HAL
open science

Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/alpha-Fe2O3

Odile Bezencenet

To cite this version:

Odile Bezencenet. Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/alpha-Fe2O3. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : . tel-00341003

HAL Id: tel-00341003

https://theses.hal.science/tel-00341003

Submitted on 24 Nov 2008

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.

UNIVERSITÉ PARIS 6
PIERRE ET MARIE CURIE

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR EN SCIENCE DE L'UNIVERSITÉ PARIS-VI,

Discipline Science des matériaux

par

Odile BEZENCENET

Sujet :

Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/α-Fe_2O_3 (0001)

Soutenue le 10 septembre 2008

MEMBRES DU JURY :

Mme Nathalie Viart	**Rapporteurs**
M. Bernard Aufray	
Mme Nathalie Jedrecy	**Examinateurs**
M. Frédéric Petroff	
M. Rachid Belkhou	**Examinateurs invités**
M. Philippe Ohresser	
M. Antoine Barbier	**Directeur de thèse**

Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle Co/α-Fe_2O_3 .

Résumé :
Le phénomène de couplage d'échange est à la base du fonctionnement des capteurs magnétiques modernes ainsi que des futures mémoires magnétiques non volatiles. Bien que ce phénomène ait été découvert il y a plus de 50 ans et que son principe soit déjà utilisé pour des applications industrielles, les mécanismes physiques mis en jeu ne sont pas entièrement compris. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier le système Co/α-Fe_2O_3 qui peut être considéré comme un système modèle ferromagnétique/antiferromagnétique pour l'étude du couplage d'échange.
Les films d'hématite (α-Fe_2O_3) ont été élaborés par épitaxie par jet moléculaire assistée par plasma d'oxygène atomique et ensuite caractérisés avec les techniques usuelles de surface réalisées sous ultra-vide au laboratoire. La croissance, la structure ainsi que les propriétés magnétiques des films minces d'hématite ont été étudiées en détails par de nombreuses expériences réalisées sur grands instruments (rayonnement synchrotron et diffusion de neutrons). Le cobalt est ensuite déposé in-situ sur ces films d'hématite d'une épaisseur de 20 nm. Les différentes expériences ont mené à une description détaillée du magnétisme (moment magnétique, aimantation, domaines ...) ainsi qu'à une caractérisation fine du système Co/α-Fe_2O_3 (structure, morphologie ...). Une attention particulière a été portée à la description de l'interface, élément déterminant du couplage d'échange. Ce travail expérimental repose sur l'utilisation d'un vaste ensemble de techniques de laboratoire (AES, XPS, RHEED, LEED, MOKE, VSM) complété par des expériences utilisant le rayonnement synchrotron (XAS, XMLD, XMCD, X-PEEM, GIXD, GISAXS) et la diffusion des neutrons.

Mots-clés : couplage d'échange, films minces, cobalt, hématite, dichroïsme, magnétisme, diffraction, spectroscopie.

Thèse préparée au : CEA/Saclay, DSM/IRAMIS/SPCSI, F-91191 Gif sur Yvette.

Properties and exchange coupling in the Co/α-Fe_2O_3 system.

Summary :
Antiferromagnetic (AF) oxides are of particular interest since adjacent ferromagnetic (F) - AF layers are the key configuration of so called "spin-valve" sensor devices. This exchange coupling phenomenon itself still raises some controversies. Nevertheless, it is now well accepted that the magnetic exchange coupling is promoted through the uncompensated interfacial spins. Consequently a complete description of the F-AF interface is required in order to correlate magnetic and interfacial properties. We have studied the Co-hematite (α-Fe_2O_3) interface, a promising candidate with a high stability due to the large Curie and Néel temperatures of Co (1388 K) and hematite (955 K) respectively.
Thin film of hematite were grown by MBE. The growth, the structure and the magnetic properties were investigated by complementary conventional and synchrotron radiation techniques. Cobalt was deposited on these films of α-Fe_2O_3. Spectroscopy measurements have been used to characterize the chemical reactivity of the interface. Our investigations evidence the presence of a reactive interface. The Co layer adjacent to the hematite layer is partially oxidized, whereas we observe the presence of uncompensated Fe moments at the interface. Interestingly, this reaction occurs at - and seems limited to - the very early stages of the growth. We have studied the magnetic properties of these uncompensated Fe-moments by means of element specific dichroism and X-PEEM. Uncompensated Fe-moments are ferromagnetically coupled with the Co layer. Moreover, X-PEEM images directly reveal the onset of an exchange coupling since the Co layer exactly reproduces the hematite magnetic domains arrangement.

Key words : exchange coupling, thin films, cobalt, hematite, dichroism, magnetism, diffraction, spectroscopy.

Remerciements

Je remercie Elisabeth Bouchaud et Serge Palacin, chefs du service SPCSI, de m'avoir accueillie dans ce service pour y effectuer cette thèse. Un grand merci aussi aux chefs du groupe "oxyde" , Martine Gautier-Soyer et Hélène Magnan.

Je remercie Nathalie Viart et Bernard Aufray d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, Nathalie Jedrecy d'en avoir assuré la présidence, ainsi que les autres membres de mon jury.

Bien sûr, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Antoine Barbier, sans qui cette thèse n'aurait vu le jour. Merci pour ton écoute, tes conseils, ton soutien, ton investissement et surtout merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir laissée libre d'orienter mon sujet de thèse vers des thématiques qui me tenaient à coeur. Merci de m'avoir fait découvrir un monde assez exceptionnel : celui des "synchrotronistes". J'ai beaucoup appris, et pas seulement d'un point de vue scientifique. Ces excursions sur ces grands instruments furent des expériences très enrichissantes.
Un grand merci à Philippe Ohresser et Rachid Belkhou, qui ont eu un rôle très important dans ma thèse. Avec Antoine, vous formez un trio exceptionnel. Je me rappellerai toujours de ma première expérience sur synchrotron à Bessy. C'est là que j'ai fait connaissance de ce trio et que je n'ai plus eu envie de le quitter, le temps d'une thèse. C'était un vrai plaisir de partir avec vous, de faire ce petit tour des synchrotrons d'Europe, de passer ces nuits sur les manips et encore et surtout : de manger des pates et des pizzas en Italie, de réparer mes chaussures en Suisse, de dormir sur des chaises- pompes Turbo à l'oreille en Allemagne, de se réveiller vue sur les montagnes à Grenoble. Et bien sûr, je ne peux oublier toutes nos discussions scientifiques à des heures tardives. Enfin, vous avez su me communiquer votre goût pour la science. Je vous en suis très reconnaissante.

Merci à Stefan Stanescu. Tu étais très souvent de la partie. Un grand merci pour ta bonne humeur constante, quelque soit l'état de fatigue. J'ai énormément apprécié les discussions, pas seulement scientifiques, que nous avons partagées. Première manip synchroton de ma thèse, tu étais là. Ensuite, tu m'as proposé de venir faire des mesures STM. Merci de m'avoir accueillie ainsi.
Merci à Cristian Mocuta qui était toujours présent pour les mesures de diffraction, à l'ESRF.

Je ne retiendrai de toutes ces campagnes de manips synchrotron que des bons souvenirs.
Si je parle de ces moments, je ne peux m'empêcher de remercier toutes les personnes que j'ai croisées pendant ces campagnes de manip, qui m'ont aidée et qui m'ont rendue ces moments très agréables. Merci à Fabrice Scheurer de nous avoir accompagnés en Suisse. Merci à Stephane

Grenier et surtout à Jean-Marc Tonnerre, pour les expériences d'XRMS et pour tout le temps, ensuite, que nous avons passé pour analyser ces données. Merci à Nick Brookes et à toute son équipe de m'avoir accueillie sur la ligne ID08 à l'ESRF et de m'avoir offert la possibilité de faire des mesures STM. Un merci particulier à Julio Cezar pour les mesures supplémentaires que tu as faites, c'était toujours un grand plaisir de te croiser à l'ESRF. Merci à Frithjof Nolting et à son équipe pour les expériences à SLS. Merci à Roberto Felici et à son équipe pour les mesures de diffraction à l'ESRF. Un merci particulier à l'équipe de la ligne Nanospectroscopy d'Elettra (Rachid Belkhou, Gilles Cauchon, Nicolas Rougemaille, Francesco Maccherozzi, Souliman El Moussaoui) ainsi qu'à l'équipe DEIMOS (Philippe Ohresser, Stefan Stanescu, Françoise Deschamps, et Edwide Otero). Et de manière plus générale, je remercie les équipes des lignes ID08, ID01 et ID03 à l'ESRF, la ligne SIM à SLS, les lignes Nanospectroscopy et APE à ELETTRA ainsi que les lignes UE46 et UE56 à BESSY.

Bien évidemment, sans l'aide de Marie-Jo Guittet, cette thèse n'aurait pas eu le même déroulement. J'ai beaucoup appris à tes côtés. Un grand merci pour ces longues heures passées ensemble à faire mes échantillons, pour nos discussions, pour notre gourmandise partagée et pour les gâteaux. Merci à Jean-Baptiste Moussy d'avoir pris le temps de discuter avec moi lorsque je voulais donner un nouvel élan à ma thèse. Merci à Alexandre Bataille et Susana Gota d'avoir bien voulu tenter l'expérience de faire des mesures de neutrons sur des couches minces. Enfin, je remercie Frédéric Ott pour toutes les mesures de réflectivité qui m'ont été bien utiles.

Je remercie Daniel Bonamy pour l'intérêt que tu as porté à mon sujet. Merci pour tout le temps qu'on a passé ensemble. Ce fut un réel plaisir de travailler en ta compagnie, et tu m'as beaucoup appris. Je suis de plus très fière du résultat que notre étude a donné.
Merci à Philippe Sainctavit pour les calculs. Merci pour ta patience, c'était pour moi très intéressant de découvrir la théorie qui se *cache* derrière ces expériences.

Je tiens à remercier Luc Barbier pour avoir assisté à ma première répétition pour la soutenance. Tes conseils m'ont vraiment été très précieux, et comme tu as pu le constater, je les ai quasiment tous pris en compte.

Qu'aurait été cette thèse sans la bonne humeur, la joie de tous les doctorants, post-doctorants du service ? Merci à Valérie, ma co-bureau pendant mes premières années de thèse, de m'avoir toujours très bien reçue et accueillie à Grenoble. Ces petits séjours étaient toujours très agréables. Merci à Doriane pour sa bonne humeur et ses bons gâteaux. Merci à Nripan pour les "monday morning coffee", ainsi qu'à Camille et Claudia pour nos petites excursions au Mont Saint Michel, à La Ciotat, ainsi que pour les soirées toujours très animées. Merci aux autres thésards du service ainsi qu'à Mathilde et Sonia, pour nos repas du midi à la cantine. Bien sûr, je me dois de remercier mes figurants, de la photo utilisée dans ma présentation. Merci de m'avoir fait confiance.

Je tiens aussi à remercier ma famille pour leurs encouragements. Merci à mes parents d'avoir été là toutes ces années. Un grand merci à ramy pour m'avoir toujours soutenu et pour être si "parfait" ...
Merci à mes metteurs en scène ainsi qu'aux autres acteurs des différentes pièces que nous avons montées pendant ces 3 années. C'est toujours avec une joie immense que je viens répéter, que ce soit pour être la reine des fées le temps d'une pièce ou une championne de yoyo...

Table des matières

Acronymes **a**

Introduction **3**

1 Le couplage d'échange **9**

1.1 Introduction - Généralités . . . 9

1.1.1 L'anisotropie magnétique . . . 9

1.1.2 L'anisotropie d'échange . . . 10

1.2 Systèmes étudiés . . . 13

1.3 Modèles théoriques du couplage d'échange . . . 15

1.3.1 Modèles macroscopiques . . . 15

1.3.1.1 Premier modèle proposé par Meiklejohn et Bean . . . 16

1.3.1.2 Modèle de Mauri *et al.* . . . 17

1.3.2 Modèles mésoscopiques . . . 19

1.3.2.1 Modèle de Malozemoff . . . 19

1.3.2.2 Modèle de Takano . . . 21

1.3.3 Modèles microscopique . . . 23

1.3.3.1 Modèle de Koon *et al.* . . . 24

1.4 Etudes récentes . . . 25

1.5 Conclusion . . . 26

2 Techniques expérimentales **31**

2.1 Caractérisations chimiques . . . 31

2.1.1 La spectroscopie d'électrons Auger : . . . 31

2.1.2 La spectroscopie de photoélectrons : XPS . . . 32

2.1.3 La spectroscopie d'absorption de rayons X : XAS . . . 34

2.2 Caractérisations structurales . . . 36

2.2.1 Diffraction . . . 36

2.2.1.1 Diffraction des électrons . . . 36

2.2.1.2 Diffraction des rayons X . . . 38

2.2.1.3 Propagation des rayons X en incidence rasante . . . 38

2.2.1.4 Diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXD) . . . 40

2.2.1.5 Diffusion aux petits angles (GISAXS) 42
2.2.1.6 Réflectivité résonnante des rayons X 44
2.2.1.7 Diffraction de neutrons 45
2.2.2 Microscopie à effet tunnel : STM 47
2.3 Caractérisations magnétiques 48
2.3.1 Caractérisations macroscopiques : MOKE et VSM 49
2.3.1.1 Magnétomètre à échantillon vibrant VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) 49
2.3.1.2 Effet Kerr 50
2.3.2 Caractérisations microscopiques : techniques basées sur l'absorption des rayons X 53
2.3.2.1 Dichroïsme magnétique : XMCD et XMLD 53
2.3.2.2 Spectromicroscopie : X-PEEM 56
2.4 Conclusion 59

3 Propriétés des films minces d'hématite 63
3.1 Introduction - les oxydes de fer 63
3.1.1 Les oxydes de fer 63
3.1.2 L'hématite : α-Fe_2O_3 64
3.1.2.1 Historique de fabrication 64
3.1.2.2 Structure cristallographique 65
3.1.2.3 Propriétés magnétiques 66
3.2 Films minces d'hématite 68
3.2.1 Elaboration des couches minces de α-Fe_2O_3 (0001) 68
3.2.2 Caractérisation des films minces 71
3.2.2.1 Caractérisations *in situ* 71
3.2.2.2 Autres caractérisations 72
3.2.3 Caractérisation de la croissance : de γ-Fe_2O_3 à α-Fe_2O_3 74
3.2.4 Caractérisation structurale de l'hématite en film mince 75
3.2.4.1 Diffraction des rayons X 75
3.2.4.2 Diffraction de neutrons 82
3.3 Apports théoriques : calculs multiplets 85
3.4 Propriétés magnétiques 87
3.4.1 Dichroïsme linéaire et circulaire 88
3.4.2 Structure en domaines magnétiques 95
3.4.3 Description statistique des domaines magnétiques 103
3.5 Décomposition de l'hématite par chauffage 108
3.6 Conclusion 112

4 Le couplage d'échange dans le système Co/α-Fe_2O_3 117
4.1 Introduction-Préparation . . . 118
4.1.1 Préparation . . . 118
4.1.2 Caractérisation structurale . . . 119
4.2 Croissance du cobalt sur α-Fe_2O_3 . . . 121
4.2.1 Modèle simple basé sur la spectroscopie d'absorption . . . 122
4.2.2 La croissance selon le STM . . . 123
4.2.3 Diffusion aux petits angles (GISAXS) . . . 125
4.2.4 Modèle de croissance généralisée . . . 126
4.3 Croissance de l'or sur le système Co/α-Fe_2O_3 . . . 129
4.4 Description de l'interface . . . 134
4.4.1 Chimie de l'interface . . . 134
4.4.2 Quantification de l'interface . . . 136
4.4.3 Discussion . . . 139
4.5 Propriétés magnétiques du cobalt . . . 141
4.5.1 Propriétés macroscopiques . . . 141
4.5.2 Propriétés microscopiques : m_L, m_S . . . 144
4.5.3 La transition de Morin . . . 147
4.6 Le couplage d'échange dans le système Co/α-Fe_2O_3 . . . 149
4.6.1 Manifestations macroscopiques . . . 150
4.6.2 Manifestations microscopiques . . . 152
4.6.2.1 Couplage magnétique : propriétés locales . . . 152
4.6.2.2 Effet d'un champ magnétique sur les domaines . . . 154
4.7 Conclusion . . . 157

Conclusion 163

Annexes 169

Notations

Les acronymes les plus fréquemment utilisés dans le manuscrit sont résumés ci-dessous :

Techniques expérimentales :

XPS : *X ray Photoelectron Spectroscopy*
EJM : *Epitaxie par Jets Moléculaires*
XAS : *X-ray Absorption Spectroscopy*
TEY : *Total Electron Yield*
GISAXS : *Grazing Incidence Small Angle X Ray Scattering*
XRMS : *X-Ray Resonant Magnetic Scattering*
STM : *Scanning Tunneling Microscopy*
VSM : *Vibrating Sample Magnetometer*
XMCD : *X-ray Magnetic Circular Dichroism*
XMLD : *X-ray Magnetic Linear Dichroism*
TBT : *Très Basses Températures*
X-PEEM : *X-ray PhotoElectron Emission Microscopy*
LEEM : *Low Energy Electron Microscopy*

Autres abrévations :

FM : *Ferromagnétique*
AF : *Antiferromagnétique*
VLP : *Vertical Linear Polarisation*
HLP : *Horizontal Linear Polarisation*

Introduction

Introduction

La découverte de la magnétorésistance géante GMR (*Giant Magneto Resistance* en anglais) en 1988 a déclenché un engouement important pour l'électronique de spin, et en particulier dans le domaine de la miniaturisation des système de stockage et de détection d'information. Elle a valu le prix Nobel en 2007 pour les deux chercheurs à la base de cette découverte, Albert Fert et Peter Grünberg.

La GMR est à la base du fonctionnement de structures appelées **vannes de spin**, qui sont composées de deux couches magnétiques de coercitivité différentes séparées par une couche non magnétique. Un changement de résistance important est observé lorsque sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. La magnétorésistance géante est ainsi un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faibles amplitudes. L'application principale concerne les têtes de lecture capables de lire une information stockée avec une très haute densité sur des disques durs. La première tête de lecture GMR a été commercialisée en 1997, aujourd'hui, plus de 600 millions de têtes de lecture GMR sont fabriquées chaque année.

Un effet de magnétorésistance similaire à la GMR, appelé magnétorésistance tunnel TMR (*Tunnel Magneto Resistance* en anglais) a été observé dans les **jonctions tunnels** métal /isolant /métal dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques. Un comportement analogue est observé, avec une sensibilité supérieure, à savoir une variation importante de la résistance de la jonction lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient. Elles permettent d'envisager d'utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires appelées MRAM (*Magnetic Random Access Memories* en anglais), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans une jonction tunnel magnétique.

Paradoxalement, malgré l'avénement de produits commerciaux, les mécanismes physiques en jeu restent mal compris. En particulier, le **phénomène de couplage d'échange** qui apparaît à l'interface entre des matériaux ferromagnétique et antiferromagnétique et qui est à la base du fonctionnement de ces capteurs magnétiques. Dans ces dispositifs, le couplage d'échange est en effet utilisé pour piéger l'aimantation de la couche magnétique de référence dans une direc-

tion choisie. La maîtrise des procédés permettant de modifier les propriétés magnétiques d'une couche ferromagnétique par rapport à une autre est un enjeu important tant au niveau fondamental qu'appliqué. L'adjonction d'une interface avec un matériau antiferromagnétique est une des possibilités les plus couramment utilisée malgré une compréhension encore limitée du phénomène. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier le système Co/α-Fe_2O_3 . Le cobalt est un matériau ferromagnétique avec une température de Curie élevée (1388 K). L'hématite est un matériau antiferromagnétique qui correspond à l'état d'oxydation le plus élevé du fer et présente une température de Néel élevée (955 K). Les oxydes antiferromagnétiques sont particulièrement attrayants car ils laissent augurer une excellente stabilité au dispositif. De plus, les oxydes de fer sont parmi les minéraux les plus abondants dans la croute terrestre ce qui leur confère un coût réduit et une inoccuité totale pour l'environnement. Ce système peut ainsi être considéré comme un système modèle dans le cadre de l'étude du couplage d'échange ferromagnétique/antiferromagnétique.

Pour expliquer le comportement magnétique de systèmes ferromagnétique/antiferromagnétique présentant un couplage d'échange magnétique, les propriétés internes (rugosité, orientation des spins, nature du couplage ...) des interfaces sont très souvent mises en avant. L'étude détaillée des interfaces présentes dans ces systèmes se révèle donc indispensable pour acquérir une compréhension fondamentale de ce phénomène. Dans le présent travail de thèse, on a résolument suivit une approche descriptive détaillée d'une interface particulière Co/α-Fe_2O_3 , plutôt qu'une stratégie d'optimisation des propriétés magnétiques particulières qui correspond à un autre type d'étude.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- le premier chapitre s'intéresse à la description et à la compréhension du phénomène de couplage d'échange. Nous reprendrons tout d'abord les travaux de Meiklejohn et Bean, qui furent les premiers à découvrir ce phénomène. Ensuite, nous exposerons certains des modèles qui ont été proposés à ce jour pour expliquer le couplage d'échange.

- le chapitre 2 a pour but d'introduire les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse qui repose sur une grande diversité d'expériences, aussi bien avec des techniques de laboratoire qu'avec des techniques disponibles sur de grands instruments (rayonnement synchrotron et diffusion de neutrons).

- le chapitre 3 traite des propriétés des films minces d'hématite, α-Fe_2O_3 . Cet oxyde, difficile à obtenir sous forme de surface de monocristaux, sera le substrat dans le cadre de cette thèse pour l'élaboration du système Co/α-Fe_2O_3 . Une caractérisation détaillée nous a semblé indispensable avant de l'utiliser en tant que tel. Nous présenterons l'élaboration des films minces de α-Fe_2O_3 , par épitaxie par jets moléculaires assisté d'un plasma d'oxygène atomique et les différentes caractérisations consécutives à la croissance. Nous aborderons

les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de ces films.

– le chapitre 4 concerne l'étude du système Co/α-Fe_2O_3 en lui-même. C'est un système du type ferromagnétique/antiferromagnétique, qui peut être considéré comme un système modèle pour l'étude du couplage d'échange. Nous nous sommes intéressés à la croissance du cobalt sur l'hématite α-Fe_2O_3 , à la structure du cobalt, et surtout à la description de l'interface Co/α-Fe_2O_3 . Enfin, nous avons étudié le couplage magnétique d'une couche ferromagnétique de cobalt avec une couche antiferromagnétique de α-Fe_2O_3 .

Chapitre 1
Le Couplage d'échange

Chapitre 1

Le couplage d'échange

'A new type of magnetic anisotropy has been discovered which is best described as an exchange anisotropy. This anisotropy is the result of an interaction between an antiferromagnetic material and a ferromagnetic material.'

Extrait de l'article pionnier de Meiklejohn et Bean : [1]

Depuis la découverte du couplage d'échange en 1956, une recherche active s'est développée autour du couplage d'échange magnétique. Combiné avec l'effet magnétorésistif, il est à la base du développement technologique de capteurs magnétiques et d'éléments logiques de type "vanne de spin" en vue d'une électronique basée sur la polarisation en spin des électrons.
Malgré de nombreux travaux de recherche, ce n'est que durant les 30 dernières années que sont apparus des modèles avec des prédictions quantitatives raisonnables. Il a été assez rapidement admis qu'il s'agissait d'un phénomène d'interface. Cependant, il aura fallu attendre le développement d'outils expérimentaux et analytiques performants à l'échelle de l'atome pour pouvoir décrire correctement les systèmes étudiés, et en particulier, leur interface.

1.1 Introduction - Généralités

1.1.1 L'anisotropie magnétique

Dans un matériau ferromagnétique, l'ordre magnétique résulte de la minimisation de l'énergie d'échange qui favorise l'alignement de spins voisins. Pour autant, cette interaction d'échange ne suffit pas à elle seule pour définir l'orientation macroscopique de l'aimantation dans un matériau. Dans la mesure où il existe des termes d'énergie magnétostatique dépendant de la direction d'aimantation par rapport à certains axes liés soit à la forme du système (anisotropie de forme) soit au cristal (anisotropie magnétocristalline), il existe dans ce système une ou des directions privilégiées, dites de *facile aimantation* le long desquelles l'aimantation spontanée du matériau aura tendance à s'aligner de manière à minimiser la contribution magnétique à l'énergie libre. Les interactions anisotropes peuvent avoir diverses origines.

- Anisotropie magnétocristalline : L'origine de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline vient du recouvrement des orbitales électroniques autour d'ions voisins : le couplage spin-orbite rompt la sphéricité des orbitales, et l'énergie du système varie lors d'une rotation des spins par rapport aux axes cristallins. L'énergie magnétocristalline dépend de l'ordre cristallographique du système.

- Anisotropie de forme (ou dipolaire) : Une anisotropie magnétique de forme peut être induite si la forme du système diffère d'une sphère. Elle résulte de la discontinuité de l'aimantation à la surface de la particule qui crée un champ démagnétisant ; l'énergie magnétostatique est l'énergie associée à ce champ.

- Anisotropie magnéto-élastique : L'énergie magnéto-élastique est liée à une déformation de la maille cristalline, en taille et/ou en symétrie. La déformation peut être engendrée par un opérateur extérieur au système. Dans le cas des couches minces, il existe toujours des déformations, même en l'absence d'opérateur extérieur, car le substrat contraint au cours de la croissance le matériau magnétique déposé qui a souvent une autre symétrie et/ou une taille de maille différente. Les contraintes liées au refroidissement ou réchauffement d'une couche après sa fabrication, peuvent également être importantes. Il s'ensuit dans la couche magnétique un champ de déformation statique.

A cette liste, il faut ajouter un autre type d'anisotropie découvert par Meiklejohn et Bean. Lorsque l'on met un matériau ferromagnétique (FM) en contact avec un matériau antiferromagnétique (AF), il peut exister une interaction d'échange à l'interface de ces deux matériaux, qui va induire une anisotropie supplémentaire dans le système. Cette anisotropie appelée "anisotropie d'échange" est unidirectionnelle et va dépendre de plusieurs paramètres que nous mettrons en évidence dans ce chapitre.

1.1.2 L'anisotropie d'échange

En 1956, Meiklejohn et Bean ont observé pour la première fois le phénomène de couplage d'échange magnétique en mesurant les propriétés magnétiques de particules de cobalt recouvertes de leur oxide natif CoO [1]. Les particules possèdent un coeur ferromagnétique en Co et une enveloppe antiferromagnétique en CoO. Meiklejohn et Bean remarquent que lorsqu'ils refroidissent les particules sous un champ magnétique saturant de la température ambiante, où le CoO est paramagnétique, à 77 K, où il se trouve dans l'état AF, cela entraîne l'apparition d'une anisotropie unidirectionnelle (observée par la mesure du coefficient de torsion de couple magnétique (*torque* en anglais)) (figure 1.1.). Lorsque la même expérience est réalisée sur des particules pures de cobalt, seule une anisotropie uniaxiale est observée. L'anisotropie unidirectionnelle a donc été attribuée à l'interaction d'échange se produisant entre le coeur FM en Co et l'enveloppe AF en CoO.
Deux autres manifestations de cette anisotropie ont été reportées dans l'article de 1956 [1] :

– Tout d'abord, un décalage du cycle d'hysteresis pour les particules ayant subi le traitement thermique sous champ magnétique, alors que l'hystérèse est symétrique lorsque les particules subissent le même traitement thermique en l'absence de champ magnétique extérieur (figure 1.2). Les auteurs montrent que ce décalage peut être interprété comme une conséquence directe de la propriété d'anisotropie unidirectionelle. En effet, les solutions à l'équation de minimisation de l'énergie libre, en ajoutant un terme qui traduit l'anisotropie unidirectionnelle, s'expriment en fonction d'un champ effectif H' [2] :

$$H' = H_a - \frac{J}{M_S} \tag{1.1}$$

avec H_a : le champ appliqué, J : la constante d'anisotropie d'échange et M_S : l'aimantation à saturation (voir 2.3.2.2).
D'après cette équation, le décalage est égal à : J/M_S.

– La seconde propriété observée par Meiklejohn et Bean sur le système Co-CoO concerne l'existence d'une énergie d'hysteresis de rotation W non nulle, même à champ magnétique élevé (alors que dans les mêmes conditions, W est nulle pour des particules de Cobalt pure)

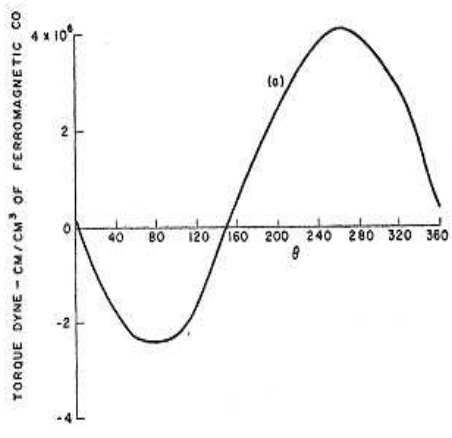


Fig. 1.1: *Mesure de torque à 77 K sur des particules Co-CoO, refroidies dans un champ magnetic saturant [1]*

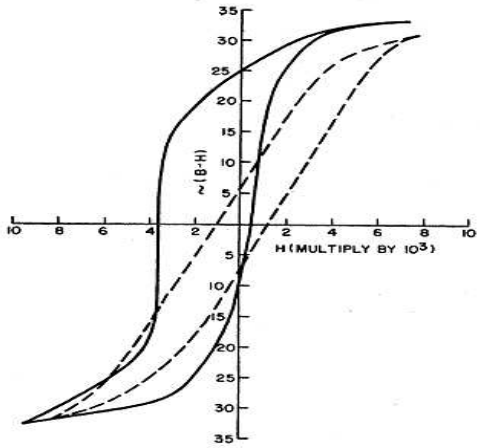


Fig. 1.2: *Cycles d'hysteresis mesurés à 77 K sur des particules de Co-CoO refroidies dans un champ magnétique saturant (–) ou dans champ nul (- -) [1]*

Suite à ces premiers travaux, de nombreux systèmes ont été étudiés. Plusieurs propriétés caractéristiques du couplage d'échange ont été reportées, la plupart avaient été anticipées dans les travaux de Meiklejohn et Bean. On peut en énumérer les principales, en se plaçant dans le cas d'un matériau antiferromagnétique rigide (c'est à dire possèdant une forte anisotropie magnétocristalline) :

– décalage du cycle d'hysteresis généralement dans la direction opposée au champ appliqué pendant la procédure de refroidissement (*field cool process*, FC) : $H_E < 0$ (H_E est le

champ d'échange). Cependant, sous l'effet d'un fort champ magnétique appliqué pendant le refroissement, il a été observé un décalage positif, c'est à dire $H_E > 0$.
- augmentation du champ coercitif (H_C défini sur la figure 2.3.2.2)
- anisotropie unidirectionnelle (et non plus seulement uniaxiale)
- existence d'un hystérèse de rotation même pour des valeurs de champ magnétique élevées (pour $H>K_F/M_S$ où K_F est la constante d'anisotropie magnétocristalline du matériau ferromagnétique et M_S est l'aimantation à saturation) alors que pour un matériau FM, l'hystérèse de rotation est nulle pour de telles valeurs de champ magnétique
- existence d'une température de blocage T_B au delà de laquelle les propriétés de couplage d'échange disparaissent. Généralement on a : $T_B \lesssim T_N$ où T_N est la température de Néel de l'AF, mais pour certains systèmes la température T_B est très inférieure à T_N
- présence d'un "training effect" : H_E dépend du nombre de mesures effectuées

Les quatres premières propriétés disparaissent à une température supérieure à T_N, ce qui prouve l'implication du matériau antiferromagnétique dans ce phénomène.

L'anisotropie unidirectionnelle ainsi que le champ d'échange peuvent se comprendre facilement d'un point de vue qualitatif en se basant simplement sur une interaction d'échange à l'interface d'un système FM-AF [3] :
Soit un système composé d'une couche antiferromagnétique, de température de Néel T_N, recouverte d'une couche ferromagnétique, de température de Curie T_C et tel que $T_N<T_C$. La figure 1.3 modélise les différents états microscopiques de cette bicouche pour chaque étape du renversement d'aimantation de la couche ferromagnétique.
- (i) Lorsqu'un champ magnétique est appliqué au système FM-AF à une température T, telle que $T_N<T<T_C$, les spins FM tendent à s'aligner avec la direction de ce champ magnétique, les spins AF restent dans un état désordonné.
- (ii) Le système est refroidi jusqu'à une température $T<T_N$ en présence d'un champ magnétique. A cause de l'interaction à l'interface FM-AF, les spins AF interfaciaux vont s'aligner parallèlement aux spins FM (en supposant un couplage ferromagnétique à l'interface). Les autres spins s'ordonnent en profondeur afin de respecter l'ordre antiferromagnétique.
- (iii) Lorsque le champ magnétique est inversé, les moments FM commencent à se retourner alors que ceux de l'AF ne bougent pas (en se plaçant dans la situation où l'anisotropie de l'AF est suffisamment importante).
- (iv) L'interaction interfaciale tente de garder alignés les moments du FM avec ceux de l'AF. Ainsi, le champ nécessaire pour retourner la couche FM sera plus important s'il est en contact avec un AF ; un champ supplémentaire est nécessaire pour neutraliser l'effet du couple microscopique régnant à l'interface.
- (v) Après saturation négative et une fois le champ appliqué dans sa direction originale, les moments FM, pour les mêmes raisons, se retournent plus tôt.

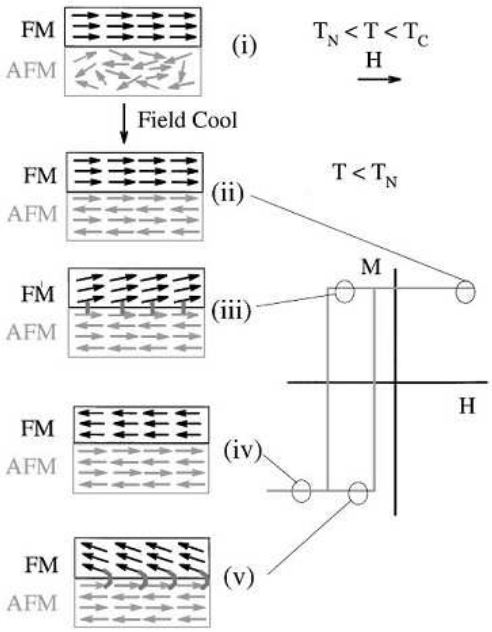


Fig. 1.3: *Configuration des moments magnétiques dans une bicouche FM-AF pour différents champs magnétiques appliqués lors de la description du cycle d'hystérésis*

Le système se comporte alors comme une couche unique dans laquelle régnerait un champ interne décalant le cycle d'hystérésis.
Ce modèle qualitatif donne une première interprétation du phénomène. Cependant, les différents paramètres impliqués tels que l'anisotropie, la rugosité d'interface, la configuration des spins, la taille des grains, la configuration des domaines magnétiques vont jouer un rôle important dans les propriétés magnétiques des systèmes FM-AF et ce modèle ne les prend pas en compte.
Afin de pouvoir expliquer ce phénomène par un modèle théorique, il est tout d'abord nécessaire de caractériser expérimentalement le système. C'est pourquoi de nombreuses études se sont portées sur divers systèmes FM-AF.

1.2 Systèmes étudiés

Suite à la découverte du couplage d'échange par Meiklejohn et Bean, de nombreuses équipes se sont intéressées à l'étude de ce phénomène très prometteur pour les applications industrielles et toujours mal compris d'un point de vue fondamental. De nombreux systèmes ont alors été étudiés : différents de par la nature des matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques utilisés mais aussi de par leur géométrie. Cette partie passe en revue ces systèmes. (Cette liste n'est pas exhaustive, mais regroupe et résume certains des systèmes les plus étudiés jusqu'ici. Pour une liste complète et détaillée des références bibliographiques, on peut consulter les références [3–5].)

- **Nanoparticules** (10-100 nm) : C'est le premier type de système pour lequel à été observé le couplage d'échange. De nombreuses études ont succédé à celle de Meiklejohn et Bean, la plupart utilisant un métal recouvert de son oxyde natif (Co-CoO, Ni-NiO, Fe-FeO, FeCo-FeCoO, Fe-Fe_3O_4 ...). A cause de la distribution de taille et de forme des particules, de la difficulté à étudier l'interface et la stoechiométrie, ce type de système ne permet pas d'étude comparative et n'est donc pas idéal pour une étude plus fondamentale du phénomène de couplage d'échange [3].

- **Matériaux dits "inhomognènes"** : ce sont des matériaux qui présentent un couplage d'échange et dont l'interface FM/AF n'est pas clairement définie. A cause d'interactions magnétiques en compétition, les ions magnétiques s'arrangent de manière à créer des domaines ferromagnétiques et antiferromagnétiques qui se retrouvent en interaction. Cette classe de systèmes comprend les verres de spin (ou "spin glasses" en anglais, qui sont des matériaux magnétiquement désordonnés), quelques matériaux ferrimagnétiques et des systèmes composés de plusieurs interfaces FM/AF. Les matériaux les plus étudiés sont les verres de spin à base de Mn : $Cu_{1-x}Mn$, $Ag_{1-x}Mn$, $Ni_{1-x}Mn$... [3]

- **FM/monocristaux AF** : Des monocristaux antiferromagnétiques sont polis selon une direction cristallographique spécifique, puis recouverts d'un matériau ferromagnétique. Cette approche apporte un meilleur contrôle de l'interface FM/AF (configuration des spins à l'interface, rugosité). Seulement trois matériaux antiferromagnétiques ont été étudiés de cette façon : CoO, NiO et FeF_2. Une première remarque concerne la diminution du champ d'échange dans ces systèmes par rapport aux particules ou aux films minces. Cette diminution a été attribuée à une éventuelle contamination (qui paraît peu probable). Deuxièmement, ce champ d'échange est indépendant de la configuration des spins à l'interface (compensés ou non compensés, définies sur la figure 1.4), ce qui peut être expliqué par la formation de domaines magnétiques dans l'AF, ou par une réorientation de spins à l'interface. Un dernier point, mis en évidence avec CoO puis confirmé avec FeF_2, est l'orientation perpendiculaire des spins FM par rapport à la direction d'anisotropie de l'AF. De plus, l'amplitude du champ d'échange augmente avec la rugosité [3]. Dans le cas de FeF_2 le décalage de cycle H_E est prédominant alors que dans le cas de NiO c'est l'augmentation du champ coercitif qui est maximale.

- **Films minces** : Cette dernière catégorie est la plus étudiée : de part la possibilité de bien contrôler et caractériser l'interface et aussi parce que c'est sous cette forme qu'est exploité le champ d'échange dans l'industrie. On peut classer les matériaux antiferromagnétiques selon leur nature oxydée ou métallique.

  - Oxydes AF : la plupart des études concerne les métaux de transition sous forme oxydée : Co-CoO, Ni-NiO, Fe-FeO. Comme pour les particules, les films de CoO présentent un

décalage du cycle d'hystérèse plus grand que pour les films de NiO et FeO. Récemment, ont été considérés NiO, α-Fe_2O_3 , $Co_xNi_{1-x}O$, et les multicouches CoO/NiO, qui ont des températures de Néel bien au delà de la température ambiante et présentent une forte résistance à la corrosion ([3, 6–13]).

– Métaux AF : $Fe_{50}Mn_{50}$ a été l'un des systèmes les plus étudiés parmi les films minces, et fut jusqu'à récemment utilisé comme base des vannes de spins. Au vue des applications, un matériau antiferromagnétique avec une température de Néel bien au-dessus de l'ambiante, et avec une résistance importante à la corrosion est un candidat intéressant. De nombreuses études se sont aussi portées sur des systèmes de type $Cr_xMn_yM_{1-x-y}$ avec M=Pt, Rh, Cu, Pd,Ir, Ni, Co, Ti ... [3, 14]

– Matériaux ferrimagnétiques : du fait de leur structure magnétique, ils peuvent jouer soit le rôle du matériau ferromagnétique ou de l'antiferromagnétique. Des systèmes FM-Ferri, Ferri-AF et même Ferri-Ferri ont montré de grandes valeurs pour H_E. Ces systèmes sont cependant difficiles à étudier à cause de la présence des deux sous-réseaux magnétiques.([3, 15–18])

Toutes ces études montrent la grande variabilité des propriétés de couplage d'échange observées dans les divers systèmes, ce qui souligne la complexité de ce phénomène. Ainsi pour comprendre le couplage d'échange, le contrôle des paramètres, comme l'épaisseur et une bonne connaissance du système, et plus particulièrement de l'interface sont primordiales. Il est indispensable de comparer les systèmes entre eux aussi divers soient-ils, afin de révéler les paramètres déterminants et de comprendre leur rôle dans le phénomène de couplage d'échange.

1.3 Modèles théoriques du couplage d'échange

Dans cette partie, nous allons détailler quelques-uns des modèles théoriques proposés pour expliquer les observations sur les systèmes magnétiquement couplés. Pour cela, il a été choisi de les classer selon l'échelle d'étude : macroscopique-mésoscopique-microscopique. Je n'ai pas pu reporter tous les modèles, et seuls (une partie de) ceux qui apportaient de nouveaux concepts sont décrits dans cette partie.

1.3.1 Modèles macroscopiques

Les modèles macroscopiques ne tiennent pas compte de la structure magnétique fine à l'interface. Les couches minces sont supposées homogènes et l'interface est considérée comme parfaitement plane, et non compensée.

1.3.1.1 Premier modèle proposé par Meiklejohn et Bean

A partir de leurs observations, Meiklejohn et Bean ont proposé un premier modèle théorique [2] en considérant une interface "*idéale*". Plusieurs hypothèses sont faites :

- l'interface est parfaitement plane et sans rugosité,
- les matériaux FM et AF sont monodomaines,
- la surface AF est parfaitement "non compensée" (figure 1.4),
- les axes d'anisotropies FM et AF sont colinéaires,
- le matériau FM est couplé au matériau AF par l'interaction d'échange interfaciale.

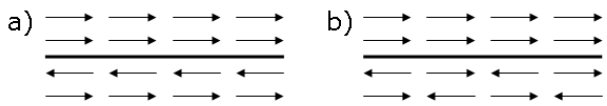


Fig. 1.4: *Représentation schématique d'une interface FM/AF (a) non compensée et (b) compensée*

Dans ces conditions, l'énergie par unité de surface s'écrit :

$$E = -HM_{FM}t_{FM}\cos(\theta-\beta) + K_{FM}t_{FM}\sin^2(\beta) + K_{AF}t_{AF}\sin^2(\alpha) - J\cos(\beta-\alpha) \tag{1.2}$$

avec H : le champ magnétique appliqué, M_{FM} : l'aimantation à saturation du matériau FM, t_{FM}(resp. t_{AF}) : l'épaisseur du matériau FM (resp. AF), K_{FM}(resp.K_{AF}) : la constante d'anisotropie du matériau FM (resp. AF), α, β et θ : les angles définis sur la figure 1.5 et J : la constante d'échange interfaciale.

Le premier terme de l'équation 1.2 est le terme d'énergie Zeeman provenant de l'interaction entre le champ appliqué et l'aimantation de la couche FM. Les deuxième et troisième termes représentent l'énergie d'anisotropie des couches FM et AF. Enfin, le dernier terme correspond à l'énergie d'interaction entre les deux couches.

La situation la plus simple consiste à négliger l'anisotropie de la couche FM, ce qui revient à considérer la condition : $K_{FM}t_{FM} \ll K_{AF}t_{AF}$. En effet, expérimentalement, cette condition est très souvent vérifiée.
On peut alors réécrire l'équation 1.2 :

$$E = -HM_{FM}t_{FM}\cos(\theta-\beta) + K_{AF}t_{AF}\sin^2(\alpha) - J\cos(\beta-\alpha) \tag{1.3}$$

A partir de cette équation, en minimisant l'énergie totale par rapport à α et β (c'est à dire $\delta E/\delta\beta=0$ et $\delta E/\delta\alpha=0$), on détermine le champ d'échange théorique H_E :

$$H_E = \frac{J}{M_{FM}t_{FM}} \tag{1.4}$$

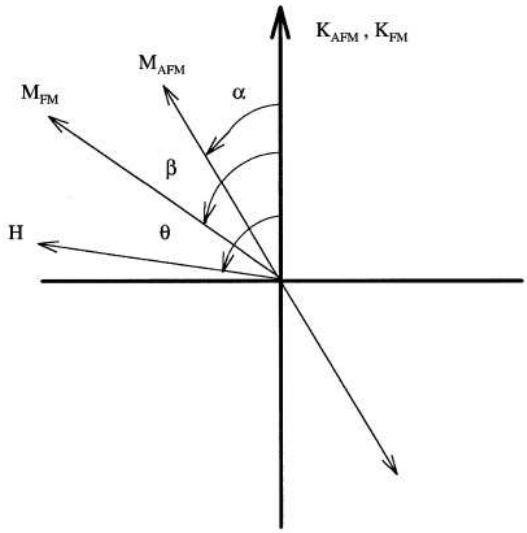


Fig. 1.5: *Représentation schématique définissant les différents angles utilisés dans le modèle de Meiklejohn et Bean*

Il est important de préciser que cette anisotropie d'échange n'est observée que si la condition $K_{AF}t_{AF} \geq J$ est vérifiée.
De plus, si $K_{AF}t_{AF} \gg J$, on peut montrer que la solution d'équilibre stable est telle que α soit petit, et indépendant de β, ce qui revient à imaginer la couche AF rigide et indépendante du mouvement des moments FM pendant le renversement de l'aimantation. Si, maintenant, $K_{AF}t_{AF} \ll J$, il est plus favorable énergétiquement que les moments FM et AF tournent en même temps ce qui se traduit par la minimisation de la différence (β-α). Dans ce dernier cas, le champ d'échange H_E est nul, et une augmentation du champ coercitif est observée.

Ce premier modèle pose les bases de la problématique qu'est le couplage d'échange. Il prédit bien un décalage du cycle d'hystérése, manifestation directe de l'anisotropie unidirectionnelle. Cependant, les champs d'échange estimés à partir de l'équation 1.4 sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs aux valeurs expérimentales [19].

1.3.1.2 Modèle de Mauri *et al.*

Afin d'expliquer la différence entre les valeurs de champ d'échange prévues par la théorie de Meiklejohn et Bean, et les résultats expérimentaux, Mauri *et al.* [20] proposent un nouveau modèle qui autorise une paroi de domaine à se développer parallèlement à l'interface dans la couche FM ou dans la couche AF(figure 1.6). Ce concept de parois de domaine avait déjà été introduit quelques années auparavant par L. Néel [21], qui montra qu'une fraction importante de l'énergie d'échange pouvait être stockée dans une paroi de domaine, réduisant, ainsi, l'amplitude

du champ d'échange.

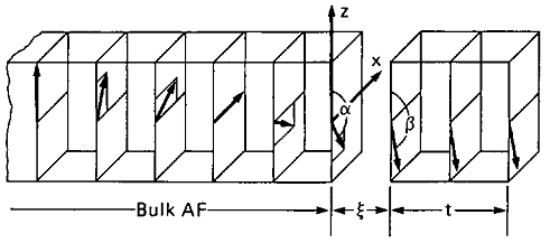


Fig. 1.6: *Vision schématique de la paroi de domaine dans le modèle de Mauri. Ici, la paroi se développe dans la couche AF. Les moments de la couche FM sont alignés suivant la direction du champ appliqué. [20]*

Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses :

- une paroi de domaine peut se développer dans l'AF,
- la couche AF est suffisamment épaisse (c'est à dire d'une épaisseur supérieure à l'épaisseur d'une paroi de domaine),
- les axes d'anisotropies FM et AF sont colinéaires,
- l'axe AF est parallèle au champ appliqué pendant le processus de refroidissement sous champ.

Pendant le processus de renversement d'aimantation (durant un cycle d'hystérése), les spins FM tournent avec le champ magnétique appliqué. A l'interface, les spins du premier plan atomique de la couche AF font un angle α avec l'axe d'anisotropie de l'AF. Les spins du deuxième plan sont désalignés par rapport au premier plan, pour former une paroi de domaine. (Sur la figure 1.6 seuls les spins d'un des deux sous réseaux sont représentés.)

En respectant les notations de la figure 1.4, l'énergie totale par unité de surface s'écrit :

$$E = -HM_{FM}t_{FM}\cos(\theta-\beta) + K_{FM}t_{FM}\sin^2(\beta) - J\cos(\beta-\alpha) - 2\sqrt{A_{AF}K_{AF}}(1-\cos\alpha) \quad (1.5)$$

Les trois premiers termes d'énergie ont été introduits dans le modèle de Meiklejohn et Bean et à ceux-ci est ajoutée une contribution supplémentaire, correspondant à l'énergie de paroi de domaine dans l'AF (A_{AF} étant la constante d'échange de l'AF).
Mauri et ses collaborateurs ont calculé numériquement des cycles d'hystéréses en minimisant l'énergie totale (équation 1.5), pour différentes valeurs d'énergie d'échange. Cette analyse a fait ressortir deux cas limites :

- dans le cas d'un couplage faible (*i.e.* J$\ll\sqrt{A_{AF}K_{AF}}$)

$$H_E = -\frac{J}{M_{FM}t_{FM}} \quad (1.6)$$

on retrouve la même expression que celle obtenue dans le modèle de Meiklejohn et Bean, ce qui se comprend assez bien. En effet, l'apparition d'une paroi ne se fera que si elle permet de diminuer l'énergie du système. Ainsi, pour qu'il y ait création d'une paroi lors du retournement de la couche FM, il est nécessaire que l'énergie de la paroi $\sqrt{A_{AF}K_{AF}}$ soit plus faible que l'énergie de couplage d'interface J, sinon, on retombe sur le modèle de Meiklejohn et Bean.

– dans le cas d'un couplage fort (*i.e.* J$\gg\sqrt{A_{AF}K_{AF}}$)

$$H_E = -2\frac{\sqrt{A_{AF}K_{AF}}}{M_{FM}t_{FM}} \tag{1.7}$$

Dans ce cas, la barrière à franchir pour retourner l'aimantation de la couche FM est réduite d'un facteur J/$2\sqrt{A_{AF}K_{AF}}$, donnant des valeurs de champ d'échange du même ordre de grandeur que celles mesurées expérimentalement.

Ce modèle propose d'expliquer la réduction du champ d'échange observée expérimentalement par rapport à la valeur prévue par le modèle de Meiklejohn et Bean, en supposant l'existence de domaines parallèles à l'interface dans le matériau antiferromagnétique. Néanmoins, cette théorie n'est valide que dans la limite des systèmes à forte interaction d'échange. De plus les calculs n'ont été faits que dans le cadre des interfaces planes et "non compensées", et ne prennent donc pas en compte tous les autres systèmes.
Enfin, cette théorie satisfaisante sur certains points possède certaines lacunes : elle ne permet pas d'expliquer les valeurs de champ d'échange observées pour une surface compensée, ni n'explique les variations de champ coercitifs.

1.3.2 Modèles mésoscopiques

Les modèles mésoscopiques font intervenir des variations de la configuration magnétique dans le plan défini par l'interface.

1.3.2.1 Modèle de Malozemoff

Dans les modèles précédents, les interfaces FM-AF sont considérées comme parfaitement planes, ce qui n'est pas représentatif des systèmes réels. Dans la réalité, les interfaces sont rugueuses et peuvent être réactives (oxidation, réduction). Il peut aussi y avoir formation d'alliages dans le cas de métaux.
En 1987, Malozemoff propose un modèle qui montre qu'une surface compensée peut avoir un champ d'échange non nul, à condition de ne plus négliger sa rugosité.
Considérons, tout d'abord, un exemple simple, qui illustre l'effet d'un défaut sur le champ d'échange, dans le cas d'une surface compensée.
Dans cet exemple, une incursion d'un atome AF dans la couche FM, à l'interface est choisie pour

faire défaut à la planéité de l'interface. Dans la configuration de la figure 1.7a, l'énergie d'échange d'interface est de -6J_a où J_a est la constante d'échange atomique (on suppose que l'interaction d'échange à l'interface est ferromagnétique, c'est à dire J_a>0). Si on retourne l'aimantation de la couche FM, ce qui revient à décaler d'un site l'incursion (1.7b), l'énergie d'échange vaut maintenant +6J_a. La différence d'énergie entre ces 2 configurations est donc de 12J_a, la deuxième configuration étant plus favorable que la première. Une simple incursion fait apparaître une asymétrie pendant le reversement du champ. On peut réduire cette différence d'énergie en frustrant une paire AF, comme le montre la figure 1.7c. Dans le cas d'une surface parfaitement "non compensée", la différence d'énergie en renversant la couche FM, n'est seulement de 8J_a. Une simple marche atomique sur une surface compensée serait à l'origine d'un champ d'échange plus grand que celui d'une surface non compensée.

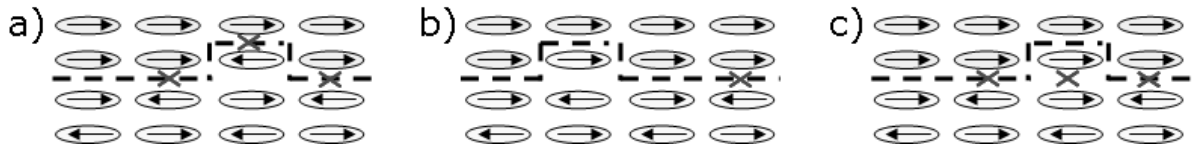


Fig. 1.7: *Représentation schématique de l'interface FM/AF dans le cas où l'interface est rugueuse. Dans les configurations a), b) et c), la rugosité est représentée par l'incursion d'un atome AF dans la couche FM. Les croix représentent les interactions d'échange défavorables. La configuration b) est énergétiquement équivalente au renversement des spins FM de a). La configuration c) est énergétiquement plus favorable que a).*

A un défaut présent à l'interface est associé un champ aléatoire qui induit une anisotropie unidirectionnelle. Celle-ci est responsable de la différence d'énergie observée pour les deux configurations de l'aimantation dans la couche FM. Le signe et l'intensité de cette différence dépend de l'emplacement du défaut. Pour une interface irrégulière à l'échelle atomique, l'énergie locale d'interface peut être définie par la relation suivante :

$$\sigma_l = \pm \frac{zJ_a}{a^2} \tag{1.8}$$

où z est une constante d'ordre proportionnelle à l'intensité du champ aléatoire. Et l'énergie moyenne, pour une surface d'aire l^2 sera :

$$\sigma \sim \frac{\sigma_l}{\sqrt{N}} \tag{1.9}$$

avec N=l^2/a^2 où N représente le nombre de moments projetés sur le plan de l'interface.

La couche ferromagnétique est supposée monodomaine. Sous l'effet d'un champ aléatoire, la couche antiferromagnétique va se scinder en domaines, dont les parois sont perpendiculaires à l'interface. Ces domaines apparaissent lorsque la couche AF est refroidie en dessous de sa température de Néel, on suppose que la couche AF reste figée en-dessous de T_N.

A partir des conditions de stabilité déterminées en minimisant l'énergie du système en présence d'un champ aléatoire, on peut définir les tailles caractéristiques suivantes : longueur l et hauteur h des domaines magnétiques AF

$$l \approx \pi\sqrt{\frac{A_{AF}}{K_{AF}}} \text{ et } h = l/2$$

.

D'une part, l'expansion des domaines est encouragée pour minimiser l'énergie due aux champs aléatoires, et d'autre part, la taille l est limitée par l'anisotropie de l'AF.
Une fois la taille de domaine fixée, le renversement de la couche FM aura un coût énergétique de :

$$\Delta\sigma = \frac{4zJ_a}{al\pi} \tag{1.10}$$

et l'énergie d'échange prédite dans le cadre de ce modèle, est alors :

$$H_E = \frac{2z\sqrt{A_{AF}K_{AF}}}{\pi^2 M_{FM} t_{FM}} \tag{1.11}$$

Cette dernière relation n'est pas sans rappeler l'expression obtenue dans le cadre du modèle de Mauri *et al.* (équation 1.7). Cette analogie reflète le fait que ces deux modèles prennent en compte des énergies de parois de domaines à l'interface.
Les prédictions des valeurs de champ d'échange sont du même ordre de grandeur que celles observées expérimentalement. La différence entre expérience et théorie peut être attribuée à la mobilité des parois des domaines AF qui ont été supposées rigides ici. Ce modèle est donc particulièrement adapté au cas des monocristaux AF. De plus, il ne s'arrête pas à ces considérations de champ d'échange, il essaie d'expliquer d'autres propriétés relatives au couplage d'échange, comme le "training effect" et l'existence d'une épaisseur critique de l'AF.

1.3.2.2 Modèle de Takano

Meiklejohn et Bean avaient interprété l'anisotropie unidirectionnelle en terme de spins non compensés, mais aucune preuve expérimentale de cette hypothèse n'avait été apportée. Takano *et al.* ont été les premiers à révéler le lien direct entre densité de spins non compensés et champ d'échange dans la limite des systèmes à forte anisotropie magnétocristalline (pour le matériau antiferromagnétique) [4]. Ces observations ont été établies à partir de mesures d'aimantation thermorémanentes sur des multicouches CoO/MgO, ainsi que sur le système couplé CoO/$Ni_{81}Fe_{19}$. Takano et ses collaborateurs se sont alors interrogés sur l'origine de la présence de spins non compensés dans un système FM/AF dont l'AF est un film de CoO, polycristallin. Pour aborder ce problème, ils ont choisi d'étudier des densités de spins en faisant varier les paramètres tels que la taille, l'orientation des grains ainsi que la rugosité.

Dans ce modèle, les hypothèses sont les suivantes :

- AF à forte anisotropie magnétocristalline
- chaque cristallite AF est monodomaine
- la structure magnétique est celle de CoO : arrangement FM dans les plans (111), et arrangement AF entre 2 plans AF adjacents

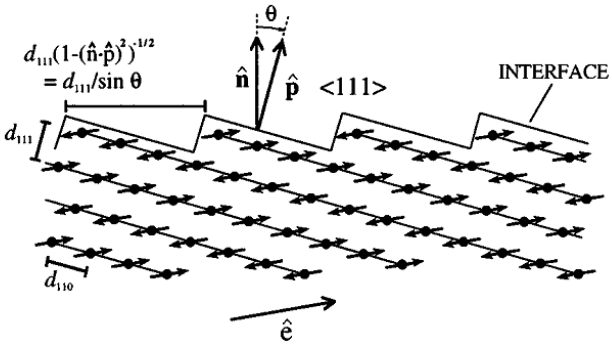


Fig. 1.8: *Schéma d'une coupe d'une interface.* $\widehat{n}$ *est la normale au film,* $\widehat{p}$ *la normale au plan (111) et* $\widehat{e}$ *l'axe d'anisotropie AF. Dans cet exemple,* $N_{colonnes}$*=4 [22]*

La figure 1.8 présente une coupe de l'interface du matériau AF. Chaque terrasse de la surface, séparée par des marches atomiques, présente une aimantation nette, et peut être couplée avec un matériau FM. L'orientation de l'AF va déterminer la périodicité avec laquelle les spins FM des plans (111) interceptent l'interface. Sur cet exemple, les 4 spins terminaux de chaque plan (111) se retrouvent à la surface.

Vue de dessus, (figure 1.9 a) les spins parallèles (resp. antiparallèles) à l'axe AF sont repérés par un signe + (resp. -). Il est alors possible de construire une cartographie des spins, avec un motif composé de : [4 colonnes + 4 colonnes -] (dans cet exemple), qui est répété n fois. A cette cartographie de spin, est ensuite superposée une ellipse de grand axe L, qui modélise un cristallite. Le nombre moyen de spins non compensés dans ce cristallite : $< \Delta N >$ n'est autre que la somme de tous les spins contenus dans le grain.

A partir de cette représentation, il est assez facile d'intégrer la rugosité au modèle. Pour cela, des îlots elliptiques, d'épaisseur monoatomique, sont superposés à certains endroits de la carte de spins. La rugosité a alors, pour effet de renverser la direction des spins pour chaque site recouvert (figure 1.9b). Pour considérer une rugosité plus complexe, il suffit d'ajouter des îlots aux premiers, et ainsi de suite.
Takano *et al.* ont ensuite fait varier la taille, la position, le rapport d'aspect et l'orientation du "cristallite modèle" et calculé la densité de spins non compensés pour chaque situation. Ces calculs fournissent deux résultats principaux :

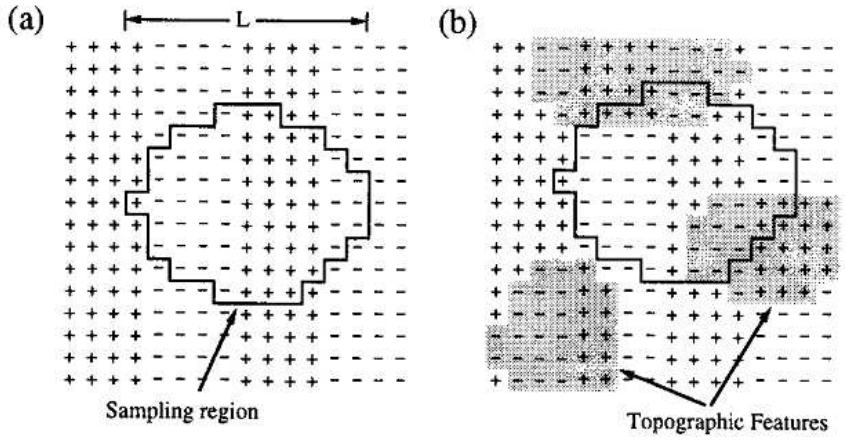


Fig. 1.9: *Représentation topographique des plans d'interface. (a) la région sélectionnée représente le cristallite modèle. (b) les îlots d'épaisseur monoatomique sont l'outil de modélisation pour la rugosité [22]*

– dans le cas d'une interface parfaitement plane :

$$< \Delta N > \propto L^{0.5} \tag{1.12}$$

– dans le cas d'une interface rugueuse

$$< \Delta N > \propto L^{0.9 \sim 1.04} \tag{1.13}$$

et donc :

$$H_E \propto \frac{< \Delta N >}{L^2} \propto \frac{1}{L} \tag{1.14}$$

Cette dernière relation entre champ d'échange et taille de cristallite est confirmée expérimentalement et les valeurs de champ d'échange prédites par ce modèles coïncident avec celles obtenues expérimentalement.
Ce modèle montre que l'anisotropie unidirectionelle peut être expliquée en termes de spins non compensés, qui sont présents dans le système à cause de la rugosité d'interface. Ce modèle donne des résultats très satisfaisant pour confirmer les observations de Meiklejohn et Bean, mais, cependant, son utilisation est limitée à un nombre restreint de systèmes.

