alterné Co/Ag/Mo*(110)*; d) demixion de deux éléments Ag et Fe dans des zones différentes de la surface pour un dépôt* $[Ag_{0.25MC}Fe_{0.25MC}]_5/W(110)$*;*

élevée et favorise l'apparition d'une structure en domaines. L'apparition de la structure en damier correspond peut être à une structure hexagonale du réseau de dislocations, similaire à celui qui se forme pour les premières couches atomiques de Fe épitaxiées sur Mo(110).

Chapitre 5

Magnétisme du système (Fe,Ag)/Mo

L'étude des propriétés magnétiques des nanosystèmes n'est intéressante que si l'on en connaît relativement bien la structure. C'est le cas pour le système de nanofils alternés Fe/Ag pour $\Theta \leq 4$ MC épaisseur au-delà de laquelle apparaissent des damiers d'origine incertaine. Nous décrivons donc dans ce chapitre les propriétés magnétiques de systèmes de nanofils Fe/Ag pour $\Theta \leq 4$ MC. Rappelons que ces propriétés macroscopiques ont été mesurées sur un magnétomètre à SQUID (voir chapitre 3, section 3.3).

5.1 Résultats expérimentaux

5.1.1 Échantillon de type 1: dépôt alterné

La configuration du premier échantillon est Mo/[$Fe_{0.5MC}Ag_{0.5MC}$]$_4$/Mo(110). La figure 5.1 rappelle la topographie des fils d'une épaisseur nominale de 4 MC. Les fils orientés ont une périodicité latérale moyenne de 3.5 nm. Cette valeur correspond à 15-16 rangées atomiques de Mo suivant la direction [$1\bar{1}0$], équivalente à 8 rangées atomiques de chaque élément (Fe et Ag), du fait de la stoechiométrie 1:1 (cf. le schéma à droite de l'image).

Les cycles d'hystérésis ont été mesurés dans le plan de la couche suivant les directions Fe[001] (direction des fils), et Fe[$1\bar{1}0$](perpendiculaire aux fils). Les cycles présentés n'ont été corrigés que par la pente en champ fort. La correction supplémentaire du signal du porte-échantillon ne s'est pas avérée nécessaire, car elle n'apporte pas une contribution critique aux mesures, provoquant seulement une courbure sur les cycles (fig. 5.2).

Sur la figure 5.3 sont reportés les cycles d'hystérésis mesurés à 10 K (a) et à 300 K (b). Nous observons que l'axe difficile est suivant la direction [$1\bar{1}0$] avec à 10 K une saturation proche de 1 T. À 10 K nous obtenons $E_{\text{exp}}=\int_0^{M_s} H\,dm$=5.6$\pm$0.5 10^5J/m^3. En terme d'énergie d'anisotropie uniaxiale exprimée par E_a=Ksin$^2\,\theta$, le champ d'anisotropie est défini par $\mu_0 H_a$=2K/M_s= 0.65$\pm$0.06 T, où K est la constante d'anisotropie et θ l'angle entre l'aimantation et la direction de facile aimanta-

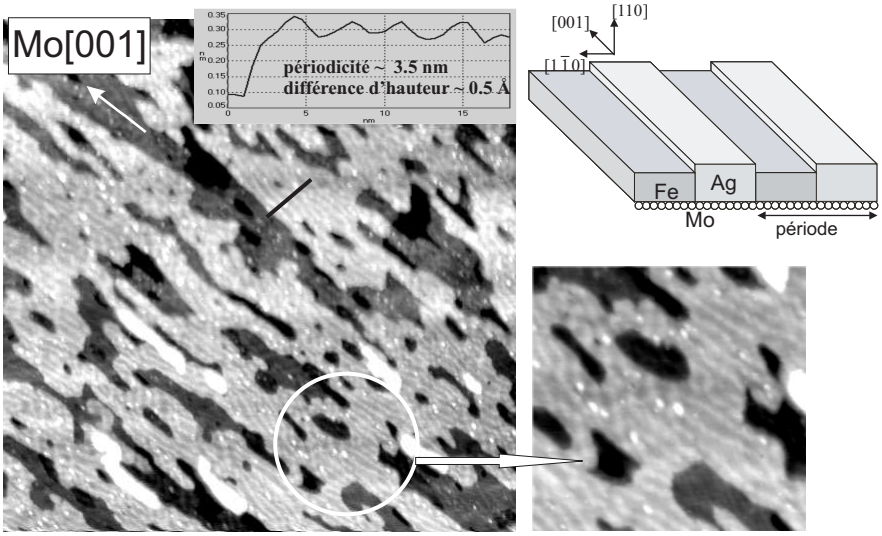

FIG. 5.1 – *Image STM de* $200\,\mathrm{nm} \times 200\,\mathrm{nm}$ *et zoom de* $60\,\mathrm{nm} \times 60\,\mathrm{nm}$ *pour le système* $[Fe_{0.5MC}Ag_{0.5MC}]_4/Mo(110)$. *Sont représentés aussi un profil suivant la direction* $[1\bar{1}0]$, *perpendiculaire aux fils (ligne noire dans la figure) et un schéma de la configuration des fils alternés Fe/Ag*

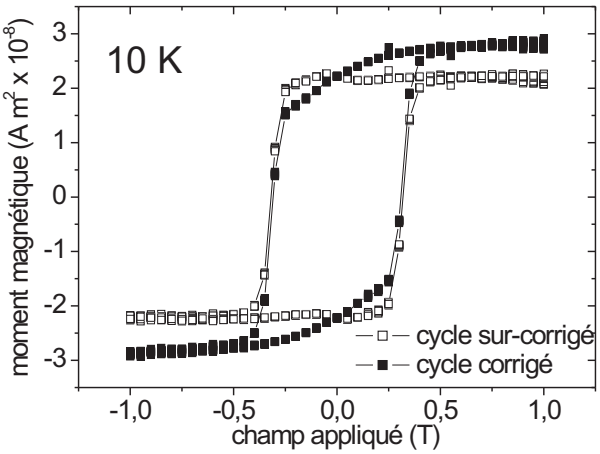

FIG. 5.2 – *Cycle mesuré à 10 K: corrigé seulement par la pente en champ fort (carrés pleins) et sur-corrigé par le signal du porte-échantillon (carrés ouverts) pour le système* $[Fe_{0.5MC}Ag_{0.5MC}]_4/Mo(110)$

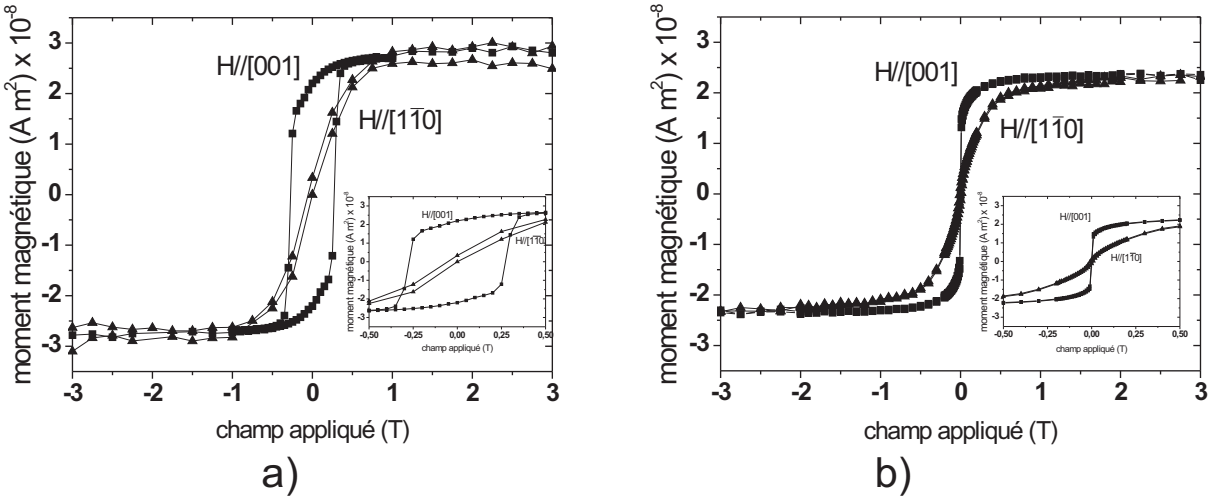

FIG. 5.3 – *Cycles d'hystérésis mesurés sur le système Mo/[$Fe_{0.5MC}Ag_{0.5MC}$]$_4$/Mo*(110) *pour un champ magnétique appliqué suivant les directions* $[001]$ *et* $[1\bar{1}0]$ *à: a)10 K et b)300 K*

tion dans le plan de la couche c.a.d l'axe des fils [001]. L'axe de facile aimantation est suivant la direction [001] et on trouve un champ coercitif $\mu_0 H_c = 0.32\,\mathrm{T}$ à 10 K. La forme du cycle d'hystéresis se caractérise par une branche très abrupte qui dénote un renversement en bloc, suggérant un phénomène de nucléation-propagation.

À température ambiante, l'anisotropie uniaxiale est réduite à $E_{\mathrm{exp}}(300\,\mathrm{K})$= $2\pm0.5\,10^5\mathrm{J/m}^3$ L'absence de coercitivité suggère un comportement superparamagnétique. On peut exclure un comportement paramagnétique parce que la susceptibilité initiale est grande et l'aimantation à saturation évolue peu avec la température. En effet, $\mathrm{M_s(TA)/M_s(10\,K)}$=0.8 au lieu de 0.97 pour le massif, ce qui s'explique par la réduction de température de Curie attendue dans les couches ultra-minces. Typiquement, en prenant les paramètres de la loi de puissance établie par exemple dans [76] pour le Nickel, on obtient $T_C(4\,\mathrm{MC})$=640 K, ce qui paraît raisonnable.

La figure 5.4(a) montre l'évolution des cycles d'hystéresis à différentes températures pour un champ appliqué selon l'axe de facile aimantation. La figure 5.4(b) présente la variation thermique du champ coercitif H_c déduit des cycles. On constate que H_c décroît rapidement avec la température. Ce comportement suggère un caractère thermiquement activé du renversement d'aimantation que nous avons analysé dans le cadre du modèle de Néel-Brown d'activation thermique.Nous avons rappelé (chapitre 2) que l'on attend la variation thermique suivante, en supposant un renversement cohérent:

$$H_c(T) = H_c(0)\left(1-\sqrt{\frac{25k_BT}{KV}}\right) \tag{5.1}$$

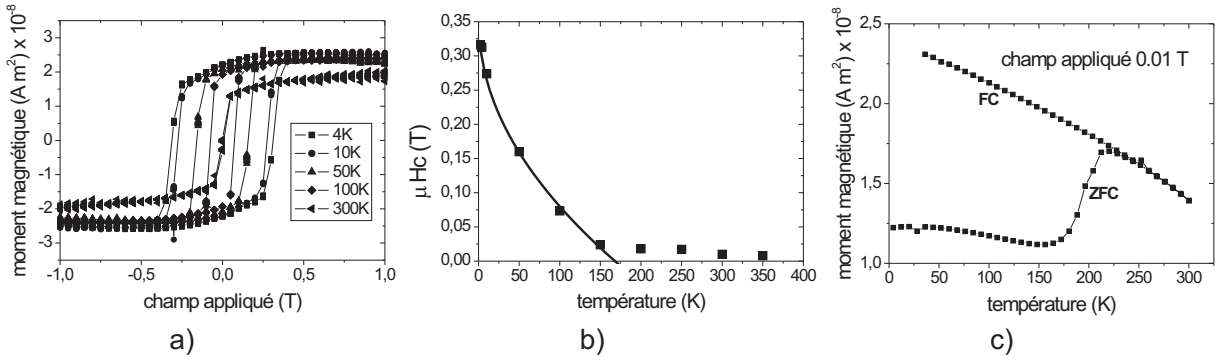

FIG. 5.4 – *Mesures magnétiques suivant l'axe de facile aimantation (direction [001]) pour le système Mo/[$Fe_{0.5MC}Ag_{0.5MC}$]$_4$/Mo(110). a)cycles d'hystérésis à différentes températures; b) variation du champ coercitif avec la température et ajustement par une fonction y=a+bx$^{0.5}$; c) mesures M(T) dans le protocole ZFC/FC*

Nous avons donc reporté sur la figure 5.4(b) le résultat de l'ajustement en $\sqrt{T}$ qui permet de déduire T_B=170 K, $H_c(0K)=\frac{2K}{\mu_0 M_s}$ = 0.35 T et KV=5.8$\times 10^{-20}$ J.

Nous avons mesuré la variation thermique de l'aimantation sous un faible champ appliqué de 0.01 T selon un protocole ZFC (mesure après refroidissement en champ nul)/FC (refroidissement sous le champ de mesure). L'hystéresis obtenu est montré dans la figure 5.4(c). Le point d'inflexion de la branche ZFC se situe vers 190 K en accord correct avec la valeur de T_B déduite de la variation thermique de l'anisotropie.

5.1.2 Échantillon de type 2: système bicouches Fe(1.5 MC)/Ag(1.5 MC)

Nous avons vu précédemment que les nanofils se formaient également si on procède par dépôts successifs, d'Ag puis de Fe. Nous avons cherché à savoir si les deux types de systèmes étaient bien similaires du point de vue magnétique comme ils le sont topographiquement, en mesurant un échantillon de type
Mo/Fe(1.5 MC)/Ag(1.5 MC)/Mo(110). La configuration des fils est la même que celle qui est présentée sur la fig. 4.8 (voir section 4.5.2).

La figure 5.5 rassemble les cycles d'hystérésis mesurés à 10 K et 300 K avec le champ appliqué dans les directions [001] et [1$\bar{1}$0].

L'axe de facile aimantation est toujours suivant la direction [001]
(E_{exp}(10 K)= 4.7$\pm$0.5 10^{5}J/m^3, E_{exp}(300 K)= 1.7$\pm$0.5 10^{5}J/m^3). Des cycles ont été mesurés selon l'axe de facile aimantation sur une gamme de température de 4 K à 300 K dans la direction [001]. Ils sont représentés sur la figure 5.6a).

Ces cycles présentent une décroissance du champ coercitif avec la température correspondant

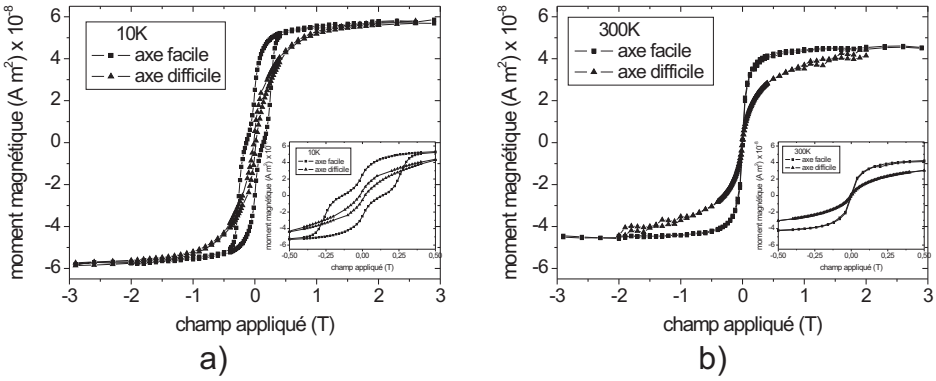

FIG. 5.5 – *Cycles d'hystérésis mesurés sur le système Mo/[Fe(1.5 MC)/Ag(1.5 MC)]/Mo*(110) *pour un champ magnétique appliqué suivant les directions* $[001]$ *et* $[1\bar{1}0]$ *à: a)10 K et b)300 K*

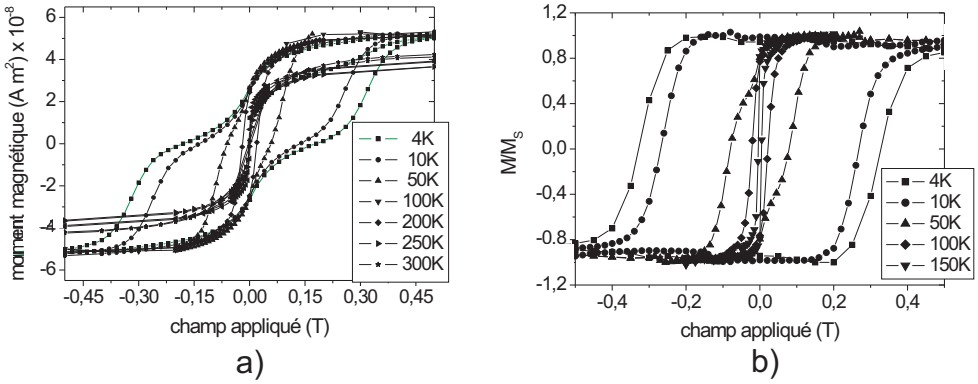

FIG. 5.6 – *Cycles d'hystérésis mesurés sur le système Mo/[Fe(1.5 MC)/Ag(1.5 MC)]/Mo*(110) *pour un champ magnétique appliqué suivant l'axe facile (direction* $[001]$*) dans une gamme de température de 4 K à 300 K a) corrigés que par la pente à champ fort; b) sur-corrigés par la soustraction du signal du port-échantillon*

à un comportement thermiquement activé. Ce système présente donc des propriétés magnétiques équivalentes à celles du système Mo/[$Fe_{0.5MC}Ag_{0.5MC}$]$_4$/Mo(110) décrit précédemment, comme le montrent par exemple les courbes d'aimantation à basse température des deux systèmes qui sont parfaitement superposables (fig.5.7).

La variation du champ coercitif en fonction de la température et son ajustement en $\sqrt{T}$ suggère $T_B \approx 80$ K. De la mesure d'aimantation en champ faible dans le protocole ZFC/FC on déduit une température de blocage de l'ordre de 125 K. Ces deux valeurs sont inférieures à celles obtenues pour le système 1 par les mêmes mesures (fig.5.8). Ceci pourait provenir de la taille des fils plus petite dans le système 2, (voir chapitre sur la croissance de fils Fe/Ag), ou de l'épaisseur totale plus faible 3 MC au lieu de 4 MC pour le système 1.

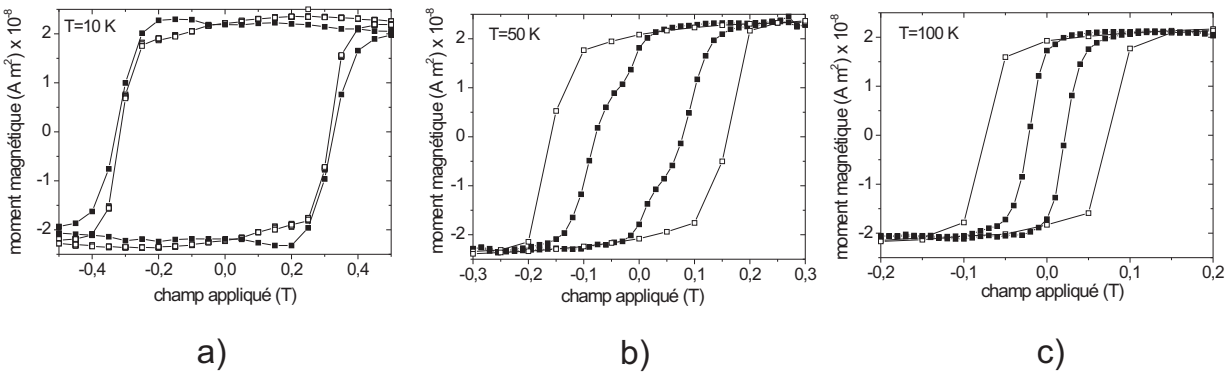

FIG. 5.7 – *Superposition de deux cycles obtenus à a) 10 K; b) 50 K; c) 100 K; pour les systèmes Mo/[Fe(1.5 MC)/Ag(1.5 MC)]/Mo*(110) *(carrés pleins) et Mo/[*$Fe_{0.5MC}Ag_{0.5MC}]_4$*/Mo*(110) *(carrés vides)*

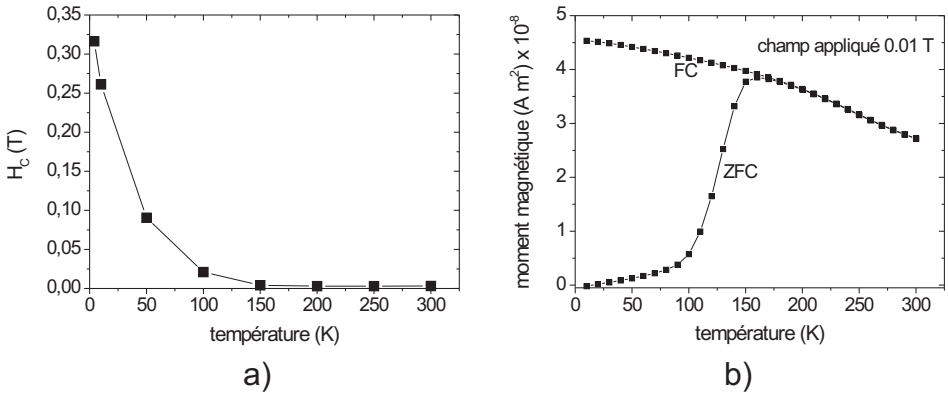

FIG. 5.8 – *Mesures suivant la direction [001] pour le système Mo/[Fe(1.5 MC)/Ag(1.5 MC)]/Mo*(110)*: a)variation du champ coercitif avec la température; b)mesures M(T) dans le protocole ZFC/FC*

5.1.3 Bilan des résultats expérimentaux

Nous constatons donc que les deux systèmes de nanofils ont un comportement magnétique similaire. Les fils sont ferromagnétiques avec une forte anisotropie uniaxiale favorisant une aimantation parallèlement aux fils. Le renversement d'aimantation est un processus thermiquement activé et les fils sont superparamagnétiques à température ambiante. Quelques aspects semblent différer d'un système à l'autre comme la valeur de la température de blocage. Dans la suite nous analysons plus en détail les résultats obtenus. Nous discuterons d'abord des propriétés d'anisotropie et ensuite de la coercivité et du processus de renversement d'aimantation.

