



**HAL**  
open science

# Propriétés électroniques et magnétiques sous excitation laser femtoseconde, du Gd monocristallin aux alliages ferrimagnétiques

Nathan Beaulieu

► **To cite this version:**

Nathan Beaulieu. Propriétés électroniques et magnétiques sous excitation laser femtoseconde, du Gd monocristallin aux alliages ferrimagnétiques. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112275 . tel-00953656

**HAL Id: tel-00953656**

**<https://theses.hal.science/tel-00953656>**

Submitted on 28 Feb 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de Doctorat en physique :  
Propriétés électroniques et  
magnétiques sous excitation laser  
femtoseconde : du Gd monocristallin  
aux alliages ferrimagnétiques.

Présentée par Nathan Beaulieu

Synchrotron SOLEIL,  
Ligne de lumière TEMPO  
Université de Paris Sud, Orsay  
École doctorale de physique de la région parisienne (ED 107)



Membres du jury	Christine Boeglin	:	Rapportrice
	Stéphane Andrieu	:	Rapporteur
	Marino Marsi	:	Président
	Giovanni Onida	:	Examineur
	Fausto Sirotti	:	Directeur
	Grégory Malinowski	:	Co-Directeur
	Azzedine Bendouan	:	Invité

Date : 29 Novembre 2013



# Remerciements

Ce manuscrit de thèse regroupe trois ans de travaux au sein du Synchrotron SOLEIL, et d'autres laboratoires.

Je remercie premièrement Fausto Sirotti pour m'avoir permis d'effectuer ces travaux, de son encadrement, et de m'avoir fait découvrir du monde de la spectroscopie aux rayons X durant ces trois ans, ainsi que Michel Van Der Rest, premier directeur de SOLEIL, puis Jean Daillant qui a pris sa succession. Je n'oublie pas Paul Morin, directeur scientifique du laboratoire.

Je tiens également à remercier Grégory Malinowski, mon codirecteur de thèse, avec qui nous avons beaucoup travaillé sur le montage du banc TR-MOKE, ainsi qu'au LOA, et passé du temps sur les mesures de photoémission résolues en temps (sur un air de blues).

Je remercie également les autres membres de la ligne de lumière TEMPO, à savoir Azzedine Bendounan, pour ces soirées de travail à me faire découvrir la photoémission résolue en angle (bon, j'espère aussi retourner manger une pizza à Pesek un de ces quatre!), Mathieu Silly, avec qui nous avons travaillé au montage laser, ainsi que pour sa disponibilité et son humour, ainsi que Christian Chauvet, technicien de la ligne, et dont l'aide fût régulièrement précieuse.

Je remercie aussi Valérie Véniard et Giovanni Onida pour ces intéressantes discussions sur les processus de photoémission à plusieurs photons.

Je n'oublie pas de remercier mes collègues non permanents de la ligne, Nicolas, Marine, Federico, Debora, Héloïse et Giorgia. J'en profite aussi pour remercier Damjan Krizmancic pour ces heures passées à bosser sur le logiciel de la ligne (et pas que!)

Je remercie également Julien Gauthier, Boris Vodungbo et Nicolas Moisan avec qui nous avons passé quelques heures dans le bunker du LOA.

Je remercie aussi Evangelos Papalazarou, pour ces discussions intéressantes (et ces quelques heures de TP données à Polytech Palaiseau).

Je remercie également l'équipe de Paris Diderot pour ces heures de cours que j'ai pu y donner.

Je remercie aussi le personnel de SOLEIL, notamment le service mission

pour leur gentillesse, le personnel de la cantine pour leur bonne humeur, les mécaniciens pour leur disponibilité, et aussi le groupe vide, sans qui je ne saurais toujours pas d'où vient ma première fuite sur une chambre ultravide.

Je remercie Jamal Ben Youssef, qui m'a donné mon premier contact avec le monde de la recherche, ainsi que le reste de l'équipe Couplage du LMB, puisse le travail à venir être fructueux.

Je remercie également Pierre et William, mes voisins de bureau, même si je trouve que tout ceci manque un peu de Guinier !

Je n'oublie pas les amitiés créées de par le monde pendant cette thèse, comme les participants et organisateurs des écoles ESM et HERCULES, citer tout le monde serait trop long. J'insiste plus particulièrement quelques uns, qui m'ont donné des coups de mains lors de recherches désespérées de papiers, ou qui ont su m'héberger quand j'en ai eu besoin.

Un grand merci aux amis connus sur Paris pendant ces trois ans, plus particulièrement l'équipe de Curry Vavart (et ces supers dimanche soirs passés au Kino Club !), les indignés, les clowns, la joyeuse bande de félins et leurs voisins que j'ai pu connaître, les nombreux excellents musiciens rencontrés, ainsi que le feu.

Je remercie enfin les amis de plus ancienne date (notamment la joyeuse bande sur Brest, à bientôt !), qui ont su être là pour moi malgré la distance... Et aux prochaines petites vacances (non je ne l'écrirai pas !) avec vous, Cédric et Dam, à la sérendipité !

Je remercie enfin ma famille pour tout le soutien apporté.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>I</b>
<b>Table des matières</b>	<b>III</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
Bibliographie . . . . .	4
<b>1 Propriétés électroniques et magnétisme</b>	<b>5</b>
1 Propriétés électroniques . . . . .	6
1.1 Les niveaux de cœur . . . . .	6
1.2 Bande de valence, zones de Brillouin . . . . .	7
1.3 Les états de surface . . . . .	9
2 Propriétés magnétiques . . . . .	10
2.1 Origines du ferromagnétisme . . . . .	10
2.2 Ferromagnétisme itinérant et ferromagnétisme localisé	11
2.3 Origines de l'anisotropie au sein des matériaux ferro-	
magnétiques . . . . .	13
3 État de l'art de la dynamique rapide de l'aimantation . . . . .	15
3.1 Premières expériences de désaimantation par excita-	
tion laser à impulsions courtes, désaimantation du Gd	15
3.2 Problématique d'une vitesse limite de renversement . .	17
3.3 Mesures dynamiques après excitations femtosecondes,	
désaimantation du Ni . . . . .	18
3.4 Conservation du moment angulaire . . . . .	19
3.5 Modèle superdiffusif, et expériences associées . . . . .	20
3.6 Renversement de l'aimantation au sein des matériaux	
ferrimagnétiques . . . . .	20
4 Structure électronique, et dynamique de l'aimantation du Gd	21
4.1 Évolution de l'aimantation en fonction de la température	22
4.2 Bande de valence du Gd . . . . .	23
4.3 Dynamique de l'aimantation du Gd . . . . .	28

4.4	Dynamique de la bande de valence . . . . .	30
	Bibliographie . . . . .	32
<b>2</b>	<b>Techniques de spectroscopie et effet magnéto-optique KERR</b>	<b>39</b>
1	Spectroscopies . . . . .	39
1.1	Spectroscopie d'absorption de rayons X . . . . .	40
1.2	Spectroscopie de photoélectrons émis par rayons X . .	41
1.3	Émission d'électrons Auger . . . . .	42
1.4	Spectroscopie de photoémission résolue angulairement	44
1.5	Mesures magnétiques spectroscopiques . . . . .	45
1.5.1	Dichroïsme magnétique circulaire en absorption	45
1.5.2	Dichroïsme magnétique circulaire distribué an-	
	gulairement . . . . .	46
2	Effet Kerr magnéto-Optique . . . . .	47
	Bibliographie . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>53</b>
1	Le rayonnement synchrotron . . . . .	53
1.1	Structure temporelle du rayonnement synchrotron . .	55
1.2	Éléments d'insertion . . . . .	56
2	Ligne de Lumière TEMPO . . . . .	57
2.1	Éléments d'insertion de la ligne TEMPO . . . . .	58
2.2	Chemins optiques . . . . .	59
2.2.1	Trajet du faisceau X . . . . .	59
2.2.2	Trajet du faisceau laser . . . . .	60
3	Poste expérimental sur la branche principale de TEMPO . .	60
4	L'environnement échantillon . . . . .	63
5	Chambre de préparation . . . . .	64
6	Les lasers pulsés . . . . .	65
6.1	Oscillateur cadencé à $5MHz$ . . . . .	66
6.2	Oscillateur et amplificateur à cadence ajustable jusqu'à	
	$282kHz$ . . . . .	67
6.3	Synchronisation REGA-Rayonnement synchrotron . .	67
7	Expériences pompe sonde . . . . .	69
7.1	Principes . . . . .	69
7.2	Échelles temporelles, délais optiques et électroniques. .	69
7.3	Superposition physique et temporelle des faisceaux de	
	pompe et de sonde . . . . .	70
7.4	Réalisation des mesures de photoémission résolue en	
	temps . . . . .	72

7.5	Installation d'un banc de mesure par Effet Kerr magnéto-optique résolu en temps. . . . .	74
	Bibliographie . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Résultats : Effet Kerr magnéto-optique résolu en temps sur des alliages <math>\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}</math>.</b>	<b>79</b>
1	Les alliages amorphes Terre Rare-Métal de Transition . . . . .	79
2	Propriétés magnétiques statiques des alliages $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$ . . . . .	82
2.1	Influence de la composition sur le champ coercitif . . . . .	82
2.2	Anisotropie magnétique dans les alliages $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$ : influence de la température . . . . .	83
3	Dynamique de l'aimantation au sein des alliages $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$ . . . . .	86
3.1	Dynamique de l'aimantation aux temps courts dans les alliages $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$ . . . . .	86
3.2	Dynamique de l'aimantation aux temps longs dans les alliages $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$ . . . . .	89
3.3	Influence du champ extérieur sur la dynamique de l'échantillon . . . . .	92
3.4	Interprétations des résultats . . . . .	94
4	Conclusion . . . . .	94
	Bibliographie . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Résultats : Gadolinium épitaxié <math>\text{Gd}(0001)/\text{W}(110)</math></b>	<b>99</b>
1	Préparation et caractérisation du substrat : $\text{W}(110)$ monocristallin . . . . .	100
2	Croissance et caractérisation de couches minces magnétiques de $\text{Gd}(0001)$ épitaxiées sur du $\text{W}(110)$ . . . . .	105
3	Contamination de la surface du Gd . . . . .	109
4	Évolution de la bande de valence à $\Gamma$ en fonction de la température . . . . .	115
5	Propriétés Magnétiques (XMCD, et évolution du dichroïsme magnétique en photoémission des niveaux $4d$ , $4f$ en fonction de la température) . . . . .	123
5.1	XMCD au seuil $M_{4,5}$ . . . . .	124
5.2	Évolution des signaux magnétiques du Gd en fonction de la température . . . . .	125
6	Dynamique de l'aimantation du Gd . . . . .	128
7	Dynamique des électrons de la bande de valence . . . . .	134
8	Conclusions . . . . .	134
9	Perspectives de mesures sur le Gd . . . . .	135

10	Limites des mesures de photoémission résolues en temps : effet de charge d'espace. . . . .	138
	Bibliographie . . . . .	140
<b>6</b>	<b>Résultats : Phénomènes de photoémission à plusieurs photons</b>	<b>143</b>
1	Photoémission à plusieurs photons . . . . .	144
2	Interprétations . . . . .	149
3	Conclusion . . . . .	151
	Bibliographie . . . . .	152
	<b>Conclusion</b>	<b>153</b>
	<b>Liste des Figures</b>	<b>I</b>
	<b>Liste des Tableaux</b>	<b>IX</b>
	<b>Liste des Abréviations</b>	<b>XIII</b>

# Introduction

Les sources laser ont connu un développement exceptionnel dans les derniers 20 ans. La course à la puissance [1] est devenue possible par la concentration de l'énergie dans des temps très courts, de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes. Les impulsions laser nanoseconde du début des années 1990 [2] sont rapidement passées à la gamme de  $ps$  et à celle des femtosecondes [3]. Ceci permet une augmentation de la densité d'énergie déposée de 6 ordres de grandeur.

Cette concentration brève et très locale d'énergie a ouvert des nouvelles possibilités que Le Monde [1] n'a pas hésité à définir de « Science Fiction » : thérapies contre le cancer, transmutation des éléments radioactifs en d'autres moins dangereux, claquage du vide pour faire apparaître des particules à partir de rien, fusion de noyaux atomiques pour une nouvelle source d'énergie, déclenchement de la foudre. Ou encore, usine à boson de Higgs, . . . Ou même, simulation d'étoiles, de supernovæ, et de cœurs de planète en laboratoire...

Lorsque la puissance atteint le  $TW/cm^2$ , l'énergie transférée par le faisceau laser porte normalement à la destruction des matériaux avec la création d'un plasma.

Le sujet de cette thèse n'est pas au centre de cette course à la puissance, mais le travail que je vais présenter a été possible grâce à la possibilité d'envoyer des impulsions de rayonnement de haute intensité sur des temps très courts : les impulsions laser femtoseconde sont devenues des outils nouveaux pour induire des modifications inattendues dans les matériaux. Le but n'est pas de le détruire, mais de pouvoir les étudier à l'échelle de temps des excitations électroniques.

Les applications possibles qui ont motivé notre travail sont à chercher dans la technologie du stockage de l'information : obtenir une modification de l'aimantation à une échelle de temps inférieure à la picoseconde dans le but d'augmenter la vitesse d'écriture de l'information. Il est intéressant de plus de travailler sur des matériaux à aimantation perpendiculaire afin d'obtenir des disques à haute densité de stockage, et l'utilisation d'un laser fortement focalisé devrait encore permettre l'augmentation de la densité de stockage

grâce à la réduction des domaines magnétiques, et la finesse du spot laser, en comparaison avec les têtes de lecture magnétiques actuelles.

Les premières expériences menées à l'aide d'un laser femtoseconde datent de 1996 [3]. L'aimantation d'une couche de Nickel peut être modifiée avec une impulsion laser  $fs$  et la réduction de l'aimantation a lieu à la même échelle de temps. Depuis, l'effet KERR magnéto-optique a permis d'obtenir un grand nombre de résultats qui ont fortement modifié la description du magnétisme et des effets ont été observés dans un grand nombre de matériaux. La classe de matériaux la plus étudiée est celle des alliages entre les métaux de transition et les terres rares, tels que FeCoGd, CoGd, FeTb, FeRh, ou dans notre cas, CoDy.

Pour obtenir une réduction de l'aimantation, la densité d'énergie déposée par le laser est de l'ordre de la dizaine de  $mJ.cm^{-2}$  : la structure atomique n'est pas modifiée, mais cette densité n'est pas négligeable. L'énergie du rayonnement laser est transférée directement aux électrons du solide. La discussion principale porte sur la description de ces transitions électroniques, les raisons de la modification de l'ordre des spins et du transfert d'énergie entre excitations électroniques, ondes de spins, plasmons, phonons et autres excitations élémentaires.

Du fait que la compréhension des phénomènes observés repose dans la description des propriétés électroniques, nous avons décidé de nous pencher sur les questions fondamentales qui sont responsables de la perte d'aimantation suite à une impulsion laser  $fs$  en utilisant deux approches complémentaires : la mesure résolue en temps (pompe/sonde) par effet Effet Kerr Magnéto-Optique (MOKE) est couplé à la mesure des modifications induites par l'excitation laser  $fs$  sur les propriétés électroniques observées par photoémission.

La spectroscopie des photoélectrons est l'outil le plus versatile et le plus complet pour les études de structure électronique. Une excitation X monochromatique extrait les électrons de l'échantillon à analyser. L'énergie variable du rayonnement synchrotron permet d'étudier les électrons de valence ou l'énergie de liaison des niveaux de cœur. Avec la gamme d'énergie des photons jusqu'à l'ordre d'une centaine d'électronvolts on peut étudier la structure de la bande de valence. Avec des rayons X de plus haute énergie on peut étudier la liaison chimique et la composition des matériaux. En utilisant la spectroscopie d'absorption on peut induire des transitions électroniques résonnantes et sonder les états vides. Les techniques utilisées pendant le travail de thèse sont présentés dans le premier chapitre. Dans la présentation des propriétés principales, j'ai utilisé les résultats obtenus sur les matériaux que nous avons étudiés par la suite.

Dans les mêmes conditions, la polarisation variable des rayons X per-

met d'extraire les propriétés magnétiques des signaux spectroscopiques. Les techniques de dichroïsme circulaire magnétique en absorption et en photoémission donnent une mesure du moment magnétique avec une sensibilité à l'élément chimique.

En utilisant la structure temporelle du rayonnement synchrotron on peut mettre à profit tous les avantages du rayonnement synchrotron dans des expériences pompe/sonde et donc obtenir des informations sur l'évolution temporelle. La limitation principale réside dans la résolution temporelle. La durée des impulsions synchrotron est de l'ordre de  $50ps$ . une mesure d'effet Kerr résolu en temps avec un laser femtoseconde est donc indispensable pour faire la liaison avec les nombreux résultats de la littérature. La problématique liée au magnétisme, à la dynamique de l'aimantation et à la désaimantation rapide est décrite dans le deuxième chapitre, avec les techniques de caractérisation magnétique en rayonnement synchrotron.

Les dispositifs expérimentaux que j'ai utilisés pendant mon travail, sont décrits dans le chapitre 3. Une partie importante est liée à la description des expériences pompe sonde avec les faisceaux laser et le rayonnement synchrotron. Les chapitres suivants sont dédiés à la présentation des résultats originaux obtenus pendant le travail de thèse.

En utilisant l'effet Kerr magnéto optique nous avons mis en évidence des modifications de l'aimantation à des échelles de temps accessibles à la résolution du rayonnement synchrotron. Les résultats que nous avons obtenus sur les alliages CoDy avec des expériences pompe sonde par effet Kerr résolu en temps sont décrits dans le chapitre 4.