1.3.3 Modèles microscopique

Les modèles microscopiques tiennent compte des spins de chaque atome ou groupe d'atomes, non seulement à l'interface mais aussi dans tout le volume du système. Les auteurs utilisent en général des simulations Monte Carlo ou des calculs micromagnétiques afin de déterminer les configurations de spins d'énergie minimale.

1.3.3.1 Modèle de Koon *et al.*

N.C. Koon [23] propose une autre explication au problème de l'anisotropie unidirectionnelle dans le cas de surfaces antiferromagnétiques compensées en ajoutant un degré de liberté supplémentaire au modèle. Ce nouveau modèle est établi à partir de calculs micromagnétiques et n'impose pas aux spins FM et AF d'être colinéaires.
Ce modèle est cependant très restrictif, car il ne s'applique que dans le cas très précis d'un système à symétrie quadratique, centré. Dans un tel système, les plans (100) et (110) sont respectivement des plans de spins "non compensé" et "compensé". L'axe d'anisotropie AF est choisi le long de l'axe (001) et le matériau FM est supposé ne pas posséder d'anisotropie intrinsèque.
Les calculs donnent lieu à deux résultats importants :

- dans le cas d'une surface "non compensée", la situation qui minimise l'énergie du système est celle d'un couplage colinéaire (comme nous l'avons déjà étudié dans le cadre des modèles de Meiklejohn et Bean, et de Mauri *et al.*)
- dans le cas d'une surface "compensée", les calculs montrent qu'un couplage perpendiculaire (ou "spin flop") (figure 1.10) est favorable.

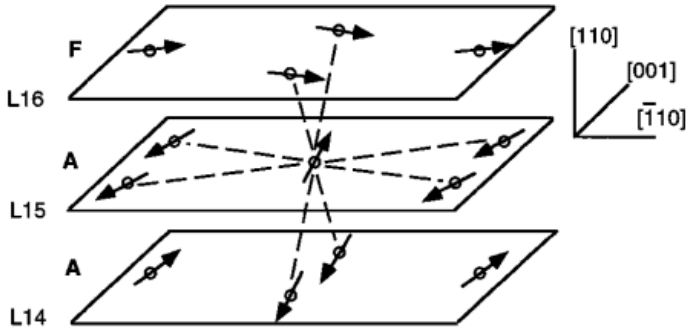


Fig. 1.10: *Configuration minimisant l'énergie du système. Le plan AF interfacial (L15) est complètement compensé et les spins FM à l'interface (L16) sont orientés perpendiculairement aux spins AF. [23]*

Les simulations micromagnétiques effectuées montrent qu'une partie de l'énergie peut être stockée dans les parois planaires, du même type que celles qui avaient été proposées par Mauri, avec un couplage d'interface de type "spin flop". Le couplage perpendiculaire serait donc à l'origine du champ d'échange dans ce cas précis.

C'est en particulier sur ce dernier point que Schulthess et Butler [24] sont en désaccord avec le modèle proposé par N.C. Koon. Ils se sont intéressés au même type de système à couplage perpendiculaire. La résolution de l'équation du mouvement de Landau-Lifshitz-Gilbert, en incluant un

terme d'interaction magnétostatique (négligé jusqu'ici), montre que la barrière d'énergie entre les deux configurations "spin flop" de spins dans les deux états d'aimantations pour le matériau FM est inférieure à l'énergie d'une paroi de domaine. Le couplage perpendiculaire ne peut donc pas être à l'origine de la formation de parois de domaines et donc du champ d'échange. Néanmoins, ce couplage perpendiculaire induit une anisotropie uniaxiale, responsable de l'augmentation du champ coercitif. En ce qui concerne l'anisotropie unidirectionnelle, il faut alors chercher d'autres mécanismes pour l'expliquer, comme par exemple l'inclusion de défauts (non compensés) dans le système d'étude.

1.4 Etudes récentes

Le phénomène de couplage d'échange a été découvert il y a plus de 50 ans, et pourtant, une recherche active autour de ce domaine est toujours actuelle comme le montre cet éventail d'études. L'impact majeur de ce phénomène aussi bien d'un point de vue industriel que d'un point de vue fondamental encourage encore de nombreuses équipes de recherche à comprendre le couplage d'échange dans son ensemble.
Comme il a été très rapidement admis, le couplage d'échange est un phénomène d'interface, ainsi pour décrire correctement les paramètres déterminants il a fallu attendre la mise au point de techniques expérimentales pointues qui ont vu le jour avec l'apparition de grands instruments, tels les synchrotrons de troisième génération. Des techniques basées sur l'absorption des rayons X ont permis de sonder la matière à l'échelle microscopique, le dichroïsme magnétique de rayons X polarisés a ouvert de nouvelles perspectives d'analyse, les neutrons polarisés apportent des informations complémentaires. La combinaison de plusieurs techniques est indispensable pour obtenir diverses informations, qui regroupées ensemble permettent d'accéder à une description précise du système étudié. Le défi qui s'est dessiné ces dernières années est d'aboutir à une description fine des moments magnétiques de part et d'autre de l'interface.
En 2000, A. Scholl *et al.* a démontré qu'il était possible d'imager des domaines antiferromagnétiques avec une résolution spatiale de l'ordre de 20 nm en utilisant une nouvelle technique : la microscopie de photoémission de rayons X, X-PEEM (*X-ray PhotoElectron Emission Microscopy*) combinée avec le dichroïsme magnétique linéaire (XMLD) [25, 26]. Cette technique sera détaillée dans le deuxième chapitre de cette thèse. Ce fut une grande avancée pour le monde du magnétisme, car jusque là, les domaines antiferromagnétiques étaient imagés indirectement à travers les champs de fuite. La technique d'X-PEEM combinée à l'XMLD sonde directement la configuration de domaine magnétique, et, comme elle est basée sur l'absorption de rayons X, il est possible de sonder avec une excellente sélectivité chimique un matériau en changeant seulement l'énergie des photons. La structure en domaines dépend de plusieurs paramètres, et la structure en domaine d'un matériau massif diffère complètement de celle du même matériau, en couche mince [27]. Cette technique a ouvert de grandes perspectives : il est possible de visualiser indépendamment l'un de l'autre, les domaines magnétiques des matériaux ferromagnétique et

antiferromagnétique, à condition qu'ils soient tous deux chimiquement différents. Dans le système $LaFeO_3/SrTiO_3$, F. Nolting *et al.* [28] montrent que les domaines ferromagnétiques copient parfaitement la structure en domaines des domaines antiferromagnétiques. Cette corrélation est expliquée par la présence de spins AF non compensés à l'interface, qui servent de relai dans l'interaction FM-AF.

Ces spins non compensés ont un rôle primordial dans le phénomène de couplage d'échange. Quelques équipes se sont intéressées à la configuration des moments de part et d'autre de l'interface. Ces travaux se basent sur des expériences de réflectivité de rayons X polarisés et de neutrons polarisés, ainsi que sur les mesures de dichroïsme magnétique. L'existence de spins non compensés est révélée par l'existence d'un signal XMCD au seuil de l'AF, en supposant une interface non diffuse. Une analyse plus approfondie, qui consiste à enregistrer un cycle d'hystérèse au seuil du matériau antiferromagnétique donne une description plus complète sur ces moments [29–32]. En 2003, H. Ohldag résout le problème émis par le modèle de Meiklejohn et Bean, en montrant que seule une fraction de monocouche des moments non compensés à l'interface restent figés pendant le retournement de la couche ferromagnétique [32]. Il apporte une extension au modèle de 1957, qui justifie la forte diminution du champ d'échange prévue par la théorie. L'autre partie des spins antiferromagnétiques non compensés suivent le mouvement de la couche ferromagnétique, et sont responsables d'une augmentation du champ coercitif. S. Roy analyse en profondeur la structure des moments magnétiques dans Co/FeF_2, et met en évidence deux régions dans le matériau antiferromagnétique : jusqu'à une épaisseur de $\sim$2.5 nm de l'interface, les spins AF suivent le mouvement des spins FM, et au-delà de cette épaisseur, les spins AF sont figés [29]. Dans plusieurs travaux [30, 31], deux types de moments non compensés ont été reportés : ceux qui sont couplés parallèlement (ou FM) au matériau ferromagnétique et ceux couplés antiparallèlement (ou AF) au matériau FM qui vont agir différemment durant le renversement de l'aimantation du matériau ferromagnétique. Ces derniers pouvant être à l'origine d'un champ d'échange positif [30].

Les recherches ne se limitent pas aux systèmes FM/AF classiques. Le phénomène de couplage d'échange se retrouve dans d'autres systèmes, plus complexes et originaux. On peut citer, par exemple, les multicouches $(Pt/Co)_n$ couplées perpendiculairement à FeMn qui présentent des propriétés intéressantes de couplage d'échange, dépendantes du nombre de répétition n [33].

Toutes ces techniques récentes promettent une avancée importante dans la description du couplage d'échange. Il est important de combiner les informations issues de l'ensemble de ces techniques pour parvenir à une description la plus proche possible de la réalité.

1.5 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de définir le contexte dans lequel se place cette thèse. Le couplage d'échange n'est pas encore compris dans son ensemble. Aucun modèle, à ce jour, n'a pu correctement appréhender le couplage d'échange dans tous les systèmes. Le tableau 4.7, en annexe 1, résume quelques-uns des modèles théoriques proposés depuis 1956. Le but de ce tableau

est d'insister sur le fait que chaque modèle se place dans une situation spécifique, définie par un ensemble d'hypothèses.
Comme nous l'avons vu dans les deuxième et quatrième parties, un grand nombre de systèmes a été étudié, plusieurs théories se sont alors attelées à essayer d'expliquer les observations liées au couplage d'échange. Cependant, bien souvent, un modèle va se concentrer sur un type de système particulier et ne sera valable que pour celui-ci.
Le veritable challenge de cette étude concerne la description du système étudié : la théorie se base sur les observations expérimentales, et pour progresser, il est important de connaître parfaitement le système. Comme un grand nombre de paramètres intervient dans le couplage d'échange, il est nécessaire de décrire précisément le système. Pour cela, il est indispensable d'utiliser des techniques expérimentales de haute résolution et qui permettent de sonder l'interface à l'échelle de l'atome. Ce fut le défi de cette thèse : apporter une description aussi complète que possible d'un système modèle FM/AF : Co/α-Fe_2O_3 .

Chapitre 2
Techniques Expérimentales

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Ce chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse. L'accent est porté sur les techniques les plus utilisées dans la suite du manuscrit. L'approche visant une description détaillée d'une interface donnée, nécessite l'utilisation d'un grand éventail de techniques expérimentales incluant des techniques disponibles au laboratoire du CEA et d'autres sur de grands instruments, utilisant le rayonnement synchrotron ou encore les neutrons.
Dans ce chapitre, ces techniques ont été regroupées selon la nature de la caractérisation qu'elles apportent : caractérisation chimique, structurale ou magnétique.

2.1 Caractérisations chimiques

2.1.1 La spectroscopie d'électrons Auger :

L'effet Auger a été découvert en 1923 par Pierre Auger, mais il a fallu attendre 1953 pour que Lander utilise la spectroscopie d'électrons Auger pour l'étude des couches les plus superficielles des matériaux, typiquement quelques plans atomiques. Et ce n'est qu'en 1968 que la méthode a connu un réel essor en analyse de surface avec le développement des techniques du vide.

Le principe physique de l'effet Auger est schématisée sur la figure 2.1. Une excitation extérieure (photon ou électron) arrache un électron d'une sous-couche atomique de coeur, laissant l'atome dans un état instable. La désexcitation qui s'ensuit peut s'effectuer selon deux voies compétitives : l'une, de type radiative, est la fluorescence, c'est à dire l'émission de photons dont l'énergie est caractéristique de l'atome ; l'autre, de type non radiative, consiste en l'émission d'électrons dits Auger, eux aussi caractéristiques des niveaux électroniques de l'atome concerné [34, 35].

La transition Auger se produit entre un état initial une fois ionisé caractérisé par un trou dans une sous-couche profonde, et un état final deux fois ionisé caractérisé par deux trous sur des sous-couches moins profondes. Les électrons Auger sont émis avec une énergie cinétique indépen-

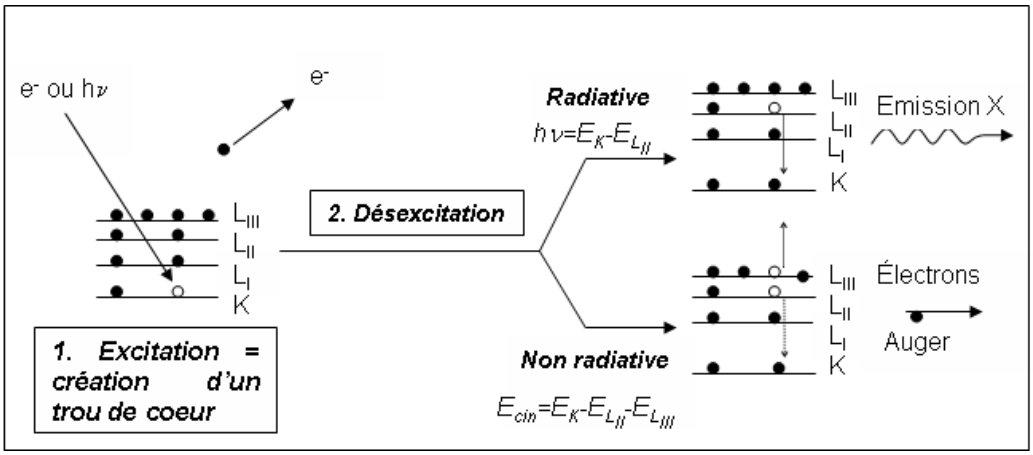


Fig. 2.1: *Processus de désexcitation d'un trou de niveau électronique K.*

dante du moyen utilisé pour créer la vacance électronique initiale, elle est uniquement fonction des écarts énergétiques entre les différents niveaux. La figure 2.1 illustre ce processus dans le cas d'une transition KLL.

L'enceinte de croissance au laboratoire est équipée d'un analyseur Auger. Lors des expériences menées à Saclay, l'ionisation de l'atome est effectuée par un faisceau d'électrons dont l'énergie peut varier de 1 à 5 keV. Les électrons émis sont filtrés par un analyseur cylindrique (*Cylindrical Mirror Analyser* ou CMA) et multipliés par un channeltron. L'ensemble fournit un signal proportionnel à N(E) où E désigne l'énergie et N(E) le nombre d'électrons émis. Il est usuel, car plus commode, de visualiser le spectre en mode dérivé dN/dE ; dans notre cas le signal est dérivé mathématiquement.

2.1.2 La spectroscopie de photoélectrons : XPS

La spectroscopie de photoélectrons ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), appelée aussi XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) a été développée à partir des années 50 par l'équipe du Professeur K. Siegbahn qui en fut récompensé par le prix Nobel de Physique en 1981. Le principe de la spectroscopie de photoélectrons ([34, 35]) consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photoémis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photons dans la gamme d'énergie des rayons X ou UV. Si E_l est l'énergie de liaison caractérisant un électron de niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la relation de conservation de l'énergie :

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi \tag{2.1}$$

où $h\nu$ est l'énergie excitatrice fixée, E_c l'énergie cinétique du photoélectrons émis et Φ le travail de sortie de l'analyseur (Figure 2.2).

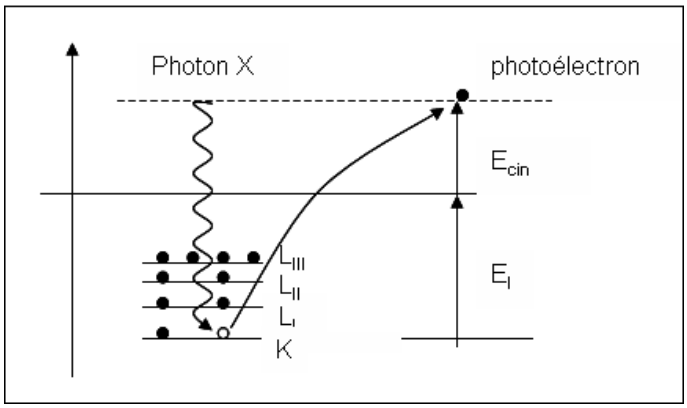


Fig. 2.2: *Processus de désexcitation d'un trou de niveau électronique K.*

Pour une énergie incidente hν fixée, tout électron ayant une énergie de liaison inférieure à hν pourra être éjecté (la probabilité d'émission correspond à la section efficace de photo-ionisation). En utilisant la relation de conservation de l'énergie (équation 2.1), on obtient directement le spectre des énergies de liaison qui est spécifique de la nature chimique d'un atome émetteur, ce qui conduit à son identification et à son dosage dans un composé donné.

Lors de la mesure d'échantillons isolants (comme α-Fe_2O_3), les charges positives créées au sein de l'échantillon résultant de la photo-ionisation ne sont pas complètement neutralisées par les électrons présents dans l'échantillon ou capables de transiter au travers de l'échantillon à partir de la masse. Le potentiel résultant à la surface de l'échantillon a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons. Ce décalage en énergie est à prendre en compte dans l'analyse des spectres. Dans les cas les plus sévères (très grandes constantes diélectriques), les effets de charges peuvent empêcher l'analyse.

Les pics Auger apparaissent aussi dans le spectre de photoémission. Une façon de les différencier des pics photoélectriques est de comparer les mesures faites avec deux sources de photons d'énergies différentes (Al Kα et Mg Kα dans notre cas). Les pics de photoélectrons voient leur énergie cinétique varier alors que celle des électrons Auger reste constante.

Cette technique, comme l'analyse Auger, permet de détecter les atomes présents en surface. Elle permet de plus, une caractérisation aisée et précise de la chimie de la surface. En effet, par exemple pour des métaux de transition 3d comme le fer et le cobalt, l'observation des structures fines des raies Fe2p et Co2p permet de connaître l'état de valence de ces éléments.

Un analyseur XPS est disponible dans l'expérience située au CEA/Saclay dans une chambre annexe accessible par un transfert d'échantillon en conditions ultra-vide. Cette technique a été utilisée de manière routinière pour vérifier la composition des couches élaborées.

2.1.3 La spectroscopie d'absorption de rayons X : XAS

- Principe de la technique :

La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS *X-ray Absorption Spectroscopy*) consiste à mesurer le coefficient d'absorption μ d'un matériau en fonction de l'énergie d'un rayonnement incident. Le principe de la mesure est illustré sur la figure 2.3. Pour cette technique, les photons sont produits par rayonnement synchrotron, et l'énergie des photons incidents est sélectionnée grâce à un monochromateur.

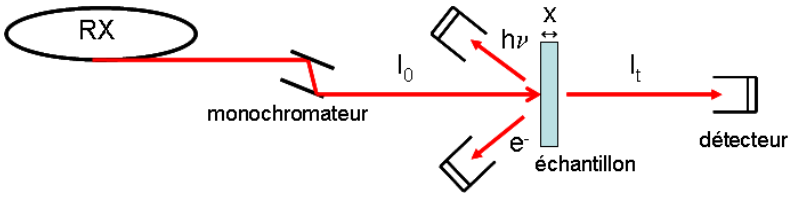


Fig. 2.3: *Schéma représentant le montage expérimental d'une expérience d'absorption de rayon X*

Le coefficient d'absorption est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(\varpi) = I_0(\varpi)e^{-\mu(\varpi)x} \Leftrightarrow \mu(\varpi) = \frac{1}{x} \times ln\frac{I_0}{I_t} \tag{2.2}$$

où I_0 est l'intensité incidente, μ le coefficient d'absorption du matériau d'épaisseur x et I_t l'intensité transmise, directement mesurée après l'échantillon. Cette mesure n'est pas toujours possible, en particulier si l'échantillon est épais. Dans ce cas, on a recours à d'autres méthodes de détection. Les principales techniques de détection se distinguent suivant la nature du processus physique mis en jeu pour la mesure du signal d'absorption de rayons X :

- Transmission : détection directe par mesure du flux de photons transmis I_t par l'échantillon (absorption du flux incident I_0) (figure 2.4a),
- Fluorescence : détection du signal de fluorescence produit par désexcitation radiative du niveau excité de l'élément sondé,
- Electrons Auger : détection des électrons produits par désexcitation non radiative (processus Auger) du niveau excité de l'élément sondé
- *TEY* (pour *total electron yield* ou *rendement total d'électrons*) : mesure du courant résultant de l'éjection de tous les électrons émis par l'échantillon (électrons Auger, photoélectrons, électrons secondaires)(figure 2.4b). On peut montrer que cette mesure est proportionnelle à une mesure d'absorption [36, 37].

L'absorption de lumière visible provoque des transitions électroniques d'un état occupé vers un état vide dans la bande de valence, tandis que dans le domaines des rayons X l'électron excité provient d'un état de coeur avec une énergie et une symétrie bien définies. L'énergie des seuils d'absorption correspond aux énergies de ces niveaux de coeur qui sont caractéristiques de chaque élément. Un des atouts principal de cette technique est cette **sélectivité chimique**. Dans un système composé de plusieurs éléments chimiques, on pourra accéder aux propriétés de

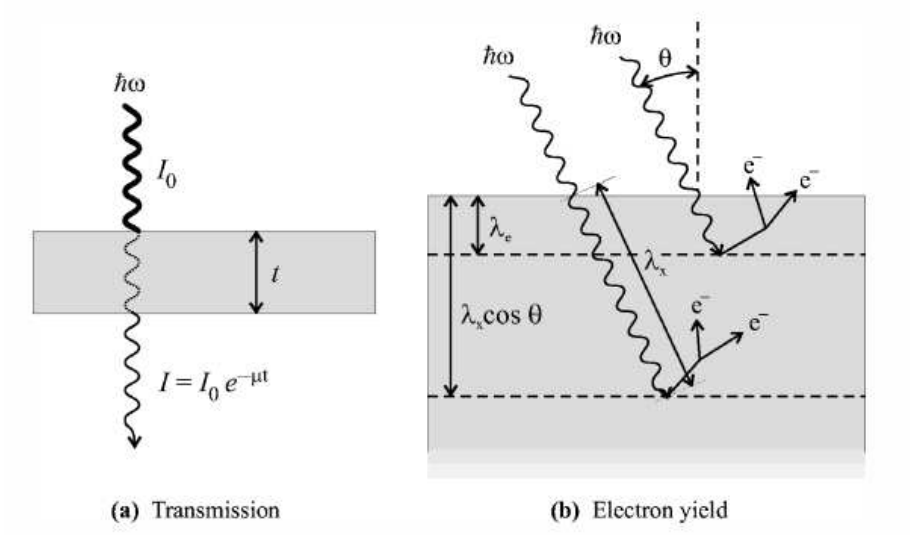


Fig. 2.4: *Schéma de mesures d'absorption de rayons X en (a) transmission et (b) en rendement total d'électrons [38]*

chacun des composants en ajustant l'énergie des photons au seuil d'absorption de l'élément choisi.

L'absorption des rayons X présente également une **sélectivité orbitale**. Les règles de sélections dipolaires prévoient que des transitions sont possibles seulement entre des états pour lesquels le moment angulaire, ℓ, vérifie : $\Delta\ell$=0,±1. Il en résulte que les transitions autorisées correspondent au schéma suivant :

- seuil K : 1s $\longrightarrow$ niveaux vacants p
- seuil L_1 : 2s $\longrightarrow$ p
- seuils $L_{2,3}$: $2p_{1/2,3/2}$ $\longrightarrow$ s,d
- seuils $M_{4,5}$: $3d_{3/2,5/2}$ $\longrightarrow$ p,f
- etc ...

Pour simuler ces structures, on utilise la théorie des multiplets qui prend en compte des états multiélectroniques des configurations atomiques initiales et finales. Ces calculs considèrent des transitions vers des niveaux localisés, ils sont donc particulièrement adaptés au cas de l'ion ou de systèmes discrets. Les seuils $L_{2,3}$ des ions de transition 3d (ou 4d) correspondent aux transitions : $2p^6 3d^n \longrightarrow 2p^5 3d^{n+1}$. Le couplage spin-orbite sur la couche $2p^5$ crée une levée de dégénérescence qui est à l'origine de la séparation des seuils L_2 et L_3. On sonde les niveaux 3d, ce qui donne des informations sur la structure électronique locale (degré d'oxydation, état de spin, nature de la liaison chimique) et sur la structure locale (symétrie du site).

2.2 Caractérisations structurales

Les méthodes de diffraction sont largement utilisées pour décrire la structure cristalline, en particulier pour des matériaux monocristallins. Elles permettent de visualiser ou d'analyser l'espace réciproque associé à l'ordre cristallographique et donc d'en déduire les paramètres structuraux pertinents pour le système étudié.

2.2.1 Diffraction

En raison de la forte interaction des électrons avec la matière, le libre parcours moyen des électrons dans la matière est petit, si bien que seuls la surface et quelques plans en dessous participent à la diffraction en LEED (*Low Energy Electron Diffraction*), pour n'arriver qu'au dernier plan constituant la surface en RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*) en incidence suffisamment rasante. A l'opposé, l'interaction des rayons X avec la matière est faible, si bien que la profondeur d'analyse du matériau sous la surface est relativement grande. En incidence très rasante, il existe néanmoins une limite angulaire pour laquelle les photons X sont totalement réfléchis et la profondeur de pénétration sera alors limitée à 1-2 nm (voir 2.2.1.5). L'interaction neutron - matière est encore plus faible, tout l'échantillon est sondé ainsi que le substrat.

2.2.1.1 Diffraction des électrons

A l'origine de la découverte de la nature ondulatoire de l'électron, la diffraction des électrons est devenue, grâce au développement des techniques de l'ultra vide, la technique de choix de la cristallographie de surface. La diffraction des électrons est basée sur le fait qu'une surface cristalline ordonnée comporte un réseau bidimensionel périodique. Les différentes techniques consistent à analyser la distribution angulaire spatiale des électrons rétrodiffusés élastiquement par les atomes de surface exposés à un faisceau monocinétique d'électrons [34].
Les dispositifs expérimentaux correspondent aux différentes manières de réaliser une minimisation de la composante perpendiculaire du vecteur d'onde, de telle façon que la profondeur de pénétration du faisceau primaire et la profondeur d'échappement des électrons réfléchis soient de l'ordre de quelques distances interatomiques. Ceci est réalisé :

- soit par l'utilisation d'un faisceau d'électrons dont l'énergie est suffisamment faible (10 à 300 eV) pour permettre de donner une valeur quelconque à l'angle d'incidence. Généralement, on travaille en incidence normale. C'est la diffraction d'électrons lents LEED (*Low Energy Electron Diffraction*)
- soit par l'utilisation d'un faisceau d'électrons de haute énergie (10 à 100 keV, au laboratoire nous avons travaillé à 30 keV), envoyé sous incidence rasante. C'est la diffraction des électrons rapides RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*)

Dans le cas de la technique LEED, les électrons réfléchis élastiquement dans les directions discrètes de diffraction sont recueillis sur un écran fluorescent, sur lequel apparaît le diagramme. Celui-ci est constitué de points correspondants aux intersections de la sphère d'Ewald avec les tiges du réseau réciproque de la surface analysée (figure 2.5).

En ce qui concerne la technique du RHEED, les électrons diffractés sont recueillis sur un écran fluorescent plan. En effet, pour des électrons de haute énergie la sphère d'Ewald a un très grand rayon et peut être assimilée à son plan tangent. Le diagramme de diffraction est formé de traits qui correspondent aux endroits où la sphère d'Ewald est tangente aux barres du réseau réciproque (figure 2.5).

A partir de l'espacement des taches et de la symétrie du cliché, il est possible d'obtenir des informations sur la maille primitive du réseau réel. Dans notre cas, les clichés RHEED permettent de distinguer les différents oxydes de fer. La technique RHEED permet également d'accéder à des informations sur la morphologie de la surface des films : dans le cas d'une surface lisse le cliché est constitué de tiges alors que dans le cas d'une surface rugueuse (pour une croissance 3D) il est composé de taches de diffraction. En effet, pour une surface qui n'est pas parfaitement plane, les électrons sont amenés à traverser des îlots de matière, ce qui donne lieu à une diffraction tridimensionnelle. Le diagramme crée sera alors constitué de points.

La technique de microscopie LEEM (*Low Energy Electron Microscopy*) est directement issue du LEED : une image réelle de la surface est construite par transformée de Fourier inverse du diagramme de diffraction LEED. En pratique, on utilise la tige spéculaire (00).

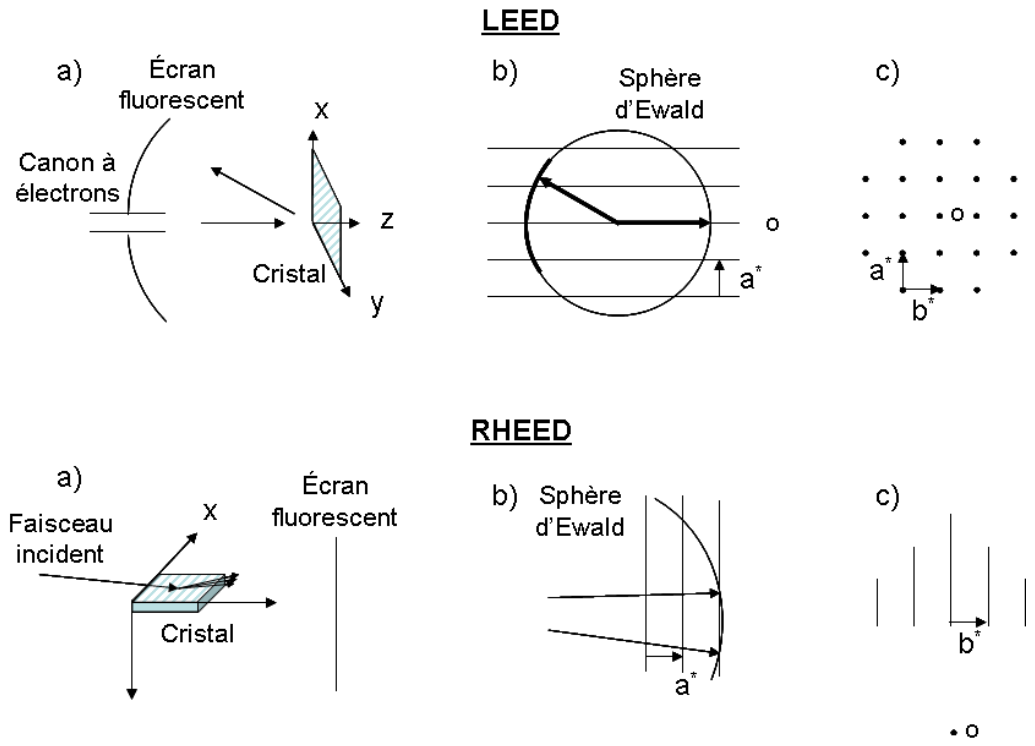


Fig. 2.5: *a) dispositifs expérimentaux, (b) constructions d'Ewald et c) clichés de diffraction d'un plan (100) pour le LEED (en haut) et pour le RHEED (en bas) [34]*

2.2.1.2 Diffraction des rayons X

Dans cette partie, la diffraction de rayons X est présentée en fonction des mesures qui ont pu être réalisées sur notre système d'étude. On trouvera une description plus approfondie de la diffraction de rayons X en incidence rasante dans les références [39] et [40].

2.2.1.3 Propagation des rayons X en incidence rasante

Dans le domaine des rayons X durs, l'indice de réfraction n d'un matériau est complexe et légèrement inférieur à 1. Il peut se mettre sous la forme :

$$n = 1 - \delta - i.\beta \tag{2.3}$$

avec

$$\delta = \frac{\lambda^2.e^2.N_A.\rho}{2\pi mc^2}.\frac{\sum_{j\epsilon Maille}(Z_j - f'_j)}{\sum_{j\epsilon Maille} A_j} \tag{2.4}$$

et

$$\beta = \frac{\lambda^2.e^2.N_A.\rho}{2\pi mc^2}.\frac{\sum_{j\epsilon Maille} f''_j}{\sum_{j\epsilon Maille} A_j} = \frac{\lambda\mu}{4\pi} \tag{2.5}$$

où la somme s'effectue sur l'ensemble des espèces atomiques j présentes dans la maille unitaire. N_A, (Z_j-f'$_j$), f"$_j$, A_j, ρ, μ et λ sont respectivement : le nombre d'Avogadro, le facteur de diffusion,

la partie imaginaire du terme de dispersion (facteur de diffusion) anomale, le poids atomique de l'espèce j, la densité, le coefficient d'absorption photoélectrique et la longueur d'onde. La partie réelle de cet indice est caractéristique de la densité électronique alors que sa partie imaginaire est caractéristique de l'absorption.

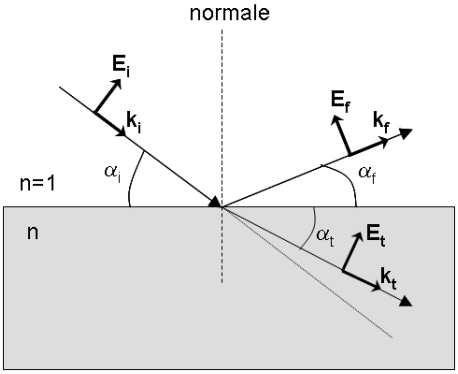


Fig. 2.6: *Réflexion et réfraction d'une onde plane incidente à l'interface entre le vide et un matériau d'indice n.*

Le principe de la méthode repose sur la réfraction des rayons X. Considérons une onde électromagnétique plane incidente de polarisation quelconque, de vecteur champ électrique $\overrightarrow{E_i}$, et de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_i}$ qui se propage dans le vide (n=1) sous un angle d'incidence α_i de la surface. Le faisceau réfléchi émerge sous un angle α_f, avec un champ électrique $\overrightarrow{E_f}$ et un vecteur d'onde $\overrightarrow{k_f}$; tandis que le faisceau transmis de champ électrique $\overrightarrow{E_t}$ et de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_t}$ fait un angle α_t avec la surface du matériau (figure 2.6). L'indice optique des matériaux dans la gamme des rayons X étant légèrement inférieur à 1, l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface (α_i) sera supérieur à l'angle de transmission du faisceau (α_t). Il existe donc un angle d'incidence critique (α_c) en dessous duquel le faisceau de rayons X incident est réfléchi totalement. Les termes δ et β étant de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6}, cet angle critique est faible et avec $\alpha_c \approx \sqrt{2.\delta}$ il est en général de l'ordre 0.1 ° à 0.6 ° pour les énergies de photons typiquement entre 5 et 30 keV.
En se plaçant à une incidence voisine de l'angle α_c ($\alpha_i < \alpha_c$), l'onde incidente est essentiellement réfléchie à la surface du cristal. On a établissement dans le solide d'un système d'ondes évanescentes, qui se propagent parallèlement à la surface, et qui sont amorties exponentiellement dans la direction perpendiculaire à la surface. Le faisceau transmis est absorbé fortement puisque sa pénétration n'est alors que de 20-50 Å selon le composé et la longueur d'onde. La profondeur de pénétration du faisceau dans le matériau s'exprime de la façon suivante [40] :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi.Im(\sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2 - 2i\beta})} \tag{2.6}$$

Les coefficients de réflexion et de transmission de la surface sont donnés en fonction de l'angle

d'incidence par les formules de Fresnel :

$$R(\alpha_i) = \frac{I_f}{I_i} = |\frac{\sin\alpha_i - \sqrt{n^2 - \cos^2\alpha_i}}{\sin\alpha_i + \sqrt{n^2 - \cos^2\alpha_i}}|^2 \text{ et } T(\alpha_i) = \frac{I_t}{I_i} = |\frac{2\sin\alpha_i}{\sin\alpha_i + \sqrt{n^2 - \cos^2\alpha_i}}|^2 \qquad (2.7)$$

En dessous de l'angle critique, R=1, la réflexion est totale et la longueur de pénétration Λ est faible, de l'ordre du nanomètre. On se place ainsi dans des conditions optimales pour une étude de surface. Lorsque $\alpha_i \gg \alpha_c$, la réfléctivité évolue en α_i^{-4}, ce qui permet des analyses de volume et des études d'interface (profondeur de pénétration au delà du micromètre).
Pour une surface cristalline, l'intensité diffractée est proportionnelle au carré du coefficient de transmission ; lorsque α_i=α_c ce coefficient est maximum, et l'intensité diffractée est multipliée par un facteur 4 pour un matériau non absorbant. Pour les mesures à $\alpha_i = \alpha_c$, on comprend alors qu'il est très important de garder l'angle d'incidence constant, une faible variation de α_i peut induire de fortes variations d'intensité.
Travailler en incidence rasante permet de réduire considérablement les contributions issues du volume dont le bruit. Si le bruit de fond le permet, il est plus confortable de travailler à $2\alpha_c$ ou $3\alpha_c$ pour s'affranchir des variations rapides de la fonction T(α) autour de α_c.

2.2.1.4 Diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXD)

La diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD pour *Grazing Incidence X-ray Diffraction*) permet d'accéder à l'organisation cristalline des couches superficielles des matériaux. La géométrie expérimentale de la technique GIXD est schématiquement représentée sur la figure 2.7. Un faisceau incident de rayons X de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_i}$ est dirigé sur la surface d'un échantillon sous un angle d'incidence rasant α_i, voisin de l'angle critique de réflexion totale α_c. Si le solide est un composé monocristallin, l'onde transmise sera diffractée pour certaines orientations du cristal. Il est commode de définir le transfert de moment $\overrightarrow{Q} = \overrightarrow{k_f} - \overrightarrow{k_i}$, qui peut être décomposé en une composante parallèle $\overrightarrow{Q_{//}}$ et en une composante perpendiculaire $\overrightarrow{Q_\perp}$ à la surface.

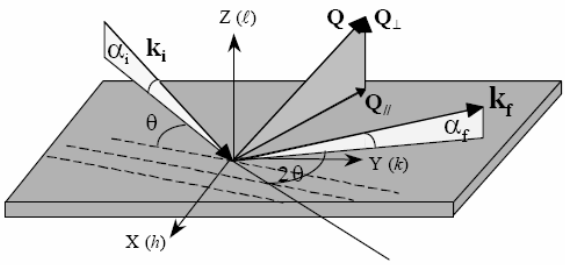


Fig. 2.7: *Géométrie typique d'une expérience de GIXD.*

Dans la gamme des rayons X durs, et pour des petits objets, l'approximation cinématique

est valide. L'intensité I($\overrightarrow{Q}$), diffusée élastiquement dans une direction définie par le transfert de moment $\overrightarrow{Q}$, est proportionnelle au carré du module de la somme des amplitudes diffusées par tous les électrons de l'objet diffractant.
Considérons le cas d'une surface bidimensionnelle. Soient N_1 et N_2 les nombres de motifs répétés suivant les deux directions portées par les vecteurs de base du cristal, $\overrightarrow{a_1}$ et $\overrightarrow{a_2}$. L'intensité diffusée par un cristal bidimensionnel de taille finie est la somme des amplitudes sur la maille unitaire ($N_1 \times N_2$). On définit les vecteurs de base du réseau réciproque par : $\overrightarrow{b_i}=\frac{2\pi(\overrightarrow{a_j}\times\overrightarrow{a_k})}{(\overrightarrow{a_i};\overrightarrow{a_j};\overrightarrow{a_k})}$ avec $\overrightarrow{a_3}$ un vecteur perpendiculaire au plan ($\overrightarrow{a_1}$,$\overrightarrow{a_2}$). Le vecteur $\overrightarrow{Q}=\overrightarrow{q_1}+\overrightarrow{q_2}+\overrightarrow{q_3}$ peut alors être exprimé dans la base de l'espace réciproque de la façon suivante : $\overrightarrow{Q}=\mathrm{h}\overrightarrow{b_1}+\mathrm{k}\overrightarrow{b_2}+\mathrm{l}\overrightarrow{b_3}$

Par convention, on définit : l perpendiculaire à la surface, h et k dans le plan de la surface. Avec $S_N(x) = \frac{sin^2(Nx/2)}{sin^2(x/2)}$, l'intensité du signal diffracté par une surface peut s'écrire sous la forme :

$$I_S^{2D} = PA_0^2\frac{e^4}{m^2c^4R^2}|F(\overrightarrow{Q})|^2 S_{N_1}(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a_1}).S_{N_2}(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a_2}) \tag{2.8}$$

où m, e, R sont respectivement la masse et la charge de l'électron et la distance d'observation et F($\overrightarrow{Q}$), P, A_0^2 sont respectivement les facteur de structure, le facteur de polarisation et l'intensité incidente des photons par unité d'aire.
Le nombre de mailles du cristal étant généralement très grand, l'intensité diffractée I_S^{2D} sera nulle partout excepté pour un ensemble de valeurs du vecteur de diffusion définies par : $\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a_1}=2\pi\mathrm{h}$ et $\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a_2}=2\pi\mathrm{k}$ avec h et k des entiers. Nous observerons donc un pic de diffraction que lorsque ces conditions seront satisfaites. Ces deux relations montrent que la condition de diffraction sur un réseau cristallin bidimensionnel ne dépend pas de la composante suivant la normale au cristal, c'est à dire suivant z. L'intensité diffractée sera donc différente de zéro le long d'une tige orthogonale au plan du cristal (on l'appelle généralement tige de troncature) (figure 2.8). L'intensité de ces tiges de diffraction peut s'écrire sous la forme :

$$I_{hk}^{2D} = PA_0^2\frac{e^4}{m^2c^4R^2}|F(\overrightarrow{hk})|^2 N_1^2.N_2^2 \tag{2.9}$$

qui est valide si seulement une monocouche atomique diffracte. C'est le cas lorsque la couche de surface a une périodicité différente du volume, comme par exemple dans le cas d'une reconstruction de surface.

Quand plusieurs couches existent dans la direction perpendiculaire, les tiges de diffraction sont modulés par la périodicité dans la troisième direction (figure 2.8). L'intensité aura la forme générale :

$$I_{hkl}^{3D} = PA_0^2\frac{e^4}{m^2c^4R^2}|F(\overrightarrow{Q})|^2 S_{N_1}(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a_1}).S_{N_2}(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a_2}).S_{N_3}(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a_3}) \tag{2.10}$$

Si l'on considère un matériau massif tronqué. L'équation 2.10 s'écrit :

$$I_{hkl}^{3D} = PA_0^2\frac{e^4}{m^2c^4R^2}|F(\overrightarrow{Q})|^2 S_{N_1}(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a_1}).S_{N_2}(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a_2}).I_l^{CTR} \tag{2.11}$$

avec

$$I_l^{CTR} = \frac{1}{2\sin^2(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a_3}/2)} \tag{2.12}$$

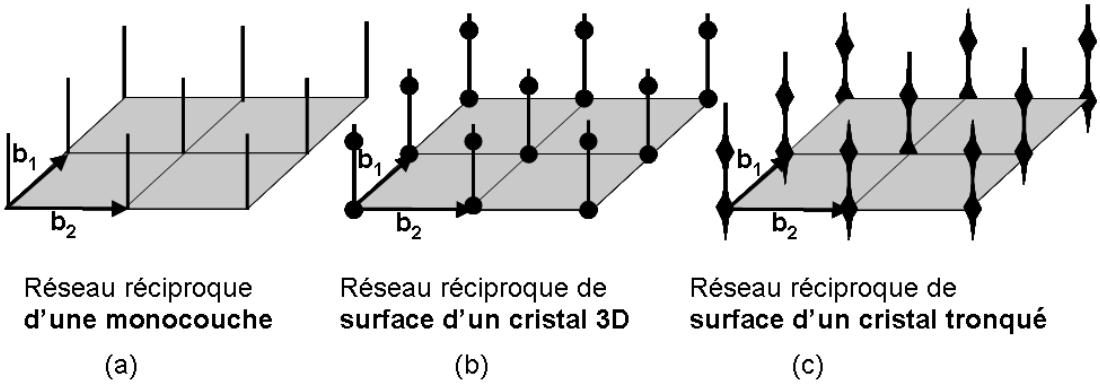


Fig. 2.8: *Représentation du réseau réciproque (a) d'une couche atomique, (b) de la surface d'un cristal 3D et (c) de la surface d'un cristal 3D tronqué.*

2.2.1.5 Diffusion aux petits angles (GISAXS)

Le principe de base du GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*) est illustré sur la figure 2.9. Un faisceau incident est envoyé en incidence rasante (voisine de α_c) sur la surface d'un échantillon. Il est diffusé par des hétérogénéités de tailles nanométriques de la densité électronique (rugosité, îlots, ...). Le signal de diffusion provenant des îlots est collecté par un détecteur (1D ou 2D) à un angle d'émergence α_f, dans le plan ($\overrightarrow{Q_{//}}$, $\overrightarrow{Q_{\perp}}$) de l'espace réciproque. L'intensité diffusée est mesurée en fonction de l'angle d'émergence α_f par rapport à la surface et en fonction de l'angle $2\theta_f$ par rapport au plan d'incidence. Cette diffusion contient des informations sur la forme, la hauteur et la taille latérale des îlots, ainsi que sur l'organisation des îlots les uns par rapport aux autres.

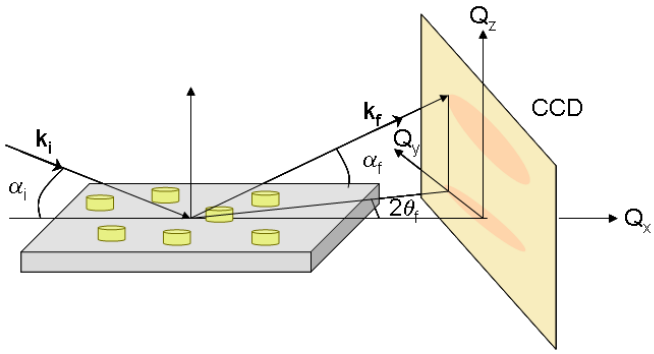


Fig. 2.9: *Géométrie typique d'une expérience de GISAXS.*

En première approximation, pour un îlot, se superposent de façon cohérente, quatre processus de diffusion schématisés sur la figure 2.10. A la diffusion directe par l'îlot, dite de Born, s'ajoutent des processus pour lesquels l'onde incidente ou l'onde diffusée est réfléchie par le sub-

strat. Cette approche est connue sous le nom de "l'approximation de Born de l'onde distordue" DWBA (*distorted-wave Born approximation*) [41]. L'intensité diffusée par des îlots déposés sur un substrat peut être décomposée en quatre termes. On peut l'écrire de la façon suivante :

$$I_{DWBA} = \{\frac{\mid 1 - n_{\Delta}^2 \mid}{2Re(1 - n_{\Delta})}[\widetilde{\chi_{\Delta}}(Q_{//}, Q_{\perp}) + R^f \widetilde{\chi_{\Delta}}(Q_{//}, -P_z) + R^i \widetilde{\chi_{\Delta}}(Q_{//}, P_z) + R^i R^f \widetilde{\chi_{\Delta}}(Q_{//}, -Q_z)]\}^2 \tag{2.13}$$

où n_{Δ} est l'indice de réfraction des îlots, $\widetilde{\chi_{\Delta}}$ est le facteur de forme des îlots, $Q_{//}$=(Q_x, Q_y) (resp. $Q_{\perp}$) est la composante du transfert de moment $\overrightarrow{Q}$ parallèle (resp. perpendiculaire) à la surface du substrat, P_z=k_z^f+k_z^i (où k_z^i et k_z^f sont les modules des vecteurs d'onde perpendiculaires au plan de la surface du substrat pour les ondes incidente et émergente, respectivement). R^i et R^f sont les réflectivités pour les ondes incidente et émergente.

Grâce à une analyse quantitative précise du signal aux petits angles, la technique GISAXS est un outil complémentaire de mesures de microscopie pour obtenir l'évolution de la taille, de la forme, des distributions de tailles et de l'arrangement spatial de nano-particules en train de croître, et en particulier pour des substrats isolants où d'autres méthodes, tel le STM, deviennent inadaptées.

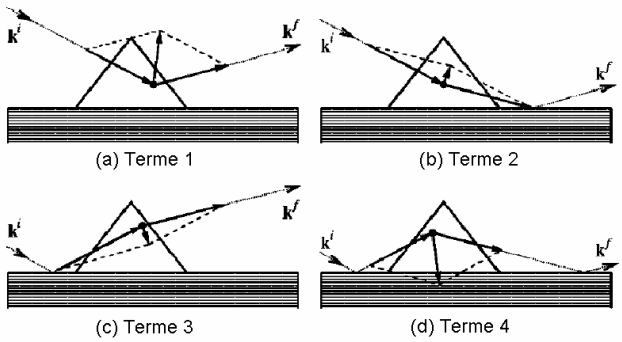


Fig. 2.10: *Les quatres termes de l'amplitude diffusée dans l'approximation DWBA. (a) Le faisceau incident est diffusé par un îlot et se dirige directement vers le détecteur. Ce terme constitue l'intensité diffusée dans l'approximation classique de Born. (b) Le faisceau incident une fois diffusé, est réfléchi par la surface et se dirige alors vers le détecteur. (c) Le faisceau incident est d'abord réfléchi par la surface avant d'être diffusé. (d) Les faisceaux incident et réfléchi sont tous les deux réfléchis. [41]*

Toutes les mesures de diffraction de rayons X décrites dans ce travail (GIXD et GISAXS) ont été réalisées sur les lignes ID01 et ID03 de l'ESRF à Grenoble.

2.2.1.6 Réflectivité résonnante des rayons X

La technique ainsi que le formalisme de la réflectivité magnétique résonante des rayons X polarisés XRMS (*X-Ray Resonant Magnetic Scattering*) sont précisément décrits dans le cours de J.-M. Tonnerre [42]. Nous allons ici en résumer les principaux aspects et détailler la démarche conduisant à la mesure d'un cycle d'hystérèse par XRMS.

- Principe de la technique :

Cette technique combine la sélectivité chimique et orbitale du XMCD et la capacité à sonder le profil de densité électronique le long de l'axe de croissance. La réflectivité consiste en la mesure de l'intensité d'un faisceau d'ondes électromagnétiques ou de particules réfléchies par une surface ou par une interface. Dans le cas de la réfléctivité spéculaire (c'est à dire lorsque l'angle du faisceau réfléchi α_f est égal à l'angle d'incidence α_i), les variations d'intensité du faisceau réfléchi sont reliées à la dépendance en profondeur de l'indice de réfraction moyenné sur les dimensions latérales de la surface ou de l'interface.
Dans le cas simple de la réflectivité, on mesure l'intensité en fonction du vecteur de diffusion $\overrightarrow{Q} = \overrightarrow{k_f} - \overrightarrow{k_i}$ perpendiculaire à la surface (I(Q)). Cette mesure permet d'accéder à différentes informations sur les interfaces de l'échantillon étudié (rugosité de l'interface, distance entre deux interfaces, et amplitude de l'indice de réfraction entre les interfaces).

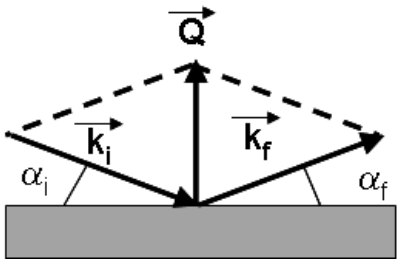


Fig. 2.11: *Principe de la réflectivité. Schéma présentant les vecteurs d'ondes incident et réflechi, le vecteur de diffusion et les angles.*

Dans le cas d'une expérience de réflectivité magnétique résonante, on mesure la modification de l'intensité réfléchie à une énergie voisine d'un seuil d'absorption, lors du renversement du champ magnétique appliqué. Alternativement, avec un faisceau polarisé circulairement, il est possible de renverser l'état de polarisation des photons. On mesure alors la dépendance en énergie de la réflectivité mesurée à un angle d'incidence fixe (I(E)) et/ou la dépendance angulaire de la réflectivité à une énergie fixe, choisie pour optimiser la sensiblité à l'effet magnétique (I(q)). Les propriétés magnétiques (amplitude et distribution d'aimantation) sont extraites à partir de l'affinement des spectres qui est très sensible aux paramètres structuraux de l'échantillon (épaisseur, rugosité, densité).

- Mesure de cycles d'hystérèses :

Des cycles d'hystérèses chimiquement sélectifs peuvent être mesurés par cette technique.
Il est tout d'abord important de définir une quantité essentielle : le rapport d'asymétrie R

$$R = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \tag{2.14}$$

Avec I^+, I^- les intensités réfléchies mesurées respectivement dans les conditions de polarisation et de champ magnétique C^+/+H (ou C^-/-H) et C^+/-H (ou C^-/+H).
En notant par C l'utilisation de la polarisation circulaire et par +/- la polarisation droite/gauche.

Pour mesurer un cycle d'hystérèse, on détermine tout d'abord le rapport d'asymétrie R obtenu à partir des mesures des intensités réfléchies $I^+(E)$ et $I^-(E)$ (figure 2.12). On détermine alors l'énergie qui optimise ce rapport d'asymétrie (c'est à dire l'extremum de R). La mesure du cycle d'hystérèse correspond à une mesure de l'intensité réfléchie à cette énergie en fonction du champ magnétique appliqué.

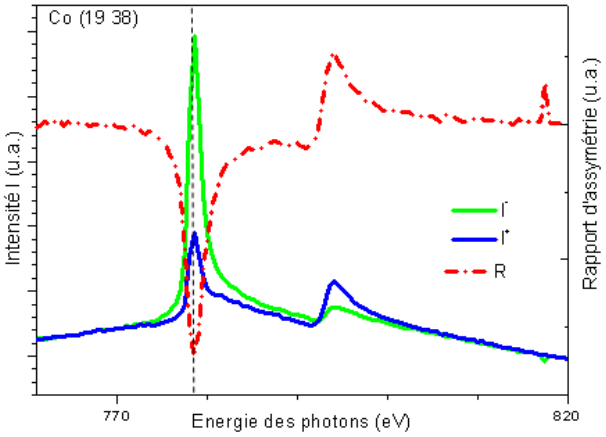


Fig. 2.12: *Mesures des intensités $I^+(E)$ et $I^-(E)$ réalisées aux seuils du cobalt à une incidence de 19 °. Le graphe en pointillé représente le rapport d'asymétrie calculé à partir de $I^+(E)$ et $I^-(E)$. Le trait vertical indique l'énergie pour laquelle le cycle d'hystérèse est mesurée.*

2.2.1.7 Diffraction de neutrons

Le neutron a la particularité d'interagir avec les noyaux des atomes (diffraction nucléaire) mais également avec les électrons non appariés des atomes magnétiques (diffraction magnétique). La diffraction neutronique peut être utilisée pour obtenir des informations structurales. On se souvient que dans le cas des rayons X, le facteur de structure électronique est fonction du facteur

de diffusion atomique, qui est directement relié au nombre d'électrons d'un atome donné. Dans le cas des neutrons, le facteur de structure nucléaire est fonction de la longueur de diffusion, également appelée longueur de Fermi. Il n'y a pas de relation simple entre les longueurs de diffusion de deux atomes de numéros atomiques voisins. Les neutrons offrent par conséquent un contraste totalement différent de celui des rayons X. Il en résulte qu'ils sont plus adaptés que les rayons X pour étudier la structure de certains composés à faible numéro atomique.
La diffraction des neutrons est par ailleurs utilisée pour étudier la structure magnétique des matériaux. En effet, avec son spin 1/2, le neutron interagit directement avec les électrons non appariés des atomes magnétiques, ce qui, même dans le cas des composés antiferromagnétiques, entraîne l'apparition de pic de Bragg magnétiques.
On définit un facteur de structure magnétique, tout comme il existe un facteur de structure nucléaire dans le cas de la diffraction nucléaire. On peut montrer que celui-ci est proportionnel au moment perpendiculaire au vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$, $\mathrm{M}_{\perp}(\mathbf{Q})$:

$$F_{mag}(\mathbf{Q}) \propto M_{\perp}(\mathbf{Q}) \tag{2.15}$$

Le principe de la mesure consiste à enregistrer l'intensité diffractée par les familles de plans cristallographiques ou magnétiques d'un cristal. L'analyse des mesures permet ensuite de modéliser les positions et/ou l'aimantation de tous les atomes de la structure.

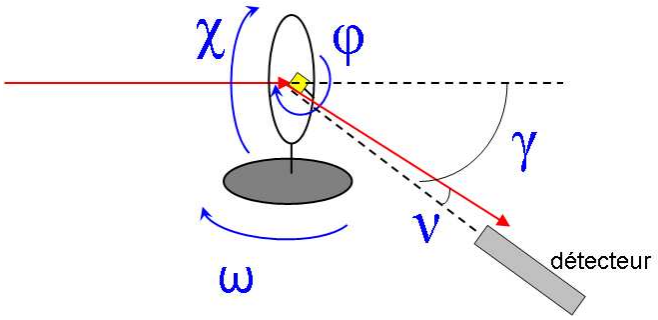


Fig. 2.13: *Dispositif expérimental du diffractomètre 4-cercles.*

Le diffractomètre 4-cercles est l'outil de choix pour les études structurales de monocristaux. Nous avons travaillé sur le diffractomètre 6T2 du Laboratoire Léon Brillouin (LLB). Trois longueurs d'ondes sont disponibles, λ=0.9 Å, 1.4 Å et 2.35 Å. Il est possible d'effectuer des mesures à basse température. Les gammes de température T=10 K à T=250 K peuvent être atteintes avec un "displex" fonctionnant à l'hélium gazeux uniquement. Deux types de détecteurs peuvent être utilisés : un détecteur ponctuel et un détecteur bidimensionnel (PSD).
Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.13. Quatre angles (ou cinq dans le cas du détecteur bidimensionnel) sont nécessaires pour définir les positions de l'échantillon et du détecteur : ω, χ et φ pour définir le cristal et γ pour repérer le faisceau diffracté (auquel il faut

rajouter ν pour le PSD).

2.2.2 Microscopie à effet tunnel : STM

Une mesure STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) consiste à amener une pointe très effilée très près de la surface jusqu'à ce qu'un courant tunnel s'établisse. La pointe est alors balayée sur la surface tout en détectant les variations du courant tunnel.

- Principe de la technique :

La technique du STM repose sur l'"effet tunnel" qui est un effet purement quantique dans lequel des électrons d'un matériaux conducteur pénètrent au travers d'une barrière de potentiel classiquement impénétrable (traditionnellement le vide) dans un deuxième conducteur.

Dans une première approche du fonctionnement du STM, on considère généralement deux électrodes polarisées, séparées par un isolant (par exemples, l'air, le vide ...). Lorsqu'on applique une faible tension entre les deux électrodes ($|eV| \ll \Phi$), la barrière de potentiel peut être modélisée par une forme trapézoïdale (figure 2.14) (E_{FG} et E_{FD} sont les niveaux de Fermi des deux électrodes, Φ_G et Φ_D, les travaux de sortie associés).

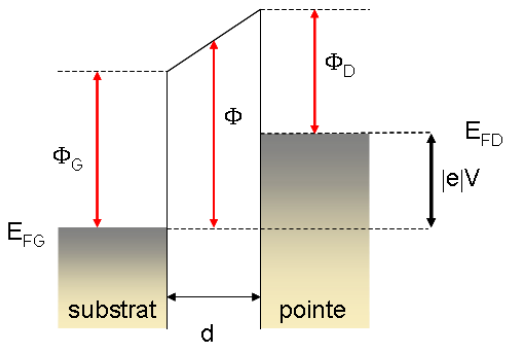


Fig. 2.14: *Modèle d'une jonction de microscope à effet tunnel. Une tension V est appliquée entre la pointe et l'échantillon.*

On peut démontrer que, dans ces conditions, le courant tunnel s'écrit [43] :

$$I_{tunnel} \propto V e^{-2Kd} \tag{2.16}$$

Avec

$$K = \frac{\sqrt{2m_e\Phi}}{\hbar} \tag{2.17}$$

m_e : masse de l'électron, d : la distance pointe-surface.

Dans cette expression, uniquement valable dans le cas des électrons libres et pour une faible tension V appliquée, le courant tunnel est directement proportionnel à la différence de potentiel V et dépend exponentiellement de la distance entre les deux électrodes, ce qui assure une très

bonne résolution verticale pour le microscope à effet tunnel.

- Mode courant constant :

Le microscope permet de balayer la surface suivant différents modes de fonctionnement :

- mode courant constant
- mode hauteur constante
- mode spectroscopique

Dans le mode courant constant (mode utilisé au cours de cette thèse), on assigne au courant une valeur donnée qui restera constante tout au long de la mesure, ce qui amènera la pointe du STM à suivre la topographie de l'échantillon. L'interprétation des images n'est pas triviale, car le contraste STM est aussi influencé par les propriétés électroniques de l'échantillon.