5.2 Analyse de l'anisotropie

L'anisotropie magnétique des réseaux de nanofils Fe/Ag est de type uniaxial avec la direction de facile aimantation parallèle à l'axe des fils et une constante d'anisotropie à basse température de
K=E_{exp}=5.6±0.5 10^5J/m^3 (considérons le premier système). Nous discutons successivement les différentes contributions possibles à cette anisotropie: dipolaire, d'interface et magnétoélastique.

Pour évaluer l'anisotropie de forme ou énergie de champ dipolaire, nous assimilons le système de bandes alternées Fe/Ag à un arrangement de parallélépipèdes . En première approximation, nous supposons un réseau parfait de tels parallélépipèdes d'épaisseur t, de largeur w et avec un espacement g.

Nous rappelons la formulation explicitée par Aharoni [82], pour calculer l'énergie dipolaire d'un fil individuel. Le coefficient de champ démagnétisant d'un parallélépipède infini dans la direction perpendiculaire au grand axe a pour expression:

$$N_{fil} = \left[\frac{1-p^2}{2p}\ln(1+p^2) + p\ln(p) + 2\arctan\left(\frac{1}{p}\right)\right]/\pi \tag{5.2}$$

où p=$\frac{w}{t}$.

D'autre part, pour évaluer l'énergie dipolaire du système global de nanofils aimantés transversalement à leur axe il faut estimer l'énergie de couplage dipolaire entre les fils. Pour cela nous utilisons le calcul simple de Pant [96] dans lequel le coefficient de champ démagnétisant du réseau est égal à celui d'un fil individuel corrigé d'un facteur $\alpha(r)$ qui dépend du rapport entre l'espacement et la largeur des fils :

$$\alpha(r) = \frac{2r}{1+2r} + \frac{r}{2(1+r)^2}\left(\frac{\pi^2}{2} - 4\right) \tag{5.3}$$

où r=g/w.

Pour les dimensions approximatives du réseau de nanofils Fe/Ag, t=0.8 nm, w=1.5 nm et g=2 nm, nous avons obtenu pour un fil isolé N_{fil} ≈0.36 et pour le réseau global N_{fils} ≈0.31. Notons que pour un fil de longueur finie, qui correspondrait au système réel du fait des inhomogénéités, nous avons calculé des coefficients N de même ordre de grandeur. Par exemple N décroît seulement de 5% quand on passe d'une longueur de 100 nm (cas équivalent au fil infini) à une longueur de 10 nm.

À partir de ces calculs, nous avons estimé la valeur de l'énergie dipolaire suivant la direction $[1\bar{1}0]$ à $E_{\text{dip}} \approx (6 \pm 1) \times 10^5\,\text{J/m}^3$. Cette valeur est tout à fait similaire à la valeur expérimentale, ce qui suggère que les deux autres sources d'énergie d'anisotropie d'origine microscopique se compensent: anisotropie de surface, anisotropie magnéto-élastique. Rappelons que l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, qui pour le Fe massif favorise la direction [001], est d'un ordre

de grandeur plus faible que la valeur expérimentale et ne joue donc pas de rôle prépondérant dans les phénomènes ($K_1 \simeq 4.8\times10^4$ J/m^3).

L'énergie d'anisotropie de surface fait intervenir plusieurs types d'interfaces : les interfaces supérieures et inférieures Fe/Mo(110), parallèles au plan de la couche, favorisent l'orientation de l'aimantation suivant la direction [001], rapporté dans les Ref. [142], [153]. Pour une couche continue de même épaisseur t que les bandes considérées ici
(Mo/Fe(4 MC$\approx$0.8 nm)/Mo), l'énergie d'anisotropie uniaxiale a une valeur de 6×10^5 J/m^3. Cette valeur est dérivée de courbes d'anisotropie en $1/t$ et intègrent donc probablement une contribution magnéto-élastique. La relaxation des contraintes est vraisemblablement très différente dans les couches continues, qui présentent des dislocations, et dans les bandes, où elles sont absentes selon le modèle proposé par Tober. De plus nous n'avons pas de données sur l'état de déformation des bandes mais seulement des conjectures uniquement qualitatives: une tension suivant la direction [001], une relaxation partielle suivant [$1\bar{1}0$], et une compression suivant [110]. La contribution magnéto-élastique est donc certainement modifiée d'un système à l'autre et une comparaison quantitative est délicate.

Une seconde contribution à l'anisotropie d'interface vient des interfaces transverses
Fe($1\bar{1}0$)/Ag($11\bar{2}$), perpendiculaires au plan de la couche le long des fils. Ceci devrait favoriser une aimantation dans le plan des interfaces conformément à [71], donc plutôt selon [001] à nouveau compte-tenu du facteur de forme dipolaire.

Un dernier aspect est l'énergie d'anisotropie de bord qui concerne les atomes qui constituent les arêtes des bandes. Les études de Gambardella et *al.* ont montré que l'ordre de grandeur de l'énergie d'anisotropie d'un atome en coordination réduite et à une dimension était encore réduite par rapport à une surface 2D et pouvait atteindre des valeurs très élevées. En fait la direction facile ne peut pas être prédite et il n'est pas impossible qu'elle soit perpendiculaire à l'axe des fils. Par exemple,les chaînes de Co fabriquées par décoration de marches sur une surface vicinale de Pt(997), présentent une direction de facile aimantation perpendiculaire à l'axe des fils à environ 45° de la surface (111) [30, 154].

En conclusion, l'énergie d'anisotropie magnétique uniaxiale mesurée dans les systèmes de nanofils Fe/Ag est comparable à l'anisotropie de forme estimée. Cet accord est sans doute fortuit et signifie que les autres sources d'anisotropie, d'interfaces et magnétoélastique, se compensent.

5.3 Analyse de la coercitivité

Bien que l'origine de la forte anisotropie uniaxiale du système de nanofils Fe/Ag ne soit pas entièrement comprise, elle permet d'établir une certaine coercitivité. Nous allons voir que l'analyse de cette coercitivité nous informe sur les processus de renversement de l'aimantation, et par ce biais indirectement sur la structure des fils.

5.3.1 Coercitivité à basse température

Examinons tout d'abord le comportement magnétique à basse température quand le système est ferromagnétique. À la rémanence à 4 K le système est constitué de fils aimantés dans le sens de la longueur. Cette aimantation s'inverse en franchissant la barrière d'énergie d'anisotropie sous l'effet d'un champ appliqué, pour la valeur du champ coercitif H_c=0.32 T. Ce champ est plus faible que le champ d'anisotropie de 0.65 T, mais reste du même ordre de grandeur. Compte tenu de la forme carrée des cycles d'hystérésis, ceci suggère un processus de renversement cohérent: par nucléation-propagation de paroi, avec des contributions proches de celles du retournement cohérent pour le volume d'activation.

5.3.2 Activation thermique et volume de nucléation

La variation thermique du champ coercitif s'ajuste correctement suivant une loi en $\sqrt{T}$, ce qui nous a renforcés dans l'hypothèse d'un retournement quasi cohérent, activé thermiquement d'un petit volume de nucléation. Pour approfondir ce mécanisme, nous avons essayé de relier les données expérimentales tirées de l'ajustement à des paramètres physiques réalistes.

L'ajustement de la variation thermique de la coercitivité nous avait permis d'extraire le champ coercitif à 0K, H_c(T=0)=0.35 T et la barrière d'énergie KV=5.8 10^{-20}J. Pour T_B=170 K$\pm$10 K, et K=5.6$\times10^5$ J/m^3, en utilisant la relation $T_B = KV/25k_B$, nous déduisons un volume de nucléation $V_n \approx$100 nm^3. L'épaisseur t des fils correspond en moyenne à 4 couches atomiques donc t=0.8 nm, ce qui nous permet d'interpréter V_n comme une surface de nucléation de 130 nm^2. Si nous supposons que la nucléation s'opère au sein d'un fil isolé dont la largeur de 8 rangées atomiques est de l'ordre de 1.5 nm, la longueur de fil impliquée dans la nucléation doit être de $\sim$90 nm. Cette taille est beaucoup plus grande que la largeur totale d'une paroi de domaine, qui compte-tenu de l'anisotropie déterminé expérimentalement vaut $\delta=\pi\sqrt{A/K} \lesssim$20 nm. Cette conclusion va à l'encontre des résultats expérimentaux, modèles et simulations de systèmes unidimensionnels de taille finie ou non (voir chapitre 2).

En conséquence, pour le système de fils Fe/Ag, le volume de nucléation de 130 nm^2 ne semble pas pouvoir refléter un processus dans un fil individuel. Le processus de renversement d'aimantation semble impliquer plusieurs fils adjacents, couplés soit par effet dipolaire, soit par échange indirect.

Un couplage d'échange indirect pourrait provenir d'une interaction de type RKKY transmise par l'Ag séparateur. Dans des multicouches polycristallines $[Fe,Ag]_{40}$, une étude de la magnétorésistance en fonction de l'épaisseur du séparateur de Ag conclut à une oscillation du signe du couplage de 1.1 nm de période avec un couplage ferromagnétique pour les épaisseurs d'Ag de 1.6 nm et 2.6 nm et un couplage antiferromagnétique pour les épaisseurs de 1 nm et 2.1 nm [155]. Dans les réseaux de nanofils, l'épaisseur d'Ag *c.à.d.* la largeur du fil d'Ag est comprise entre 1.7 et 2 nm,

ce qui favoriserait plutôt un couplage ferromagnétique. Dans des multicouches Fe(110)/Ag(111), un couplage d'échange oscillant a été mis en évidence, mais il reste ferromagnétique jusqu'à 40 MC d'Ag résultant sans doute d'une superposition avec un effet dipolaire de type peau d'orange [156]. Dans le cas des nanofils le couplage est transmis par l'Ag selon une interface différente Fe(110)/Ag(112)/Fe(110) et la géométrie est également très différente, donc il est difficile de conclure quantitativement.

Le couplage inter-fils pourrait aussi être dû à un échange direct entre les fils. 1)Cette hypothèse est renforcée par le renversement rapide de l'aimantation vers H_c, même à basse température, comportement qui est caractéristique d'un processus de renversement par nucléation-propagation, incompatible avec une assemblée de fils isolés et aux propriétés distribuées. 2) Un palier très franc dans les courbes FC/ZFC, difficilement explicable compte-tenu des distributions de morphologie observées et de la grande distribution de valeurs d'anisotropie généralement constante dans les systèmes magnétiques de très petite taille [157]. Ce couplage pourrait intervenir à l'intersection des fils résultant des imperfections dans l'alignement des fils.

Il n'est pas non plus impossible que ce comportement soit la signature d'un système encore plus homogène structuralement. Cela redonne un certain poids à l'hypothèse que les corrugations sont en partie l'effet de dislocations, pas d'une démixtion chimique. On peut également imaginer une situation intermédiaire, comme des fils de 2 MC de hauteur recouverte d'une couche mélangée (Fe,Ag) couplant les fils entre eux.

5.4 Conclusion

Les arrangements auto-organisés de fils alternés (Fe,Ag), préparés par dépôt alterné Mo/Fe(1.5 MC)/Ag(1.5 MC)/Mo(110) ou bien par dépôt de bicouches Mo/[$Fe_{0.5MC}Ag_{0.5MC}$]$_4$/Mo(110) possèdent des propriétés magnétiques très similaires. Ils présentent une anisotropie uniaxiale planaire, avec l'axe de facile aimantation suivant la direction [001], c'est à dire le long des fils. La valeur du champ d'anisotropie est de 0.65 T. L'accord avec la valeur du champ dipolaire estimée à partir de la géométrie présumée des fils est sans doute fortuite. Cela signifie que les autres sources d'anisotropie (magnéto-élastique et interfaces) qui malheureusement ne peuvent pas être estimées du fait de la complexité du système, se compensent.

Les fils sont superparamagnétiques à température ambiante avec une température de blocage moyenne de 125 K pour le dépôt bicouche et de 190 K pour le dépôt alterné. Le volume de nucléation ramené en termes de longueur de fil ($\approx$90 nm), est bien plus grand que la largeur d'une paroi de Bloch ($\lesssim$20 nm), ce qui laisse supposer l'existence d'un certain caractère collectif dans la nucléation du renversement, résultat d'un couplage magnétique entre fils. Son origine, dipolaire, RKKY ou échange direct, n'est pas élucidée. Ce comportement collectif, qui n'avait pas été mis en évidence par Tober lors de ses études préliminaires, laisse planer un doute sur la réalité de la

structuration du système en bandes, pour des épaisseurs supérieures à 2 MC.

Chapitre 6

Préparation de nanofils sur des gabarits en toits d'usine

La deuxième partie de mon travail sur les nanofils magnétiques auto-organisés fait appel à une méthode de fabrication différente de celle présentée dans le chapitre 4. Ainsi, une surface pré–structurée, sert de gabarit de croissance pour le Fe, aboutissant à la formation de fils magnétiques. La fabrication des gabarits et leur utilisation pour faire croître des fils sont présentées ci-dessous.

6.1 Fabrication de toits d'usine

Faisons tout d'abord un point détaillé sur la littérature. La croissance épitaxiale effectuée à température modérée conduit au développement d'une rugosité cinétique, induite par l'impossibilité de franchir des barrières Schwoebel aux marches atomiques. Dans le cas d'un matériau cc(110), il a été constaté que sous certaines conditions se développait une rugosité régulièrement facettée sous forme d'arêtes et de sillons orientés suivant la direction [001] [41, 42, 114]. L'origine microscopique de cette rugosité anisotrope a été discutée dans [41] et simulée dans [42]. Elle a été expliquée par une diffusion anisotrope au stade de nucléation, suivi d'un effet cinétique lié à la barrière de Schwoebel. Ces études ont concerné l'homoépitaxie du Fe(110) [41, 42] et du W(110) [42].

Dans [41] l'homoépitaxie du Fe en toits d'usine a été étudiée en fonction de l'épaisseur et de la température. Il a été montré que l'angle des facettes augmentait avec l'épaisseur. Les auteurs ont reproduit leurs données par des simulations unidimensionnelles de croissance, dans un modèle de diffusion limitée dans le plan (layer-restricted-diffusion, LRD). Ces simulations reproduisent l'augmentation de l'angle des facettes, mais ne prédisent pas de valeur limite. Par contre [42] conclut à l'existence d'un angle stationnaire associé aux facettes de type {310}. Concernant la période il a été postulé que la période de ces structures est sélectionnée pendant la nucléation au stade de croissance sous-monocouche [41].Ceci a été confirmé expérimentalement en montrant

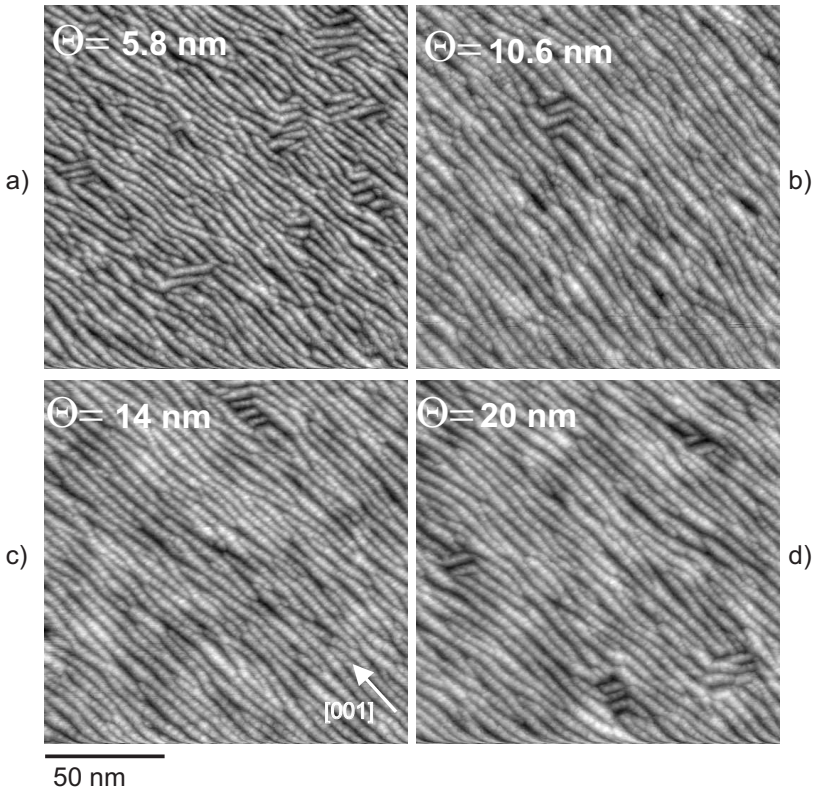

FIG. 6.1 – *Images STM de 150 nm×150 nm pour différentes épaisseurs de Mo déposé à TA sur* $Al_2O_3(11\bar{2}0)$. *La formation de sillons suivant la direction* [001] *est accompagnée de la formation de macles à cause de la relation d'épitaxie minoritaire d'un cc*(110)*//*$Al_2O_3(11\bar{2}0)$ *(figure 6.3a)*

l'augmentation de la périodicité quand la température de dépôt augmente. Dans cette étude il a été aussi découvert que pour le Fe, la structuration persiste jusqu'à 600 K.

Nous avons repris ces études pour la croissance de Mo(110) et W(110) sur $Al_2O_3(11\bar{2}0)$, afin de fabriquer des gabarits auto-organisés sous forme de sillons alignés suivant la direction [001]. Le dépôt à température modérée (TA pour Mo et ∼420 K pour W) conduit à la formation de toits d'usine, en accord qualitatif avec la littérature présentée ci-dessus. Rappelons que l'on constate deux relations d'épitaxie d'un cc sur saphir (figure 4.2). La relation d'épitaxie minoritaire induit la formation des macles, caractérisées par une désorientation planaire de 70° par rapport à la direction majoritaire. Ces cristallites de macles sont élégamment révélés sur la surface en toits d'usine, car la direction des sillons suit l'orientation locale de [001], tournée de 70° par rapport à la matrice majoritaire (fig.6.1). Dans le cas de Mo déposé à température ambiante sur $Al_2O_3(11\bar{2}0)$, les macles ne dépassent pas 10% de la surface, pour une taille moyenne de 15 nm. Ces caractéristiques évoluent peu au cours du dépôt (fig.6.1). Pour obtenir des gabarits sans macles nous repartons des couches tampons recuites et donc non mâclées, déjà décrites dans la section 4.2 (fig.4.3). Nous redéposons ensuite du Mo à TA. La surface obtenue est alors structurée en toits d'usine, tous orientés suivant la direction [001](figure 6.3a).