Pour l'étude des propriétés électroniques en rayonnement synchrotron sous excitation laser, nous avons choisi de démarrer avec des couches de Gd(0001) monocristallin épitaxiées sur W(110). Les résultats de spectroscopie et des propriétés magnétiques en fonction du temps sont présentés dans le chapitre 5.

En réalisant les expériences de photoémission sur les couches de Gd nous avons observé l'émission d'un grand nombre d'électrons suite à l'excitation du laser  $fs$ , ceci bien que l'énergie des photons ne soit pas suffisante pour extraire ces électrons dans un processus direct. Une étude du processus d'excitation laser primaire nous a semblé indispensable pour la compréhension des phénomènes physiques. Nous avons donc décidé d'étudier une surface de référence : Au(111). Le rayonnement du laser  $fs$  à  $800nm$  voit principalement son état de surface. Les études des photoélectrons émis avec le rayonnement  $800nm$  par cette surface sont présentées dans le chapitre 6.

Les perspectives à moyen et long terme des techniques pompe sonde que j'ai utilisées sont présentées dans le chapitre de conclusion.

## Bibliographie

- [1] D. Larousserie. Lasers : les feux de l'extrême. *Le Monde*, 2013.
- [2] A. Vaterlaus, T. Beutler, and F. Meier. Spin-lattice relaxation time of ferromagnetic gadolinium determined with time-resolved spin-polarized photoemission. *Physical Review Letters*, 67(23) :3314, 1991.
- [3] E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot. Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel. *Physical Review Letters*, 76(22) :4250, 1996.

# Chapitre 1

## Propriétés électroniques et magnétisme

Les propriétés de la matière sont déterminées par le nombre et la distribution des électrons des atomes qui la composent. Ce sont les configurations électroniques des couches les plus externes qui déterminent les propriétés macroscopiques des matériaux, telles que la structure cristalline, la couleur, la conductivité électrique ou thermique, ...

Il en est de même pour les propriétés magnétiques qui sont le résultat de la distribution énergétique des électrons avec leur état de spin dans le solide. La description de la structure électronique et des propriétés de la matière revient donc à la mesure et à la compréhension de la structure électronique : si les atomes se trouvent à des distances et dans des structures de symétries bien définies, c'est à la distribution en énergie de leurs électrons qu'on le doit.

Quand on s'intéresse à l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière, ce sont à nouveau seulement les électrons qui vont interagir avec le rayonnement. Dans le but de comprendre les phénomènes de désaimantation rapide induite par les excitations laser, l'étude de la structure électronique des matériaux est tout à fait appropriée.

Nous avons à disposition un faisceau de rayons X monochromatique, nous pouvons donc étudier son interaction avec l'ensemble des électrons et, en analysant les électrons photo émis, extraire un grand nombre d'informations sur leur distribution énergétique dans le solide.

Les spectroscopies de rayons X sont liées aux interactions entre des photons d'énergie élevée avec la matière, et leur absorption. La technique principale utilisée consiste dans l'analyse en énergie des photoélectrons et étudier leur distribution en énergie (XPS), en angle (ARPES) et en spin (SRPES).

# 1 Propriétés électroniques

## 1.1 Les niveaux de cœur

La première information concernant les électrons dans le solide est leur énergie. Elle est liée au remplissage des différents niveaux électroniques des atomes qui le composent. L'ordre de remplissage des niveaux électroniques dans les atomes donnés par les règles de Hund et la nomenclature associée sont à la base du vocabulaire utilisé pour la description des signaux spectroscopiques.

Les niveaux quantiques sont décrits par quatre termes :  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ . Les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ , et  $m_l$  étant systématiquement des entiers.

- $n$  représente le nombre quantique principal, ou la partie radiale de l'orbitale électronique, il correspond aux couches électroniques principales, désignées en notation atomistique par les indices  $K(n = 1)$ ,  $L(n = 2)$ ,  $M(n = 3)$ , ...
- $l$  est le nombre quantique secondaire, et représente le nombre de moment orbital. Ses valeurs sont limitées par  $n$ , tel que :  $l < n$ . En spectroscopie, nous associons les différentes valeurs de  $l$ , associées aux différentes couches, portant un nom en fonction de la forme de l'orbitale associée :  $s$  (pour *sharp*,  $l = 0$ ),  $p$  (pour *principal*,  $l = 1$ ),  $d$  (pour *diffuse*,  $l = 2$ ),  $f$  (pour *fundamental*,  $l = 3$ ), ...
- $m_l$ , les niveaux  $l$  sont subdivisés en sous-niveaux, prenant la notation  $m_l$ , tels que  $-l \leq m_l \leq l$ . Ces niveaux sont également représentatifs du moment orbital. Nous définissons  $L = \sum m_l$ .
- $m_s$ , au sein de chaque niveau  $m_l$ , nous avons deux énergies possibles liées à l'état de spin, où  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Nous en tirons le moment total de spin, tel que :  $S = \sum m_s$ .
- De ces deux valeurs est tiré le moment angulaire total :  $J = L + S$ .

L'électron le plus lié au sein d'un élément chimique est identifié comme un électron  $1s$  en photoémission. Lorsqu'on observe les transitions de ces électrons dans un processus d'absorption résonnant vers les niveaux électroniques vides on parle en notation spectroscopique de seuil d'absorption  $K$ .

Les électrons s'organisent en couches liées aux niveaux énergétiques accessibles pour minimiser l'énergie du noyau. De plus, ces couches électroniques vont adopter des formes particulières liées à la probabilité de présence des électrons à un niveau donné, en fonction des interactions avec le noyau, l'écrantage que subit le noyau par les électrons des niveaux de cœur, les interactions entre différents niveaux et celles entre électrons d'une même couche électronique. Ainsi, la probabilité de présence d'un électron sur une orbitale

donnée est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps (où les valeurs propres seront associées aux états stationnaires) et sa fonction d'onde associée :  $H(\psi) = E(\psi)$ , avec  $H$  est l'opérateur hamiltonien associé au système,  $\psi(\vec{r})$ , la fonction d'onde associée à l'électron, et qui satisfait la résolution de l'équation, et  $E$ , l'énergie des états propres associés à cette fonction d'onde.

La fonction d'onde associée à chaque état électronique est également liée à l'état de l'électron qu'elle décrit. Nous pouvons l'exprimer comme suit :  $\psi_{n,l,m}(\vec{r})$ , dans le cadre de coordonnées sphériques. Ce type de repère simplifie géométriquement les calculs, puisque nous sommes de par la configuration de l'atome dans une structure centrosymétrique. Nous pouvons obtenir l'organisation du cortège électronique en calculant la densité volumique de probabilité de présence, où densité électronique. De ceci découle la règle de Klechkowski, qui explique l'ordre de remplissage des couches électroniques.

L'ordre de remplissage des couches électroniques est lié à l'ordre croissant des solutions de l'équation de Schrödinger exprimée précédemment, en fonction du nombre d'électrons et de leurs interactions.

## 1.2 Bande de valence, zones de Brillouin

La plupart des éléments Terre Rare (TR) sont de structure Hexagonale compacte (HCP), mise à part l'Eu, de structure Cubique centré (CC). C'est pourquoi par la suite je présente la première zone de Brillouin associée à ce type de structures.

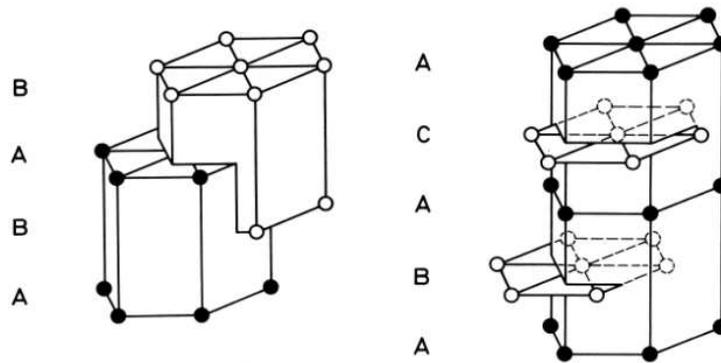


FIG. 1.1: Différentes structure hexagonales compactes. À gauche, structure HCP, et à droite, structure Hexagonale Compacte Double (DHCP) (Jensen et Mackintosh, 1991).

Afin d'estimer à la fois les énergies des niveaux électroniques, et leur dispersion au sein du matériau, il nous est nécessaire d'exprimer leurs fonctions d'ondes dans un espace réciproque, qui sera l'espace des  $\vec{k}$ , qui est l'espace des vecteurs de propagation. Nous devons dans ce but projeter notre structure électronique dans un réseau réciproque composé de cellules de Wigner-Seitz. La première cellule est appelée zone de Brillouin [1].

La cellule unitaire de la première zone de Brillouin est définie telle que :

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}\end{aligned}\quad (1.1)$$

avec  $\vec{a}_x$  les paramètres de maille du réseau réel, et  $\vec{b}_x$ , les vecteurs du réseau réciproque associé.

Nous obtenons un espace réciproque comme représenté sur la figure 1.2. En fonction de l'orientation d'observation, nous projetons la structure électronique selon différentes directions de la première zone de Brillouin.

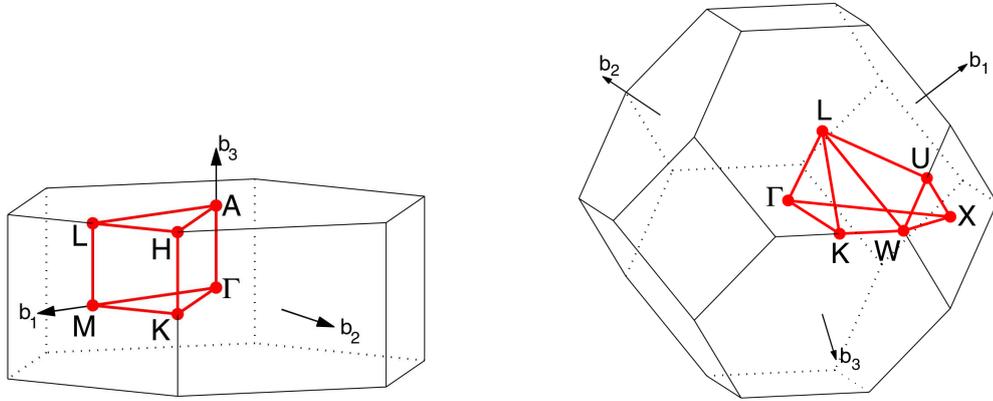


FIG. 1.2: Représentation de la première zone de Brillouin de structures HCP (structure de Gd), à gauche et FCC (structure de l'Au), à droite.

Les électrons photoémis à partir de bandes qui dispersent (donc ayant des énergies de liaison variables) n'auront pas la même énergie cinétique en fonction de l'angle d'observation (projection des  $k_{||}$ ). La rotation relative entre la surface de l'échantillon et l'analyseur peut conduire à la discrimination de ces différentes énergies cinétiques.

### 1.3 Les états de surface

En 1932, Tamm a prédit théoriquement l'existence d'états spécifiques au sein de matériaux monocristallins [2], dont l'observation a été faite pour la première fois en 1975.

Ces états sont dispersifs, tout comme les états de valence du volume, mais ont le comportement similaire à un gaz d'électrons libres quasiment bidimensionnel, dont le comportement peut être considéré similaire à des électrons de Bloch [3]. Leur existence est liée à la rupture de symétrie du potentiel périodique lié aux atomes par la présence de la surface, vide de potentiel. Ces états sont différenciés en deux catégories : les états de Shockley, et les états de Tamm. Les deux types d'états de surface sont principalement différenciés en fonction des niveaux électroniques impliqués.

#### Les états de Shockley

Les états de Shockley [4], dont l'existence a été postulée en 1939, sont le fruit d'une hybridation entre les niveaux  $s$  et  $p$ . Il s'observent particulièrement dans le cas des métaux nobles Au(111), Cu(111) et Ag(111) [5]. Leur existence est également liée à la proximité des atomes dans cette orientation cristallographique.

La relation de dispersion des états de Shockley s'exprime comme ceci :

$$E(k_{||}) = E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m^*} \quad (1.2)$$

avec  $k_{||}^2 = k_x^2 + k_y^2$ .  $m^*$  est la masse effective de l'électron, et  $E_{\Gamma}$ , l'énergie de liaison maximale de l'état de surface. Cette dispersion est isotrope, ce qui signifie qu'elle a la forme d'un paraboloïde ayant un axe de révolution autour de l'axe des  $k_z$ .

Les états de Shockley peuvent montrer un écart entre les deux orientations de spin. Ceci est appelé *Rashba splitting*, et est décrit par le hamiltonien de Rashba :

$$H_R = \alpha_R (\vec{e}_z \times \vec{k}) \cdot \vec{s} \quad (1.3)$$

avec  $\alpha_R$ , le paramètre Rashba, proportionnel au champ électrique, et dépendant également du couplage spin-orbite [6].

#### Les états de Tamm

Les états de Tamm sont des états dont l'hybridation dans le plan de la surface est différente de l'hybridation de volume. Ils sont associés à des états  $d$ , qui ne s'hybrident pas avec d'autres bandes. Ils ne suivent pas le modèle de l'électron quasi libre utilisé dans le cadre des états de Shockley, et se mesurent

principalement sur des métaux de transition, et des semi-conducteurs (Si, Ge, ...). Nous ne nous pencherons pas davantage sur ce type d'états de surface, puisqu'ils n'entrent pas dans le cadre des matériaux étudiés.

## 2 Propriétés magnétiques

L'organisation du cortège électronique apporte la propriété à certains matériaux de s'aimanter spontanément. On appelle ce type de matériaux les ferromagnétiques. Il existe deux autres types de matériaux ayant une organisation magnétique, en fonction des couplages impliqués : d'une part les antiferromagnétiques, qui ont spontanément un moment magnétique nul, mais dont les moments atomiques sont magnétiquement couplés de sens opposé, d'autre part les ferrimagnétiques, qui sont généralement des alliages composés de deux sous-réseaux dont les moments magnétiques se couplent antiparallèlement, et qui présentent une aimantation totale non nulle. On parle parfois d'antiferromagnétisme non compensé. Suivant la composition et la température de l'alliage lors de l'étude, on obtient une dominance de l'un des deux sous réseaux sur l'autre pour s'aligner parallèlement avec le champ extérieur. Le moment total de ces matériaux s'exprime sous la forme suivante :  $\mu_{tot} = \mu_A - \mu_B$ , avec  $\mu_x$ , le moment magnétique associé à chacun des sous réseaux.

### 2.1 Origines du ferromagnétisme

Dans la vision la plus simple, l'apparition du ferromagnétisme est liée à l'ordre de remplissage des couches électroniques. Si on considère le remplissage progressif d'une couche atomique à partir des niveaux  $m_l$ , une couche incomplète entraîne l'apparition d'un moment orbital qui devient nul seulement quand les niveaux sont à moitié, où totalement remplis. Lorsque le niveau est semi-rempli, le moment de spin total  $m_s$  sera maximisé. Il existe deux groupes d'éléments au sein de la table de Mendeleïev qui sont porteurs d'un moment magnétique conséquent. Ce sont d'une part les métaux de transition Co, Fe, Ni, dont la bande de valence, composée d'électrons  $3d$ , a un moment non compensé, et les terres rares, dont les électrons porteurs de la plus grande partie du moment magnétique, les électrons appartenant au niveau  $4f$ , ont une énergie de liaison plus élevée.

Lorsque des niveaux électroniques se trouvent incomplets, nous obtenons des moments de spin et/ou orbital non compensés au niveau atomique. Je montre l'exemple du niveau  $4f$  du Gd dans le tableau 1.1.

$m_l$	-3	-2	-1	0	1	2	3
$m_s$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

TAB. 1.1: Tableau représentant le niveau 4f du Gd.

Le moment magnétique total est calculé tel que :  $\mu_T = \mu_l + \mu_s$ , ce qui équivaut à  $\mu_T = -\mu_B (L + 2S)$ . Pour le Gd, le moment orbital atomique  $\mu_l$  est de  $0\mu_B$ , alors que le moment de spin atomique  $\mu_s$  est maximum pour le niveau  $f$ , c'est à dire de  $7\mu_B$ .

L'apparition du magnétisme spontané a été expliquée en 1907 par Pierre Weiss en supposant l'existence d'un champ moléculaire se superposant tout d'abord sur le champ extérieur, supposé aligner les dipôles magnétiques des plus proches voisins [7]. Le champ moléculaire est exprimé sous la forme suivante :  $H_m = wI$ , avec  $w$  le coefficient de champ moléculaire, et  $I$  tel que :

$$I = NM \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{M(H+wI)}{kT}\right) \cos\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{M(H+wI)}{kT}\right) \sin\theta d\theta} = NML(\alpha) \quad (1.4)$$

avec  $N$  le nombre de dipôles,  $M$  l'aimantation projetée sur le champ moléculaire, et  $L(\alpha)$  la fonction de Langevin.

Il a été établi que les matériaux magnétiques perdent leur aimantation avec l'augmentation de la température. On appelle ceci le passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique : ceci signifie que le matériau ne conservera plus d'aimantation spontanée. Ce phénomène est lié à la susceptibilité magnétique, exprimée en fonction de la température selon la loi de Curie-Weiss :

$$\chi(T) = \frac{NM^2}{3k_B(T - T_C)} \quad (1.5)$$

avec  $T$  la température,  $T_C$  la température de Curie,  $\chi$ , la susceptibilité magnétique du vide,  $M$ , l'aimantation maximale du matériau,  $k_B$  la constante de Boltzmann, et  $N$  le nombre d'électrons non appariés.