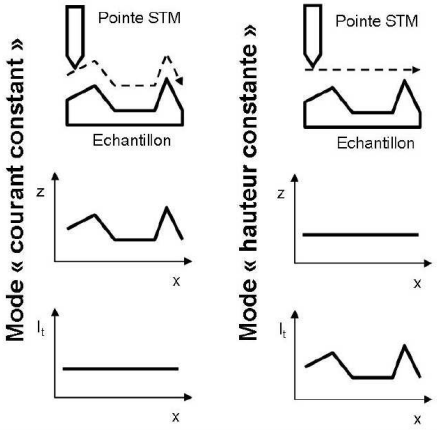


Fig. 2.15: *Comparaison des modes STM : mode "courant constant" et mode "hauteur constante" [44]*

- Dispositif expérimental :

Dans le cadre de cette thèse, les mesures ont été effectuées sur un VT-STM (*Variable Température STM*) sous ultravide, à l'ESRF (STM appartenant à la ligne ID08).

2.3 Caractérisations magnétiques

Les techniques de mesure du magnétisme permettent de sonder le magnétisme à différents niveaux :

- à l'échelle macroscopique : on sera sensible à des valeurs moyennes sur l'échantillon,
- à l'échelle microscopique : on pourra sonder directement le magnétisme de l'atome .

Précisons dès maintenant que le moment magnétique total est la somme de deux contributions : le moment de spin et le moment orbital. Les techniques de Kerr et VSM sont des mesures

du moment total, alors qu'avec le dichroïsme magnétique on peut accéder à chacune de ces contributions. Le moment orbital représente en général seulement 10% du moment magnétique total, il est fréquent d'assimiler moment total et moment de spin.

2.3.1 Caractérisations macroscopiques : MOKE et VSM

A l'échelle macroscopique, un matériau magnétique est caractérisé, entre autre, par son cycle d'hystérésis (mesure de l'aimantation du matériau en fonction d'un champ magnétique appliqué). Pour un matériau ferro/ferrimagnétique, celui-ci permet de définir plusieurs grandeurs (figure 2.16) :

- le champ coercitif (H_C),
- l'aimantation à saturation (M_S),
- et l'aimantation rémanente (M_R).

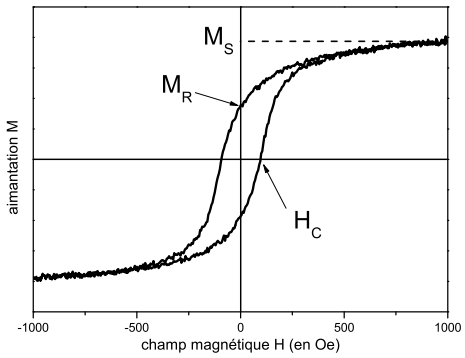


Fig. 2.16: *Cycle d'Hystérèsis (sur un échantillon Au/Co/α-Fe_2O_3). Avec : H_C le champ coercitif, M_S l'aimantation à saturation et M_R l'aimantation rémanente.*

Plusieurs techniques ont été utilisées au cours de ce travail de thèse pour enregistrer des cycles d'hystérèses : le magnétomètre à échantillon vibrant ou VSM (pour *Vibrating Sample Magnetometer*), l'effet Kerr, le dichroïsme magnétique circulaire XMCD et la réflectivité magnétique résonnante XRMS. Les deux premiers dispositifs sont disponibles au laboratoire du CEA.

2.3.1.1 Magnétomètre à échantillon vibrant VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*)

- Principe :

Le principe de la mesure consiste à faire vibrer verticalement à une fréquence f et avec une amplitude constante un échantillon magnétique placé au centre d'un bobinage de mesure.
Le flux induit dans les bobines de détection par un échantillon de moment **m**, soumis à une

vibration mécanique (mouvement sinusoïdal) s'écrit :

$$\Phi_z = \frac{B}{I} m \tag{2.18}$$

B étant le champ magnétique crée par un courant I au centre de la bobine.
La variation de flux magnétique induit une tension dans les bobines :

$$V = -\frac{d\Phi_z}{dt} = -\frac{dB(I)}{dz}\frac{dz}{dt} m \tag{2.19}$$

La mesure consiste à détecter cette différence de potentiel induite qui est directement proportionnelle au moment magnétique du matériau.

- Dispositif expérimental :

Les performances du VSM utilisé sont les suivantes [45] :

- Sensibilité : 10^{-9} A.m^2 à 300 K
- Champ magnétique maximum : 2.2 Tesla
- Température : 100 K-1000 K grâce à la présence d'un four et d'un système de refroidissement sous azote gazeux.
- Système de rotation permettant d'effectuer des mesures angulaires

Cette technique est assez facile à mettre en oeuvre et permet une caractérisation avancée des propriétés magnétiques d'un matériau. En effet, en plus de la mesure de cycles d'hystérésis, il est possible d'effectuer des mesures angulaires donnant ainsi des informations sur l'anisotropie de l'échantillon. Un autre atout de cette technique concerne l'aspect quantitatif : on a accès à la valeur du moment magnétique (moyennant une connaissance précise du nombre d'atomes magnétiques présents dans le matériau).

Nous verrons que notre système n'est pas adapté à cette technique à cause de la contribution paramagnétique du substrat de platine qui domine le signal. Pour extraire le signal utile, il est alors nécéssaire de soustraire une droite de pente positive. On perd ainsi la sensibilité de la technique.

2.3.1.2 Effet Kerr

- Principe et modèle :

L'effet Kerr magnéto-optique (MOKE : *Magneto Optical Kerr Effect* en anglais) résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique polarisée linéairement avec un milieu aimanté.
On distingue trois types de configurations, selon la direction du moment magnétique par rapport au plan d'incidence (figure 2.17) :

- Kerr Polaire : l'aimantation est perpendiculaire à l'échantillon et dans le plan d'incidence.

– Kerr Longitudinal : l'aimantation est dans le plan de l'échantillon et dans le plan d'incidence.
– Kerr Transverse : l'aimantation est dans le plan de l'échantillon et perpendiculaire au plan d'incidence.

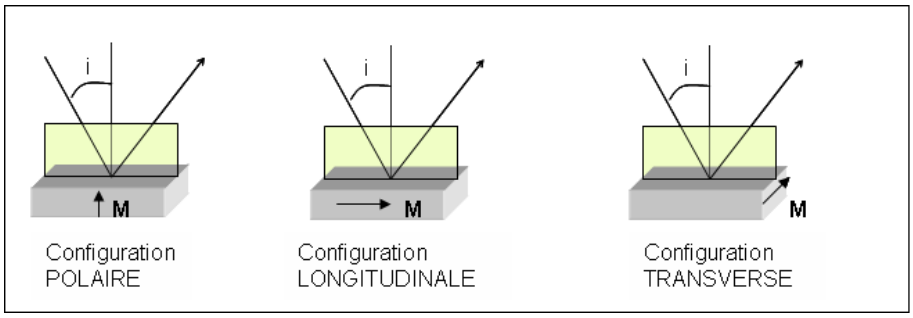


Fig. 2.17: *Les différentes configurations expérimentales pour la mesure de l'effet Kerr.*

En géométries polaire et longitudinale, une onde électromagnétique polarisée linéairement se transforme en une onde elliptique après réflexion sur le matériau magnétique. On décrit cette onde réfléchie elliptique par la rotation complexe de la polarisation [46] :

$$\Phi_k = \theta_k + i\varepsilon_k \tag{2.20}$$

avec θ_k l'angle de rotation de l'axe principal de l'ellipse par rapport à la direction initiale de polarisation (*rotation Kerr*), et ε_k l'angle d'ellipticité de l'ellipse (*ellipticité Kerr*) (cf. Figure 2.18).

En géométrie transverse, la polarisation d'une onde polarisée linéairement n'est pas modifiée, mais c'est la réflectivité qui change.
Dans nos expériences, nous avons travaillé en configuration longitudinale. Ainsi, dans la suite, je ne considérerai que cette géométrie.

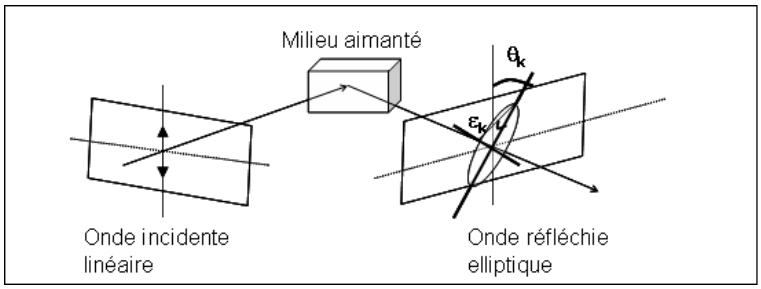


Fig. 2.18: *Réflexion d'une onde incidente linéaire sur un milieu aimanté.*

A partir de la théorie électromagnétique des effets magnéto-optiques, on montre qu'à l'incidence normale, la rotation Kerr complexe Φ_k est, au premier ordre, proportionnelle à l'aimantation M de l'échantillon [46]. Afin d'obtenir des cycles d'hystérésis d'aimantation, il suffit alors

de mesurer cette rotation Kerr en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué.

- Le dispositif expérimental :

Le montage optique est représenté sur la figure 2.19. Il est constitué des éléments suivants :

- une source laser (diode laser de longueur d'onde 670 nm, et de puissance 3 mW), un diaphragme à la sortie du laser permet d'ajuster l'intensité de celui-ci.
- un polariseur, (sélection de la polarisation linéaire incidente)
- l'échantillon, placé dans l'enceinte ultra-vide (pression de base 2.10^{-10} mbar) où se trouve l'aimant. Le champ maximal pouvant être appliqué est de 1500 Oe, avec un courant de 10 A dans la bobine.
- un analyseur, (détection de la polarisation après réflexion sur la surface)
- une photodiode.

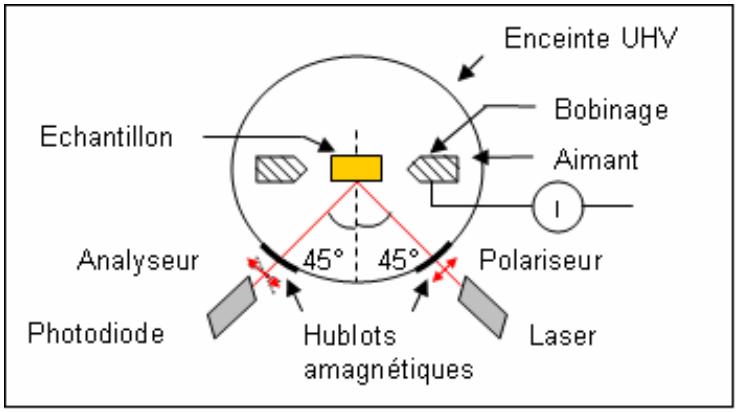


Fig. 2.19: *Dispositif expérimental en géométrie longitudinale.*

Si on règle l'analyseur de telle sorte qu'il est croisé avec le polariseur d'entrée, on mesure une intensité I proportionnelle à M^2, quadratique en M. L'intensité mesurée est alors très faible et la mesure peu précise. Une solution plus astucieuse consiste à analyser la lumière réfléchie avec un polariseur dont l'angle d'analyse se trouve à un petit angle de l'extinction. Ainsi, le photodetecteur mesure une intensité I proportionnelle à la rotation Kerr, et donc proportionnelle à l'aimantation M. L'intensité mesurée est de la forme [47] :

$$I \approx \delta^2 I_0 (1 + \frac{2\theta_k}{\delta}) \tag{2.21}$$

Ce dispositif expérimental est directement connecté à la chambre d'épitaxie, il est alors possible d'effectuer des mesures sur des échantillons non recouverts d'une couche protectrice.

2.3.2 Caractérisations microscopiques : techniques basées sur l'absorption des rayons X

Les deux techniques qui vont être introduites dans les paragraphes suivants reposent sur la spectroscopie d'absorption de rayons X. Elles présentent donc une sélectivité chimique et une sélectivité orbitalaire. Ces deux techniques exploitent de plus la polarisation de la lumière pour obtenir des informations magnétiques.

2.3.2.1 Dichroïsme magnétique : XMCD et XMLD

Le dichroïsme traduit, de manière générale, la dépendance de l'absorption à la polarisation de la lumière. A cet effet, il n'existe dans un matériau que si la symétrie sphérique des orbitales électroniques de l'atome est brisée. Les principaux effets dichroïques étudiés concernent une brisure de symétrie :

- soit par un champ magnétique (matériaux ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique), et on parle de dichroïsme magnétique circulaire ou linéaire.
- soit par un champ cristallin et dans ce cas on parle de dichroïsme linéaire naturel (XNLD).

Notons qu'un champ magnétique peut induire un dichroïsme circulaire et un dichroïsme linéaire alors que le champ cristallin ne peut induire qu'un dichroïsme linéaire.

- Du calcul à l'observation :

Le premier spectre de dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X a été calculé par Erskine et Stern [48]. Dix ans plus tard, Thole *et al.* [49] suggérèrent l'existence d'un effet de dichroïsme linéaire (c'est à dire dépendant de l'orientation relative du champ électrique et de l'aimantation) aux seuils $M_{4,5}$ des métaux de terre rare. Peu après, et grâce aux développements des sources de rayonnement synchrotron, van der Laan *et al.* [50] confirmaient expérimentalement l'effet dichroïque prédit par Thole aux seuils $M_{4,5}$ du terbium. Schütz *et al.* mesurèrent le premier signal de dichroïsme circulaire au seuil K du fer et du nickel [51]. Plus tardivement, il a été mesuré aux seuils $L_{2,3}$ du fer et du cobalt par C.T. Chen *et al.* dans le domaine des rayons X mous [52].

Si le dichroïsme magnétique circulaire (XMCD pour *X-ray Magnetic Circular Dichroism*) et linéaire (XMLD pour *X-ray Magnetic Linear Dichroism*) dans le domaine des rayons X sont toutes les deux des techniques qui permettent de sonder le magnétisme à l'échelle microscopique, le dichroïsme magnétique linéaire est moins utilisé parce qu'il ne donne qu'une information sur la valeur moyenne du carré de l'aimantation $\langle M \rangle^2$ (sur un site chimique et une orbitale spécifique) et surtout parce qu'il ne permet pas de séparer les effets magnétiques des effets cristallins. A partir d'un signal de dichroïsme magnétique circulaire, qui est proportionnel à $\langle M \rangle$, il est au contraire possible de déterminer à la fois les valeurs des moments magnétiques orbital et de spin en utilisant les règles de somme [53–55]. Dans la suite, on ne développera que cette dernière technique.

- Principe et modèle :

Dans un matériau magnétique, le dichroïsme magnétique circulaire correspond, par définition, à la différence d'absorption pour la lumière polarisée circulairement droite (notée C^+ dans la suite) et gauche (C^-). On observera un signal de dichroïsme magnétique circulaire suivant l'orientation relative de l'aimantation et du moment cinétique des photons.

Un modèle à deux étapes a été proposé pour comprendre l'origine du dichroïsme magnétique circulaire [56]. Considérons par exemple l'absorption aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transitions 3d. Dans la première étape, des photons polarisés circulairement droite ou gauche excitent des photoélectrons des niveaux de coeur 2p. Le rapport des nombres de photoélectrons spin-up et spin-down n'est pas le même aux seuils L_2 et L_3, en raison du couplage spin-orbite sur les niveaux 2p. Dans la seconde étape, la bande de valence agit comme un détecteur de spin. Les photoélectrons sondent sélectivement les états spin-up ou spin-down des bandes 3d. Si le matériau ne possède pas d'aimantation, il n'y a pas de différence entre les densités d'états spin-up ou spin-down, donc pas de signal XMCD.

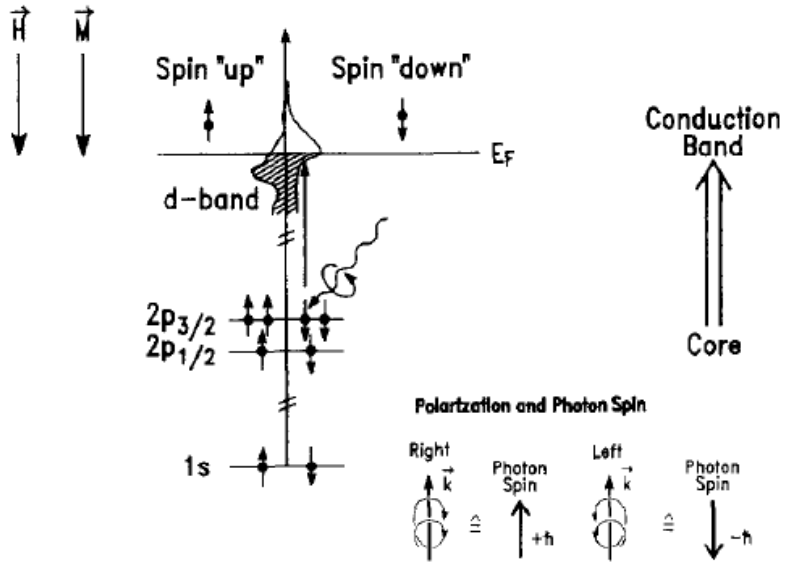


Fig. 2.20: *Modèle phénoménologique à deux étapes expliquant l'origine du dichroisme circulaire [56].*

Le signal XMCD aux seuils $L_{2,3}$ fournit un certain nombre d'informations. A partir de mesures de spectres XAS et XMCD, il est possible de déterminer le moment orbital et le moment de spin de l'atome sondé par application des règles de sommes (cf. Annexe 2) [53–55]. De plus, l'intensité du signal XMCD est proportionnelle à la projection du moment magnétique de l'atome sondé par rapport à la direction de propagation des photons incidents. Il est alors possible de suivre l'évolution de l'aimantation au cours d'un cycle d'hysteresis de façon selective dans un matériau contenant par exemple plusieurs éléments magnétiques [57].

- Le dispositif expérimental :

Les mesures de dichroïsme ont été réalisées sur plusieurs synchrotrons sur des lignes fonctionnant dans le domaine des rayons X mous : à l'ESRF sur la ligne ID08 [58], à SLS sur la ligne SIM [59] et à BESSY sur les lignes UE 46 et UE 56 [60]. Hormis la première expérience à l'ESRF, nous avons toujours utilisé la station expérimentale développée par J.-P. Kappler, Ph. Sainctavit et gérée par trois instituts : l'IPCMS (J.-P. Kappler), l'IMPMC (Ph. Sainctavit) et SOLEIL (Ph. Ohresser).

Cette station expérimentale, que l'on dénommera par l'acronyme TBT pour *Très Basses Températures*, est composée de deux chambres : une chambre de préparation et une chambre expérimentale comprenant le cryostat et l'aimant supraconducteur (figure 2.21). Avec ce dispositif expérimental, il est possible d'atteindre des champs magnétiques très intenses (jusqu'à 7 T) et de très basses températures avec l'insert mK (jusqu'à 300 mK). Les spectres d'absorption sont mesurés en rendement total d'électrons (TEY) par la méthode du courant échantillon et normalisés à l'intensité du faisceau incident.

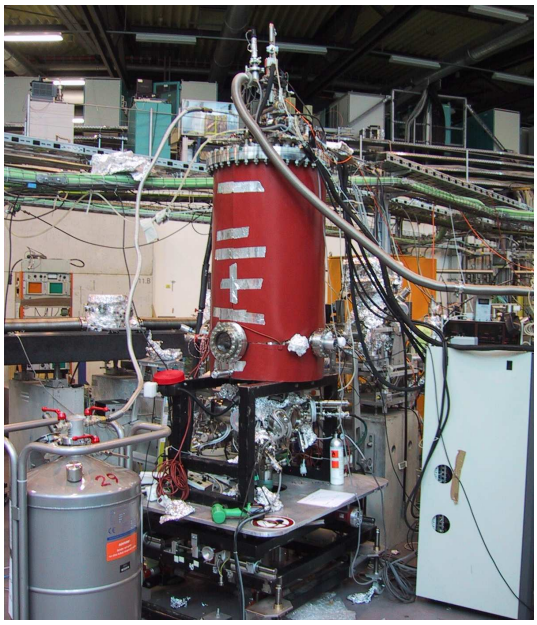


Fig. 2.21: *Montage TBT*

- Notations :

Le schéma expérimental des mesures basées sur l'absorption de rayons X (XAS, XMLD et XMCD) est présenté sur la figure 2.22. L'angle θ y est définit comme l'angle entre la normale à l'échantillon **c** et la direction des photons **k** : (**c**,**k**) ou encore comme l'angle entre le vecteur champ électrique de polarisation **E** et le plan (111) (ou (0001) dans le système hexagonal).

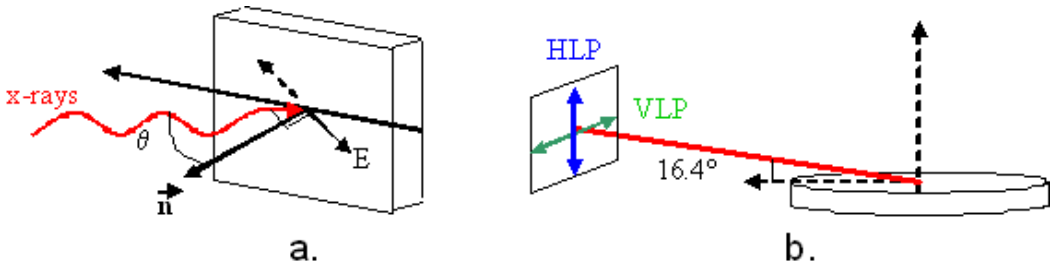


Fig. 2.22: *schéma expérimental pour les mesures d'absorptions de rayons X (XAS). Les polarisations linéaires horizontale (HLP) et verticale (VLP) sont définies sur (b).*

Dans cette configuration expérimentale, le signal dichroïque XMLD est obtenu à partir des spectres d'absorption XAS enregistrés en incidence rasante avec le champ électrique dans le plan ou perpendiculaire au plan selon la polarisation linéaire de la lumière. Les conventions de notations diffèrent selon le lieu où l'expérience a été réalisée. J'adopterai la convention suivante : la polarisation horizontale (qui sera notée par la suite HLP pour *Horizontal Linear Polarization*) correspondra à la situation où le champ électrique $\overrightarrow{E}$ est perpendiculaire au plan, et la polarisation verticale (dont l'abréviation sera VLP pour *Vertical Linear Polarization*) à la situation où $\overrightarrow{E}$ est contenu dans le plan (0001) de l'échantillon (figure 2.22) dans la configuration incidence rasante.

Le traitement des données est détaillé dans l'annexe 2.

2.3.2.2 Spectromicroscopie : X-PEEM

- Principe :

La spectromicroscopie X-PEEM (*X-ray PhotoElectron Emission Microscopy*) est une technique basée sur la spectroscopie d'électrons en rayon X et la microscopie électronique à basse énergie, elle allie ainsi la sélectivité chimique caractéristique de la spectroscopie à la résolution spatiale [61, 62]. La technique d'X-PEEM consiste à détecter les électrons photoémis suite à la désexcitation d'un niveau de coeur lors de l'absorption d'un photon (séléctivité chimique), à partir d'une région définie de la surface de l'échantillon étudié (résolution spatiale). On obtient ainsi une cartographie chimique et compositionnelle de la surface. Les électrons photoémis peuvent être aussi analysés en variant l'énergie cinétique (mode photoémission), l'énergie des photons incidents (mode absorption), ou bien l'hélicité de la lumière (dichroïsme). Dans la suite, seulement ces deux derniers modes sont considérés.

- Dispositif expérimental :

Un échantillon est illuminé par un faisceau de rayon X monochromatique moyennement focalisé (quelques μm^2), de façon à éclairer tout le champ de vue du microscope. Si l'énergie du photon est suffisante, le photon est absorbé, et donne lieu à l'émission de photoélectrons. Ces derniers sont ensuite collectés, multipliés et projetés sur un détecteur à l'aide d'une colonne de microscopie électronique, constituée de lentilles électroniques. La résolution latérale de l'instrument est déterminée par l'optique électronique. Les meilleures résolutions obtenues actuellement sont de l'ordre de 20 nm avec des rayons X.
Les expériences d'X-PEEM ont été réalisées à SLS sur la ligne SIM ([59]) et à Elettra sur l'instrument français de la ligne Nanospectroscopy (LEEM-PEEM (Elmitec GmbH), développé par R. Belkhou [63]).

- Modes de contraste :

Le contraste observé sur une image X-PEEM peut avoir de multiples origines. La microscopie X-PEEM repose sur l'absorption ; le premier mécanisme de contraste est lié à l'énergie des photons incidents. En faisant varier cette énergie, il est possible de sonder un matériau en se plaçant à l'un des seuils d'absorption d'un élément constituant. La microscopie X-PEEM permet ainsi d'obtenir un contraste chimique, et de sonder, par exemple, indépendamment chacune des couches d'un système multicouches composé d'éléments chimiques différents.
Le contraste des images X-PEEM peut être également influencé par la topographie de l'échantillon. Comme le montre la figure 2.23, le champ électrique à la surface de l'échantillon peut dépendre de sa topographie. Les trajectoires des électrons sont alors perturbées, il en résulte que les protubérances apparaissent plus sombres et les creux plus clairs.

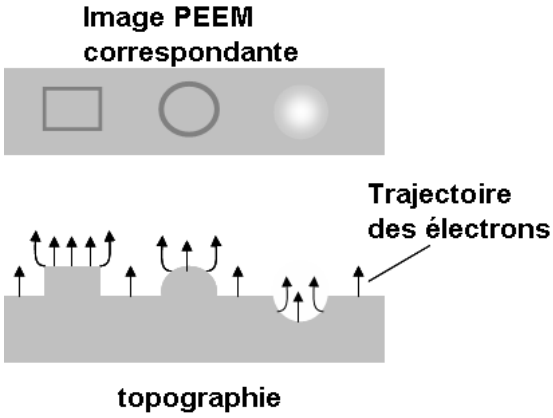


Fig. 2.23: *Illustration du contraste topographique dans les images X-PEEM*

En exploitant la polarisation de la lumière, il est également possible d'obtenir un contraste magnétique. Cette technique combine la microscopie X-PEEM au dichroïsme magnétique XMCD-XMLD permettant ainsi de visualiser les domaines ferromagnétique et antiferromagnétique.

Le dichroïsme circulaire magnétique permet, en mesurant les anisotropies de seuils d'absorption en fonction de la polarisation et de l'orientation relative du faisceau de photons et de l'aimantation, de déduire la valeur et la direction du moment magnétique. La figure 2.24 présente un exemple d'images magnétiques. L'image est obtenue en enregistrant deux images, une en polarisation circulaire droite I^+ et l'autre en polarisation circulaire gauche I^- . L'image assymétrique $\frac{I^+-I^-}{I^++I^-}$ reflète la structure en domaines ferromagnétiques de l'échantillon. Les zones sombres et claires correspondent aux domaines où l'aimantation est respectivement orientée parallèlement ou anti-parallèlement à l'incidence de la lumière. Les régions grises correspondent aux zones où l'aimantation est perpendiculaire.

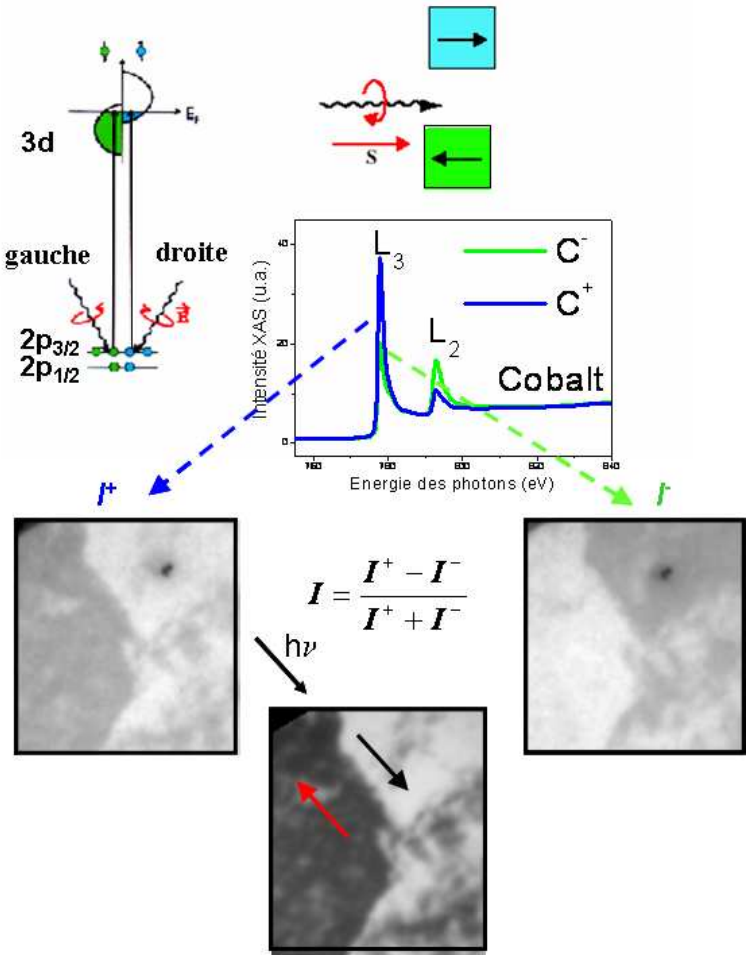


Fig. 2.24: *Image de domaines magnétiques enregistrée au seuil L_3 du cobalt à partir des images enregistrées au seuil L_3 en polarisation circulaire droite I^+ et gauche I^-.*

Les domaines antiferromagnétiques peuvent être sondés en utilisant le polarisation linéaire de la lumière. L'utilisation du dichroïsme magnétique linéaire XMLD peut permettre de remonter à l'orientation des domaines antiferromagnétiques en mesurant les anisotropies de charges induites

par la présence d'un axe antiferromagnétique. Il faut toutefois rester vigilant sur l'interprétation des images XMLD-X-PEEM, du fait que l'anisotropie du champ cristallin contribue aussi au signal dichroïque linéaire. Dans le cas de l'hématite, celle-ci est négligeable [64] ce qui nous permet de visualiser les domaines antiferromagnétiques de α-Fe_2O_3 . Les images XMLD sont formées en utilisant la structure fine des mutliplets aux seuils L_2 ou L_3.

- Notations :

Pour alléger l'écriture, je noterai :

– (E) (P1) *vs* (P2) : l'image résultant de l'opération suivante :

$$\frac{Image(E, Polarisation1) - Image(E, Polarisation2)}{Image(E, Polarisation1) + Image(E, Polarisation2)} \tag{2.22}$$

– (P) (E1) *vs* (E2) : l'image résultant de l'opération suivante :

$$\frac{Image(E1, Polarisation) - Image(E2, Polarisation)}{Image(E1, Polarisation) + Image(E2, Polarisation)} \tag{2.23}$$

Les différentes combinaisons d'images sont décrites en annexe 3.

2.4 Conclusion

L'ensemble des techniques expérimentales décrites dans cette partie ont été utilisées dans ce travail de thèse. Certaines techniques sont des mesures macroscopiques alors que d'autres permettent de sonder certaines caractéristiques au niveau microscopique, voire atomique. Nous avons combiné ces approches pour décrire, à différentes échelles d'observation, notre sujet d'étude. Les mesures basées sur l'absorption de rayons X exploitent un processus atomique, on sonde ainsi l'atome. La détection ensuite collecte l'information soit localement comme pour la microscopie X-PEEM soit sur une assemblée d'atomes.

De plus, plusieurs techniques utilisant le rayonnement synchrotron ont été exposées. Comme nous le verrons dans la suite, nous nous sommes appliqués à combiner l'ensemble de ces mesures, issues aussi bien de techniques disponibles au laboratoire que de techniques sur de grands instruments. Ces différentes approches complémentaires se sont révélées être très enrichissantes.

Chapitre 3
Propriétés des films minces d'hématite

Chapitre 3

Propriétés des films minces d'hématite

Ce chapitre est consacré à l'étude des films minces d'hématite déposés au laboratoire sur substrats de Pt(111) et α-Al_2O_3 (0001) monocristallins. La première partie introduit les oxydes de fer, et leurs différentes propriétés. Nous détaillerons plus particulièrement le cas de l'hématite, l'oxyde utilisé en tant que substrat dans cette thèse et pour laquelle il nous a semblé nécessaire de bien caractériser ses propriétés avant d'aborder les dépôts de Co . Ensuite, une description de la croissance de couches minces d'hématite sera présentée. Comme nous le préciserons dans la suite, ce travail s'inscrit dans la continuité d'une thèse dédiée à la croissance de films d'oxydes de fer, nous avons ainsi pu bénéficier du savoir-faire du laboratoire pour faire croître des films minces d'hématite. Les parties suivantes sont consacrées à la description des propriétés magnétiques de l'hématite tant d'un point de vue théorique que dans une approche expérimentale.

3.1 Introduction - les oxydes de fer

3.1.1 Les oxydes de fer

Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature. On les trouve dans la croûte terrestre (roche, minerai), dans l'eau (érosion par l'eau, rivières ...) et dans les organismes biologiques (corps humain, animaux, plantes). Ils ont été utilisés très tôt par l'homme : déjà, au temps de la préhistoire, les peintures rupestres contenaient des pigments d'oxydes de fer. Ensuite, ils ont été utilisés dans bien d'autres domaines (physique-chimie-biologie). Les composés du fer ont beaucoup d'applications. Les pigments contenant de l'oxyde de fer sont employés dans les enduits et comme colorants dans la céramique, le verre, les plastiques, le caoutchouc etc.
Il existe 16 oxydes de fer que l'on peut classer en deux catégories : les hydroxydes et les oxydes. Nous ne parlerons que de cette dernière catégorie. Comme précisé dans l'introduction de cette partie, nous ne voulons pas détailler chaque oxyde mais plutôt présenter les principales propriétés qu'ils possèdent. Le tableau 3.1, ci-dessous, propose une synthèse de l'ensemble de ces informations. Les oxydes de fer, excepté la magnétite, peuvent être considérés comme des semiconducteurs (SC) (car les gaps sont inférieurs à 5 eV) [66] ou comme des isolants (car les gaps sont supérieurs à 2 eV). Ils se situent à la frontière entre deux définitions, et dans un soucis de

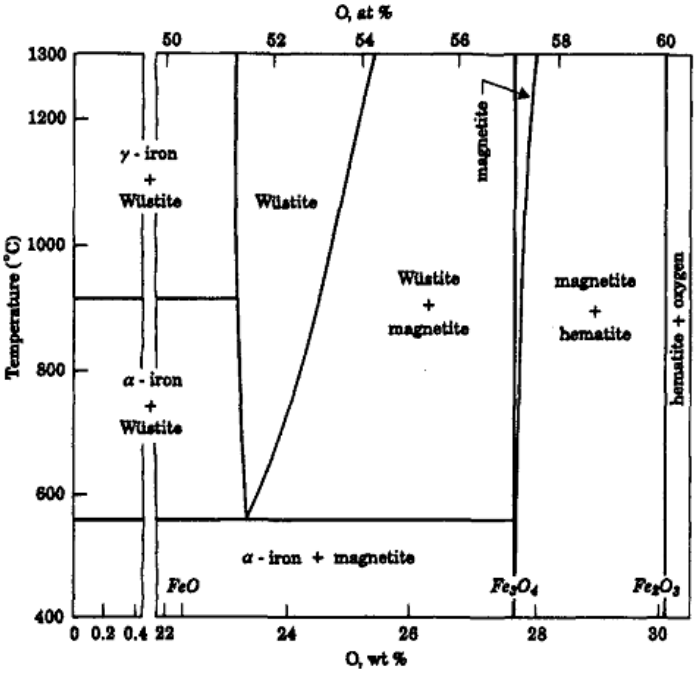


Fig. 3.1: *Diagramme de phases du fer et de ses oxydes [65]*

rigueur, nous retiendrons que pour ces oxydes de fer, le niveau de Fermi est compris dans le gap, dont la valeur avoisine 2 eV.

Le diagramme de phases du système fer-oxygène est représenté sur la figure 3.1. Les domaines de stabilité précisés sur ce diagramme sont valables en volume à l'équilibre thermodynamique. Ce type de diagramme doit donc être considéré avec précaution dans le cas des couches minces.

3.1.2 L'hématite : α-Fe_2O_3

L'hématite est la forme la plus stable (car la plus oxydée) des oxydes de fer. Le nom de l'hématite est emprunté au latin haematites, lui même emprunté du grec $\alpha\iota\mu\alpha\tau\iota\tau\eta\zeta$, dérivé de $\alpha\iota\mu\alpha$ qui signifie "sang". Cela fait référence à la couleur rouge sang d'une poudre d'hématite.

L'hématite a suscité beaucoup d'intérêt en raison de son large champ d'applications : synthèse de ferrites, catalyseurs, colorants, protection contre la corrosion, etc...

3.1.2.1 Historique de fabrication

Des monocristaux naturels d'hématite existent dans la nature et ont été recueillis dans différentes parties du monde (Brésil, Japon, Canada, etc...). Ces cristaux contiennent des impuretés et dans le but d'étudier des surfaces de très grande pureté, plusieurs équipes, dans les années 1960, se sont intéressées à la croissance de monocristaux synthétiques d'hématite pure ou dopée.

Nom	Formule chimique	Structure cristallographique	Propriétés électroniques	Températures critiques	Structure magnétique
Hématite	α-Fe_2O_3	Hexagonal (rhomboèdrique) R$\bar{3}$c (corindon)	Semi-conducteur (n) Gap = 2.2 eV	T_N= 956 K	*canted* AF
		Fe^{3+} en sites octaédriques		Transition de Morin 260 K	AF
Magnétite	Fe_3O_4	Cubique Fd3m (spinelle inverse)	Semi-conducteur (n ou p) Gap = 0.1 eV (demi-métal)	T_C=850 K	Ferrimagnétique
		Sites tétraédriques (Fe^{3+}) et octaédriques (Fe^{2+} et Fe^{3+})		Transition de Verwey 120 K	
Maghémite	γ-Fe_2O_3	Cubique ou tetratgonal Fd3m Fe^{3+} en sites octaédriques et tétraédriques	Semi-conducteur (n) Gap = 2.01 eV	T_C=820-986 K	Ferrimagnétique
Wüstite	$Fe_{1-x}O$	Cubique Fm3m	Semi-conducteur (p) Gap = 2.3 eV	T_N=203-211 K	AF

Tab. 3.1: *Quelques propriétés des oxydes de fer [66]*

Notons que dans les conditions usuelles (pression et température ambiante) l'oxygène moléculaire n'est pas suffisamment oxydant pour que l'hématite puisse se former. L'étude des couches minces ne s'est développée qu'à partir des années 90 suite à l'avènement de nouvelles techniques de dépôt en couche mince : dépôt en phase vapeur, pulvérisation par faisceau d'ions ou plasma, ablation laser, épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma.

3.1.2.2 Structure cristallographique

L'hématite cristallise dans le réseau de structure corindon comme l'alumine α-Al_2O_3 (groupe d'espace R$\bar{3}$c). On peut choisir de l'indexer aussi bien dans le système rhomboédrique que dans le système hexagonal (figure 3.2). La structure hexagonale de l'hématite consiste en un empilement hexagonal compact d'oxygènes O^{2-} le long de l'axe **c**≡ [0001]. Les cations Fe^{3+} viennent remplir 2/3 des sites octaédriques qui sont légèrement distordus. La position des atomes ainsi que les paramètres de maille ont été précisément déterminés par R.L. Blake en 1966 [67] dans le système hexagonal :

$$a = b = 5.038 \text{ et } c = 13.772 \tag{3.1}$$

et dans le système rhomboèdrique :

$$a = 5.4279 \text{ et } \alpha = 55^{\circ}16' \tag{3.2}$$

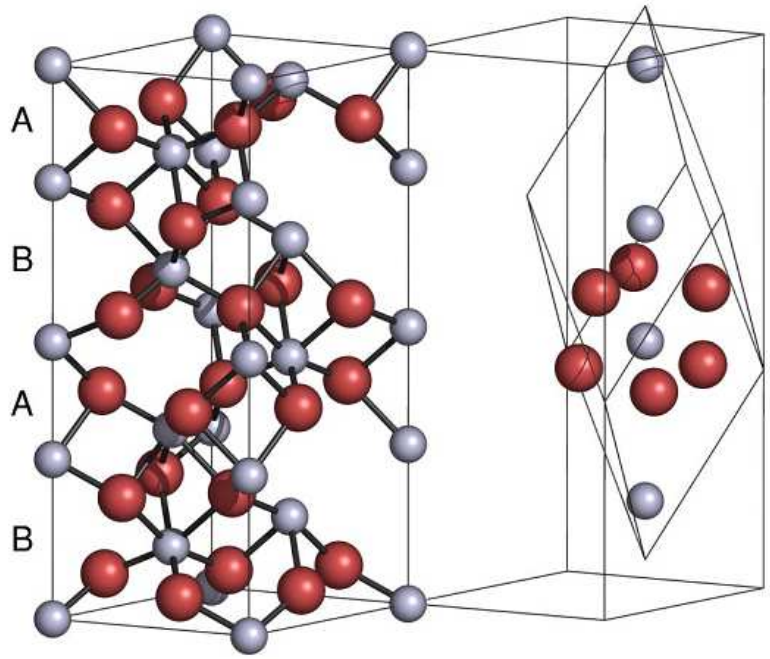


Fig. 3.2: *Maille élémentaire de l'hématite dans le système hexagonal (à gauche) et dans le système rhomboèdrique (à droite). Les petites sphères bleues (resp. grandes rouges) représentent les atomes de fer (resp. oxygène). Cette figure met en évidence deux types d'atomes de fer selon [111], ceux notés A ayant une distance Fe-Fe plus courte que les B.*

3.1.2.3 Propriétés magnétiques

D'un point de vue électronique, l'hématite est composée de cations Fe^{3+} et d'anions O^{2-}. Fe^{3+} a pour configuration électronique : $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6 3d^5$. Les électrons de valence 3d vont être à l'origine des propriétés électroniques, magnétiques ainsi que de certaines propriétés spectroscopiques. Ces électrons subissent une forte répulsion coulombienne ce qui va générer une levée de dégénérescence des niveaux d, avec un gap de l'ordre de 2 eV, ce qui confère à l'hématite son caractère isolant (ou semiconducteur selon la définition). L'hématite est généralement considérée comme un isolant à transfert de charge entre les cations Fe^{3+} et les ligands O^{2-} (ce dernier point est encore à ce jour, le sujet de nombreuses controverses [68, 69]).

<u>La transition de Morin :</u>

Dans l'hématite, les ions Fe^{3+} adoptent un ordre magnétique de type antiferromagnétique, dans lequel l'interaction de superéchange prédomine sur l'échange direct. La température de Néel est de T_N=956 K. La structure magnétique de α-Fe_2O_3 a été déterminée par Shull *et al* en 1951

à partir de mesures de diffraction de neutrons et de rayons X [70]. Une transition du premier ordre avec la température et spécifique à l'hématite a été mise en évidence : au-dessus d'une température T_M (température de Morin $T_M \sim 263$ K pour un monocristal pur), les moments magnétiques sont alignés dans le plan (111) (du système rhomboèdrique) avec un arrangement du type + - - + (figure 3.3) et en-dessous de T_M, les moments sont orientés selon l'axe [111], selon un arrangement antiferromagnetique ([70–73]).

En champ nul, c'est la compétition entre le terme d'anisotropie magnétocristalline et le terme d'anisotropie dipolaire qui conduit à la réorientation des spins à T_M. Ces deux termes sont du même ordre de grandeur mais de signe opposé et évoluent différemment avec la température.

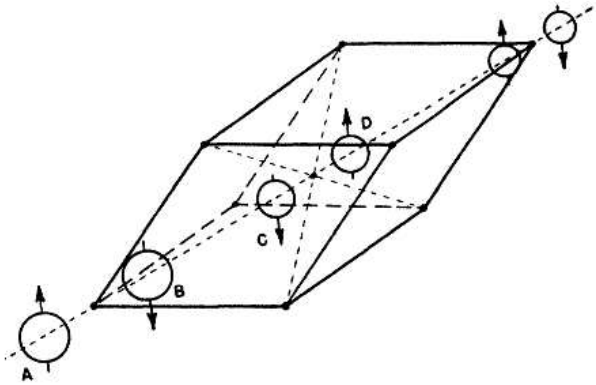


Fig. 3.3: *Structure magnétique de l'hématite à température ambiante. La maille élémentaire rhomboèdrique contient 4 atomes de fer comme le montre la figure [70].*

Canted antiferromagnetism **:** D'autres études, menées par différentes équipes, ont ensuite proposé une légère inclinaison des moments (de l'ordre de 0.29 mrad) par rapport au plan (111) pour $T > T_M$, donnant lieu à un ferromagnétisme résiduel (*canted antiferromagnetism* ou *weak ferromagnetism* (WF) en anglais). Dzialoshinkii a développé une théorie qui pourrait expliquer l'origine de ce faible ferromagnétisme, en ajoutant un terme à l'énergie d'Heisenberg qui proviendrait du couplage spin-orbite associé aux symétries du cristal [74].

Pour résumer :
- $T < T_M \Rightarrow$ α-Fe_2O_3 est antiferromagnétique (AF)
- $T_M < T < T_N \Rightarrow$ α-Fe_2O_3 est antiferromagnétique + ferromagnétisme résiduel (WF)

3.2 Films minces d'hématite

3.2.1 Elaboration des couches minces de α-Fe_2O_3 (0001)

Nous avons bénéficié des connaissances acquises au cours de la thèse d'Eric GUIOT (réalisée au laboratoire dans la période 1995-1998) sur la croissance des oxydes de fer. Nous allons donc rapidement présenter les différentes étapes de l'élaboration de films minces d'hématite, sans entrer dans le détail de la démarche (qui a déjà été donnée dans les références [75–77]).

Les échantillons sont fabriqués par épitaxie par jets moléculaires (EJM). Cette technique est une technique de croissance de couches minces par réaction de flux atomiques ou moléculaires avec un substrat cristallin porté à une température adéquate et sous ultravide. Cette méthode présente de nombreux avantages. D'une part, elle se caractérise par une vitesse de dépôt faible, ce qui permet une bonne précision sur l'épaisseur de matériau déposé et souvent un réseau cristallin de bonne qualité. D'autre part, la croissance se fait dans une enceinte où règne un vide de base de $\approx 5.10^{-11}$ mbar. La pollution y est donc fortement limitée.

Deux types de substrats ont été utilisés au cours de ce travail de thèse : le platine Pt(111) et l'alumine α-Al_2O_3 (0001). Ces derniers sont moins coûteux mais n'ont été que très peu utilisés dans ce travail. En effet, ils ne permettent pas d'évacuer les charges qui s'accumulent dans l'hématite, ce qui constitue un handicap rédhibitoire lors de mesures spectroscopiques. Les substrats de platine, contrairement aux substrats d'alumine, de part leur caractère métallique, présentent l'avantage de supprimer tout effet de charge. Nous avons donc adapté le type de substrat aux mesures envisagées : pour les mesures spectroscopiques (absorption, dichroïsme magnétique, photoémission ...) on a choisi le substrat de platine et pour les expériences d'effet Kerr on a préféré le substrat d'alumine. Néanmoins, il est important de différencier les résultats issus d'échantillons avec différents substrats, car il existe des différences notoires (sur la structure notamment) et il ne s'agit plus strictement du même système comme nous le verrons dans la suite (partie 3.4.1). Dans cette partie, nous allons présenter l'élaboration de films minces d'hématite sur ces deux substrats. Celle-ci se fait en plusieurs étapes que nous allons détailler. Précisons dès maintenant que chacune de ces étapes se fait dans une enceinte ultra-vide.

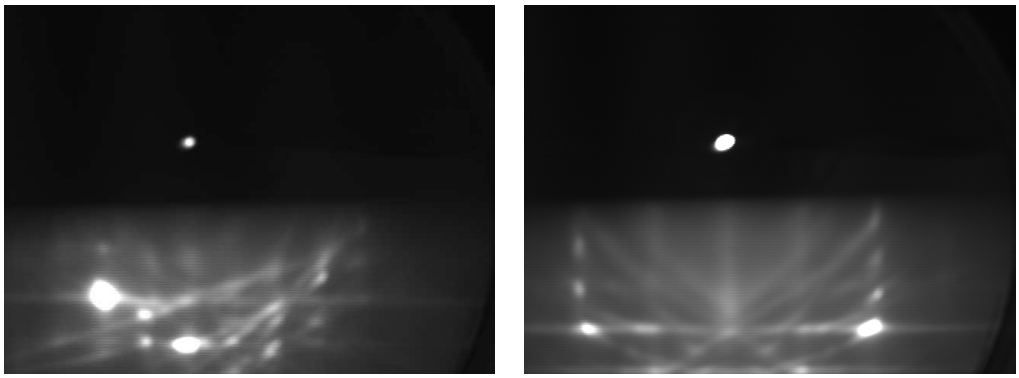
Les monocristaux de Platine proviennent de SPL (Surface Preparation Laboratory, Penningweg 69 F . 1507 DE Zaandam . The Netherlands.). Les échantillons sont polis à la pate diamant et alignés selon le plan (111) à $\pm 0.1\,^{\circ}$. Ils sont de forme circulaire de diamètre 8 ou 10 mm et d'épaisseur 1 mm [78]. Les monocristaux d'Alumine (0001) sont fournis pas la société RSA le Rubis. Chaque substrat se présente sous la forme d'un parallélépipède rectangle de dimensions 12×8×0.3 mm [79].

1. **Préparation du substrat :**
   (a) substrat de Pt : Un premier chauffage par effet Joule (T = 450 °C) est effectué sur

le substrat de Pt afin d'enlever les impuretés chimiques présentes à la surface (*dégazage* du substrat). Le substrat subit ensuite un deuxième recuit, à 1000 °C par bombardement électronique. Celle-ci a pour fonction de fournir suffisamment d'énergie thermique aux atomes de platine pour que la surface se reconstruise et pour effacer les stries dues au polissage. Ces différents recuits se font dans un bâti expérimental dédié. Le substrat est alors exposé à l'air et sujet à une pollution par l'air. Avant de commencer l'élaboration de la couche mince, il est nécessaire de le nettoyer en le chauffant à 700 °C sous plasma d'oxygène pendant 5 min. Après cette procédure, la surface est ordonnée et chimiquement propre.

(b) substrat α-Al_2O_3 : Les substrats d'alumine sont d'abord nettoyés chimiquement dans une solution aqueuse contenant 1 % d'ammoniaque (NH_3) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), puis, une fois en place dans la chambre d'évaporation, ils sont nettoyés au plasma d'oxygène.

La propreté des substrats peut être vérifiée par spectroscopie Auger : l'absence de pic de carbone rend compte du nettoyage . De plus, des clichés RHEED réalisés avant le dépôt témoignent de l'efficacité du nettoyage. Dans le cas de l'alumine, la présence de lignes de Kikuchi assure la bonne qualité cristalline du substrat (figure 3.4)



(a) **(b)**

Fig. 3.4: *Cliché RHEED d'un substrat α-Al_2O_3 après nettoyage selon la direction D1 (a) et D2 (b) (D1 et D2 sont définis sur la figure 3.6)*

2. **Conditions de dépôt d'un film mince d'hématite :** La cellule de Knudsen servant à évaporer le fer est portée à la température de 1207 °C, correspondant à un flux d'atomes de fer de 0.5 Å/min calibré à l'aide d'une balance à quartz, le substrat est chauffé à 700 °C et la puissance du plasma d'oxygène est réglée à 350 W. Dans un premier temps, on ouvre le cache obturant la cellule de Knudsen, avec le substrat en dehors du flux d'évaporation d'atomes de fer, pendant une dizaine de minutes, afin de s'affranchir du régime transitoire du flux de fer. Ensuite, le substrat est basculé dans les flux de fer et d'oxygène, et la croissance débute. Le substrat tourne autour de sa normale pendant la croissance afin d'assurer

l'homogénéité du dépôt. La croissance est suivie en temps réel avec le RHEED. L'hématite étant la forme la plus oxydée des oxydes de fer, il est possible de réajuster l'oxydation au cours de la croissance si les clichés RHEED semblent indiquer la structure d'un autre oxyde ou si la transition γ-$Fe_2O_3 \longrightarrow \alpha$-$Fe_2O_3$ tarde (cette transition sera expliquée en détail dans la partie 3.2.3). Un des paramètres critiques de cette croissance est la température de la cellule de fer qui va définir la vitesse d'évaporation et donc l'épaisseur de α-Fe_2O_3 . Des mesures de réfléctivité de rayons X durs, réalisées *a posteriori*, nous ont permis de confirmer les épaisseurs des films minces. Néanmoins, il ne faut pas négliger les performances de l'oeil quant à juger de l'épaisseur grace à la couleur de l'échantillon. La figure 3.5 montre les différentes couleurs obtenues pour l'hématite pour un ensemble d'échantillons de différentes épaisseurs.

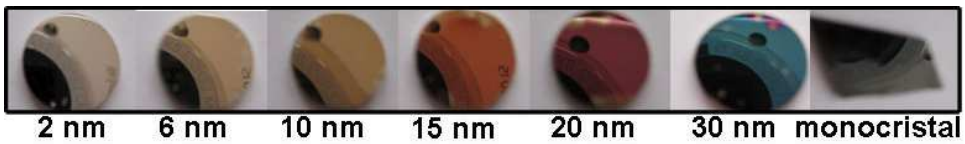


Fig. 3.5: *Photos d'échantillons d'hématite pour plusieurs épaisseurs. Pour retranscrire la couleur de l'échantillon sur la photo, nous avons utilisé la réflexion de l'appareil photo dans l'échantillon, ce qui est à l'origine du motif noir sur l'échantillon.*

3. **Caractérisations *in situ* des films minces :** Cette partie est détaillée dans la section suivante.

4. **Nettoyage des films minces d'hématite :** Une procédure de régénération des films minces de α-Fe_2O_3 après qu'ils aient été exposés à l'air, et une fois réintroduit dans une enceinte ultra-vide a été mise au point au laboratoire. Elle consiste en un recuit d'une heure à 300 $^\circ$ C sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-5} mbar. Ensuite, le film est refroidi à la température ambiante, toujours sous une pression de 10^{-5} mbar d'oxygène pendant 30 min (afin d'éviter la réduction de l'hématite en un autre oxyde).

5. **Recyclage des substrats de Pt :** Étant donné le coût élevé des substrats de Pt, il est souhaitable de les récupérer une fois que l'échantillon a été exploité. Pour cela, il a été mis au point, au laboratoire une technique de *recyclage* des substrats, par abrasion à l'argon pendant plusieurs heures (ce temps dépend de la composition initiale de l'échantillon). On vérifie l'efficacité de l'abrasion par spectroscopie XPS, et si nécessaire, on continue l'abrasion jusqu'à l'obtention d'un spectre XPS du platine propre. Ensuite, on applique la procédure de nettoyage du substrat de Pt décrite en 1.

3.2.2 Caractérisation des films minces

3.2.2.1 Caractérisations *in situ*

- **Spectroscopie Auger** : Des spectres Auger sont réalisés sur le substrat propre, pour s'assurer qu'il ne reste plus de carbone, et à la fin du dépôt afin de vérifier les éléments présents (fer et oxygène). Cette dernière étape n'est pas faite systématiquement, puisque le dépôt est caractérisé chimiquement par XPS.

- **RHEED :** Les réseaux réciproques de surface des différents oxydes de fer sont représentés sur la figure 3.6, ainsi que les deux directions d'observations D1 et D2, situées à 30 ° l'une de l'autre. Le réseau réciproque de l'hématite se distingue clairement des autres oxydes de fer, ce qui est très avantageux. Nous pouvons contrôler la croissance par RHEED et réajuster les paramètres de croissance (et en particulier, le flux d'oxygène) si nécessaire.

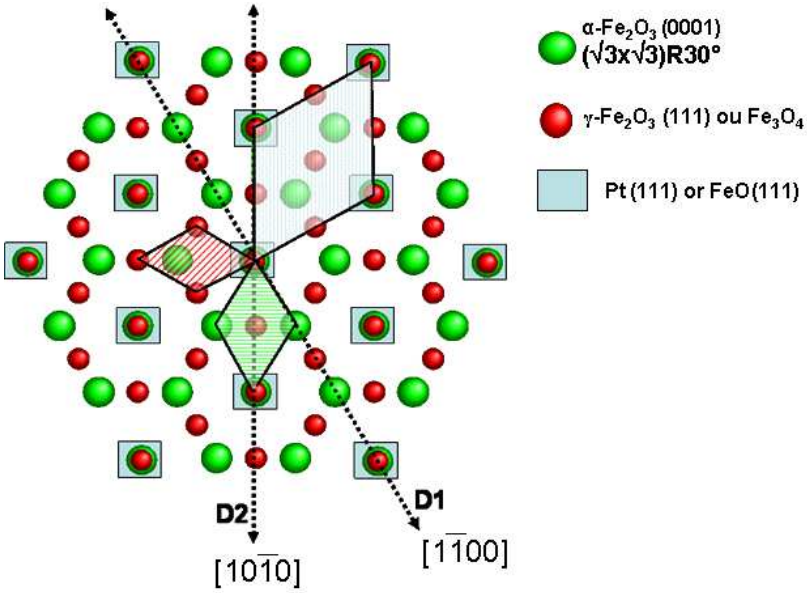


Fig. 3.6: *Réseaux réciproques de surface des différents oxydes de fer épitaxiés sur le platine. Les directions D1 et D2 sont représentées par les traits en pointillés. Les paramètres de mailles correspondent à une épitaxie idéale entre les réseaux. Les indices sont donnés dans la base du réseau réciproque hexagonal.*

La figure 3.7 montre des clichés RHEED obtenus en fin de croissance pour 20 nm d'hématite épitaxié sur un substrat de platine ou d'alumine. La présence de points sur les clichés réalisés sur α-Fe_2O_3 /α-Al_2O_3 , spécialement évidente selon la direction D1, indique que la surface est beaucoup plus rugueuse, en comparaison avec le même dépôt réalisé sur un substrat de Pt. Une analyse plus approfondie de la structure des films d'hématite déposés sur les deux types de substrats a été apportée par des mesures de diffraction de rayons X (cf. section 3.2.4.1).

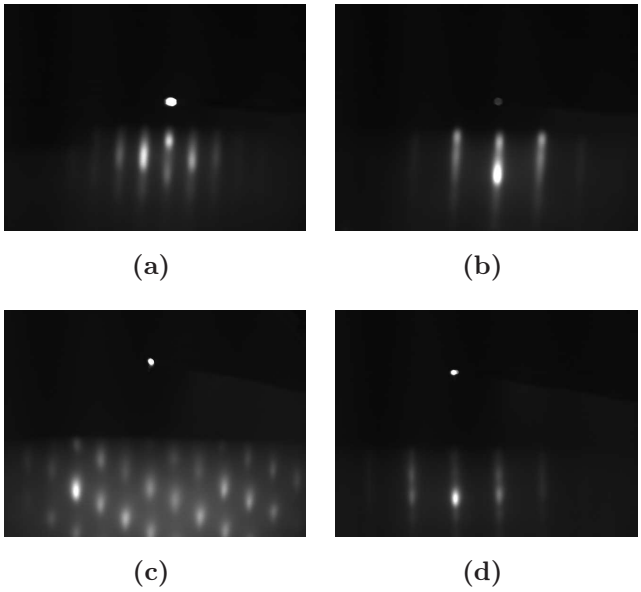


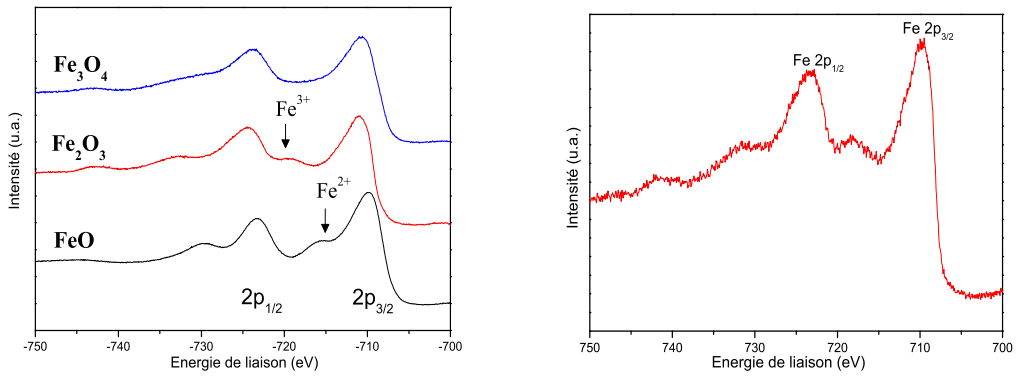
Fig. 3.7: *Clichés RHEED suivant les directions D1 (a et c) et D2 (b et d) pour 20 nm de α-Fe_2O_3 déposé sur un substrat de Pt (a et b) ou sur un substrat α-Al_2O_3 (c et d)*

Les relations d'épitaxie entre les réseaux de surface sont :
α-Fe_2O_3 /α-Al_2O_3 : (1×1)
α-Fe_2O_3 /Pt : $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

- **Spectroscopie XPS** : La figure 3.8a présente des spectres de référence obtenus au laboratoire pour différents oxydes de fer. Les deux valences possibles du fer entraînent l'apparition de deux satellites multiélectroniques à des énergies de liaison différentes. On peut ainsi distinguer Fe_2O_3 de Fe, de Fe_3O_4 et de FeO. La figure 3.8b montre un spectre XPS obtenu sur un film de 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt, les satellites caractéristiques des ions Fe^{3+} démontrent la bonne stoechiométrie du film d'hématite.