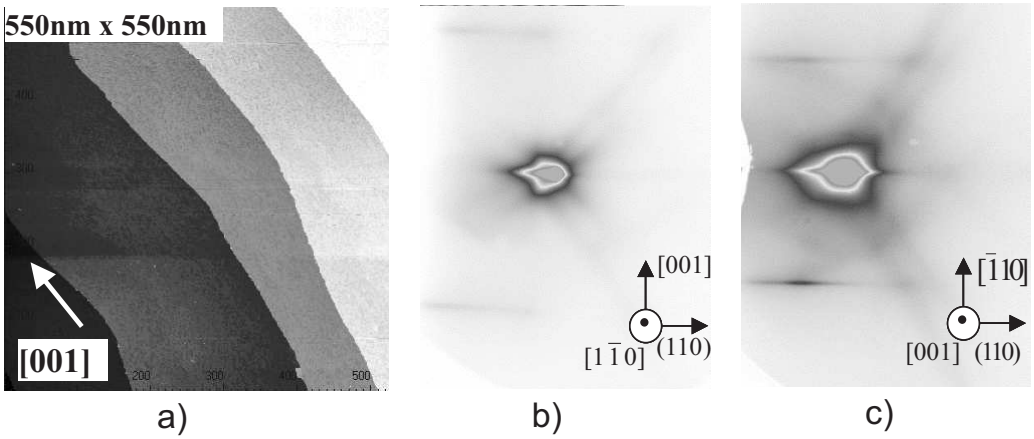

FIG. 6.2 – *a) Image STM et b),c) clichés RHEED correspondant à la surface de Mo obtenue après dépôt à TA et recuit à ∼1000 K*

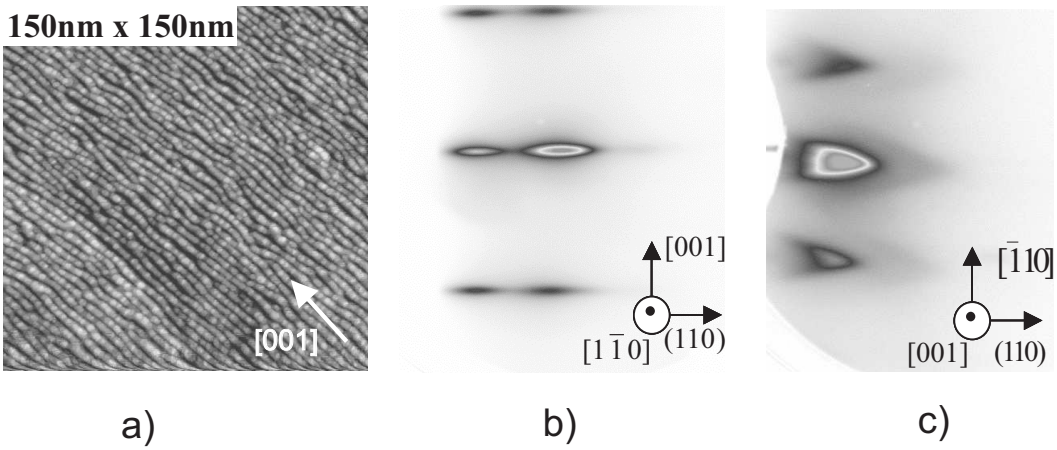

FIG. 6.3 – *a) Image STM et b),c) les clichés RHEED sur les toits d'usine de Mo obtenus par le re-dépôt sur une surface comme celle présenté dans l'image 6.2a)*

Pour réaliser des gabarits de W nous avons choisi de repartir de couches tampon de W, pour éviter d'éventuels effets de contrainte. Dans le cas du W, pour éliminer les macles, un recuit à ∼1000 K (température maximale qui peut être atteinte avec le four de la chambre d'évaporation) n'est pas suffisant. Des études précédentes menées dans le laboratoire [99, 114] ont conduit à une solution qui consiste à déposer d'abord une petite quantité de Mo (1-3 MC) à TA sur le substrat, pour mouiller la surface, et ensuite le W pour former une couche tampon épaisse. Dans ce cas un recuit à ∼1000 K est suffisant pour éliminer les macles.

Des toits d'usine sont obtenus par dépôt du W à ∼420 K. On a constaté par RHEED qu'un dépôt de W à TA ne permet pas la formation de toits d'usine. Nous n'avons pas imagé par STM les surfaces obtenues par dépôt à TA, mais nous pensons qu'elles sont rugueuses bien que peut être anisotropes. En ce qui concerne les limites supérieures, nous avons observé que les toits d'usine

se forment pour un dépôt d'épaisseur raisonnable (8-9 nm à une température $\leq$500 K pour le Mo et $\leq$600 K pour le W. Ces deux limites en température pourraient être associées au franchissement des barrières de Schwoebel dans les direction [001] et [1$\bar{1}$0], respectivement, mais ceci reste à démontrer.

Une étude RHEED pendant le dépôt de la préparation de toits d'usine montre que l'angle des facettes augmente progressivement puis devient stationnaire pour quelques nm déposés ($\approx$2 nm). RHEED et STM s'accordent sur un angle de $\approx 18\,^{\circ}$. Dans ce cas, nous calculons l'angle β de possibles facettes qui se forment par rapport à la surface de la couche, correspondantes à l'azimut [001] du faisceau électronique RHEED.

Si **a**=a**i**, **b**=a**j** et **c**=a**k** sont les trois vecteurs d'un réseau cubique dans l'espace réel et **a***=$2\pi/a$**i**, **b***=$2\pi/a$**j** et **c***=$2\pi/a$**k** sont les vecteurs de l'espace réciproque, on écrit le vecteur de diffusion comme: **q**=h**a***+k**b***+l**c***.

Les noeuds qui apparaissent pour le réseau cubique centré correspondent à: $h+k+l \equiv 0[2]$.

Pour un azimut **R**, les clichées RHEED des facettes se forment pour **q.R**=0. Pour l'azimut [001] qui nous intéresse, on regarde les plans déterminés par **q.c**=0, donc l=0. L'indexation générale de ces plans est (hk0) avec $h+k \equiv 0[2]$. On a alors
$\cos\beta = (h+k)/\sqrt{2(h^2+k^2)}$,
$\sin\beta = (h-k)/\sqrt{2(h^2+k^2)}$ et
$\tan\beta = (h-k/h+k)$.
Les angles obtenus sont représentés dans le tableau suivant:

(hk)	plan (hkl)	angle des facettes
(24)	(240)	$\sim 18.43^{\circ}$
(13)	(130)	$\sim 26.57^{\circ}$
(02)	(020)	45°

Un angle de $\approx 18\,^{\circ}$ correspond aux facettes de type {210} et à la formation de nano-terrasses d'une largeur de $3a\frac{\sqrt{2}}{2} \approx$7Å. Chaque nano-terrasse contient 3 rangées atomiques (fig.6.4).

La qualité de l'ordre est mise en évidence par les satellites des raies RHEED (fig.6.5 c). L'espacement des satellites est en parfait accord avec la période latérale des sillons dans la direction [1$\bar{1}$0]. Pour Mo déposé à TA et W déposé à $\sim$420 K, la période est de $\approx$5 nm et la profondeur des sillons est en moyenne $\approx$1 nm. Nous reviendrons plus loin sur l'inclinaison des sillons.

Concernant la période des sillons, remarquons tout d'abord qu'elle n'augmente que modérément avec l'épaisseur. En revanche, conformément à [41] la périodicité de ces structures augmente avec la température. Ainsi en déposant du W selon un gradient décroissant de température (de $\sim$800 K à $\sim$420 K pendant la durée du dépôt de $\sim$13 nm déposé avec une vitesse de $\sim$0.7 Å/min) nous avons réussi à doubler la période et la profondeur des sillons, les portant à respectivement 10-12 nm et 2-2.5 nm (fig.6.6). L'angle des facettes déterminé à partir de clichés RHEED est très précis et correspond toujours aux facettes de type {210}, angle trouvé aussi dans les profils STM.

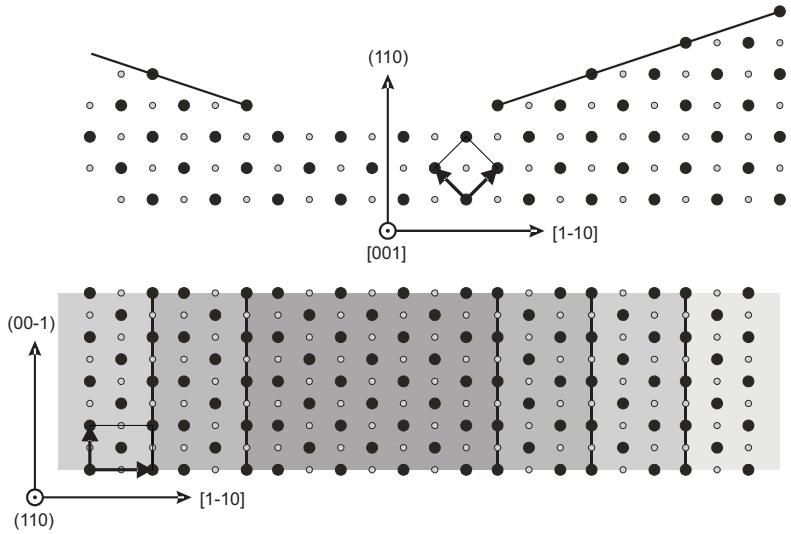

FIG. 6.4 – *Représentation schématique de la structure atomique des facettes selon une coupe dans le plan* (001) *a) et projection sur le plan* (110) *b); dans ce dernier cas les nuances de gris du schéma correspondent aux altitude des nanoterrasses; dans les deux cas les points noirs représentent les atomes du plan et les plus petits points gris sont les atomes du plan précédent. Les flèches montrent les vecteurs de maille*

Discussion: 1) Ce type de facettes est différent des facettes de type {310} trouvées par LEED dans [42] pour la croissance de Fe(110) à TA. Ceci peut être expliqué par une imprécision de la détermination d'angle du diagramme LEED (assez flou) pour le Fe déposé à TA (sillons de petite période?) (voir en comparaison les clichées RHEED de figures 6.5 et 6.6). 2) Aux facettes de type {210} correspondent des nanoterrasses d'une largeur de seulement 3 rangées atomiques: la barrière de Schwoebel et les coefficients de diffusion, paramètres qui déterminent la rugosité, sont certainement modifiés et favorisent cette dimension. Mais seulement un calcul pourrait confirmer cette supposition. 3) Un autre point à noter est le fait que par des paramètres cinétiques il est possible de moduler la période et la profondeur de ces systèmes, mais avec le même angle de facettes. C'est un effet très favorable pour le magnétisme des systèmes de fils fabriques dans ces gabarits, parce qu'ils peuvent servir pour des études extensives, en gardant la surface mais en modifiant la période. En perspective il sera intéressant d'atteindre d'autres périodes et d'améliorer l'ordre des sillons.

Nous rajoutons ici, avant de passer au paragraphe suivant que pour la préparation de ce type de sillons il y a besoin d'une quantité de W suffisante ($\sim$13 nm) pour assurer la formation des toits d'usine bien ordonnés. Il y a aussi à noter que pour des épaisseur très grandes il apparaît le risque de former des petits sillons entre les sillons de grande période.

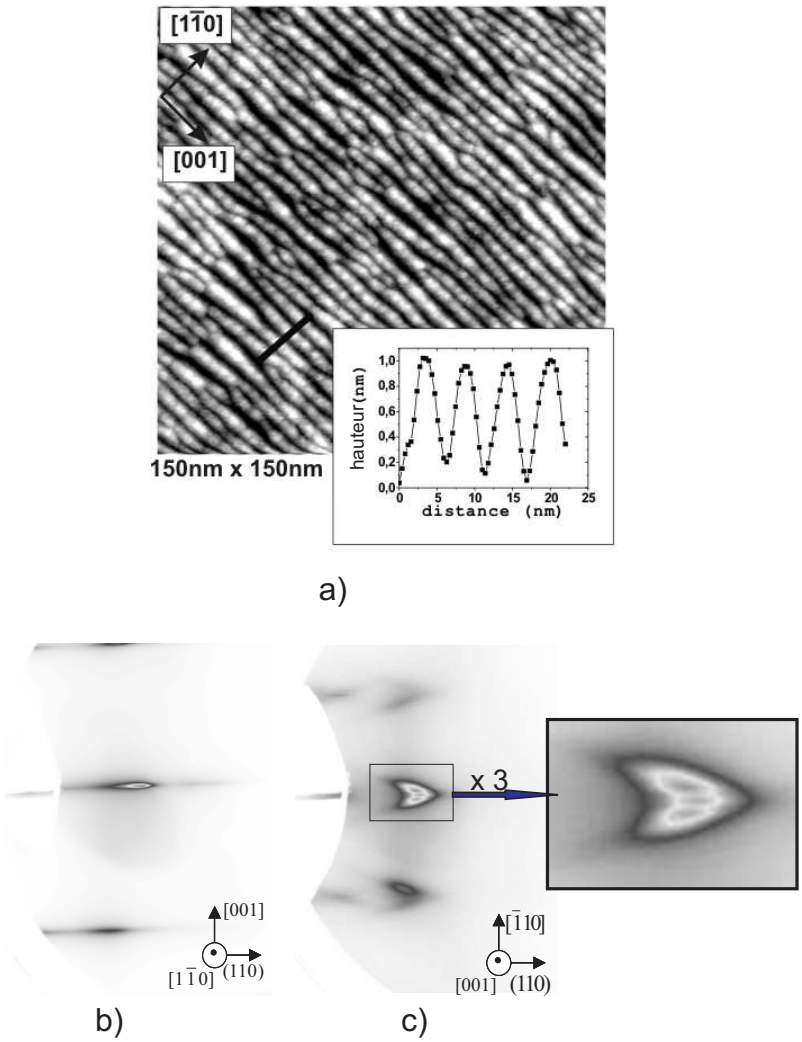

FIG. 6.5 – *a) Image STM des toits d'usine de W obtenus par un dépôt à ∼420 K sur une couche tampon* $W(110)/Al_2O_3(11\bar{2}0)$. *Encart: profil suivant la ligne noire sur l'image; b),c) clichés RHEED suivant les deux azimuts : respectivement* $[1\bar{1}0]$ *et* $[001]$ *et zoom sur les raies satellites correspondant à la périodicité latérale*

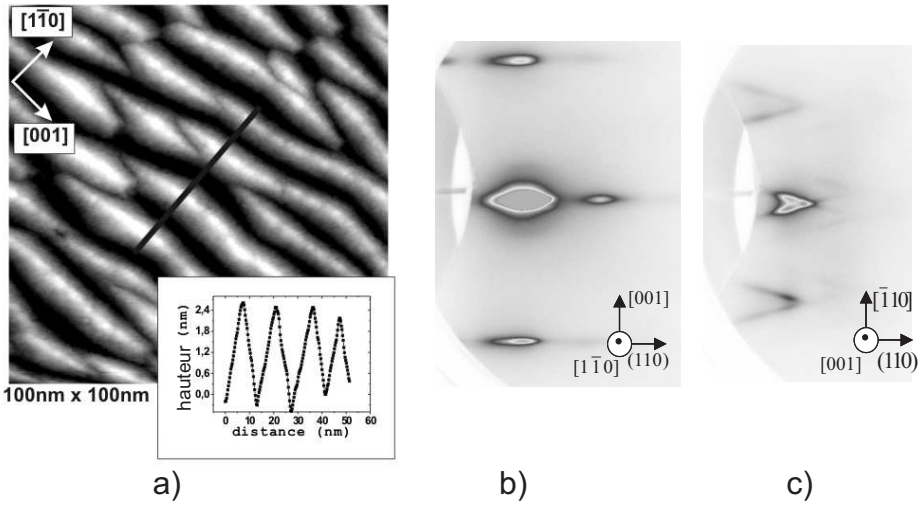

FIG. 6.6 – *a) Image STM des toits d'usine de W obtenus par un dépôt dans un gradient décroissant de température (de ∼800 K à ∼420 K pendant le dépôt de ∼13 nm); b), c) clichés RHEED correspondants*

6.2 Préparation de fils magnétiques par dépôt dans les tranchées

Nous avons utilisé les surfaces structurées en toits d'usine, comme gabarits pour la préparation de fils magnétiques. Nous avons choisi le W comme matériau, parce que les facettes restent stables jusqu'à une température plus élevée que dans le cas de Mo, avant l'activation de processus de diffusion conduisant à terme à la restauration de la face (110), de plus basse énergie. L'utilisation de W nous offre donc une gamme de température plus large pour optimiser la croissance sur les gabarits.

Pour préparer les nanofils, nous déposons du Fe à ∼420 K, température pour laquelle la croissance s'effectue couche-par-couche, comme sur le W plat [22]. Nous avons étudié la morphologie du dépôt en fonction de son épaisseur, par des dépôts en coin . La figure 6.7 présente une succession d'images STM du dépôt entre 0 et 3 MC déposés sur un gabarit de périodicité de ≈5 nm.

Des profils suivant la direction [1$\bar{1}$0] sont présentés sur la figure 6.7. Ils montrent que la profondeur des tranchées diminue avec la quantité de Fe déposé, ce qui suggère que le Fe se dépose au fond des tranchées et pas ou peu sur les sommets des toits d'usine. Par conséquent ce sont des fils qui sont préparés pour des quantités de Fe pour lesquelles le remplissage des tranchées n'est pas complet. En pratique la préparation des fils est suivie par RHEED et le dépôt est arrêté quand les raies caractéristiques des facettes commencent à se dégrader. Ceci arrive pour des épaisseurs équivalant à un dépôt de 0.5 MC dans le cas d'une période latérale de ≈5 nm et respectivement de 2.5 MC dans le cas d'une période latérale de 10-12 nm. Des différences de hauteurs dans les

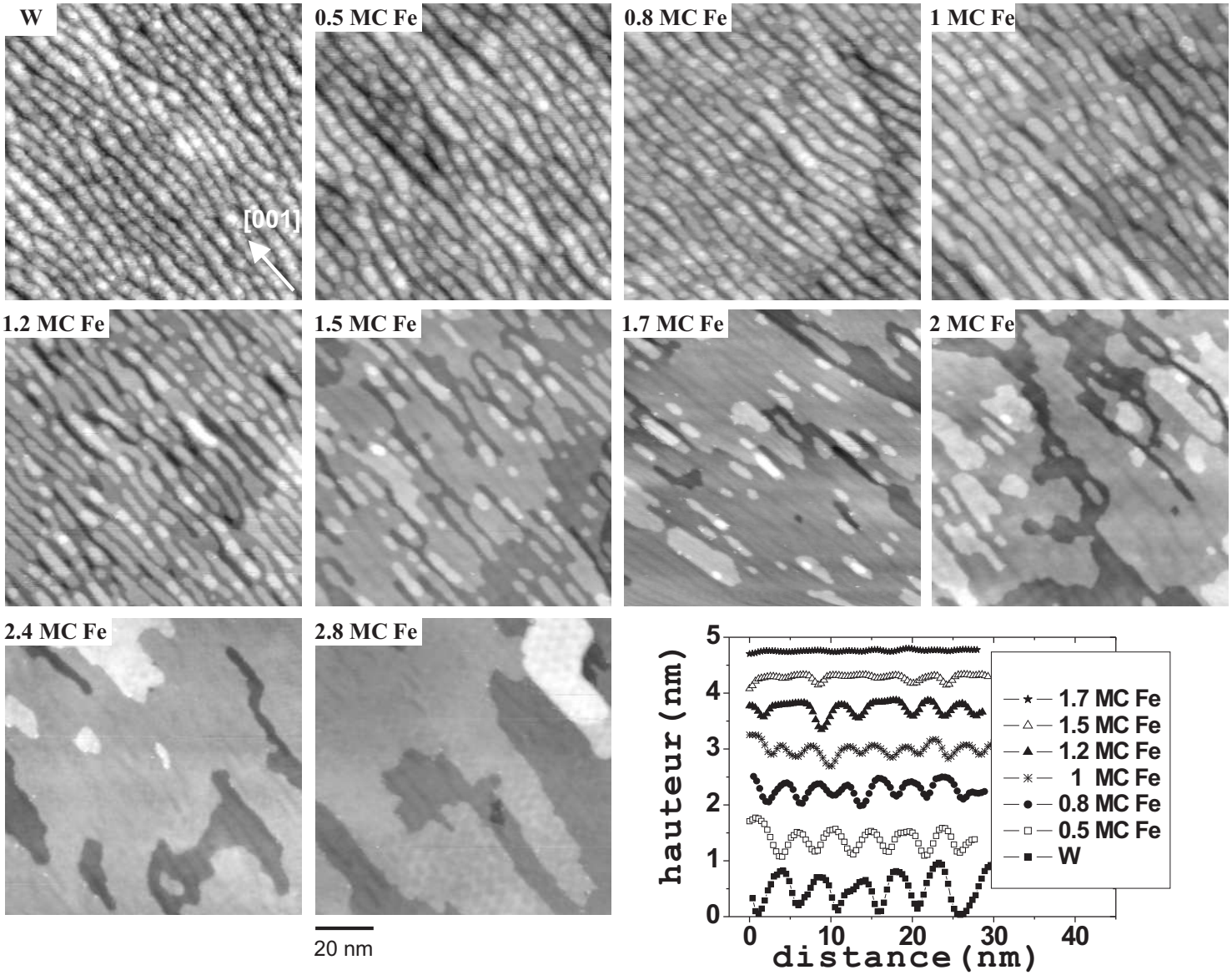

FIG. 6.7 – *Images STM de 80 nm×80 nm pour plusieurs épaisseurs de Fe déposé à ∼420 K sur un gabarit de W de petite période (∼5 nm). Les profils montrent la diminution de la profondeur des tranchées avec l'épaisseur de Fe déposé*

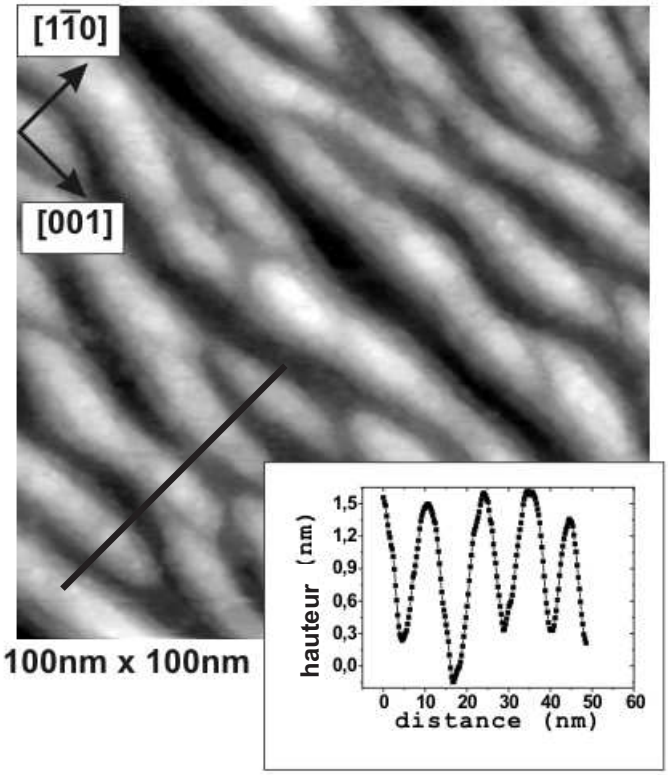

FIG. 6.8 – *Image STM et profil sur les fils de Fe préparés dans les tranchées de toits d'usine*

profils STM on déduit les dimensions moyennes des fils: 3 nm de largeur et 0.5 nm de hauteur et respectivement 7 nm largeur et 1-1.2 nm hauteur (fig. 6.8).