## 2.2 Ferromagnétisme itinérant et ferromagnétisme localisé

Le ferromagnétisme est qualifié d'itinérant lorsque le moment magnétique est porté par les électrons constituant la bande de valence. C'est le cas des

métaux de transitions (Fe, Co, Ni). Pour ce type d'éléments, les bandes  $3d, 4s$  sont incomplètes, et présentent une densité d'états supérieure pour la bande d'électrons de spins majoritaires. Les électrons dont le spin n'est pas compensé sont distribués dans la bande de valence du matériau et ne sont pas localisables sur un atome unique. Nous avons dans le cas du magnétisme délocalisé une bande d'électrons de spins majoritaires, une autre de spins minoritaires, et une bande plus proche du niveau de Fermi au spin moins déterminé, mais dont l'orientation de spin totale sera orientée dans le sens des spins majoritaires.

Dans le cadre du ferromagnétisme localisé, les bandes incomplètes (niveaux  $4f$ ) présentent des énergies de liaisons de quelques  $eV$ , leur fonction d'onde est localisée sur l'atome. C'est une caractéristique que présente le groupe des terres rares (Gd, Dy, Y, . . .). La fonction de distribution radiale des deux terres rares Tm et Ce sont présentées en figure 1.3.

Dans le cas des TR les plus légères, les électrons de la couche  $4f$  se trouvent moins localisés que dans le cas des TR plus lourdes. Ceci est dû au confinement forcé par les interactions entre électrons du cortège électronique. Les  $4f$  sont plus fortement localisés, comme indiqué sur la figure 1.3. Le comportement magnétique des TR plus lourdes se rapproche plus de celui d'un atome isolé, car les orbitales  $4f$  contribuent moins fortement à la liaison atomique. Les électrons des couches externes,  $5d, 6sp$ , subissent un couplage de type Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY), qui a les propriétés d'être indirect, oscillant amorti et à longue distance. Ce couplage a pour effet de découpler fortement les spins majoritaires des spins minoritaires [8]. Les électrons  $5d, 6s$  composent la bande de conduction et ne sont porteurs que d'une faible contribution au moment atomique total. Ils montrent également un ferromagnétisme moins fortement localisé, et jouent le rôle de médiateur des interactions interatomiques [9].

Le cortège des électrons  $4f$  ne prend pas part à la liaison interatomique. Il est à noter qu'une faible partie du moment magnétique est aussi portée par les électrons de valence (niveaux  $5d, 6sp$ ) qui s'avèrent également être partiellement remplis et participer à la liaison chimique à l'état solide.

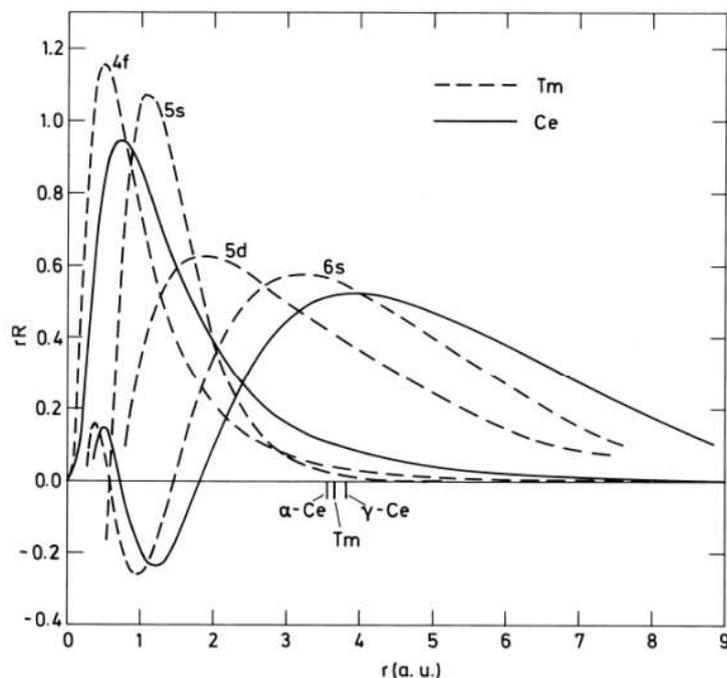


FIG. 1.3: Distribution radiale des fonctions d'ondes atomique du Ce (en trait plein, et un seul électron 4f) et du Tm (en pointillés, 13 électrons 4f, soit une lacune dans ce niveau). Du fait de la charge manquante, le niveau 4f est plus contracté dans le Tm que dans le Ce. Ceci a pour conséquence une cellule de Wigner-Seitz plus grande pour le Ce que pour le Tm (Jensen et Mackintosh, 1991).

Les matériaux ferromagnétiques ont tendance à s'aimanter selon une ou plusieurs directions préférentielles. On appelle ceci l'anisotropie. Suivant les conditions de croissance, l'épaisseur et la nature des matériaux, celle-ci peut être longitudinale ou perpendiculaire à la surface. Je présente ici les différentes origines de cette anisotropie, qui sont souvent en compétition les unes avec les autres pour favoriser une orientation macroscopique donnée.

### 2.3 Origines de l'anisotropie au sein des matériaux ferromagnétiques

**Anisotropie magnétocristalline** : dans un matériau magnétique, la distribution de charge autour d'un atome donné va influencer les orbitales électroniques de cet atome. La présence du couplage spin-orbite résulte alors en l'apparition de directions du moment magnétique privilégiées liées à la structure cristalline.

Dans le cas d'un matériau possédant une anisotropie magnétocristalline uniaxiale, la densité d'énergie magnétocristalline s'écrit :

$$E_{mc} = K_1 \sin^2 \theta \quad (1.6)$$

où  $K_1$  représente la constante d'anisotropie magnétocristalline et  $\theta$  l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe de facile aimantation.

**Anisotropie de forme :** cette anisotropie provient de l'interaction dipolaire à longue portée. Dans le cas d'un film mince infini et possédant une aimantation uniforme, la densité d'énergie due à l'anisotropie de forme s'écrit :

$$E_d = K_d \sin^2 \theta \quad (1.7)$$

où  $\theta$  est l'angle entre la direction de l'aimantation et le plan de la couche, et  $K_d = -\frac{1}{2}\mu_0 M_S^2$  représente la constante d'anisotropie de forme.  $M_S$  est l'aimantation à saturation. Dans le cas d'une couche mince, cette anisotropie tend à conserver l'aimantation dans le plan de la couche.

**Anisotropie d'interface :** dans le cas de couche magnétiques extrêmement fines, i.e. de quelques couches atomiques d'épaisseurs, l'environnement électronique des atomes à l'interface diffère de celui des atomes présent dans le volume de la couche. On parle alors d'anisotropie (magnétocristalline) d'interface. La densité d'énergie liée à l'anisotropie d'interface s'écrit :

$$E_{int} = \frac{K_{int}}{t} \quad (1.8)$$

où  $K_{int}$  est la constante d'anisotropie d'interface et  $t$  représente l'épaisseur de la couche magnétique.

**Anisotropie magnétoélastique :** cette contribution résulte du couplage entre le moment magnétique et le réseau cristallin. Une déformation du réseau cristallin implique alors une modification de l'énergie élastique et de l'énergie magnétoélastique. La première est toujours défavorable aux déformations alors que la seconde peut être favorable à certaines d'entre elles. L'énergie magnétostrictive prend en compte ces deux contributions. Dans certains cas, cette contribution peut devenir plus importante que l'énergie magnétocristalline et donc engendrer une modification de la direction de facile aimantation [10]

Ainsi, l'anisotropie effective d'une couche magnétique est donnée par la

somme de toutes ces contributions :

$$K_{eff} = K_{mc} + K_d + \frac{K_{int}}{t} + K_{me} \quad (1.9)$$

où  $K_{me}$  est la constante d'anisotropie magnétoélastique.

### 3 État de l'art de la dynamique rapide de l'aimantation

Durant les quinze dernières années, le phénomène de dynamique ultra-rapide de l'aimantation induite par excitation laser femtoseconde a connu un engouement croissant se traduisant par la publication de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Le principe de ces expériences est une mesure de type pompe/sonde : on utilise un faisceau laser afin de perturber l'ordre magnétique du système, puis un faisceau laser, ou des rayons X pour sonder les propriétés des échantillons, en utilisant l'Effet Kerr Magnéto-Optique, ou une mesure de spectroscopie de rayons X.

#### 3.1 Premières expériences de désaimantation par excitation laser à impulsions courtes, désaimantation du Gd

Parmi les premières études sur la dynamique de l'aimantation après excitation laser, nous retrouvons celle menée par Vaterlaus en 1991 sur le Gd. Elle consistait en une excitation par un laser à  $2.15eV$  ( $577nm$ ), dont la durée d'impulsion était de  $10ns$ . Pour étudier la dynamique de l'aimantation du Gd, ce groupe a sondé le Gd en faisant de la photoémission polarisée en spin sur les niveaux de valence à l'aide d'un laser d'énergie de photons de  $3.2eV$  ( $387nm$ ), et de  $60ps$  de durée d'impulsion [11], en faisant varier le délai entre les deux faisceaux.

La figure 1.4 présente la mesure de la variation du taux de polarisation en spin des électrons photoémis résolu en temps, qui est défini par :

$$P = \frac{N \uparrow - N \downarrow}{N \uparrow + N \downarrow} \quad (1.10)$$

avec  $N \uparrow$  le nombre d'électrons de spin  $+\frac{1}{2}$ , et  $N \downarrow$  le nombre d'électrons de spin  $-\frac{1}{2}$ .

Les résultats de deux mesures à fluences différentes sont présentés dans cet article et présentés sur la figure 1.4. En (a), la fluence, plutôt faible permet une perte du taux de polarisation de l'ordre de 60% de l'échantillon, rejoignant une température échantillon de l'ordre de  $175 \pm 10K$ , alors qu'en (b), à fluence plus élevée, la température échantillon se trouve au bout de  $2ns$  proche de la température de Curie, d'où la désaimantation quasi totale de l'échantillon. Le taux de polarisation est normalisé par rapport à la polarisation mesurée aux temps négatifs.

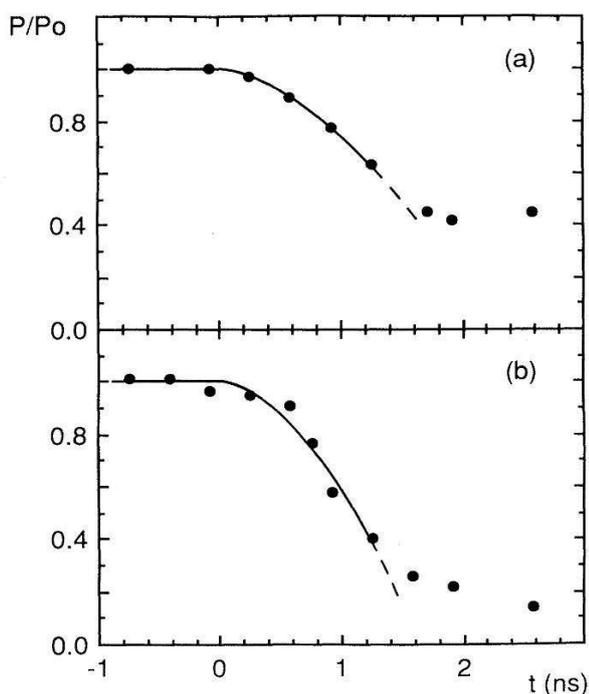


FIG. 1.4: Évolution du taux de polarisation des photoélectrons après excitation laser. En (a), la fluence est plus faible qu'en (b) (Vaterlaus, 1991).

Le temps de perte de la polarisation en spin, lié à l'aimantation du matériau, est variable en fonction de la fluence et a été estimé au minimum à  $100ps$  [12].

D'autres mesures concluant sur le même résultat ont été effectuées à l'aide de courtes impulsions de champ magnétique. Elles sont présentées dans la partie suivante.

### 3.2 Problématique d'une vitesse limite de renversement

Les expériences de mesure de dynamique rapide de l'aimantation ne sont pas réalisables en utilisant un pulse de champ magnétique généré par un électroaimant, du fait de l'inertie de ceux-ci. Pour tenter de réaliser de telles mesures influencées par un champ magnétique, il est nécessaire d'utiliser un autre type de génération du champ magnétique. Pour ce faire, Siegmann et collaborateurs ont utilisé le champ magnétique généré par un faisceau d'électrons au sein de l'accélérateur de Stanford, plus précisément au sein de l'équipement de test de focalisation finale du faisceau. Les caractéristiques du faisceau peuvent y être très variables, suivant les conditions expérimentales requises.

Le principe de ces expériences est d'exposer un échantillon de matériau magnétique (dans ce cadre, divers échantillons de Co/Pt en couches, ainsi que des alliages de CoPt) à un faisceau d'électrons de  $50\text{GeV}$ , et un courant jusqu'à  $1000\text{A}$ , afin de produire un champ magnétique très bref au sein de l'échantillon, chose impossible avec des bobines. Le champ magnétique ainsi généré a une amplitude s'élevant jusqu'à  $20T$ .

Les échantillons, après exposition au faisceau d'électrons, présentent des motifs dépendant principalement de l'intensité et de la durée d'exposition au faisceau. La durée du paquet d'électrons mesurée était au minimum de  $2\text{ps}$ , et étendue jusqu'à  $6\text{ps}$  [13]. Malgré les diversités de taille de faisceau (minimum  $1\mu\text{m}$  de diamètre), de durée d'exposition au champ magnétique, et de densité de courant traversant l'échantillon, il existe des similitudes entre les différents résultats expérimentaux, à partir d'une couche monodomaine et à aimantation perpendiculaire : le centre du faisceau chauffe l'échantillon fortement, et détruit la couche sur la zone d'impact. Ensuite, se trouve une zone où sont observés divers domaines, du fait de l'exposition à une température supérieure à la température de Curie du matériau. Ensuite, se trouve une zone dont l'aimantation se trouve inversée par rapport à l'aimantation initiale, puis un autre domaine, aimanté dans la même orientation que celle de départ.

Cette alternance sur les domaines est expliquée par cette même équipe, par une dynamique de l'aimantation régie par un modèle précessionnel de Landau-Lifschitz [14]. L'échantillon, en fonction de l'éloignement du faisceau d'électrons n'est pas excité par la même amplitude de champ magnétique. Ceci induit différentes dynamiques de l'aimantation au sein du matériau, régies par la même loi [15, 16, 17]. En revanche, les temps d'impulsion sont relativement longs par rapport aux impulsions laser.

D'après ces résultats, le temps de précession critique, pouvant induire un renversement de l'aimantation, se déroule dans des temps de l'ordre de la

centaine de  $ps$ , tout comme les résultats présentés dans la partie précédente.

L'évolution technologique a permis de réduire la durée des impulsions laser, conduisant à une nouvelle physique, qui rapporte des temps de désaimantation de deux ordres de grandeurs inférieurs, que je présente dans la partie suivante.

### 3.3 Mesures dynamiques après excitations femtosecondes, désaimantation du Ni

Les premiers résultats sur la dynamique de l'aimantation après excitation laser ultracourte en Effet Kerr Magnéto-Optique résolu en temps (TR-MOKE) ont été publiés en 1996 par Beaurepaire [18]. Ces mesures ont été réalisées sur des films minces de Ni de  $20nm$  d'épaisseur.

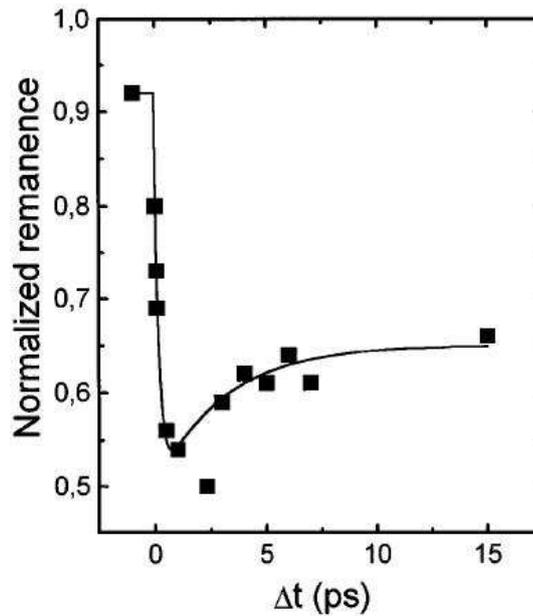


FIG. 1.5: Mesures en TR-MOKE faites sur du Ni (Beaurepaire, 1996).

Cette expérience, dont le résultat est présenté sur la figure 1.5, a été réalisée avec un laser de  $620nm$  de longueur d'onde, et  $60fs$  de durée d'impulsion, amplifié par un laser à vapeur de cuivre cadencé à  $5kHz$ . Les délais pompe/sonde ont été générés à l'aide d'un interféromètre de Michelson modifié. La mesure faite pour chaque délai temporel était un cycle d'hystérésis  $\vec{M}(\vec{H})$ , normalisé par un cycle mesuré sur l'échantillon non excité. Le temps

caractéristique de désaimantation mesuré est de l'ordre de  $\tau_M = 100fs$ , et le minimum de la désaimantation est mesuré environ  $1ps$  après l'impulsion laser. La désaimantation du matériau a été interprétée à l'aide d'un modèle thermodynamique, qui est appelé modèle à trois températures, où l'on décrit la répartition de l'énergie de l'impulsion laser entre trois différents bains ayant des chaleurs spécifiques différentes : les électrons, le réseau (par le biais de génération de phonons), et enfin les spins.

Lors de l'excitation par le laser, la température du bain électronique augmente brutalement jusqu'à une température de l'ordre de  $3000^\circ C$  [19]. Ensuite intervient un processus de thermalisation des électrons chauds pendant des temps de  $50$  à  $80fs$ , en fonction de l'excitation. La chaleur se transmet des électrons aux spins et au réseau. L'élévation en température des spins conduit à la diminution de l'aimantation.