3.2.2.2 Autres caractérisations

- **LEED** : Le cliché LEED montré sur la figure 3.9 a été réalisé à Elettra, avant de faire des mesures d'X-PEEM, sur un échantillon de 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt. Celui-ci correspond à un cliché typique de α-Fe_2O_3 (0001) [80, 81].
- **UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*)** : La bande de valence d'un film de 15 nm de α-Fe_2O_3 a été mesurée par UPS (ligne APE à Elettra). Pour déterminer le niveau de Fermi, un monocristal d'argent a été monté sur le même porte-échantillon, de telle sorte qu'il soit en contact électrique avec le film de α-Fe_2O_3 . Le spectre UPS (figure 3.10) montre que l'hématite est isolant, puisqu'aucun état électronique n'est observé dans la région du niveau de Fermi de l'argent.



(a) **(b)**

Fig. 3.8: *(a) Spectres XPS des différents oxydes de fer (b) Exemple de spectre XPS obtenu sur un film de 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt élaboré par EJM.*

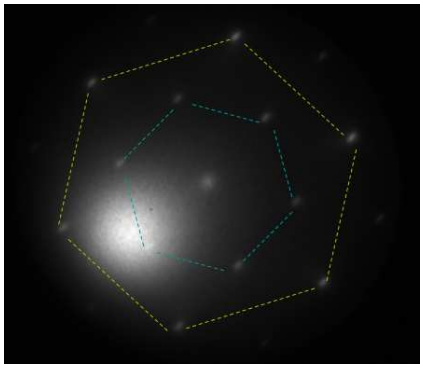


Fig. 3.9: *Cliché LEED réalisé à Elettra sur un échantillon de 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt (STV = 40.06 eV). Les traits pointillés ont été rajoutés pour visualiser la symétrie hexagonale.*

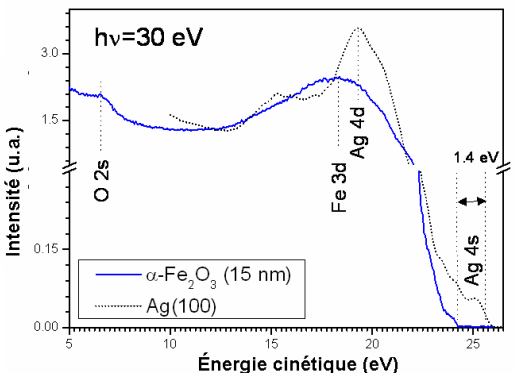


Fig. 3.10: *Mesure de bande de valence par UPS à l'énergie de photon incident de 30 eV, pour un film de 15 nm de α-Fe_2O_3 (–) et sur un monocristal d'Ag (...) de référence*

3.2.3 Caractérisation de la croissance : de γ-Fe_2O_3 à α-Fe_2O_3

La croissance des films minces d'hématite est suivie en temps réel par RHEED. La figure 3.11 a montre les clichés RHEED obtenus selon la direction D1 au cours de la croissance. Pour plus de visibilité, l'intégrale des intensités des tiges RHEED selon une coupe perpendiculaire à ces tiges est représentée à droite des clichés. Le cliché RHEED, typique de l'hématite (figure 3.7) n'apparaît qu'à partir de ∼3 nm, et en deçà de cette épaisseur, le cliché RHEED indique la présence d'une autre structure qui pourrait correspondre à Fe_3O_4 (111), γ-Fe_2O_3 (111) ou à $p(2 \times 2)$-FeO (111) (voir 3.6). Les spectres XPS ont été enregistrés à différents stades de la croissance (figure 3.11 b). La forme ainsi que les positions en énergie des pics et des satellites sont similaires pour chacun de ces spectres, ce qui signifie que la stoechiométrie Fe_2O_3 apparaît dès le début de la croissance.

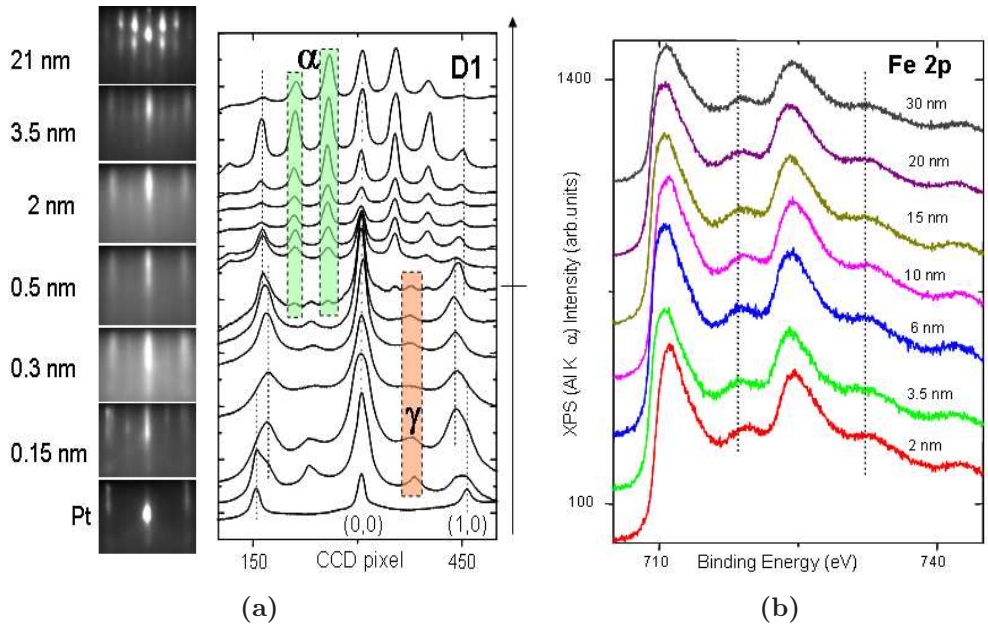


Fig. 3.11: *(a) (gauche) Clichés RHEED à différents stades de la croissance de α-Fe_2O_3 /Pt(111). (droite) profil d'intensité des intensités des tiges RHEED selon une coupe perpendiculaire aux tiges. (b) spectres XPS pour différentes épaisseurs d'α-Fe_2O_3 /Pt(111) [82].*

Cette analyse a été complétée par des mesures basées sur l'absorption de rayons X. Dans un premier temps, les spectres d'absorption de rayons X en polarisation linéaire verticale et horizontale (XAS) ainsi que les signaux dichroïques linéaires (XLD) qui en découlent ont été déterminés pour plusieurs films d'épaisseurs comprises entre 2 et 30 nm (figure 3.12a). Dès 3.5 nm, les spectres XAS et les signaux XLD obtenus sont caractéristiques de l'hématite ce qui est en accord avec les données RHEED et XPS de ces films. En deçà de 3 nm, le signal XLD est négligeable et la forme des spectres XAS pourrait correspondre à Fe_3O_4 ou à γ-Fe_2O_3 . Ces deux derniers composés sont ferrimagnétiques, et possèdent un signal XMCD distinct, car les cations Fe^{3+} et/ou Fe^{2+} n'occupent pas les mêmes sites cristallographiques [83, 84]. Pour confirmer les

données issues de l'XPS, des images X-PEEM en polarisation circulaire ont été enregistrées sur un film de 2 nm. Le signal XMCD de la figure 3.12b est issu de l'image X-PEEM, et plus précisément de la différence entre les spectres XAS des deux régions indiquées sur la figure. Le signal XMCD de ce film est typique de celui de γ-Fe_2O_3 [84], ce qui conforte les données XPS.

En conclusion, cette étude a apporté plusieurs preuves sur la nature de la phase présente au début de la croissance, à savoir γ-Fe_2O_3 . Cette phase n'est stable que dans une certaine gamme d'épaisseurs et au-delà d'une épaisseur critique (∼3 nm), la phase γ-Fe_2O_3 transite totalement vers la phase α-Fe_2O_3 ([82]).

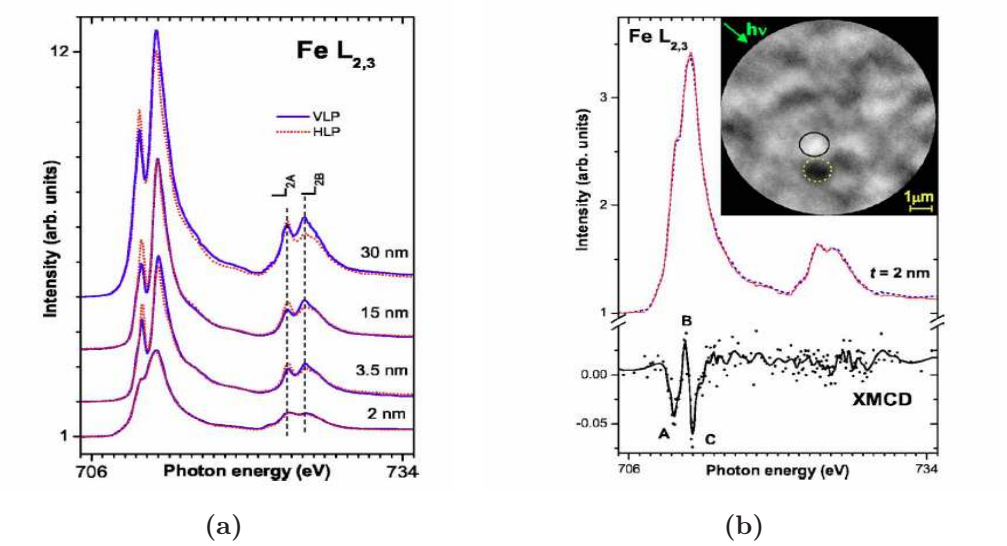


Fig. 3.12: *Spectres XPS (a) et XAS (b) enregistrés pour différentes épaisseurs d'hématite déposée sur Pt(111). (b) signal XMCD extrait de l'image X-PEEM pour 2 nm γ-Fe_2O_3 /Pt*

3.2.4 Caractérisation structurale de l'hématite en film mince

3.2.4.1 Diffraction des rayons X

La structure des films minces d'hématite a été étudiée par diffraction de rayons X en incidence rasante sur les lignes ID01 et ID03 de l'ESRF. Les mesures ont été réalisées avec des photons d'une énergie incidente de 18 keV. L'angle critique de reflection totale des rayons X est de α_c=0.26 ° pour α-Fe_2O_3 à cette énergie. Deux types d'échantillons ont été mesurés : 20 nm α-Fe_2O_3 (0001)/α-Al_2O_3 (0001) et 20 nm α-Fe_2O_3 (0001)/Pt(111). Nous verrons que le substrat a un rôle déterminant sur la qualité des films minces.

Description des substrats :

– Substrat α-Al_2O_3 (0001) : L'alumine a la même structure que l'hématite (corindon : R$\overline{3}$c). Les paramètres de mailles sont les suivants :

$$a=b=4.7570 \text{ Å et } c=12.9877 \text{ Å}$$

Les réseaux d'oxydes sont dominés par l'empilement des atomes d'oxygènes, les ions métalliques remplissent les interstices. Ceci explique par exemple le fait que pour une structure donnée les oxydes ont souvent des paramètres de mailles extrêmement proches. De là, on peut imaginer que la croissance d'un oxyde sur un autre oxyde est guidée par le sous-réseau d'oxygène. Il est alors plus approprié de raisonner avec les paramètres de maille des sous-réseaux d'O^{2-}. Ceux-ci sont reportés dans le tableaux 3.2 ainsi que le désaccord de paramètre de maille correspondant.
La croissance de films minces d'α-Fe_2O_3 (0001) sur le substrat d'α-Al_2O_3 (0001) est isostructural comme cela a été démontré dans les références [75] et [77].

– Substrat Pt(111) : Le platine est de symétrie cubique, de groupe d'espace Fm$\overline{3}$m, avec un paramètre de maille a=3.92 Å. Pour décrire la croissance de l'hématite sur le platine, il est plus pratique de considérer la surface (111) du platine dans le système hexagonal. Les paramètres de maille sont alors les suivants :

$$a=b=2.772 \text{ Å et } c=6.789 \text{ Å}$$

Le paramètre de maille du platine (en considérant la distance Pt-Pt dans le plan (111)) et le désaccord de paramètre de maille avec α-Fe_2O_3 sont donnés dans le tableau 3.2.
Les réseaux de l'hématite (0001) et du platine (111) sont tournés de 30 °. L'hmématite adopte la relation d'épitaxie $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30 ° par rapport au platine [75, 77].

	α-Fe_2O_3	α-Al_2O_3	Pt(111)
paramètre du sous-réseau des atomes d'oxygène	2.91 Å	2.75 Å	2.77 Å *
désaccord de paramètre de maille de α-Fe_2O_3		5.9 %	5 %

Tab. 3.2: *Paramètres de maille du sous-réseau des atomes d'oxygène et désaccord de paramètre de maille de α-Fe_2O_3 par rapport à α-Al_2O_3 et Pt(111).*

* distance Pt-Pt dans le plan (111)

Paramètres de mailles des films minces d'hématite :

A partir de la position des pics de Bragg dans l'espace réciproque, on détermine les paramètres de mailles des films minces d'hématite épitaxiés sur les deux substrats, les valeurs sont indiquées dans le tableau 3.3. La géométrie de type diffraction de surface permet de mesurer les paramètres de maille dans le plan et hors du plan de manière indépendante.

	a=b	c
α-Fe_2O_3 volumique	5.038 Å	13.772 Å
α-Fe_2O_3 (0001)/α-Al_2O_3 (0001)	5.03±0.05 Å	13.8±0.2 Å
α-Fe_2O_3 (0001)/Pt(111)	5.05±0.05 Å	13.4±0.3 Å

Tab. 3.3: *Paramètres de maille pour un film de 20 nm d'α-Fe_2O_3 (0001) épitaxié sur α-Al_2O_3 (0001) et sur Pt(111).*

Les paramètres de maille des films de 20 nm d'hématite épitaxiés sur l'alumine ou sur le platine sont compatibles, à l'intérieur des barres d'erreurs expérimentales, avec ceux du monocristal d'hématite (3.1.2.2), on en conclut que ces films peuvent être considérés comme complètement relaxés.

Qualité cristalline des films minces :

– 20 nm α-Fe_2O_3 (0001)/Pt(111) [85] :

  – Le réseau de dislocation :

  Les contraintes résultant des différences de paramètres de maille entre les couches peuvent devenir suffisantes pour que l'introduction de dislocations de désaccord paramétrique ou la formation de structures non planes s'avèrent énergétiquement favorables (figure 3.13).

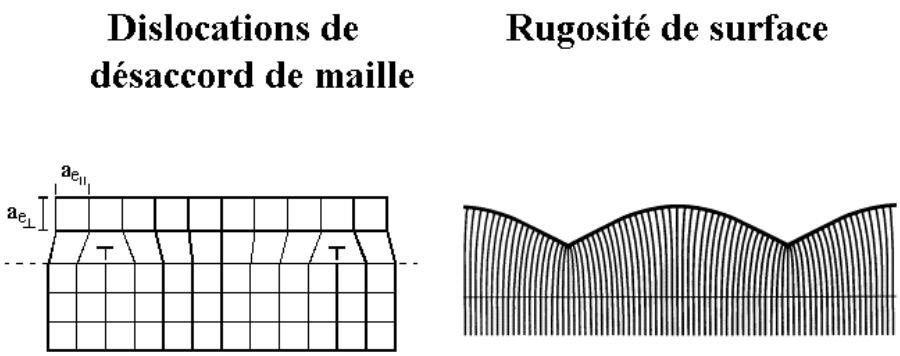
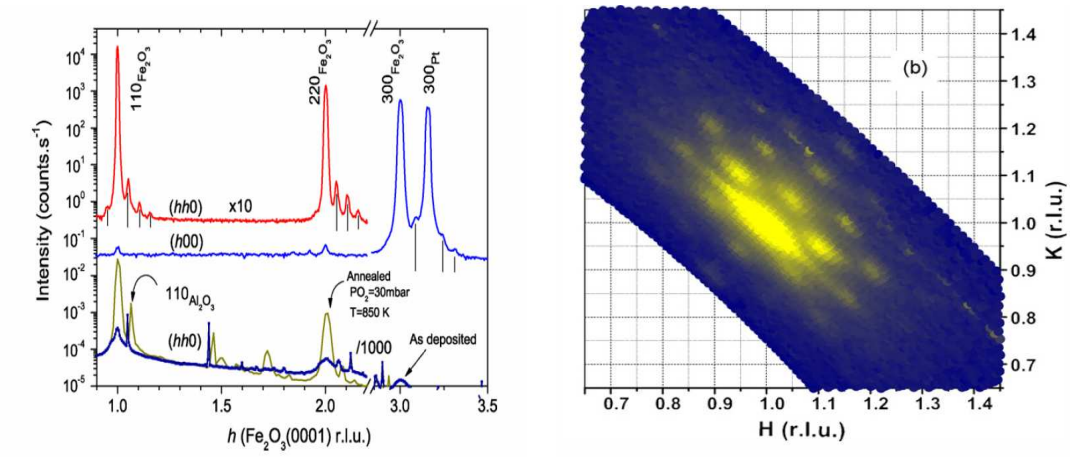


Fig. 3.13: *Représentation schématique d'une dislocation de désaccord de maille et d'une rugosité de surface.*

Dans le cas des films minces d'hématite épitaxiés sur le Pt(111), les pics de Bragg de

α-Fe_2O_3 sont systématiquement entourés de pics satellites (figure 3.14a), qui sont dus à la présence d'un réseau de dislocation. La cartographie réalisée autour du pic (110) de α-Fe_2O_3 (0001) (figure 3.14b) met en évidence l'ordre bidimensionnel de ce réseau.

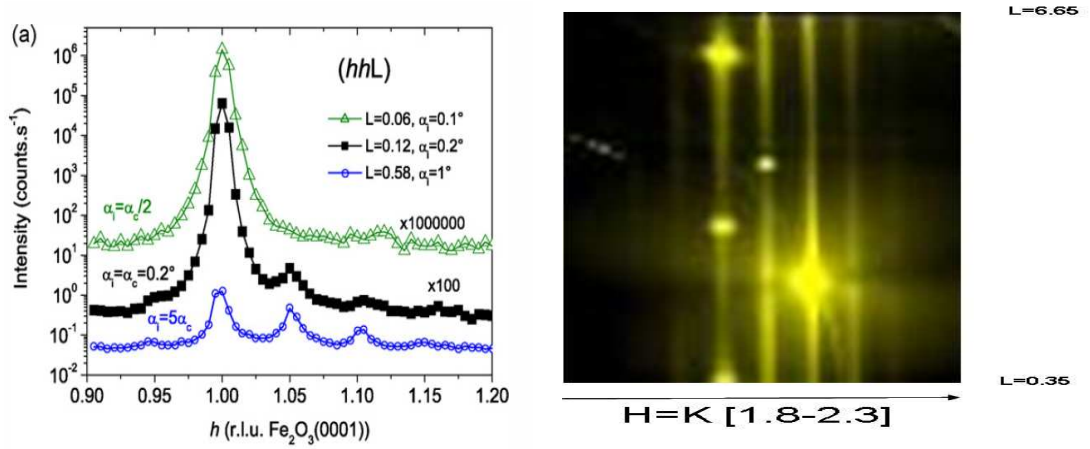


(a) (b)

Fig. 3.14: *(a)Balayage dans le plan d'un film de 20 nm α-Fe_2O_3 déposé sur un substrat d'α-Al_2O_3 (en bas) ou de Pt(en haut). De haut en bas : balayages (hh0) et (h00) du film α-Fe_2O_3 /Pt(111) ; balayages (hh0) du film α-Fe_2O_3 /α-Al_2O_3 avant et après recuit. Les graphes ont été décalés verticalement par soucis de clarté. (b) Cartographie dans l'espace réciproque autour du pic (110) de α-Fe_2O_3 (0001) épitaxiées sur Pt(111).*

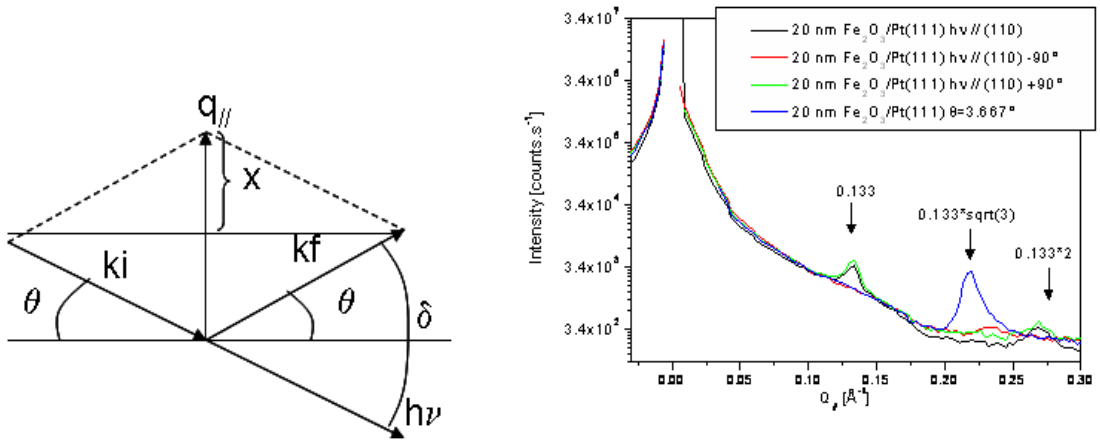
Pour localiser ce réseau de dislocation, des mesures ont été réalisées à différents angles d'incidence α_i (équation 2.2.1.3) : pour α_i=1 $^\circ$, c'est à dire pour une profondeur de pénétration des rayons X de l'ordre du micromètre, les pics satellites entourant le pic de Bragg sont clairement visibles, alors que pour un angle d'incidence sous-critique (α_i=0.1 $^\circ$ <α_c, la profondeur de pénétration est inférieure à l'épaisseur de la couche de α-Fe_2O_3), les pics satellites ne sont pas visibles (figure 3.15a). D'après cette mesure, le réseau de dislocation se situe donc à l'interface. La cartographie mesurée selon L (perpendiculairement à la surface) le confirme, puisque les tiges issues du réseau de dislocation s'étend jusqu'à des valeurs élevées de L (figure 3.15b). Le réseau de dislocation correspond donc à un réseau 2D dans l'espace direct, qui se situe à l'interface entre le platine et l'hématite. A partir de la position de tous les pics satellites, on remonte à la période de ce réseau. Le paramètre de coïncidence ainsi obtenu a comme paramètre de périodicité : 50.2±2.6 Å.

Le réseau de dislocation a aussi été étudié par des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante GISAXS. La figure 3.16b montre les balayages correspondant à différents angles azimutaux θ. On observe des pics satellites proches du faisceau direct, qui proviennent du réseau de dislocation.
Pour raisonner dans le réseau réciproque, on évalue le transfert de moment dans le plan,



(a) (b)

Fig. 3.15: *(a) Balayage (hhL) sur 20 nm α-Fe_2O_3 (0001)/Pt(111) pour plusieurs angles d'incidence α_i. (b) Cartographie (hhL) obtenue sur 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111).*



(a) (b)

Fig. 3.16: *(a) Représentation schématique définissant les angles θ et δ et le vecteur $q_{//}$ (b) Balayages aux petits angles pour plusieurs angles azimutaux θ, exprimés en fonction de $q_{//}$*

ou encore la composante dans le plan du vecteur de diffusion $q_{//}$ en fonction de l'angle δ (défini sur la figure 3.16a) :

$$q_{//} = 2x = 2k\sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\delta}{2} \tag{3.3}$$

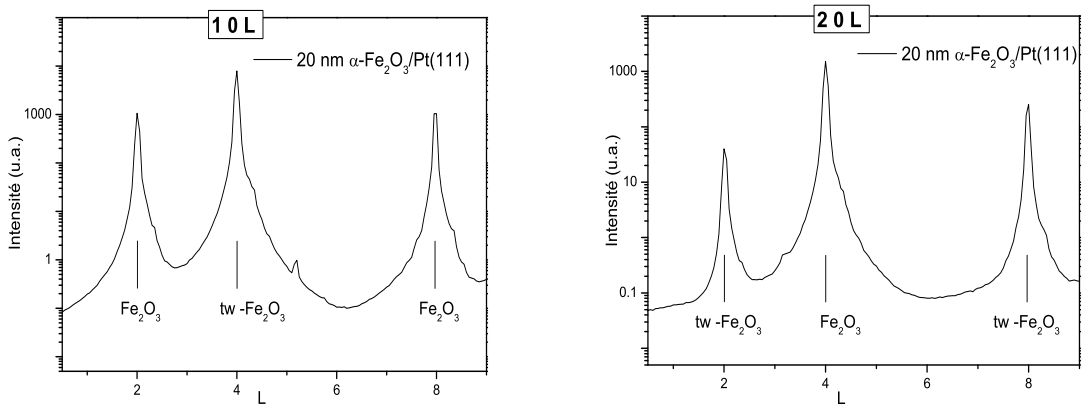
La norme du vecteur réciproque correspondant au premier ordre de diffusion est de 0.133 Å^{-1}, ce qui correspond à une distance dans l'espace réel de 48 Å. On retrouve donc le paramètre du réseau obtenu à partir des satellites entourant les pics de Bragg.

Les films d'hématite déposés sur un substrat de platine possèdent un réseau de disloca-

tion de périodicité ∼50 Å, qui se situe à l'interface α-Fe_2O_3 /Pt. Ce réseau de dislocation permet la relaxation des contraintes dues au désaccord des paramètres de maille entre la couche de α-Fe_2O_3 et le substrat de platine, ce qui contribue à la bonne cristallinité des couches de α-Fe_2O_3 .

– Les domaines cristallographiques :

Le film d'hématite présente des mâcles qui représentent environ 50% des empilements dans la couche. Ceci est évident à partir des tiges de type 01L et 02L. En effet, si le film n'était pas maclé, seul un des deux pics de Bragg (102) ou (104) (et de même (202) ou (204)) serait présent. On peut montrer que ces tiges expérimentales correspondent bien à la somme des deux tiges associées à deux réseaux tournés de 60 ° l'un par rapport à l'autre. On en conclut que la moitié de l'hématite voit son réseau tourné de 60 ° par rapport à l'autre partie.



(a) **(b)**

Fig. 3.17: *(a) Tige (01L) de 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111) (b) tige (02L) de 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111)*

– Mosaïcité et taille des domaines :

Il est possible d'estimer la longueur de cohérence à partir des largeurs à mi-hauteur des balayages transverses ("rocking curve"). Dans le cas d'une couche dont l'arrangement cristallin n'est pas parfait, la largeur des pics est attribuable pour une part à une cohérence finie indiquant que la surface est composée de domaines cohérents (de taille moyenne D) séparés par des parois, mais ces domaines peuvent aussi présenter une légère désorientations entre eux. La distribution de cet angle de désorientation ω, appelé mosaïcité, modifie également la largeur des pics. Ces contributions sont séparables si on mesure la largeur

des pics de diffraction correspondant à plusieurs ordres de diffraction ou plus simplement pour différentes valeurs du vecteur de diffusion dans la plan. La largeur du pic $\Delta\varpi_{mesur}$ est simplement donné par la moyenne géométrique de la taille des domaines D et de la mosaïcité ω de la façon suivante :

$$\Delta\varpi^2_{mesur} = \frac{D^2}{Q^2_{//}} + \omega^2 \tag{3.4}$$

Dans le cas de nos couches d'hématite, on obtient les valeurs suivantes :

ω=0.315 ° et D=570 Å

La taille des domaines est finie, et la mosaïcité est faible. Le film est d'une bonne qualité cristalline.

– 20 nm α-Fe_2O_3 (0001)/α-Al_2O_3 (0001) [85] :
La qualité cristalline des films d'hématite déposés sur l'alumine est médiocre et la largeur des pics de diffraction est dominée par une mosaïcité assez importante de l'ordre de 2.5 ° . La qualité cristalline des films d'hématite épitaxiés sur l'alumine est largement améliorée par un recuit *in situ* à 850 K sous une atmosphère d'oxygène de P(O_2)=30 mbar, comme le montre la figure 3.14a. La mosaïcité et la taille des domaines obtenues sur ces films recuits sont :

ω=0.8±0.2 ° et D=240 Å

Des recuits à l'air à 800 ° C donnent lieu à une amélioration similaire.
Des images de microscopie électronique en transmission réalisées sur 10 nm α-Fe_2O_3 /α-Al_2O_3 (0001) (figure 3.18) montrent l'existence de dislocations. On n'observe pas de réseau ordonné de dislocations en diffraction de rayons X, il ne possède donc pas d'ordre à grande distance. Les films déposés sur l'alumine ne présentent pas de mâcles.

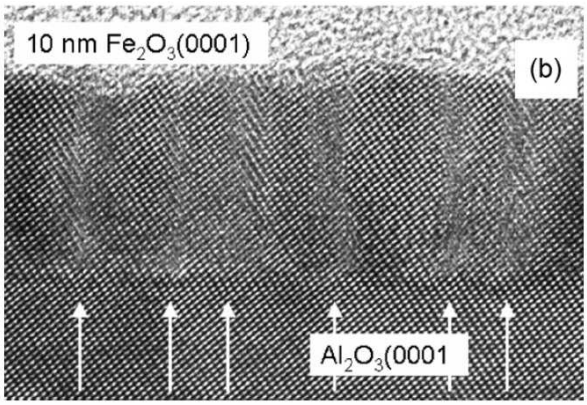


Fig. 3.18: *Image TEM réalisée sur 10 nm α-Fe_2O_3 /α-Al_2O_3 (0001). Les dislocations sont indiquées par des flèches.*

Nous avons étudié les structures des films minces d'hématite déposés sur un substrat de platine ou d'alumine par diffraction de rayons X. La croissance de α-Fe_2O_3 sur le platine et l'alumine

est épitaxiale. On a montré que sur ses deux substrats, les films de α-Fe_2O_3 d'épaisseur 20 nm ne sont pas contraints. Nous avons aussi pu mettre en évidence l'influence du substrat sur la qualité des films. Le système α-Fe_2O_3 (0001)/Pt(111) possède une qualité cristalline nettement supérieure à celle du système α-Fe_2O_3 (0001)/α-Al_2O_3 (0001). Le désaccord de paramètre de maille est plus faible entre le platine et l'hématite, mais surtout, nous avons observé la présence d'un réseau de dislocation qui permet la relaxation des contraintes. Celui-ci est fortement ordonné et localisé à l'interface entre le platine et l'hématite. Ce réseau de dislocation, très bien caractérisé, est très certainement responsable de la bonne cristallinité des couches de α-Fe_2O_3 sur Pt(111). De plus, les films de α-Fe_2O_3 présentent des mâcles, qui représentent 50% du film. La taille de ces domaines est de l'ordre de 570 Å.

3.2.4.2 Diffraction de neutrons

Nous avons très récemment réalisés des mesures de diffraction de neutrons sur des films minces de α-Fe_2O_3 . Cette étude se poursuit actuellement et je présenterai donc dans la suite des résultats préliminaires.
La technique de diffraction de neutrons est une méthode de choix pour déterminer la structure magnétique de monocristaux. Elle est un outil indispensable de caractérisation magnétique de matériaux massifs. Cependant, à cause des faibles flux de neutrons combinés avec la faible interaction rayonnement neutrons - matière, cette technique n'est que rarement utilisée pour analyser les films minces, et le cas écheant les mesures sont réalisées sur un spéctromètre 3 axes, qui ne donne accès qu'à un plan du réseau réciproque. Une étude en collaboration avec Alexandre Bataille et Susana Gota du LLB (Laboratoire Léon Brillouin) a été entreprise dans le but de réaliser des expériences de diffraction de neutrons en géométrie 4 cercles (spectromètre 6T2 du LLB) sur des films de 20 nm d'hématite déposés sur un substrat de platine (111). Le premier défi était de mesurer un signal attributable sans ambiguïté à l'hématite.

L'échantillon est collé sur une tige d'aluminium, afin de limiter les éventuelles contributions au diagramme de diffraction dues à un porte-échantillon. Dans la suite, je vais commencer par décrire la démarche de la mesure expérimentale, ensuite j'exposerai les premiers résultats obtenus sur les films de α-Fe_2O_3 .

- Démarche de la mesure :
Nous avons travaillé avec la plus grande longueur d'onde disponible pour cette expérience (λ=2.35 Å) qui est celle pour laquelle le flux est maximum sur le spectromètre 6T2. Un jeu de filtres en graphite pyrolythique a été inséré entre le monochromateur et l'échantillon afin d'atténuer les faisceaux à $\lambda/2$=1.17 Å et à $\lambda/3$=0.78 Å. Les intensités des pics diffractés à $\lambda/2$ sont supérieures à celles diffractées à λ. Ceci est rédhibitoire dans notre cas, car du fait des relations d'épitaxie entre le platine et l'hématite, ces deux types de raies coïncident souvent. Par exemple, le pic (111) à $\lambda/2$ du platine coïncide avec le pic (003) à λ de l'hématite.

La première étape consiste à orienter précisément l'échantillon par rapport au dispositif expérimental. Étant donné le volume du platine et le fait que ce substrat est déjà orienté, on comprend aisément qu'il est plus simple d'orienter le platine. Nous avons ainsi établit la matrice d'orientation du platine à partir de la mesure de toutes les raies {111} et {200} accessibles. Ensuite, connaissant la relation d'épitaxie entre le platine et l'hématite, on estime une matrice d'orientation de α-Fe_2O_3 , que l'on affine en mesurant des pics de α-Fe_2O_3 .
Deux types de détecteurs peuvent être utilisés pour mesurer le signal : le détecteur ponctuel et un détecteur bidimensionnel (PSD) récemment installé sur le 6T2. Le détecteur ponctuel permet une mesure fiable des pics de diffraction, et la procédure d'analyse qui s'ensuit est bien établie. En revanche, cette détection nécessite un réglage très précis de la position des pics, ce qui est difficilement réalisable sur des couches minces. De part sa grande ouverture angulaire, le détecteur bidimensionnel rend inutile cette étape de centrage du pic, mais les méthodes d'analyse des données sont actuellement en cours de développement au LLB et dans les autres centres de neutrons. Ce dernier détecteur paraît donc plus approprié à notre étude. Les deux types de détecteurs ont été utilisés lors des premières mesures.

- Faisabilité de l'expérience de diffraction de neutrons sur des films minces d'hématite :
Nous avons réussi à mesurer plusieurs pics nucléaires et magnétiques. Plus précisément, ont été mesurés deux familles de pics de Bragg nucléaires (104) et (113) et trois familles de pics magnétiques : (003) qui sonde l'aimantation dans le plan, (015) qui sonde la projection de l'aimantation dans un plan à $\sim 30^\circ$ du plan basal (0001) et (101) qui sonde la projection de l'aimantation dans un plan à $\sim 70^\circ$ du plan basal (figure 3.19). La figure 3.20 montre deux pics magnétiques (003) et (101) mesurés à température ambiante au détecteur ponctuel sur un l'échantillon de 20 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111). En comptant 60 secondes par point de mesure, les deux pics (003) et (101) se distinguent clairement du bruit de la mesure.

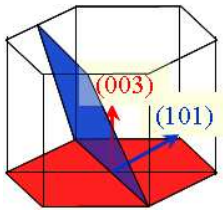


Fig. 3.19: *Schéma représentant les plans sondés dans l'espace réel en diffraction de neutrons lors des mesures des pics (003) et (101).*

- Absence de la transition de Morin sur les films minces de α-Fe_2O_3 :
Le pic magnétique (003) est une mesure de l'aimantation dans le plan (0001) de l'hématite, il disparaît donc si les moments magnétiques s'orientent perpendiculairement au plan basal, comme

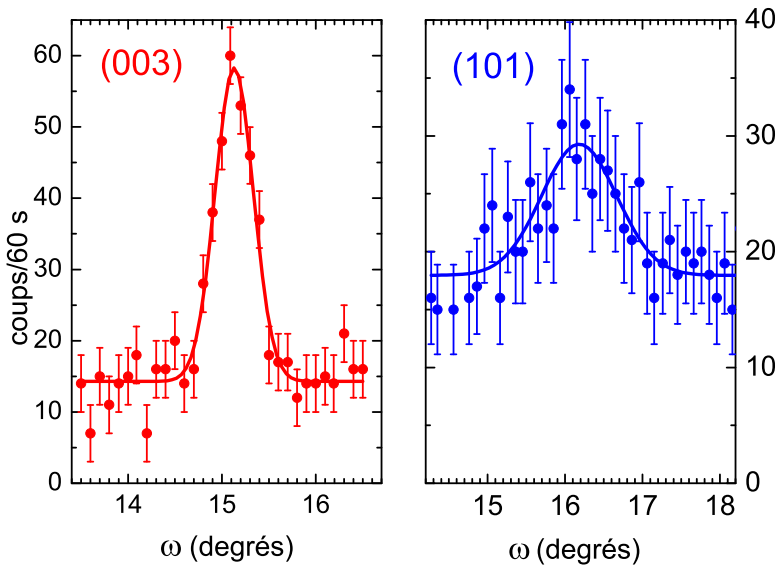


Fig. 3.20: *Pics magnétiques (003) et (101) mesurés sur 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111) par diffraction de neutrons à T=300 K. L'angle ω correspond à la rotation de l'échantillon par rapport à un axe vertical. Les courbes en traits pleins sont les ajustements des données par une gaussienne.*

c'est la cas sur le matériau massif en-dessous de la température de transition de Morin. L'étude de ce pic est donc un moyen idéal pour sonder la transition de Morin. Nous avons mesuré l'intensité intégrée du pic (003) en fonction de la température (de T=10 K à T=250 K) sur un film de 20 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111). La figure 3.21 montre le résultat de cette mesure. L'intensité intégrée du pic (003) reste identique sur cette gamme de température, on en déduit que le film d'hématite reste dans la phase haute température et que la transition de Morin est donc absente (de T=10 K à T=250 K). On retrouvera ce résultat avec les mesures de dichroïsme magnétique (voir partie 3.4).

- Perspectives :

Dans la suite, les prochaines mesures auront pour but d'apporter une détermination précise de la structure magnétique des films minces d'hématite. On s'intéressera aussi à l'effet d'une couche de cobalt sur la structure magnétique de α-Fe_2O_3 .

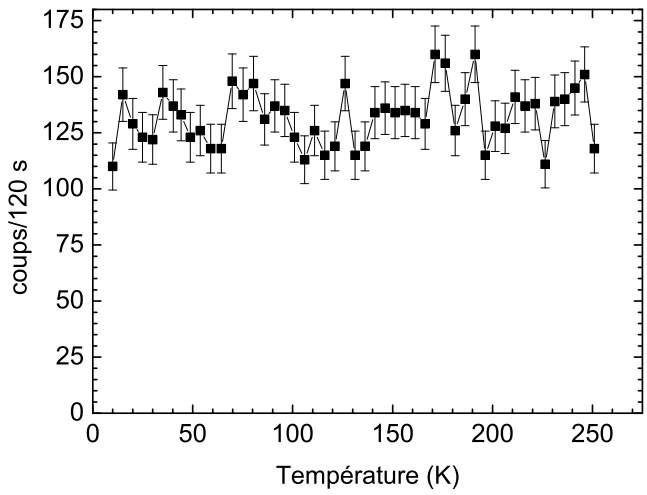


Fig. 3.21: *Evolution de l'intensité intégrée du pic magnétique (003) en fonction de la température.*

3.3 Apports théoriques : calculs multiplets

Le dichroïsme linéaire des rayons X (XLD) peut avoir deux origines : l'anisotropie du champ cristallin (on parle de dichroïsme linéaire naturel, auquel on associe l'acronyme XNLD) ou le magnétisme (dans ce cas, on parle de dichroïsme linéaire magnétique, et on le note XMLD). Il s'agit donc de déterminer pour l'hématite laquelle de ces contributions est prépondérante, afin de l'interpréter correctement. Dans la référence [64], Kuiper *et al* se sont intéressés au dichroïsme linéaire dans l'hématite, et ils ont prouvé l'origine magnétique du signal dichroïque linéaire en se servant de la transition de Morin sur un monocristal. Ils ont pour cela comparé un signal dichroïque linéaire issu de l'expérience, obtenu à partir de spectres XAS enregistrés à T=200 K et à T=300 K, à celui obtenu par calcul, avec des polarisations orthogonales. Ces deux signaux se superposent parfaitement ce qui prouve que les effets magnétiques sont à l'origine de ce signal dichroïque.

Afin de compléter cette étude, des calculs multiplets ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec Philippe Sainctavit. Le but initial avait été d'étudier l'influence de l'orientation des moments magnétiques **m** des ions de fer sur les spectres XAS et le signal XMLD. Néanmoins, les programmes utilisés ne permettent pas de choisir une orientation quelconque pour **m**. Nous avons malgré tout conduit cette étude afin d'extraire l'influence de chacun des paramètres sur le calcul. Dans cette partie, je ne détaillerai pas la méthode de calcul, déjà largement décrite dans le travail de thèse de S. Brice-Profeta [86] et je ne présenterai que les principaux résultats.

Le calcul fait intervenir trois paramètres :
- le spin (μ_BB)
- la valeur du champ cristallin U^{400}

– et la distorsion trigonale par rapport à l'octaédre $U^{4\bar{1}00}$

Dans un premier temps, on considère des spins orientés dans la direction [111], ce qui correspond à la situation $T<T_M$. Concernant U^{400}, on choisit la même valeur que celle utilisée dans [64], soit : U^{400}=4.75 (ce qui équivaut à un champ cristallin Δ=1.45 eV).
Une première étude consiste à analyser l'influence de la distorsion sur le signal dichroïque naturel linéaire XNLD, c'est à dire en imposant $\mu_B B=0$. On remarque que l'amplitude de ce signal XNLD est proportionnelle à la distorsion, et change de signe avec celle-ci.
Ensuite, on ajoute la composante magnétique au système ($\mu_B B\neq 0$) afin de calculer le signal dichroïque linéaire XLD. La figure 3.22 montre la comparaison des signaux dichroïques avec et sans magnétisme, et révèle que le signal XNLD est négligeable par rapport à la partie magnétique. Il est donc correct d'apparenter le signal dichroïque linéaire au signal XMLD. Changer le signe du spin ne change en rien le signal XMLD. En effet, ce dernier résultat découle directement de la dépendance du signal dichroïque XMLD en $<M^2>$, avec le moment magnétique M.

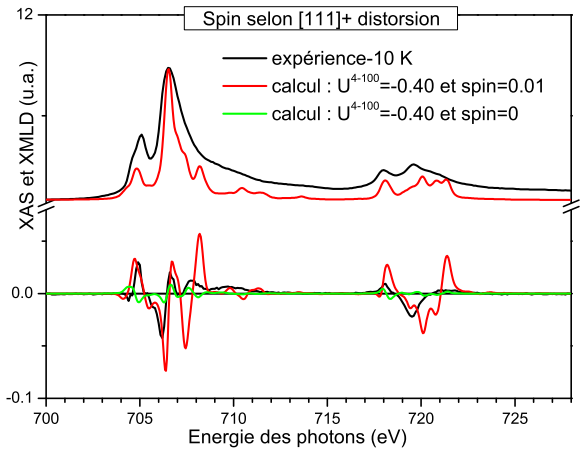


Fig. 3.22: *Comparaison des spectres XAS et XMLD expérimentaux et calculés avec et sans magnétisme*

Comparons maintenant le calcul à l'expérience. Les spectres XAS expérimentaux sont issus de mesures sur un échantillon d'hématite volumique. On utilise le spectre XAS isotrope pour normaliser l'expérience à la simulation. On détermine ensuite le signal XMLD expérimental à partir de ces spectres XAS normalisés. La comparaison des spectres expérimentaux et de la simulation pour différentes valeurs de distorsion $U^{4\bar{1}00}$ est présenté sur les figures 3.22 et 3.23. On remarque que la simulation reproduit correctement la forme des structures, en revanche les intensités relatives diffèrent du signal XMLD expérimental. L'effet de la distorsion se manifeste sur les amplitudes et non sur la forme du signal. Pour améliorer la corrélation entre expérience et calcul, il serait nécessaire d'affiner les valeurs du champ cristallin U^{400} et de la distorsion $U^{4\bar{1}00}$.

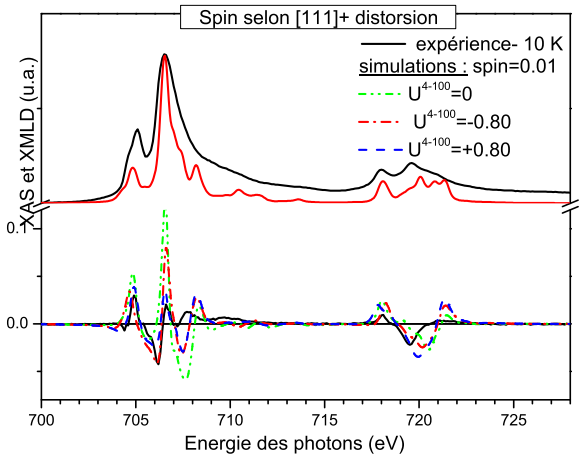


Fig. 3.23: *Comparaisons des spectres XAS et XMLD expérimentaux et calculés pour différentes valeurs de distorsion* $U^{4\bar{1}00}$

On considère maintenant un spin aligné selon la direction [001], ce qui nous ramène à une situation similaire de celle de l'hématite à 300 K. La figure 3.24 compare les signaux XMLD de l'expérience à 300 K et des calculs pour un spin selon [111] et selon [001], en négligeant la distorsion $U^{4\bar{1}00}$. L'orientation du spin a un effet direct sur le signal XMLD, la forme du signal est modifiée, le signe de certaines structures est changé. La comparaison de la simulation avec le spin selon [001] avec le signal expérimental à 300 K est raisonnable, mais pas parfaite. Il faudrait à nouveau affiner les paramètres U^{400} et $U^{4\bar{1}00}$ pour améliorer la simulation.

Cette étude a permis de mettre l'accent sur l'influence des différents paramètres qui agissent sur le signal dichroïque. De surcroît, ce travail fut pour moi l'occasion de m'initier à la théorie et de considérer les résultats expérimentaux de spectroscopie d'un autre point de vue.

3.4 Propriétés magnétiques

Les propriétés des films minces diffèrent souvent de celles du matériau massif. En particulier, les propriétés magnétiques sont considérablement affectées par le caractère "quasi-bidimensionnel" de ces structures ainsi que par la présence d'interfaces ; nous en verrons une conséquence directe dans le chapitre 4. Dans cette partie nous allons aborder les propriétés magnétiques des films d'hématite, sondées grâce à des méthodes spectroscopiques. Dans un premier temps, nous avons utilisé les mesures de dichroïsme linéaire XMLD pour sonder l'antiferromagnétisme de films minces d'hématite. Ensuite, en utilisant la technique de spectromicroscopie X-PEEM, nous avons imagé les domaines antiferromagnétiques de α-Fe_2O_3 . Enfin, dans la dernière

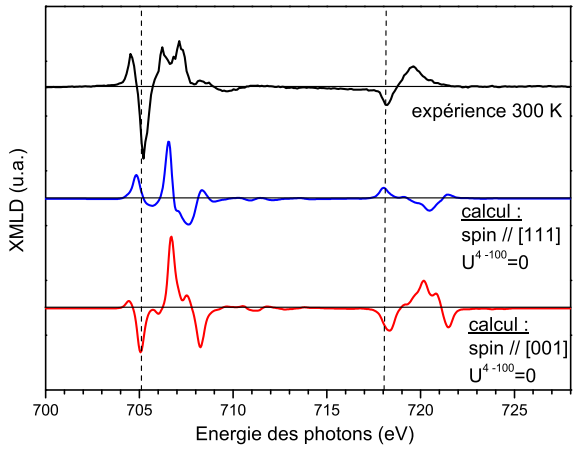


Fig. 3.24: *XMLD expérimental obtenu sur α-Fe_2O_3 massif à 300 K (en haut), issu du calcul pour un spin selon [111] (au milieu) ou selon [001] (en bas). Les signaux ont été décalés par soucis de clarté.*

partie une approche statistique réalisée à partir des images des domaines antiferromagnétiques est présentée.

3.4.1 Dichroïsme linéaire et circulaire

1. Disparition de la transition de Morin dans les couches minces d'hématite (0001)

Mesures sur le monocristal d'hématite : Plusieurs mesures d'absorption XAS ont été réalisées sur un monocristal d'hématite, en faisant varier la polarisation de la lumière (horizontale et verticale), l'angle d'incidence (d'incidence rasante à normale) et la température (de part et d'autre de la transition de Morin). Cet ensemble de mesures a été réalisé dans le but de disposer d'un ensemble de spectres XAS de référence. Les résultats obtenus sont semblables à ceux présentés par P. Kuiper *et al.* [64] : les spectres XAS présentent une structure multiplet aux seuils L_2 et L_3 qui résulte de la levée de dégénérescence des niveaux 3d, due en partie au champ cristallin. L'intensité relative des multiplets dépend de l'angle entre le vecteur polarisation de la lumière et les moments antiferromagnétiques, comme le montre la figure 3.25a.

Ces mesures ont permis de montrer que le signal XMLD déterminé à partir des spectres XAS à 10 K et à 300 K obtenus dans les mêmes conditions de polarisation et d'angle d'incidence est quasiment identique à celui déterminé à partir de la différence de spectres XAS obtenus à la même température, en incidence rasante, mais avec des polarisations linéaires orthogonales (mesure qui sera notée : XMLD-VLP *vs* HLP). Dans cette dernière mesure, à température fixe, on change non seulement l'angle entre **E** et **m**, mais aussi l'angle entre **E** et le champ cristallin. Dans ce dernier cas, au dichroïsme purement magnétique se superpose le signal dichroïque provenant

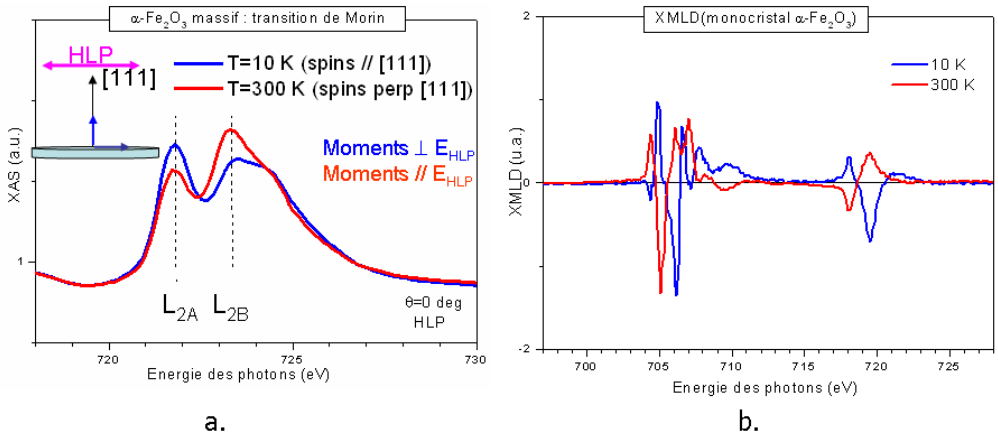


Fig. 3.25: *(a) Spectres XAS d'un monocristal d'hématite à T=300 K et à T=10 K, en polarisation HLP en incidence normale. (b) XMLD sur un monocristal de α-Fe_2O_3 enregistré à BESSY à T=300 K et à T=10 K.*

de l'anisotropie cristalline. Le signal dichroïque obtenu est comparable à celui observé lors de la transition de Morin (comme démontré par Kuiper *et al* dans [64]). Ceci confirme la prédominance des effets magnétiques dans le signal dichroïque linéaire. Dans la suite, les signaux XMLD ont tous été obtenus de la façon suivante [XMLD-VLP *vs* HLP en incidence rasante]. Il est important de noter que les structures des signaux XMLD enregistrés sur le monocristal à 10 K et à 300 K, c'est à dire de part et d'autre de la transition de Morin sont de signes opposés (figure 3.25b).

Mesures sur les films minces : Nous avons étudié un ensemble d'échantillons de α-Fe_2O_3 (0001)/ Pt(111) d'épaisseurs : 3.5 nm, 6 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm et 30 nm. Les spectres d'absorption XAS et les signaux XMLD à 300 K de ces films minces sont tous similaires à ceux du monocristal. A 10 K, les signaux XMLD de ces films minces, restent identiques à ceux obtenus à 300 K, contrairement à ce qui a été observé sur le monocristal. D'après les références obtenues sur l'hématite volumique (figure 3.25b), le signe du signal XMLD nous permet de dire que l'aimantation est dans le plan basal (0001) (modulo un angle de tilt qui est défini sur la figure 3.30). L'orientation des spins ne semble être affectée ni par une baisse de température (jusqu'à 5 K), ni par l'application d'un champ magnétique de 6.8 Tesla hors du plan. La transition de Morin est donc absente dans les films minces de α-Fe_2O_3 (0001) dans les gammes d'épaisseur et de température que nous avons considérées. Ce résultat est conforme à celui déjà établi à partir des mesures de diffraction des neutrons.
Cette observation avait déjà été relatée dans les références [6, 82, 87]. La transition de Morin est connue comme étant sensible aux effets de taille dans le cas de particules [88,89] et à l'orientation des films [6]. Par exemple, le film de α-Fe_2O_3 $(11\bar{2}0)$ déposé sur un substrat d'α-Al_2O_3 possède une température de Morin voisine de celle du monocristal (263 K), alors que les films orientés

$(1\bar{1}02)$ transitent à 400 K et qu'elle est absente (au moins jusqu'à 2.5 K) sur les films orientés (0001) [6]. De même, la transition de Morin est absente pour des particules de diamètres inférieurs à 20 nm [88]. D'autres facteurs peuvent altérer ou même supprimer la transition de Morin : la présence d'impuretés [90], la pression [91, 92], l'application d'un champ magnétique [93], la taille des grains [89].

A ce jour, il n'y pas d'interprétation claire pouvant expliquer l'altération ou la disparition de cette transition. Plusieurs hypothèses ont été avancées. J. Dho *et al.* ont interprété ces changements comme résultant de la contrainte résiduelle de la croissance [6]. Dans notre cas, cette explication ne convient pas puisque les films de 20 nm sont complètement relaxés (partie 3.2.4.1). Dans le cas des particules, la qualité cristalline, les contraintes, les déviations à la stoechiométrie et les effets de dimensionnalité ont été proposés comme paramètres responsables de la réduction de la température de la transition de Morin [88, 89].

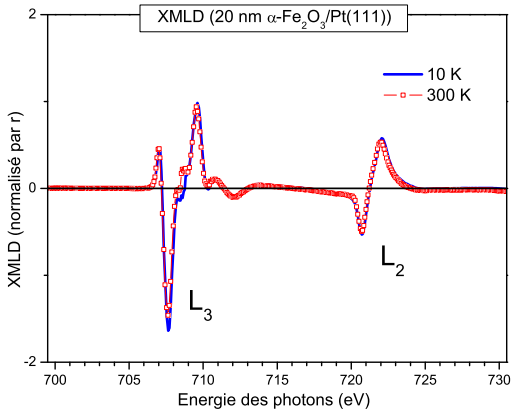


Fig. 3.26: *Spectres XMLD enregistrés pour un film mince de 20 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111) à T=300 K et à T=10 K.*

2. Angle de tilt et ferromagnétisme résiduel

On peut montrer que le coefficient d'absorption d'un matériau magnétique dépend de l'orientation relative entre la polarisation des rayons X et l'orientation de l'axe antiferromagnétique de la façon suivante [94] :

$$I_{Ms}(\omega, \alpha, J) = I^{(0)}(\omega) + \delta I^{(0)}_{Ms}(\omega, J) + (3cos^2\alpha - 1) \times I^{(2)}_{Ms}(\omega, J) \tag{3.5}$$

où ω est l'énergie des photons et l'angle α est défini sur la figure 3.30. Le premier terme est un terme isotrope en l'absence de champ d'échange, le deuxième terme introduit les modifications provoquées par le champ d'échange, et le dernier terme exprime la dépendance angulaire. Dans la littérature, on retrouve très souvent une version simplifiée de cette équation, qui met en évidence la dépendance avec l'angle α et avec la température (à travers le terme $< M^2 >_T$ qui s'annule

pour T>T_N)

$$I(\alpha, T) = a + b \times (3cos^2\alpha - 1) \times < M^2 >_T \tag{3.6}$$

La structure multiplet au seuil L_3 est plus complexe et plus fine que celle au seuil L_2, la mesure au seuil L_3 est alors plus sensible au moindre écart en énergie. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser le seuil L_2 pour la suite. La figure 3.27 montre les seuils L_{2A} et L_{2B} de spectres d'absorption XAS mesurés sur un monocristal d'hématite pour différents angles d'incidence θ à T=10 K et à T=300 K. De l'ensemble de ces graphes, on en conclut que l'intensité du seuil L_{2A} est supérieure (resp. inférieure) à celle du seuil L_{2B} lorsque le vecteur polarisation est perpendiculaire (resp. parallèle) au plan contenant les spins. Le même comportement a été observé sur des films minces de $LaFeO_3$, ce qui n'est pas surprenant puisque les ions Fe^{3+} sont dans un environnement similaire [95].
En résumé :

$$\boxed{\begin{array}{c} \mathbf{E} \perp \mathbf{m} \Rightarrow \mathrm{I}_{L_{2A}} > \mathrm{I}_{L_{2B}} \\ \mathbf{E} \,//\, \mathbf{m} \Rightarrow \mathrm{I}_{L_{2A}} < \mathrm{I}_{L_{2B}} \end{array}}$$

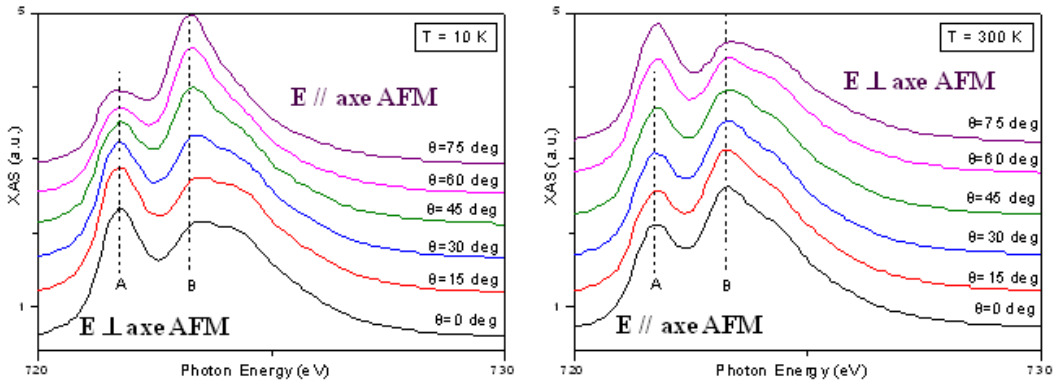


Fig. 3.27: *Spectres XAS d'un monocristal de α-Fe_2O_3 en fonction de l'angle θ à T=300 K et à T=10 K.*

Pour quantifier cette dépendance angulaire, on définit un rapport d'asymétrie qui est un nombre sans dimension donné par [75, 87] :

$$R = \frac{I_{L_{2A}} - I_{fond}}{I_{L_{2B}} - I_{fond}} \tag{3.7}$$

où $\mathrm{I}_{L_{2A}}$ et $\mathrm{I}_{L_{2B}}$ sont les intensités aux seuils L_{2A} et L_{2B}, et I_{fond} l'intensité du fond (figure 3.28).

Ce rapport est particulièrement intéressant pour décrire la transition de Morin.
On a procédé à deux types de mesures pour déterminer l'évolution de R en fonction de l'angle θ.

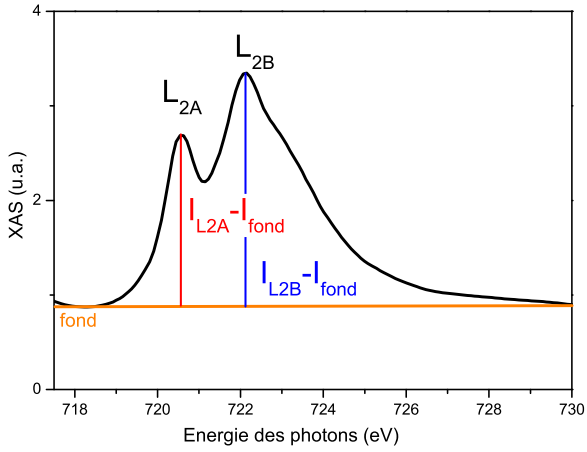


FIG. 3.28: *Spectre XAS aux seuils L_{2A} et L_{2B}.*

- Mesure 1 : on se place à polarisation fixe (HLP) et on mesure les intensités $I_{L_{2A}}$ et $I_{L_{2B}}$ pour différents angles d'incidences, obtenus en faisant tourner l'échantillon autour de son axe Δ (figure 3.29).
- Mesure 2 : l'échantillon est fixe (incidence fixe), et le champ électrique tourne progressivement de la polarisation VLP à la polarisation HLP (figure 3.29).

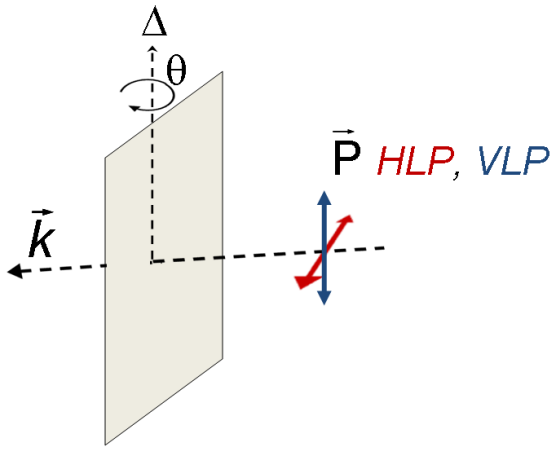


FIG. 3.29: *Schéma expérimental des mesures en angles.*

La mesure 1 nécessite de prendre en compte l'aire de la zone éclairée, puisqu'elle varie avec l'angle d'incidence. Mais en normalisant les intensités aux seuils par celle du fond, et de plus, en calculant un rapport (définition de R), on s'affranchit de cette correction.