Les fils de Fe ainsi préparés, ont une épaisseur locale pour laquelle dans le cas de couches continues Fe/W(110) ou Fe/Mo(110), la relaxation plastique a débuté [133, 139]. Pour des couches minces un réseau unidimensionnel (respectivement bidimensionnel) de dislocations d'interfaces s'établit dès le deuxième plan atomique (respectivement troisième), ce qui permet une relaxation quasiment totale des déformations moyennes selon une (respectivement deux) direction(s). Dans notre cas, les dislocations sont observées seulement quand le Fe remplit complètement les tranchées et forme des couches continues plates, soit pour les gabarits de petite période, pour des épaisseurs plus grandes que $\approx$2.5 MC nominales (fig.6.7). A partir de cette observation on peut supposer que les nanofils de Fe formés dans les tranchées de W pour Θ<0.5 MC sont pseudomorphes.

Revenons sur le premier stade de croissance. Le dépôt du Fe sur les toits d'usine de W peut suivre deux chemins pour la formation des fils:

– mouiller la surface des nanoterrasses de W puis remplir le fond de tranchées. Ce mode s'apparenterait au mode Stranski-Krastanov pour des couches minces, ce qui est le cas de Fe/W(110) plat.

– se déposer directement dans le fond des tranchées sans mouiller les facettes. Ceci s'apparen-

terait au mode Volmer-Weber. Le changement de mode de croissance entre une couche plate de W(110) et un gabarit facetté ne peut pas être exclu, du fait de la probable modification des paramètres de maille et de la structure de bord des marches. On pourrait également imaginer un mode de croissance où 1,2,3 ou plus rangées atomiques de Fe décorent chaque terrasse, avant la croissance des fils.

Une méthode qui permettrait de savoir si le Fe se dépose dans le fond des sillons est la spectroscopie STM. Les images spectroscopiques présentent un contraste périodique correspondant aux fils. Mais ce contraste est d'une part donné par la morphologie et d'autre part peut être lié à un contraste chimique. Donc, il nous faudra confirmer la formation des fils au fond des sillons par d'autres méthodes.

Pour tenter d'élucider cette situation, nous avons fait une étude quantitative de l'intensité des pics caractéristiques du Fe (550-716 eV) et du W (163-218 eV) dans les spectres Auger, pour des dépôts en coin de Fe sur des zones rugueuses (en toits d'usine) et sur des zones plates de W(110). Les extrémités de l'échantillon sont constituées de couches pures de Fe et W respectivement. Les spectres sur ces zones fournissent des spectres de référence. Nous avons étudié deux échantillons. Le premier échantillon est un coin de Fe (0-3 MC déposé sur un gabarit de W de petite période (5 nm). Le second échantillon est un coin de Fe de (0 à 1 MC) déposé sur un gabarit de W de grande période (10-12 nm). La température de dépôt est $\sim$420 K, correspondant à une croissance couche-par-couche sur une surface plate.

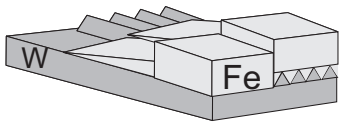

FIG. 6.9 – *Type d'échantillon préparé pour un étude spectroscopique Auger*

Les spectres sont mesurés dans la gamme d'énergie 100-800 eV par pas de 1 eV, avec une énergie des électrons incidents de 5000 eV. En pratique nous déplaçons l'échantillon devant le canon à électrons par pas de 100 μm, correspondant à des épaisseurs de Fe différentes sur l'échantillon. Le signal mesuré en chaque point du coin provient des deux éléments Fe et W. Pour l'analyse des spectres nous avons utilisé un programme développé en Igor, par F. Cheynis. Chaque signal brut est dérivé dans un premier temps, puis lissé et normalisé par le fond. Ce fond est le signal d'électrons secondaires détecté pour des intervalles d'énergies où nous n'attendons pas de pics caractéristiques de nos éléments. Chaque spectre est considéré, par une approximation, comme résultant d'une combinaison linéaire des deux spectres Auger de référence:

$$\mathrm{I}(x) = C_{\mathrm{W}}(x)\mathrm{R}_{\mathrm{W}} + C_{\mathrm{Fe}}(x)\mathrm{R}_{\mathrm{Fe}}$$

où x est l'abscisse du point , donc proportionnelle à l'épaisseur de Fe. R_{W} et R_{Fe} sont les spectres de référence du W et du Fe, $C_{\mathrm{W}}(x)$ et $C_{\mathrm{Fe}}(x)$ sont des coefficients ($\leq$1). La figure 6.10 présente

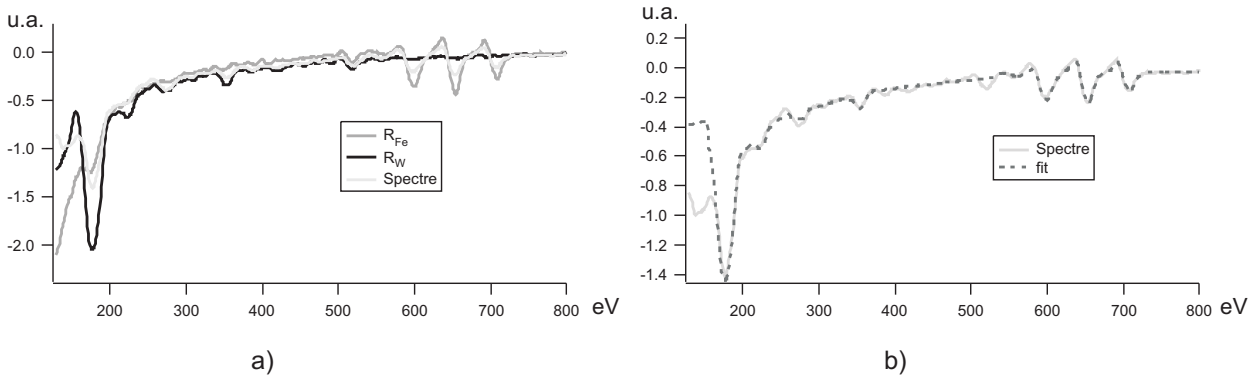

FIG. 6.10 – *a) Spectres de référence de R_{Fe} du Fe et R_W du W et un spectre expérimental; b) spectre expérimental et son ajustement par la combinaison linéaire des spectres de référence*

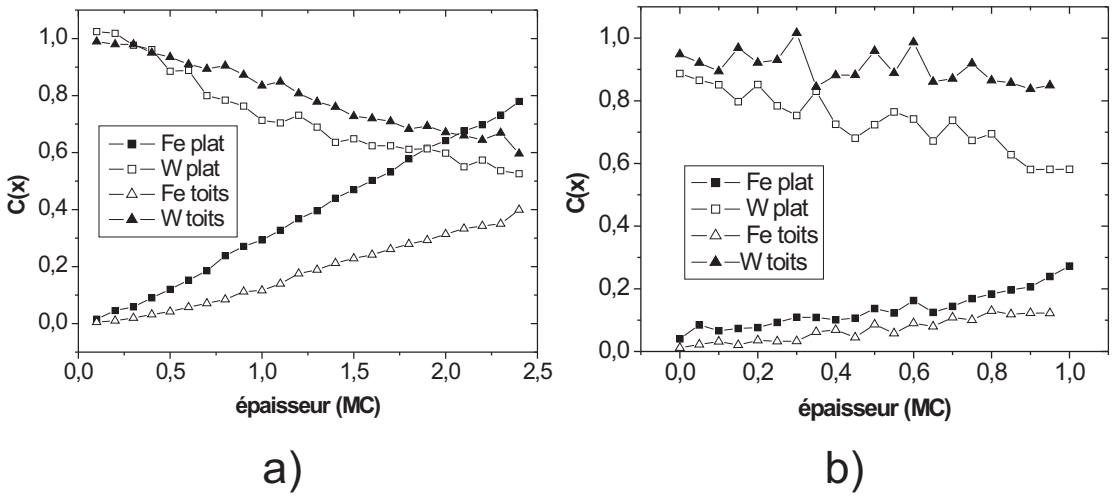

FIG. 6.11 – *La variation de $C_W(x)$ et $C_{Fe}(x)$ pour un dépôt de Fe sur un gabarit de W de période latérale moyenne de a) 5 nm; b) 11 nm*

R_W et R_{Fe} et un exemple d'ajustement d'un spectre par cette combinaison linéaire.

La variation des coefficients $C_W(x)$ et $C_{Fe}(x)$ pour les deux types d'échantillons est représentée sur la figure 6.11. Sur chaque graphique nous avons représenté la variation de ces coefficients correspondant à un dépôt sur la partie de surface plate de W et celle en toits d'usine. Voici quelques remarques a priori sur l'évolution attendue (fig. 6.12):

- Le dépôt de Fe à $\sim$420 K sur le W plat s'effectue couche-par-couche, et sera donc pris comme référence du mode Frank-van der Merwe. C'est dans ce mode que le signal de Fe doit croître le plus vite et celui du W diminuer le plus vite
- Dans les gammes d'énergie utilisées le libre parcours moyen électronique est plus élevé dans le cas des pics du Fe que dans celui des pics de W. À mode de croissance donné le signal du

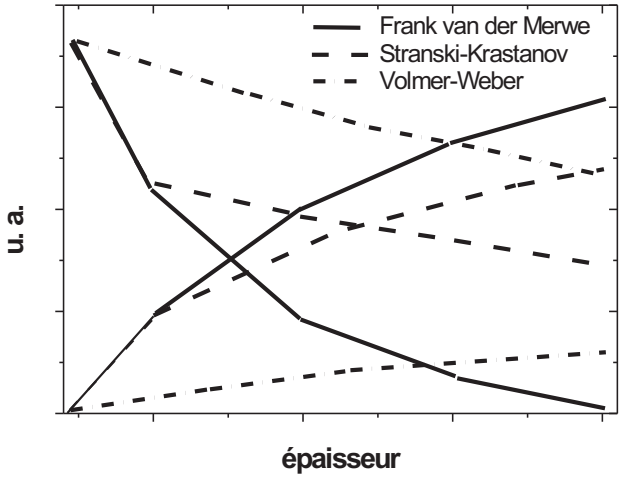

FIG. 6.12 – *Variation attendue pour les trois modes de croissance: Frank van der Merwe, Stranki-Krastanov et Volmer-Weber*

W doit décroître plus vite vers zéro que celui du Fe croît vers la saturation.

Voici ce que nous pouvons déduire des courbes expérimentales:

- Les variation de $C_{\mathrm{W}}(x)$ et $C_{\mathrm{Fe}}(x)$ sont systématiquement plus lentes dans le cas de toits d'usine que pour une surface plane. Ceci suggère un mode de croissance sur les gabarits où l'épaisseur locale n'est pas uniforme, en accord avec les images STM.
- La séparation des courbes dès x=0 tendrait à montrer que le mode de croissance est plutôt du type Volmer-Weber que Stranski-Krastanov. Puisque l'on constate durant la croissance des toits d'usine qu'un adatome de W ne s'adsorbe pas aux marches pour une facette {210} (ceci est montré par l'existence d'un angle limite), de largeur de 3 rangées atomiques seulement, il n'est pas aberrant de penser que cela puisse être aussi le cas pour les atomes de Fe
- Dans le cas du gabarit à grande période la variation relative de $C_{\mathrm{W}}(x)$ avec la surface plane est plus rapide que celle de $C_{\mathrm{Fe}}(x)$, comme attendu (fig. 6.12). En revanche ce n'est pas le cas pour le gabarit à petite période (fig.6.11a). Aucun modèle ne semble expliquer ce comportement.

En conclusion l'analyse Auger suggère un mode de croissance plutôt de type Volmer-Weber que Stranski-Krastanov, mais un comportement qui s'écarte du modèle pour l'aspect des courbes, nous empêche de conclure de manière non ambiguë. Il faut cependant noter que la relaxation plastique modifie les pentes attendues pour les courbes d'intensités AES, du fait de la variation des effets de canalisation. Du fait de la différence significative de relaxation de contrainte entre les dépôts sur gabarits ou sur surfaces plates il n'est pas clair si une analyse réellement quantitative est réalisable. Des simulations de croissance pourraient apporter un élément de réponse, mais elles devraient prendre en compte un nombre important d'aspects (cinétique de diffusion, barrière

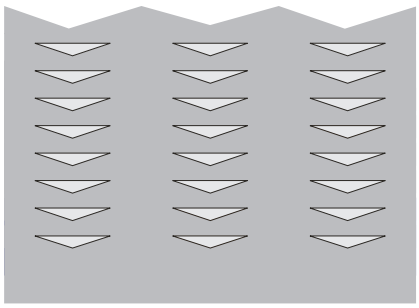

FIG. 6.13 – *Schéma du plan de coupe* (001) *pour le système 3D de fils*

Schwoebel, adsorbtion 2D et 1D, le tout en présence d'une relaxation des contraintes complexe sur les nanofacettes).

6.3 Systèmes tridimensionnels de fils de Fe

Nous avons présenté dans la section 1.1.4 du chapitre 1, des exemples d'auto-organisation tridimensionnelle. Nous avons ici préparé des systèmes tridimensionnels de nanofils avec une double périodicité: latérale et verticale. Le mécanisme est simple et consiste à préparer les fils dans les tranchées, comme présenté précédemment, couvrir de W pour reconstituer les tranchées et répéter plusieurs fois cette séquence.

Nous avons observé par une étude en RHEED et STM qu'il existe une quantité minimale requise de W pour conserver les toits d'usine dans la succession Fe/W/Fe/W... Dans le cas de toits d'usine de W d'une période de 5 nm, l'épaisseur nominale minimum de W est de 1 nm. Nous avons préparé par cette méthode des multicouches

$$[\mathrm{Fe}(0.5\,\mathrm{MC})]/\mathrm{W}(1\mathrm{ou}2\,\mathrm{nm})]_{10}/\mathrm{W}(8\,\mathrm{nm}-420\,\mathrm{K})/\mathrm{W}(8\,\mathrm{nm}-\mathrm{recuit})/\mathrm{Mo}(0.7\,\mathrm{nm})/\mathrm{Al_2O_3}$$

L'analyse statistique des images STM montre que la rugosité est plus faible dans le cas du dernier dépôt de Fe que dans le cas du dernier dépôt du W, ce qui confirme la formation des fils même pour la 10me séquence.

Nous avons également réalisé des multicouches de fils de Fe préparés dans les tranchées de grande période (10-12 nm). Dans ce cas nous avons préparé les toits d'usine par la procédure conventionnelle (dépôt sous un gradient décroissant de température) et nous avons continué le dépôt à $\sim$420 K en réalisant le système:

$$[\mathrm{Fe}(2\,\mathrm{MC})]/\mathrm{W}(6\,\mathrm{nm})]_{10}/\mathrm{W}(13\,\mathrm{nm}-800\,\mathrm{K}-420\,\mathrm{K})/\mathrm{W}(8\,\mathrm{nm}-\mathrm{recuit})/\mathrm{Mo}(0.7\,\mathrm{nm})/\mathrm{Al_2O_3}$$

Pendant la croissance, les clichés RHEED selon l'azimut [001], révélant les toits d'usine, montrent

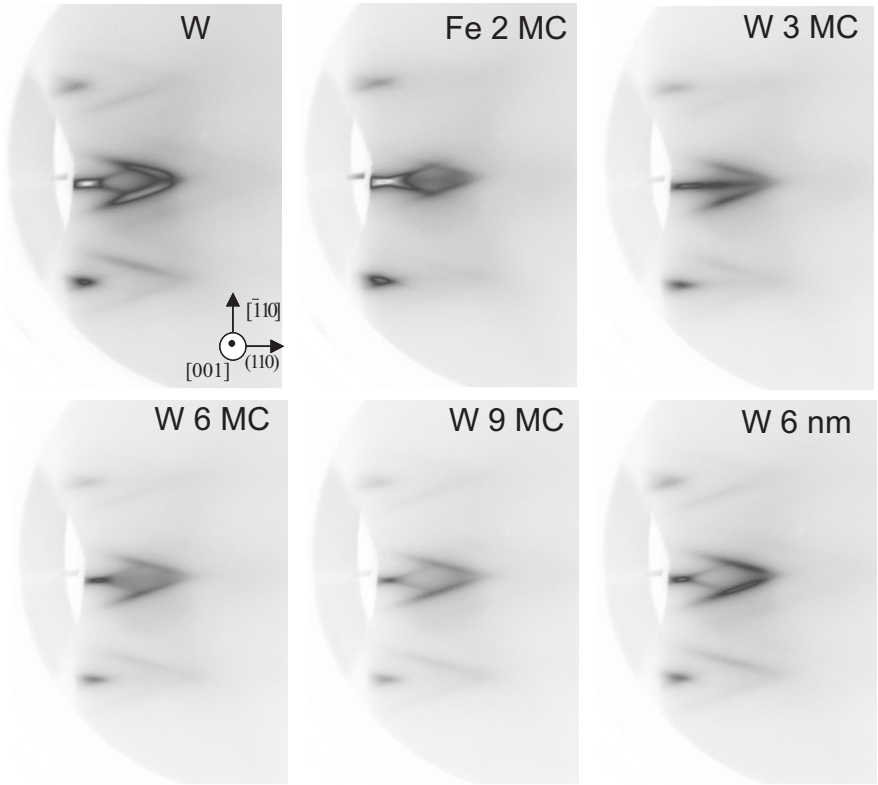

FIG. 6.14 – *Clichés RHEED pendant le dépôt de multicouches, suivant l'azimut [001], correspondant à un dépôt de 2 MC de Fe dans des gabarits de grande période suivi d'un redépôt de W*

une dégradation des facettes pendant le dépôt du Fe et un rétablissement à chaque dépôt de W suivant (fig.6.14).

Ce système a été soumis à une investigation préliminaire par microscopie électronique à transmission (TEM-Transmision Electron Microscopy) dans l'équipe de P. Bayle au CEA Grenoble. Pour cette étude les images représentent des coupes suivant le plan (001) du système en multicouches. La figure 6.15 montre une telle vue en coupe. Les images ont une résolution atomique et présentent un contraste chimique substrat-métal. Le fait que l' on n'observe pas de contraste pour les multicouches de fils Fe/W peut être dû à la préparation de l'échantillon, ou à la présence de fortes contraintes dans le système.

6.4 Conclusion

La formation de toits d'usine d'une périodicité contrôlable nous permet de préparer des systèmes de fils originaux. La fabrication comprend deux étapes. Dans un premier temps nous utilisons la croissance à température modérée de couches tampon (110) de métaux réfractaires cc (Mo à TA, W à $\sim$420 K). À ces températures on observe la formation d'une rugosité anisotrope, avec

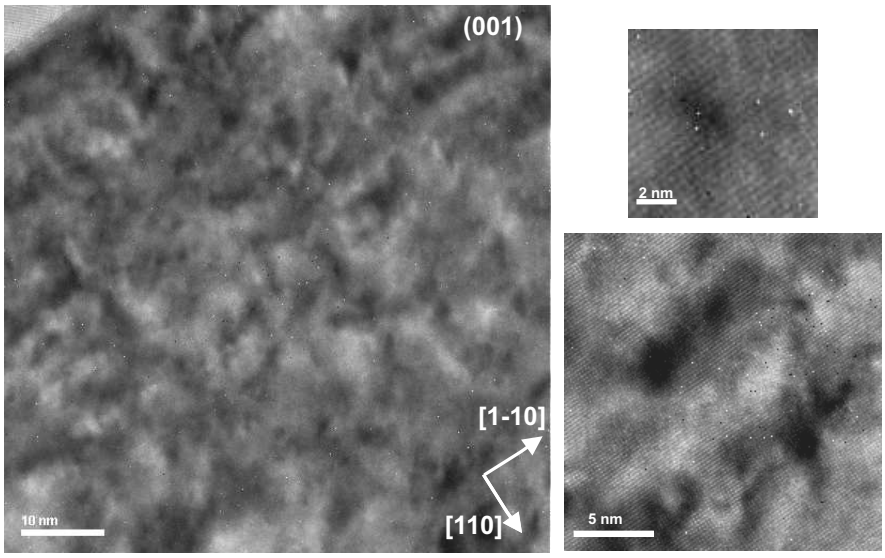

FIG. 6.15 – *Images TEM dans le plan* (001) *du système 3D pour l'énergie d'électrons de 300 keV et de 400 keV (images de zoom de la couche tampon et des multicouches)*

des arêtes et vallées orientées selon l'axe [001] planaire. L'explication donnée dans la littérature de cette rugosité (en fait peu étudiée) est soit une anisotropie des coefficients de diffusion, soit une dépendance de la barrière Schwoebel selon les deux directions. Un angle de nano-facette est favorisé, {120}, si bien qu'après quelques nanomètres de dépôt on observe au RHEED des raies inclinées relativement bien définies, qui reflètent l'inclinaison régulière des nano-facettes et donc une absence locale de distribution. Dans le cas de procédures optimisées, la régularité de l'ordre entre sillons est suffisante pour observer une surstructure sur ces diagrammes. L'angle des facettes est ici mis en évidence de manière non ambigue, par rapport aux études existantes. L'avantage de l'apparition de l'ordre par un effet cinétique nous permet de changer la période par la température de dépôt. Nous avons ainsi pu obtenir des périodes de 4-5 nm et 10-12 nm, la profondeur des sillons est alors 0.6-0.8 nm et 2-3 nm respectivement.