Les interprétations de ce phénomène sont basées sur la conservation de l'énergie apportée par les impulsions laser. Pour affiner la compréhension de ces temps de transition électronique, des études en spectroscopie électronique, permettant de découpler les moments orbital et de spin [20], ont permis de vérifier la validité de la proportionnalité entre l'aimantation et le signal MOKE.

### 3.4 Conservation du moment angulaire

Des modèles théoriques, basés sur des modèles thermodynamiques, prenant en compte la conservation du moment angulaire total ont été proposés afin d'expliquer l'origine de la désaimantation ultra-rapide [21]. Koopmans et collaborateurs ont proposé un modèle microscopique, basé sur l'approche d'Elliot-Yafet qui consiste à attribuer une certaine probabilité de renversement de spin lors d'une interaction électron-phonon [22]. Ce modèle est basé sur un système à trois bains thermodynamiques, découplant le bain électronique, le bain de spin, via la création de magnons (ondes de spins) et le bain du réseau, via la création de phonons. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle furent rapidement soutenus par différents résultats expérimentaux. En étudiant des mesures XMCD résolues en temps, il est possible d'étudier simultanément les moments orbital et de spin. Stamm et collaborateurs ont montré par des mesures XMCD résolues en temps au seuil  $L_3$  du Ni que la dissipation du moment de spin ne peut se faire ni vers moment angulaire, ni vers des électrons moins localisés [23]. Ceci impliquerait ainsi une dissipation du moment vers le réseau, par la création de phonons. Cette conclusion a par ailleurs été obtenue par Cinchetti et collaborateurs [24]. Plus récemment, la transition prédite par Koopmans [19] pour une désaimantation se faisant en une et deux étapes a été observée dans une couche de Ni, démontrant le

caractère thermique de l'origine de la perte d'aimantation [25].

Un autre modèle est intervenu plus récemment pour expliquer les phénomènes de désaimantation ultra rapide. Il est basé sur des équations de transport de spins [26] et présenté dans le paragraphe suivant.

### 3.5 Modèle superdiffusif, et expériences associées

Des travaux théoriques et expérimentaux ont rapporté d'autres échanges pouvant être à l'origine de la désaimantation [27, 28, 29, 30, 31, 32]. Ces explications sont basées sur les transitions de spin via le transport d'électrons chauds.

Cette théorie est un modèle de transport de spin superdiffusif. Elle explique la perte d'aimantation dans des couches minces magnétiques [28, 29] en utilisant une approche semi-classique. En effet, afin de résoudre les équations de transport dépendant du spin, il est montré que la perte de l'aimantation résulte de la dépendance en spin de la vitesse des électrons chauds et de leur temps de vie dans l'état excité, sans avoir à invoquer un mécanisme responsable du renversement de spin. Par ailleurs, ces calculs prévoient que la nature du substrat sur lequel sont déposées les couches magnétiques va jouer un rôle important, puisqu'il peut permettre l'évacuation des électrons chauds photo-excités [29].

Une étude de diffusion de rayons X à  $60\text{eV}$  faite par Vodungbo et collaborateurs [33] a estimé que le transfert de spin entre domaines magnétiques dans des multicouches de Co/Pd est à l'origine de la vitesse constante de désaimantation en fonction de la densité d'excitation. Par ailleurs, dans ces mêmes échantillons, un changement de vecteur de diffusion magnétique a été observé après excitation par une impulsion laser. Dans des systèmes ayant des domaines magnétiques en bande, cette modification sur le vecteur de diffusion est attribuée à la modification de la structure des parois de domaines [30]. L'influence du transport des électrons chauds a également été mise en évidence dans une multicouche Au/Fe ( $15\text{nm}$ )/MgO. La couche de fer y est excitée au travers du MgO et sondée en surface de la couche d'au, dont l'épaisseur est variable, et contribue fortement à la variation de la vitesse de désaimantation observée [27].

### 3.6 Renversement de l'aimantation au sein des matériaux ferrimagnétiques

Le but de nombreuses études actuelles est de parvenir à effectuer systématiquement la lecture et l'écriture sur une couche magnétique à l'aide d'un

système intégralement optique. Pour ce faire, le comportement d'alliages ferromagnétiques à base de Terre Rare-Métal de Transition après excitation laser est étudié. Les études résolues en élément (XMCD) et en temps reportent des temps de désaimantation différents entre les deux types d'éléments au sein de l'alliage [34], conduisant à une courte transition ferromagnétique dans le couplage entre la TR et le MT. Cette transition ferromagnétique est expliquée sous la forme d'un transfert de moment angulaire entre les deux sous réseaux, toujours sans perte du moment angulaire total par Mentink et collaborateurs [35].

Lors des études sur le renversement de l'aimantation, des équipes ont travaillé en impulsion unique pour observer le renversement des domaines magnétiques suite à cette impulsion. Ces études sont réalisées en microscopie magnétique par effet Faraday, ainsi qu'en PhotoEmission Electron Microscopy (PEEM), avec différentes polarisations du faisceau laser de pompe. Elles ont prouvé qu'il est possible d'effectuer un renversement de l'aimantation sur des alliages de FeCoGd à l'aide d'une impulsion unique d'un laser polarisé circulairement, ou linéairement [36, 37, 38, 39, 34].

## 4 Structure électronique, et dynamique de l'aimantation du Gd

Le Gd est une terre rare qui a pour composition  $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ . La bande  $4f$  n'étant qu'à moitié remplie, le Gd porte un très fort moment magnétique, de moment orbital nul, et de moment de spin maximal pour ce niveau. Ce moment est également augmenté par la contribution des bandes  $5d, 6s$ . Le moment magnétique du gadolinium est de  $7.55\mu_B$ . Dans cette partie, je présente dans un premier temps la structure électronique, puis les propriétés magnétiques, et enfin les études déjà réalisées sur la dynamique de l'aimantation du Gd.

Sous sa forme monocristalline, le Gadolinium présente une structure HCP, et son aimantation s'oriente dans le sens des plans atomiques [12]. Sa structure électronique au niveau de la bande de valence se présente, du fait d'un couplage de type RKKY, avec pour conséquence des orientations de spins alternées [40]. Le couplage est lié aux interactions entre les noyaux atomiques, et les différentes orbitales électroniques.

## 4.1 Évolution de l'aimantation en fonction de la température

Sur la figure 1.6, l'intégrale du dichroïsme est mesurée en fonction de la température, et ce résultat est comparé aux mesures MOKE effectuées en température, plus sensibles au volume [41].

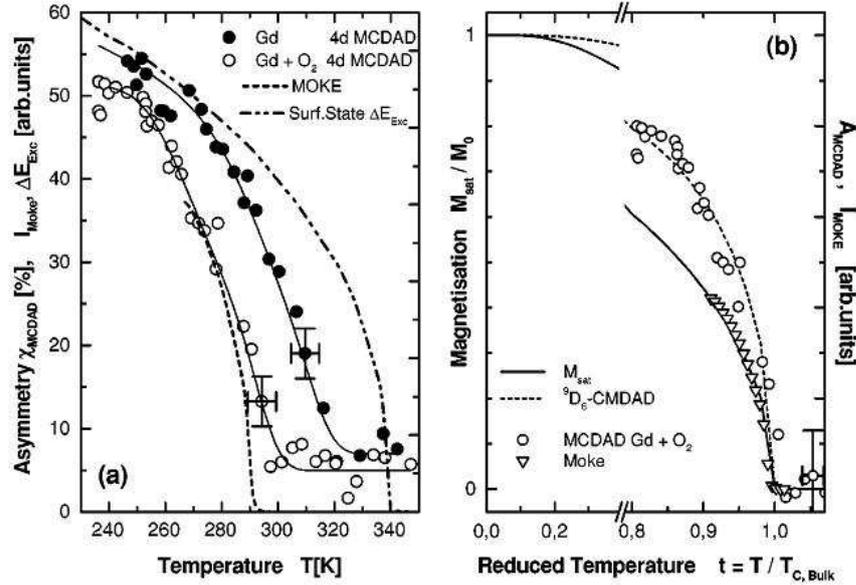


FIG. 1.6: Évolution du dichroïsme du niveau 4d, ainsi que du signal MOKE du Gd en fonction de la température (Denecke, 2002).

La variation de l'aimantation en fonction de la température est différenciée entre le Gd en surface de l'échantillon, potentiellement oxydé, et le Gd de volume, non oxydé. Nous pouvons constater que la température de Curie, ainsi que l'aimantation, du Gd oxydé sont inférieures à celles du Gd non oxydé. Le dichroïsme mesuré en Dichroïsme Magnétique Circulaire Distribué Angulairement (MCDAD) est systématiquement inférieur dans le cas du Gd oxydé. On a une perte de l'aimantation dans ce cas. Le signal MOKE présente un comportement légèrement différent en fonction de la température par rapport aux mesures dichroïques en normalisant par rapport au signal à basse température, et en normalisant les températures de Curie, celui-ci décroît plus franchement à basse température.

## 4.2 Bande de valence du Gd

La bande de valence est composée d'une bande polarisée en spins majoritaires, qui est couplée parallèlement avec les spins du niveau électronique  $4f$ , puis d'une bande minoritaire, d'orientation opposée, couplée antiparallèlement au électrons  $4f$ . L'orientation en spin de la bande  $4f$  est à l'origine d'une levée de dégénérescence sur les spins au sein de la bande de valence.

La figure 1.7 présente schématiquement les densités d'états découplées en spin au sein des bandes du Gd. La différence de densité entre les deux orientations de spins est indiquée en orange, et en blanc sont représentés les états inoccupés du Gd. Les flèches noires quand à elle représentent les deux orientations de spins au sein du matériau.

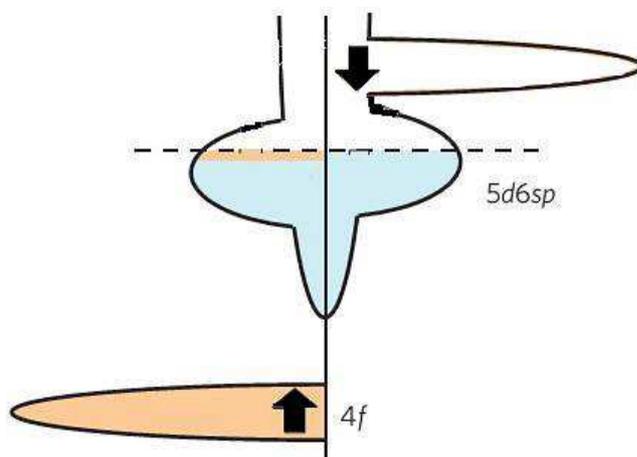


FIG. 1.7: Population des bandes du Gd proches du niveau de Fermi : niveau  $4f$ , qui sont des niveaux de cœur, et niveaux  $5d, 6sp$ , qui composent la bande de valence.

Le niveau  $4f$  est séparé de part et d'autre du niveau de Fermi, selon l'orientation de spin. Le niveau  $4f$  de spins majoritaires est rempli, alors que les minoritaires se retrouvent inoccupés, au delà du niveau de Fermi (symbolisé par les pointillés).

### Bande de valence du Gd

Les études théoriques sur la bande de valence du Gd sont menées dans le but de comprendre le comportement magnétique, et l'organisation de sa structure électronique. Il résulte de ces différentes études un débat sur un éventuel couplage antiferromagnétique entre la surface et le volume [42, 43, 44, 45]. Les calculs présentés sur la figure 1.8 ont été réalisées sur la bande

de valence du Gd(0001) par Kurtz et collaborateurs [44].

La bande de valence présente une bande de spin majoritaire, et une autre minoritaire, dont la dégénérescence est levée par le couplage d'échange à une température  $T < T_C$ , comme présenté sur les mesures précédentes. Le Gd présente aussi un état de surface qui montrerait, d'après d'autres calculs, un Rashba *splitting* [46], qui n'est pas mesurable du fait du manque de résolution des instruments actuels, et de la faiblesse de son amplitude.

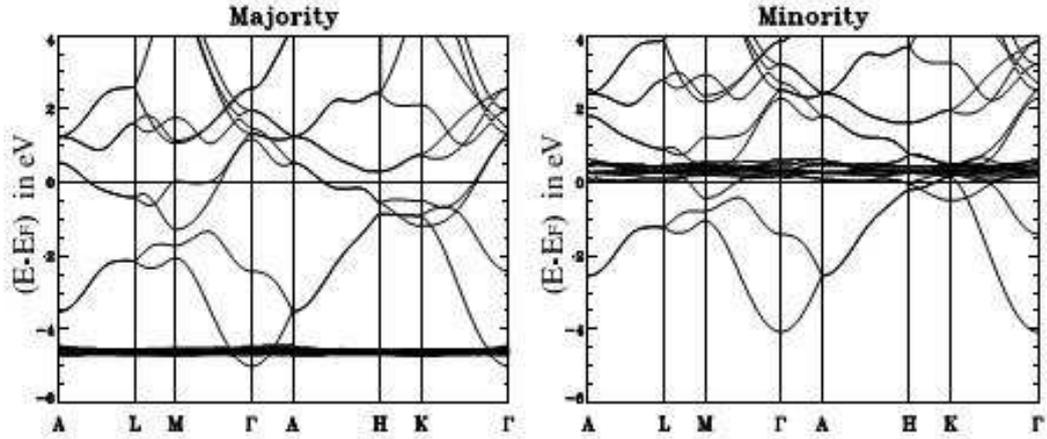


FIG. 1.8: Calculs théoriques de la bande de valence du Gd(0001). À gauche est représentée la bande minoritaire, et à droite, la bande majoritaire (Kurtz, 2002).

Les bandes épaisses qui ne dispersent pas sont les niveaux  $4f$ . À  $-4.5\text{eV}$  se trouvent les électrons de spin majoritaire du niveau  $4f$ , qui sont mesurés en réalité à  $8.6\text{eV}$  d'énergie de liaison [47]. Pour la bande  $4f$  minoritaire, les électrons  $4f$  sont proches du niveau de Fermi, au-delà de celui-ci, aux alentours de  $0.5\text{eV}$ .

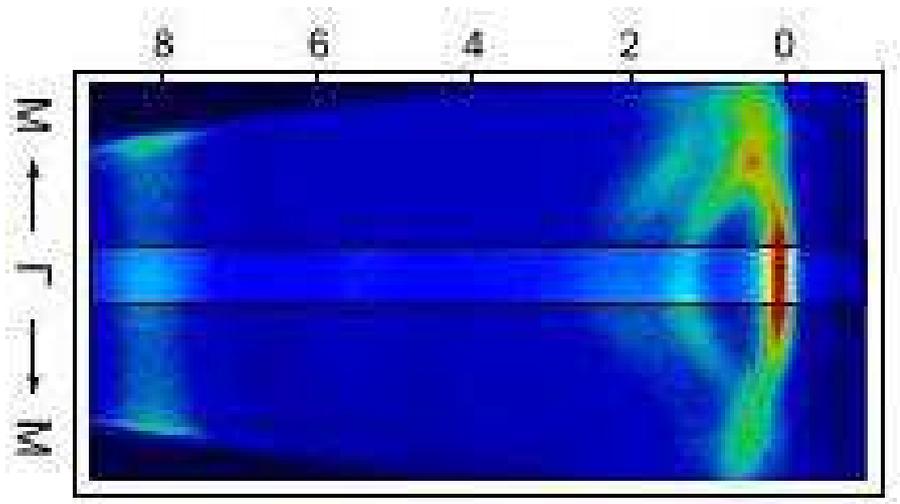


FIG. 1.9: Mesure en ARPES de la bande de valence du Gd mesurée à une énergie de photons de  $35\text{eV}$  (Carley, 2012).

Lorsque la préparation de la couche de Gd est optimisée de manière à obtenir un monocristal homogène, ordonné et dépourvu de contaminants, il présente également un état de surface qui a une énergie de liaison de  $0.3\text{eV}$ . L'état de surface a la particularité de disperser de manière opposée aux autres bandes.

La figure 1.9 présente une mesure de la bande de valence faite à  $35\text{eV}$ . Nous pouvons y observer la bande des  $4f$ , aux alentours de  $8.6\text{eV}$ , les bandes  $5d, 6sp$ , séparées en bande majoritaire, à  $2.5\text{eV}$ , minoritaire, à  $0.8\text{eV}$ , ainsi que leur état de surface, vers  $0.3\text{eV}$ , avec la parabole de dispersion inversée par rapport aux autres bandes.

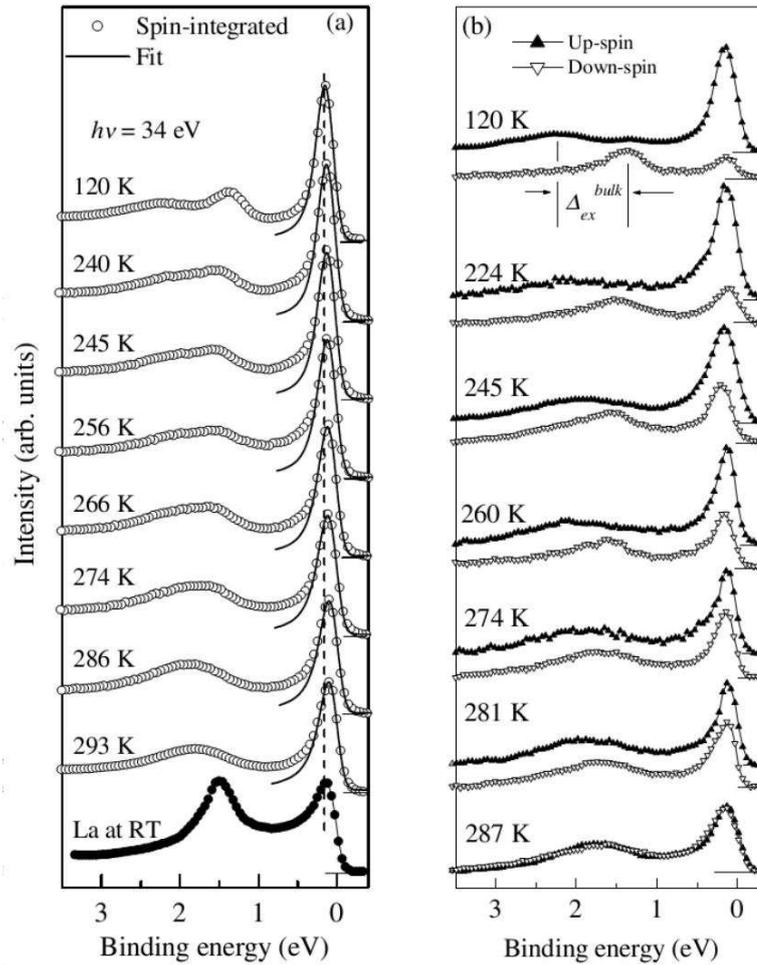


FIG. 1.10: À gauche : Évolution de la bande de valence du Gd en fonction de la température à une énergie de photons de 34eV. Spectre du bas : référence mesurée sur le Lanthane. À droite sont présentées des mesures réalisées en polarisation de spin (Maiti, 2002).