L'évolution de R en fonction de l'angle α défini comme l'angle entre le vecteur champ élec-

trique et le vecteur du moment antiferromagnétique $\alpha = (\widehat{\mathbf{E},\mathbf{m}})$, s'exprime de la façon suivante [82] :

$$R \propto y_0 + A \times cos^2(\alpha + \delta) \tag{3.8}$$

avec y_0 : un offset, A : un facteur d'amplitude, et δ : un angle de tilt entre le sous-réseau des moments antiferromagnétiques et le plan basal défini sur la figure 3.30.

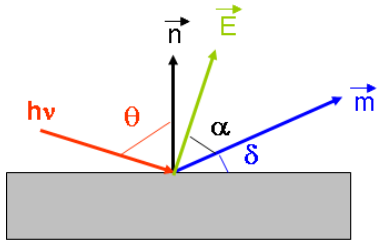


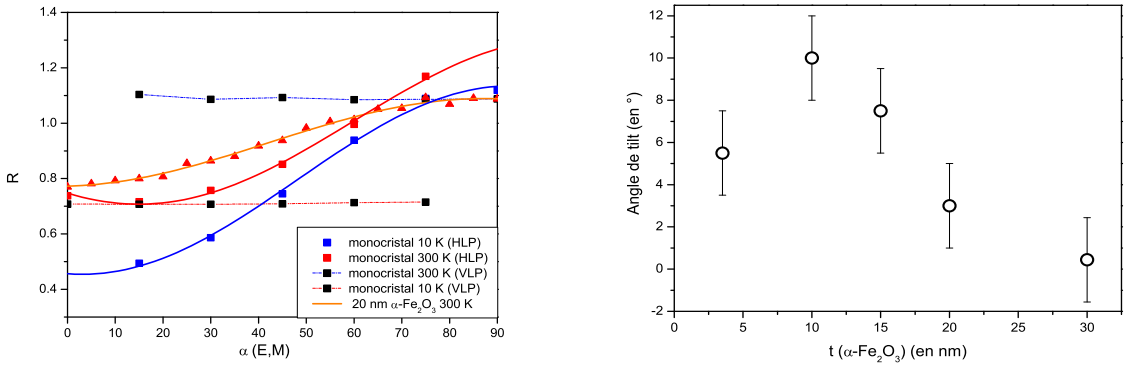
Fig. 3.30: *Schéma définissant l'angle de tilt.*

La figure 3.31 montre l'évolution de R avec l'angle α pour le monocristal de α-Fe_2O_3 , de part et d'autre de la transition de Morin, et pour un film de 20 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111) mesuré selon la méthode 1. Tout d'abord, il est important de noter que si le vecteur de polarisation verticale VLP est contenu dans le plan de l'échantillon quelque soit l'angle d'incidence des rayons X, le rapport R est alors constant, ce qui est bien vérifié expérimentalement. De plus, les moments antiferromagnétiques du monocristal sont orientés selon l'axe [111] à 10 K et dans le plan (0001) à 300 K, on obtient ainsi les valeurs de référence suivantes :

- R=1.09 à T=10 K : c'est la valeur de R lorsque $\alpha = 90^\circ$ (**E** est dans le plan basal et **m** selon **c**≡[0001])
- R=0.71 à T=300 K : c'est la valeur correspondant au cas où **E** et **m** sont coplanaires.

Ces valeurs seront utiles pour interpréter les images X-PEEM.

Sur la figure 3.31 sont représentés les ajustements pour T=10 K et T=300 K, en utilisant l'équation 3.8. On a procédé de même sur des films minces d'épaisseurs différentes, les valeurs des angles d'inclinaison δ obtenues ont été reportées sur la figure 3.31b. On remarque que cet angle évolue avec l'épaisseur des films minces, tout en restant inférieur à 10° . En effet, plus les couches sont épaisses, plus l'angle de tilt s'amenuise. Jusqu'au cas du monocristal, qui n'est pas représenté sur la figure, pour lequel l'angle de tilt est quasi-nul. Cependant, on observe sur la figure 3.31 que le premier point n'obéit pas à cette logique. Celui-ci correspond à une épaisseur de 3.5 nm. Or nous avons expliqué précédemment, que lors de la croissance des films de α-Fe_2O_3 , la phase γ-Fe_2O_3 était stable jusqu'à $\sim$ 3 nm (partie 3.2.3). Ce point de mesure étant très proche de cette épaisseur critique, il est possible que cet échantillon ait une structure intermédiaire. Son comportement est alors à isoler des autres films.
Un angle de tilt des moments magnétiques a aussi été observé pour des nanoparticules de α-Fe_2O_3 (0001) et a été interprété en terme d'interaction entre particules [88]. Dans un système



(a) (b)

Fig. 3.31: *(a) R=f(α) issu de la mesure (de type mesure 2) sur un monocristal de α-Fe_2O_3 à 300 K et à 10 K. (b) angle de tilt en fonction de l'épaisseur du film mince d'α-Fe_2O_3 .*

semblable de nanoparticules d'hématite, un modèle basé sur l'existence de deux phases (AF et WF- voir partie 3.1.2.3) a été proposé pour interpréter les résultats de diffraction de neutrons [96].

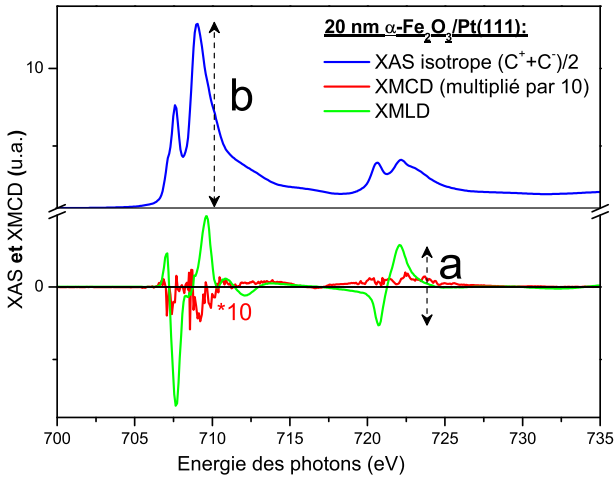


Fig. 3.32: *Signaux XAS, XMCD et XMLD d'un film de 20 nm d'α-Fe_2O_3 /Pt(111).*

Pour sonder le ferromagnétisme résiduel, le signal XMCD a été enregistré sur un film mince de α-Fe_2O_3 . Ce signal est très faible comme on peut le voir sur la figure 3.32. On définit deux nombres a et b, de telle sorte que le rapport (a/b)×100 exprime le poids du signal dichroïque par rapport au signal d'absorption XAS. Les signaux XMLD de l'hématite volumique et des films

minces représentent environ 10% du seuil L_3 du spectre XAS. Cette même amplitude, mesurée sur la figure 3 de la référence [64], est de l'ordre de 20%. Cette différence s'explique par la géométrie de la mesure qui est différente. Dans leur cas, de part et d'autre de la transition, les orientations relatives de la polarisation et de l'aimantation passent d'une configuration totalement perpendiculaire à une configuration totalement parallèle, ce qui correspondrait dans notre montage à une incidence nulle.

Pour résumer, nous avons vu que contrairement au cas du monocristal d'hématite, les films minces orientés (0001), d'épaisseurs inférieures à 30 nm, ne présentent pas de transition de Morin avec la température (jusqu'à 5 K). Cependant, nous avons pu mettre en évidence que les moments antiferromagnétiques sont inclinés par rapport au plan (0001). Cet angle reste faible, inférieur à 10 $^\circ$. Pour approfondir cette étude, nous nous sommes intéressés à la structure en domaine magnétique de ces films minces, en utilisant une technique qui adjoint une résolution spatiale : la spectromicroscopie X-PEEM.

3.4.2 Structure en domaines magnétiques

La structure en domaines magnétiques des films minces d'hématite a été étudiée par des mesures X-PEEM combinées au dichroïsme linéaire, à T=300 K.

• Contraste magnétique :

Avant tout travail d'interprétation, il est indispensable de s'assurer que le contraste obtenu sur les images X-PEEM/XMLD est bien d'origine magnétique. Pour cela, il faut éliminer toutes autres sources susceptibles de donner un contraste.
Chaque surface d'hématite est au préalable observée par microscopie LEEM avant d'être étudiée en X-PEEM. D'après ces images LEEM, accompagnées des clichés LEED, les surfaces étudiées sont homogènes et uniformes.

- Contraste due aux domaines cristallographiques ?

L'hématite est composée de domaines cristallographiques dont la taille, évaluée par diffraction des rayons X, est de l'ordre de 55 nm (section 3.2.4.1), or la taille des domaines observés sur les images X-PEEM est d'un ordre de grandeur plus grand (de l'ordre du micromètre). On peut donc exclure cette première source de contraste.

- Contraste d'origine topographique ?

L'image étudiée est issue d'une soustraction d'images enregistrées pour deux polarisations différentes ou à deux énergies de seuils, on s'affranchit ainsi de tout effet topographique, qui est, lui, indépendant de la polarisation de la lumière, et de l'énergie des photons. Pour confirmer ce dernier point, on enregistre une image à une énergie loin des seuils d'absorption. Cette image ne présente pas de contraste, il n'y a donc pas d'effets topographiques qui interviennent dans le

contrate de nos images mesurées par X-PEEM. En pratique, il arrive que les deux images qui servent à former l'image contrastée, soient à des positions légèrement différentes, c'est pourquoi dans le traitement des images, on utilise une fonction de corrélation qui corrige de ce décalage.

- **Monocristal/ film mince :**

Dans la phase WF (c'est à dire pour T>T_M), l'hématite volumique présente une structure en domaines magnétiques orientés selon [11$\overline{2}$] modulo 120 ° à cause de la symétrie d'ordre 3. On s'attend à retrouver ces trois domaines magnétiques dans les films minces, auxquels s'ajoutent les domaines structuraux (mâcles). Étant donné les tailles typiques des domaines cristallographiques, ceux-ci devraient être inclus dans les domaines magnétiques. La figure 3.33 est une représentation schématique de cet ensemble de domaines. Les deux domaines structuraux ont leur réseau tourné de 60 ° l'un par rapport à l'autre. Chacun de ces domaines comporte trois axes antiferromagnétiques faciles ([11$\overline{2}$] modulo 120 °) définissant trois orientations de domaines antiferromagnétiques (D1, D2 et D3).
Une symétrie quaternaire simplifie l'analyse des images, car il est possible d'orienter un des quatre domaines parallèlement à l'axe de propagation de la lumière **k**. L'image résultante possède trois niveaux de contraste : blanc et noir pour les domaines orientés parallèlement et antiparallèlement à l'axe de propagation de la lumière et gris pour les deux autres types de domaines, orientés perpendiculairement à l'axe **k**. C'est pourquoi la plupart des études sur la détermination de l'orientation des moments à partir d'images X-PEEM concernent des matériaux possédant une telle symétrie. Dans notre cas, l'hématite possède une symétrie ternaire, ce qui rend plus complexe l'interprétation des images X-PEEM.

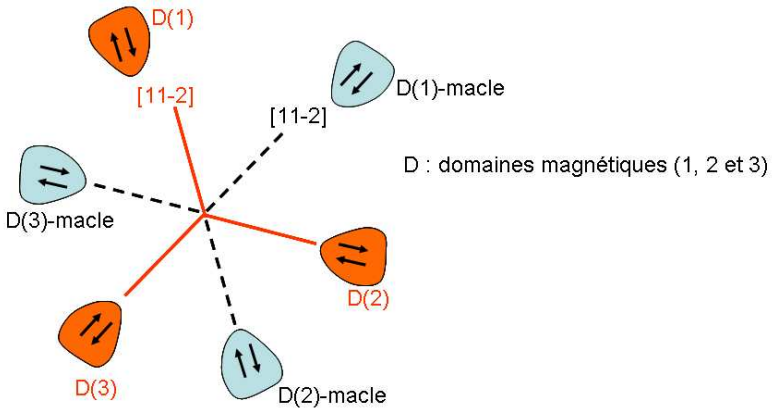


Fig. 3.33: *Représentation schématique des domaines antiferromagnétiques (repérés par la lettre D) et des domaines cristallographiques (repérés par la lettre d)*

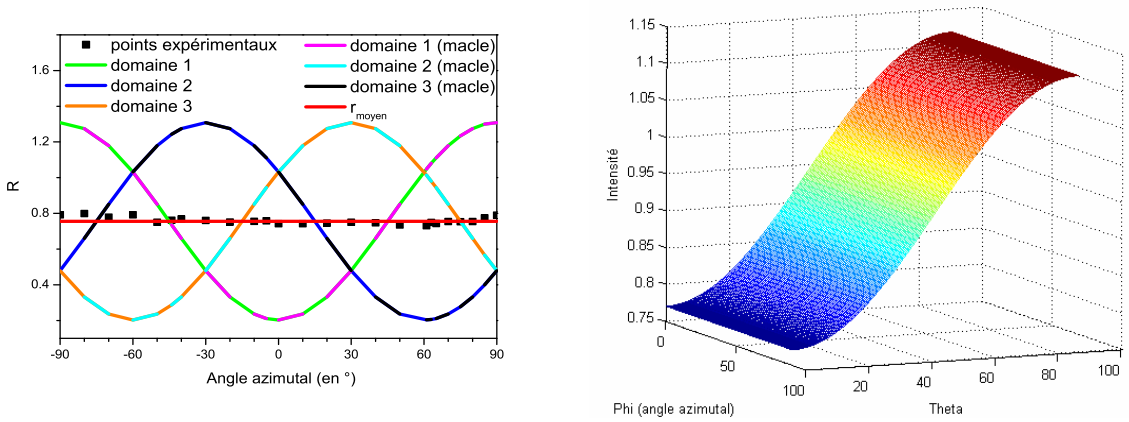
- **Description qualitative des images :**

Les images X-PEEM enregistrées sur les films minces d'hématite sont contrastées, et révèlent une structure en domaines antiferromagnétiques (figure 3.35). La taille typique de ces domaines,

de l'ordre du micromètre (μm), et leurs formes sont similaires à celles trouvées sur $LaFeO_3$, probablement pour la même raison que citée précédemment [28].
Sur ces images, seulement deux niveaux de gris sont visibles, alors qu'on s'attendait à en voir trois. Nous allons dans la suite essayer de l'expliquer.

- **Domaines dans le plan équirépartis :**

Sur des échantillons de α-Fe_2O_3 /Pt(111), d'épaisseurs variables, on mesure le rapport R pour différents angles azimutaux (ce qui revient à tourner l'échantillon autour de l'axe **c**, et de mesurer les spectres XAS en polarisation VLP, en incidence rasante). Les points expérimentaux sont représentés sur la figure 3.34a : le rapport R est indépendant de l'angle azimutal ce qui indique que les domaines magnétiques sont équirépartis. On devrait donc observer trois niveaux de contraste sur les images X-PEEM.
Ce résultat a aussi été calculé analytiquement, en supposant l'existence de 3 domaines magnétiques pour chaque domaine structural (figure 3.33) et en utilisant la relation 3.8. La moyenne obtenue analytiquement coïncide avec les résultats expérimentaux. Cette valeur moyenne est indépendante de l'angle azimutal et ne dépend que de l'angle polaire θ comme le montre la figure 3.34b. A partir de ces calculs, les angles azimutaux qui optimisent le contraste entre les trois domaines sont déterminés et valent 15 $^\circ$ modulo 30. Pour l'expérience, on a opté pour un angle azimutal de 15 $^\circ$.
Afin de déterminer l'orientation des films, des clichés LEED sont effectués sur les échantillons, avant de les imager avec les rayons X. On connaît ainsi les orientations relatives des axes cristallographiques des films minces avec la direction des photons.



(a) (b)

Fig. 3.34: *(a) R en fonction de l'angle azimutal. (b) R en fonction de l'angle azimutal et de l'angle θ*

• Description des images en niveaux de gris : un domaine est confondu avec l'un des deux autres !

Pour les images de type [VLP E_{L2A} *vs* E_{L2B}], le contraste reflète la projection des moments de spins dans la direction du champ électrique $\mathbf{E}_{VLP}$ qui est dans le plan (111). Le signal de dichroïsme linéaire n'étant pas sensible au sens mais à la direction de l'axe de projection (XMLD $\propto$ <M>^{2}), les projections des domaines magnétiques des deux domaines structuraux sont confondues (les moments des domaines d(B)−D(1) ont la même projection sur l'axe VLP que ceux des domaines d(A)−D(2), de même pour d(B)−D(2) et d(A)−D(3), et d(B)−D(3) et d(A)−D(1) voir figure 3.33).

L'étude en azimuth précédente a apporté la preuve que les trois domaines magnétiques étaient présents dans les films minces, on s'attend à observer une image teintée en trois niveaux de gris. Or, sur toutes les images enregistrées, on n'observe que deux niveaux de gris. Les histogrammes relatifs à chacune des images ont été tracés. Seules deux populations sont présentes, l'une étant deux fois plus représentées que l'autre (figure 3.35). La figure 3.34 montre qu'un faible écart de l'angle azimutal peut changer considérablement le rapport d'intensité des trois domaines. Il suffit que le réglage ne soit décalé que de quelques degrés pour que le contraste ne soit plus optimum, et que le contraste d'un domaine magnétique se retrouve confondu dans l'un des deux autres domaines magnétiques.

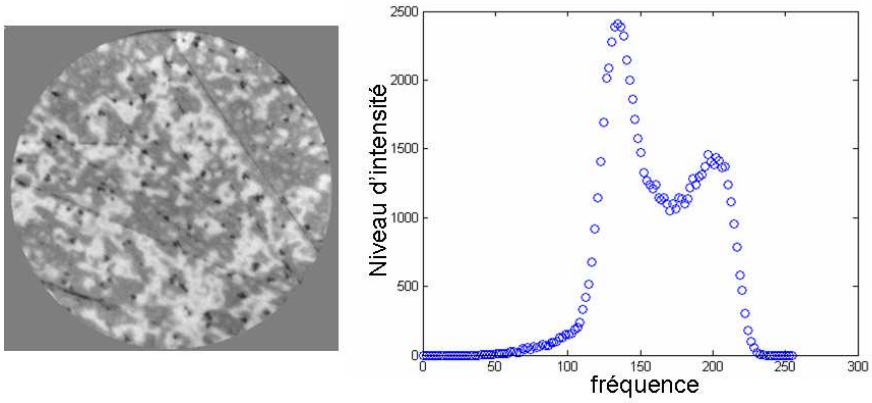


Fig. 3.35: *Histogramme de l'image [VLP L_{2A} vs L_{2B}] (Champ de vue (FOV) = 20 µm) enregistrée sur un échantillon de 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111) (à gauche). Les points noirs sur l'image sont probablement dus à un effet topographique que l'on n'arrive pas à corriger.*

A partir des images X-PEEM, on extrait les spectres XAS correspondants à des régions particulières de l'image (spectroscopie locale), en variant l'énergie des photons. Tout d'abord, rappelons qu'en polarisation verticale on sonde principalement la projection des moments dans le plan de l'échantillon et en polarisation horizontale, dans un plan perpendiculaire à la surface de l'échantillon (l'angle d'incidence étant de θ=16.4 $^\circ$). Les valeurs du rapport R sont déterminées à partir des spectres XAS, elles avoisinent 0.75±0.05 pour les spectres issus d'images [VLP L_{2A} *vs* L_{2B}] et 1.15±0.05 pour les spectres issus d'images [HLP L_{2A} *vs* L_{2B}]. Dans la partie 3.4.1, nous

avons établi deux relations de correspondance entre le rapport R et l'orientation des moments. D'après ces valeurs de référence, une valeur de R proche de 1, comme mesurée en polarisation horizontale, correspond à la situation où les moments sont perpendiculaires au vecteur de polarisation, ce qui revient dans ce cas précis à dire que les moments sont orientés dans le plan de l'échantillon ou légèrement inclinés. De plus, la valeur du rapport R en polarisation verticale le confirme.

- **Existence de deux régions. Description et interprétation :**

Certaines images résultant des opérations : [E VLP *vs* HLP] et [polarisation circulaire L_{2A} *vs* L_{2B}] révèlent un contraste supplémentaire qui s'ajoute au premier. L'image [L_{2A} VLP *vs* HLP] de la figure 3.36 en est un exemple : on distingue deux régions, l'une paraît "nette" (région supérieure, qui sera repérée comme *région 1* dans la suite) alors que l'autre paraît "grisée" (région inférieure, repérée comme *région 2*). Ces deux régions se comportent différemment vis à vis des différentes opérations d'images :

- *région 1* : les domaines blancs B1 (resp. noirs N1) sur l'image VLP L_{2A} *vs* L_{2B} deviennent noirs (resp. blancs) sur l'image HLP L_{2A} *vs* L_{2B}. Il y a **inversion de contraste**.

- *région 2* : les domaines blancs B2 (resp. noirs N2) sur l'image VLP L_{2A} *vs* L_{2B} restent blancs (resp. noirs) sur l'image HLP L_{2A} *vs* L_{2B}. Le **contraste est inchangé**.

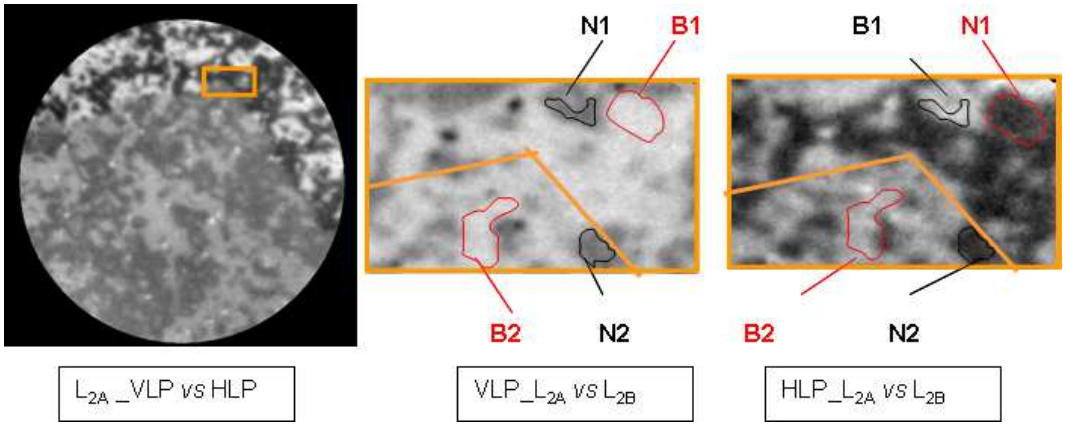


Fig. 3.36: *(Champ de vue (FOV) = 20 µm) Série d'images obtenues pour un film de 20 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111) : (gauche) L_{2A} VLP vs HLP, (centre) VLP L_{2A} vs L_{2B} et (droite) HLP L_{2A} vs L_{2B}*

L'analyse de l'ensemble des images présentant ce contraste supplémentaire montre que les parois entre deux régions sont alignés selon des directions cristallographiques spécifiques, à savoir les directions des axes faciles antiferromagnétiques ($[11\overline{2}]$ modulo 120 °) (figure 3.37).

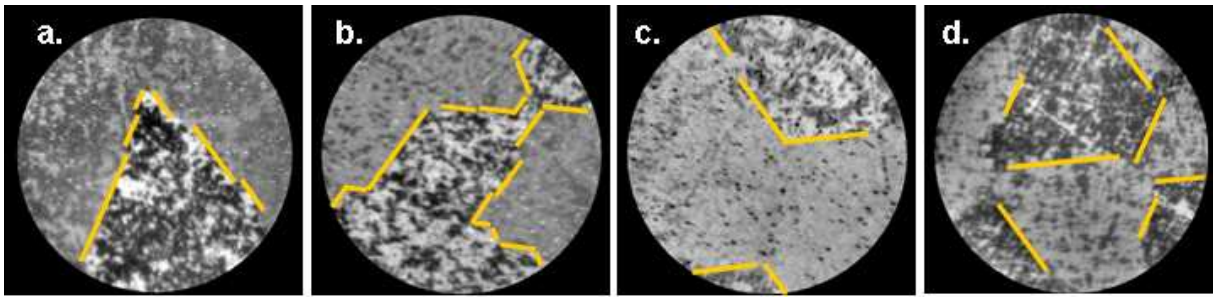


Fig. 3.37: *(FOV = 50µm) Images L_{2A} VLP vs HLP obtenues sur des films minces de α-Fe_2O_3 /Pt(111) de différentes épaisseurs : a) 6 nm, b) et c) 20 nm et d) 30 nm. Les segments de droites jaunes sont orientés selon [11$\overline{2}$] et [11$\overline{2}$]±120 ° .*

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour interpréter ce contraste :

- Hypothèse 1 : Les deux régions correspondent à deux domaines magnétiques.
  Cette hypothèse n'est pas crédible, car (1) ces régions ne sont pas visibles sur les images de types VLP (ou HLP) L_{2A} *vs* L_{2B} et (2) on ne saurait expliquer le contraste contenu à l'intérieur de ces régions.

- Hypothèse 2 : les axes antiferromagnétiques des deux régions sont inclinés différemment par rapport au plan (111). La figure 3.31 apporte la justification de l'existence d'un angle d'inclinaison des moments, cette hypothèse semble plus plausible.

Cette deuxième hypothèse a été approfondie en simulant analytiquement les variations d'intensités de chaque domaine pour les deux polarisations linéaires en fonction d'un angle d'inclinaison des moments magnétiques δ.
On projette les directions des moments de spins selon les trois directions faciles [11$\overline{2}$], [11$\overline{2}$] ± 120 ° , sur le vecteur champ électrique (VLP ou HLP), dans la base orthonormée ($\mathbf{u}_1$,$\mathbf{u}_2$,$\mathbf{u}_3$) définie sur le schéma de la figure 3.38. On choisit le système de notation suivant :

- Polarisations HLP et VLP : $\mathbf{u}_{VLP}$ (// $\mathbf{u}_1$) et $\mathbf{u}_{HLP}$
- les trois orientations de spins sont selon [11$\overline{2}$] ($\mathbf{u}_a$) ; [11$\overline{2}$]+120 ° ($\mathbf{u}_b$) ; [11$\overline{2}$]-120 ° ($\mathbf{u}_c$)
- Pour considérer l'autre domaine cristallographique, il suffit de faire le changement de variable : $\varphi \rightarrow \varphi + 180$

Domaine a

$$\mathbf{u}_a.\mathbf{u}_{VLP} = \cos\varphi.\cos(\pm\delta) = \cos\alpha_{a-VLP} \tag{3.9}$$

$$\mathbf{u}_a.\mathbf{u}_{HLP} = [\cos(\pm\delta)(-\cos\varphi\overrightarrow{u_1} - \sin\varphi\overrightarrow{u_2}) + \sin(\pm\delta)\overrightarrow{u_3}].[\sin\theta\overrightarrow{u_2} + \cos\theta\overrightarrow{u_3}] \tag{3.10}$$

$$\mathbf{u}_a.\mathbf{u}_{HLP} = [-(\cos(\pm\delta).\sin\varphi.\sin\theta + \sin(\pm\delta).\cos\theta] = \cos\alpha_{a-HLP} \tag{3.11}$$

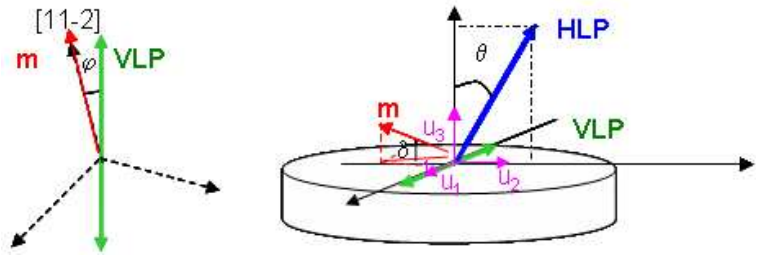


FIG. 3.38: *schéma définissant les angles et le repère ($\boldsymbol{u}_1$, $\boldsymbol{u}_2$, $\boldsymbol{u}_3$). A gauche, projection dans le plan de l'échantillon des 3 axes AF à 120 ° et du moment magnétique.*

Domaine b

$$\mathbf{u}_b.\mathbf{u}_{VLP} = \cos(\varphi + 120).\cos(\pm\delta) = \cos\alpha_{b-VLP} \tag{3.12}$$

$$\mathbf{u}_b.\mathbf{u}_{HLP} = [\cos(\pm\delta)(-\cos(\varphi+120)\overrightarrow{u_1} - \sin(\varphi+120)\overrightarrow{u_2}) + \sin(\pm\delta)\overrightarrow{u_3}].[\sin\theta\overrightarrow{u_2} + \cos\theta\overrightarrow{u_3}] \tag{3.13}$$

$$\mathbf{u}_b.\mathbf{u}_{HLP} = [-(\cos(\pm\delta).\sin(\varphi+120).\sin\theta + \sin(\pm\delta).\cos\theta] = \cos\alpha_{b-HLP} \tag{3.14}$$

Domaine c

$$\mathbf{u}_c.\mathbf{u}_{VLP} = \cos(\varphi - 120).\cos(\pm\delta) = \cos\alpha_{c-VLP} \tag{3.15}$$

$$\mathbf{u}_c.\mathbf{u}_{HLP} = [\cos(\pm\delta)(-\cos(\varphi-120)\overrightarrow{u_1} - \sin(\varphi-120)\overrightarrow{u_2}) + \sin(\pm\delta)\overrightarrow{u_3}].[\sin\theta\overrightarrow{u_2} + \cos\theta\overrightarrow{u_3}] \tag{3.16}$$

$$\mathbf{u}_c.\mathbf{u}_{HLP} = [-(\cos(\pm\delta).\sin(\varphi-120).\sin\theta + \sin(\pm\delta).\cos\theta] = \cos\alpha_{c-HLP} \tag{3.17}$$

A partir de ces projections (grâce auxquelles on connaît l'angle $\alpha = (\widehat{\mathbf{E},\mathbf{m}})$) et de l'équation 3.8, on peut établir les variations relatives des intensités de chacun des domaines, pour les deux polarisations linéaires, en fonction de l'angle d'inclinaison δ. Les coefficients A et y_0 n'étant pas connus, les résultats ne peuvent s'interpréter que d'un point de vue qualitatif.
Pour se placer dans les conditions expérimentales, on choisit : φ=-15 ° et θ=16.4 ° .
Étant donné les tailles typiques des domaines magnétiques et cristallins, il apparaît justifié de supposer qu'un domaine magnétique visible sur l'image X-PEEM est la moyenne de deux domaines cristallins.

Deux situations sont alors à considérer :

- Mode 1- Associations de :
  - d(B)-D(1) avec d(A)-D(2)
  - d(B)-D(2) avec d(A)-D(3)
  - d(B)-D(3) avec d(A)-D(1)

  ou :
- Mode 2- Associations de :
  - d(B)-D(1) avec d(A)-D(1)
  - d(B)-D(2) avec d(A)-D(2)

– d(B)-D(3) avec d(A)-D(3)

Nous avons calculés les intensités des domaines magnétiques pour ces deux modes d'associations de domaines cristallographiques, mais aussi pour plusieurs configurations correspondants à des angles de tilt positifs (δ>0) ou négatifs (δ<0) pour chacun des domaines. Finalement, seules deux configurations permettent d'expliquer les comportements observés avec la polarisation de la lumière. Elles correspondent à choisir un angle de tilt positif pour les domaines d(B)-D(1) et d(A)-D(1) et un angle de tilt négatif pour tous les autres domaines. Cette condition n'exclut aucun des deux modes d'associations, il faut donc les prendre tous les deux en compte.

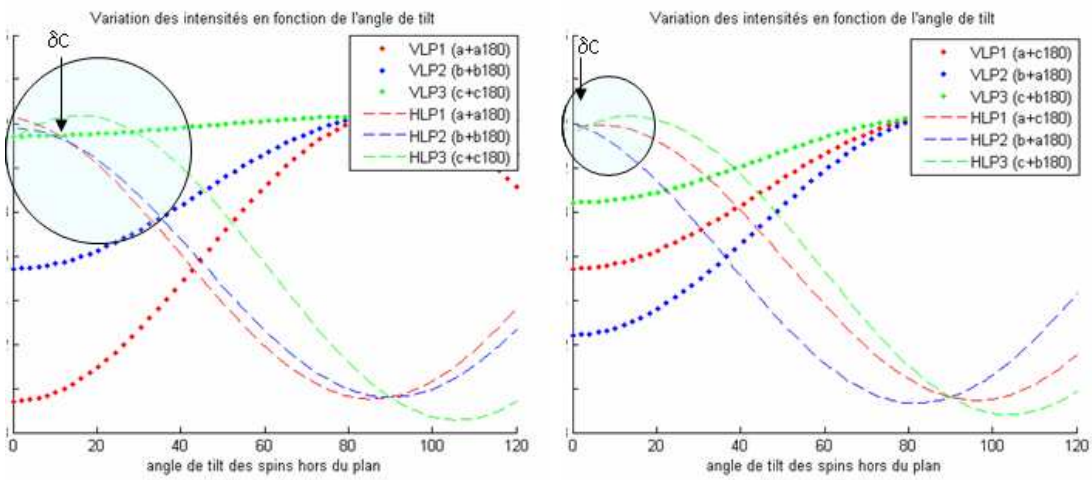


Fig. 3.39: *Variations des intensités des domaines magnétiques, pour les polarisations VLP et HLP en fonction de l'angle d'inclinaison δ*

La figure 3.39 présente les résultats des calculs des intensités en fonction de l'angle d'inclinaison δ, pour ces deux situations. Une couleur correspond à un domaine magnétique, les tirets à la polarisation HLP et les pointillés à la polarisation VLP.
Pour les deux situations considérées, on observe deux comportements distincts de part et d'autre d'un angle critique δ_c, défini sur la figure 3.39 :
pour δ<δ_c : **inversion de contraste**

– domaine blanc(VLP) → noir(HLP)
– domaine gris(VLP) → gris(HLP)
– domaine noir(VLP) → blanc(HLP)

pour δ>δ_c : **contraste inchangé**

– domaine blanc(VLP) → blanc(HLP)
– domaine gris(VLP) → gris(HLP)
– domaine noir(VLP) → noir(HLP)

On retrouve bien les comportements observés de façon qualitative précédemment sur les images X-PEEM. Cette étude montre que les films minces possèdent une inhomogénété de l'angle d'inclinaison des moments par rapport au plan (0001), ce qui est à l'origine du contraste additionnel. Nous avions déjà évoqué dans la partie précédente (3.4.1), l'existence d'un angle d'inclinaison des moments pour les couches minces de α-Fe_2O_3 . La technique de microscopie de photoémission X-PEEM nous a permis de le confirmer et de le visualiser sur les images de domaines antiferromagnétiques.

3.4.3 Description statistique des domaines magnétiques

Nous nous sommes proposés de déterminer les paramètres pertinents pour décrire statistiquement les structures de domaines magnétiques observées expérimentalement. Ce travail, actuellement en cours, est réalisé avec l'aide de D. Bonamy. Dans cette partie, je vais décrire la procédure mise au point puis présenter les premiers résultats.

Nous nous sommes intéressés aux images X-PEEM de type [VLP L_{2A} vs L_{2B}] enregistrées sur des échantillons de α-Fe_2O_3 /Pt(111), d'épaisseurs variables $t_{\alpha-Fe_2O_3}$ comprises dans la gamme 3.5 nm - 30 nm. Les domaines blancs et noirs sont considérés dans cette étude comme des objets, à partir desquels on va déterminer un certain nombre de grandeurs. La démarche adoptée est la suivante :

- Une zone de l'image est sélectionnée afin de définir l'espace de travail sur lequel seront appliquées les différentes opérations.
- L'histogramme de cette zone est ensuite calculé, on détermine la valeur du seuil V_S qui sépare les deux populations de niveaux de gris (figure 3.40).
- On "binarise" ensuite l'image (figure 3.41). Ce qui revient à définir en noir (niveau de gris=0) tous les objets dont le niveaux de gris est inférieur à V_S et, de même, en blanc (niveau de gris=255) tous les objets dont le niveaux de gris est supérieur à V_S. On dispose ainsi d'une image binaire, codée seulement sur deux niveaux de gris. Pour s'affranchir de la sensibilité au choix de la valeur de V_S, les images binaires sont calculées pour 10-$V_S \leq V \leq V_S$+10. La suite de l'analyse est ensuite réalisée sur cet ensemble d'images.

Plusieurs quantités sont alors évaluées :

- le périmètre des objets (Perim)
- l'aire des objets (A)
- le rayon de gyration des objets (R_g). Pour un ensemble de N points de coordonnées (x_i, y_i) et avec (x_a, y_a) les coordonnées du centre de gravité de ces points, on appelle rayon de

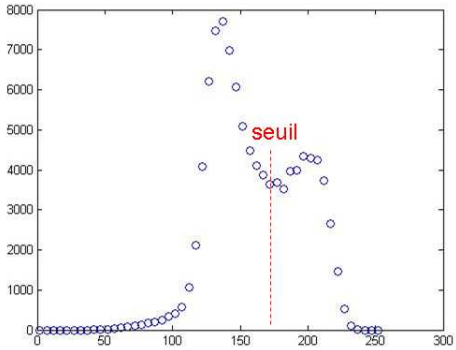


Fig. 3.40: *histogramme de l'image initiale.*

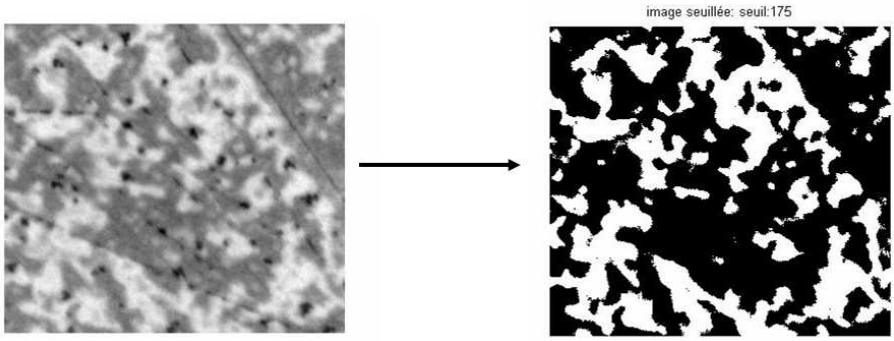


Fig. 3.41: *Images initiale et seuillées pour un échantillon de 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111)*

gyration la grandeur :

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}[(x_i - x_a)^2 + (y_i - y_a)^2]} \tag{3.18}$$

En d'autres termes, le rayon de gyration est défini de telle sorte que les moments d'inertie de l'objet et de la sphère le décrivant coïncident.

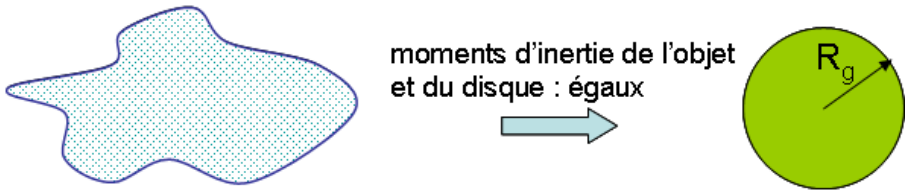


Fig. 3.42: *Définition du rayon de gyration.*

– les distributions cumulées $P_<$ de chacune de ces quantités ($P_<$(A), $P_<$(R_g), $P_<$(Perim)). La distribution cumulée d'une quantité X est définie par

$$P_<(x) = P(X < x) = \int pdf(x)dx \tag{3.19}$$

où pdf(x) est la densité de probabilité, qui peut s'écrire :

$$pdf(x) = \text{Probabilité}(X\epsilon[x - \frac{dx}{2}; x + \frac{dx}{2}]) \tag{3.20}$$

Dans notre cas, avec un faible nombre de mesures, il est préférable de calculer la distribution cumulée plutôt que la densité de probabilité, car elle est moins sensible au bruit de l'analyse.

Les relations entre ces grandeurs vont nous permettre de caractériser notre système. Si un objet possède un caractère fractal, l'aire et le rayon de gyration des objets sont reliés par :

$$A \propto R_g^{d_{f1}} \text{ avec } \mathrm{d}_{f1} \text{ la dimension fractale reliée à } R_g \tag{3.21}$$

Deux effets peuvent être responsables du caractère fractal de cette dimension : la présence de pores dans l'agrégat ou une interface très rugueuse. Pour cela on calcule la dimension fractale (D) de l'interface, de la façon suivante :

$$P \propto A^{\alpha} \text{ avec } \alpha = \frac{D}{2} = \frac{2-\zeta}{2} \tag{3.22}$$

ζ étant un coefficient de rugosité.
Ces deux dimensions fractales caractérisent complètement les propriétés d'échelle des agrégats et de leurs interfaces.
De plus, si les densités de probabilités des grandeurs X (pdf(X)) suivent des lois de puissance (pdf(X)$\propto X^{\varepsilon}$), alors le système présente une invariance d'échelle, caractérisée par un exposant critique ε.

A partir des quantités calculées sur nos images (A, Perim, R_g), nous avons établi les relations entre celles-ci. Dans un premier temps, les objets blancs et noirs ont été traités séparément, mais cette distinction s'est avérée inutile. On observe exactement les mêmes évolutions avec les mêmes lois pour ces deux classes d'objets. Dans le but d'augmenter la statistique, nous ne les avons pas distingués dans la suite. De même, ces lois ne dépendent pas des épaisseurs des films de α-Fe_2O_3 , nous avons alors utilisé cet ensemble de données (objets blancs et noirs de toutes les images à $\mathrm{t}_{\alpha-Fe_2O_3}$ variable) pour améliorer la statistique.

On a reporté R_g et Perim en fonction de A sur la figure 3.43. Ces données s'ajustent parfaitement avec une loi de puissance, comme le montrent les droites sur la figure. On peut alors définir les deux dimensions fractales, qui caractérisent la structure des domaines antiferromagnétiques (pour plus de visibilité, les graphes sont lissés). On a :

$$\mathrm{d}_{f1}=1.9$$

Notons que cette dimension fractale est très proche de celle qui aurait été observée dans les problèmes de percolation dont la valeur est égale au rapport 91/48.

$$\text{D}=1.3 \Rightarrow \zeta = 0.69$$

Des exposants de rugosité dont la valeur est comprise dans l'intervalle : $0.6<\zeta<0.7$ ont été mesurés dans des systèmes très différents, à savoir aussi bien dans des problèmes de fronts d'inhibition de matériaux poreux [97, 98], que dans le cas de lignes de ruptures dans une feuille de papier [99, 100], de fronts de flamme (comme dans le cas d'un feu de forêt) [101, 102] mais aussi de croissance de bactéries [103, 104].
Plusieurs modèles ont été proposés pour reproduire ces exposants : la percolation dirigée [105], les polymères dirigés dans les matériaux aléatoires [106] et le modèle de fusible aléatoire [107]. Il a été récemment suggéré que les propriétés d'échelle des interfaces mises en jeu dans ces modèles et dans ces expériences appartenaient à une même classe d'universalité décrite par l'équation K-P-Z (Kardar-Parisi-Zhang) [108]. Le fait que l'on retrouve dans le cas des contours de domaines antiferromagnétiques un exposant de 0.69 semble suggérer que ce système appartient à cette même classe d'universalité, et que les propriétés d'interface peuvent être décrites par une équation de type K-P-Z, qui prévoit un exposant de rugosité de 0.633. Des études sur l'effet Barkhausen dans un matériau ferromagnétique ont montré que les distributions en tailles et en durées des sauts Barkhausen suivaient les prédictions de la classe d'universalité K-P-Z [109]. Ce qui fournit un argument supplémentaire pour dire que notre système appartient à cette classe.

Le système possède également une invariance d'échelle, sur une gamme bien définie de taille comme le montrent les figures 3.44a, b et c. Les objets trop petits ou trop grands ont un comportement différent. On définit les exposants critiques à partir des lois de puissance :

$$pdf(A) \propto A^{-\beta} \tag{3.23}$$

$$pdf(R_g) \propto R_g^{-\alpha} \tag{3.24}$$

$$pdf(P) \propto P^{-\gamma} \tag{3.25}$$

Les valeurs des exposants critiques pour les domaines antiferromagnétiques sont les suivantes :

$$\alpha=2.0,\ \beta=1.6 \text{ et } \gamma=1.9$$

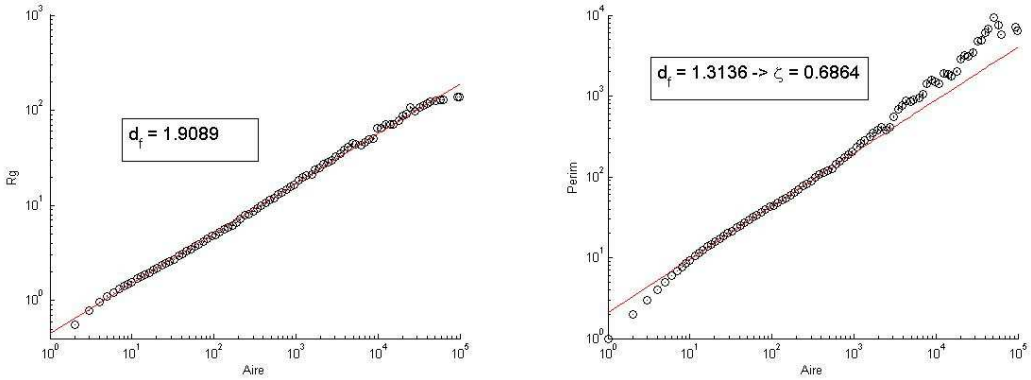
Les coefficients α, β et la dimension fractale d_{f1} ne sont pas indépendants. Ils doivent vérifier la relation suivante :

$$\frac{1-\alpha}{d_{f1}} - 1 = -\beta_{cal} \tag{3.26}$$

Avec les valeurs obtenues dans cette étude, l'écart $\Delta_\beta = \mid \beta_{cal} - \beta \mid$ vaut 0.05, ce qui est très satisfaisant.
Cette propriété d'invariance d'échelle nous permet de dire qu'il n'y a pas d'echelle caractéristique dans ce système.

La structure des domaines antiferromagnétiques de couches minces de α-Fe_2O_3 a été défini à l'aide de paramètres statistiques. On a dores et déjà mis en évidence le caractère fractale de ces structures, et on a déterminé trois exposants critiques issus des lois d'échelles. Physiquement,

les phénomènes engendrant ce type de structures fractales résultent en général d'un équilibre entre une force qui tend au désordre et une autre qui tend à ordonner la matière. Ce travail se poursuit dans l'optique d'établir un modèle expliquant la morphologie des domaines à partir de ces considérations physiques.



(a) **(b)**

Fig. 3.43: *(a) R_g=f(A) et (b) Perim=f(A). Les quantités sont toutes exprimées en nombre de pixels.*

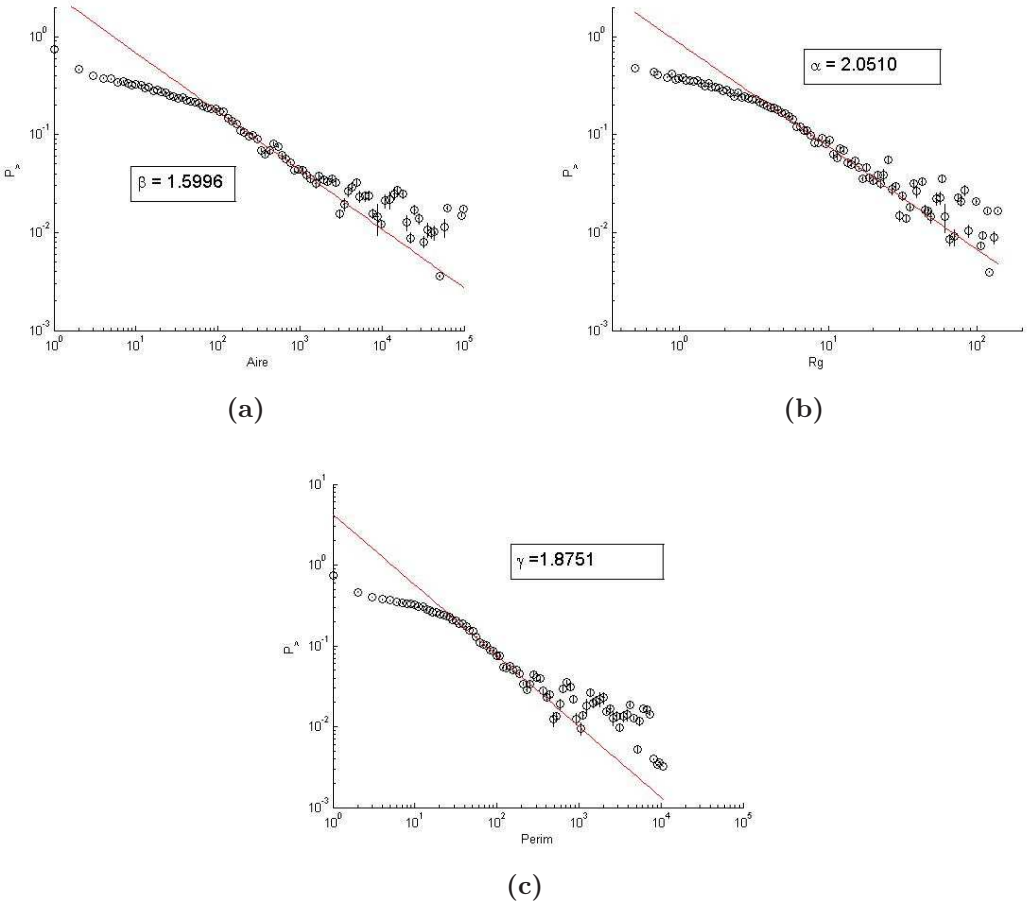


Fig. 3.44: *Distribution cumulée pour (a) A, (b) R_g et (c) Perim.*

3.5 Décomposition de l'hématite par chauffage

Dans cette partie, nous allons présenter quelques oxydes de fer obtenus par décomposition de l'hématite par le biais d'une expérience de spectromicroscopie X-PEEM réalisée à Elettra : un film mince d'hématite est porté à la température T_1 (>300 K) sous ultra-vide puis observé à température ambiante en microscopie LEEM et X-PEEM. Cette expérience est réitérée pour des températures T_n croissantes, telles que $T_{n+1}>T_n$, et ainsi de suite jusqu'à 1100 ° C.

– **État initial : 10 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111)**

Initialement, l'image LEEM montre que le film d'hématite est homogène et composé d'une seule phase chimique et que la surface est plane à l'échelle du LEEM. L'hématite est antiferromagnétique et possède une structure en domaines comme le montre l'image X-PEEM obtenue en polarisation linéaire (X-PEEM XMLD). En polarisation circulaire, l'image X-PEEM XMCD, (c'est à dire [E C+ *vs* C-]) ne présente aucun contraste comme attendu pour un matériau anti-

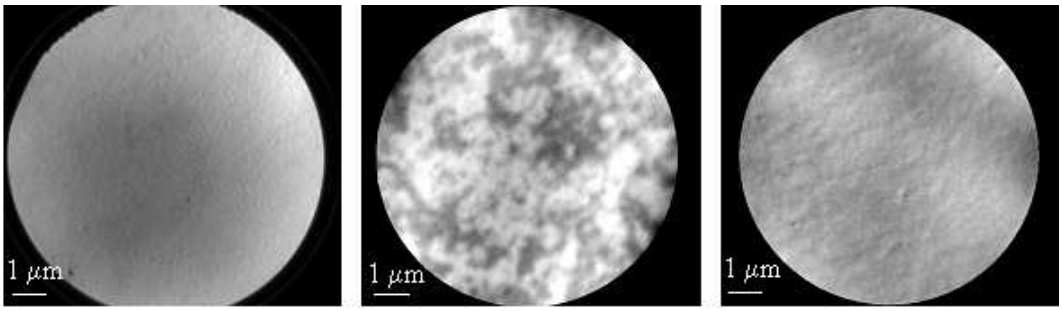


Fig. 3.45: *Images LEEM (à gauche)/X-PEEM XMLD (au milieu)/X-PEEM XMCD (à droite) d'un film mince de 10 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111).*

ferromagnétique (figure 3.45).

– **Film de α-Fe_2O_3 /Pt(111) chauffé à 600 ° C**

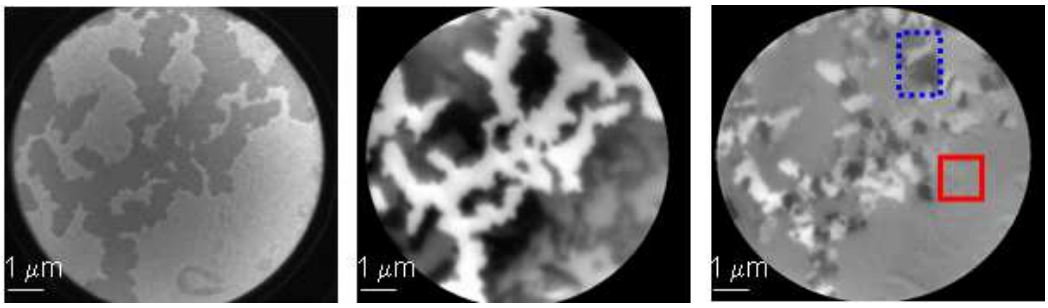


Fig. 3.46: *Images LEEM (à gauche)/X-PEEM XMLD (au milieu)/X-PEEM XMCD (à droite) d'un film mince de 10 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111) après avoir été chauffé à 600 ° C*

Les recuits successifs jusqu'à une température de 550 ° C ne produisent aucun changement. Le film devient inhomogène après avoir été chauffé à 600 ° C. Les zones qui présentent un contraste sur l'image X-PEEM XMLD sont des zones uniformément grises sur l'image X-PEEM XMCD et réciproquement, les régions non contrastées en polarisation linéaire (zones blanches) sont structurées en polarisation circulaire. Les spectres XAS correspondant à chacune de ces zones s'avèrent indispensables pour déterminer les phases en présence. La résolution en énergie ne permet pas de résoudre les structures multiplets, mais elle est suffisante pour distinguer les différents oxydes de fer.
Sur la figure 3.47, le spectre XAS pointillé (resp. trait continu) est extrait de la région délimitée par le rectangle bleu pointillé (resp. rouge en trait continu) (zone contrastée en X-PEEM XMCD (resp. XMLD)). Par comparaison avec le spectre obtenu avant chauffage, le XAS en trait continu correspond à l'hématite. Le déplacement en énergie du spectre bleu par rapport à celui de l'hématite correspond à la magnétite (Fe_3O_4). Cet oxyde est ferromagnétique, il possède une

structure en domaines visible sur les images X-PEEM XMCD.

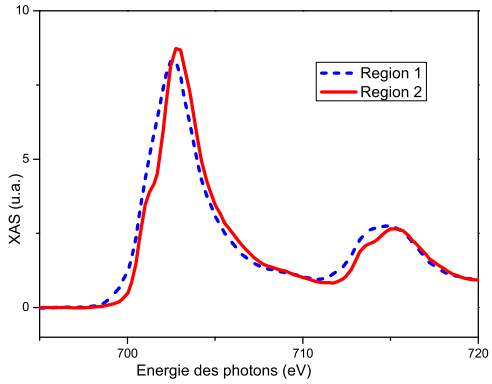


Fig. 3.47: *Spectres XAS issus des aires sélectionnées sur la figure 3.48.*

– **Film de α-Fe_2O_3 /Pt(111) chauffé à 650 ° C**

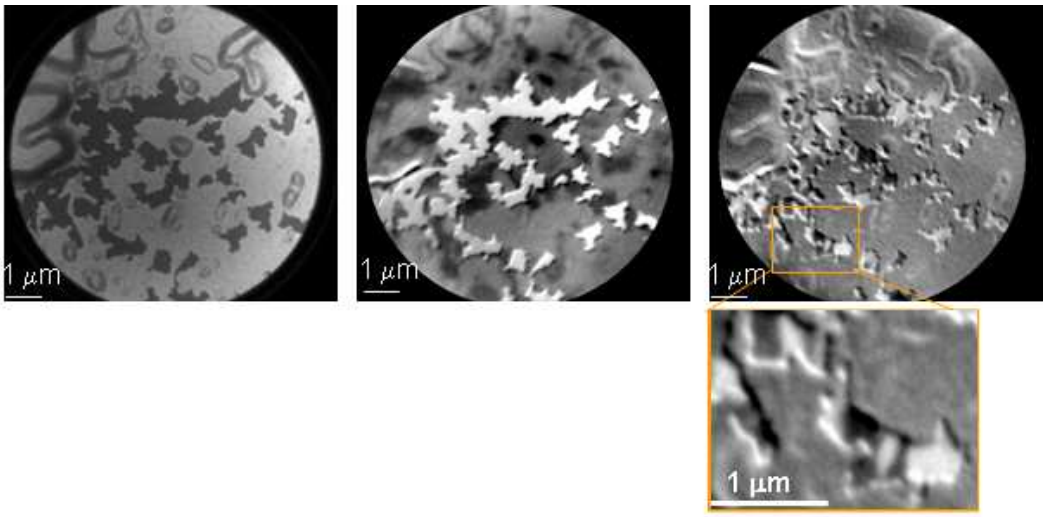


Fig. 3.48: *Images LEEM (à gauche)/X-PEEM XMLD (au milieu)/X-PEEM XMCD (à droite) d'un film mince de 10 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111) après avoir été chauffé à 650 ° C*

Après chauffage jusqu'à une température de 650 ° C, les mêmes conclusions que précédemment peuvent être faites : le film est composé de α-Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 (figure 3.48). Un agrandissement d'une partie de l'image X-PEEM XMCD est représenté afin de mettre en évidence la structure en domaines de la magnétite.

– **Film de α-Fe_2O_3 /Pt(111) chauffé à 1100 ° C**

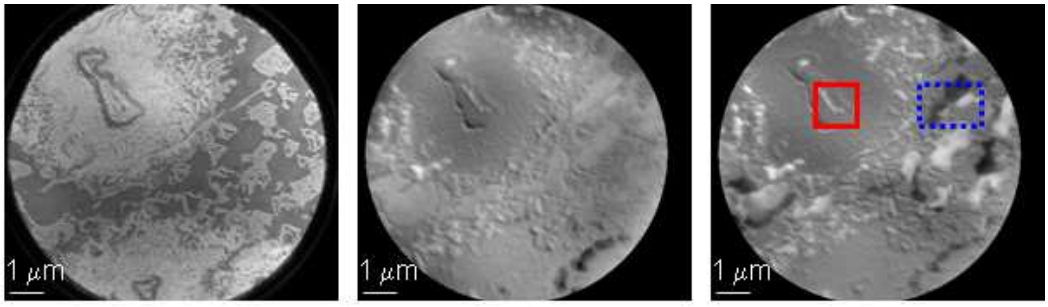
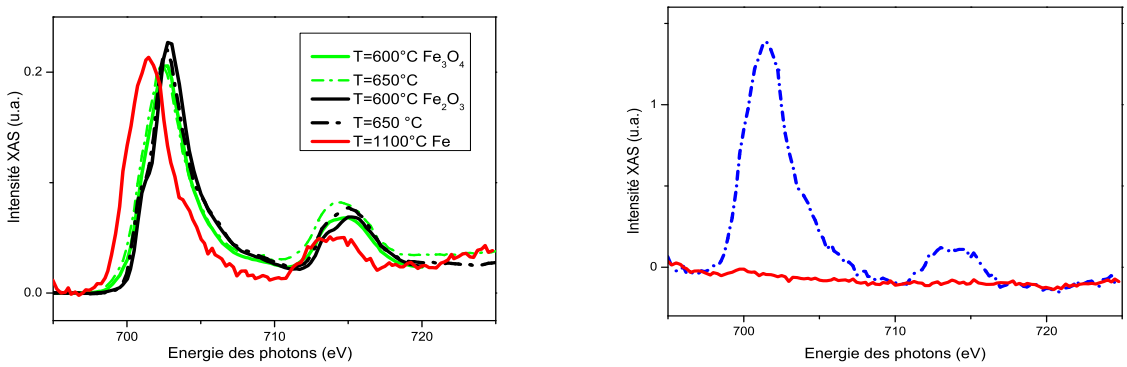


Fig. 3.49: *Images LEEM (à gauche)/X-PEEM XMLD (au milieu)/X-PEEM XMCD (à droite) d'un film mince de 10 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111) après avoir été chauffé à 1100 ° C*

Le film mince de α-Fe_2O_3 porté à 1100 ° C se dénature complétement. A ce stade, comme le montre les images LEEM et X-PEEM (figure 3.49), le film est inhomogène et composé de zones sans fer (XAS rouge en trait continu de la figure 3.50b) et de zones de fer métal (XAS bleu pointillés de la figure 3.50b et rouge sur la figure 3.50a). Les régions contrastées sur les images X-PEEM XMCD contiennent du fer métal, ferromagnétique. Le spectres XAS du fer, de Fe_3O_4 et de α-Fe_2O_3 sont décalés en énergie [110], ce qui nous permet de les distinguer (figure 3.50a).



(a) **(b)**

Fig. 3.50: *(a) compilation des spectres XAS obtenus à différentes températures. (b) Spectres XAS issus des aires sélectionnées sur la figure 3.49.*

Cette étude montre que sous l'effet d'une élévation de température, l'hématite se décompose en partie en magnétite, puis en magnétite et en fer, jusqu'à avoir des zones de platine non recouvertes. Il n'est donc pas possible de faire évoluer de façon uniforme l'hématite en magnétite, par cette voie.
Les conditions de repréparation des films minces de α-Fe_2O_3 que l'on a utilisées (T=300 $^\circ$ C, P_{O_2}=10^{-5} mbar) sont bien en deçà de ces phénomènes. On peut donc affirmer que l'on peut régénérer les films minces d'hématite après exposition à l'air avec ces conditions sans introduire de changements de stoechiométrie.