Dans un second temps du Fe est déposé. Notre chance est que l'on peut trouver une température où les sillons de W persistent tandis que le Fe pousse déjà plan par plan, c'est à dire qu'il se dépose au fond des sillons, et donc forme des fils. Une caractérisation par STM et Auger de la croissance en fonction du taux de dépôt de Fe, montre bien que le Fe pousse au fond de sillon. L'AES suggère une croissance où les nanofacettes sont partiellement ou pas mouillées.

Nous avons également réalisé des premiers essais de réseaux 3D de nanofils de Fe. Ceux-ci sont obtenu par des dépôts séquentiels de Fe et W à $\sim$420 K. Le W reforme les sillons à chaque séquence. Des systèmes [Fe(0.5 MC/W(1 ou 2 nm)]$_{10}$ et [Fe(2 MC/W(6 nm)]$_{10}$ ont été réalisés à la fois sur des gabarits de courte et de longue période.

Chapitre 7

Magnétisme de nanofils de Fe préparés sur des gabarits en toits d'usine

Dans ce chapitre nous décrivons les propriétés magnétiques de réseaux de nanofils obtenus par dépôt dans les gabarits en toits d'usine. Pour les toits d'usine de courte période ($\approx$5 nm) la quantité nominale de Fe nécessaire pour former les fils est 0.5 MC. Pour cette quantité le signal magnétique est de l'ordre de grandeur de 10^{-6} uem, signal qui est proche de la limite de sensibilité du SQUID compte-tenu des corrections à effectuer (voir chapitre 3). Pour ce système nous n'avons pas pu mettre en évidence de manière indubitable d'hystérésis magnétique. Pour cette raison nous nous concentrons dans ce chapitre sur les propriétés de fils fabriqués sur les gabarits de grande période $\sim$11 nm. Ces systèmes ont une épaisseur nominale $\Theta \approx$2-2.5 MC de Fe. La topographie de ces systèmes est présentée sur la figure 6.8. Pour les mesures magnétiques l'échantillon est recouvert d'une couche de 5 nm de Mo avant la sortie à l'air.

7.1 Résultats sur des fils Mo/Fe(2.5 MC)/W

Les cycles d'hystérésis ont été mesurés dans le plan de la couche suivant les directions Fe [001], qui correspond à la direction des fils, et Fe [1$\bar{1}$0], perpendiculaire aux fils. Nous présentons systèmatiquement en parallèle les résultats obtenus par la seule correction de la pente en champ fort, et ceux par une sur-correction du signal dit de porte-échantillon. La détermination du champ coercitif et de l'énergie d'anisotropie est faite sur les courbes sur-corrigées.

Sur la figure 7.1 sont présenté les cycles d'hystérésis mesurés à 10 K et à 300 K dans les deux directions. Nous observons que l'axe de difficile aimantation est suivant [1$\bar{1}$0]. La densité d'énergie d'anisotropie expérimentale déterminée en calculant l'aire au dessus de cette courbe: E_{exp}=3.6$\pm$0.6$\times 10^5$ J/m^3. À température ambiante l'anisotropie uniaxiale est réduite E_{exp}=1$\pm$0.4$\times 10^5$ J/m^3(fig.7.1c,d). L'axe de facile aimantation est suivant la direction [001] avec

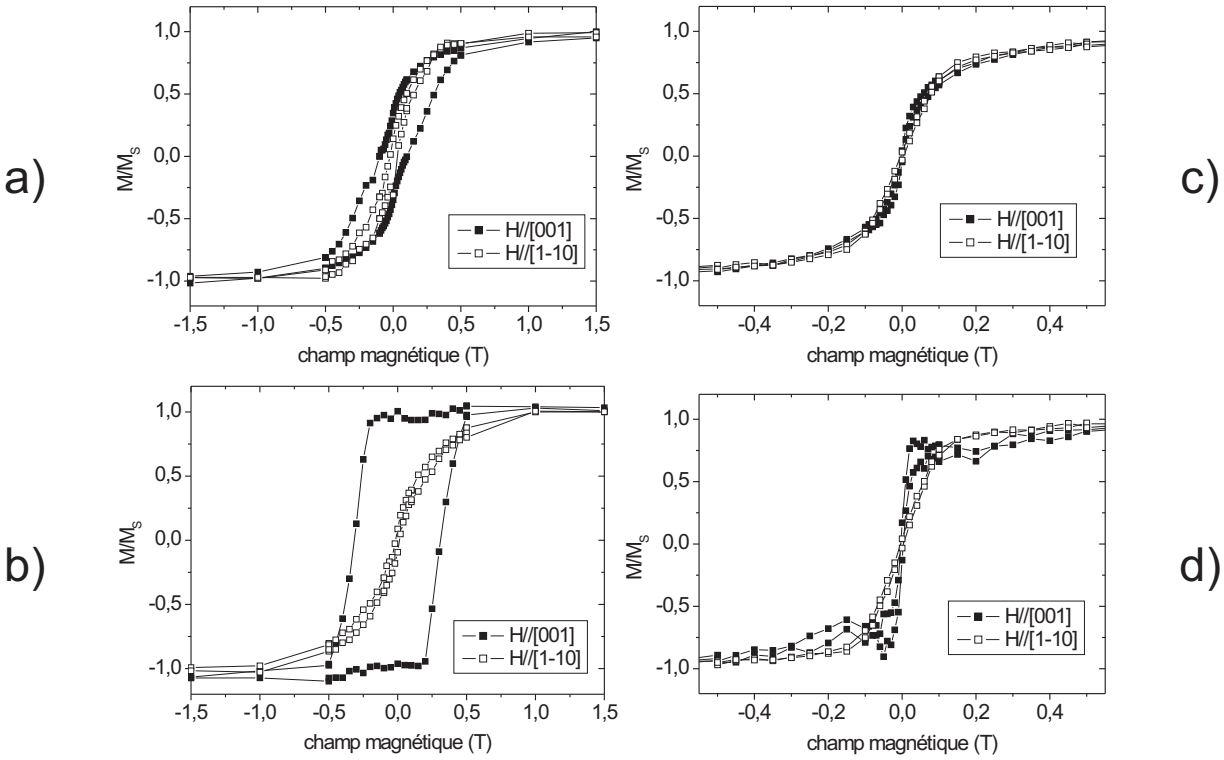

FIG. 7.1 – *Cycles d'hystérésis mesurés sur le système de fils Mo/Fe(2.5 MC/W*(110) *corrigés par la pente en champ fort a,c) et sur-corrigés par le porte-échantillon b,d) à 10 K a,b) et à 300 K c,d)*

un champ coercitif de $\mu_0 H_C$=0.32±0.02 T, mesuré à 10 K. Sur la figure 7.2 sont représentées les courbes d'aimantation mesurées suivant l'axe facile à plusieurs températures, illustrant la décroissance de la coercitivité avec la température. La persistance d'une aimantation essentiellement inchangée à 300 K sous champ appliqué, cependant avec perte de coercitivité, suggère un comportement superparamagnétique, comme nous l'avons déjà rencontré pour le système précédent.

7.2 Analyse de l'anisotropie

Rappelons que l'anisotropie magnétique est de type uniaxial avec l'axe de facile aimantation parallèle aux fils (suivant la direction [001]) et la densité d'énergie d'anisotropie expérimentale est E_{exp}=3.6±0.6×10^5 J/m^3 à 10 K. Le champ d'anisotropie est $\mu_0 H_{\mathrm{a}}=\frac{2K}{M_{\mathrm{S}}}$=0.41 T en considérant M_{S}(0 K)=1750 kA/m. Les différentes sources potentielles d'anisotropie pouvant contribuer à cette valeur sont détaillées ci-dessous.

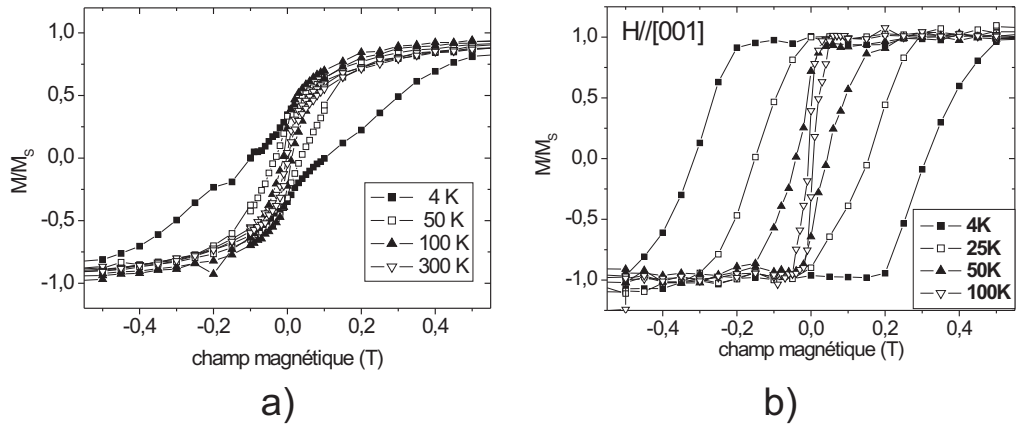

FIG. 7.2 – *Cycles d'hystérésis mesurés sur le système de fils Mo/Fe(2.5 MC/W*(110) *corrigés par la pente en champ fort a) et sur-corrigés par le porte-échantillon b) suivant l'axe facile, dans une gamme de température de 4-100 K*

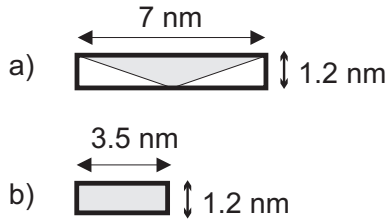

FIG. 7.3 – *Sections de parallélépipèdes considérés pour le calcul de coefficients de champ démagnétisant: a) parallélépipèdes encadrant les fils; b) parallélépipèdes de même aire et hauteur que les fils*

7.2.1 Énergie d'anisotropie de forme

Nous avons estimé l'énergie du champ démagnétisant en assimilant les fils à des cylindres à base rectangulaire et en utilisant les formules de [82]. Nous avons considéré deux formes approchées, voir la figure 7.3.

Nous obtenons dans ces approximations les coefficients de champ démagnétisant N_1=0.17 et respectivement N_2=0.28. Pour ces valeurs la densité d'énergie du champ démagnétisant est respectivement E_d=3.37$\times$10^5 J/m^3 et E_d=5.32$\times$10^5 J/m^3. Ces valeurs sont proches de la valeur expérimentale totale, ce qui suggère une compensation entre les autres termes d'énergie d'anisotropie présentés ci-dessous: interfaces, de bord et magnéto-élastique. Nous séparons ces contributions du point de vue conceptuel, bien que les différentes contributions soient intimement liées du fait des faibles dimensions du système.

7.2.2 Énergie d'anisotropie d'interfaces

Deux types d'interfaces interviennent dans les fils: l'interface inférieure avec les toits d'usine Fe/W(110) et l'interface avec la couche de couverture Fe/Mo(110). La première devrait favoriser la direction $[1\bar{1}0]$ [158] et la seconde la direction [001] [142]. L'anisotropie d'interface Fe/W est cependant plus forte que celle de Fe/Mo, ce qui laisserait supposer une contribution totale favorisant $[1\bar{1}0]$.

7.2.3 Énergie d'anisotropie de bord de marches

Une étude des dépôts de Fe sur surfaces vicinales a montré que les marches favorisaient la direction $[1\bar{1}0]$. Les études *in-situ* [159] sur le Fe déposé sur une surface plane et rugueuse de W(110), confirment ce fait [9].

7.2.4 Énergie magnéto-élastique

La contribution magnéto-élastique à l'anisotropie est impossible à estimer en utilisant les constantes de couplage magnéto-élastique déterminées dans le massif, car les déformations excédent les limites de validité des lois linéaires, typiquement une fraction de pourcent. Les corrections d'ordre supérieur n'ont pu être proposées que pour des cas de couches sur surfaces planes, où la déformation est essentiellement de tension-compression. Or ici des déformation significatives et fortement inhomogènes sont attendues en cisaillement, du fait de l'application de contraintes de désaccord paramétrique à la fois dans le plan et hors du plan, aux bord de marches pour ces dernières. Ceci étant dit, nous avons noté plus haut que les contributions autres que dipolaires se compensaient à peu près. Du fait de la favorisation attendue de $[1\bar{1}0]$ par les anisotropies d'interface et de bord argumentées dans les deux paragraphes précédents, nous déduisons que l'anisotropie magnéto-élastique des fils, non déformés plastiquement mais cisaillés élastiquement dans le plan (001), favorise la direction [001].

7.3 Analyse de la coercivité

En utilisant les données de la figure 7.2b) on déduit la variation de la coercitivité (fig.7.4a). Cette courbe est ajustée raisonnablement par une loi en $\sqrt{T}$ suivant le modèle présenté dans la section 2.2. Une température de blocage de $T_B \approx 110$ K est déduite. Selon le protocole ZFC/FC (fig. 7.4 b) la température de blocage maximale est de 160 K et la température moyenne est estimée à 80 K, définie comme le point à mi-hauteur au milieu de la courbe ZFC (fig.7.4b)

Le volume de nucléation est déterminé à partir de l'équation $T_B = KV_n/25k_B$ et en remplaçant la température de blocage déterminée à partir de la variation $H_c(T)$ et en utilisant la constante

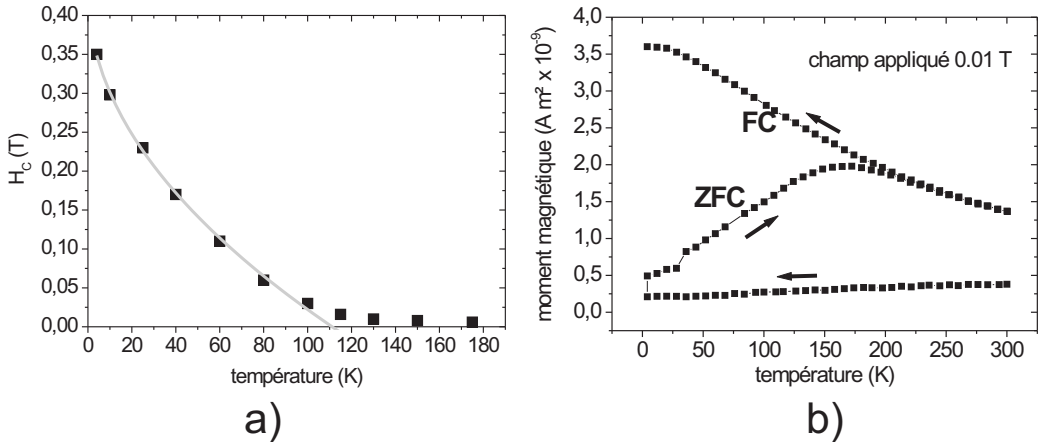

FIG. 7.4 – *a) Variation $H_C(T)$ et ajustement en $\sqrt{T}$; b) mesure $M(T)$ dans le protocole ZFC/FC pour le système de fils Mo/Fe(2.5 MC)/W(110)*

d'énergie d'anisotropie expérimentale: $V_n \approx 75\,\mathrm{nm}^3$. Le STM avait permis d'estimer la dimension des fils à une largeur de 7 nm et une hauteur de 1.2 nm. En utilisant la valeur de cette section on peut traduire V_n en terme de longueur et l'on trouve $\sim$18 nm, comparable à la largeur d'une paroi de Bloch (23 nm). Ceci contraste avec le cas des fils (Fe/Ag/Mo) pour lesquels une longueur de nucléation $l_n \approx 90$ nm avait été obtenue pour une anisotropie et donc une largeur de paroi similaire. Ceci suggère que les fils Fe/W se comportent comme des fils essentiellement isolés monodomaines. Un argument supplémentaire appuyant cette conclusion est le renversement progressif du système pendant les mesures dans le protocole ZFC/FC, à nouveau par opposition au système (Fe,Ag)/Mo (conformément à la section 5.3.2).

7.4 Manipulation de l'anisotropie

Nous avons vu plus haut que les énergies de surface et de bord, tirant leur origine de l'hybridation aux interfaces, jouent un rôle dans l'anisotropie totale. Dans cette partie nous montrons qu'il est en effet possible de changer l'anisotropie totale en jouant sur les matériaux de sous-couche et de couverture, en modifiant les anisotropies d'interfaces.

7.4.1 Fils de Fe dans le système Mo/Fe/Mo/W(110)

Nous avons fabriqué des fils de Fe en intercalant une interface de Mo entre les fils et le gabarit de W. Ceci par le dépôt d'une petite quantité de Mo ($\approx$3 MC) avant le Fe (fig.7.5).

Les mesures magnétiques effectuées dans les deux directions [001] et [1$\bar{1}$0] du plan (110) à plusieurs températures sont présentées dans la figure 7.6.