Des études en température, présentées sur la figure 1.10, ont été réalisées pour observer l'évolution de l'énergie de liaison des niveaux  $5d, 6sp$ , du splitting entre les majoritaires et les minoritaires, et aussi l'évolution de l'état de surface. Cette étude a été réalisée à des température de 120 à 293K. Sur la partie gauche de la figure, nous observons que l'écart entre les pics associés aux deux bandes diminue avec l'augmentation de la température. Nous y observons également un décalage de l'état de surface, qui a tendance à se déplacer vers le niveau de Fermi lorsque la température augmente.

Les mesures présentées sur la figure 1.10 ont été réalisées en photoémission

en fonction de la température à une énergie de photons de  $34eV$ . À gauche, la mesure affiche une évolution, avec deux pics qui se rejoignent. À droite, la mesure a été effectuée avec analyse de la polarisation en spin, afin de déterminer l'évolution de chacune des orientations en spin des bandes  $5d, 6sp$ . L'énergie de liaison des bandes majoritaire et minoritaire change avec la température.

Au niveau de l'état de surface, on observe une perte de la polarisation en spin, jusqu' à l'obtention d'une polarisation nulle à une température de  $287K$ , proche de  $T_C$ . Le fait d'effectuer cette mesure résolue en spin à une température inférieure à  $T_C$  peut expliquer l'écart résiduel entre la bande minoritaire et la bande majoritaire pour les états de volume.

La résolution en spin présentée sur la figure 1.11 permet de discriminer les états de spins minoritaires et majoritaires, et l'observation d'un léger splitting résiduel à une température proche de  $T_C$ , sur lequel il est difficile de se prononcer lors de mesures non résolues en spins [48].

Ces mesures présentent une résolution énergétique relativement faible du fait de l'intégration sur un angle relativement large. La conservation des deux orientations de spin à haute température montre que le Gd se comporte comme un matériau ferromagnétique de Heisenberg (les spins restent bien orientés, mais les populations se compensent peu à peu), par opposition à un comportement dit de *spin mixing*, qui explique la perte d'aimantation par une désorganisation totale des spins. Il est à noter que les mesures résolues en spin sont essentielles pour la détermination du caractère magnétique, complémentaires à la caractérisation des détails de la dispersion électronique, mesurée avec une bonne résolution angulaire.

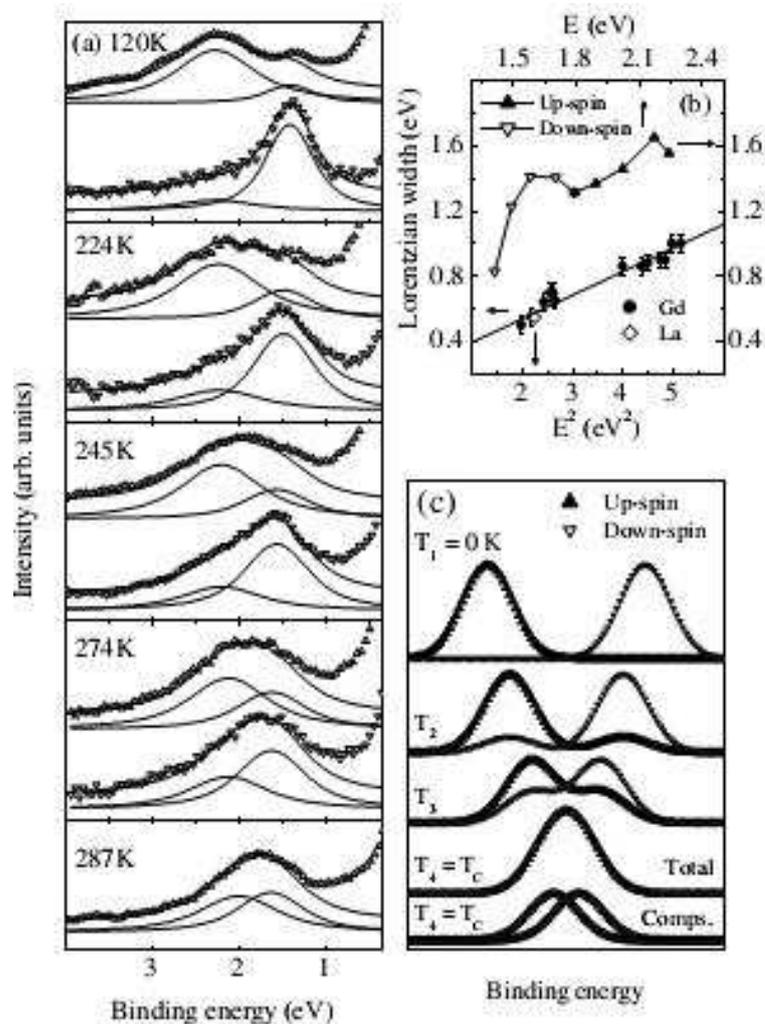


FIG. 1.11: Mesure en photoémission résolue en spin de la bande de valence du Gd, en fonction de la température (Maiti, 2002).

### 4.3 Dynamique de l'aimantation du Gd

Pour étudier la dynamique des électrons  $4f$  porteurs du magnétisme dans le Gd il est nécessaire d'utiliser une énergie de sonde supérieure à leur énergie de liaison. Des expériences utilisant le rayonnement synchrotron ont été effectués pour étudier la dynamique du magnétisme des électrons  $4f$ .

Les mesures présentées sur la figure 1.12 ont été réalisées au synchrotron BESSY en mode hybride sur le paquet isolé [49]. Celui-ci a une durée d'impulsion de  $50ps$ , et sont des mesures faites en Dichroïsme Magnétique Linéaire

Distribué Angulairement (MLDAD), à une énergie de photons de  $60\text{eV}$ . La désaimantation ne suit pas le fit à cause du moyennage temporel lié à la durée de la sonde. La pompe utilisée est un laser proche InfraRouge (IR) à  $800\text{nm}$ , et ayant une durée d'impulsion de  $100\text{fs}$ , et la fluence est de  $3.5\text{mJ.cm}^{-2}$ . Le temps caractéristique de désaimantation obtenu est de  $50\text{ps}$ , qui est également la limite de résolution de la mesure. Les mesures en MLDAD montrent une signature magnétique, par projection du vecteur champ électrique du faisceau incident sur le matériau magnétique étudié [50].

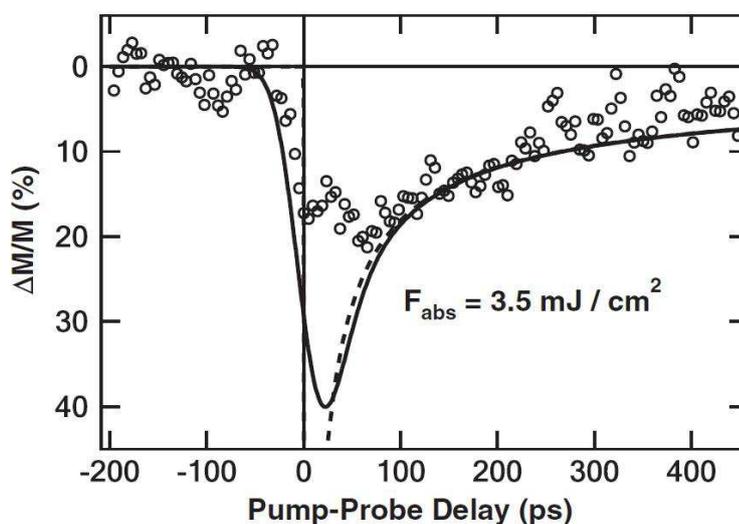


FIG. 1.12: Évolution du dichroïsme magnétique linéaire de la bande  $4f$  résolue en temps après excitation laser (Melnikov, 2008).

Des mesures en Effet Kerr Magnéto-Optique ont été réalisées sur le Gd. celles-ci indiquent que le temps de désaimantation observé augmente légèrement avec la température initiale de l'échantillon [51]. L'explication de cette dynamique est supposée être la combinaison de deux modèles semi-classique : le modèle à deux températures, et le modèle de Landau-Lifschitz-Bloch (LLB). Le modèle à deux températures considère deux bains thermodynamiques couplés : l'un est constitué des phonons et l'autre des électrons. Ces deux bains sont en interaction, et celles-ci conduisent à la relaxation thermique, et donc au recouvrement de l'aimantation. Le comportement des spins est considéré par les équations de LLB, qui définissent précession des spins. Ce sont les transitions des électrons entre les niveaux  $d$  et  $f$  qui vont permettre des inversions de spin. Ceci conduit à la création de magnons, et selon Lisowski et collaborateurs [52], un modèle de mélange de spins (*spin*

*mixing*) serait favorisé aux temps très courts (inférieurs à  $0.1ps$ ), alors qu'un comportement de type Stoner (qui conduit à la diminution de l'écart pour les bandes polarisées de valence) serait favorisé aux temps longs.

#### 4.4 Dynamique de la bande de valence

Les mesures présentées sur la figure 1.13 ont été réalisées à l'aide d'un montage de Génération de Hautes Harmoniques (HHG). Le principe de cette expérience est d'utiliser un laser pour exciter des électrons au sein d'une cellule contenant un gaz (ici, de l'Argon), puis par la suite de sélectionner l'énergie des photons émis par la désexcitation de ces électrons grâce à un monochromateur. Ce phénomène de HHG a été observé pour la première fois en 1977 [53]. La limite de durée de sonde est limitée par la durée de l'impulsion laser pompant le gaz rare, les phénomènes de transitions électroniques ayant une durée très courte. Afin de limiter les effets indésirables de charges d'espace qui ont lieu lors de l'excitation du matériau par le laser pulsé, ce groupe a étendu le faisceau de pompe temporellement jusqu'à  $300fs$ . La sonde, générée par l'excitation du même laser sur une cellule remplie d'Ar présente également une durée d'impulsion de  $300fs$ . Le laser de pompe sur l'échantillon est à une longueur d'onde de  $800nm$  (proche IR), et la sonde est monochromatisée à  $35eV$ .

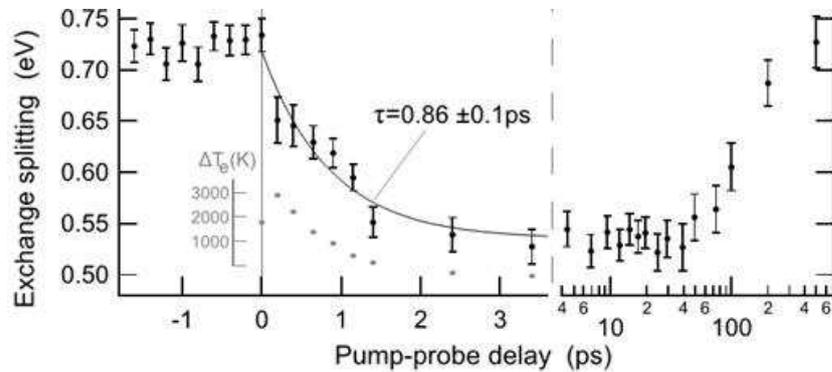


FIG. 1.13: Évolution de l'écart énergétique des bandes majoritaire et minoritaire  $5d,6sp$  en fonction du temps après excitation laser, mesuré en photoémission résolue en temps et en angle (Carley, 2012).

Le temps caractéristique de migration énergétique des bandes est de  $0.86ps$ , à  $100fs$  près. La relaxation des bandes est quand à elle totale aux alentours de  $500ps$  [54]. Ces mesures révèlent une différence de dynamique entre les bandes majoritaire et minoritaire. En effet, la bande minoritaire

---

montre une variation de son énergie de liaison commençant plus tôt que la bande majoritaire, mais également un déplacement plus progressif, ce que nous pouvons corréler avec les mesures en température [48].

## Bibliographie

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Cengage Learning, brooks cole edition, 1976.
- [2] I. Tamm. On the possible bound states of electrons on a crystal surface. *Phys. Z. Soviet Union*, 1 :733, 1932.
- [3] F. Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Z. Physik*, 52 :555–600, 1928.
- [4] W. Shockley. On the surface states associated with a periodic potential. *Physical Review*, 56(4) :317, 1939.
- [5] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann. Temperature dependence of shockley-type surface energy bands on cu(111), ag(111) and au(111). *Surface Science*, 336(1) :113–122, 1995.
- [6] E. I. Rashba. Properties of semiconductors with an extremum loop .1. cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop. *Soviet Physics-Solid State*, 2(6) :1109–1122, 1960.
- [7] P. Weiss. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 6(1) :661–690, 1907.
- [8] B. N. Harmon and A. J. Freeman. Spin-polarized energy-band structure, conduction-electron polarization, spin densities, and the neutron magnetic form factor of ferromagnetic gadolinium. *Physical Review B*, 10(5) :1979, 1974.
- [9] J. Jensen and A. R. Mackintosh. *Rare Earth Magnetism : Structures and Excitations*. Clarendon Press Oxford, 1991.
- [10] A. Mougin, C. Dufour, K. Dumesnil, and Ph Mangin. Strain-induced magnetic anisotropy in single-crystal rfe<sub>2</sub>(110) thin films (r= dy, er, tb, dy<sub>0.7</sub> tb<sub>0.3</sub>, sm, y). *Physical Review B*, 62(14) :9517, 2000.
- [11] A. Vaterlaus, D. Guarisco, M. Lutz, M. Aeschlimann, M. Stampanoni, and F. Meier. Different spin and lattice temperatures observed by spin-polarized photoemission with picosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 67(9) :5661, 1990.
- [12] A. Vaterlaus, T. Beutler, and F. Meier. Spin-lattice relaxation time of ferromagnetic gadolinium determined with time-resolved spin-polarized photoemission. *Physical Review Letters*, 67(23) :3314, 1991.
- [13] H. C. Siegmann, E. L. Garwin, C. Y. Prescott, J. Heidmann, D. Mauri, D. Weller, R. Allenspach, and W. Weber. Magnetism with picosecond

- field pulses. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 151(1) :L8–L12, 1995.
- [14] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. Theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sowietunion*, 8 :153, 1935.
- [15] C. H. Back, D. Weller, J. Heidmann, D. Mauri, D. Guarisco, E. L. Garwin, and H. C. Siegmann. Magnetization reversal in ultrashort magnetic field pulses. *Physical Review Letters*, 81(15) :3251–3254, 1998.
- [16] C. H. Back, R. Allenspach, W. Weber, S. S. P. Parkin, D. Weller, E. L. Garwin, and H. C. Siegmann. Minimum field strength in precessional magnetization reversal. *Science*, 285(5429) :864–867, 1999.
- [17] C. H. Back and H. C. Siegmann. Ultrashort magnetic field pulses and the elementary process of magnetization reversal. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 200(1) :774–785, 1999.
- [18] E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot. Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel. *Physical Review Letters*, 76(22) :4250, 1996.
- [19] B. Koopmans, G. Malinowski, F. Dalla Longa, D. Steiauf, M. Fähnle, T. Roth, M. Cinchetti, and M. Aeschlimann. Explaining the paradoxical diversity of ultrafast laser-induced demagnetization. *Nature Materials*, pages 259–265, 2009.
- [20] J. Stöhr. Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200 :470–497, 1999.
- [21] C. Boeglin, E. Beaurepaire, V. Halté, V. López-Flores, C. Stamm, N. Pontius, H. A. Dürr, and J.-Y. Bigot. Distinguishing the ultrafast dynamics of spin and orbital moments in solids. *Nature*, 465(7297) :458–461, 2010.
- [22] B. Koopmans, J. Ruigrok, F. Longa, and W. de Jonge. Unifying ultrafast magnetization dynamics. *Physical Review Letters*, 95(26) :267207, 2005.
- [23] C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, R. Mitzner, T. Quast, K. Holldack, S. Khan, C. Lupulescu, E. F. Aziz, M. Wietstruk, H. A. Dürr, and W. Eberhardt. Femtosecond modification of electron localization and transfer of angular momentum in nickel. *Nature Materials*, 6(10) :740–743, 2007.
- [24] M. Cinchetti, M. Sánchez Albaneda, D. Hoffmann, T. Roth, J.-P. Wüstenberg, M. Krauß, O. Andreyev, H. C. Schneider, M. Bauer, and M. Aeschlimann. Spin-flip processes and ultrafast magnetization dynamics in