3.6 Conclusion

Ce chapitre fut consacré à la description des films minces d'hématite, élaborés au laboratoire par épitaxie par jet moléculaire sous plasma d'oxygène. Les conditions de préparation et de régénération de ces films ont été décrites. Une grande variété de techniques a été utilisée sur ces films afin d'en avoir une description aussi complète que possible.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la croissance de α-Fe_2O_3 . On a pu montrer que le dépôt de Fe_2O_3 adopte la phase cristalline γ-Fe_2O_3 aux premiers stades de la croissance pour basculer totalement dans la phase α-Fe_2O_3 pour des épaisseurs supérieures à $\sim$ 3 nm. De plus, on a montré que la qualité des films de α-Fe_2O_3 dépend fortement du substrat utilisé. En effet, les mesures de diffraction de rayons X nous ont permis de révéler une bien meilleure qualité cristalline pour les films déposés sur un substrat de Pt(111) par rapport à ceux déposés sur un substrat de α-Al_2O_3 (0001). Ceci a pu être expliqué par la présence d'un réseau de dislocation de grande qualité structurale à l'interface α-Fe_2O_3 /Pt.

Concernant les propriétés magnétiques de ces films, nous avons observé la disparition de la transition de Morin dans les films minces. Les domaines antiferromagnétiques ont été imagés par des mesures X-PEEM en utilisant la lumière polarisée linéairement. On a proposé un modèle basé sur des considérations d'inclinaison des moments magnétiques par rapport au plan basal pour interpréter les différents contrastes observés sur les images. Enfin, nous avons apporté une nouvelle description de ces images, qui s'appuie sur des outils statistiques. La structure en domaine présentant un caractère fractal et l'invariance d'échelle, il est possible de définir des paramètres pertinents pour décrire statistiquement ces images.

Enfin, nous avons déterminé le domaine de stabilité chimique des films en les exposant à des recuits successifs.

Cet ensemble de résultats nous permet d'accéder à une bonne connaissance des films minces de α-Fe_2O_3 élaborés au laboratoire, qui seront dans la suite considérés en tant que substrat.

Chapitre 4
Le Couplage d'échange dans le système $Co/\alpha\text{-}Fe_2O_3$

Chapitre 4

Le couplage d'échange dans le système Co/α-Fe_2O_3

Le système Co/α-Fe_2O_3 peut être considéré comme un système modèle dans le cadre de l'étude du couplage d'échange pour différentes raisons :

- α-Fe_2O_3 est un matériau antiferromagnétique, avec une température de Néel élevée (T_N(α-Fe_2O_3 massif)=956 K).
- Le cobalt est un matériau ferromagnétique avec une température de Curie élevée (T_C(Co massif)=1388 K).

Ces deux propriétés assurent que le système étudié est un système de type FM/AF, à température ambiante.
De plus :

- α-Fe_2O_3 est la forme la plus oxydée des oxydes de fer : il est donc chimiquement stable dans les conditions normales de pression et de température.
- Les matériaux ferromagnétique (Co) et antiferromagnétique (α-Fe_2O_3) sont chimiquement différents ; il est possible de sonder indépendamment les propriétés de l'un ou de l'autre matériau par des mesures spectroscopiques (absorption XAS, dichroïsme magnétique XMCD et XMLD, microscopie de photoémission X-PEEM).
- La fabrication ainsi que la régénération de films minces d'hématite est maîtrisée au laboratoire.

Ce système présente des qualités importantes dans le cadre de l'étude du couplage d'échange. Néanmoins, il est inadapté au refroidissement sous champ magnétique. En effet, bien que la relation T_N<$T_C$soit vérifiée, le système Co/α-Fe_2O_3 ne peut être élevé à une température supérieure à 956 K sans décomposer le film de α-Fe_2O_3 (voir partie 3.5) ni produire une interdiffusion du cobalt dans l'hématite. Pour contourner ce problème, on pouvait espérer réaliser la croissance du système sous champ magnétique, mais, malheureusement, le bâti expérimental de croissance ne le permet pas. On ne s'attend donc pas à observer de champ d'échange dans le cas présent.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord nous intéresser à la croissance du cobalt sur un film de 20 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111). Ensuite, nous verrons l'effet de l'or sur la structure et la morphologie du système.
Les études théoriques ont toutes montré l'importance cruciale de l'interface dans le problème de couplage d'échange. Nous nous sommes donc concentrés sur la description de l'interface Co/α-Fe_2O_3 , puis sur les propriétés magnétiques du cobalt. Enfin, nous verrons que ce système FM/AF est magnétiquement couplé et nous en donnerons les preuves expérimentales.
Ce chapitre veut mettre l'accent sur l'intérêt de disposer de plusieurs techniques expérimentales dans le but de décrire aussi fidèlement que possible la réalité.

4.1 Introduction-Préparation

4.1.1 Préparation

Le cobalt a été déposé sur deux types de substrats : (i) 20 nm α-Fe_2O_3 (0001)/Pt(111) et (ii) 20 nm α-Fe_2O_3 (0001)/α-Al_2O_3 (0001), décrits dans le chapitre précèdent. L'épaisseur de l'hématite a été choisie de telle sorte que le film mince d'hématite ait des propriétés proches du matériau massif tout en limitant la rugosité et les phénomènes d'effet de charge qui réapparaissent pour de fortes épaisseurs.
Le cobalt est déposé sous ultra-vide sur le substrat propre (c'est à dire après régénération du film mince de α-Fe_2O_3) soit au laboratoire soit sur le lieu de l'expérience.
Au laboratoire du CEA, la cellule de Knudsen contenant le cobalt est élevée à une température T adéquate pour évaporer le cobalt à une vitesse de l'ordre de l'Å/min. Pour éviter tout problème de diffusion entre le fer, le cobalt et l'oxygène, le substrat est maintenu à température ambiante pendant l'évaporation de cobalt.
Pour les expériences réalisées hors du laboratoire du CEA, le cobalt est déposé à l'aide d'un évaporateur EFM 3 fonctionnant par bombardement électronique d'un barreau ultra-pur de Co (99.99%). Le flux d'évaporation est calibré sur place. Lors d'expériences d'absorption par exemple, en évaporant du cobalt sur un substrat de cuivre pendant un temps t. Ensuite, à partir de la valeur de la raie blanche du spectre d'absorption au seuil du cobalt, il est possible de remonter facilement à la quantité de cobalt déposée, et donc au flux d'évaporation. En choisissant des vitesses d'évaporation très faibles (inférieures à l'Å/min), il est possible d'évaporer une fraction de monocouche de manière assez précise. Le substrat est maintenu à température ambiante pendant la croissance.
Certaines mesures *ex-situ* nécessitent un passage à l'air de l'échantillon. Il est alors indispensable de le recouvrir d'une couche d'or pour le protéger de l'oxydation. L'or a été choisi comme couche protectrice car il n'est pas magnétique, assure un excellent mouillage sur le cobalt, est facile à évaporer et ne devrait pas avoir d'influence sur les propriétés de couplage d'échange du système Co/α-Fe_2O_3 . La plupart des techniques utilisées pénètrent peu dans la matière, il est donc souvent nécessaire de minimiser l'épaisseur de cette couche d'or. Empiriquement, nous avons pu

observer qu'il est nécessaire de recouvrir le film de cobalt d'au moins 2.5 nm d'or pour assurer une protection complète contre l'oxydation.

4.1.2 Caractérisation structurale

Nous avons déterminé la structure du cobalt à différents stades de la croissance (réalisée à température ambiante) par des mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante. Le substrat nu de 20 nm de α-Fe_2O_3 (0001)/Pt(111) a été au préalable caractérisé (voir partie 3.2.4.1). Ce substrat présente déjà un espace réciproque complexe en raison du réseau de dislocation. La détermination des informations propres au cobalt s'avère donc délicate.

Le cobalt massif cristallise dans la structure hexagonale compacte avec les paramètres de maille suivants : a=2.51 Å et c=4.07 Å. En film mince, il peut apparaître dans deux réseaux cristallins : hexagonal compact (hcp) ou cubique à faces centrées (fcc). La structure hcp en volume est de plus très facilement sujette à des fautes d'empilements de type fcc. La diffraction dans le plan ne permet pas de distinguer ces deux réseaux, seuls les pics hors plan comportent une signature indiscutable de l'empilement.
La figure 4.1 représente schématiquement les réseaux réciproques de différentes structures du cobalt : cubique faces centrées (fcc), cubique faces centrées maclés (tw-fcc), et hexagonale compacte (hcp).

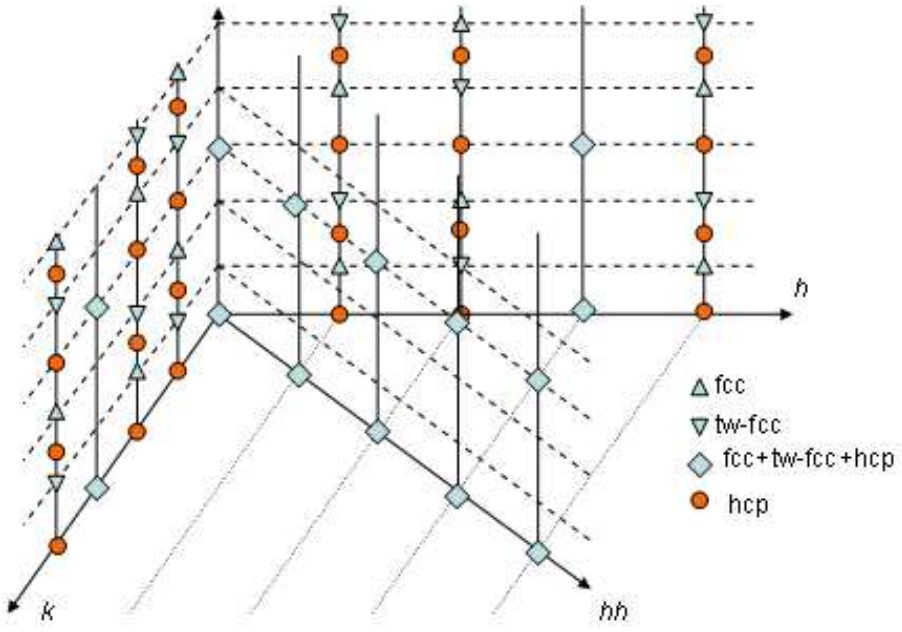


Fig. 4.1: *Représentation schématique des structures cubique faces centrées (fcc), cubique faces centrées maclés (tw-fcc), et hexagonale compacte (hcp) du cobalt.*

- Diffraction dans le plan :

Pour minimiser la contribution du substrat, on choisit de travailler à des angles légèrement sous-critiques ($\alpha_i \simeq 0.2\,^\circ$ pour E_{photon}=18 keV). La figure 4.2 montre l'évolution du réseau réciproque selon la direction [0k0] de α-Fe_2O_3 pour différentes épaisseurs de cobalt, t_{Co}. Plusieurs pics apparaissent au cours de la croissance de cobalt que l'on peut indexer à partir de la figure 4.1. A partir de ces considérations, la présence d'un réseau direct qui copie l'hématite et d'un réseau tourné de 30 ° est évidente.

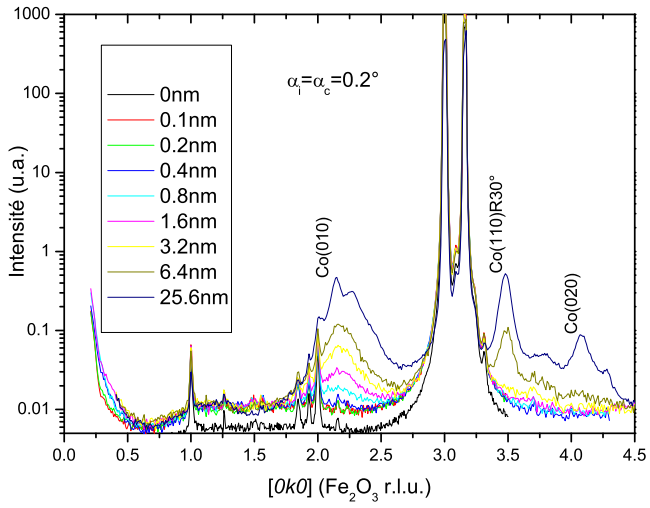
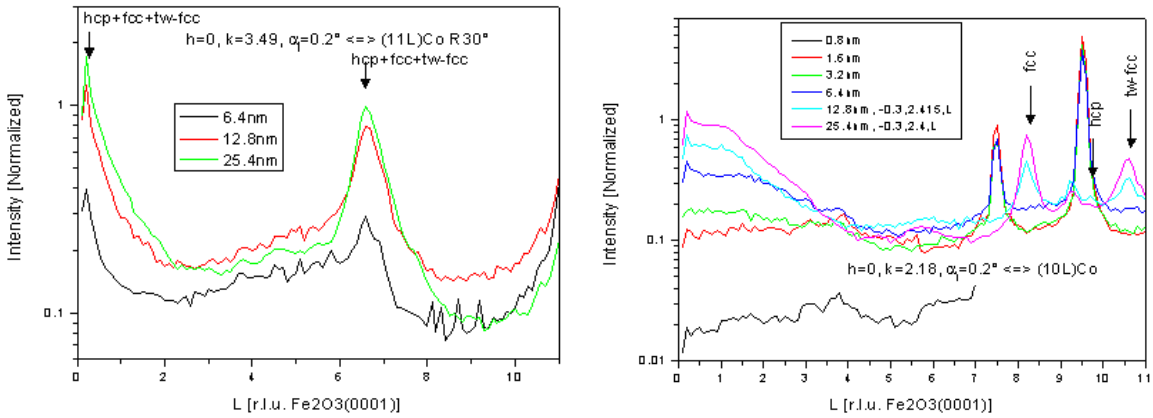


Fig. 4.2: *Evolution du réseau réciproque selon la direction [0k0] de α-Fe_2O_3 en fonction de t_{Co}.*

- Diffraction hors du plan :

Les figures 4.3a et b montrent l'évolution du réseau réciproque selon deux directions hors du plan. On observe, tout d'abord, que la largeur des pics est de l'ordre de 10-20 ° , ce qui reflète une qualité cristalline très limitée pour le film de cobalt. La mauvaise qualité cristalline du cobalt explique aussi l'apparition assez tardive des pics de diffraction du Co en fonction de l'épaisseur. Les balayages hors du plan mettent en évidence la présence de plusieurs structures du cobalt : cubique faces centrées (fcc), cubique faces centrées maclés (tw-fcc), et hexagonale compacte (hcp) pour les réseaux parallèles à l'hématite et tournés de 30 ° . On note en particulier, une désorientation de 5-6 ° par rapport aux axes de l'hématite pour le réseau parallèle, ce qui a empêché l'observation des pics hors plan pour les épaisseurs plus fines. Le film de cobalt doit donc être considéré comme un mélange de structures en épitaxie mais de qualité moyenne.

A partir des pics du cobalt, on détermine les paramètres de maille des deux réseaux cristallins parallèles et tournés de 30 ° (R30). Les valeurs pour t_{Co}=12.8 nm sont regroupées dans le



(a) **(b)**

Fig. 4.3: *Evolution de la structure hors plan du réseau réciproque en fonction de t_{Co}*

tableau 4.1.

	a	c
Co massif (hcp)	2.510±0.005 Å	4.070±0.005 Å
12.8 nm Co/α-Fe_2O_3 réseau parallèle	2.345±0.015 Å	4.070±0.005 Å
12.8 nm Co/α-Fe_2O_3 réseau R30 °	2.510±0.005 Å	4.070±0.005 Å

Tab. 4.1: *Paramètres de maille du cobalt massif, du cobalt en film mince sur α-Fe_2O_3 , pour le réseau parallèle ou tourné R30 ° .*

D'après ces mesures, le cobalt du réseau parallèle est contraint dans le plan. Il est cependant possible que la mesure soit faussée à cause de la forme très complexe des pics.

4.2 Croissance du cobalt sur α-Fe_2O_3

Le mode de croissance adopté par les atomes de cobalt sur le substrat composé de 20 nm d'α-Fe_2O_3 /Pt(111) a été étudié par différentes techniques :

- Par spectroscopie de rayons X (XAS) : une démarche originale a été développée autour des données XAS dans le but de décrire la croissance du cobalt sur l'hématite.
- Par microscopie à effet tunnel (STM) : nous avons directement observé la façon dont s'organise les atomes de cobalt sur une surface d'hématite.
- Par diffraction de rayons X : à partir de mesures GISAXS, on a pu étudier la morphologie des "films" de cobalt sur l'hématite.

Malgré les limitations imposées par le système, nous verrons que chaque technique apporte des informations complémentaire. L'ensemble de ces résultats a ensuite été introduit dans un modèle de croissance généralisé, afin d'aboutir à un modèle cohérent avec toutes les conclusions issues de chaque type d'expérience.

4.2.1 Modèle simple basé sur la spectroscopie d'absorption

Plusieurs dépôts successifs de cobalt ont été effectués sur un même échantillon d'hématite (20 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111)). Pour chaque épaisseur de cobalt (t_{Co}), on calcule le spectre d'absorption XAS isotrope, qui correspond à la moyenne des spectres XAS enregistrés en polarisation circulaire droite et gauche. Dans l'encart de la figure 4.4 est représenté un spectre XAS aux seuils L_2 et L_3 du cobalt, l'aire grise sous le spectre est l'intégrale de la raie blanche, notée r. Ce dernier nombre (r) est proportionnel à l'intensité des transitions $2p_{1/2} \longrightarrow 3d$ et $2p_{3/2} \longrightarrow 3d$, ce qui revient à dire que r est proportionnel au nombre de trous dans le niveau 3d, c'est à dire, à la quantité de cobalt sondée par les photons [56]. Cette approximation est d'autant plus valable que l'épaisseur est inférieure au libre parcours moyen d'échappement des électrons.

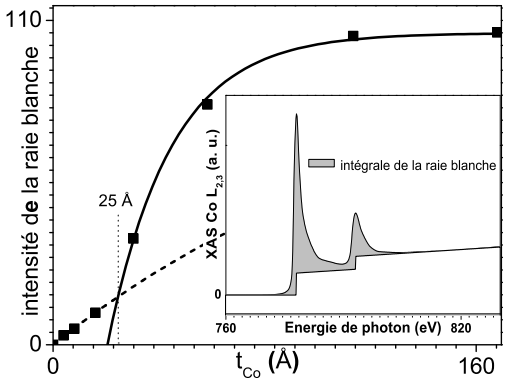


Fig. 4.4: *Intensité de la raie blanche (r) en fonction de l'épaisseur de cobalt (t_{Co}). Encart : spectre XAS isotrope aux seuils L_2 et L_3 du cobalt, l'aire grisée sous le spectre correspond à l'intégrale de la raie blanche.*

Lors de nos expériences, nous avons travaillé avec le mode de détection TEY. Le signal détecté est la somme des contributions de chaque couche pondérée par la probabilité de sortie des électrons [38].
Supposons maintenant un système idéal composé de couches parfaitement planes de cobalt. Chaque couche qui contribue au signal, est atténuée d'un facteur exponentiel : $e^{\frac{-t_{Co}}{\lambda_e}}$ avec λ_e le libre parcours moyen d'échappement des électrons du cobalt. L'intensité mesurée I en fonction

de l'épaisseur peut s'exprimer de la façon suivante :

$$I = I_0[1 - exp(-\frac{t_{Co}}{\lambda_e})] \tag{4.1}$$

avec I_0 l'intensité asymptotique et λ_e = 25±3 Å d'après [38].

Les valeurs de l'intégrale de la raie blanche en fonction de l'épaisseur de cobalt sont reportées sur la figure 4.4. Plutôt que de raisonner avec l'intégrale de la raie blanche, il aurait été possible de déterminer pour chaque épaisseur une intensité normalisée (par exemple : $I_{L_3}/I_{avantseuil}$). Le résultat est très proche de celui obtenu avec r, mais moins rigoureux car l'intégrale présente l'avantage d'être moins sensible au bruit de mesure.
On note sur cette figure l'apparition de deux régimes, de part et d'autre d'une épaisseur critique de 25 Å. L'affinement suivant est utilisé pour reproduire les valeurs expérimentales :

$$I = I_0[1 - exp(-\frac{t_{Co}}{c \times \lambda_e})] = I_0[1 - exp(-\frac{t^*_{Co}}{\lambda_e})] \tag{4.2}$$

avec c : le paramètre de fit et t^*_{Co} l'épaisseur de cobalt prédite par un modèle de croissance couche par couche. Pour c=1, c'est à dire t^*_{Co}=t_{Co}, on retrouve l'expression de l'équation 4.1.

- Pour t_{Co}<25 Å : un affinement correct est obtenu en choisissant c=6, ce qui signifie que l'épaisseur prédite par un modèle *couche par couche* est inférieure à l'épaisseur réelle (figure 4.4). Ce résultat s'explique en supposant la présence d'îlots de cobalt (c'est à dire : une croissance 3D). Cette morphologie contient des atomes recouverts sous un plus grand nombre d'atomes, et dont le signal est plus atténué que dans le cas d'une morphologie parfaitement 2D (*couche par couche*).
- Pour t_{Co}>25 Å : le modèle de croissance couche par couche (c=1) reproduit parfaitement l'évolution de l'intensité de la raie blanche en fonction de l'épaisseur de cobalt (figure 4.4). Cependant, l'extrapolation de cette courbe avec l'axe des abscisses, ne passe pas par l'origine, ce qui indique la présence d'îlots ou une rugosité importante en surface des couches 2D.

Pour conclure, d'après cette première étude, la croissance du cobalt sur un substrat d'hématite/Pt(111) s'opère en deux régimes : pour les faibles épaisseurs (t_{Co}<25 Å), la croissance est 3D, c'est à dire avec la formation d'îlots, au-delà d'une épaisseur critique (t_{Co}>25 Å), les îlots coalescent et forme des couches 2D recouvertes d'îlots. Ce type de croissance n'est pas forcément surprenant. En général, en dehors des réactions chimiques d'interface, le mode de croissance dépend des énergies libres de surfaces de chaque espèce en présence. Or très souvent, l'énergie libre d'un oxyde est inférieure à celle d'un métal de transition, une croissance tridimensionnelle (avec des îlots) est alors plus favorable qu'une croissance de type couche par couche.

4.2.2 La croissance selon le STM

Cette première étude a été complétée par des experiences de microscopie à effet tunnel (STM) à température ambiante. Un substrat de 20 nm d'hématite déposé sur Pt(111) a été introduit

dans une chambre STM, sous ultra-vide. Un évaporateur de cobalt y est directement connecté ce qui nous a permis de suivre la morphologie des films par STM à différents stades de la croissance. Nous avons travaillé en mode courant constant.
La microscopie à effet tunnel nécessite d'avoir un échantillon conducteur, or l'hématite est un matériau isolant. Pour obtenir un courant tunnel, il faut que les électrons franchissent la barrière de potentiel donnée par la gap. Pour parer à ce problème, une tension élevée V, c'est à dire $V>V_{GAP(hematite)}$ a été appliquée à l'échantillon. La résolution atomique sur ce genre d'échantillon n'est donc pas envisageable. De plus, à cause de l'effet de charge, les données quantitatives extraites des images STM (densité, taille, hauteur, rugosité) peuvent être surestimées, les tailles en STM sont à manipuler avec précaution.

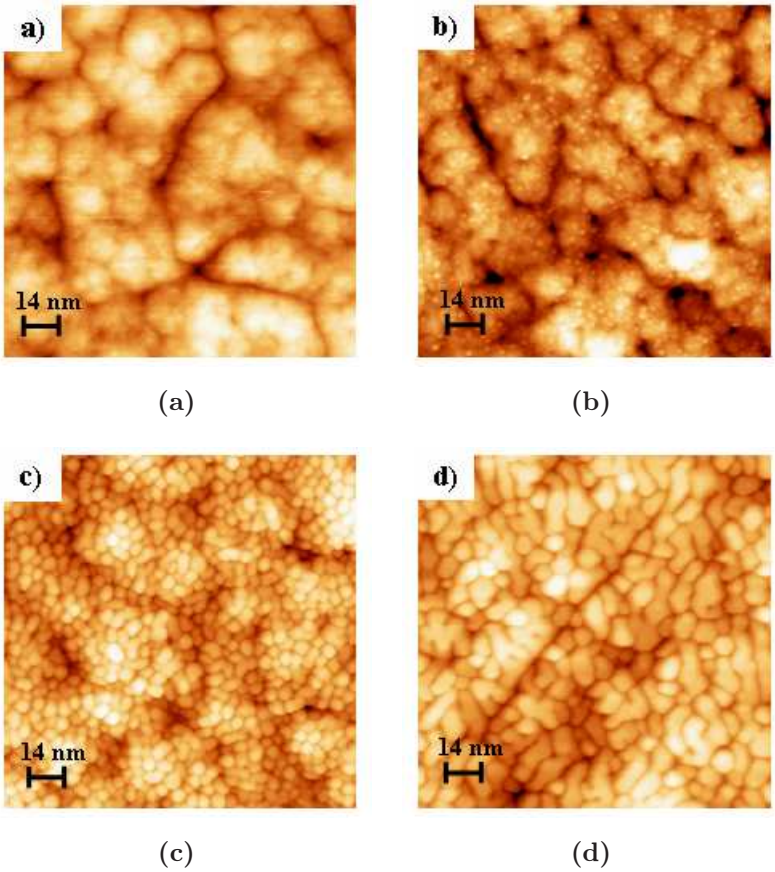


Fig. 4.5: *Images STM montrant la morphologie des films à différents stades de croissance. a) substrat α-Fe_2O_3 /Pt(111)(I=0.3 nA, V=4.5 V) b) t_{Co}=0.4 Å (I=1.6 nA, V=0.8 V) c) t_{Co}=3.3 Å (I=0.3 nA, V=0.7 V) d) t_{Co}=22 Å (I=0.3 nA, V=0.6 V)*

La figure 4.5 montre des images obtenues à différents stades de la croissance pour t_{Co}<22 Å. Le substrat (image a) présente une rugosité visible à l'échelle de l'image STM ($\sim$ nanomètres), qui respecte la symétrie d'ordre 6 de l'hématite à travers une structure de type "nid d'abeille".

Les atomes de cobalt se distinguent clairement du substrat (images b) : on voit apparaître des îlots tridimensionnels qui grossissent au fur et à mesure de la croissance (images b-c), jusqu'à la coalescence (image d). Ces résultats confortent les conclusions précédentes déduites des données spectroscopiques.

4.2.3 Diffusion aux petits angles (GISAXS)

Les balayages aux petits angles sont sensibles à la morphologie des îlots de cobalt indépendamment de la structure cristalline. Sur la figure 4.6, le signal des îlots de cobalt vient s'additionner au signal initial dû au réseau de dislocation de α-Fe_2O_3 . La position du premier ordre de diffusion est bien défini et montre une évolution de type nucléation-croissance-coalescence dans lequel la distance inter-îlot n'a de cesse d'augmenter avec l'épaisseur de cobalt (tableau 4.2). On retrouve bien le signal lié aux dislocations sur les balayages effectués pour les plus faibles épaisseurs de cobalt (flèches en bas de la figure).

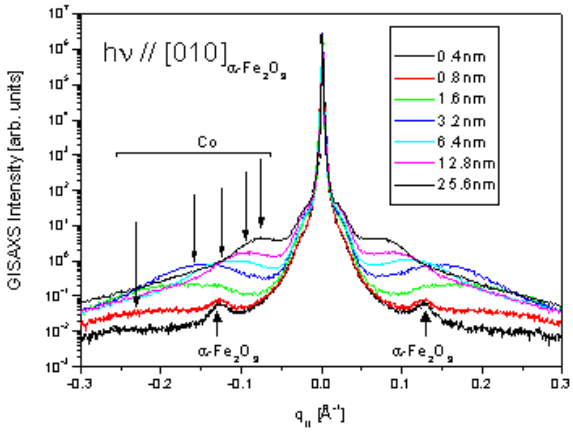


Fig. 4.6: *Evolution du GISAXS [010] de α-Fe_2O_3 /Pt(111) en fonction de t_{Co}.*

Épaisseur (nm)	$\Delta q_{//}$ (Å^{-1}) (position du max)	D(espace réel) (Å)
1.6	0.3527	36
3.2	0.3024	42
6.4	0.2362	54
12.8	0.1912	66
25.6	0.1499	84

Tab. 4.2: *Position du maximum du pic du premier ordre ($\Delta q_{//}$) en fonction de l'épaisseur de cobalt et distance inter-îlot correspondante (D).*

4.2.4 Modèle de croissance généralisée

Le modèle de croissance généralisé a été développé par A. Barbier [111]. Ce modèle a pour but de décrire des interfaces, et plus précisément de quantifier la croissance 3D atome par atome en s'appuyant sur des données issues de différentes techniques. Dans cette partie, nous allons présenter sommairement la démarche de ce modèle, une description complète du formalisme pouvant être trouvée dans la référence [111]. Ensuite, nous verrons comment celui-ci s'applique à notre système.

- Principe du modèle de croissance généralisée :

Le modèle de croissance généralisée a pour objectif d'établir la **relation biunivoque entre morphologie et épaisseur déposée**. La méthode utilisée consiste à inverser la problématique, c'est à dire à déterminer l'épaisseur correspondante à une morphologie donnée. Il faut alors procéder en plusieurs étapes :

- construire des îlots atome par atome
- décrire la morphologie des îlots avec un minimum de paramètres
- calculer les résultats expérimentaux correspondants à diverses techniques.

Un îlot cristallin peut être décrit à l'aide des indices p, n et m définit par (figure 4.7) :

- p : nombre total de plans atomiques (autre que le substrat)
- n : nombre de plans atomiques dans l'îlot à partir de la base de celui-ci
- m : nombre de plans atomiques incomplets (m=1 correspond au premier plan atomique incomplet qui recevra un atome pendant la croissance)

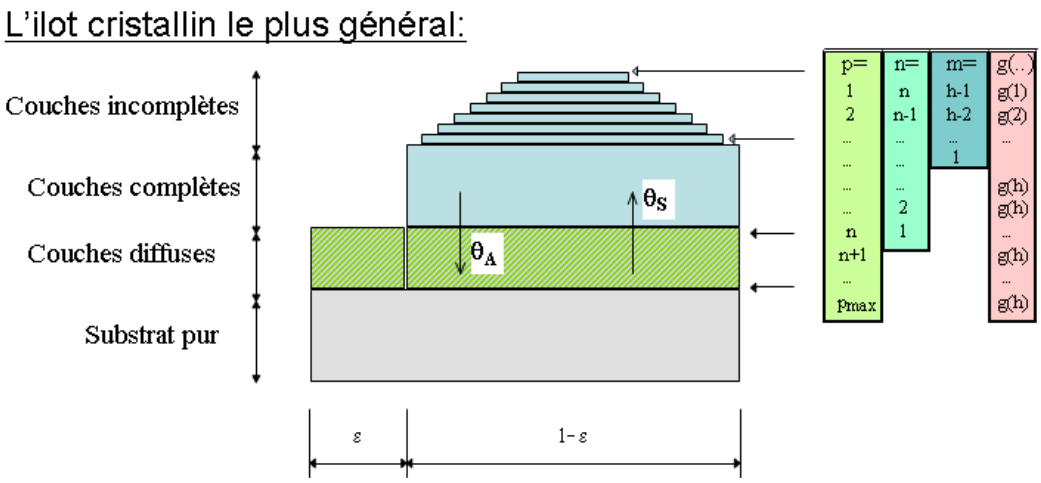


Fig. 4.7: *Schéma d'un îlot cristallin.*

Pour définir une morphologie donnée, il est nécessaire d'introduire un certain nombre de paramètres :

- la partie non recouvrable du substrat (ε)
- la fonction génératrice réduite g(p)=f(p)(1-H(-p)) avec f(p) la fonction génératrice, qui donne le nombre d'atomes dans le plan p
- h, tel que quand h=p les îlots se touchent ou que la fraction ε non recouvrable est atteinte.
- $P_{n,m}$: la probabilité pour un n donné qu'un atome s'ajoute à la couche m. C'est le rapport entre le nombre d'atomes à mettre à l'étage m sur le nombre total d'atomes que doit recevoir l'îlot pour passer de n à n+1 couches :

$$P_{n,m} = \frac{g((\widetilde{n}+1)-(m-1)) - g((\widetilde{n}+1)-m)}{g((\widetilde{n}+1)} \tag{4.3}$$

  avec $\widetilde{n}$=Min(h-1 ;n)

A partir de ces différents termes, il est possible de déterminer le nombre d'atomes dans chaque couche :

- si p≥h : la couche concernée contient le nombre maximal d'atomes : g(h)
- sinon le niveau m contient $g((\widetilde{n}+1)-m) + q \times P_{n,m}$ atomes, avec q : le nombre d'atomes lors du passage de n à n+1 plans.

Connaissant le nombre d'atomes dans chaque couche et la fraction de monocouches correspondant à g(h), l'épaisseur totale peut s'exprimer comme une sommation sur tous les plans atomiques de l'îlot. Pour une morphologie connue, l'épaisseur en monocouches Θ s'exprime alors de la façon suivante :

$$\Theta = (1-\varepsilon)\{(\sum_{p=1}^{Min(h;n)} \frac{g(p)}{g(h)}) + \frac{q}{g(h)} + [Max(n;h)-h]\} \tag{4.4}$$

Pour inverser cette relation, on définit : s(n)=$\sum_p$g(p), et n_S=$s^{-1}(\theta g(h))$ avec $\theta = \frac{\Theta}{(1-\varepsilon)}$ le taux de couverture normalisé. On a alors :

$$n(\theta) = Int(n_s)[1-H(Int(n_S)-h)] + [Int\{\theta - \frac{s(h)}{g(h)}\} + h].H[Int(n_S - h] \tag{4.5}$$

et

$$q(\theta) = g(h).Frac[\theta - \frac{s[Min(Int(n_S;h))]}{g(h)}] \tag{4.6}$$

On peut reformuler le problème ainsi : connaissant s(n) et la résolution de $\theta = s(n)/g(h)$, alors pour une morphologie donnée (h et g) ; une relation biunivoque existe entre (n(Θ), q(Θ)) et Θ. A partir de n(Θ) et de q(Θ) on peut déterminer toutes les autres quantités qui en dérivent, et entre autres, les intensités spectroscopiques et les paramètres déterminés par STM...

- Utilisation du modèle sur le système Co/α-Fe_2O_3 :

Pour affiner notre connaissance sur le mode de croissance adopté par la cobalt sur un substrat d'hématite, nous avons confronté nos données expérimentales (spectroscopiques et STM) au calcul résultant du modèle de croissance généralisée.

Les données spectroscopiques utilisées sont les intensités des raies blanches (r) pour le cobalt et pour le fer, déterminées à différents stades de la croissance (t_{Co}) (figure 4.8). Deux modèles permettent de reproduire correctement les mesures. La première approche suppose deux régimes de croissance consécutifs, on commence par la formation d'îlots, puis à une épaisseur t_{Co} donnée, la croissance s'effectue selon le mode couche par couche (en bleu sur la figure). La deuxième approche propose un passage continu entre ces deux régimes (en rouge sur la figure). Pour cette situation, une densité d'îlots variable avec t_{Co} a été introduite dans le modèle. Le meilleur choix correspond à la loi suivante :

$$h = Int(Max(520e^{-0.08.t_{Co}}; 6)) \tag{4.7}$$

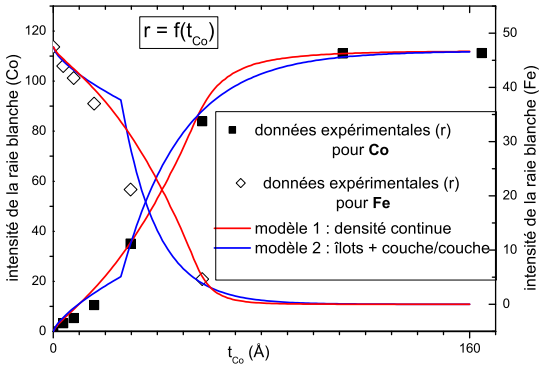
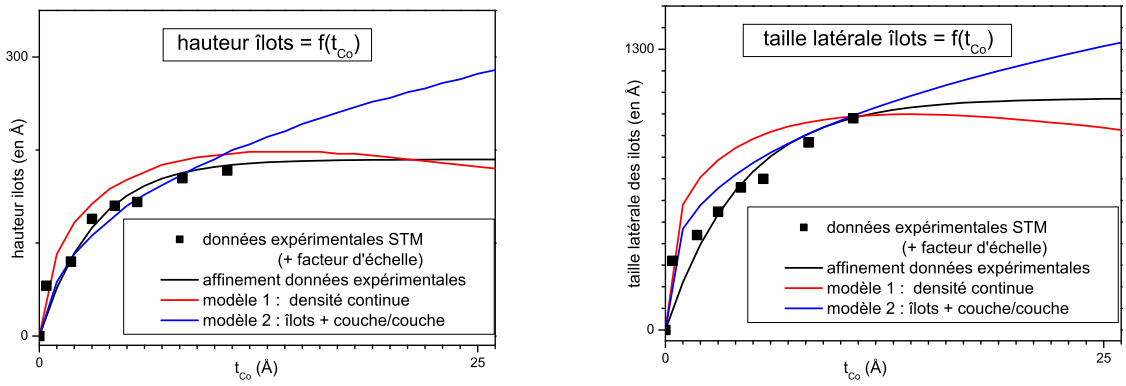


Fig. 4.8: *Intensité de la raie blanche pour le fer et le cobalt en fonction de t_{Co} : données expérimentales et résultats du modèle de croissance généralisée.*

A partir des mesures de microscopies STM, plusieurs grandeurs (hauteur des îlots, taille latérale et densité d'îlots) ont été extraites de l'analyse des images. Nous avons déterminé les lois d'évolution correspondantes. Celles-ci ont également été simulées par le modèle en considérant les deux approches précédentes (figure 4.9 a et b). Une correction a néanmoins due être apportée aux données STM afin d'ajuster les données expérimentales au calcul. Le fait d'avoir travaillé sur un oxyde peut expliquer l'origine de ce facteur correctif, les tailles observées sur l'image étant très probablement erronées. Néanmoins, les simulations reproduisent correctement les évolutions.

L'ensemble de ces études s'accordent sur une même conclusion : la croissance est d'abord tridimensionnelle puis évolue vers une croissance quasiment-2D. Expérimentalement, les preuves sont évidentes et de plus le modèle de croissance généralisée conforte cette interprétation. Cependant, nous n'avons pas d'argument clair pour exclure une des deux approches possibles, c'est à dire pour définir si la transition entre les deux régimes plutôt est brutale ou progressive (cette dernière paraît cependant plus vraisemblable).



(a) **(b)**

Fig. 4.9: *Hauteur (a) et taille latérale (b) des îlots de cobalt en fonction de t_{Co} : données expérimentales (STM) et résultats du modèle de croissance généralisée.*

4.3 Croissance de l'or sur le système Co/α-Fe_2O_3

Nous nous intéressons maintenant au système Au/Co/α-Fe_2O_3 /Pt(111), afin d'étudier les éventuelles modifications provoquées par une couche protectrice d'or sur la structure du système Co/α-Fe_2O_3 . Des mesures de diffraction de rayons X ont ainsi été effectuées sur un échantillon d'Au/Co/α-Fe_2O_3 .

Pour cette étude, nous avons choisi de déposer le cobalt à 150 ° C afin d'améliorer la cristallinité de la couche déposée. Les mesures sur le film de 16 Å Co/20 nm α-Fe_2O_3 démontrent une nette amélioration de la qualité cristalline en raison du chauffage pendant le dépôt. Le cobalt adopte la structure tournée de 30 ° par rapport au réseau de l'hématite, avec des paramètres de maille égaux à ceux du matériau massif. Par la suite, des mesures de spectroscopie XPS ont montré que le film de cobalt était en partie oxydé (figure 4.10), du fait d'une interdiffusion de l'oxygène dans le film de cobalt pendant la croissance à 150 ° C. L'amélioration de la qualité cristalline se fait donc au détriment de la composition de l'interface.

L'or est ensuite déposé sur la couche de cobalt, à température ambiante. On réalise des mesures pour différentes épaisseurs d'or t_{Au}.
L'or cristallise dans la structure fcc avec comme paramètre de maille a_{Au}=4.08 Å. A partir des pics du cobalt, on détermine les paramètres cristallins du cobalt a_{Co} et c_{Co} en fonction de t_{Au} (figure 4.11). On remarque que les paramètres de maille du cobalt relaxent avec t_{Au}, vers des valeurs supérieures à celles du cobalt massif. On peut exprimer ces évolutions avec les relations suivantes :

$$a_{Co} = 2.55134 - 0.0452 \times 0.52567^{t_{Au}} \tag{4.8}$$

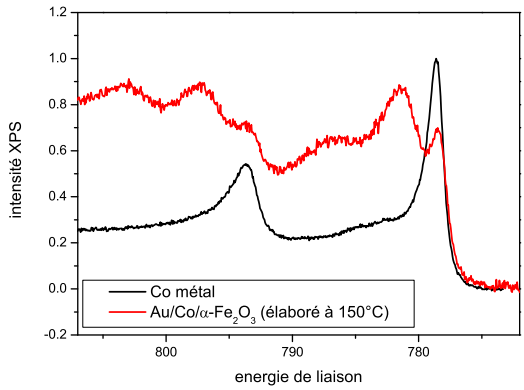


Fig. 4.10: *Spectre XPS de l'échantillon Au/Co/α-Fe_2O_3, déposé à 150 °C en comparaison avec un spectre XPS d'un cobalt métal.*

$$\frac{c_{Co}}{2} = 2.1249 - 0.10465 \times 0.39678^{t_{Au}} \tag{4.9}$$

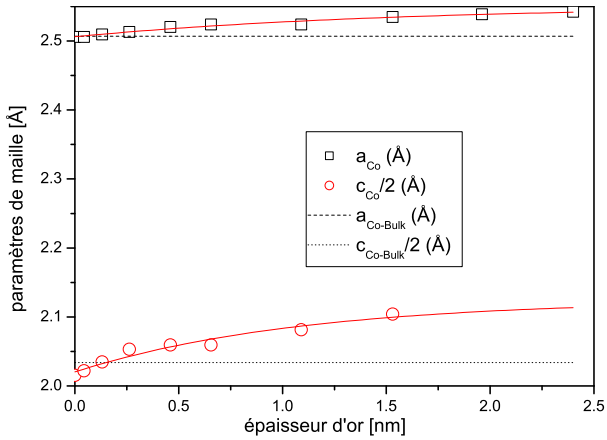


Fig. 4.11: *Evolution des paramètres de maille du cobalt (a_{Co} et c_{Co}) en fonction de l'épaisseur d'or déposée sur une couche de 1.6 nm de cobalt déposée sur α-Fe_2O_3 /Pt(111). Pour simplifier la représentation, on choisit de représenter $c_{Co}/2$. Les paramètres correspondants au cobalt massif sont représentés par les lignes en pointillés. En rouge sont représentées les relations 4.8 et 4.9.*

Les mesures de diffusion aux petits angles (GISAXS) montrent que les îlots de cobalt subissent des modifications morphologiques importantes au cours du dépôt de l'or. Dans un premier temps, la distance inter-îlots diminue pour les faibles épaisseurs d'or. Puis celle-ci augmente avec t_{Au}, indiquant le début de la phase de coalescence des îlots (figure 4.12 et 4.13).

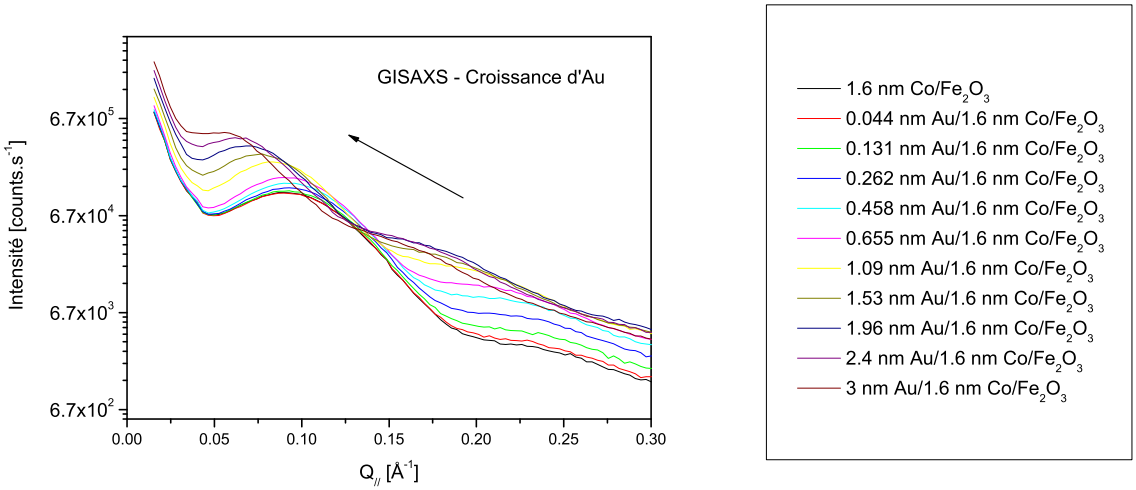


Fig. 4.12: *Evolution du GISAXS avec t_{Au}.*

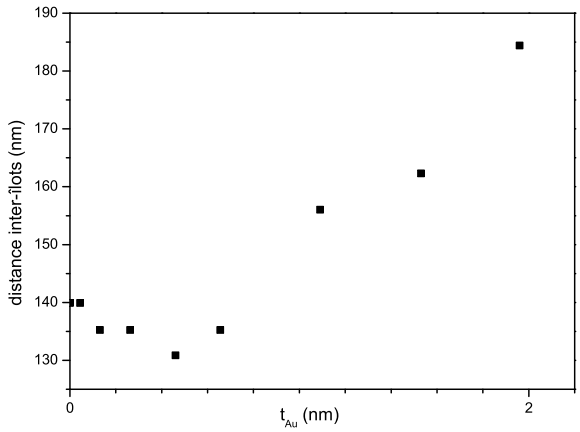
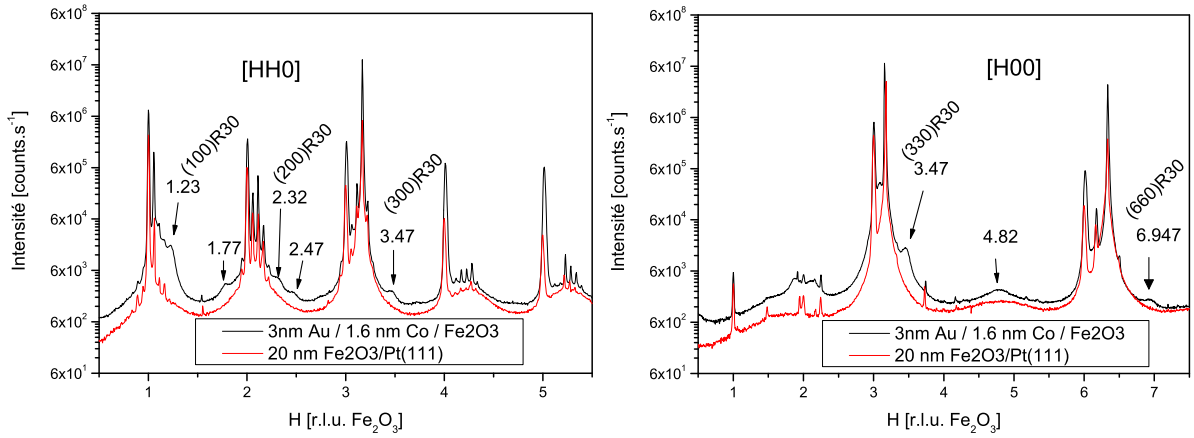


Fig. 4.13: *Evolution de la distance inter-îlots avec t_{Au}.*

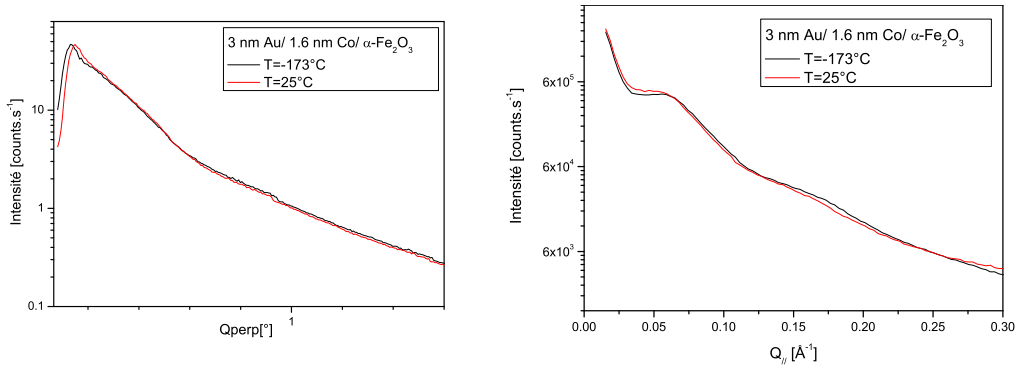
Après avoir déposé la couche d'or, le cobalt conserve la structure cubique faces centrées (fcc), et son réseau est tourné de 30 ° par rapport à celui de l'hématite (figure 4.14). La qualité cristalline de la couche de cobalt est améliorée (en comparaison avec une couche de cobalt déposée à température ambiante), avec moins de fautes d'empilements.



(a) **(b)**

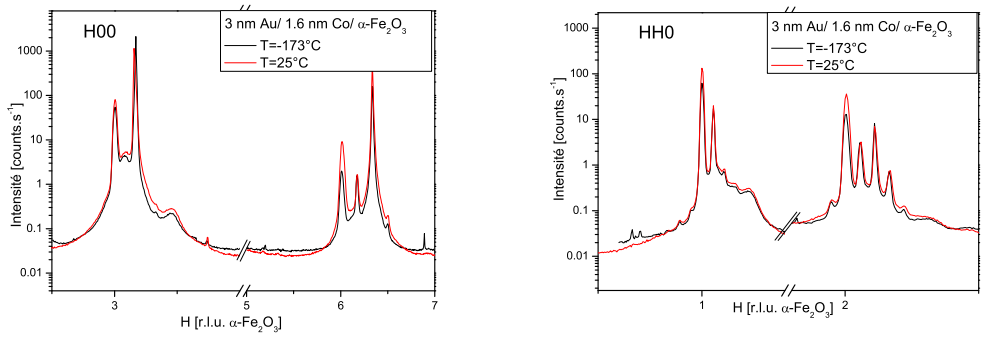
Fig. 4.14: *Balayages dans le plan selon (hh0) et (h00)*

Les mesures magnétiques ont été réalisées à température ambiante et à basse température. Or, une évolution de la structure avec la température pourrait être possible. Il est donc intéressant de savoir si la température produit des effets additionnels. Le système Au/Co/α-Fe_2O_3 a été refroidi à 100 K (la plus basse température accessible sur ID03 à l'ESRF). Les balayages GISAXS ne sont pas affectés par cette baisse de température (figure 4.15). La structure cristalline semble être peu modifiée : les pics déjà existants restent à la même position qu'à température ambiante, seule leur forme est altérée (figures 4.16 et 4.17).



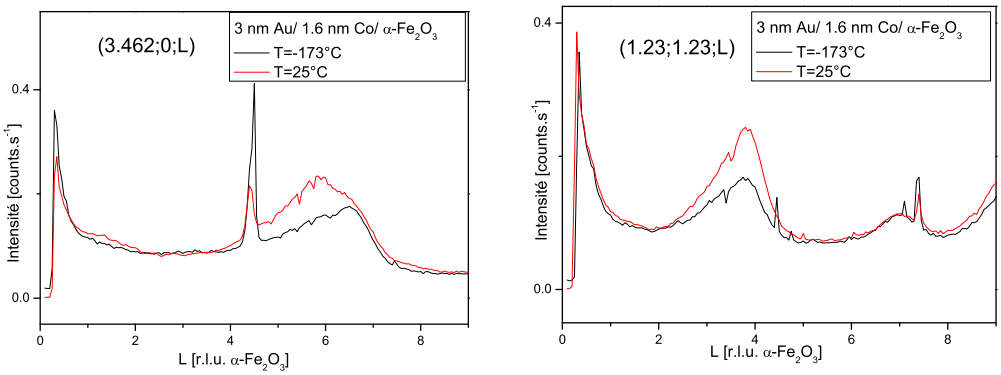
(a) **(b)**

Fig. 4.15: *Comparaison des balayages GISAXS hors du plan (a) et dans le plan (b) réalisés à température ambiante (rouge) et à 100 K (noir) pour 3 nm Au/ 1.6 nm Co/ α-Fe_2O_3 /Pt(111).*



(a) **(b)**

Fig. 4.16: *Comparaison des balayages dans le plan, h00 et hh0, réalisés à température ambiante (rouge) et à 100 K (noir) pour 3 nm Au/ 1.6 nm Co/ α-Fe_2O_3 /Pt(111).*



(a) **(b)**

Fig. 4.17: *Comparaison des balayages hors du plan réalisés à température ambiante (rouge) et à 100 K (noir) pour 3 nm Au/ 1.6 nm Co/ α-Fe_2O_3 /Pt(111).*

Pour conclure, il apparaît que le dépôt d'une couche d'or modifie sensiblement l'état de contrainte du cobalt déposé sur l'hématite. Il n'y a cependant aucun effet de contraction différentielle observable en fonction de la température.

4.4 Description de l'interface

'Interface structure : a hard nut to crack'

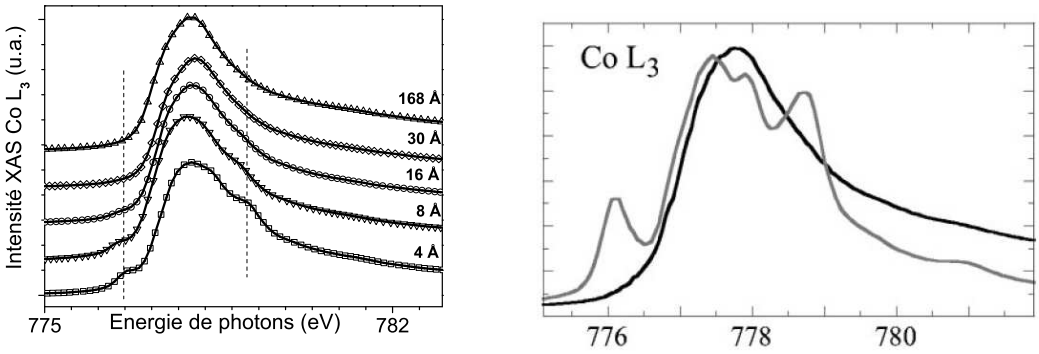
Extrait de l'article de M. Kiwi [112]

Les effets d'interface peuvent avoir des répercussions importantes sur les propriétés macroscopiques de systèmes multicouches. Notamment, dans le phénomène de couplage d'échange, l'interface semble jouer un rôle primordial comme cela a été évoqué dans le premier chapitre. C'est pourquoi, nous avons prêté une attention particulière à la description de l'interface dans le système Co/α-Fe_2O_3 . Dans un premier temps, nous allons montrer que les données spectroscopiques apportent des informations sur la chimie de l'interface. Ensuite, nous développerons un modèle plus quantitatif pour décrire cette interface.

4.4.1 Chimie de l'interface

Les techniques d'absorption sont sensibles à la structure électronique locale, et, en particulier au degré d'oxydation de l'élément sondé. On peut donc s'appuyer sur ces mesures pour déterminer la composition chimique de l'interface.
L'expérience consiste à enregistrer une série de spectres XAS à différents stades de la croissance, c'est à dire pour différentes épaisseurs de cobalt t_{Co} déposées *in situ* sur un substrat de 20 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111) (expérience de la section 4.2.1). Il est important de rappeler que l'interface métal/oxide, Co/α-Fe_2O_3 , est élaborée à température ambiante afin d'éviter une éventuelle interdiffusion (de l'oxygène, en particulier). Nous avons vu en effet que des températures très basses comme 150 $^\circ$C étaient suffisantes pour provoquer une interdiffusion marquée. Durant tout le temps de l'expérience, le système reste sous ultra-vide (P$\sim 10^{-10}$mbar), ce qui nous permet d'exclure toute source externe d'oxydation.

Dans un premier temps, on s'intéresse à la chimie de l'interface en considérant le cobalt. La figure 4.18 montre le seuil L_3 du cobalt pour différentes épaisseurs t_{Co}. Le dernier film (t_{Co}=168 Å) présente un spectre XAS typique de celui du cobalt métallique. En revanche, pour des épaisseurs inférieurs à $\sim$10 Å, le seuil L_3 arbore une structure multiplet. Ceci est la signature de la présence de cobalt oxydé dans la couche de cobalt, et probablement de CoO d'après la forme du spectre XAS (figure 4.18) [110, 113–116]. On note que cette structure multiplet disparaît rapidement avec l'épaisseur t_{Co}, ce qui signifie que ce cobalt oxydé ne s'étend pas dans toute la couche et est probablement localisé à l'interface.



(a) (b)

Fig. 4.18: *(a) XAS au seuil L_3 du Co mesuré pour 4 Å<t_{Co}<168 Å pendant la croissance de Co/α-Fe_2O_3 . Les lignes pointillés repèrent la position des pics multiplets caractéristiques de l'oxyde de cobalt.(b) XAS de référence au seuil L_3 du Co dans le métal et dans l'oxyde CoO [110].*

Pour l'hématite, le signal dichroïque en polarisation circulaire (XMCD) enregistré aux seuils $L_{2,3}$ du fer s'est avéré être une sonde pertinente pour caractériser la chimie de l'interface. Le substrat composé de 20 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111) ne possède presque pas de signal dichroïque XMCD puisque l'hématite est antiferromagnétique. Le faible signal que l'on distingue sur la figure 4.19 peut être attribué au signal du ferromagnétisme résiduel de l'hématite. Dès que le film mince d'hématite est recouvert de cobalt, un signal XMCD apparaît (figure 4.19). On en déduit, qu'en surface, l'hématite s'est "réduite" au contact du cobalt. Parmi les oxydes de fer, seuls γ-Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ainsi que le fer métallique possèdent un signal XMCD. En se basant sur la forme du signal dichroïque, il est possible de distinguer chacun de ces composés puisque le signal dichroïque XMCD est sensible à l'occupation des sites des différents cations. P. Morrall [83] et S. Brice-Profeta [84] ont calculé les signaux XMCD pour Fe_3O_4 et γ-Fe_2O_3 respectivement. Le signal obtenu sur le système Co/α-Fe_2O_3 est très différent et est en fait proche de celui attendu pour du fer métallique (figure 4.19).

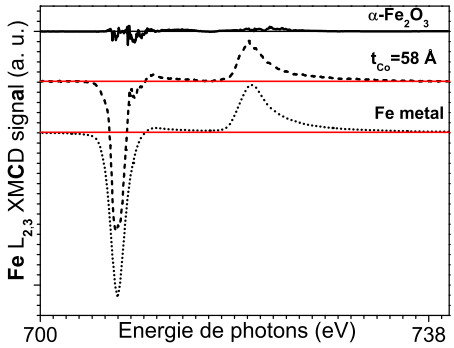


Fig. 4.19: *XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du Fer dans : (—) 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111), (- -) 58 Å Co/α-Fe_2O_3 (...) Fer métallique.*

Pour conclure, on peut affirmer que l'interface Co/α-Fe_2O_3 est "réactive". Les signatures de cobalt oxydé et de fer métallique le prouvent. Il s'agit maintenant d'étudier l'ampleur de cette réactivité : est-elle limitée seulement à l'interface ou s'étend-elle sur plusieurs plans atomiques ? Cette question est l'objet de l'étude présentée dans la section suivante.

4.4.2 Quantification de l'interface

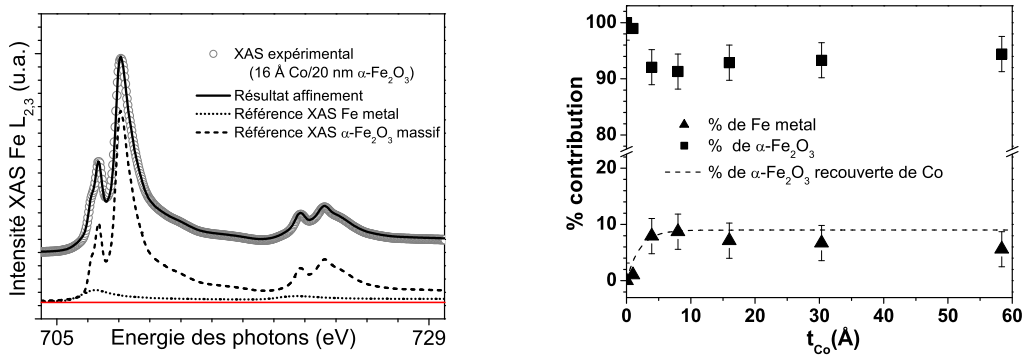
Cette étude vise une description quantitative de l'interface. De la section précédente, nous avons appréhendé qualitativement la composition chimique de l'interface, et nous avons montré que l'interface comporte du cobalt oxydé et du fer métallique. Il est important de noter que tout autre produit de réduction de l'hématite (FeO, Fe_3O_4 et γ-Fe_2O_3) peut être exclu.