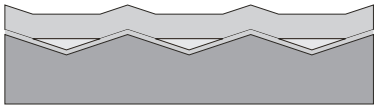

FIG. 7.5 – *Schéma de l'échantillon avec une interface de Mo intercalée entre les toits d'usine de W (gris foncé) et les fils de Fe(gris clair)*

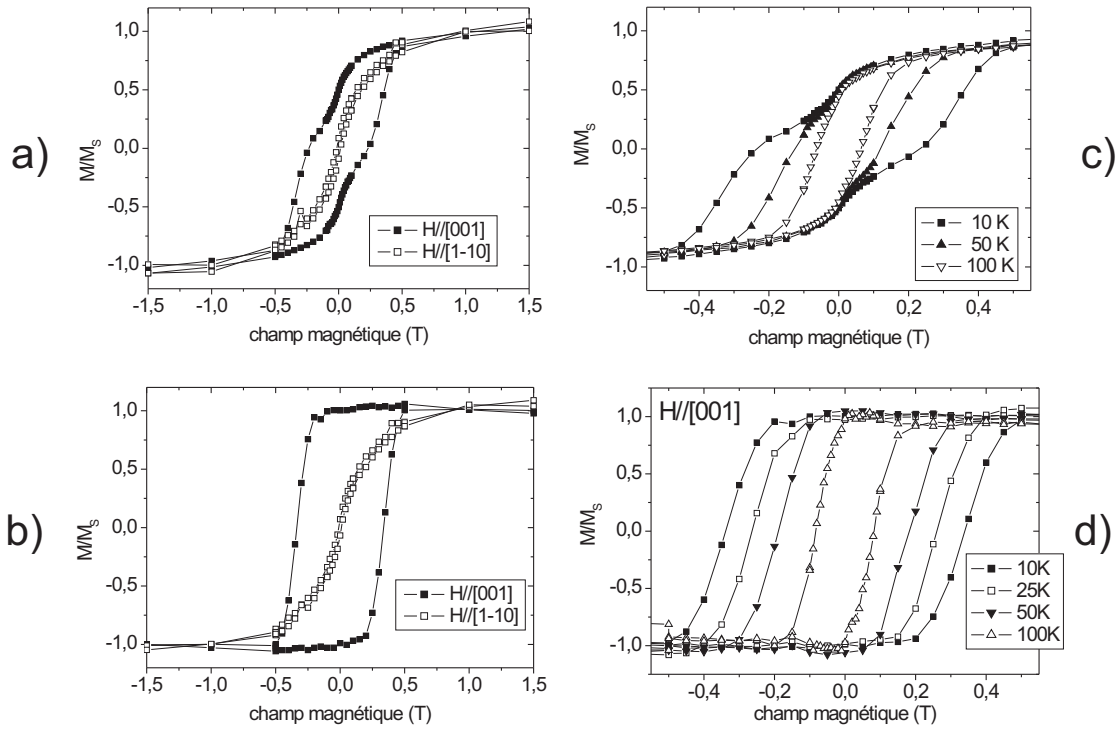

FIG. 7.6 – *Cycles d'hystérésis mesurés sur le système de fils Mo/Fe/Mo/W*(110) *corrigés par la pente en champ fort seule a,c) et sur-corrigés par le porte-échantillon b,d) à 10 K a,b) suivant deux directions et dans une gamme de température de 10-100 K c,d) avec le champ appliqué suivant la direction* $[001]$ *entre 10 K et 100 K*

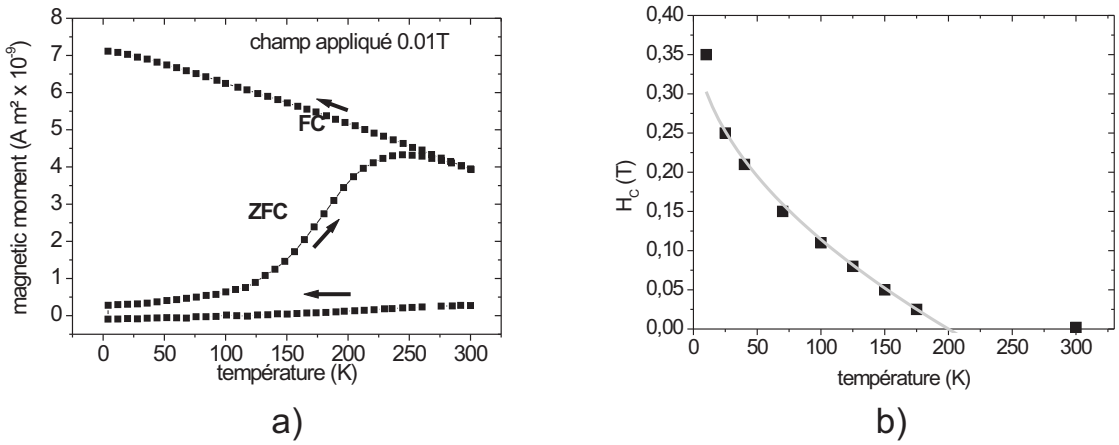

FIG. 7.7 – *a) Mesure M(T) dans le protocole ZFC/FC; b) Variation $H_C(T)$ et ajustement en $\sqrt{T}$ pour le système de fils Mo/Fe(2.5 MC)/Mo/W*(110)

Par rapport aux fils de Fe déposés directement sur le W (fig.7.2b) nous observons, en considérant par exemple les courbes à 100 K, que la coercitivité est plus grande. Ceci résulte vraisemblement d'un accroissement d'anisotropie qui est maintenant E_{exp}=4±0.4×10^5 J/m^3 à 10 K (analyse de la figure 7.6 selon [1$\bar{1}$0]). Ceci était attendu puisque l'interface de Mo favorise la direction [001] et renforce l'énergie d'anisotropie. C'est pour cela que nous avions procédé à l'intercalation. Par la variation $H_{\text{C}} = f(T)$ on détermine une température de blocage T_{B} ≈200 K, et par mesures ZFC/FC, T_{B} ≈240 K (le maximum de la courbe après refroidissement sous champ nul) et en valeur moyenne T_{B} ≈180 K (fig.7.7). En comparant les cycles d'hystérésis en fonction de la température et le résultat des protocoles ZFC/FC, pour les systèmes Mo/Fe/Mo/W et Mo/Fe/W, au delà des chiffres, le renforcement de l'anisotropie a pour conséquence la diminution relative de la distribution d'énergie d'anisotropie, attestée par une montée plus franche de la courbe ZFC.

7.4.2 Fils de Fe recouverts par Al [Al/Fe/W(110)]

Le paragraphe précédant présente un cas d'augmentation de l'anisotropie du fait que l'interface Fe/Mo(110) favorise la direction [001].

Les mesures magnétiques effectuées sur un système de fils déposés dans les tranchées de W et recouvertes par Al, démontrent à l'inverse une diminution de l'anisotropie suivant la direction [001] (fig.7.8). Les cycles d'hystérésis dans la direction [001] à plusieurs températures, la variation du champ coercitif avec la température et les mesures ZFC/FC prouvent aussi une diminution de la température de blocage à T_{B} ≈60-70 K. Ceci n'est pas étonnant du fait de la faible valeur du couplage spin-orbite dans Al, expliquant la disparition de l'anisotropie selon [001] liée au Mo.

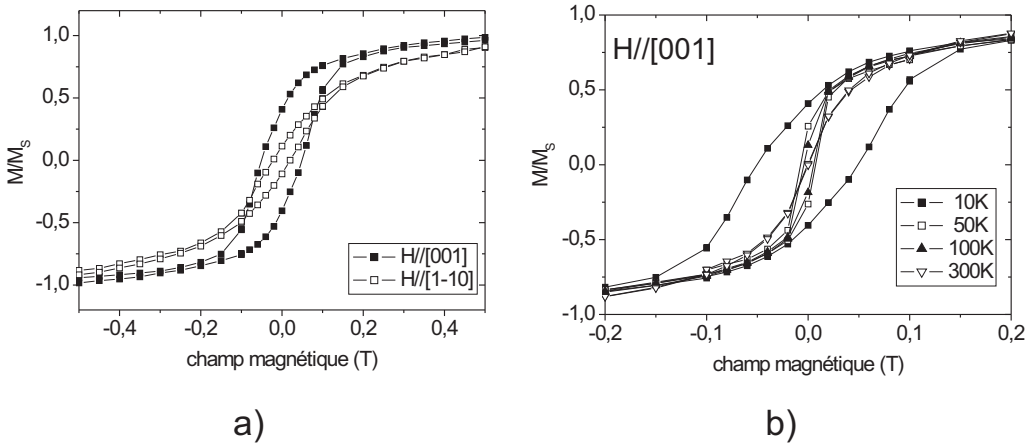

FIG. 7.8 – *Cycles d'hystérésis mesurés sur le système de fils Al/Fe(2.5 MC)/W*(110) *sur-corrigés a) à 10 K suivant deux directions et b) dans une gamme de température de 10-100 K b) avec le champ appliqué suivant la direction* $[001]$ *(La contribution dite de canne est très inférieure au signal de l'échantillon et les cycles corrigés seulement par la pente en champ fort sont très similaires à ceux présentés ici)*

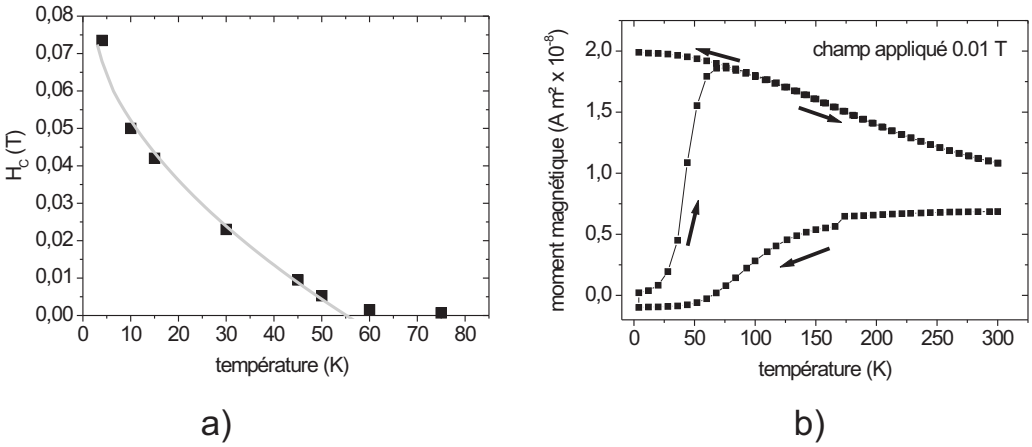

FIG. 7.9 – *a) Variation* $H_C(T)$ *et ajustement en* $\sqrt{T}$*; b) mesure M(T) dans le protocole ZFC/FC pour le système de fils Al/Fe/W*(110)

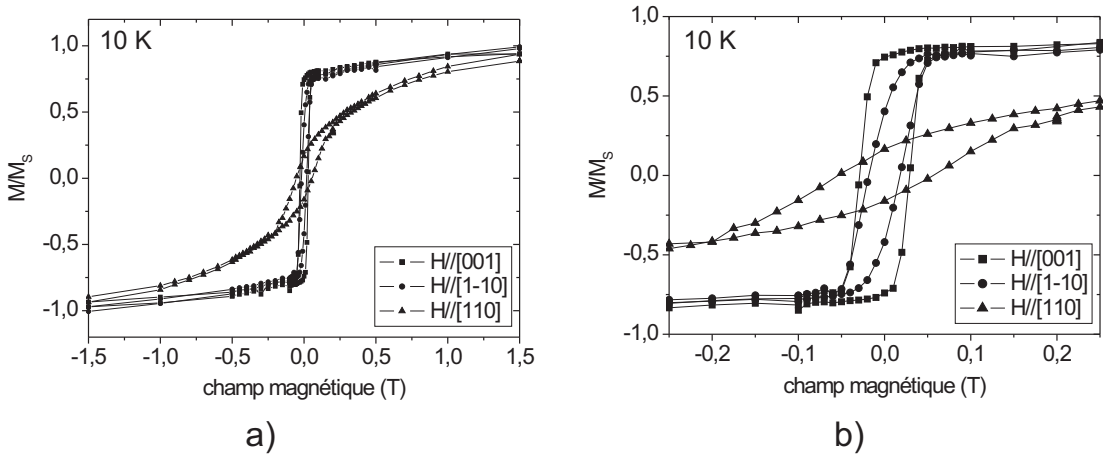

FIG. 7.10 – *Cycles d'hystérésis mesurés sur le système de fils Pd/Fe(2.5 MC)/W(110) sur-corrigés par le porte-échantillon à 10 K suivant trois directions. (La contribution du porte-échantillon est très inférieure au signal de l'échantillon et les cycles corrigés par la pente en champ fort seule sont très similaires à ceux présentés ici*

7.4.3 Fils de Fe recouverts par Pd [Pd/Fe/W(110)]

Nous avons réalisé des fils de Fe recouverts par du Pd. Des mesures magnétiques préliminaires ont été faites sur ce système. Les cycles sur-corrigés à 10 K suivant les trois directions sont montrés dans la figure 7.10. L'aimantation est essentiellement dans le plan, mais l'énergie d'anisotropie planaire entre les deux axes du plan est très réduite
(E_{exp}=3.6$\pm$0.3$\times$10^4 J/m^3) par rapport aux autres cas présentés précédemment. La courbe d'aimantation pour le champ appliqué perpendiculairement au plan (110) présente une ouverture non négligeable, ce que ne montrent pas les autre types de fils. Cette configuration a été choisie pour une comparaison avec le système Mo/Fe/W. Des essais seront menés dans l'avenir sur Pd/Fe/Mo/W, car l'interface Fe/Mo favorisait l'aimantation perpendiculaire [160].

7.5 Conclusion

La fabrication de toits d'usine de W de grande période (10-12 nm) nous a permit de préparer des fils magnétiques d'une épaisseur équivalente à 2.5 MC de Fe. Le comportement magnétique des fils Mo/Fe/W est caractérisé par une anisotropie uniaxiale, avec l'axe de facile aimantation suivant la direction [001], la direction des fils. Les fils sont superparamagnétiques à température ambiante avec une température de blocage moyenne de $\sim$80 K. Le volume de nucléation, traduit en termes de longueur de fil ($\sim$18 nm) est très similaire à la largeur de paroi ($\sim$23 nm pour une paroi Bloch). Ceci suggère que le processus de renversement d'aimantation se fait de manière indépen-

dante pour chaque fil. L'anisotropie dipolaire estimée à partir de la géométrie des fils est similaire à l'anisotropie totale mesurée expérimentalement. Ceci montre que les autres termes d'énergie (d'interfaces, de bord, magnéto-élastique) se compensent. En mettant à profit la dépendance de l'énergie d'anisotropie d'interface, selon l'élément en contact avec le Fe, nous avons pu ajuster l'anisotropie des fils en utilisant des couches intercalaires (Mo) ou de couverture (Pd, Al). Le renforcement de l'anisotropie des systèmes Mo/Fe/MoW a permis de porter la température de blocage moyenne à 180 K au lieu de 80 K. Des prémisses d'anisotropie perpendiculaire ont été observées dans le système Pd/Fe/W.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était l'élaboration de nanostructures sous forme de réseaux planaires de fils de Fe de quelques nanomètres de taille latérale, en utilisant l'auto-organisation épitaxiale sous ultra-vide par Dépôt Laser Pulsé, et l'étude du comportement magnétique de ces systèmes. Pour la fabrication des nanofils nous avons étudié deux voies : 1) auto-organisation par démixtion d'éléments immiscibles en domaines de contraintes sous forme de fils, 2) auto-organisation cinétique de surfaces régulièrement facettées sous forme d'arêtes et de sillons unidirectionnels qui servent de gabarits pour la préparation des nanofils. La caractérisation des propriétés magnétiques des fils à été réalisée ex-situ par SQUID sur des couches recouvertes essentiellement par $\sim$5 nm Mo.

Réseaux de fils (Fe,Ag)

En ce qui concerne le premier système, nous avons repris une méthode rapportée par [11] pour la formation de fils périodiques alternés de quelques rangées atomiques de large de Fe/Ag sur Mo(110). L'auto-organisation est induite par le caractère non miscible des deux métaux et par un mécanisme modulé de relaxation des contraintes d'épitaxie. Nous avons procédé à la croissance à $\sim$450 K soit par un dépôt bicouches Fe sur 1.5 MC d'Ag soit par des dépôts alternés $[Fe_{0.5MC}Ag_{0.5MC}]_n$/Mo(110). Les deux approches donnent des résultats similaires avec des nanofils alignés selon Mo[001] et une période de $\sim$3.5 nm, sur la base de corrugations de hauteurs de 0.5-1 Å. Ces motifs persistent jusqu'à n=4. Au delà de 4 MC nos résultats suggèrent que l'énergie élastique emmagasinée par le système dans la direction [001] devient sans doute trop élevée et qu'il se forme une structure bidimensionnelle en "damier", similaire au réseau de dislocations qui se forme pour les premières couches atomiques de Fe épitaxiées sur Mo(110). La difficulté avec ce système consiste à être certain de la structure en fils modulés chimiquement, sur la base de seules images STM. De ce point de vue des mesures magnétiques peuvent apporter des indices. Les deux procédés de préparation des fils conduisent à des propriétés magnétiques très similaires. L'aimantation est dans le plan avec une anisotropie uniaxiale $E_{\mathrm{exp}} \approx 5.6 \pm 0.5 \times 10^5$ J/m^3 favorisant la direction [001], c'est à dire le long des fils. La température de blocage moyenne est 190 K. L'analyse de la variation thermique de la coercitivité indique que le volume de nucléation rapporté à la section d'un fil est anormalement élevé par rapport à la largeur totale $\pi\sqrt{A/K}$ d'une paroi. Ceci suggère un comportement collectif des fils, et donc un certain couplage entre eux. L'origine

du couplage, dipolaire, RKKY ou direct n'est pas établie.

Réseaux de fils de Fe dans des gabarits de W(110) en toits d'usine

Pour le deuxième système, une méthode originale de croissance a permis de fabriquer des réseaux de fils magnétiques à périodicité latérale modulable. La première étape a consisté à optimiser la fabrication de surfaces de métal réfractaire [Mo(110) ou W(110)] préstructurées. À l'issue du dépôt ces surfaces présentent une rugosité anisotrope en "toits d'usine", avec des arêtes et des sillons orientés selon la direction [001] et des facettes de type {120}. L'avantage de l'apparition de l'ordre par un effet cinétique est de permettre le changement de la période par la température de dépôt. Nous avons ainsi pu obtenir des périodes allant de 4 à 12 nm, et la profondeur des sillons allant de 0.6 nm à 3 nm respectivement. La deuxième étape consiste à déposer du Fe dans ces sillons pour réaliser des fils. Enfin, des systèmes tridimensionnels de nanofils de Fe, avec une double périodicité ajustable (latérale et verticale) ont pu être préparés, en faisant des multicouches de Fe/W.

Seuls les réseaux de fils à grande période ($\sim$10-12 nm pour une hauteur de $\sim$1.5 nm et une largeur de $\sim$7 nm) ont été étudiés magnétiquement.

Ces réseaux présentent à nouveaux une anisotropie uniaxiale dans le plan de la couche E_{exp}=3.6$\pm$0.6$\times$10^5 J/m^3 à 10 K, avec l'axe de facile aimantation suivant la direction [001]. La valeur du champ dipolaire estimée à partir de la géométrie présumée des fils est proche de la valeur expérimentale. Cela signifie que les autres sources d'anisotropie (magnéto-élastique, interfaces et de bord) qui malheureusement ne peuvent pas être estimées du fait de la complexité des systèmes, se compensent.

Cette fois le volume de nucléation, traduit en terme de longueur de fil ($\sim$18 nm) est très similaire à la largeur de paroi ($\sim$23 nm pour un paroi Bloch). Ceci suggère que le processus de renversement d'aimantation se fait ici de manière indépendante pour chaque fil. Enfin, l'anisotropie magnétique a pu être manipulée en jouant sur des matériaux intercalaires (Mo/Fe/Mo/W) ou de couverture (Pd/Fe/W par exemple). Dans le premier cas l'anisotropie magnétique entre les deux axes du plan est renforcé, induisant une augmentation de la température de blocage moyenne de 80 K à 180 K. Dans le second cas des prémisses d'anisotropie perpendiculaire sont observés. En perspective, il serait intéréssant d'une part de retravailler sur la croissance des gabarits pour disposer d'une large gamme de périodes accessibles, et d'autre part d'obtenir des fils à anisotropie perpendiculaire. Les systèmes Pd/Fe/Mo/W ou Pd/Co/Mo/W apparaissent comme de bons candidats.

Index des notations

α_i	Cosinus directeurs de l'aimantation
$\alpha(r)$, $r = g/w$	Facteur de correction du coefficient de champ démagnétisant d'un fils par l'effet du couplage dipolaire g-l'espacement et w-la largeur des fils
(**a,b**), (**a*,b***)	Vecteurs du réseaux direct et du réseaux réciproque d'une maille cristallographique
a, b	Dimensions de la section d'un parallélépipède et p=$\frac{a}{b}$
A_{ech}	Constante d'échange
AES	Spectroscopie d'électrons Auger
AFM	Microscopie à force atomique
BLS	Brillouin Light Scattering
cc, cfc, hcp	cubique centré, cubique faces centrés, hexagonale compacte
0D, 1D, 2D, 3D	zéro-, uni-, bi-, tridimension
DLP	Dépôt Laser Pulsé
$\eta = \frac{n_{Fe}}{n_{Fe}+n_{Ag}}$	Rapport utilisé pour caractériser la croissance de (Fe,Ag), n est le nombre de monocouches de chaque élément
E_{an}	Énergie d'anisotropie
E_{dip}	Énergie dipolaire ou de champ démagnétisant
E_{ech}	Énergie d'échange
E_{exp}	Énergie expérimentale
E_{Z}	Énergie Zeeman
γ_{D}, γ_{S}, γ_{int}, $\Delta\gamma_{\text{D/S}}$	L'énergie de surface du dépôt, du substrat, d'interface et la variation d'énergie de formation d'une couche continue
GISAXS	Diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante
GMR	Magnétorésistance géante
H_{c}	Champ coercitif
H_{d}	Champ démagnétisant
k_{B}	Constante de Boltzmann
K	Constante d'anisotropie

K_d	Constante d'énergie dipolaire
l_{ech}	Longueur d'échange
l_{parois}, γ_{parois}	Largeur et énergie de parois
LEED	Diffraction d'électrons de basse énergie
LLN	Laboratoire Louis Néel
LRD	Layer-restricted-diffusion
μ_0	Perméabilité du vide
$\mathbf{m}$	Moment magnétique
M, M_r, M_S	Aimantation, aimantation rémanante, aimantation à saturation
MBE	Épitaxie par jet moléculaire
MC	Monocouche
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MRAM	Magnetic random access memory
RHEED	Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante
RKKY	Couplage magnétique indirect de type Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
SQUID	Superconducting QUantic Interference Device
STM	Microscopie à effet tunnel
θ	Angle entre l'aimantation et la normale au plan de l'échantillon
Θ	Épaisseur
τ, τ_0	Temps de mesure et le temps caractéristique dans le processus d'activation thermique
TA	Température ambiante
T_b	Température de blocage
T_C	Température de Curie
TEM	Microscopie électronique à transmission
TMR	Magnétorésistance tunnel
UHV	Ultra-vide
UV	Ultra-violet
XMCD	Dichroïsme magnétique circulaire de rayons X
ZFC/FC	Zero Field Cooled/Field Cooled

Table des figures

1.1 Schéma - modes de croissance cristalline 14
1.2 Panorama de la croissance Fe/Mo(110) [22] 16
1.3 Surface vicinale 17
1.4 Exemples - auto-organisation par décoration des marches [9, 24] 18
1.5 Exemples - auto-organisation tridimensionnelle [6, 34] 19
1.6 Exemples - auto-organisation cinétique [40, 42] 20
1.7 Schéma - processus de lithographie [43] 21
1.8 Exemples - fils par lithographie [44] 22
1.9 Exemples - fils par électrochimie [59, 61] 24
1.10 Exemple - fils par électrochimie [65] 25