- co : Unifying the microscopic and macroscopic view of femtosecond magnetism. *Physical Review Letters*, 97(17) :177201, 2006.
- [25] T. Roth, A. J. Schellekens, S. Alebrand, O. Schmitt, D. Steil, B. Koopmans, M. Cinchetti, and M. Aeschlimann. Temperature dependence of laser-induced demagnetization in ni : A key for identifying the underlying mechanism. *Physical Review X*, 2(2) :021006, 2012.
- [26] L. Sheng, H. Y. Teng, and D. Y. Xing. Boltzmann equation for spin-dependent transport in magnetic inhomogeneous systems. *Physical Review B*, 58(10) :6428–6433, 1998.
- [27] A. Melnikov, I. Razdolski, T. O. Wehling, E. Th. Papaioannou, V. Roddatis, P. Fumagalli, O. Aktsipetrov, A. I. Lichtenstein, and U. Bovensiepen. Ultrafast transport of laser-excited spin-polarized carriers in Au/Fe/MgO(001). *Physical Review Letters*, 107(7), 2011.
- [28] M. Battiato, K. Carva, and P. M. Oppeneer. Superdiffusive spin transport as a mechanism of ultrafast demagnetization. *Physical Review Letters*, 105(2), 2010.
- [29] M. Battiato, K. Carva, and P. M. Oppeneer. Theory of laser-induced ultrafast superdiffusive spin transport in layered heterostructures. *Physical Review B*, 86(2), 2012.
- [30] B. Pfau, S. Schaffert, L. Müller, C. Gutt, A. Al-Shemmary, F. Büttner, R. Delaunay, S. Düsterer, S. Flewett, R. Frömter, J. Geilhufe, E. Guehrs, C.M. Günther, R. Hawaldar, M. Hille, N. Jaouen, A. Kobs, K. Li, J. Mohanty, H. Redlin, W.F. Schlotter, D. Stickler, R. Treusch, B. Vodungbo, M. Kläui, H.P. Oepen, J. Lüning, G. Grübel, and S. Eisebitt. Ultrafast optical demagnetization manipulates nanoscale spin structure in domain walls. *Nature Communications*, 3 :1100, 2012.
- [31] D. Rudolf, C. La-O-Vorakiat, M. Battiato, R. Adam, J. M. Shaw, E. Turgut, P. Maldonado, S. Mathias, P. Grychtol, H. T. Nembach, T. J. Silva, M. Aeschlimann, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, C. M. Schneider, and P. M. Oppeneer. Ultrafast magnetization enhancement in metallic multilayers driven by superdiffusive spin current. *Nature Communications*, 3 :1037, 2012.
- [32] S. Mathias, C. La-O-Vorakiat, P. Grychtol, P. Granitzka, E. Turgut, J. M. Shaw, R. Adam, H. T. Nembach, M. E. Siemens, and S. Eich. Probing the timescale of the exchange interaction in a ferromagnetic alloy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(13) :4792–4797, 2012.
- [33] B. Vodungbo, J. Gautier, G. Lambert, A. B. Sardinha, M. Lozano, S. Sebban, M. Ducouso, W. Boutu, K. Li, B. Tudu, M. Tortarolo, R. Ha-

- walдар, R. Delaunay, V. López-Flores, J. Arabski, C. Boeglin, H. Merdji, Ph. Zeitoun, and J. Lüning. Laser-induced ultrafast demagnetization in the presence of a nanoscale magnetic domain network. *Nature Communications*, 3 :999, 2012.
- [34] I. Radu, K. Vahaplar, C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, H. A. Dürr, T. A. Ostler, J. Barker, R. F. L. Evans, R. W. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, Th. Rasing, and A. V. Kimel. Transient ferromagnetic-like state mediating ultrafast reversal of antiferromagnetically coupled spins. *Nature*, 472(7342) :205–208, 2011.
- [35] J. H. Mentink, J. Hellsvik, D. V. Afanasiev, B. A. Ivanov, A. Kirilyuk, A. V. Kimel, O. Eriksson, M. I. Katsnelson, and Th. Rasing. Ultrafast spin dynamics in multisublattice magnets. *Physical Review Letters*, 108(5) :057202, 2012.
- [36] K. Vahaplar, A. Kalashnikova, A. Kimel, D. Hinzke, U. Nowak, R. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, and Th. Rasing. Ultrafast path for optical magnetization reversal via a strongly nonequilibrium state. *Physical Review Letters*, 103(11) :117201, 2009.
- [37] K. Vahaplar, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, S. Gerlach, D. Hinzke, U. Nowak, R. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, and Th. Rasing. All-optical magnetization reversal by circularly polarized laser pulses : Experiment and multiscale modeling. *Physical Review B*, 85(10) :104402, 2012.
- [38] Andrei Kirilyuk, Alexey V. Kimel, and Theo Rasing. Ultrafast optical manipulation of magnetic order. *Reviews of Modern Physics*, 82(3) :2731–2784, 2010.
- [39] A. Kirilyuk, A. V. Kimel, and Th. Rasing. Laser-induced magnetization dynamics and reversal in ferrimagnetic alloys. *Reports on Progress in Physics*, 76 :026501, 2013.
- [40] L. W. Roeland, G. J. Cock, F. A. Muller, A. C. Moleman, K. A. McEwen, R. G. Jordan, and D. W. Jones. Conduction electron polarization of gadolinium metal. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 5(12) :L233, 1975.
- [41] R. Denecke, J. Morais, R. Ynzunza, G. Fecher, J. Menchero, J. Liesegang, J. Kortright, Z. Hussain, and C. Fadley. Angular and temperature dependence of the magnetic circular dichroism in 4d core-level photoemission from gd(0001). *Physical Review B*, 65(24) :245421, 2002.
- [42] R. Wu and A. J. Freeman. Theoretical determination of antiferromagnetic coupling and surface state for gd(0001). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 99(1) :81–84, 1991.

- 
- [43] M. Heinemann and W. M. Temmerman. LSDA calculations for magnetic structures of gd bulk and the gd(0001) surface. *Surface science*, 307 :1121–1123, 1994.
- [44] Ph. Kurz, G. Bihlmayer, and S. Blügel. Magnetism and electronic structure of hcp gd and the gd(0001) surface. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(25) :6353, 2002.
- [45] G. A. Mulhollan, K. Garrison, and J. L. Erskine. Surface magnetic of gd(0001) : Evidence of ferromagnetic coupling to bulk. *Physical Review Letters*, 69(22) :3240, 1992.
- [46] O. Krupin, G. Bihlmayer, K. Starke, S. Gorovikov, J. Prieto, K. Döbrich, S. Blügel, and G. Kaindl. Rashba effect at magnetic metal surfaces. *Physical Review B*, 71(20) :201403(R), 2005.
- [47] A. C. Thompson, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, A. L. Robinson, J. H. Underwood, K.-J. Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams, J. H. Scofield, and D. Vaughan. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720, lawrence berkeley national laboratory university of california edition, 1985.
- [48] K. Maiti, M.C. Malagoli, A. Dallmeyer, and C. Carbone. Finite temperature magnetism in gd : Evidence against a stoner behavior. *Physical Review Letters*, 88(16) :167205, 2002.
- [49] A. Melnikov, H. Prima-Garcia, M. Lisowski, T. Giessel, R. Weber, R. Schmidt, C. Gahl, N.M. Bulgakova, U. Bovensiepen, and M. Weinelt. Nonequilibrium magnetization dynamics of gadolinium studied by magnetic linear dichroism in time-resolved 4f core-level photoemission. *Physical Review Letters*, 100 :107202, 2008.
- [50] G. Panaccione, P. Torelli, G. Rossi, G. Van Der Laan, P. Prieto, and F. Sirotti. Magnetic linear dichroism in gd 4f and 4d photoemission of magnetic interfaces. *Journal of physics. Condensed matter*, 11(17) :3431–3442, 1999.
- [51] M. Sultan, A. Melnikov, and U. Bovensiepen. Ultrafast magnetization dynamics of gd (0001) : Bulk vs. surface. *Physica Status Solidi (b)*, 248(10) :2323–2329, 2011.
- [52] M. Lisowski, P. Loukakos, A. Melnikov, I. Radu, L. Ungureanu, M. Wolf, and U. Bovensiepen. Femtosecond electron and spin dynamics in gd(0001) studied by time-resolved photoemission and magneto-optics. *Physical Review Letters*, 95(13) :137402, 2005.

- 
- [53] N. H. Burnett, H. A. Baldis, M. C. Richardson, and G. D. Enright. Harmonic generation in co2 laser target interaction. *Applied Physics Letters*, 31(3) :172–174, 1977.
- [54] R. Carley, K. Döbrich, B. Frietsch, C. Gahl, M. Teichmann, O. Schwarzkopf, P. Wernet, and M. Weinelt. Femtosecond laser excitation drives ferromagnetic gadolinium out of magnetic equilibrium. *Physical Review Letters*, 109(5) :057401, 2012.



# Chapitre 2

## Techniques de spectroscopie et effet magnéto-optique KERR

Afin d'étudier les propriétés électronique et magnétique des échantillons, les techniques les plus adaptées sont basées sur des analyses de rayons X dans la gamme des X mous. Cette gamme permet d'obtenir des énergies de mesure aux seuils de résonance de la plupart des matériaux magnétiques.

Je présente dans cette partie tout d'abord les techniques spectroscopiques que j'ai utilisées pendant le travail de thèse, à savoir dans un premier temps la Spectroscopie d'Absorption de rayons X (XAS), la Spectroscopie de Photoélectrons émis par rayons X (XPS), la spectroscopie d'électrons Auger, la Spectroscopie de photoélectrons résolue angulairement (ARPES), puis l'application des techniques spectroscopiques aux mesures sur des matériaux magnétiques. Ce chapitre finit par une partie où je présente l'Effet Kerr Magnéto-Optique (MOKE).

### 1 Spectroscopies

Nous faisons ici un résumé des techniques de spectroscopie qui sont décrites dans la suite en essayant d'expliquer pourquoi et comment chacune de ces techniques est utile pour étudier les problèmes posés précédemment. L'absorption du rayonnement constitue l'interaction primaire des rayons X avec la matière. Elle est donc à l'origine des autres phénomènes qui sont utilisés pour les autres techniques spectroscopiques.

## 1.1 Spectroscopie d'absorption de rayons X

Le processus d'absorption du rayonnement X est relié au coefficient d'absorption, qui décrit la probabilité d'observer le transfert d'énergie dû aux interactions photons-électrons ayant lieu au sein de la matière. La XAS consiste en l'étude des variations du coefficient d'absorption du rayonnement incident en fonction de l'énergie des rayons X. Elle permet donc de sonder les différents niveaux électroniques du matériau, dont l'énergie de liaison est relative à l'espèce chimique. Quand on s'approche d'un niveau électronique présent dans le solide étudié, on observe une augmentation du coefficient d'absorption : des transitions électroniques interdites à plus faible énergie deviennent soudainement accessibles, et donc plus de photons peuvent être absorbés. L'absorption des photons X dépend de leur section efficace, qui est exprimée via la règle d'or de Fermi, exprimée telle que :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |\langle i | \vec{A} \cdot \vec{p} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.1)$$

où  $|i\rangle$  est l'état initial, dépendant du vecteur d'onde initial  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{A}$ , le potentiel vecteur, et  $\vec{p}$ , l'impulsion des électrons.

La mesure du coefficient d'absorption ne peut se faire en principe qu'en transmission, avec la mesure de la variation du flux de photons X avant et après l'échantillon. Lorsqu'on s'intéresse aux rayons X mous pour mesurer des métaux, comme dans notre cas, le coefficient d'absorption des photons est particulièrement élevé, en particulier pour des échantillons massifs qui ne transmettent pas de photons (leur coefficient d'absorption est donc maximal). La mesure de la quantité de photons absorbés se fait alors par le nombre d'électrons émis suite au processus d'absorption. Plus les photons sont absorbés, plus le nombre d'électrons émis est important. Cette proportionnalité est bien établie, même si le processus réel est plus complexe qu'un simple processus d'absorption. Dans le traitement des signaux mesurés, comme par exemple le dichroïsme magnétique, la profondeur atteinte par les photons (ou profondeur de pénétration) et celle d'où peuvent sortir les électrons (ou libre parcours moyen) sont variables en fonction de l'énergie de photons et du matériau étudié. Il faut prendre en compte cette variation pour obtenir des résultats quantitatifs lors d'une analyse chimique des matériaux.

Les électrons émis par la surface étudiée sont rapidement remplacés par les électrons issus de la mise à la masse de l'échantillon. Lors de ce type de mesures, nous mesurons le courant échantillon à l'aide d'un picoampèremètre.

## 1.2 Spectroscopie de photoélectrons émis par rayons X

L'énergie des photons absorbés par le matériau est transférée via une excitation électronique dans l'échantillon : le flux de rayons X absorbé produit un ensemble de photoélectrons dont les énergies caractéristiques contiennent un grand nombre d'informations sur le système étudié.

À l'aide d'un analyseur d'énergie, nous pouvons mesurer le nombre d'électrons photoémis en fonction de leur énergie cinétique. L'énergie des photoélectrons s'exprime comme suit :

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (2.2)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence des photons X,  $E_b$  l'énergie de liaison des électrons avant photoémission,  $E_k$  l'énergie cinétique des photoélectrons, et  $\Phi$  l'énergie de la fonction de travail pour extraire les électrons du matériau étudié.

La photoémission est au départ une méthode de caractérisation chimique, qui permet de connaître la quantité relative de chacune des espèces atomiques présentes dans, ou à la surface de l'échantillon. Avec une bonne résolution en énergie, elle permet aussi d'observer les modifications des liaisons chimiques. Celles-ci peuvent perturber l'énergie de liaison d'un niveau électronique, ayant pour conséquence la modification de l'énergie cinétique des électrons photoémis. Elle est donc sensible à toute autre interaction qui modifie la distribution des niveaux électroniques comme par exemple l'interaction d'échange.

La figure 2.1 est un schéma de principe de la photoémission où sont représentées les valeurs énergétiques principales impliquées dans le processus de photoémission. Les spectres mesurés sont généralement exprimés en énergie de liaison  $E_B$ . Son calcul impose de connaître l'énergie du niveau de Fermi  $E_F$ . Ceci est particulièrement important dans les expériences avec le rayonnement synchrotron qui sont réalisées à énergie de photons variable. La détermination de l'énergie de liaison nulle se fait normalement à partir d'une mesure faite sur un métal noble (Au, Pt, Ag), pour lequel on connaît la distribution des états de valence, et dont nous pouvons ainsi indiquer exactement la position sur le spectre de référence.

Le schéma sur la figure 2.1 nous représente seulement les photoélectrons qui ont été créés lors de l'absorption du photon X. Ils sont appelés photoélectrons primaires. En réalité, ces électrons, avant d'être extraits de la surface, ont une grande probabilité d'interagir avec les autres électrons du solide. Ils peuvent transférer de l'énergie, échanger du moment cinétique, et en général, déclencher un processus de cascade qui conduit à la formation d'un

grand nombre d'électrons de plus faible énergie. Ces électrons sont appelés « électrons secondaires ».

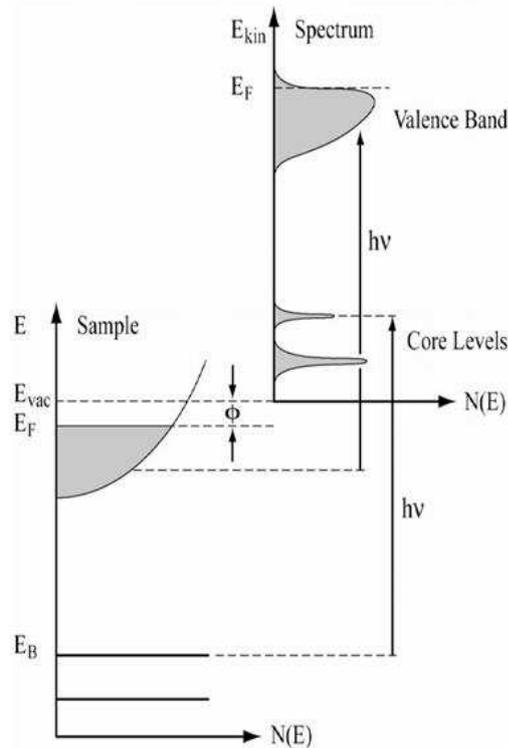


FIG. 2.1: Schéma indiquant le principe de photoémission (cours HERCULES de V. Strokov).

À une énergie de photons donnée, le nombre d'électrons secondaires est d'autant plus grand que l'énergie cinétique des photoélectrons est faible. L'extrémité inférieure de la gamme des énergies cinétiques est déterminée par le travail de sortie de la surface étudié [1]. Le travail de sortie est la valeur minimale d'énergie nécessaire pour extraire un électron de la surface d'un solide. Elle est une caractéristique de la distribution électronique à la surface, et donc de la surface étudiée. Elle dépend aussi de la présence éventuelle d'une reconstruction et évidemment de son niveau de contamination. Par exemple, dans l'or, le travail de sortie peut varier selon l'orientation de la surface, ou bien la température de celle-ci [2].

### 1.3 Émission d'électrons Auger

Le processus de création d'un électron Auger est représenté schématiquement sur la figure 2.2.

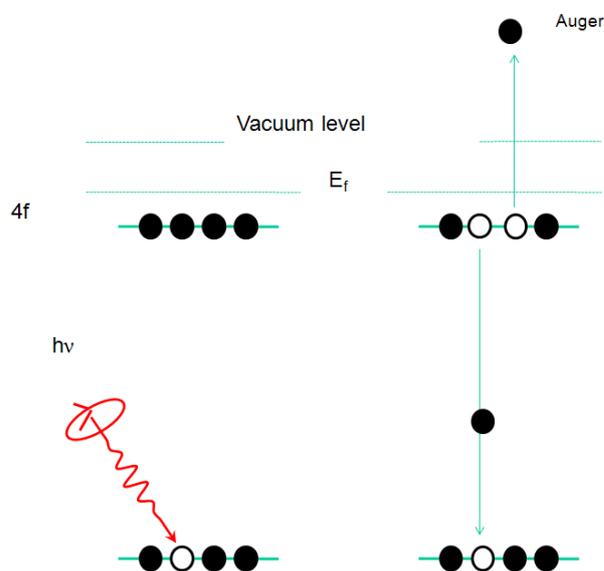


FIG. 2.2: Schéma expliquant le principe d'émission d'électrons Auger.