Au cours de l'expérience décrite précédemment (cf. 4.2.1), les spectres XAS aux seuils $L_{2,3}$ du fer sont enregistrés pour différents t_{Co}. Ce signal enregistré au seuil du fer provient : (1) du fer métallique interfacial et (2) de l'hématite. Pour quantifier ces deux contributions, on suppose en première approximation, que le spectre d'absorption XAS expérimental (XAS(t_{Co})$_{exp}$) peut s'exprimer en fonction des spectres XAS de référence enregistrés sur un monocristal de fer (XAS(Fe)) et sur un échantillon de 20 nm de α-Fe_2O_3 /Pt(111) avant dépôt (XAS(α-Fe_2O_3)$_0$) par une combinaison linéaire :

$$XAS(t_{Co})_{exp} = C1 \times XAS(Fe) + C2 \times XAS(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_0 \tag{4.10}$$

où C1 et C2 expriment le poids relatif de chacune des contributions au signal XAS expérimental. Les spectres XAS(t_{Co})$_{exp}$ sont normalisés à la quantité de cobalt (par la valeur de la raie blanche r). La figure 4.20a montre le résultat de cette opération.

Ce modèle est satisfaisant, puisqu'on arrive à reproduire parfaitement le spectre expérimental. Sur la figure 4.20b sont reportés les valeurs des fractions ajustées C1 et C2, exprimés en



(a) (b)

Fig. 4.20: *(a) Calcul du spectre XAS expérimental sur 16 Å Co/ α-Fe_2O_3 aux seuils $L_{2,3}$ du fer à partir de spectres XAS de référence : XAS(fer métal) et XAS(α-Fe_2O_3 massif).(b) Résultats de la combinaison linéaire : $XAS(t_{Co})_{exp}$=C1×XAS_{Fe}+C2×$XAS_{\alpha\text{-}Fe_2O_3}$.(▲) pour C1 et (■) pour C2. (- -) fonction de recouvrement issue du STM.*

pourcentage en fonction de l'épaisseur t_{Co}. Cette figure amène un certain nombre d'observations :

– Les valeurs asymptotiques, qui définissent la composition finale d'équilibre, sont C1∼9±3% et C2∼91±3%.

  On peut exprimer, en première approximation le pourcentage C1 de la façon suivante :

$$C1 = \frac{I_{Fe}}{I_{\alpha\text{-}Fe_2O_3} + I_{Fe}} = \frac{I_0(1 - e^{-\frac{x}{\lambda_e(Fe)}})}{I_0 e^{-\frac{x}{\lambda_e(Fe)}} + I_0(1 - e^{-\frac{x}{\lambda_e(Fe)}})} \tag{4.11}$$

  avec x : l'épaisseur de la couche de fer métallique, λ_e(Fe)=17 Å [38] et I_0 l'intensité incidente.

  On résout l'équation 4.4.2 avec C1=9%, et on obtient x∼1.6 Å. L'utilisation de l'expression très simplifiée du coefficient C1, permet d'obtenir une estimation de l'épaisseur de fer métal à l'interface Co/α-Fe_2O_3 . L'épaisseur obtenue avec cette méthode est de l'ordre d'une monocouche.

– La composition finale est rapidement atteinte. En utilisant les données issues des expériences de STM, nous pouvons expliquer l'évolution de C1 avec t_{Co} et déterminer la loi régissant le taux de couverture de la surface d'hématite par des atomes de cobalt. Pour cela, la surface de substrat de α-Fe_2O_3 recouverte, c'est à dire $S_{rec}=\pi r^2 d$ avec r : le rayon des îlots de cobalt et d leur densité, a été calculée pour chaque épaisseur t_{Co}. Empiriquement, on trouve que S_{rec} est donné par :

$$S_{rec} \propto [1 - e^{\frac{-x}{2.05}}] \tag{4.12}$$

La courbe en pointillés sur la figure 4.20b représente le taux de couverture de la surface d'hématite en fonction de t_{Co}. Les valeurs de C1 coïncident avec cette courbe. L'apparition de fer métallique à l'interface est donc directement corrélée à la présence d'atomes de cobalt à la surface.

Maintenant, il s'agit de décrire quantitativement l'interface pour le cobalt. La figure 4.21 montre l'évolution du moment de spin du cobalt en fonction de l'épaisseur t_{Co}. A nouveau un modèle simplifié, permet d'expliquer l'augmentation du moment de spin en fonction de t_{Co}. Soit une interface composée de β plans atomiques d'oxyde de cobalt, de moment $m_S^{interface}$ et de (N-β) plans atomiques de cobalt métallique. En première approximation, on peut écrire le moment de spin du cobalt total m_S comme :

$$N \times m_S = \beta \times m_S^{interface} + (N - \beta) \times m_S^{\infty} \tag{4.13}$$

Les paramètres à affiner sont : β, $m_S^{interface}$ et m_S^{∞}. Le meilleur affinement obtenu correspond à β ~1.19±0.08 plans atomiques et $m_S^{interface}$=0 μ_B/at. Ce qui est consistant avec une interface composée d'une monocouche d'oxyde de cobalt CoO, qui est antiferromagnétique à T=10 K (T_N=293 K), et donc de moment de spin nul.

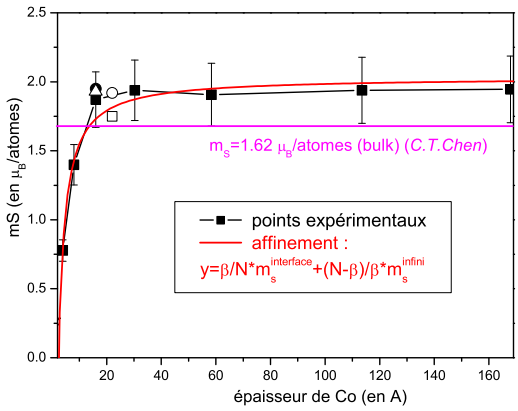


Fig. 4.21: *Moment de spin m_S du cobalt en fonction de t_{Co} à T=10 K.*

En se basant uniquement sur des modèles simples, nous avons pu montrer que l'interface reste limitée aux premiers plans atomiques de part et d'autre de celle-ci. L'utilisation de modèles plus complexes ne s'est donc pas avérée indispensable.

4.4.3 Discussion

Au premier abord, compte tenu des données que je viens de présenter, plusieurs modèles d'interface métal/oxyde peuvent être imaginés comme illustré schématiquement sur la figure 4.22. L'interface peut être ou non réactive (modèle b). Si elle est réactive, plusieures situations peuvent se présenter : il peut y avoir soit (1) diffusion de l'oxygène dans le métal et/ou (2) une réaction d'oxydo-réduction (modèle c) [110], soit la formation d'un composé intermédiaire (modèle d) [117] [118] ou encore diffusion d'une partie du métal dans l'oxyde [119] (modèle e). Ces modèles supposent une interface abrupte, ce qui est rarement le cas. Une rugosité d'interface pourrait être prise en compte ce qui multiplie encore le nombre de modèles possibles sans pour autant changer la nature chimique de l'interface. Je me limiterai donc aux 5 modèles présentés sur la figure 4.22.

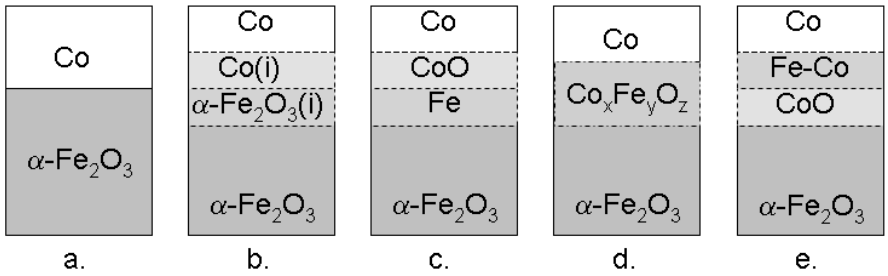


Fig. 4.22: *(a) Structure nominale. (b) Mise en évidence de la région interfaciale Co(i) et α-Fe_2O_3 (i). (c) Interface réactive : oxydation du Co et réduction de α-Fe_2O_3 . (d) Formation d'un composé intermédiaire $Co_xFe_yO_z$ à l'interface. (e) Diffusion du Co dans α-Fe_2O_3 .*

Les études précédentes ont montré que l'interface du système Co/α-Fe_2O_3 est réactive. En effet, la présence de cobalt oxydé et de fer métallique a été mise en évidence à l'interface. On peut donc déjà exclure les modèles (b) et (d) pour l'interface Co/α-Fe_2O_3 .

L'interface est essentiellement gouvernée par l'importance relative de plusieurs termes énergétiques de nature thermodynamique ou cinétique. A cet effet, le diagramme d'Ellingham est un outil qui permet de prévoir les réactions d'oxydo-réduction thermodynamiquement possibles entre deux espèces. En examinant les énergies libres G de différentes réactions d'oxydo-réduction impliquant le cobalt et l'hématite, une seule réaction est thermodynamiquement 'favorable' (c'est à dire avec $\Delta G_r<0$) :

$$6\ \alpha\text{-}Fe_2O_3\ +\ Co \rightleftarrows 2\ CoO + 4\ Fe_3O_4 \tag{4.14}$$

L'énergie libre de cette réaction est de $\Delta G_r(1)$=-48kJ/mol à 300 K [120]. Ce gain d'énergie libre est très faible et peut se trouver contré par des effets cinétiques. En effet à titre de comparaison, dans le système Fe/NiO, la réaction d'oxydo-réduction favorable est la suivante :

$$2\ Fe + 2\ NiO \rightleftarrows 2\ FeO + 2\ Ni \tag{4.15}$$

avec une énergie libre de réaction : $\Delta G_r(2)$=-68kJ/mol à 300 K [120]. Dans ce dernier système, il a été montré que c'est la barrière cinétique de la diffusion d'atomes d'oxygène qui limite la réaction.
Or $|\Delta G_r(1)| < |\Delta G_r(2)|$ et si, de plus, on suppose que les barrières cinétiques des systèmes Co/α-Fe_2O_3 et Fe/NiO sont du même ordre de grandeur, on peut imaginer que la réaction d'oxydo-réduction dans le système Co/α-Fe_2O_3 va aussi être limitée par cette barrière cinétique de diffusion d'oxygène. De plus, aucune trace de Fe_3O_4 n'a été observée (cf. partie 4.4.1), la réaction 4.14 n'a donc pas lieu. On sait de plus que les composés CoO et Fe ne sont présents qu'à l'interface (sur une étendue de 2 monocouches environ). Il faut donc exclure des phénomènes de diffusion de l'oxygène dans le cobalt.

La structure de surface et la composition de l'hématite (0001) ont été étudiées expérimentalement et théoriquement mais la littérature ne donne pas lieu à une conclusion claire. Expérimentalement, des terminaisons Fe- [121], O- [122], et un mélange des terminaisons Fe- et O- [122] ont été reportées. Celles-ci dépendent fortement des conditions de préparation de la surface. D'un point de vue théorique, ces deux types de terminaisons (Fe- et O-) sont en compétition [123] [124]. Pour n'exclure aucune de ces possibilités, nous pouvons supposer l'existence des deux types de terminaison.

Cette discussion montre qu'un modèle proche de celui de la figure 4.22c est l'un des plus probable. Il se limite strictement aux premiers plans atomiques de part et d'autre de l'interface (figure 4.23). Ce modèle ne suppose pas de réactions chimiques, ni de diffusion d'oxygène, mais simplement des affinités particulières du cobalt interfacial pour l'oxygène, le fer de α-Fe_2O_3 étant alors dans un environnement plus métallique que dans l'hématite (et d'autant plus, dans les régions de terminaison -Fe). Dans ce modèle, l'interface est confinée aux premiers plans atomiques, comme le montre l'étude quantitative ; il y aurait une simple redistribution des liaisons chimiques sans mouvement d'atomes au travers de l'interface (figure 4.23). On ne peut toutefois exclure complètement un modèle de type 4.22e où la diffusion se limiterait à une monocouche de part et d'autre de l'interface. Il semble pourtant moins favorable.

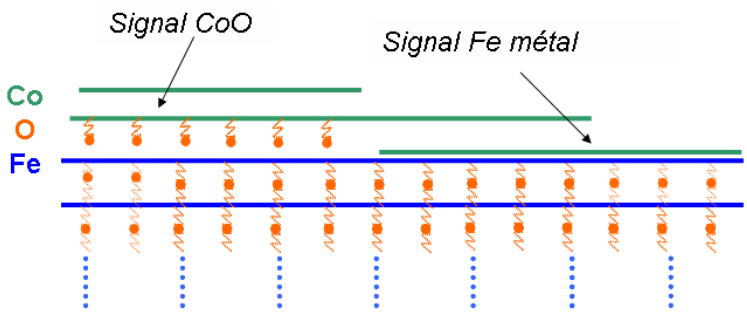


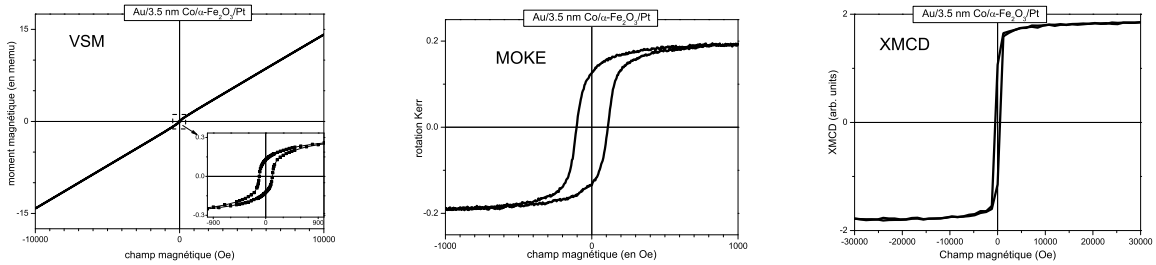
Fig. 4.23: *Représentation schématique de l'interface.*

4.5 Propriétés magnétiques du cobalt

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques du cobalt à deux échelles d'observation : les cycles d'hystérèses apportent des informations d'ordre macroscopique tandis que les mesures de dichroïsme magnétique nous informent sur les propriétés atomiques. Dans cette partie, nous ne développerons pas les propriétés dues au couplage d'échange qui feront l'objet de la partie suivante.

4.5.1 Propriétés macroscopiques

Nous avons mesuré des cycles d'hystérèses en utilisant différentes techniques : l'effet Kerr, le VSM et les mesures de dichroïsme magnétique. A titre de comparaison, la figure 4.24 montre les cycles d'hystérèses enregistrés sur un même échantillon Au/Co/α-Fe_2O_3 /Pt avec ces différentes méthodes. L'axe des abscisses des trois figures est représentatif de la gamme de mesure de chacune de ces techniques. Chacune d'entre elles présentent des avantages et des inconvénients.



(a) **(b)** **(c)**

Fig. 4.24: *Mesure du cycle d'hystérèse dans la plan d'un échantillon composé d'Au/3.2 nm Co/ 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111) par (a) VSM, (b) effet Kerr et par(c) XMCD en configuration longitudinale.*

- **le VSM (figure 4.24 a)** Cette mesure pourrait être quantitative. Malheureusement, dans notre cas, le substrat de platine introduit une forte composante paramagnétique qui domine le signal. Pour accéder aux propriétés propres du cobalt, il est nécessaire de soustraire une pente au cycle d'hystérèse brut de la mesure (encart de la figure). On perd ainsi l'avantage de la sensibilité de la technique. La mesure se fait à l'air, l'échantillon doit donc être recouvert par une couche protectrice d'or pour éviter l'oxydation de la couche de cobalt. Cette technique n'est donc intéressante, dans notre cas, que pour les échantillons Co/α-Fe_2O_3 épitaxiés sur un substrat d'alumine.

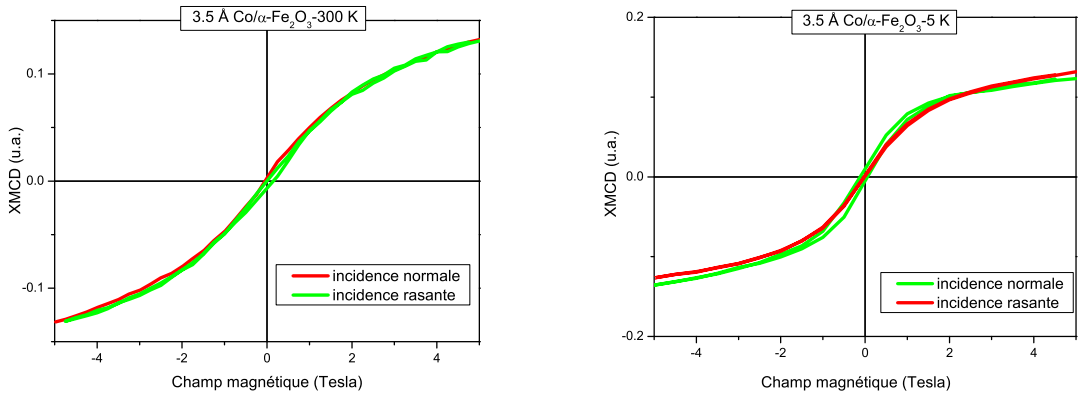
- **l'effet Kerr (figure 4.24 b)** Cette technique présente l'avantage d'être une mesure *in situ*, puisque la chambre Kerr est connectée au bâti de croissance. De plus, c'est une technique de surface, donc le signal du substrat n'intervient pas dans la mesure, on peut alors mesurer aussi bien des échantillons épitaxiés sur un substrat de Pt que sur un substrat

d'α-Al_2O_3 . Dans la suite, les cycles mesurés en effet Kerr ont tous été enregistrés en configuration longitudinale.

– **le dichroïsme magnétique (figure 4.24 c)** Cette dernière technique présente les avantages d'être réalisée *in situ* et d'être chimiquement sélective. Elle permet ainsi la mesure spécifique du cycle d'hystérèse du cobalt. Néanmoins, étant une technique spectroscopique, elle implique l'utilisation de substrat de platine pour éviter les effets de charge, et bien évidemment, elle nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron. De plus, par comparaison avec les deux autres techniques, elle est souvent moins précise pour la détermination du champ coercitif H_c. En particulier, les aimants supraconducteurs sont conçus de manière à produire de très grands champs, le pas de mesure pour de faibles champs est ainsi relativement peu précis. Dans cette partie, on ne raisonnera que sur la forme des cycles, les mesures d'hystérèsis par cette technique sont alors suffisamment précises pour l'information recherchée.

Pour étudier l'évolution des propriétés magnétiques des films de cobalt dans le système Co/α-Fe_2O_3 , des cycles d'hystérèses M(H) ont été enregistrés (par XMCD) à différents stades de la croissance, c'est à dire pour différentes valeurs de t_{Co} et dans différentes conditions expérimentales (température et incidence). On observe clairement deux comportements distincts pour chacun des régimes de croissance :

(1) Pour les faibles épaisseurs de cobalt (t_{Co}<25Å), la figure 4.25 montre par exemple pour 3.5 Å Co/α-Fe_2O_3 que la couche de cobalt ne possède pas d'anisotropie macroscopique magnétique selon les directions perpendiculaire et parallèle au plan (0001) ni à 300 K ni à 5 K. En effet, les cycles d'hystérèses mesurés en incidence normale et en incidence rasante se superposent parfaitement. De plus la forme de ces cycles d'hystérèses est caractéristique d'un comportement paramagnétique ou superparamagnétique ou encore de bloc de spin avec une relation linéaire entre M et H pour les champs faibles ; il n'y a ni saturation ni ouverture de cycle. Nous avons montré que la croissance était tridimensionnelle, or la morphologie des couches peut sérieusement affecter le magnétisme. De plus, ces îlots peuvent avoir des propriétés magnétiques qui diffèrent de celles des films 2D de cobalt. De nombreuses études ont mis en évidence la forte dépendance de la température de Curie avec l'épaisseur du matériau [125–128]. Dans cette gamme d'épaisseurs, on pourrait donc supposer que T_C(Co) est inférieure à 300 K comme dans Co/Cu(100) [125]. Le cobalt serait alors dans un état paramagnétique. En outre, les particules de faibles dimensions sont souvent superparamagnétiques ou ont un comportement de bloc de spin [129, 130]. Pour distinguer ces états, il aurait fallu faire une étude en température, c'est à dire, enregistrer des cycles d'hystérèses pour plusieurs températures T du domaine superparamagnétique ou bloc de spin, puis les représenter en fonction de H/T. Si les courbes d'aimantation se superposent, les îlots de cobalt sont superparamagnétiques dans le cas contraire, ils agissent comme des blocs de spins.



(a) **(b)**

Fig. 4.25: *Cycles d'hystérères mesurés par XMCD en incidence normale (rouge) et en incidence rasante (vert) à 300 K (a) et à 10 K (b) sur un échantillon de 3.5 Å Co/20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111).*

(2) A partir de $t_{Co} \gtrsim 25$ Å, la couche de cobalt présente un comportement ferromagnétique bien défini. Les cycles d'hystérèses à 300 K et à 10 K se superposent parfaitement (figure 4.26), ce qui signifie que la température de Curie est bien supérieure à 300 K. On rappelle que pour le cobalt massif T_C=1140 °C. La forme carré du cycle d'hystérèse mesuré en incidence rasante montre que l'axe facile macroscopique d'aimantation est dans le plan (0001) de l'échantillon comme dans Co/Cu(100) [125,126] et l'axe difficile est perpendiculaire au plan (0001) du cobalt. La valeur du champ coercitif dépend de l'épaisseur t_{Co} et sera discutée en détail dans la partie suivante.

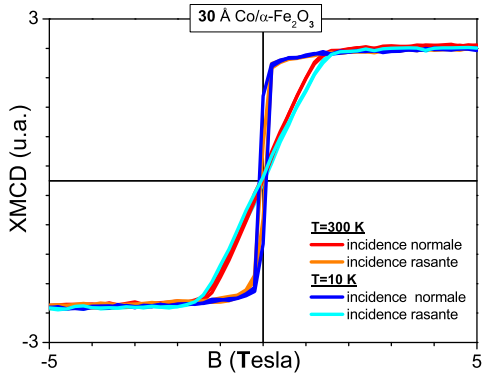


Fig. 4.26: *Cycles d'hystérèses mesurés par XMCD en incidence normale (rouge et bleu) et en incidence rasante (orange et turquoise) à 300 K et à 10 K pour un échantillon de 30 Å Co/20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111). Le champ magnétique est toujours appliqué parallèlement à la direction des photons. En incidence rasante, le champ magnétique est alors appliqué dans le plan de l'échantillon, et en incidence normale, perpendiculairement au plan de l'échantillon.*

4.5.2 Propriétés microscopiques : m_L, m_S

Pour déterminer les moments magnétiques de spin (m_S) et orbital (m_L) du cobalt, nous avons appliqué les règles de sommes selon la démarche décrite par C.T. Chen *et al.* dans l'article [52] aux mesures XMCD. La procédure habituelle, décrite en Annexe 2, détaille la méthode d'analyse. En suivant chacune de ces étapes (c'est à dire en appliquant les corrections de l'effet de saturation reliée à l'épaisseur et les corrections de l'angle), les valeurs des moments obtenus sur des films épais de cobalt sont 1.5 fois supérieures aux valeurs généralement obtenues dans la littérature sur du cobalt massif. Il s'agissait alors de savoir si la méthode était responsable de ce résultat ou si intrinsèquement le moment de cobalt était plus grand. Pour essayer de comprendre l'origine de cette différence, nous avons comparé les valeurs de moment magnétique obtenues selon deux mesures : par réflectivité de neutrons et par XMCD.

Un échantillon de composition nominale : 3.5 nm Au/ 9 nm Co/ 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111) a été entièrement élaboré au laboratoire. Pour que le cobalt ait des propriétés proches de celles du matériau massif, nous avons choisi de déposer une grande quantité de cobalt. La composition chimique a été vérifiée par XPS.
La figure 4.27 montre le résultat des mesures de réfléctivité de neutrons polarisés réalisées à 300 K et sous un champ magnétique de 1.7 Tesla (qui est largement suffisant pour saturer magnétiquement la couche de cobalt).

Les mesures ont été ajustées en faisant intervenir les épaisseurs, les rugosités et le moment magnétique de chaque couche. Le tableau 4.3 rassemble les valeurs résultantes de l'affinement le

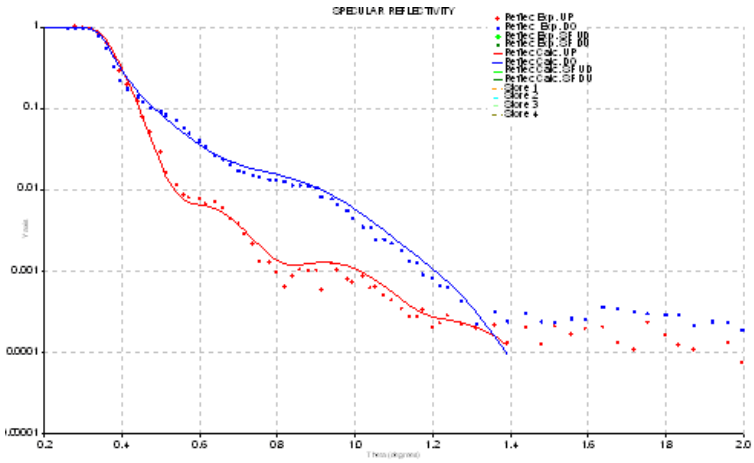


Fig. 4.27: *Mesures de réflectivité de neutrons polarisés "spin up" en rouge et "spin down" en bleu. Les points sont les données expérimentales et les graphes les affinements.*

	épaisseur (en nm)	moment magnétique (en μ_B/at.)
α-Fe_2O_3	22±1	0
Co	9.2±1	1.68±0.1
Au	3.1±1	0

Tab. 4.3: *Épaisseurs et moments magnétiques issus de l'affinement des courbes de réfléctivité de neutrons 4.27*

plus satisfaisant.

Les épaisseurs obtenues sont proches des valeurs nominales et le moment magnétique du cobalt correspond à la valeur obtenue sur le matériau massif (d'après C.T. Chen dans [52] m_S(Co)=1.62μ_B/at.).

Sur ce *même échantillon*, des mesures de dichroïsme magnétique circulaire ont été réalisées, dans les mêmes conditions (à 300 K et avec un champ magnétique de 1.6 Tesla). On détermine les moments magnétiques selon deux méthodes qui diffèrent par le fait de prendre ou pas en compte la correction due à l'effet de saturation. Les valeurs des moments sont regroupés dans le tableau 4.4.

méthode	m_L (μ_B/at.)	m_S (μ_B/at.)	m_L/m_S
Référence [52]	0.154	1.62	0.095
Avec la correction	0.23±0.05	2.04±0.20	0.11±0.02
Sans la correction	0.11±0.02	1.65±0.16	0.068±0.01

Tab. 4.4: *Comparaison des valeurs des moments de spin m_S, orbital m_L et du rapport m_L/m_S.*

On remarque que si les données sont corrigées de l'effet de saturation, les moments obtenus sont surestimés. Alors que sans correction, les moments calculés approchent les valeurs de référence, et sont cohérentes avec le moment obtenu par réflectivité de neutrons. On en conclut que pour le système Co/α-Fe_2O_3 , les moments ne doivent pas être corrigés de l'effet de saturation comme cela se fait usuellement. Ce résultat est surprenant. Il pourrait être dû à la morphologie des films de cobalt, qui ne sont pas plans mais surplombés d'îlots, à la structure désordonnée de la couche de cobalt, ou encore à la présence de l'oxyde qui viendrait perturber la mesure. On retiendra qu'une majoration des moments de cobalt telle que résultante des mesures XMCD n'est pas réelle.

En ne tenant pas compte des effets de saturation, nous avons déterminé les valeurs de moments magnétiques du cobalt dans le système Co/α-Fe_2O_3 /Pt(111) pour différentes épaisseurs t_{Co}. D'après l'étude précédente, pour les faibles épaisseurs de cobalt, le cycle d'hystérèse montre que le cobalt n'atteint pas la saturation magnétique à 5 Tesla, que ce soit à 300 K ou à 10 K. Dans ce cas, les valeurs des moments magnétiques déterminées par les règles de sommes sont légèrement sous-estimées pour le premier point de mesure. Cependant, les mesures suivantes sont bien effectuées sur un film magnétiquement saturé.

Dans la section 4.4.2, nous avons déjà montré que l'évolution du moment de spin avec l'épaisseur pouvait s'expliquer par la présence d'une couche magnétiquement morte (figure 4.21). Sur la figure 4.28 sont représentés les moments de spin et d'orbite du cobalt à 300 K et à 10 K. A partir de $t_{Co} \gtrsim 10$ Å les moments m_S et m_L sont indépendants de la température, dans cette gamme d'épaisseurs. La température de Curie du cobalt est donc supérieure à 300 K, ce qui est cohérent avec la forme des cycles d'hystérèses associés. La valeur asymptotique du moment de spin est légèrement supérieure à celle du matériau massif, alors que le moment orbital atteint très rapidement la valeur asymptotique qui correspond à celle du matériau massif. Afin d'étudier l'anisotropie magnétocristalline du cobalt, nous avons déterminé les moments orbitaux m_{Lpara} et m_{Lperp} qui correspondent respectivement au moment orbital dans le plan (0001) et perpendiculaire au plan (0001) de l'échantillon Co/α-Fe_2O_3 /Pt(111). Comme le montre la figure 4.29, même si ces deux moments ont des valeurs très proches, le moment orbital parallèle au plan (0001) (m_{Lpara}) reste inférieur au moment orbital perpendiculaire au plan (0001) (m_{Lperp}) dans cette gamme d'épaisseurs de cobalt. Le système présente donc une faible anisotropie magnétocristalline dans le plan de l'échantillon. Ainsi, le système Co/α-Fe_2O_3 possède à la fois une anisotropie magnétique macroscopique, établie à partir des mesures de cycles d'hystérèses et une anisotropie magnétocristalline, toutes les deux favorisant des directions d'aimantation dans le plan de l'échantillon.

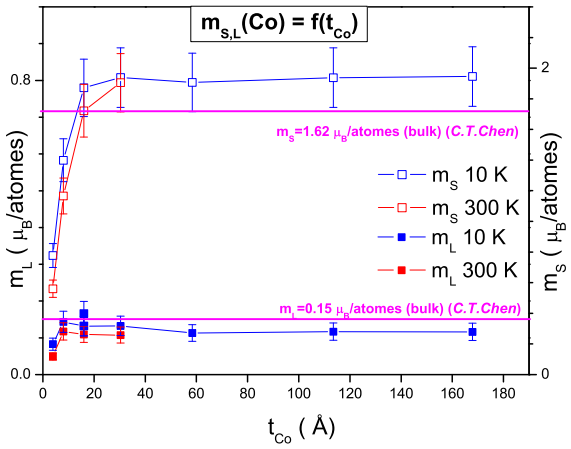


Fig. 4.28: *m_L et m_S du cobalt en fonction de t_{Co} dans Co/20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111)*

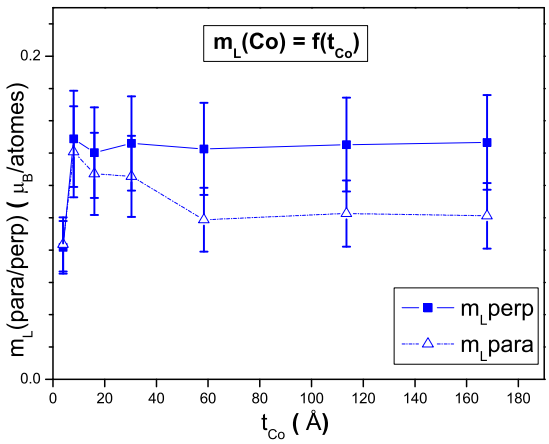


Fig. 4.29: *m_{Lpara} et m_{Lperp} du cobalt en fonction de t_{Co} dans Co/20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111)*

4.5.3 La transition de Morin

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'influence de la température sur les films minces d'hématite (0001) déposés sur un substrat de platine (partie 3.4.1). Nous avions établi que les moments antiferromagnétiques étaient inclinés d'un angle inférieur à 10 ° par rapport au plan basal, cette inclinaison pouvant alors être interprétée comme un état intermédiaire entre les configurations "basse température" et "haute température" de l'hématite volumique. Cependant, le signal dichroïque linéaire ne montre aucune modification avec la température. Nous en avions alors conclu que dans le cas des films minces d'hématite, la transition de Morin est absente.

Nous nous sommes intéressés à cette même étude mais sur des films d'hématite recouverts d'une couche de cobalt.

Nous avons étudié un échantillon composé de 2.5 nm Au/ 1.6 nm Co/ 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111) qui présente un comportement particulier avec la température.
La figure 4.30 montre les signaux de dichroïsme linéaire à T=300 K et à T=4 K. A température ambiante, la forme du signal dichroïque XMLD est semblable à celle d'un film d'hématite à la même température ; les moments antiferomagnétiques sont donc dans la configuration "haute température", c'est à dire, orientés dans le plan ou légèrement inclinés par rapport au plan (0001). A T=4 K, la forme du signal XMLD diffère de celle observée habituellement à température ambiante, mais aussi de celle observée sur le monocristal dans la configuration "basse température" (figure 3.25b). Le film d'hématite se trouve dans une configuration intermédiaire. Deux configurations peuvent être imaginées : soit tous les moments antiferromagnétiques sont inclinés d'un angle proche de 45 $^\circ$, soit seule une partie du film se trouve dans la configuration "basse température". Les spectres dichroïques ne permettent pas de conclure. Les mesures angulaires réalisées sur ce même échantillon à ces deux températures confirment cette observation. La figure 4.31 illustre bien les modifications engendrées par la température dans le film de α-Fe_2O_3 recouvert d'atomes de cobalt.

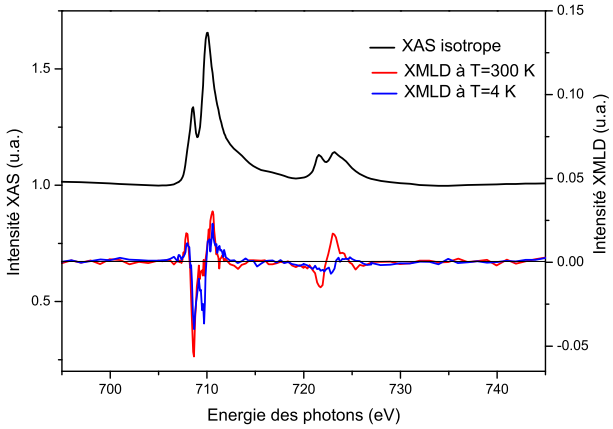


Fig. 4.30: *Spectre XAS isotrope à T=4 K et XMLD à T=300 K et à T=4 K sur l'échantillon composé de 2.5 nm Au/ 1.6 nm Co/ 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111).*

Cet échantillon a subi ensuite plusieurs montées et descentes en température, afin d'assurer la reproductibilité de cette mesure d'une part, et d'étudier un possible effet d'"usure", similaire au "magnetic training" comme dans le couplage d'échange. Lors des premiers cycles, les signaux XMLD à T=300 K et à T=4 K sont tous superposables aux premiers signaux enregistrés (figure 4.30). Toutefois, à partir du quatrième cycle, le film semble être bloqué dans une situation "haute

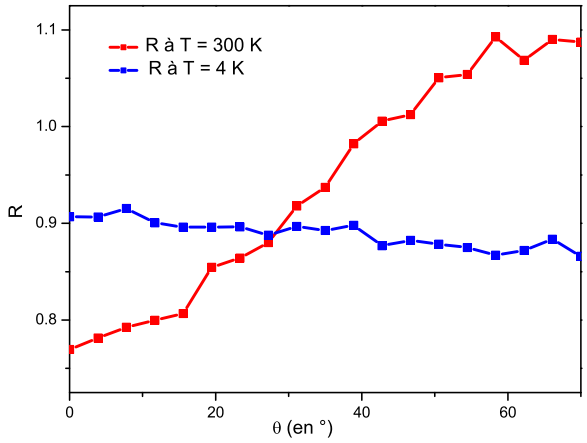


Fig. 4.31: *Mesure angulaire (de type mesure 2 3.4.1) à T=300 K et à T=4 K sur l'échantillon composé de 2.5 nm Au/ 1.6 nm Co/ 20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111).*

température". Même l'application d'un champ magnétique externe perpendiculaire au plan de l'échantillon ne modifie plus en rien cet état bloqué.
D'autres échantillons Co/α-Fe_2O_3 ont été étudiés de la même façon, mais aucun ne présente un comportement similaire à cet échantillon. Les signaux XMLD à T=300 K sont quasi-identiques à ceux enregistrés à T=4 K, et seule la mesure angulaire semble indiquer un faible changement de l'angle d'inclinaison des moments antiferromagnétiques avec la température.

L'histoire magnétique de l'échantillon semble avoir un rôle dominant dans cette étude. La composition de l'échantillon, et notamment l'épaisseur de la couche de cobalt, apparaît également comme un critère important pour engendrer de telles modifications sur le film d'hématite.
Ce film, qui transite partiellement, pourrait ouvrir de nouvelles perspectives, en particulier pour l'électronique de spins polarisés. La *température* pourrait servir de paramètre permettant de modifier l'état du matériau antiferromagnétique. Mais avant cela, il est nécessaire d'approfondir l'étude sur cet échantillon afin de comprendre les paramètres contrôlant cette transition.

4.6 Le couplage d'échange dans le système Co/α-Fe_2O_3

La surface (0001) parfaite de l'hématite n'est pas compensée, on pourrait alors s'attendre à des valeurs de champs d'échange importantes lorsque celle-ci est impliquée dans un système ferromagnétique/antiferromagnétique. Dho *et al.* ont étudié cette surface dans le système $Ni_{81}Fe_{19}$/α-Fe_2O_3 et ils ont montré que le champ d'échange dans ce système élaboré sous champ magnétique

est négligeable [6]. Cette surface n'est donc pas adaptée à la recherche de grands champs d'échange qui est, rappelons-le, l'une des manifestations possibles du phénomène de couplage d'échange. Dans notre cas, nous avons étudié le système Co/α-Fe_2O_3 sans induire d'anisotropie uniaxiale, on ne s'attend donc pas à observer de champ d'échange et celui-ci est en effet nul. Cependant, nous allons montrer dans cette partie que le cobalt est magnétiquement couplé à l'hématite et que des propriétés intéressantes en résultent.

4.6.1 Manifestations macroscopiques

- Champ coercitif

La figure 4.32 présente l'évolution du champ coercitif H_C mesuré par effet Kerr ou par VSM en fonction de t_{Co}. Les deux systèmes Co/α-Fe_2O_3 /Pt et Co/α-Fe_2O_3 /α-Al_2O_3 sont représentés sur cette figure. Alors que les mesures de diffraction ont démontré que ces échantillons étaient différents d'un point de vue structural, le champ coercitif ne semble pas être sensible au substrat utilisé et donc à la qualité cristalline du film. De plus, on peut montrer que le champ coercitif suit une loi en $1/t_{Co}$ (courbe rouge sur la figure 4.32), ce qui est caractéristique d'un phénomène d'interface [131].

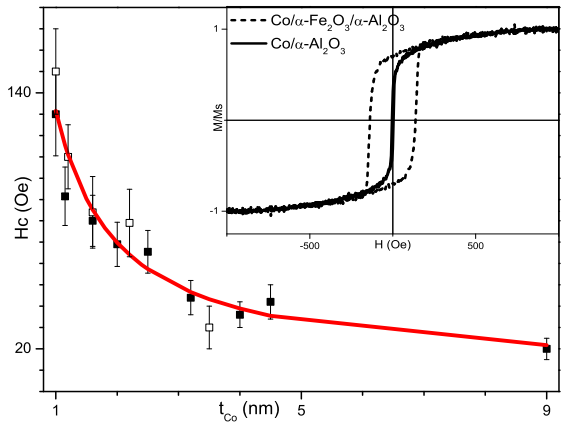


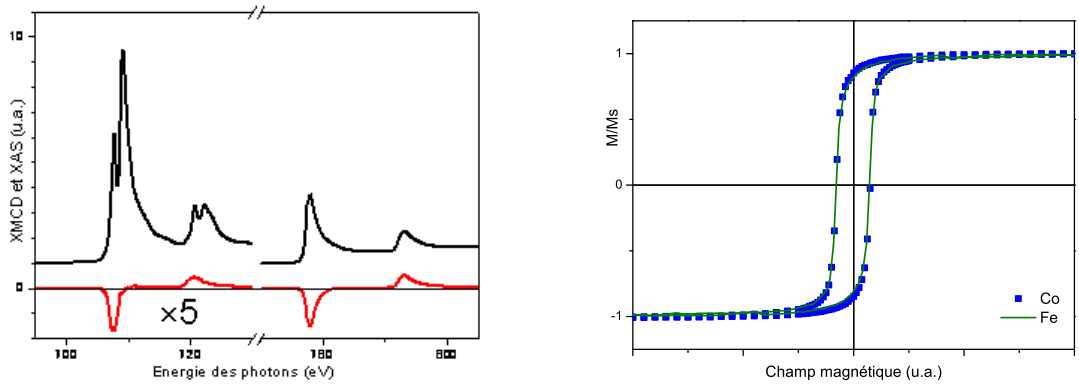
Fig. 4.32: *Champ coercitif H_C en fonction de l'épaisseur de cobalt, t_{Co}, dans le système Co/α-Fe_2O_3 /Pt (□) et dans Co/α-Fe_2O_3 /α-Al_2O_3 (■). Ces valeurs sont issues de mesures Kerr et VSM. (encart) Cycle d'hystérèse mesuré sur 1.1 nm Co/α-Fe_2O_3 /α-Al_2O_3 (...) et sur 1.1 nm Co/α-Al_2O_3 (–).*

L'encart de la figure 4.32 montre les cycles d'hystérèses des systèmes suivants : 11 Å Co/α-Al_2O_3 et 11 Å Co/α-Fe_2O_3 /α-Al_2O_3 . On voit que la présence d'une couche antiferromagnétique entraîne une augmentation sensible du champ coercitif qui passe de ∼5 Oe sans couche AF à ∼137 Oe pour le système FM/AF. Et, comme attendu, le champ d'échange H_E est nul. L'aug-

mentation du champ coercitif H_C a été expliquée de diverses manières : l'anisotropie de la couche AF et le couplage interfacial, la présence et la mobilité des domaines AF et/ou FM, les spins non compensés [32, 132, 133]. Dans notre cas, lors d'un cycle d'hystérèse, non seulement les domaines ferromagnétiques du cobalt réagissent à l'effet d'un champ magnétique extérieur mais aussi les domaines ferromagnétiques de l'hématite interfacial et les domaines antiferromagnétique de α-Fe_2O_3 . Ce dernier point sera détaillé et démontré dans la section 4.6.2.2. On comprend aisément que l'énergie nécessaire pour entraîner l'ensemble des domaines (couche ferromagnétique, interface et couche antiferromagnétique) est plus importante que celle nécessaire pour simplement retourner une couche de cobalt.

- Nature du couplage intefacial Fe-Co

Les spectres XAS et XMCD du cobalt et du fer interfacial ont été enregistrés pour un film de 1.6 nm Co/20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111) (figure 4.33a). Le signal XMCD mesuré aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt et du fer sont de même signe, ce qui révèle un couplage parallèle à l'interface entre les moments magnétiques de cobalt et les moments de fer.



(a) **(b)**

Fig. 4.33: *(a) Spectres XAS et XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt et du fer enregistrés sur 1.6 nm Co/20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111). (b) Cycles d'hystérèses du cobalt (■) et du fer (–) enregistrés par XRMS, avec 2θ=26 °*

Ce résultat a été confirmé par des mesures de réflectivité magnétique résonnante XRMS. Cette technique est principalement dédiée à l'étude de profils magnétiques et structuraux, mais elle permet également l'obtention de cycles d'hystérèses. Cette technique est chimiquement sélective, il est possible d'enregistrer de façon selective les cycles du cobalt et du fer en choisissant l'énergie des photons correspondant aux seuils du fer ou du cobalt. Pour le Fe $L_{2,3}$ ce signal est difficile à mesurer car l'épaisseur de la couche de fer à caractère métallique n'excède pas 2-3 Å. Par réflectivité XRMS, nous avons réussi à extraire le cycle d'hystérèse de cette couche de fer interfacial avec un très bon rapport signal sur bruit (figure 4.33b). Les mêmes mesures réalisées

par dichroïsme XMCD étaient exploitables mais beaucoup plus bruitées. Sur la figure 4.33b afin de comparer les cycles d'hystérèses du fer et du cobalt, l'aimantation est normalisée. Les deux cycles M(H) pour le cobalt et pour le fer se superposent parfaitement que ce soit pour le sens, la forme ou le champ coercitif. Ce résultat vient confirmer la nature ferromagnétique du couplage à l'interface, et souligne la force de ce couplage magnétique. Le fer métallique adopte en tout point le comportement magnétique du cobalt.

4.6.2 Manifestations microscopiques

4.6.2.1 Couplage magnétique : propriétés locales

La technique d'imagerie X-PEEM est une méthode de choix pour l'étude du couplage d'échange, car elle permet une observation de ce phénomène à l'échelle des domaines magnétiques pour peu que les matériaux soient choisis de sorte que des éléments différents composent les couches ferromagnétique et antiferromagnétique [26]. Des mesures X-PEEM ont été réalisées sur le système Co/α-Fe_2O_3 . Les trois images de la figure 4.34 présentent la structure en domaines de l'hématite (a), de la couche de fer interfaciale (b) et du cobalt (c). On observe une correspondance parfaite entre les domaines ferromagnétiques du cobalt et du fer, ce qui vient confirmer la nature ferromagnétique du couplage entre ces deux couches, et une corrélation moins évidente entre les domaines FM et AF. La structure en domaines des images FM est visible sur l'image AF, on en devine les contours, mais on ne retrouve pas exactement le même contraste. Un agrandissement d'une région de ces images permet d'expliquer ce propos (figure 4.35).

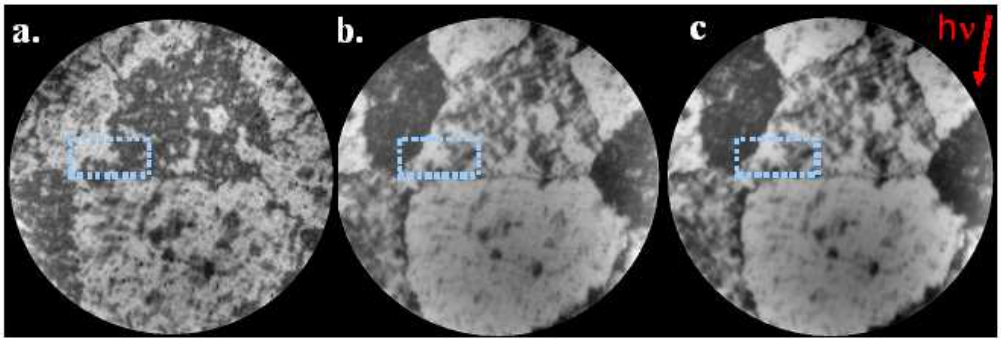


Fig. 4.34: *Images X-PEEM (∅50μm) obtenues pour 1.5 nm Co/20 nm α-Fe_2O_3 /Pt(111) aux seuils $L_{2,3}$ du Co et du Fe en exploitant l'hélicité de la lumière incidente (linéaire pour les domaines AFM et circulaire pour les domaines FM). (a) domaines AFM de l'hématite (XMLD seuil Fe) ; (b) domaines FM du fer interfacial (XMCD seuil Fe) ; (c) domaines FM du cobalt (XMCD seuil Co).*

Le contraste magnétique AF est relatif à la projection du moment magnétique selon une direction (XMLD $\propto$ $<M^2>$), alors que le contraste FM est sensible au sens de la projection

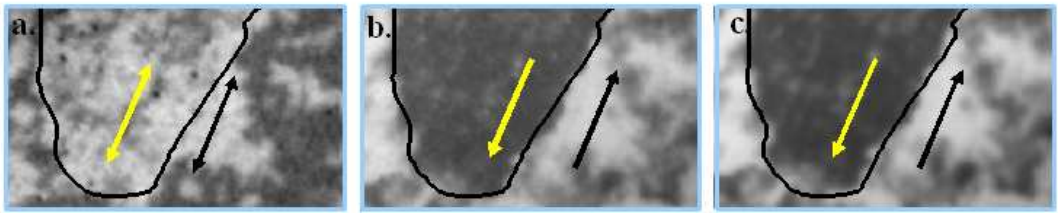


Fig. 4.35: *Agrandissements des images X-PEEM de la figure 4.34 (rectangles bleus de longueur ∼10 µm). (a) domaines AFM de l'hématite ; (b) domaines FM du fer interfacial ; (c) domaines FM du cobalt. Les flèches indiquent la direction des spins, en supposant que les spins du F et de l'AF sont alignés.*

((XMCD $\propto$ <M>). Ainsi, en supposant un couplage FM/AF colinéaire (c'est à dire parallèle ou antiparallèle) une région qui aura un contraste blanc sur une image AF pourra avoir un contraste blanc ou noir sur une image FM. La figure 4.35 en présente un exemple. L'image des domaines antiferromagnétiques n'est donc pas identique à celle des domaines ferromagnétiques. Cependant les formes des domaines sont à certains endroits similaires et l'on retrouve dans les domaines ferromagnétiques les formes des domaines antiferromagnétiques.

On a sondé la structure en domaines du système Co/α-Fe_2O_3 à différentes profondeurs : la couche ferromagnétique de Co, la couche antiferromagnétique de α-Fe_2O_3 , et l'interface avec la couche ferromagnétique de Fe. On a montré que les structures en domaines de ces couches se calquent toutes les unes par rapport aux autres. Ces images apportent la preuve d'un couplage magnétique local entre les matériaux antiferromagnétique et ferromagnétique, véhiculé par l'interface. De plus, cette étude confirme le couplage ferromagnétique à l'interface entre la couche de cobalt et la couche de fer.

A partir de séries d'images X-PEEM enregistrées pour une gamme d'énergies incidentes, il est possible d'extraire les spectres d'absorption XAS pour des régions spécifiques. On peut alors déterminer les signaux XMCD issus de la différence des spectres XAS correspondants à un domaine FM blanc et à un domaine FM noir (figure 4.36 a et c). On peut ensuite les comparer aux signaux XMCD mesurés par dichroïsme magnétique (figure 4.36 b et d), c'est à dire en mesurant les spectres d'absorption XAS en saturant l'échantillon dans un champ magnétique extérieur. La comparaison est remarquable. L'amplitude des signaux obtenus par mesures X-PEEM est légèrement inférieure à celle obtenue par dichroïsme car il est difficile de sélectionner des régions ne correspondant strictement qu'à un seul domaine. Cependant, ce résultat prouve à nouveau l'origine magnétique du contraste obtenue sur ces images.

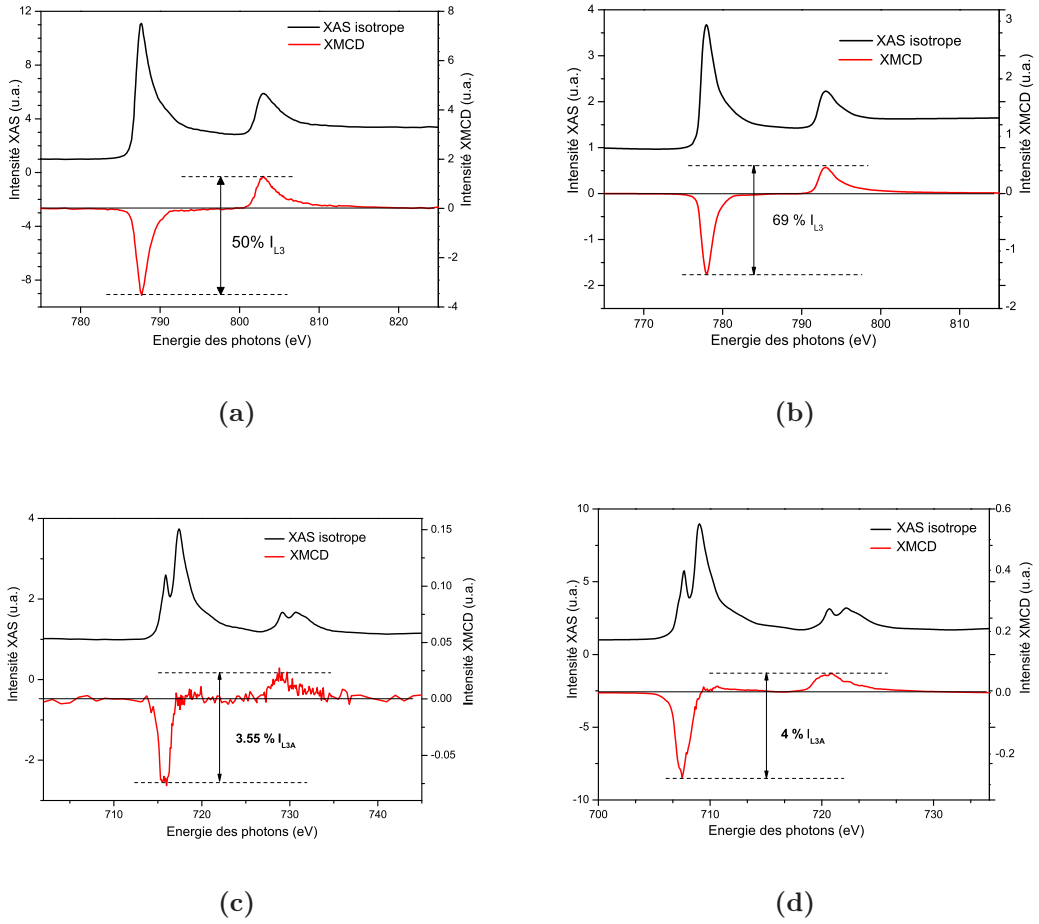


Fig. 4.36: *XMCD aux seuils du Co (a et b) et aux seuils du Fe (c et d), issus d'images X-PEEM (a et c) et de mesures de dichroïsme magnétique au TBT (b et d)*

4.6.2.2 Effet d'un champ magnétique sur les domaines

L'effet d'un champ magnétique sur les domaines magnétiques a été étudié par spectromicroscopie X-PEEM. Les échantillons Co/α-Fe_2O_3 sont recouverts d'une couche protectrice d'or car le champ magnétique est appliqué dans une chambre de préparation externe, donc dans un moins bon vide ; l'observation se fait alors en rémanence. Il en résulte, de plus, que la zone d'observation est différente après chaque application de champ extérieur. Nous avons procédé en deux étapes. Dans un premier temps, on étudie l'effet d'un champ magnétique extérieur sur les domaines antiferromagnétiques de l'hématite sur un échantillon de α-Fe_2O_3 /Pt. Ensuite, on considère le système Co/α-Fe_2O_3 , pour étudier l'influence de la présence de la couche de cobalt sur le comportement de l'hématite.

– **H_{ext} sur un film mince d'hématite (à T=300 K)**

L'hématite est essentiellement antiferromagnétique, ses domaines magnétiques ne sont donc pas *a priori* affectés par l'application d'un champ magnétique extérieur. En effet, les images X-PEEM enregistrées sur un film mince d'hématite (figure 4.37a) pour un film vierge de tout champ sont comparables à celles obtenues sur un ce même film après qu'il ait été exposé à un champ magnétique très intense de 7 T à T=10 K (figure 4.37b).

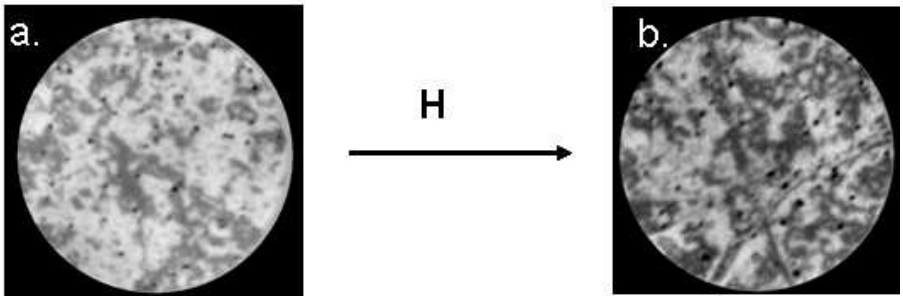


Fig. 4.37: *Film mince de α-Fe_2O_3 (images VLP L_{2A} vs L_{2B} /FOV =20 μm). a) film vierge et b) après exposition à un champ magnétique intense de H_{ext}=7T à T=10 K. Mesures réalisées sur le PEEM de la ligne SIM à SLS.*

– **H_{ext} sur Co/α-Fe_2O_3 (à T=300 K)**

Considérons maintenant un film mince d'hématite, sur lequel on dépose 16 Å de Cobalt, et étudions l'effet d'un champ appliqué sur les domaines de l'hématite.

La série d'images de la figure 4.38 rassemble les informations obtenues sur les domaines de l'hématite. Tout d'abord, dans l'état initial (a), l'hématite est constituée de domaines antiferromagnétiques dont la taille typique est de l'ordre du micromètre, comme nous l'avons déjà mentionné. Ensuite, une couche mince de cobalt est déposée sur le film d'hématite (b). Les domaines de l'hématite ne sont pas modifiés par la présence de la couche de cobalt et ce dernier adopte la structure en domaine de l'hématite. Cet échantillon est ensuite recouvert d'une couche protectrice d'or, puis celui-ci est exposé à un champ magnétique saturant (c). On remarque que les domaines ferromagnétiques du fer interfacial copient toujours les domaines du cobalt alors que les domaines antiferromagnétiques de l'hématite ne sont plus visibles.

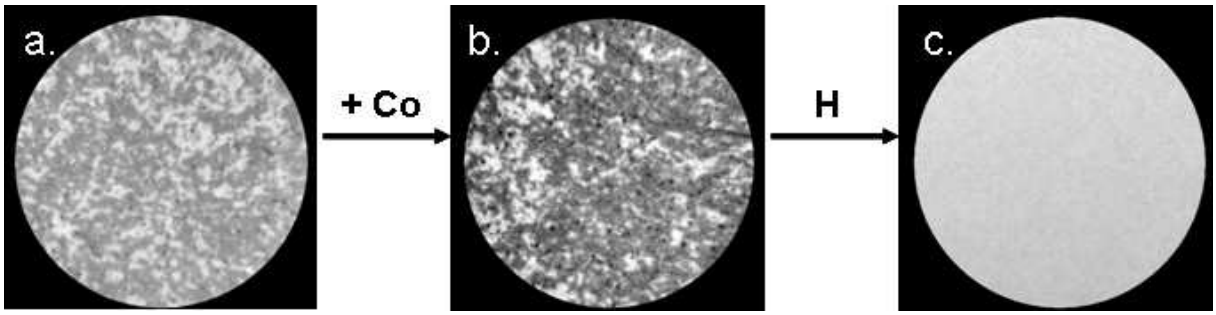


Fig. 4.38: *Images XMLD (VLP L_{2A} vs L_{2B} FOV = 50 μm) de l'hématite a) vierge. b) après dépôt de cobalt. c) après exposition à un champ magnétique extérieur saturant. (SLS)*

Afin d'étudier plus en détail l'effet du champ sur un film d'hématite recouvert d'une couche de cobalt, un échantillon de composition : 2.5 nm Au/ 3.5 nm Co/ 20 nm α-Fe_2O_3 a été entièrement élaboré au laboratoire. On réitère l'expérience précédente sur cet échantillon, et on observe l'évolution des domaines de chaque couche en fonction du champ appliqué. La figure 4.39 regroupe l'ensemble des images.

Cette séquence est très intéressante. Tout d'abord, on voit l'évolution de la structure des domaines de cobalt, d'un état initial à un état quasiment saturé. Le champ magnétique extérieur fait croître les domaines orientés selon le champ extérieur au détriment des autres. A l'interface, le fer suit parfaitement les changements induits dans les domaines du cobalt, sa structure en domaines est identique à celle du cobalt. En ce qui concerne les domaines antiferromagnétiques de l'hématite, ils disparaissent rapidement, après l'application d'un faible champ magnétique. Soit la structure en domaines de α-Fe_2O_3 disparaît complètement sous l'effet d'un champ magnétique soit les domaines sont devenus trop grands ou trop petits pour être observés par microscopie X-PEEM.