2.1 Exemple - comportement magnétique de systèmes de fils [94] 39

3.1 Schéma - dispositif expérimental de DLP sous ultra-vide au LLN 42
3.2 Schéma - formation de clichés RHEED [99] 44
3.3 Exemples - clichées RHEED attendues pour différentes types de surfaces 45
3.4 Exemple - analyse quantitative de pics Auger [103] 46
3.5 Schéma - fonctionnement du STM [105] 47
3.6 Schéma - fonctionnement du SQUID 48
3.7 Signal diamagnétique du substrat de saphir 49
3.8 Signal magnétique du porte-échantillon 50
3.9 Correction et sur-correction d'une courbe magnétique expérimentale 51

4.1 Exemple - formation de fils alternés dans les systèmes (Fe,Ag)/Mo(110) et (Co,Ag)/Mo(110) [11] 54
4.2 Schéma d'épitaxie cc(110)/hcp(11$\bar{2}$0) 56
4.3 Couches tampons de Mo 57
4.4 Schéma d'épitaxie cc(110)//cfc(111) 58
4.5 Images STM sur des couches Ag(111)/Mo(110) pour différentes épaisseurs 60
4.6 Reconstructions sur la surface Ag(111)/Mo(110) 60

4.7 Images STM sur des couches Ag(111)/Mo(110) déposées à différentes températures 61
4.8 Succession d'images STM correspondantes à la croissance Fe(0-2MC)/Ag(1.5MC)/Mo(110) 65
4.9 Succession d'images STM correspondantes à la croissance $(Ag_{0.5}Fe_{0.5})_n$, avec n∈{2,4,6,8,10,12} 67
4.10 Périodicité et hauteur des fils dans le système $(Ag_{0.5}Fe_{0.5})_n$ avec n∈{2,4,6} 68
4.11 Images STM de fils dans le système $(Ag_{0.3}Fe_{0.3})_2$ 68
4.12 Comparaison des résultats sur le système (Fe,Ag)/Mo avec la littérature [11, 139] . 70
4.13 Réseau bidimensionnel de dislocations dans les systèmes (Fe,Ag)/Mo(110) et Fe/Mo(110) [139] 70
4.14 Essais complémentaires - influence de différents paramètres sur la croissance . . . 73

5.1 Image STM sur le système $(Fe_{0.5}Ag_{0.5})_4$/Mo(110) mesuré au SQUID 76
5.2 Cycle d'hystérésis corrigé et sur-corrigé mesuré sur le système $(Fe_{0.5}Ag_{0.5})_4$/Mo(110) 76
5.3 Cycles d'hystérésis mesurés sur le système Mo/$(Fe_{0.5}Ag_{0.5})_4$/Mo(110) pour un champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement aux fils 77
5.4 Mesures magnétiques suivant l'axe facile sur le système $(Fe_{0.5}Ag_{0.5})_4$/Mo(110) . . 78
5.5 Cycles d'hystérésis mesurés sur le système Mo/(Fe(1.5MC)/Ag(1.5MC))/Mo(110) pour un champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement au fils . 79
5.6 Cycles d'hystérésis mesurés sur le système Mo/(Fe(1.5MC)/Ag(1.5MC)/Mo(110) pour un champ magnétique appliqué suivant l'axe facile 79
5.7 Comparaison des résultats magnétiques de deux systèmes 80
5.8 $H_c(T)$ et $M(T)$ du système Mo/(Fe(1.5MC)Ag(1.5MC))/Mo(110) 80

6.1 Images STM de Mo/$Al_2O_3(11\bar{2}0)$ 88
6.2 Couche plane de Mo 89
6.3 Toits d'usine de Mo 89
6.4 Schéma - structure atomique des facettes 91
6.5 Toits d'usine de W - de petite période 92
6.6 Toits d'usine de W - de grande période 93
6.7 Succession d'images STM sur un coin de Fe(0-3MC)/W en toits d'usine 94
6.8 Fils de Fe dans les tranchées de toits d'usine 95
6.9 Schéma - échantillon pour des mesures de spectroscopie Auger 96
6.10 Spectres Auger 97
6.11 Variation d'intensité des pics Auger avec l'épaisseur 97
6.12 Variation d'intensité des pics Auger attendue pour les trois modes de croissance . . 98
6.13 Schéma - système 3D de fils 99
6.14 Clichés RHEED pendant un dépôt de multicouches 100
6.15 Images TEM d'un système 3D de fils 101

7.1 Cycles d'hystérésis mesurés sur le système de fils Mo/Fe(2.5MC)/W(110), parallèlement et perpendiculairement aux fils 104
7.2 Cycles d'hystérésis mesurés sur le système Mo/Fe(2.5MC)/W(110) suivant l'axe facile 105
7.3 Schéma - sections de parallélépipèdes considérés pour le calcul de coefficients de champ démagnétisant 105
7.4 $H_c(T)$ et $M(T)$ du système Mo/Fe(2.5MC)/W(110) 107
7.5 Schéma - échantillon avec une couche intércalaire de Mo 108
7.6 Cycles d'hystérésis mesurés sur le système de fils Mo/Fe(2.5MC)/Mo/W(110) . . . 108
7.7 $M(T)$ et $H_c(T)$ pour le système Mo/Fe(2.5MC)/Mo/W(110) 109
7.8 Cycles d'hystérésis mesurés sur le système de fils Al/Fe(2.5MC)/W(110) 110
7.9 $H_c(T)$ et $M(T)$ pour le système Al/Fe(2.5MC)/W(110) 110
7.10 Cycles d'hystérésis mesurés sur le système de fils Pd/Fe(2.5MC)/W(110) 111

Bibliographie

[1] P. O. JUBERT, O. FRUCHART, C. MEYER, *Self-assembled growth of faceted epitaxial Fe(110) islands on Mo(110)/Al_2O_3(11$\bar{2}$0)*, Phys. Rev. B 64 (11), 115419 (2001).

[2] P. O. JUBERT, J. C. TOUSSAINT, O. FRUCHART, C. MEYER, Y. SAMSON, *Flux-closure-domain states and demagnetizing energy determination in sub-micron size magnetic dots*, Europhys. Lett. 63 (1), 132 (2003).

[3] O. FRUCHART, M. ELEOUI, J. VOGEL, P. O. JUBERT, A. LOCATELLI, A. BALLESTRAZZI, *Nanometers-thick self-organized Fe stripes: bridging the gap between surfaces and magnetic materials*, Appl. Phys. Lett. 84 (8), 1335 (2004).

[4] O. FRUCHART, G. RENAUD, A. BARBIER, M. NOBLET, O. ULRICH, J. P. DEVILLE, F. SCHEURER, J. MANÉ-MANÉ, V. REPAIN, G. BAUDOT, S. ROUSSET, *X-ray super-cell crystallography of self-organized Co/Au(111) deposits*, Europhys. Lett. 63 (2), 275 (2003).

[5] G. RENAUD, R. LAZZARI, C. REVENANT, A. BARBIER, M. NOBLET, O. ULRICH, F. LEROY, J. JUPILLE, Y. BORENSZTEIN, C. HENRY, J. P. DEVILLE, F. SCHEURER, J. MANÉ-MANÉ, O. FRUCHART, *Real-time monitoring of growing nanoparticles*, Science 300 (5624), 1416 (2003).

[6] O. FRUCHART, M. KLAUA, J. BARTHEL, J. KIRSCHNER, *Self-organized growth of nano-sized vertical magnetic Co pillars on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. 83 (14), 2769 (1999).

[7] S. POKRANT, O. FRUCHART, C. MEYER, L. ORTEGA, *Growth of Tb(0001) on Nb and Mo(110) surfaces*, Surf. Sci. 506 (3), 235 (2002).

[8] H. J. ELMERS, J. J. HAUSCHILD, H. HÖCHE, U. GRADMANN, H. BETHGE, D. HEUER, U. KÖHLER, *Submonolayer magnetism of Fe(110) on W(110): Finite width scaling of stripes and percolation between islands*, Phys. Rev. Lett. 73 (6), 898 (1994).

[9] J. HAUSCHILD, H. J. ELMERS, U. GRADMANN, *Dipolar superferromagnetism in monolayer nanostripes of Fe(110) on vicinal W(110) surfaces*, Phys. Rev. B 57 (2), R677 (1998).

[10] P. GAMBARDELLA, M. BLANC, L. BÜRGI, K. KUHNKE, K. KERN, *Co growth on Pt(997): from monoatomic chains to monolayer completion*, Surf. Sci. 449 (1-3), 93 (2000).

[11] E. D. TOBER, R. F. C. FARROW, R. F. MARKS, G. WITTE, K. KALKI, D. D. CHAMBLISS, *Self-assembled lateral multilayers from thin film alloys of immiscible metals*, Phys.

Rev. Lett. 81 (9), 1897 (1998).

[12] E. D. TOBER, R. F. MARKS, D. D. CHAMBLISS, K. P. ROCHE, M. F. TONEY, A. J. KELLOCK, R. F. C. FARROW, *Magnetoresistance of self-assembled lateral multilayers*, Appl. Phys. Lett. 77 (17), 2728 (2000).

[13] J. A. VENABLES, G. D. T. SPILLER, M. HANBÜCKEN, *Nucleation and growth of thin films*, Rep. Prog. Phys. 47 (4), 399 (1984).

[14] W. A. JESSER, D. KUHLMANN-WILSDORF, *The geometry and energy of a twist boundary between crystals with unequal lattice parameters*, Phys. Stat. Sol. 21 (2), 533 (1967).

[15] P. BRUNO, J. P. RENARD, *Magnetic surface anisotropy of transition metal ultrathin films*, Appl. Phys. A 49 (5), 499 (1989).

[16] H. MARIETTE, *Formation of self-assembled quantum dots induced by the Stranski-Krastanov transition: a comparison of various semiconductor systems*, C. R. Physique 6, 23 (2005).

[17] K. NISHI, H. SAITO, S. SUGOU, J. S. LEE, *A narrow photoluminescence linewidth of 21 meV at 1.35 μm from strain-reduced InAs quantum dots covered by $In_{0.2}Ga_{0.8}As$ grown on GaAs substrates*, Appl. Phys. Lett. 74 (8), 1111 (1999).

[18] G. SCHÖNHENSE, *Imaging of magnetic structures by photoemission electron microscopy*, J.Phys.: Condens. Matter 11 (48), 9517 (1999).

[19] P. MÜLLER, R. KERN, *Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress (generalised Wulf-Kaishew theorem)*, Surf. Sci. 457 (1-2), 229 (2000).

[20] P. O. JUBERT, *Croissance et propriétés magnétiques de nanostructures épitaxiées auto-organisées: le système Fe/Mo(110)*, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble (2001).
URL `http://tel.ccsd.cnrs.fr/docs/00/04/58/68/PDF/tel-00004054.pdf`

[21] M. ELEOUI, *Couches épitaxiales magnétiques à paramètre cristallin ajustable*, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2004).
URL `http://tel.ccsd.cnrs.fr/docs/00/04/80/30/PDF/tel-00009222.pdf`

[22] O. FRUCHART, P. O. JUBERT, M. ELEOUI, F. CHEYNIS, B. BORCA, P. DAVID, V. SANTONACCI, A. LIÉNARD, M. HASEGAWA, C. MEYER, *Growth modes of Fe(110) revisited: a contribution of self-assembly to magnetic materials*, J. Phys. Condens. Matter-submitted cond-mat/0608261 .

[23] P. O. JUBERT, O. FRUCHART, C. MEYER, *Nucleation and surface diffusion in pulsed laser deposition of Fe on Mo(110)*, Surf. Sci. 522 (1-3), 8 (2003).

[24] A. DALLMEYER, C. CARBONE, W. EBERHARDT, C. PAMPUCH, O. RADER, W. GUDAT, P. GAMBARDELLA, K. KERN, *Electronic states and magnetism of monatomic Co and Cu wires*, Phys. Rev. B 61 (8), R5133 (2000).

[25] J. A. MEYER, I. D. BAIKIE, E. KOPATZKI, R. J. BEHM, *Preferential island nucleation at the elbows of the Au(111) herringbone reconstruction through place exchange*, Surf. Sci. 365, L647 (1996).

[26] F. LEROY, G. RENAUD, A. LETOUBLON, R. LAZZARI, C. MOTTET, J.GONIAKOWSKI, *Self-organized growth of nanoparticles on a surface patterned by a buried dislocation network*, Phys. Rev. Lett. 95, 185501 (2005).

[27] K. KERN, H. NIEHUS, A. SCHATZ, P. ZEPPENFELD, J. GOERGE, G. COMSA, *Long-range spatial self-organization in the adsorbate-induced restructuring of surfaces Cu100-(2x1)O*, Phys. Rev. Lett. 67, 855 (1991).

[28] A. ZANGWILL, Physics at surfaces, Cambridge University Press, 1988.

[29] J. SHEN, R. SKOMSKI, M. KLAUA, H. JENNICHES, S. S. MANOHARAN, J. KIRSCHNER, *Magnetism in one dimension: Fe on Cu(111)*, Phys. Rev. B 56 (5), 2340 (1997).

[30] P. GAMBARDELLA, *Magnetism in monoatomic metal wires*, J. Phys.: Condens. Matter. 15, S2533 (2003).

[31] S. SHIRAKI, H. FUJISAWA, M. NANTOH, M. KAWAI, *Confining barriers for surface state electrons tailored by monatomic Fe rows on vicinal Au(111) surfaces*, Phys. Rev. Lett. 92 (9), 096102 (2004).

[32] R. NÖTZEL, N. N. LEDENTSOV, L. DÄWERITZ, K. PLOOG, M. HOHENSTEIN, *Semiconductor quantum-wire structures directly grown on high-index surfaces*, Phys. Rev. B 45 (7), 3507 (1992).

[33] Q. XIE, A. MADHUKAR, P. CHEN, N. P. KOBAYASHI, *Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100)*, Phys. Rev. Lett. 75 (13), 2542 (1995).

[34] G. SPRINGHOLZ, V. HOLY, M. PINCZOLITS, G. BAUER, *Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant*, Science 282 (5389), 734 (1998).

[35] D. BABONNEAU, F. PETROFF, J. L. MAURICE, F. FETTAR, A. VAURÈS, *Evidence for a self-organized growth in granular Co/Al_2O_3 multilayers*, Appl. Phys. Lett. 76 (20), 2892 (2000).

[36] M. A. GRINFELD, *Instability of the separation boundary between a non-hydrostatically stressed elastic body and a melt*, Sov. Phys. Dokl. 31 (10), 831 (1986).

[37] H. ZHENG, J. WANG, S. E. LOFLAND, Z. MA, L. MOHADDES-ARDABILI, T. ZHAO, L. SALAMANCA-RIBA, S. R. SHINDE, S. B. OGALE, F. BAI, D. VIEHLAND, Y. JIA, D. G. SCHLOM, M. WUTTIG, A. ROYTBURD, R. RAMESH, *Multiferroic $BaTiO_3$-$CoFe_2O_4$ nanostructures*, Science 303 (5658), 661 (2004).

[38] U. VALBUSA, C. BORAGNO, F. B. DE MONGEOT, *Nanostructuring surfaces by ion sputtering*, J.Phys: Condens. Matter 14, 8153 (2002).

[39] T. ASTE, U. VALBUSA, *Ripples and ripples: from sandy deserts to ion-sputtered surfaces*, New J. Phys. 7, 122 (2005).

[40] S. RUSPONI, G. COSTANTINI, C. BORAGNO, U. VALBUSA, *Ripple wave vector rotation in anisotropic crystal sputtering*, Phys. Rev. Lett. 81 (13), 2735 (1998).

[41] M. ALBRECHT, H. FRITZSCHE, U. GRADMANN, *Kinetic facetting in homoepitaxy of Fe(110) on Fe(110)*, Surf. Sci. 294 (1-2), 1 (1993).

[42] U. KÖHLER, C. JENSEN, C. WOLF, A. C. SCHINDLER, L. BRENDEL, D. E. WOLF, *Investigation of homoepitaxial growth on bcc surfaces with STM and kinetic Monte Carlo simulation*, Surf. Sci. 454-456, 676 (2000).

[43] J. I. MARTÍN, J. NOGUÉS, K. LIU, J. L. VICENT, I. K. SCHULLER, *Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties*, J. Magn. Magn. Mater. 256, 449 (2003).

[44] J. I. MARTÍN, M. VÉLEZ, R. MORALES, J. M. ALAMEDA, J. V. ANGUITA, F. BRIONES, J. L. VICENT, *Fabrication and magnetic properties of arrays of amorphous and polycrystalline ferromagnetic nanowires obtained by electron beam lithography*, J. Magn. Magn. Mater. 249, 156 (2002).

[45] S. Y. CHOU, L. C. JEN, J. C. LI, H. S. LIN, G. L. RU, M. W. CHIEN, S. G. TSAI, *Focus latitude enhancement of symmetrical phase mask design for deep submicron contact hole patterning*, J. Vac. Sci. Technol. B 19 (6), 2195 (2001).

[46] V. BOUCHIAT, D. ESTÈVE, *Lift-off lithography using an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 69 (20), 3098 (1996).

[47] K. KRAGLER, E. GÜNTHER, R. LEUSCHNER, G. FALK, A. HAMMERSCHMIDT, H. VON SEGGERN, G. SAEMANN-ISCHENKO, *Scanning tunneling microscopy based lithography employing amorphous hydrogenated carbon as a high resolution resist mask*, Appl. Phys. Lett. 67 (8), 1163 (1995).

[48] T. A. SAVAS, M. FARHOUD, H. I. SMITH, M. HWANG, C. A. ROSS, *Properties of large-area nanomagnet arrays with 100 nm period made by interferometric lithography*, J. Appl. Phys. 85 (8), 6160 (1999).

[49] F. MARTY, A. VATERLAUS, V. WEICH, C. STAMM, U. MAIER, D. PESCIA, *Ultrathin magnetic particles*, J. Appl. Phys. 85 (8), 6166 (1999).

[50] K. KOIKE, H. MATSUYAMA, Y. HIRAYAMA, K. TANAHASHI, T. KANEMURA, O. KITAKAMI, Y. SHIMADA, *Magnetic block array for patterned magnetic media*, Appl. Phys. Lett. 78 (6), 784 (2001).

[51] J. LOHAU, A. MOSER, C. T. RETTNER, M. E. BEST, B. D. TERRIS, *Writing and reading perpendicular magnetic recording media patterned by a focused ion beam*, Appl. Phys. Lett. 78 (7), 990 (2001).

[52] K. BESSHO, Y. IWASAKI, S. HASHIMOTO, *Fabricating nanoscale magnetic mounds using scanning probe microscope*, J. Appl. Phys. 79 (8), 5057 (1996).

[53] S. WIRTH, S. VON MOLNÁR, M. FIELD, D. D. AWSCHALOM, *Magnetism of nanometer-scale iron particles arrays*, J. Appl. Phys. 85 (8), 5249 (1999).

[54] J. FASSBENDER, D. RAVELOSONA, Y. SAMSON, *Tailoring magnetism by light-ion irradiation*, J. Phys. D: Appl. Phys. 37, R179 (2004).

[55] G. E. POSSIN, *A method for forming very small diameter wires*, Rev. Sci. Instrum. 41, 772 (1970).

[56] M. BAL, A. URSACHE, M. T. TUOMINEN, J. T. GOLDBACH, T. P. RUSSELL, *Nanofabrication of integrated magnetoelectronic devices using patterned self-assembled copolymer templates*, Appl. Phys. Lett. 81 (18), 3479 (2002).

[57] H. MASUDA, K. FUKUDA, *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina*, Science 268 (5216), 1466 (1995).

[58] W. LEE, R. JI, U. GÖSELE, K. NIELSCH, *Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization*, Nature Mater. 5 (9), 741 (2006).

[59] S. YANG, H. ZHU, D. YU, Z. JIN, S. TANG, Y. DU, *Preparation and magnetic property of Fe nanowire array*, J. Magn. Magn. Mater. 222 (1-2), 97 (2000).

[60] Y. DAHMANE, L. CAGNON, J. VOIRON, S. PAIRIS, M. BACIA, L. ORTEGA, N. BENBRAHIM, A. KADRI, *Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization*, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, 4523 (2006).

[61] M. ZHENG, L. MENON, H. ZENG, Y. LIU, S. BANDYOPADHYAY, R. D. KIRBY, D. J. SELLMYERT, *Magnetic properties of Ni nanowires in self-assembled arrays*, Phys. Rev. B 62 (18), 12282 (2000).

[62] P. P. NGUYEN, D. H. PEARSON, R. J. TONUCCI, K. BABCOCK, *Fabrication and characterization of uniform metallic nanostructures using nanochannel glass*, J. Electrochem. Soc. 145 (1), 247 (1998).

[63] R. J. TONUCCI, D. H. PEARSON, D. S. KATZER, A. ROSENBERG, H. B. DIETRICH, *Nanoscale patterning using nanochannel glass replica films*, Superlattice Microstruct. 20 (4), 627 (1996).