Suite à l'absorption d'un photon X suffisamment énergétique, un électron issu d'un niveau de cœur est photoémis. Ceci a pour conséquence l'obtention d'une lacune dans les niveaux de cœur. Par la suite, afin de minimiser l'énergie du système, un électron proche du niveau de FERMIE va se désexciter vers le niveau de cœur. Afin de compenser la forte perte énergétique de la bande, un électron issu du même niveau que l'électron désexcité est émis. L'électron émis par ce processus (appelé électron Auger) est ainsi émis dans le vide, avec une énergie cinétique égale à la différence entre le niveau de valence et le niveau de cœur comportant la lacune moins l'énergie de la fonction de travail. Nous obtenons ainsi  $E_{k_{Auger}} = E_{b_1} - E_{b_2} - \Phi$ . Il est ainsi important de noter que les électrons émis par processus Auger sont émis à une énergie cinétique fixe.

Il est important lors de mesures de photoémission de décorrélérer les électrons Auger des photoélectrons. Pour discriminer ces deux types d'émission, il suffit de varier l'énergie des photons incidents. Les électrons émis ne changeant pas d'énergie cinétique sont des électrons Auger. L'énergie de résonance Auger correspond aux énergies de liaison répertoriées dans le *X-Ray Data Booklet* [3].

### Spectroscopie Auger résonante

Lorsque le matériau est sondé par une énergie de photons correspondant à un seuil de photoémission, la quantité d'électrons photoémis est maximisée.

sée. On appelle ceci une transition Auger résonante. Lors de cette transition résonante, on excite des électrons appartenant à un niveau de cœur, de telle façon que l'énergie de photons utilisée permet une transition du niveau de cœur vers un niveau non occupé compris dans la fonction de travail du matériau. Tout comme dans une transition Auger classique, un électron d'un niveau de cœur moins lié va rayonner vers la lacune créée par l'excitation, et pour équilibrer la perte énergétique, un électron du même niveau se voit photoémis.

## 1.4 Spectroscopie de photoémission résolue angulairement

Comme énoncé en partie 1.3, les photoélectrons de niveaux électroniques proches de la bande de valence vont avoir une énergie cinétique non homogène en fonction de la direction d'observation : leur masse effective sera différente de la masse inerte. Certains analyseurs de photoélectrons sont ainsi équipés d'un détecteur à deux dimensions, et de format hémisphérique afin de pouvoir effectuer des mesures résolues en angle, technique appelée Spectroscopie de photoélectrons résolue angulairement (ARPES), comme représenté schématiquement sur la figure 2.3.

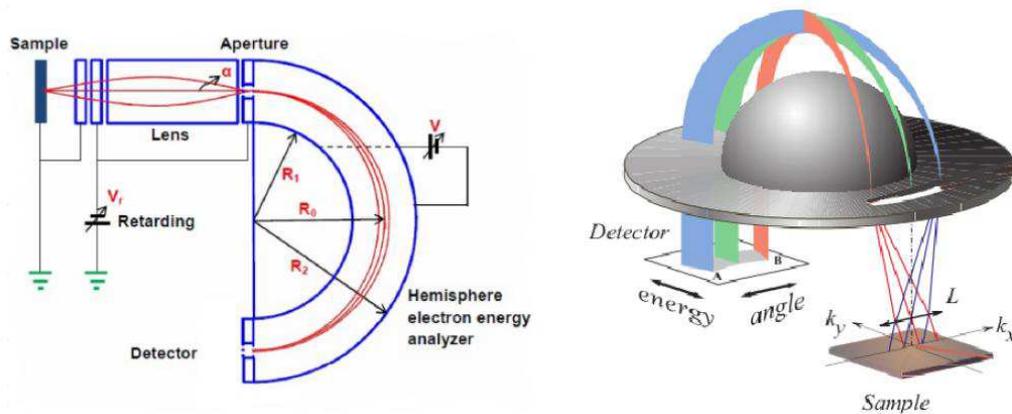


FIG. 2.3: Schéma de principe de fonctionnement d'un analyseur de photoélectrons hémisphérique, permettant d'effectuer des mesure en ARPES (cours HERCULES de V. Strokov).

Lors des mesures en ARPES, nous effectuons nos mesures projetées dans l'espace des  $\vec{k}$ , donc dans l'espace réciproque de la propagation électronique, qui est l'espace de Brillouin. La photoémission sur la bande de valence per-

met à la fois la mesure de l'énergie cinétique des électrons, associée à  $k_z$ , et également leur dispersion selon les  $k_{//}$ , associés sur le schéma aux  $k_x$ . En revanche, les  $k_{\perp}$ , associés au  $k_y$ , ne seront pas conservés. Sur le détecteur, nous obtenons l'angle d'extraction des électrons, ce qui nous permet de remonter aux dispersions en  $k_{//}$ , telles que :

$$k_{//} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \sin \theta$$

$$k_z = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( E - V_0 - \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m} \right)} \quad (2.3)$$

Le moment du photon est exprimé par  $p_{ph} = \frac{2\pi}{12400} h\nu$  pour des photons dans la gamme des X mous.

## 1.5 Mesures magnétiques spectroscopiques

### 1.5.1 Dichroïsme magnétique circulaire en absorption

Afin d'effectuer des mesures en Dichroïsme Magnétique Circulaire en absorption (XMCD), il nous faut utiliser les seuils de résonance en absorption de notre matériau. Nous pouvons choisir, lorsque nous effectuons ce type de mesures, soit de mesurer à l'aide d'un analyseur de photoémission les électrons émis dans le vide (nous mesurons alors un rendement partiel d'électrons), soit de mesurer le courant échantillon lié à tous les électrons photoémis, ainsi que ceux prisonniers de la fonction de travail. Nous mesurons de cette façon le rendement total d'électrons.

La polarisation circulaire des rayons X permet l'excitation des électrons, en suivant les règles de transition suivantes.  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = \pm 1$ . Ces deux premières règles imposent ainsi que l'action de photons imposera une transition qui modifiera le nombre quantique principal, et le niveau électronique. Les autres règles de sélection sur les transitions électroniques sont  $\Delta s = 0$ , ce qui impose une non-variation de spin lors de l'excitation,  $\Delta J = 0; \pm 1$ , qui restreint quelques possibilités de transition.

Lorsque nous utilisons une hélicité droite, nous obtenons une transition telle que  $\Delta m_l = +1$ , et pour une hélicité gauche, nous obtenons  $\Delta m_l = -1$ .

Afin de quantifier le moment magnétique d'un matériau ferromagnétique, il est possible d'appliquer, à la suite des mesures XMCD, des règles de sommes sur les Métaux de Transition (MT).

### Évaluation du moment magnétique pour un élément Terre Rare, $4f$ :

Il n'existe pas de règles de sommes clairement établies pour évaluer les moments orbital et de spin des seuils M des éléments de type Terre Rare (TR). En revanche, il est possible de déterminer leur moment en comparant les spectres d'absorption mesurés sur ces éléments. Dans le cadre d'un alliage Terre-Rare-Métal de transition, il est possible de se servir du signal XMCD du métal de transition pour normaliser le signal dichroïque de la terre-rare, mais lors de l'étude d'une terre-rare, il faut se référer systématiquement à la littérature, et normaliser les spectres mesurés aux spectres de référence. Nous pouvons ainsi remonter à une estimation approximative du moment magnétique d'une Terre Rare en menant une étude comparative à la littérature.

#### 1.5.2 Dichroïsme magnétique circulaire distribué angulairement

L'origine du Dichroïsme Magnétique Circulaire Distribué Angulairement (MCDAD) (mesuré en XPS) est lié aux sections efficaces, qui sont définies par la règle d'or de Fermi, présentée précédemment.

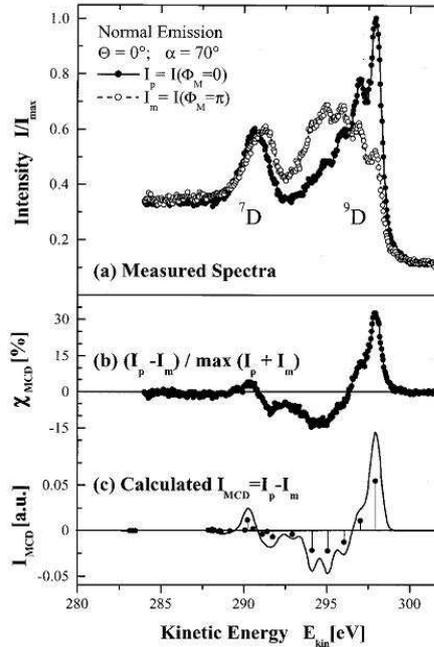


FIG. 2.4: Mesures dichroïques sur le niveau  $4d$  du  $Gd$ , dichroïsme tiré de ces mesures, et dichroïsme calculé sur le  $Gd(0001)$ . (Fadley, 2001)

Le vecteur d'onde initial dépend de l'aimantation du matériau  $\vec{M}$ , qui favorise certaines énergies de liaison, et entraîne le fait que certains multiplets présentent une variation de population comparativement entre les deux orientations de l'aimantation de la couche magnétique.

Des études sur le Dichroïsme Magnétique Circulaire Distribué Angulairement (MCDAD) ont été réalisées sur les niveaux de cœur  $4d$  et  $4f$  en fonction de la température, jusqu'à la température de Curie, qui correspond à la disparition du ferromagnétisme, et donc du dichroïsme magnétique.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 2.4, les mesures et les prédictions théoriques sont en accord pour le dichroïsme sur le niveau  $4d$ . Celui-ci se montre, dans la partie théorique, subdivisé en multiplets, très discernables les uns des autres. La différence principale entre la courbe expérimentale et la courbe théorique est liée au fait que les mesures ont été réalisées avec une résolution ne permettant pas de discriminer suffisamment les multiplets.

## 2 Effet Kerr magnéto-Optique

L'Effet Kerr Magnéto-Optique (MOKE) est une manière optique de sonder le comportement magnétique des couches minces. Cette méthode ne permet pas de mesurer quantitativement l'aimantation de la couche.

Le principe est de sonder la surface d'un matériau à l'aide un faisceau laser incident polarisé linéairement, et d'observer la variation de polarisation du faisceau réfléchi en fonction de la variation d'orientation magnétique de l'échantillon.

Nous pouvons dans un premier temps représenter mathématiquement le comportement du rayonnement laser sous l'action de l'Effet Kerr Magnéto-Optique par un formalisme de Jones, qui est un outil efficace de description polarimétrique de la lumière [4]. Ce formalisme permet d'exprimer mathématiquement une représentation de polarisation lumineuse, ainsi que ses changements sous l'influence des différents objets optiques présent sur le trajet. C'est un outil matriciel, où les différentes polarisations seront représentées par des vecteurs, comme suit :

$$p = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, s = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, l = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}, r = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

respectivement pour des polarisations linéaire horizontale, linéaire verticale, circulaire gauche et circulaire droite.

Les polarisations circulaires gauche et droite présentent simplement des phases opposées. Une polarisation elliptique est décrite par une combinaison entre une polarisation linéaire et une polarisation circulaire.

Nous pouvons également représenter les différents éléments optiques présents sur le trajet de la lumière laser. Les éléments optiques sont représentés par une matrice décrivant mathématiquement leur effet sur la polarisation lumineuse, et éventuellement l'atténuation de par l'apposition d'un coefficient.

Un polariseur est un élément optique qui ne laisse passer que la lumière polarisée linéairement selon un axe. La matrice associée dans le formalisme de Jones est la suivante :

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Une lame demi-onde, qui permet de faire tourner l'orientation du vecteur polarisation (tout en la gardant linéaire) en sortie de celle-ci est représentée comme suit :

$$B = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Pour représenter les rotations de chacun des différents éléments optiques, nous encadrons chacun d'eux par la matrice :

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

où  $\theta$  est l'angle de l'axe de objet par rapport à l'horizontale. Ainsi, le milieu étudié (couche mince magnétique) se montre comme un élément optique modifiant la polarisation de la lumière (rotation de l'axe de polarisation, apparition d'ellipticité), muni de plus d'un facteur d'absorption. L'Effet Kerr Magnéto-Optique est étudié par réflexion sur l'échantillon.

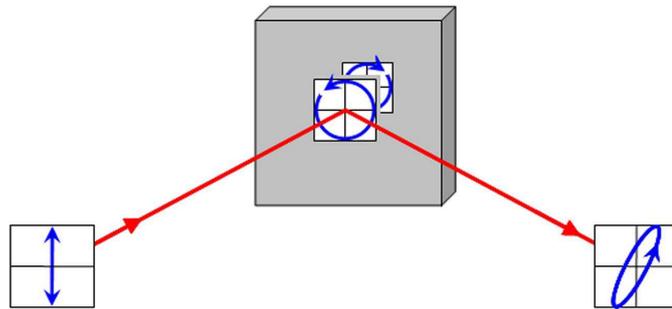


FIG. 2.5: Principe d'une mesure MOKE (Dalla Longa, Thèse).

Sur la figure 2.5, la surface de l'échantillon est représentée en gris. La polarisation incidente est linéaire (verticale ou horizontale suivant la configuration voulue), et symbolisée sur le carré de gauche. Les deux carrés situés au milieu de la figure représentent l'action du Modulateur PhotoÉlastique (PEM) sur la polarisation incidente.

En effet, le PEM est constitué d'un bloc de silice, qui est comprimé et étiré de façon périodique, de manière à apporter une modulation, dans le but d'augmenter le rapport signal sur bruit. Cette action sur la silice permet de modifier la polarisation du faisceau laser : de par les propriétés optiques de la silice, son étirement et sa compression vont induire une phase, et rendre la polarisation incident linéaire circulaire gauche et circulaire droite.

Suivant la géométrie de la mesure, et l'orientation de l'anisotropie de la couche, nous pouvons mesurer différentes configurations de l'expérience :

- Configuration longitudinale : l'aimantation de l'échantillon est planaire, et le champ extérieur parallèle à la surface également. Le faisceau laser est parallèle au champ extérieur.
- Configuration transverse : le laser de mesure est orienté perpendiculairement au champ extérieur.
- Configuration polaire : l'aimantation de l'échantillon est perpendiculaire à la couche, le champ extérieur est appliqué dans le sens de l'aimantation, et l'incidence du laser est le plus proche possible de la normale à la surface.

Pour un vecteur électrique incident  $\vec{E}$ , nous nommons la polarisation  $\vec{P}$  (linéaire), telle que :

$$\vec{P} = \bar{\chi}^{\{1\}}(\vec{r}, \vec{r}') \cdot \vec{E}(\vec{r}') dr' + \bar{\chi}^{\{2\}}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'') \cdot \vec{E}(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}'') dr' dr'' + \dots \quad (2.8)$$

avec  $\bar{\chi}^{\{n\}}$ , le tenseur de susceptibilité optique d'ordre  $n$ .

L'effet Kerr est un effet linéaire, dont l'action est schématisée sur la figure 2.5. Ainsi, nous négligeons les termes supérieurs à l'ordre 1 pour les mesures réalisées [5, 6].

Le tenseur de susceptibilité optique est directement relié au tenseur de susceptibilité diélectrique :  $\bar{\chi}_{ij}^{\{1\}} = \frac{1}{4\pi} (\epsilon_{ij}^{\{1\}} - \delta_{ij})$ , avec  $\epsilon_{ij}^{\{1\}}$  le tenseur de susceptibilité diélectrique au premier ordre, que nous pouvons représenter sous la forme suivante :

$$\epsilon_{ij}^{\{1\}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

avec les coefficients  $\epsilon_{\alpha\beta}$  complexes.

Dans le cadre de l'études des matériaux magnétiques, les éléments non diagonaux dépendent de l'aimantation. Lors des mesures Kerr en configuration polaire, nous considérons l'axe  $z$  comme parallèle à la fois à la propagation de la lumière, et à l'aimantation du matériau. Le tenseur diélectrique obtenu devient donc [7] :

$$\epsilon_{ij}^{\{1\}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{xx} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

À partir de ces indices, on peut définir la rotation Kerr  $\theta_K$ , ainsi que l'ellipticité  $\eta_K$ , telles que :

$$\theta_K - i\eta_K = \frac{-i\epsilon_{xy}}{(\epsilon_{xx} - 1)(\epsilon_{xx})^{1/2}} \quad (2.11)$$

La variation de la réflectivité, exprimée  $\Delta R/R$ , est reliée à l'ellipticité :

$$\eta_K = -\arctan \frac{\Delta R}{4R} \quad (2.12)$$

La modulation rentre aussi en compte dans le calcul de l'intensité mesurée. Elle est exprimée sous la forme  $\phi = \phi_0 \sin \omega t$ . L'intensité mesurée s'exprime au final comme suit :

$$I = I_0 R \left[ 1 + \frac{\Delta R}{R} \sin \phi + \sin 2(\theta_K) \cos \phi \right] \quad (2.13)$$

Cette intensité est mesurée après réflexion sur l'échantillon. Dans ce but on place un polariseur rectiligne servant d'analyseur. Celui-ci permet de faire une projection de la polarisation du faisceau. Nous relierons donc directement la variation d'intensité en sortie du polariseur à la variation de rotation.