L'ensemble de ces mesures apporte des informations précieuses quant au phénomène de couplage d'échange. On a montré que la structure en domaines d'un film mince d'hématite n'est pas modifiée par l'application d'un champ magnétique extérieur même intense. Par contre, ce même film d'hématite perd complètement sa structure en domaines après l'exposition à un champ magnétique extérieur comparativement faible, lorsqu'il est en contact avec un film de cobalt. Cette étude démontre aussi que dans le cas d'un système ferromagnétique/antiferromagnétique, le matériau antiferromagnétique est fortement affecté par la présence d'une couche ferromagnétique et qu'il est bien à l'origine de l'augmentation du champ coercitif dans les cycles d'hystérèses par entraînement de ces domaines magnétiques. Les domaines antiferromagnétique du film d'hématite ne sont affectés par l'application d'un champ magnétique externe que si ce film est recouvert d'une couche ferromagnétique. C'est donc le couplage magnétique entre la couche ferromagnétique et la couche antiferromagnétique qui est à l'origine de ce déplacement de domaines antiferromagné-

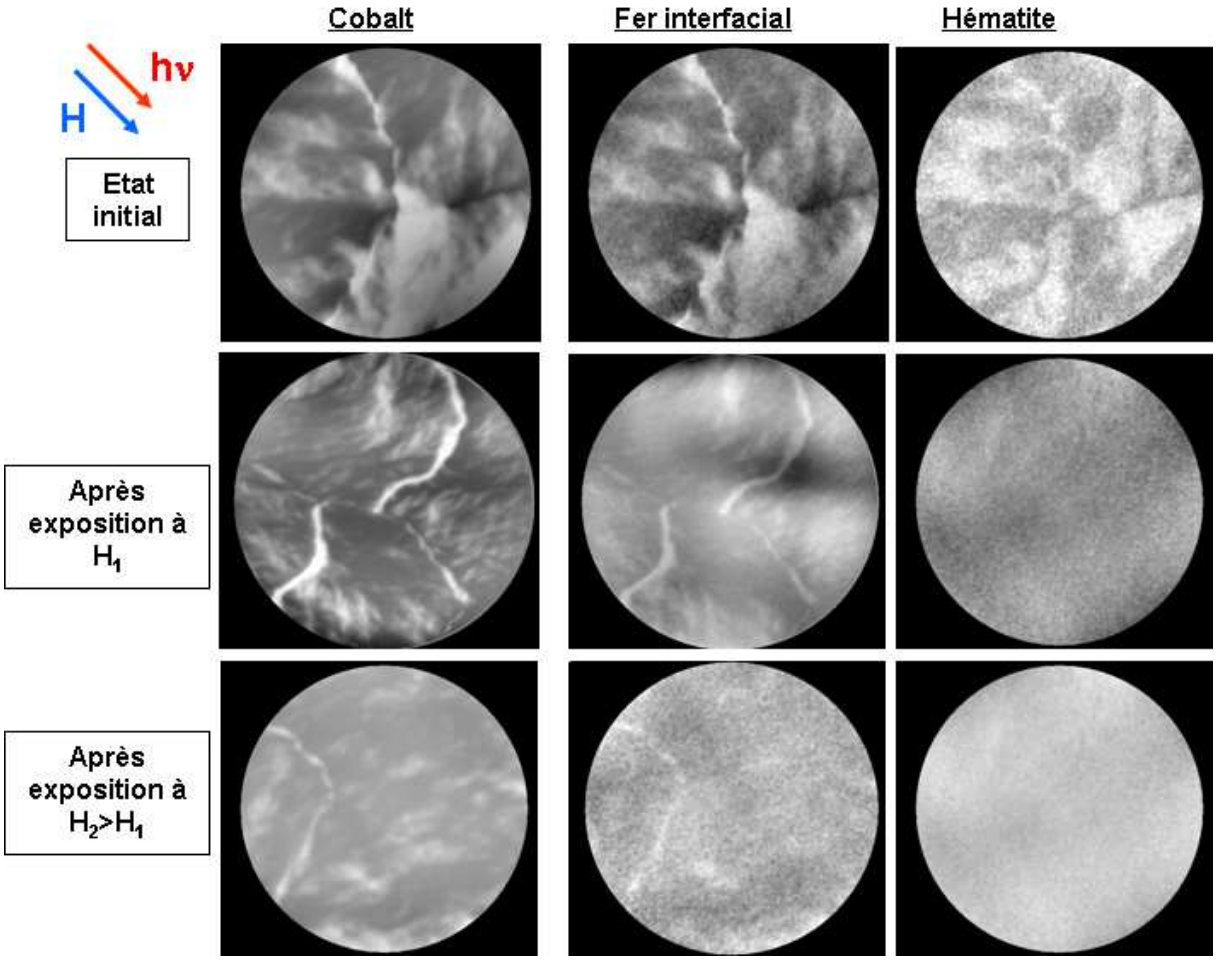


Fig. 4.39: *Images XMCD et XMLD (FOV = 10 μm) (Elettra). H_1=36 Oe et H_2=53 Oe.*

tiques. Le film d'hématite perçoit l'effet d'un champ magnétique indirectement. Sans ce couplage magnétique, les domaines antiferromagnétiques du film d'hématite ne réagissent pas à l'application d'un champ magnétique.

4.7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la description du système Co/α-Fe_2O_3 sous différents aspects : structure, croissance, chimie de l'interface et propriétés magnétiques ; dans le cadre de la démarche annoncée dans le premier chapitre qui vise à obtenir une description complète du système afin de comprendre et d'expliquer ses propriétés intrinsèques.

Les mesures de diffraction de rayons X ont montré que les films de cobalt sont épitaxiés mais de médiocres qualités cristallines. En les élaborant à une température supérieure à l'am-

biante, on améliore leur structure mais on favorise aussi la diffusion de l'oxygène dans le film de cobalt. L'interface est ainsi modifiée et ne correspond plus à une interface ferromagnétique/antiferromagnétique. On a donc généralement préféré travailler sur des films de moins bonne qualité cristalline mais en respectant le caractère ferromagnétique/antiferromagnétique.

La croissance du cobalt sur l'hématite a été appréhendée selon différents points de vues : à partir de mesures spectroscopiques, de mesures de microscopie STM, de diffraction de rayons X et du modèle de croissance généralisé. Toutes s'accordent sur une croissance de type : nucléation-croissance-coalescence. En effet, aux premiers stades de la croissance, des îlots de cobalt recouvrent la surface d'hématite, pour ensuite former des films continus. La morphologie adoptée par le cobalt va fortement influencer les propriétés magnétiques du système.

Lorsque les échantillons doivent être exposés à l'air, il est indispensable de les recouvrir d'une couche protectrice d'or. On s'est alors intéressé aux changements structuraux provoqués par l'or sur les films de cobalt. On a pu montrer que l'or engendre des modifications sur la morphologie des îlots de cobalt et qu'il induit des contraintes structurales dans le film de cobalt, qui sont indépendantes de la température de mesure.

L'interface a été décrite qualitativement et quantitativement. On a observé l'existence d'une interface peu diffuse, qui ne s'étend que sur les premiers plans atomiques, et qui est composée de cobalt oxydé et de fer à caractère métallique. Le cobalt oxydé étant antiferromagnétique ou paramagnétique (selon la température d'étude) et le fer métal ferromagnétique, cette interface a un rôle important dans les propriétés de couplage d'échange. Elle est probablement le siège de la médiation de la structure des domaines magnétiques.

Puis, on a pu montré que de nombreuses propriétés magnétiques étaient étroitement liées à la structure, à la croissance et à la composition de l'interface. On a montré que le cobalt était aux premiers stades de la croissance paramagnétique (ou superparamagnétique) puis pour des épaisseurs plus grandes de cobalt, le caractère ferromagnétique s'exprime. On a pu expliquer les évolutions des moments magnétiques en considérant l'interface, et on a ainsi mis en évidence l'existence d'une couche magnétiquement morte. Les images de spectromicroscopie X-PEEM nous ont permis d'observer la structure en domaine à différents niveaux du système. Le cobalt étant polycristallin, la structure en domaines du cobalt observée en X-PEEM est sans aucun doute d'origine magnétique.

Enfin, ce système est intéressant pour le phénomène de couplage d'échange. Les valeurs de champ coercitif semblent refléter un couplage entre les couches de cobalt et d'hématite, qui trouve une preuve à travers la structure en domaines. Les films ferromagnétique et antiferromagnétique sont couplés de manière colinéaire domaine par domaine. La présence d'une couche magnétiquement morte n'affecte en rien le couplage à l'échelle des domaines magnétiques. De

plus, l'application d'un champ magnétique extérieur va perturber cette structure en domaines et entraîner en particulier les domaines antiferromagnétique qui sont stables en champ en l'absence de la couche de cobalt.

L'adoption de la structure en domaine du matériau déposé dans un système ferromagnétique/antiferromagnétique est confirmée. Cette observation est similaire à ce qui a été reporté sur d'autres couples ferromagnétique/ antiferromagnétique tels Co/NiO [27], Co/$LaFe_2O_4$ [28, 134] ou Fe_3O_4/NiO [135]. Compte tenu de notre système et de la connaissance fine de notre interface, nous pouvons établir que cette manifestation du couplage d'échange au niveau microscopique n'est pas liée au champ d'échange macroscopique (H_E=0 dans notre cas). L'entraînement des domaines antiferromagnétiques par le matériau ferromagnétique sous l'effet du couplage d'échange lors de l'exposition à un champ magnétique extérieur est confirmé ; ce mécanisme est très certainement à l'origine de l'augmentation du champ coercitif pour les systèmes ferromagnétiques/antiferromagnétiques mais de manière non triviale puisque la structure en domaine initiale est perdue dès que le système est exposé à un champ magnétique externe.

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail de thèse nous nous somme intéressés aux propriétés d'une interface présentant un couplage d'échange : Co/α-Fe_2O_3 . Bien que ce phénomène ait été découvert il y a plus de 50 ans et que son principe est déjà utilisé pour des applications industrielles, les mécanismes physiques mis en jeu ne sont pas entièrement compris. Des études approfondies sur des systèmes ferromagnétique/antiferromagnétique présentant des propriétés de couplage magnétique sont indispensables pour améliorer la compréhension de ce phénomène afin d'optimiser son utilisation. C'est dans ce cadre d'étude, que ce travail de thèse a été initié.

Comprendre un mécanisme physique impose une connaissance aussi complète que possible du système. Le substrat de α-Fe_2O_3 , lui-même sous forme de couche épitaxiée, a donc d'abord été étudié et caractérisé dans le détail. Les films minces d'hématite ont été élaborés au laboratoire par épitaxie par jets moléculaires sous plasma d'oxygène atomique ; ils ont ensuite été caractérisés par diverses techniques. Dans les premiers stades de la croissance, et jusqu'à des épaisseurs de 3 nm, le dépôt de Fe_2O_3 adopte la phase cristalline γ-Fe_2O_3 avant de basculer totalement dans la phase α-Fe_2O_3 . La structure des films minces d'hématite a été étudiée pour des substrats de platine (111) et d'alumine (0001). On a pu mettre en évidence une bien meilleure qualité cristalline pour les films déposés sur Pt(111) par rapport à ceux déposés sur α-Al_2O_3 (0001). Ceci a pu être expliqué par la présence d'un réseau de dislocation de grande qualité cristalline à l'interface α-Fe_2O_3 /Pt qui permet la relaxation des contraintes causées par le désaccord de paramètres de maille entre le film d'hématite et le substrat. Nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques des films minces de α-Fe_2O_3 et avons montré que la transition de Morin était absente dans les films minces. De plus, d'après les signaux de dichroïsme linéaire et les images X-PEEM, les axes antiferromagnétiques sont inclinés par rapport au plan basal d'un angle inférieur à 10 $^\circ$. La structure en domaines magnétiques a été obtenue grâce à des images X-PEEM. Elle est fractale et présente l'invariance d'échelle ; elle peut être décrite statistiquement, à partir de quelques exposants critiques. Enfin, nous avons déterminé le domaine de stabilité des films en les exposants à des recuits successifs et en suivant la décomposition dans les différents oxydes de fer. Ce travail est appelé à se prolonger par des mesures de la structure magnétique des films minces d'hématite par diffraction de neutrons. Nous avons déjà pu démontrer la faisabilité des expériences de diffraction de neutrons sur des films minces, de 20 nm de α-Fe_2O_3 ce qui n'est pas trivial compte tenu de la faible quantité de matière.

Dans le dernier chapitre, nous nous somme intéressés au système Co/α-Fe_2O_3 . L'étude de la structure cristalline des films de cobalt a révélé une structure particulièrement désordonnée, composée d'un mélange de structures en épitaxie de qualité cristallographique moyenne. La croissance du cobalt sur le substrat d'hématite a été abordée par plusieurs techniques. Nous avons montré que l'ensemble de ces études s'accordent sur une croissance de type nucléation-croissance-coalescence. Nous avons aussi considéré les effets induits par une couche d'or, typiquement utilisée pour protéger la surface de l'oxydation par l'air, sur la structure. On a montré que la morphologie des îlots de cobalt est fortement affectée par la couche d'or. La bonne connaissance de l'interface a une importance particulière dans la problématique du couplage d'échange et a été un des objectifs de ce travail. L'interface Co/α-Fe_2O_3 est réactive ; elle est composée de cobalt oxydé et de fer à caractère métallique. La diffusion reste cependant limitée aux tous premiers plans atomiques. Les propriétés magnétiques des films de cobalt ont été corrélées avec la morphologie des couches de cobalt. La couche de cobalt tridimensionnelle a un comportement paramagnétique, alors que le caractère ferromagnétique s'exprime après coalescence des îlots. Enfin, la dernière partie de ce chapitre était consacrée au couplage d'échange. Les images X-PEEM ont révélé un couplage magnétique de type ferromagnétique entre la couche de cobalt et la couche de fer interfaciale. Ce couplage existe aussi à l'échelle des domaines magnétiques : la structure en domaines de la couche de cobalt est strictement identique à celle de la couche de fer interfacial, et ces deux structures en domaines ferromagnétiques copient la structure en domaines antiferromagnétiques de la couche de α-Fe_2O_3 . L'interface est l'élément clé de l'interaction entre la couche ferromagnétique de cobalt et la couche antiferromagnétique de α-Fe_2O_3 . Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué au système, la couche antiferromagnétique de α-Fe_2O_3 perd complètement sa structure en domaines. L'état du système est alors modifié par rapport à l'état initial, tout en conservant des propriétés de couplage (augmentation du champ coercitif). Le fait que les domaines antiferromagnétiques copient la structure en domaines ferromagnétiques ne constitue donc pas une condition nécessaire pour le couplage d'échange, mais apparaît plutôt comme une autre manifestation de ce phénomène, qui ne pouvait être observée avant l'avènement de techniques de microscopie adaptées tel le PEEM.

Plusieurs études restent à compléter et s'inscrivent dans les perspectives de ce travail.
Les mesures de diffraction de neutrons devraient apporter des informations complémentaires sur le système, en particulier, on pourrait déterminer la structure magnétique des couches minces de α-Fe_2O_3 , en la comparant avec celle du matériau massif. Il serait très intéressant d'analyser cette structure magnétique en fonction de la température.
L'analyse statistique de la structure en domaines magnétiques a permis d'extraire plusieurs exposants critiques, avec leurs valeurs respectives. Il s'agirait maintenant de rechercher un modèle statistique éventuellement développé sur un tout autre type de système mais avec les mêmes valeurs d'exposants pour modéliser cette structure en domaines.
Il serait également très intéressant de poursuivre l'étude sur les changements de la structure

des domaines magnétiques avec un champ magnétique extérieur. On pourrait imaginer suivre la structure des domaines ferromagnétiques et antiferromagnétiques le long d'un cycle d'hystérèse. Cette mesure apporterait des informations très précieuses sur le phénomène de couplage d'échange et sur la façon dont les domaines de désolidarisent.

ANNEXES

Annexes

Annexe 1 : traitement des données XMCD

Pour illustrer la démarche utilisée pour analyser les données, je vais me baser sur un exemple consistant au calcul des moments de spin et orbital du cobalt dans le système Co/α-Fe_2O_3 /Pt(111).

1. Mesure :

La mesure consiste à enregistrer les spectres XAS correspondants à différentes combinaisons [*incidence/polarisation/champ magnétique*]. Le signal XMCD correspond à la différence des spectres d'absorption XAS mesurés avec une polarisation circulaire droite C^+ et circulaire gauche C^- pour un échantillon soumis à un champ magnétique extérieur saturant dans la direction des photons ou avec une hélicité fixe et des directions opposées du champ magnétique +H et -H.
Idéalement, pour normaliser les effets instrumentaux, on enregistre les séquences suivantes :

- pour un angle d'incidence θ
  - XAS [θ/C^+/+H]
  - XAS [θ/C^-/+H]
  - XAS [θ/C^-/-H]
  - XAS [θ/C^+/-H]

- cette séquence est ensuite à nouveau enregistrée pour différents angles d'incidence.

La démarche que nous allons détailler dans la suite est la même que celle utilisée par P. Ohresser dans [136].

2. Règles de somme :

Les règles de somme, déterminées par Carra *et al.* [53] et par Thole *et al.* [54,55] permettent, moyennant quelques approximations et conditions, d'exploiter les spectres d'absorption XAS isotropes et les spectres XMCD pour évaluer le moment orbital m_l et le moment de spin effectif ${m_s}^{eff}$ d'un atome. Quelques années plus tard, C.T. Chen *et al.* ont validé l'application des règles de sommes sur les seuils $L_{2,3}$ du cobalt et du fer métalliques [52].

Après quelques simplifications, les équations de base de l'exploitation des spectres XMCD aux seuils $L_{2,3}$ sont :

$$m_l = -\frac{4\int_{L_3+L_2}(\sigma^+ - \sigma^+)d\varpi}{3\int_{L_3+L_2}(\sigma^+ + \sigma^+)d\varpi}(10 - n_{3d}) = -\frac{4q}{3r}N_h \tag{A 16}$$

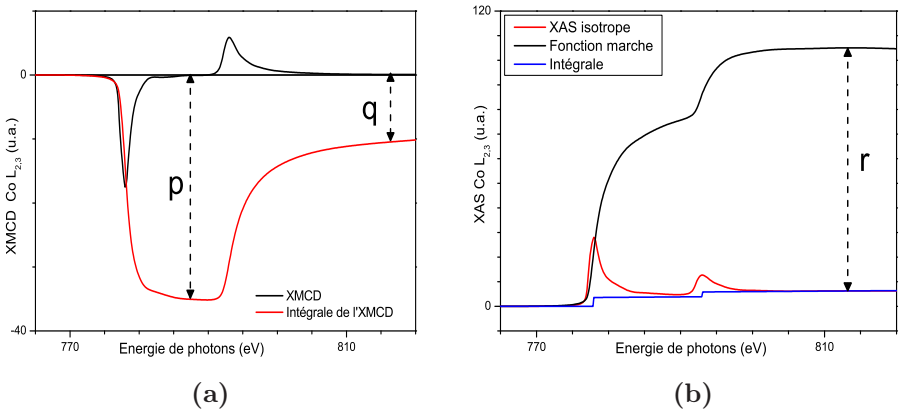
$$m_s^{eff} = -\frac{6\int_{L_3}(\sigma^+ - \sigma^+)d\varpi - 4\int_{L_3+L_2}(\sigma^+ - \sigma^+)d\varpi}{\int_{L_3+L_2}(\sigma^+ + \sigma^+)d\varpi}(10 - n_{3d}) \approx -\frac{6p - 4q}{r}N_h \tag{A 17}$$

avec m_l et m_s^{eff} en μ_B/atome, N_h est le nombre de trous sur la couche 3d. Celui-ci a été déterminé par des calculs de structure de bande dans les cas du fer et du cobalt, par exemple. Ces calculs ont été validés expérimentalement pour le fer et le cobalt par C.T. Chen *et al.* dans [52]. On a donc utilisé les valeurs suivantes N_h(Co(hcp))=2.49 et N_h(Fe(bcc))=3.39. Les intégrales p, q et r sont définies sur les figures A 1a et A 1b : p (resp. q) correspond à l'intégrale du signal dichroïque XMCD sur le seuil L_3 (resp. sur les seuils L_2 et L_3). L'intégrale r est définie comme la *raie blanche* (en anglais : *white line*) : c'est l'aire intégrée comprise entre la "fonction marche" simulant le fond (transitions p⟶s) (en bleue sur A 1b) et le spectre XAS isotrope (en rouge sur A 1b).

m_s^{eff} s'exprime de la façon suivante :

$$m_s^{eff} = m_s - 7m_T \tag{A 18}$$

avec m_T un terme dipolaire, qui décrit l'anisotropie du moment de spin.



(a) **(b)**

Fig. A 1: *(a) XMCD et son intégrale et (b) XAS isotrope et son intégrale enregistrés aux seuils $L_{2,3}$ du Cobalt. Les nombres p, q et r sont les trois intégrales nécessaires pour appliquer les règles de somme.*

3. Correction des effets de saturations :

Le signal recueilli en détection TEY peut être affecté par des effets de saturation, lorsque l'épaisseur est importante. Nakajima *et al* se sont intéressés à ces effets sur les seuils $L_{2,3}$ du cobalt, du fer et du nickel [38]. En modélisant les spectres XAS issus de détection TEY pour différentes valeurs d'angles d'incidence et différentes épaisseurs, ils ont établi les corrections effectives sur le nombre de trou n_{3d}, le moment orbital m_l et le moment de spin m_s (figure A 2). A cause de cet effet de saturation, les valeurs calculés à partir de mesures TEY (sans prendre en compte la correction) sont toujours inférieures aux valeurs réelles.
Si on veut prendre en compte les effets de saturations, il est nécessaire de corriger les moments de spin et d'orbite en appliquant le facteur de correction déterminé par Nakajima. Cependant, ces corrections peuvent être discutées dans notre cas.

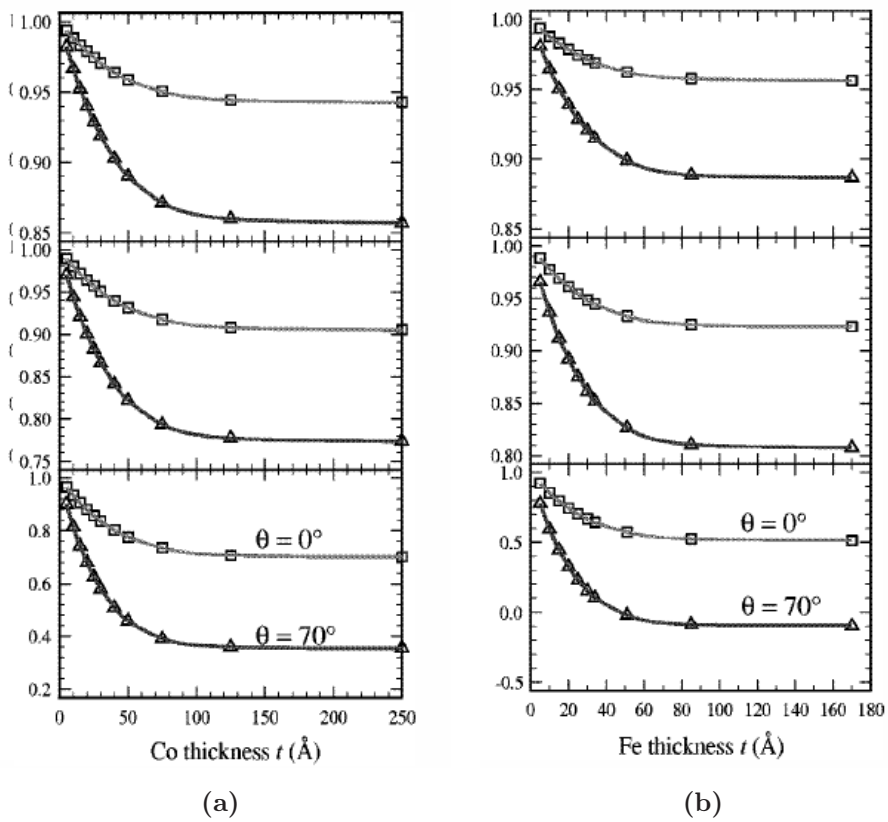


Fig. A 2: *Facteurs de correction pour le moment orbital m_l, le moment de spin m_s et le nombre de trous 3d n_{3d} du cobalt et du fer [38].*

4. Calcul des moments :

Pour chaque géométrie, c'est à dire à différents angles d'incidence, on applique les règles de somme sur le signal XMCD. Les moments mesurés parallèlement $m_l^{//}$ et perpendiculairement $m_l^{\perp}$ à l'axe facile d'aimantation sont alors déterminés à partir d'un ajustement de la dépendance

angulaire du moment orbital avec l'angle d'incidence θ (m_l^θ). En supposant que l'anisotropie dans le plan peut être négligée, on a la relation suivante [137] :

$$m_l^\theta = m_l^\perp + (m_l^{//} - m_l^\perp) sin^2\theta \tag{A 19}$$

De même, pour obtenir séparément les contributions de spin et dipolaire à partir de m_s^{eff}, on suppose que la dépendance angulaire de m_s^{eff} est entièrement contenue dans m_T. On a alors :

$$m_s^{\theta-eff} = (m_s - 7m_T) + \frac{21}{2} m_T sin^2\theta \tag{A 20}$$

A partir d'un ensemble de mesures de spectres XAS enregistrés pour plusieurs angles d'incidence θ, on détermine le moment de spin m_s, le moment dipolaire m_T et les moments orbitaux m_l^{perp} et m_l^{para}.

Annexe 2 : Les différentes combinaisons d'images X-PEEM

De l'observation des images résultants d'opérations différentes (cf. 2.3.2.2), il est possible d'établir des relations bien précises entre celles-ci.
Nous allons nous baser sur un exemple précis, mais qui est généralisable à l'ensemble des échantillons observés. On prend le cas d'un échantillon composé de 6 nm d'hématite épitaxié sur un substrat de Platine (111). Celui-ci a été spécifiquement choisi, car il contient 2 types de régions, qui ont été analysées plus en détails dans la partie 3.4.2. Ces 2 régions sont délimitées sur la figure A 3 par un trait rouge.

- Polarisation linéaire (au seuil du Fer) :

En ce qui concerne les opérations d'images effectuées **en polarisation linéaire**, les relations que l'on peut établir sont les suivantes (figure A 3) :

- Image [VLP L_{2A} *vs* L_{2B}] = - Image [HLP L_{2A} *vs* L_{2B}] (Région1) = + Image [HLP L_{2A} *vs* L_{2B}] (Région2)
- Image [L_{2A} VLP *vs* HLP]= -(Image [VLP L_{2A} *vs* L_{2B}]+Image [HLP L_{2A} vs L_{2B}])
- Image [L_{2B} VLP *vs* HLP]= Image [HLP L_{2A} *vs* L_{2B}]-Image [VLP L_{2A} *vs* L_{2B}]

- Polarisation circulaire (au seuil du Fer) :

En ce qui concerne les opérations d'images effectuées **en polarisation circulaire**, les relations que l'on peut établir sont les suivantes (figure A 4) :

- Image [C^+ L_{2A} *vs* L_{2B}] = Image [C^- L_{2A} *vs* L_{2B}] = Image [HLP L_{2A} *vs* L_{2B}] +Image [VLP L_{2A} *vs* L_{2B}]
- Image [L_{2B} C^+ *vs* C^-]= ne présente un contraste seulement s'il existe un signal dichroïque circulaire (c'est à dire un signal ferromagnétique)

Un signal de **dichroïsme circulaire** ne peut être révélé qu'à partir des combinaisons suivantes : **[Énergie C^+ *vs* C^-]**, ou **[Polarisation circulaire Énergie $L_2(L_3)$ *vs* Énergie $L_3(L_2)$]**. Dans l'exemple choisi ci-dessus, l'image issue de la combinaison [C^+ L_{2A}*vs*L_{2B}] présente un contraste, alors qu'il n'y a aucun contraste sur la combinaison [L_{2B} C^+ *vs* C^-]. Ce dernier point signifie que le matériau analysé ne présente pas de dichroïsme circulaire, ce qui était le résultat attendu puisque l'hématite est AF. L'image [C^+ L_{2A}*vs*L_{2B}] résulte, simplement, du fait qu'une polarisation circulaire peut être décomposée comme la somme de deux polarisations linéaires (VLP et HLP), ce qui revient à définir un plan de polarisation.

Nous pouvons compléter les relations existantes entre les différentes combinaisons circulaires en observant le cas d'un FM : le cobalt.

- Polarisation circulaire (au seuil du Cobalt) :

En polarisation circulaire, sur un matériau ferromagnétique, qui présente un signal dichroïque

en polarisation circulaire (figure A 5) :

- Image [C+ L_2 *vs* L_3] = - Image [C- L_2 *vs* L_3]
- Image [L_2 C+ *vs* C-]= - Image [L_3 C+ *vs* C-]
- Image [HLP L_2 *vs* L_3] et Image [VLP L_2 *vs* L_3] : pas de contraste dans le cas du Cobalt.

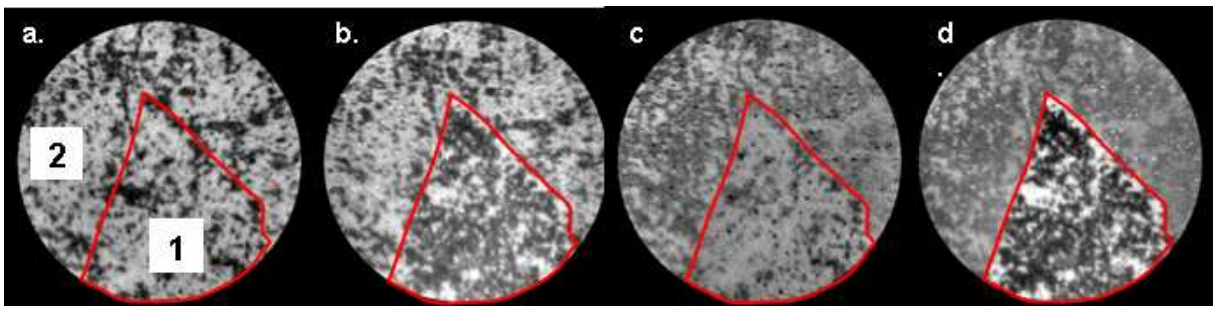


Fig. A 3: *Hématite 6 nm (FOV = 50 µm). a) [VLP L_{2A} vs L_{2B}] b) [HLP L_{2A} vs L_{2B}] c) [L_{2A} VLP vs HLP] d) [L_{2B} VLP vs HLP*

]

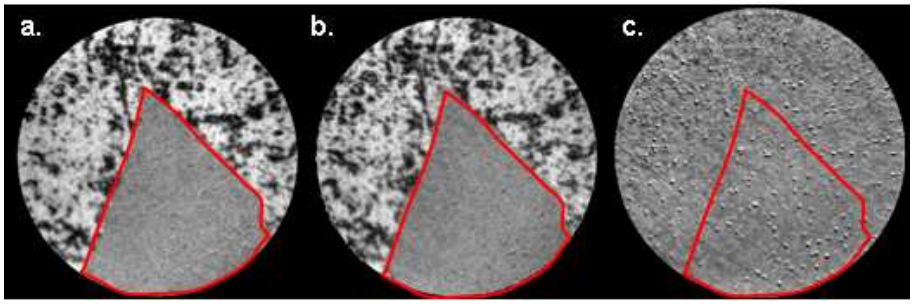


Fig. A 4: *Hématite 6 nm (FOV = 50 µm). a) [C^+ L_{2A} vs L_{2B}] b) [C^- L_{2A} vs L_{2B}] c) [L_{2B} C+ vs C^-]*

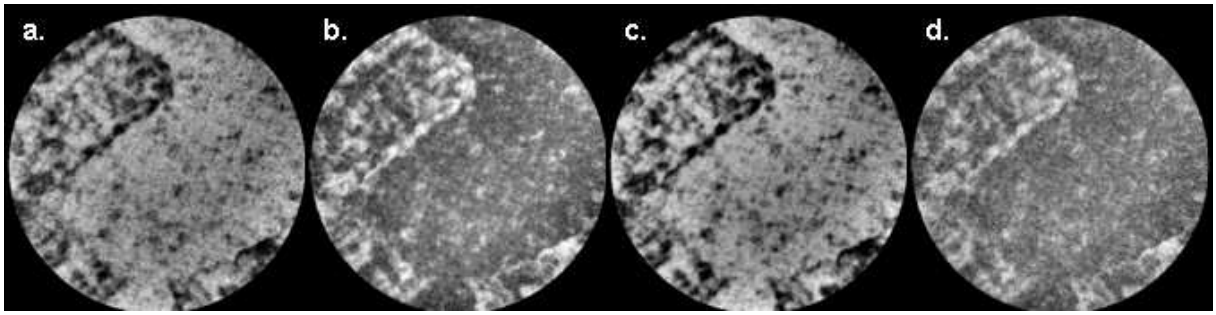


Fig. A 5: *1 nm Co/ 20 nm α-Fe_2O_3 / Pt(111)(FOV = 50 µm). a) [C^+ L_2 vs L_3] b) [C^- L_2 vs L_3] c) [L_3 C^+ vs C^-] d) [L_2 C^+ vs C^-]*

Annexe 3 : Tableau récapitulatif des modèles théoriques

Modèle	type de surface	caractéristiques du modèle	résultats
Meiklejohn et Bean [1] [138]	non compensée, parfaitement plane	$\overrightarrow{m_{FM}}$ et $\overrightarrow{m_{AF}}$ colinéaires	valeurs de H_E trop grandes par rapport à celles observées expérimentalement, n'explique pas les autres propriétés du couplage d'échange
Néel, puis Mauri *et al.* [20]	non compensée, parfaitement plane	$\overrightarrow{m_{FM}}$ et $\overrightarrow{m_{AF}}$ colinéaires, parois de domaines // interface	H_E : ordre de grandeur correct
Malozemoff [139] [140] [141]	compensée, rugueuse	$\overrightarrow{m_{FM}}$ et $\overrightarrow{m_{AF}}$ colinéaires, parois de domaines $\perp$ interface	H_E pour une surface compensée
"spin flop coupling" Koon [23]	compensée, parfaitement plane	$\overrightarrow{m_{FM}} \perp \overrightarrow{m_{AF}}$, parois de domaines // interface	H_E avec un couplage perpendiculaire
Schulthess et Butler [24]	compensée et rugueuse	idem Koon + terme d'énergie magnétostatique	anisotropie uniaxiale avec un couplage perpendiculaire et impuretés pour expliquer H_E
"Partial domain wall" Kim et Stamps [142] [143]	compensée ou non compensée	$\overrightarrow{m_{FM}}$ et $\overrightarrow{m_{AF}}$ colinéaires, parois de domaines // interface	H_E et H_C en fonction de concentration et localisation de défauts magnétiques
"Domain state model" Nowak *et al.* [144]	non compensée	Insertion d'impuretés non mangétiques dans l'AF, domaines dans le volume de l'AF	explique d'autres propriétés du couplage d'échange ("training effect", T_B ...)
K. Takano [22]	compensée et rugueuse	forte anisotropie magnétocristalline AF	H_E exprimé en fonction densité de spins non compensés

Tab. 4.5: *Tableau récapitulatif de modèles théoriques pour le couplage d'échange*

Bibliographie

[1] W.H. Meiklejohn and C.P. Bean. New Magnetic Anisotropy. *Phys. Rev.*, 102 :1413, 1956.

[2] W.H. Meiklejohn and C.P. Bean. New Magnetic Anisotropy. *Phys. Rev.*, 105 :904–913, 1957.

[3] J. Noguès and I.K. Schuller. Exchange bias. *J. Magn. Magn. Mater.*, 192 :203–232, 1999.

[4] A.E. Berkowitz and Kentaro Takano. Exchange anisotropy- a review. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200 :552–570, 1999.

[5] F. Radu and H. Zabel. *Exchange Bias Effect of Ferro-/Antiferromagnetic Heterosrtuctures.* 2007.

[6] J. Dho, C.W. Leung, Z.H. Barber, and M.G. Blamire. Controlling the exchange interaction using the spin-flip transition of antiferromagnetic spins in $Ni_{81}Fe_{19}/\alpha$-Fe_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 71 :180402, 2005.

[7] Y. Kawawake, Y. Sugita, M. Satomi, and H. Sakakima. Spin-valves with a thin pinning layer of α-Fe_2O_3 or α-Fe_2O_3 /NiO. *J. Appl. Phys.*, 85 :5024, 1999.

[8] Y. Sugita, Y. Kawawake, M. Satomi, and H. Sakakima. α-Fe_2O_3 spin-valve using Co/Ru/Co synthetic antiferromagnet. *IEEE Trans. Mag.*, 35 :2961, 1999.

[9] M. Sano, S. Araki, M. Ohta, K. Noguchi, H. Morita, and M. Matsuzaki. Exchange coupling and GMR properties in ion beam sputtered hematite spin-valves. *IEEE Trans. Mag.*, 34 :372, 1998.

[10] S. Bae, W.F. Egelhoff, P.J. Chen, and J.H. Judy. Structural and microscopic analyses of α-Fe_2O_3 /Co(NiFe)/Cu/Co(NiFe) bottom GMR spin-valves. *IEEE Trans. Mag.*, 36 :2617, 2000.

[11] N. Hasegawa, A. Makino, F. Koike, and K. Ikarashi. Spin-valves with antiferromagnetic α-Fe_2O_3 layers. *IEEE Trans. Mag.*, 32 :4618, 1996.

[12] M.J. Carey and A.E. Berkowitz. CoO-NiO superlattices : Interlayer interactions and exchange anisotropy with $Ni_{81}Fe_{19}$. *J. Appl. Phys.*, 73 :6892, 1993.

[13] J. Fujikata, K. Hayashi, H. Yamamoto, and M. Nakada. Magnetoresistance in spin-valve structures with Ni-oxide/Co-oxide bilayer antiferromagnets. *IEEE Trans. Mag.*, 32 :4621, 1996.

[14] H. Yoda, H. Iwasaki, T. Kobayashi, A. Tsutai, and M. Sahashi. Dual-element GMR/inductive heads for Gigabits density recording using CoFe spin-valves. *IEEE Trans. Mag.*, 32 :3363, 1996.

[15] Y. Suzuki, R.B. van Dover, E.M. Gyorgy, J.M. Phillips, and R.J. Felder. Exchange coupling in single-crystalline spinel-structure (Mn,Zn)Fe_2O_4/$CoFe_2O_4$ bilayers. *Phys. Rev. B*, 53 :14016, 1996.

[16] J.N. Chapman, M.F. Gillies, and P.P Freitas. Magnetization reversal process in TbCo-biased spin valves. *J. Appl. Phys.*, 79 :6452, 1996.

[17] J.A. Borchers, R.W. Erwin, S.D. Berry, D.M. Lind, J.F. Ankner, E. Lochner, K.A. Shaw, and D. Hilton. Long-range magnetic order in Fe_3O_4/NiO superlattices. *Phys. Rev. B*, 51 :8276, 1995.

[18] D.V. Dimitrov, A.S. Murthy, and G.C. Hadjipanayis. Magnetic properties of exchange-coupled Fe/FeO bilayers. *J. Appl. Phys.*, 79 :5106, 1996.

[19] R. Jungblut, R. Coehoorn, M.T. Johnson, J. aan de Stegge, and A. Reinders. Orientational dependence of the exchange biasing in molecular-beam-epitaxy-grown $Ni_{80}Fe_{20}Mn_{50}$ bilayers. *J. Appl. Phys.*, 75 :10, 1994.

[20] D. Mauri, H.C. Siegmann, P.S. Bagus, and E. Kay. Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate. *J. Appl. Phys.*, 62 :3047, 1987.

[21] L. Néel. Etude théorique du couplage ferro-antiferromagnetique dans les couches minces. *Ann. Phys. (Paris)*, page 2 :61, 1967.

[22] Kentaro Takano, R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, W. Cao, and G. Thomas. Role of interfacial uncompensated antiferromagnetic spins in unidirectional anisotropy in $Ni_{81}Fe_{19}$/CoO bilayers. *J. Appl. Phys.*, 83 :6888, 1998.

[23] N.C. Koon. Calculations of Exchange Bias in Thin Films with Ferromagnetic/Antiferromagnetic Interfaces. *PRL*, 78 :25, 1997.

[24] T.C. Schulthess and W.H. Butler. Consequences of Spin-Flop Coupling in Exchange Biased Films. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :4516, 1998.

[25] A. Scholl, J. Stöhr, J.W. Seo J. Lüning, J. Fompeyrine, H. Siegwart, J.-P. Locquet, F. Nolting, S. Anders, E.E. Fullerton, M.R. Scheinfein, and H.A. Padmore. Observation of antiferromagnetic domains in epitaxial thin films. *Science*, 287 :1014, 2000. LaFeO3/SrTiO3(100).

[26] J. Stöhr, A. Scholl, T.J. Regan, S. Anders, J. Lüning, M.R. Scheinfein, H.A. Padmore, and R.L. White. Images of the antiferromagnetic structure of a NiO(100) surface by means of x-ray magnetic linear dichroism spectromicroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 83(9) :1862–1865, 1999.

[27] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, S. Anders, F.U. Hillebrecht, and J. Stöhr. Spin reorientation at the antiferromagnetic NiO(001) surface in response to an adjacent ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 86(13) :2878–2881, 2001.

[28] F. Nolting, A. Scholl, J. Stöhr, J.W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegwart, J.-P. Locquet, S. Anders, J. Lüning, E.E. Fullerton, M.F. Toney, M.R. Scheinfein, and H.A. Padmore. Direct observation of the alignment of ferromagnetic spins by antiferromagnetic spins. *Nature*, 405 :767, 2000.

[29] Roy S., Fitzsimmons M.R., Park S., Dorn M., Petracic O., Roshchin I.V., Li Z-P., Batlle X., Morales R., Misra A., Zhang X., Chesnel K., Kortright J.B., Sinha S.K., and Schuller I.K. Depth profile of uncompensated spins in an exchange bias system. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :047201, 2005.

[30] Ohldag H., Shi H., Arenholz E., Stöhr J., and Lederman D. Parallel versus antiparellel interfacial coupling in exchange biased Co/FeF_2. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :027203, 2006.

[31] Gruyters M. and Schmitz D. Microscopic nature of ferri- and antiferromagnetic interface coupling of uncompensated magnetic moments in exchange bias systems. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :077205, 2008.

[32] Ohldag H., Scholl A., Nolting F., Arenholz E., Maat S., Young A.T., Carey M., and Stöhr J. Correlation between Exchange bias and pinned interfacial spins. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :017203, 2003.

[33] Camarero J., Miguel J., Goedkoop J.B., Vogel J., Romanens F., Pizzini S., Garcia F., Sort J., Dieny B., and Brookes N.B. Magnetization reversal, asymmetry, and role of uncompensated spins in perpendicular exchange coupled systems. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :232507, 2006.

[34] D. David/ R. Caplain. *Methodes usuelles de caractérisation des surfaces.* Société française de métallurgie, 1988.

[35] M. Froment et co-auteurs B. Agius. *Surfaces interfaces et films minces.* 1990.

[36] H. Magnan. *Etude par EXAFS de l'ordre local dans des films minces metastables de fer et de cobalt.* PhD thesis, Université Paris-Sud, 1990.

[37] D.C. Koningsberger and R. Prins, editors. *X-ray Absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES.*

[38] R. Nakajima, J. Stöhr, and Y.U. Idzerda. Electron-yield saturation effects in l-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of fe, co, and ni. *Phys. Rev. B*, 59 :9, 1999.

[39] Robinson I.K. and Tweet D.J. Surface x-ray diffraction. *Rep. Prog. Phys.*, 55 :599–651, 1992.

[40] Feidenhans'I R. Surface structure determination by x-ray diffraction. *Surf. Sci. R.*, 10 :105–188, 1989.

[41] Rauscher M., Paniago R., Metzger H., Kovats Z., Domke J., Peisl J., Pfannes H-D, Schulze J., and Eisele I. Grazind incidence small angle x-ray scattering from free-standing nanostructures. *J. Appl. Phys.*, 86 :6763, 1999.

[42] J.-M. Tonnerre, Jaouen N., and Bontempi E. Réflectivité magnétique résonante des rayons x polarisés. In *Ecole thématique de CNRS Aussois*, 2006.

[43] J.G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating films. *J. Appl. Phys.*, 34 :1793, 1963.

[44] Piot Luc. *Croissance et structure d'auto-assemblages supramoléculaires de molécules conjuguées sur surfaces atomiquement planes.* PhD thesis, Université Paris VI, 2006.

[45] http ://iramis.cea.fr/spcsihttp ://iramis.cea.fr/spcsi.

[46] G. Garreau. *Propriétés magnétiques de films ultra-minces à base de cobalt et de terres-rares.* PhD thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1997.

[47] Qiu Z.Q. and Bader S.D. Surface magneto-optic kerr effect (smoke). *J. Magn. Magn. Mater.*, 200 :664–678, 1999.

[48] J. L. Erskine and E. A. Stern. Calculation of the $m23$ magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Phys. Rev. B*, 12(11) :5016–5024, Dec 1975.

[49] B. T. Thole, G. van der Laan, and G. A. Sawatzky. Strong magnetic dichroism predicted in the $m4,5$ x-ray absorption spectra of magnetic rare-earth materials. *Phys. Rev. Lett.*, 55(19) :2086–2088, Nov 1985.

[50] Gerrit van der Laan, Bernard T. Thole, George A. Sawatzky, Jeroen B. Goedkoop, John C. Fuggle, Jean-Marc Esteva, Ramesh Karnatak, J. P. Remeika, and Hanna A. Dabkowska. Experimental proof of magnetic x-ray dichroism. *Phys. Rev. B*, 34(9) :6529–6531, Nov 1986.

[51] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. Absorption of circularly polarized x rays in iron. *Phys. Rev. Lett.*, 58(7) :737–740, Feb 1987.

[52] C.T. Chen, Y.U. Idzerda, H.-J. Lin, Smith N.V., Meigs G., Chaban E., Ho G.H., Pellegrin E., and Sette F. Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :1, 1995.

[53] Carra P., Thole B.T., Altarelli M., and Wang X. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :694, 1993.

[54] B. T. Thole and G. van der Laan. Linear relation between x-ray absorption branching ratio and valence-band spin-orbit expectation value. *Phys. Rev. A*, 38(4) :1943–1947, Aug 1988.

[55] Thole B.T., Carra P., Sette F., and van der Laan G. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :1943, 1992.

[56] J. Stöhr. X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 75 :253–272, 1995.

[57] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, G. Meigs, A. Chaiken, G. A. Prinz, and G. H. Ho. Element-specific magnetic hysteresis as a means for studying heteromagnetic multilayers. *Phys. Rev. B*, 48(1) :642–645, Jul 1993.

[58] http ://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/XASMS/ID08/.

[59] http ://sls.web.psi.ch/view.php/beamlines/sim/index.html.

[60] http ://www.bessy.de.

[61] J. Stöhr, H.A. Padmore, S. Anders, Stammler T., and M.R. Scheinfein. Principles of x-ray magnetic dichroism spectromicroscopy. *Surf. Rev. Lett.*, 5 :1297–1308, 1998.

[62] S. Anders, H.A. Padmore, Duarte R.M., Renner T., Stammler T., A. Scholl, M.R. Scheinfein, and J. Stöhr. Photoemission electron microscope for the study of magnetic materials. *Rev. Sci. Instrum.*, 70 :3973, 1999.

[63] http ://www.elettra.trieste.it/nanospectroscopy/home/home.html.

[64] P. Kuiper, B.G. Searle, P. Rudolf, L.H. Tjeng, and C.T. Chen. X-ray magnetic dichroism of antiferromagnet α-Fe_2O_3 : the orientation of magnetic moments observed by Fe 2p X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 70 :1549, 1993.

[65] J.C. Slattery, K-Y. Peng, A.M. Gadalla, and N. Gadalla. Analysis of iron oxidation at high temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 :3405–3410, 1995.

[66] R.M. Cornell and U. Schewertmann. *The Iron Oxides.* R.M. Cornell and U. Schewertmann.

[67] R.L. Blake, R.E. Hessevick, T. Zoltai, and L.W. Finger. Refinement of the hematite structure. *Am. Miner.*, 51 :123, 1966.

[68] T. Uozumi, K. Okada, and A. Kotani. Theory of photoemission spectra for M_2O_3 (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe) compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 78 :103–106, 1996.

[69] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. *Phys. Rev. B*, 69 :165107, 2004.

[70] C.G. Shull, W.A. Strauser, and E.O. Wollan. Neutron diffraction by paramgnetic and antiferromagnetic substances. *Phys. Rev.*, 83 :333, 1951.

[71] R. Nathans, S.J. Pickart, H.A. Alperin, and P.J. Brown. Polarized-neutron study of hematite. *Phys. Rev.*, 136 :1641, 1964.

[72] Y-Y Li. Domain walls in antiferromagnets and the weak ferromagnetism of α-Fe_2O_3 . *Phys. Rev.*, 101 :1450, 1956.

[73] N. Blum, A.J. Freeman, J.W. Shaner, and L. Grodzins. Mössbauer studies of spin flop in antiferromagnetic hematite. *J. Appl. Phys.*, 36 :1169, 1965.

[74] Allan Henry Morrish. *Canted antiferromagnetism : hematite.* 1994.

[75] Eric Guiot. *Epitaxie assistée par plasma d'oxygène atomique de couches minces d'oxydes de fer sur α-Al_2O_3.* PhD thesis, Université Paris VI, 1998.

[76] S. Gota, E. Guiot, M. Henriot, and M. Gautier-Soyer. Atomic-oxygen-assisted MBE growth of α-Fe_2O_3 on α-Al_2O_3 : Metastable FeO(111)-like phase at subnanometer thicknesses. *Phys. Rev. B*, 60 :14387, 1999.

[77] S. Gota, J.-B. Moussy, M. Henriot, M.-J. Guittet, and M. Gautier-Soyer. Atomic-oxygen-assisted MBE growth of Fe_3O_4(111) on α-Al_2O_3 . *Surface Science*, 482-485 :809–816, 2001.

[78] http ://www.surface-prep-lab.com/results.cgi.

[79] http ://www.rubisrsa.com/.

[80] Y. Joseph, G. Ketteler, C. Kuhrs, W. Ranke, W. Weiss, and R. Schlögl. On the preparation and composition of potassium promoted iron oxide model catalyst films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 :4141–4153, 2001.

[81] W. Weiss and M. Ritter. Metal oxide heteroepitaxy : Stranski-krastanov growth for iron oxides on pt(111). *Phys. Rev. B*, 59(7) :5201–5213, Feb 1999.

[82] A. Barbier, R. Belkhou, P. Ohresser, M. Gautier-Soyer, O. Bezencenet, M. Mulazzi, M.-J. Guittet, and J.-B. Moussy. Electronic and crystalline structure, morphology, and magnetism of nanometric α-Fe_2O_3 layers deposited on Pt(111) by atomic-oxygen-assisted molecular beam epitaxy. *Phys. Rev. B*, 72 :245423, 2005.

[83] P. Morrall, F. Schredin, G.S. Case, M.F. Thomas, E. Dudzik, G. van der Laan, and G. Thornton. Stoichiometry of $fe_{3-\delta}o_4$(111) ultrathin films on pt(111). *Phys. Rev. B*, 67 :214408, 2003.

[84] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, N. Noguès, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, and P. Sainctavit. Magnetic order in γ-Fe_2O_3 nanoparticles : a XMCD study. *J. Magn. Magn. Mater.*, 288 :354–365, 2005.

[85] A. Barbier, O. Bezencenet, C. Mocuta, J.-B. Moussy, H. Magnan, N. Jedrecy, M.-J. Guittet, and M. Gautier-Soyer. Dislocation network driven structural relaxation in hematite thin films. *Materials Science end Engineerging B*, 144 :19–22, 2007.

[86] Sandrine Brice-Profeta. *Etude de l'ordre chimique et magnétique d'oxydes spinelles de taille nanométriqye par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X.* PhD thesis, Université Paris VI, 2004.

[87] S. Gota, M. Gautier-Soyer, and M. Sacchi. Magnetic properties of α-Fe_2O_3 (0001) thin layers studied by soft x-ray linear dichroism. *Phys. Rev. B*, 64 :224407, 2001.

[88] C. Frandsen and S. Morup. Spin rotation in α-Fe_2O_3 nanoparticles by interparticle interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :027202, 2005.

[89] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, L. Suber, E. Agostinelli, and M. Godinho. Size dependence of the spin-flop transition in hematite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 68 :212408, 2003.

[90] P.J. Besser, A.H. Morrish, and C.W. Searle. Magnetocrystalline anisotropy of pure and doped hematite. *Phys. Rev.*, 153 :632, 1967.

[91] J.B. Parise, D.R. Locke, C.A. Tulk, I. Swainson, and L. Cranswick. The effect of pressure on the Morin transition in hematite. *Physica B*, 385-386 :391–393, 2006.

[92] T.G. Worlton and D.L. Decker. Neutron diffraction study of the magnetic structure of hematite to 41 kbar. *Phys. Rev.*, 171 :596, 1968.

[93] D.J. Simkin and R.A. Bernheim. Mössbauer study of the magnetic field dependence of the spin flop in α-Fe_2O_3 near the Morin transition. *Phys. Rev.*, 153 :621, 1967.

[94] Alders D., Tjeng, Voogt F.C., Hibma T., Sawatzky G.A., C.T. Chen, Vogel J., M. Sacchi, and Iacobucci S. Temperature and thickness dependence of magnetic moments in niO epitaxial films. *Phys. Rev. B*, 57 :18, 1998.

[95] J. Lüning, F. Nolting, A. Scholl, H. Ohldag, J.W. Seo, J. Fompeyrine, J.-P. Locquet, and J. Stöhr. Determination of the antiferromagneticspin axis in epitaxial LaFeO3 films by x-ray magnetic linear dichroism spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 67 :214433, 2003.

[96] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, F. Fauth, D.A. Kurdyukov, and Yu.A. Kumzerov. Magnetic structure of hematite nanostructured in a porous glass. *Solid State Communications*, 141 :178–182, 2007.

[97] Rubio M.A., Edwards C.A., Dougherty A., and Gollub J.P. Self-affine fractal interfaces from immiscible displacement in porous media. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :1685–1688, 1989.

[98] He S., Kahanda G.L.M.K.S., and Wong P.-z. Roughness of wetting fluid invasion fronts in porous media. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :3731–3734, 1992.

[99] Kertesz J., Horvath V.K., and Weber F. *Fractals-Vol.1, No.1, 67-74, Self affine rupture lines in paper sheets.* 1993.

[100] N. Mallick, P.-P. Cortet, S. Santucci, S. G. Roux, and L. Vanel. Discrepancy between subcritical and fast rupture roughness : A cumulant analysis. *Physical Review Letters*, 98(25) :255502, 2007.

[101] Zhang J., Zhang Y.-C., Alstrom P., and Levinsen M.T. Modeling forest fire by a paper-burning experiment, a realization of the interface growth mechanism. *Physica A*, 189 :383–389, 1992.

[102] J. Maunuksela, M. Myllys, O.-P. Kähkönen, J. Timonen, N. Provatas, M. J. Alava, and T. Ala-Nissila. Kinetic roughening in slow combustion of paper. *Phys. Rev. Lett.*, 79(8) :1515–1518, Aug 1997.

[103] Vicsek T., Cserzo M., and Horvath V.K. Self-affine growth of bacterial colonies. *Physica A*, 167 :315–321, 1990.

[104] Wolf D.E. Kinetic roughening. *IFF-Bulletin*, 39 :4–33, 1991.

[105] Kertesz J. and Vicsek T. Oriented bond percolation. *J. Phys.*, C13 :L343, 1980.

[106] Daniel S. Fisher and David A. Huse. Directed paths in a random potential. *Phys. Rev. B*, 43(13) :10728–10742, May 1991.

[107] Alex Hansen, Einar L. Hinrichsen, and Stéphane Roux. Roughness of crack interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 66(19) :2476–2479, May 1991.

[108] Barabasi A.-L. and Stanley H.E. *Fractal concepts in surface growth.* 1995.

[109] Durin G. and Zapperi S. The barkhausen effect. *cond-mat*, page 0404512, 2004.

[110] T.J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr, and R.L. White. Chemical effects at metal/oxide interfaces studied by x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 64 :214422, 2001.

[111] A. Barbier. Generalized model for interface description. *Surf Sci*, 406 :69–89, 1998.

[112] M. Kiwi. Exchange bias theory. *J. Magn. Magn. Mater.*, 234 :584–595, 2001.

[113] S.C. Wi, J.-S. Kang, J.H. Kim, S.-B. Cho, B.J. Kim, S. Yoon, B.J. Suh, S.W. Han, K.H. Kim, K.J. Kim, B.S. Kim, H.J. Song, H.LJ. Shin, J.H. Shim, and B.I. Min. Electronic structure of $zn_{1-x}co_xo$ using photoemission and x-ray absorption spectroscopy. *cond-mat*, 0307524, 2003.

[114] W.B. Wu, D.J. Huang, J. Okamoto, A. Tanaka, H.-J. Lin, F.C. Chou, A. Fujimori, and C.T. Chen. Orbital symmetry and electron correlation in na_xcoo_2. *cond-mat*, 0408467, 2006.

[115] T. Mizokawa, L.H. Tjeng, Lin, C.T. Chen, Kitawaki R., Terasaki I., Lambert S., and Michel C. X-ray absorption study of layered co oxide with a co-o triangular lattice. *Phys. Rev. B*, 71 :193107, 2005.

[116] Groot F.M.F., Fuggle J.C., Thole B.T., and Sawatzky G.A. 2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds : An atomic multiplet description including the crystal field. *Phys. Rev. B*, 42 :9, 1990.

[117] C. Tusche, H.L. Meyerheim, F. U. Hillebrecht, and J. Kirschner. Evidence for a mixed conio layer at the co/NiO(001) interface from surface x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 73 :125401, 2006.

[118] Farrow R.F.C., Carey M.J., Marks R.F., Rice P.M., and Smith D.J. Enhanced blocking temperature in niO spin valves : Role of cubic spinel ferrite layer betwwen layer and niO. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :1191, 2000.

[119] P. Luches, V. Bellini, S. Colonna, L.Di Giustino, F. Manghi, S. Valeri, and F. Boscherini. Iron oxidation, interfacial expansion and buckling at the Fe/NiO(001) interface. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :106106, 2006.

[120] USA The chemical Rubber CO., Cleveland, editor. *Handbook of chemistry and physics.* 1969 (49th edition).

[121] S.A. Chambers and Yi S.I. Fe terminaison for α-Fe_2O_3 (0001) as grown by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Surf Sci*, 439 :L785–L791, 1999.

[122] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, and M. Scheffler. The hematite (α-Fe_2O_3)(0001) surface : evidence for domains of distinct chemistry. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :5, 1998.

[123] Bergermayer W. and Schweiger H. Ab initio thermodynamics of oxide surfaces : O_2 on fe_2o_3(0001). *Phys. Rev. B*, 69 :195409, 2004.

[124] A. Rohrbach, Haf, and Kresse G. Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia : Influence of strong electronic correlations. *Phys. Rev. B*, 70 :125426, 2004.

[125] F. Huang, M. T. Kief, G. J. Mankey, and 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) :3962–3971, Feb 1994.

[126] C. M. Schneider, P. Bressler, P. Schuster, J. Kirschner, J. J. de Miguel, and R. Miranda. Curie temperature of ultrathin films of fcc-cobalt epitaxially grown on atomically flat cu(100) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 64(9) :1059–1062, Feb 1990.

[127] X. Y. Lang, W. T. Zheng, and Q. Jiang. Size and interface effects on ferromagnetic and antiferromagnetic transition temperatures. *Physical Review B*, 73(22) :224444, 2006.

[128] Sander D. The magnetic anisotrpy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films. *J. Phys. :Condens. Matter*, 16 :603–636, 2004.

[129] J. Xu, M. A. Howson, B. J. Hickey, D. Greig, E. Kolb, P. Veillet, and N. Wiser. Superparamagnetism and different growth mechanisms of co/au(111) and co/cu(111) multilayers grown by molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. B*, 55(1) :416–422, Jan 1997.

[130] Malay Bandyopadhyay and Sushanta Dattagupta. Memory in nanomagnetic systems : Superparamagnetism versus spin-glass behavior. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(21) :214410, 2006.

[131] R. Shan, W. W. Lin, L. F. Yin, C. S. Tian, H. Sang, L. Sun, and S. M. Zhou. Coercivity and magnetization reversal mechanism in ferromagnet/antiferromagnet bilayers : Correlation with microstructure of ferromagnetic layers. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 71(6) :064402, 2005.

[132] J. Geshev, L. G. Pereira, and J. E. Schmidt. Rotatable anisotropy and coercivity in exchange-bias bilayers. *Phys. Rev. B*, 66(13) :134432, Oct 2002.

[133] J. Camarero, Y. Pennec, J. Vogel, S. Pizzini, M. Cartier, F. Fettar, F. Ernult, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, and B. Dieny. Field dependent exchange coupling in nio/co bilayers. *Phys. Rev. B*, 67(2) :020413, Jan 2003.

[134] A. Scholl, F. Nolting, J. Stöhr, J. Lüning, J.W. Seo, J.-P. Locquet, J. Fompeyrine, S. Anders, H. Ohldag, and H.A. Padmore. Studies of the magnetic structure at the ferromagnet-antiferromagnet interface. *invited J. Synchrotron Rad.*, 8 :101–104, 2001.

[135] Krug I.P., F. U. Hillebrecht, Gomonaj H., Haverkort M., A. Tanaka, Tjeng L.H., and C. M. Schneider. Magnetic coupling in highly-ordered NiO/fe_3o_4(110) : ultrasharp magnetic interfaces vs. long-range magnetoelastic interactions. *cond-mat*, 1468v1, 2008.

[136] P. Ohresser, N. B. Brookes, Padovani S., Scheurer F., and Bulou H. Magnetism of small Fe clusters on Au(111) studied by x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 64 :104429, 2001.

[137] Bruno P. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Phys. Rev. B*, 39 :1, 1989.

[138] W.H. Meiklejohn. Exchange Anisotropy-A Review. *J. Appl. Phys.*, 33 :1328, 1962.

[139] A.P. Malozemoff. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. *Phys. Rev. B*, 35 :3679, 1987.

[140] A.P. Malozemoff. Mechanisms of exchange anisotropy. *J. Appl. Phys.*, 63 :3874, 1988.

[141] A.P. Malozemoff. Heisenberg-to-Ising crossover in a random-field model with uniaxial anisotropy. *Phys. Rev. B*, 37 :7673, 1988.

[142] J.V. Koon and R.L. Stamps. Hysteresis from antiferromagnet domain-wall processes in exchange-biased systems : Magnétic defects and thermal effects. *Phys. Rev. B*, 71 :094405, 2005.

[143] R.L. Stamps. Mechanisms for exchange bias. *J. Phys. D :Appl. Phys.*, 33 :R247–R268, 2000.

[144] U. Nowak, A Misra, and K.D. Usadel. Domain state model for exchange bias. *J. Appl. Phys.*, 89 :7269, 2001.