[64] F. WACQUANT, S. DENOLLY, J.-P. NOZIÈRES, D. GIVORD, V. MAZAURIC, *Hexagonal arrays of submicronic ferromagnetic wires obtained by multiple extrusion of bulk samples*, J. Appl. Phys. 85 (8), 5483 (1999).

[65] L. SUN, P. C. SEARSON, C. L. CHIEN, *Finite-size effects in nickel nanowire arrays*, Phys. Rev. B 61 (10), R6463 (2000).

[66] K. L. LEE, R. R. THOMAS, A. VIEHBECK, E. J. M. O'SULLIVAN, *Selective electroless plating on electron beam seeded nanostructures*, J. Vac. Sci. Technol. B 11 (6), 2204 (1993).

[67] B. DICK, M. J. BRETT, T. J. SMY, M. R. FREEMAN, M. MALAC, R. F. EGERTON, *Periodic magnetic microstructures by glancing angle deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (4), 1838 (2000).

[68] S. SUN, C. B. MURRAY, *Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices*, J. Appl. Phys. 85 (8), 4325 (1999).

[69] C. TEICHERT, *Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy*, Phys. Rep. 365, 335–432 (2002).

[70] L. ZHANG, A. MANTHIRAM, *Experimental study of ferromagnetic chains composed of nanosize Fe spheres*, Phys. Rev. B 54 (5), 3462 (1996).

[71] U. GRADMANN, *Handbook of magnetic materials*, edited by K.H.J. Buschow (Elsevier, North Holland) 7, 1 (1993).

[72] O. FRUCHART, *Self-organization on surfaces: foreword*, C. R. Physisque 6, 3 (2005).

[73] O. FRUCHART, *Epitaxial self-organization: from surfaces to magnetic materials*, C. R. Physisque 6, 61 (2005).

[74] P. OHRESSER, J. SHEN, J. BARTHEL, M. ZHENG, C. V. MOHAN, M. KLAUA, J. KIRSCHNER, *Growth, structure, and magnetism of fcc Fe ultrathin films on Cu(111) by pulsed laser deposition*, Phys. Rev. B 59 (5), 3696–3706 (1999).

[75] A. J. FREEMAN, R.-Q. WU, *Electronic structure theory of surface, interface and thin-film magnetism*, J. Magn. Magn. Mater. 100 (1-3), 497 (1991).

[76] YI-LI, K. BABERSCHKE, *Dimensional crossover in ultrathin Ni(111) films on W(110)*, Phys. Rev. Lett. 68 (8), 1208 (1992).

[77] F. HUANG, M. T. KIEF, G. J. MANKEY, R. F. WILLIS, *Magnetism in the few-monolayers limit: A surface magneto-optic Kerr-effect study of the magnetic behavior of ultrathin films of Co, Ni, and Co-Ni alloys on Cu(100) and Cu(111)*, Phys. Rev. B 49 (6), 3962 (1994).

[78] M. BELEGGIA, M. D. GRAEF, *On the computation of the demagnetization tensor field for an arbitrary particle shape using a Fourier space approach*, J. Magn. Magn. Mater. 263, L1 (2003).

[79] T. GUTJAHR-LÖSER, D. SANDER, J. KIRSCHNER, *Magnetoelastic coupling in Co thin films on W(001)*, J. Magn. Magn. Mater. 220, L1 (2000).

[80] C. CHAPPERT, P. BRUNO, *Magnetic anisotropy in metallic ultrathin films and related experiments on cobalt films*, J. Appl. Phys. 64 (10), 5736 (1988).

[81] A. HUBERT, R. SCHÄFER, Magnetic domains. The analysis of magnetic microstructures, Springer, Berlin, 1999.

[82] A. AHARONI, *Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms*, J. Appl. Phys. 83 (6), 3432 (1998).

[83] O. FRUCHART, *Auto-organisation épitaxiale : des surfaces aux matériaux magnétiques*, Mhdr, Institut National Polytechnique, Grenoble (2003).

[84] E. C. STONER, E. P. WOHLFARTH, *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*, Philos. Trans. London, Ser. A 240, 599 (1948).

[85] W. F. BROWN, *Thermal fluctuations of a single-domain particle*, Phys. Rev. 130, 1677 (1963).

[86] W. WERNSDORFER, K. HASSELBACH, A. BENOIT, B. BARBARA, B. DOUDIN, J. MEIER, J. P. ANSERMET, D. MAILLY, *Measurements of magnetization switching in individual nickel nanowires*, Phys. Rev. B 55, 11552 (1997).

[87] H. B. BRAUN, *Fluctuations and instabilities of ferromagnetic domain-wall pairs in an external magnetic field*, Phys. Rev. B 50, 16485 (1994).

[88] H. B. BRAUN, *Statistical mechanics of non uniform magnetization reversal*, Phys. Rev. B 50, 16501 (1994).

[89] R. HERTEL, *Micromagnetic simulations of magnetostatically coupled nickel nanowires*, J. Appl. Phys. 90 (11), 5752 (2001).

[90] P. BRUNO, *Theory of interlayer exchange interactions in magnetic multilayers*, J. Phys. Condens. Matter 11, 9403 (1999).

[91] L. NÉEL, *Sur un nouveau mode de couplage entre les aimantations de deux couches minces ferromagnétiques*, C. R. Acad. Sci. 255, 1676 (1962).

[92] J. C. S. KOOLS, W. KULA, D. MAURI, T. LIN, *Effect of finite magnetic film thickness on Néel coupling in spin valves*, J. Appl. Phys. 85 (8), 4466 (1999).

[93] J. MORITZ, F. GARCIA, J. C. TOUSSAINT, B. DIENY, J. P. NOZIÈRES, *Orange peel coupling in multilayers with perpendicular magnetic anisotropy: Application to (Co/Pt)-based exchange-biased spin-valves*, Europhys. Lett. 65 (1), 123 (2004).

[94] C. SHEARWOOD, S. J. BLUNDELL, M. J. BAIRD, J. A. BLAND, M. GESTER, H. AHMED, H. P. HUGHES, *Magnetoresistance and magnetization in submicron ferromagnetic gratings*, J. Appl. Phys. 75 (10), 5249 (1994).

[95] A. O. ADEYEYE, R. P. COWBURN, M. E. WELLAND, *Magnetoresistance behaviour of magnetostatically coupled $Ni_{80}Fe_{20}$ wires*, J. Magn. Magn. Mater. 213 (1-2), L1 (2000).

[96] B. B. PANT, *Effect of interstrip gap on the sensitivity of high sensitivity magnetoresistive transducers*, J. Appl. Phys. 79 (8), 6123 (1996).

[97] S. M. CHÉRIF, Y. ROUSSIGNÉ, P. MOCH, J. F. HENNEQUIN, M. LABRUNE, *Brillouin investigation of the dynamic properties of cobalt wire arrays*, J. Appl. Phys. 85 (8), 5477 (1999).

[98] F. ROBAUT, *Élaboration par dépôt laser pulsé et caractérisation de couches minces épitaxiées de métaux de terres rares et de composés intermétalliques terre rare-cobalt*, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (1995).

[99] O. FRUCHART, *Élaboration, étude et modélisation d'un système magnétique modèle: réseaux de plots sub-microniques ultraminces de Fe(110) épitaxié à anisotropie planaire*, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (1998).

[100] J. SHEN, Z. GAI, J. KIRSCHNER, *Growth and magnetism of metallic thin films and multilayers by pulsed-laser deposition*, Surf. Sci. Rep. 52 (5-6), 163 (2004).

[101] S. ANDRIEU, P. MÜLLER, Les surfaces solides: concepts et méthodes, EDP - Sciences, CNRS Editions, 2005.

[102] V. A. SHCHUKIN, N. N. LEDENTSOV, D. BIMBERG, Epitaxy of nanostructures, NanoScience and Technology, Springer, Berlin, 2004.

[103] E. BAUER, *Epitaxy of metals on metals*, Appl. Surf. Sci. 11/12, 479 (1982).

[104] G. BINNIG, H. ROHRER, C. H. GERBER, E. WEIBEL, *Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. 49 (1), 57 (1982).

[105] G. BINNIG, H. ROHRER, *Scanning tunneling microscopy – from birth to adolescence*, Rev. Mod. Phys. 59 (3), 615 (1987).

[106] G. BINNIG, H. ROHRER, *In touch with atoms*, Rev. Mod. Phys. 71 (2), S324 (1999).

[107] Z. R. LIU, H. GAO, L. Q. CHEN, K. CHO, *Patterned nanostructure in AgCo/Pt/MgO(001) thin films*, Phys. Rev. B 68 (3), 035429 (2003).

[108] H. BRUNE, M. GIOVANNINI, K. BROMANN, K. KERN, *Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns*, Nature 394 (6692), 451 (1998).

[109] G. E. THAYER, V. OZOLINS, A. K. SCHMID, N. C. BARTELT, M. ASTA, J. J. HOYT, S. CHIANG, R. Q. HWANG, *Role of Stress in thin film alloy thermodynamics: Competition between alloying and dislocation formation*, Phys. Rev. Lett. 86 (4), 660 (2001).

[110] G. E. THAYER, N. C. BARTELT, V. OZOLINS, A. K. SCHMID, S. CHIANG, R. Q. HWANG, *Linking surface stress to surface structure: measurement of atomic strain in a surface alloy using Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. 89 (3), 036101 (2002).

[111] H. BEA, M. BIBES, A. BARTHÉLÉMY, K. BOUZEHOUANE, E. JAQUET, A. KHODAN, J. P. CONTOUR, S. FUSIL, F. WYCZISK, A. FORGET, D. LEBEUGLE, D. COLSON, M. VIRET, *Influence of parasitic phases on the properties of $BiFeO_3$ epitaxial films*, Appl. Phys. Lett. 87, 072508 (2005).

[112] M. MURAKAMI, S. FUJINO, S.-H. LIM, L. G. SALAMANCA-RIBA, M. WUTTIG, I. TAKEUCHI, B. VARUGHESE, H. SUGAYA, T. HASEGAWA, S. E. LOFLAND, *Microstructure and phase control in Bi-Fe-O multiferroic nanocomposite thin films*, Appl. Phys. Lett. 88, 112505 (2006).

[113] M. JAMET, A. BARSKI, T. DEVILLERS, V. POYDENOT, R. DUJARDIN, P. BAYLE-GUILLEMAUD, J. ROTHMAN, E. BELLET-AMALRIC, A. MARTY, J. CIBERT, R. MATTANA, S. TATARENKO, *High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumns*, Nature Mater. 5, 653 (2006).

[114] O. FRUCHART, S. JAREN, J. ROTHMAN, *Growth modes of W and Mo thin epitaxial (110) films on $(11\bar{2}0)$ sapphire*, Appl. Surf. Sci. 135 (1-4), 218 (1998).

[115] L. A. BRUCE, H. JAEGER, *Geometric factors in f.c.c. and b.c.c. metal-on-metal epitaxy. III. The alignments of (111) f.c.c.-(110) b.c.c. epitaxed metal pairs*, Philos. Mag. A 38 (2), 223 (1978).

[116] R. RAMIREZ, A. RAHMAN, I. K. SCHULLER, *Epitaxy and superlattice growth*, Phys. Rev. B 30 (10), 6208 (1984).

[117] E. BAUER, J. H. VAN DER MERWE, *Structure and growth of crystalline superlattice: From monolayer to superlattice*, Phys. Rev. B 33 (6), 3657 (1986).

[118] G. D. T. SPILLER, P. AKHTER, J. A. VENABLES, *UHV-SEM study of the nucleation and growth of Ag/W(110)*, Surf. Sci. 131 (2-3), 517 (1983).

[119] E. BAUER, H. POPPA, *A comparison of the initial growth of metal layers on Mo(110) and W(110) surfaces*, Thin Solid Films 121 (2), 159 (1984).

[120] M. PAUNOV, E. BAUER, *A multimethod study of the condensation of Ag on Mo(110)*, Surf. Sci. 188 (1-2), 123 (1987).

[121] Y. GOTOH, E. YANOKURA, *Growth of Ag on an Mo(110) surface investigated by RHEED and SEM observations*, Journal of Crystal Growth 99 (1-4), 588 (1990).

[122] Y. GOTOH, E. YANOKURA, *Surface ordered phases of Ag on the Mo(110) surface by RHEED observation*, Surf. Sci. 269-270, 707 (1992).

[123] K. MAE, *Molecular dynamics aided kinetic Monte Carlo simulations of thin film growth of Ag on Mo(110) with structural evolution*, Surf. Sci. 482-485, 860 (2001).

[124] T. H. KIM, B. Y. CHOI, Y. J. SONG, W. G. PARK, S. J. KAHNG, Y. KUK, *Transition between two competing structures in the epitaxial Ag on W(110)*, Phys. Rev. B 67 (23), 233401 (2003).

[125] S. J. KAHNG, T. H. KIM, J. SEO, J. CHOI, B. Y. CHOI, Y. J. SONG, Y. KUK, *Strain-relieving ridge structure in a wetting layer on the W(110) surface*, Surf. Sci. 595, 30 (2005).

[126] C. DEISL, E. BERTEL, M. BÜRGENER, G. MEISTER, A. GOLDMANN, *Epitaxial growth of Ag on W(110)*, Phys. Rev. B 72, 155433 (2005).

[127] U. GRADMANN, G. WALLER, *Periodic lattice distortions in epitaxial films of Fe(110) on W(110)*, Surf. Sci. 116 (3), 539 (1982).

[128] M. TIKHOV, E. BAUER, *Growth, structure and energetics of ultrathin ferromagnetic single crystal films on Mo(110)*, Surf. Sci. 232 (1-2), 73 (1990).

[129] J. KOLACZKIEWICZ, E. BAUER, *V and Fe on the W(110) face*, Surf. Sci. 450 (1-2), 106 (2000).

[130] D. REUTER, G. GERTH, J. KIRSCHNER, *Anisotropic diffusion of 3d metals on W(110): Competition between crystalline structure and surface steps*, Phys. Rev. B 57 (4), 2520 (1998).

[131] M. SLADECEK, B. SEPIOL, J. KORECKI, T. SLEZAK, R. RÜFFER, D. KMIEC, G. VOGL, *Dynamics in submonolayer Fe-films*, Surf. Sci. 566-568 (1), 372 (2004).

[132] T. M. GARDINER, *The structure of ultrathin iron films on tungsten single-crystal surfaces*, Thin solid Films 105, 213 (1983).

[133] H. BETHGE, D. HEUER, C. JENSEN, K. RESHÖFT, U. KÖHLER, *Misfit-related effects in the epitaxial growth of iron on W(110)*, Surf. Sci. 331-333 (2), 878 (1995).

[134] D. SANDER, A. ENDERS, J. KIRSCHNER, *Anisotropic surface stress on W(110)*, Europhys. Lett. 45 (2), 208 (1999).

[135] H. L. MEYERHEIM, D. SANDER, R. POPESCU, J. KIRSCHNER, P. STEADMAN, S. FERRER, *Surface structure and stress in Fe monolayers on W(110)*, Phys. Rev. B 64 (4), 045414 (2001).

[136] M. BODE, R. PASCAL, M. DREYER, R. WIESENDANGER, *Nanostructural and local electronic properties of Fe/W(110) correlated by scanning tunneling spectroscopy*, Phys. Rev. B 54 (12), R8385 (1996).

[137] R. POPESCU, H. L. MEYERHEIM, D. SANDER, J. KIRSCHNER, P. STEADMAN, O. ROBACH, S. FERRER, *Surface x-ray structure analysis of periodic misfit dislocations in Fe/W(110)*, Phys. Rev. B 68 (15), 155421 (2003).

[138] J. MALZBENDER, M. PRZYBYLSKI, J. GIERGIEL, J. KIRSCHNER, *Epitaxial growth of Fe on Mo(110) studied by scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. 414 (1-2), 187 (1998).

[139] S. MURPHY, D. M. MATHÚNA, G. MARIOTTO, I. V. SHVETS, *Morphology and strain-induced defect structure of ultrathin epitaxial Fe films on Mo(110)*, Phys. Rev. B 66 (19), 195417 (2002).

[140] Y. MAEHARA, A. YAMADA, H. KAWANOWA, Y. GOTOH, *Surface structures of Fe on Mo(110) surface investigated by RHEED*, Appl. Surf. Sci. 237, 316 (2004).

[141] B. M. CLEMENS, R. OSGOOD, A. P. PAYNE, B. M. LAIRSON, S. BRENNAN, R. L. WHITE, W. D. NIX, *In-situ observation of anisotropic strain relaxation in epitaxial Fe(110) films on Mo(110)*, J. Magn. Magn. Mater. 121 (1-3), 37 (1993).

[142] O. FRUCHART, J. P. NOZIÈRES, D. GIVORD, *Growth and interface magnetic anisotropy of epitaxial Mo/Fe/Mo(110) and W/Fe/W(110) ultrathin films*, J. Magn. Magn. Mater. 207 (1-3), 158 (1999).

[143] J. HAUSCHILD, U. GRADMANN, H. J. ELMERS, *Perpendicular magnetization and dipolar antiferromagnetism in double layer nanostripe arrays of Fe(110) on W(110)*, Appl. Phys. Lett. 72 (24), 3211 (1998).

[144] H. J. ELMERS, J. HAUSCHILD, U. GRADMANN, *Morphology and magnetism of Fe on vicinal W(110) surfaces with different step orientation*, J. Magn. Magn. Mater. 221 (1-2), 219 (2000).

[145] P. J. BERLOWITZ, J. W. HE, D. W. GOODMAN, *Overlayer growth and chemisorptive properties of ultra-thin Fe films on W(110) and W(100)*, Surf. Sci. 231 (3), 315 (1990).

[146] D. SANDER, R. SKOMSKI, A. ENDERS, C. SCHMIDTHALS, D. REUTER, J. KIRSCHNER, *The correlation between mechanical stress and magnetic properties of ultrathin films*, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 663 (1998).

[147] D. SANDER, A. ENDERS, C. SCHMIDTHALS, D. REUTER, J. KIRSCHNER, *Mechanical stress and magnetism of ferromagnetic monolayers*, Surf. Sci. 402-404, 351 (1998).

[148] D. SANDER, *The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films*, Rep. Prog. Phys. 62, 809 (1999).

[149] A. WACHOWIAK, J. WIEBE, M. BODE, O. PIETZSCH, M. MORGENSTERN, R. WIESENDANGER, *Direct observation of internal spin structure of magnetic vortex cores*, Science 298 (5593), 577 (2002).

[150] R. RÖHLSBERGER, J. BANSMANN, V. SENZ, K. L. JONAS, A. BETTAC, K. H. MEIWES-BROER, O. LEUPOLD, *Nanoscale magnetism probed by nuclear resonant scattering of synchrotron radiation*, Phys. Rev. B 67 (24), 245412 (2003).

[151] V. USOV, S. MURPHY, I. V. SHVETS, *Epitaxial growth and magnetic properties of Fe nanowedge islands on Mo(110)*, J. Magn. Magn. Mater. 286, 18 (2005).

[152] N. ROUGEMAILLE, A. K. SCHMID, *Self-organization and magnetic domain microstructure of Fe nanowire arrays*, J. Appl. Phys. 99, 08S502 (2006).

[153] R. M. OSGOOD, R. L. WHITE, B. M. CLEMENS, *Surface anisotropy in epitaxial Fe(110)/Mo(110) multilayers*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 384, 209 (1995).

[154] P. GAMBARDELLA, A. DALLMEYER, K. MALTI, M. C. MALAGOLI, W. EBERHARDT, K. KERN, C. CARBONE, *Ferromagnetism in one-dimensional monoatomic metal chains*, Nature 416 (6878), 301 (2002).

[155] C. YU, S. LI, W. LAI, M. YAN, Y. WANG, Z. WANG, *Giant magnetoresistance in Fe/Ag multilayers and its anomalous temperature dependence*, Phys. Rev. B 52, 1123 (1995).

[156] J. W. FREELAND, D. J. KEAVNEY, D. F. STORM, I. L. GRIGOROV, J. C. WALKER, M. G. PINI, P. POLITI, A. RETTORI, *Oscillatory ferromagnetic interlayer coupling of Fe (110) thin films through (111) oriented Ag and Cu spacers*, Phys. Rev. B 54, 9942 (1996).

[157] S. ROHART, V. REPAIN, A. TEJEDA, P. OHRESSER, F. SCHEURER, P. BENCOK, J. FERRÉ, S. ROUSSET, *Distribution of the magnetic anisotropy energy of an array of self-ordered Co nanodots deposited on vicinal Au(111): X-ray magnetic circular dichroism measurements and theory*, Phys. Rev. B 73, 165412 (2006).

[158] U. GRADMANN, J. KORECKI, G. WALLER, *In-plane magnetic surface anisotropies in Fe(110)*, Appl. Phys. A 39, 101 (1986).

[159] M. ALBRECHT, T. FURUBAYASHI, M. PRZYBYLSKI, J. KORECKI, U. GRADMANN, *Magnetic step anisotropies*, J. Magn. Magn. Mater. 113, 207 (1992).

[160] J. PROKOP, A. KUKUNIN, H. J. ELMERS, *Magnetic anisotropies and aoupling mechanisms in Fe/Mo(110) nanostripes*, Phys. Rev. Lett. 95, 187202 (2005).