Lors des mesures Kerr, nous mesurons ainsi la variation de la rotation Kerr en fonction du changement d'orientation magnétique de la couche étudiée, en prenant pour référence la mesure initiale. Nous exprimons donc la variation de rotation Kerr comme suit :  $\frac{\Delta\theta}{\theta}$ , avec  $\Delta\theta$  la variation de  $\theta_K$ , et  $\theta$  la valeur initiale de mesure.

## Bibliographie

- [1] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy : Principles and Applications*. Springer, 3rd edition edition, 2010.
- [2] W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, and A. A. Holscher. The work function of gold. *Surface Science*, 5(2) :221–229, 1966.
- [3] A. C. Thompson, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, A. L. Robinson, J. H. Underwood, K.-J. Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams, J. H. Scofield, and D. Vaughan. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720, lawrence berkeley national laboratory university of california edition, 1985.
- [4] R. C. Jones. New calculus for the treatment of optical systems. *Journal of the Optical Society of America*, 31 :488–493, 1941.
- [5] F. Dalla Longa. *Laser-induced magnetization dynamics - an ultrafast journey among spins and light pulses -*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, NL, 2008.
- [6] Muhammad S. *Ultrafast Magnetization Dynamics of Lanthanide Metals and Alloys*. PhD thesis, Berlin, Freie Universität Berlin, Diss., 2012, 2012.
- [7] J. W. D. Martens, W. L. Peeters, P. Q. J. Nederpel, and M. Erman. The polar magneto-optical kerr effect and the dielectric tensor elements of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$   $0.1 \leq x \leq 1$  in the photon energy range  $0.65 \leq h\nu \leq 4.5$  eV. *Journal of Applied Physics*, 55(4) :1100, 1984.



# Chapitre 3

## Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, je présente les méthodes expérimentales que j'ai utilisées pendant mes travaux. Une partie de l'activité a été effectuée avec le rayonnement synchrotron : les techniques de Spectroscopie de Photoélectrons émis par rayons X (XPS) et de Spectroscopie d'Absorption de rayons X (XAS) nous ont permis d'analyser la structure électronique de nos échantillons. Les spécificités de la source SOLEIL, de la ligne de lumière TEMPO et du poste expérimental de photoémission sont décrites dans les paragraphes de 1 à 7.4. Les lasers pulsés utilisés pour induire la désaimantation rapide des échantillons sont présentés dans le paragraphe 6 avec les détails liés à la superposition spatiale et temporelle des faisceaux lumineux impulsionsnels. Le dispositif d'Effet Kerr Magnéto-Optique résolu en temps est décrit dans le paragraphe 3.16.

### 1 Le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron a été observé pour la première fois en 1947 par H. Pollock et R. Langmuir au sein des laboratoires de General Electric [1]. Le principe de la production de rayonnement synchrotron est d'accélérer des particules chargées (le plus souvent des électrons) de manière à leur faire atteindre des vitesses relativistes à l'intérieur d'un champ magnétique qui en dévie la trajectoire. Les équations de Maxwell prévoient qu'une particule chargée se déplaçant de façon non uniforme est alors amenée à émettre un rayonnement électromagnétique : le rayonnement synchrotron. Ainsi, lorsque les électrons transitent en ligne droite ils n'émettent pas de rayonnement, ils émettent des photons lorsqu'ils subissent des changements de trajectoire. Les premières expériences avec le rayonnement synchrotron ont été effectuées en parasitage sur les machines construites pour la physique des

particules. Le rayonnement était produit sur les aimants de courbure nécessaires à obtenir une orbite fermée. Puis, les machines ont été optimisées pour la production de rayons X. D'abord en utilisant les aimants de courbure, ensuite en développant des agencements de champs magnétiques capables d'induire des trajectoires complexes des électrons : les éléments d'insertion. Les machines de troisième génération sont caractérisés par une petite taille du faisceau d'électrons (petite source, haute brillance) et par un grand nombre de sections droites nécessaires pour l'installation des éléments d'insertion : onduleur ou *wiggler*.

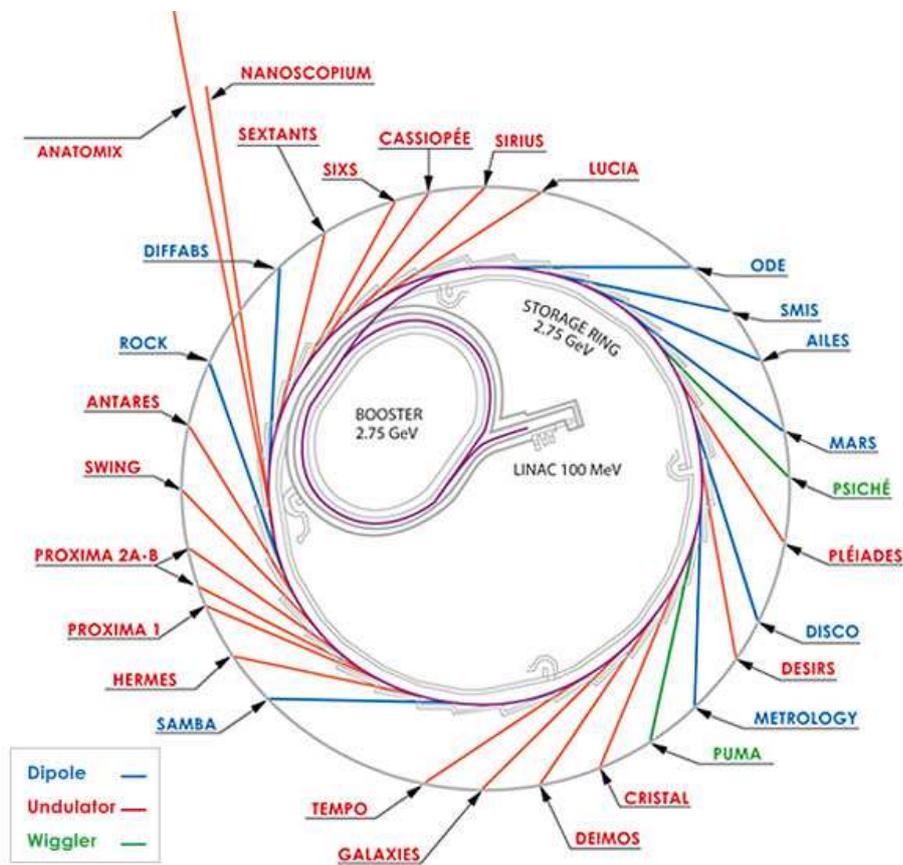


FIG. 3.1: Schéma du synchrotron SOLEIL. Les trois sources de rayonnement sont symbolisées par des couleurs différents. Au centre se situent le canon à électrons, l'accélérateur linéaire (LINAC), et le Booster. Ce dernier permet aux électrons de passer d'une énergie de 100 MeV à 2.75 GeV, qui est l'énergie d'orbite des électrons à SOLEIL.

La figure 3.1 représente Soleil, et l'organisation des lignes de lumière.

Le synchrotron Soleil fonctionne à une énergie de  $2.75\text{GeV}$  au sein de l'anneau de stockage, avec un courant de fonctionnement de  $430\text{mA}$ , et un mode d'injection *top-up* : une injection continue d'électrons est effectuée de sorte à maintenir constante le courant d'électrons dans l'anneau. À SOLEIL, les ré-injections d'électrons sont faites périodiquement pour maintenir la variation d'intensité à moins de 0.5% du courant injecté.

## 1.1 Structure temporelle du rayonnement synchrotron

Afin d'accélérer les électrons jusqu'à l'énergie nécessaire pour atteindre les  $2.75\text{GeV}$  au sein de l'anneau de stockage, et ensuite maintenir les électrons à cette énergie, il est nécessaire d'appliquer une tension à haute fréquence à l'aide des cavités disposées sur le booster et au sein de l'anneau de stockage. Celles-ci sont cadencées à  $352\text{MHz}$ , ce que nous appelons la fréquence machine de SOLEIL. Cette fréquence nous sert de référence (directement ou indirectement) pour les mesures temporelles présentées plus tard. Pour obtenir des structures temporelles différentes, ils peuvent être regroupés de différentes façons. La distribution des paquets d'électrons sur les nœuds de la radiofréquence de la machine est complètement paramétrable et a été optimisée selon les demandes des postes expérimentaux. À SOLEIL, cinq modes temporels sont disponibles : remplissage complet (ou *full filling*), le mode  $\frac{3}{4}$  (où un quart de la période ne comporte pas d'électrons), le mode  $\frac{3}{4}$  hybride (dans lequel un paquet isolé se trouve dans le quart de la période non rempli), le mode 8 paquets, et le mode paquet isolé.

La durée du paquet isolé définit la résolution temporelle des expériences pompe sonde. En mode normal, le paquet isolé présente une durée d'environ  $50\text{ps}$  (FWHM). Cette résolution peut être améliorée par l'utilisation d'un mode appelé mode *low- $\alpha$* , permettant de descendre à une résolution temporelle de l'ordre de  $7\text{ps}$ . Ce mode de fonctionnement est indépendant de la structure temporelle utilisée. Une amélioration ultérieure de la résolution temporelle peut être obtenue avec une expérience de *Slicing* [2], et atteindre une durée des impulsions des rayons X de l'ordre de la centaine de  $\text{fs}$ . Le *Slicing* consiste à utiliser un laser pour dévier légèrement des électrons du paquet isolé, afin d'obtenir des trains d'impulsions e photons plus courts. Les expériences pompe-sonde présentées dans ces travaux ont été réalisées en mode  $\frac{3}{4}$  hybride. Il est important de noter qu'un paquet de plus courte durée comporte moins d'électrons, et diminue de ce fait l'intensité des mesures effectuées. Un compromis est donc à faire entre la résolution temporelle et le temps de mesure.

## 1.2 Éléments d'insertion

Les sources de rayonnement synchrotron de troisième génération ont été étudiées avec un grand nombre de sections droites, de sorte à permettre l'installation de plusieurs éléments d'insertions. Chacun de ces éléments est optimisé pour émettre un rayonnement spécifique en termes d'énergies, de largeur de spectre, de polarisation du rayonnement. Les aimants de courbure sont encore utilisés pour des expériences qui nécessitent de couvrir des gammes d'énergie de photons très larges. Le plus grand nombre des lignes de SOLEIL ont une source de type onduleur.

Un onduleur est un élément d'insertion composé de dipôles magnétiques disposés de façon périodique. Le champ magnétique statique, comme indiqué sur le schéma 3.2 est alterné dans le sens de la longueur de l'onduleur. La présence de ce champ magnétique permet de faire osciller les électrons circulant au sein de l'anneau de stockage, ce qui permet la génération du rayonnement synchrotron dans les sections droites. La phase des aimants permet l'ajustement de la polarisation du faisceau de sortie.

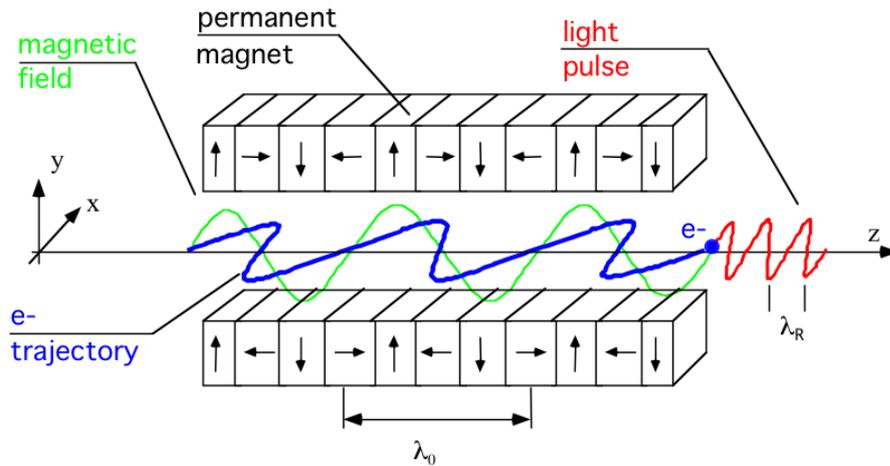


FIG. 3.2: Schéma de fonctionnement d'un onduleur

Le faisceau ainsi généré est à la fois intense, présente un spectre assez étroit en énergie, et collimaté dans le plan orbital des électrons. En sortie de l'onduleur, nous obtenons également les différentes harmoniques de la longueur d'onde désirée. Il existe un paramètre important décrivant le mouvement des électrons en sortie de l'onduleur, sans dimensions, tel que :

$$K = \frac{eB\lambda_0}{2\pi\beta m_e c} \quad (3.1)$$

avec  $e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$  la charge élémentaire,  $B$  l'induction magnétique,  $\beta$  le paramètre relativiste  $\beta = \frac{v_e}{c}$  (avec  $v_e$  la vitesse des électrons, et  $c = 299792458 m \cdot s^{-1}$ ),  $m_e$  la masse inerte de l'électron, et  $c$  la vitesse de la lumière.

Lorsque  $K \ll 1$ , nous obtenons une amplitude d'oscillations faible, et obtenons des diagrammes d'énergie de sortie étroits. Lorsque  $K \gg 1$ , l'amplitude des oscillations devient plus importante, et les diagrammes d'interférences sont plus faibles. Les spectres radiatifs obtenus deviennent de ce fait bien plus larges. Nous appelons dans ce cas un élément d'insertion appelé *Wiggler*, qui présente un spectre plus large qu'un onduleur.

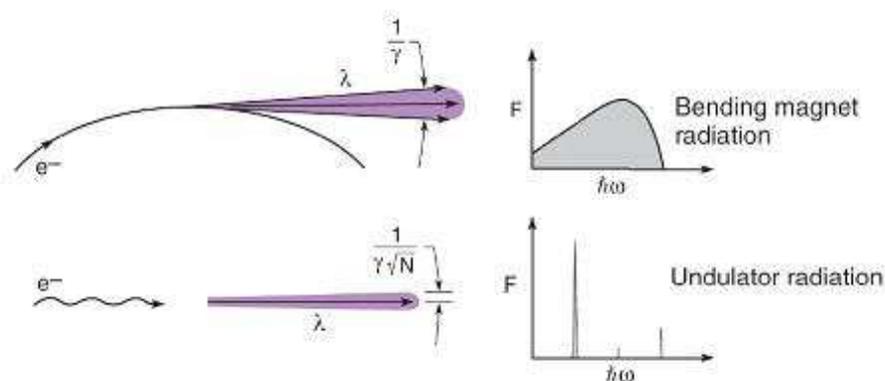


FIG. 3.3: Spectres de sortie d'un aimant de courbure (en haut) et d'un onduleur (en bas).

Sur la figure 3.3 est présentée une comparaison entre les spectres énergétiques en sortie d'un aimant de courbure et d'un élément de type onduleur. Un onduleur présente des résolutions spatiale et énergétique bien meilleures que celles d'un aimant de courbure. De plus, le taux de polarisation du faisceau en sortie d'onduleur est plus élevé qu'en sortie d'aimant de courbure (proche de 100% contre environ 60%).

## 2 Ligne de Lumière TEMPO

L'acronyme TEMPO signifie Time resolved ExperiMents on PhOtoelecTrons (Expériences de photoémission résolues en temps). C'est une ligne de lumière dont les photons sont produits dans la gamme des X-mous. Comme son nom l'indique, elle est dédiée à la photoémission résolue en temps. La gamme d'énergie des photons X est de 50 à 1500 eV [3].

## 2.1 Éléments d'insertion de la ligne TEMPO

Sur TEMPO, les onduleurs sont d'une part un APPLE II HU 44, présenté sur la figure 3.4, et le second est un APPLE II HU 80. Le chiffre apposé révèle la périodicité des aimants (44 et 80mm, respectivement). Le choix a été porté spécifiquement sur ce type d'onduleur dans un premier temps pour obtenir la gamme d'énergie dans les X-mous, mais également pour obtenir les polarisations nécessaires aux études à la fois sur les systèmes moléculaires, et sur les systèmes magnétiques : Linéaire horizontale, linéaire verticale, circulaire droite, circulaire gauche. Il est également possible de produire du faisceau polarisé elliptiquement, ou de faire tourner l'axe de polarisation linéaire.



FIG. 3.4: Photographie de l'onduleur APPLE II HU44 de la ligne TEMPO, prise lors du montage de la ligne

Il est possible d'obtenir ces polarisations grâce au fait que les onduleurs APPLE sont constitués de quatre rangées d'aimants mobiles les unes par rapport aux autres selon l'axe de propagation des électrons. Ceci nous permet de maîtriser la phase entre les aimants, et ainsi d'obtenir une polarisation totalement contrôlée des photons en sortie d'onduleur.

## 2.2 Chemins optiques

Dans cette partie, je présente les trajets des faisceaux X et laser de TEMPO, permettant les mesures de photoémission pompe/sonde résolue en temps.

### 2.2.1 Trajet du faisceau X

Le trajet qu'emprunte le faisceau X avant d'arriver dans la chambre de photoémission est présenté sur la figure 3.5. Le premier élément optique de la ligne est le miroir primaire (M1), qui absorbe la puissance émise par les onduleurs hors de la gamme d'énergie de la ligne, arrête le rayonnement de *Bremsstrahlung* en provenance de la machine et focalise le rayonnement utile sur le second élément optique : le monochromateur. Celui-ci est muni de trois différents réseaux optiques et de deux miroirs de focalisation. La densité de traits du réseau, et la variation de l'angle d'incidence permet de sélectionner finement en énergie les photons en sortie du miroir M1.

Le troisième élément optique principal est est l'ensemble des miroirs de re-focalisation. La combinaison d'un miroir torique et d'un miroir sphérique permet de focaliser le faisceau à une taille de l'ordre de  $100\mu m$  dans la chambre d'analyse du poste expérimental, où sont effectuées les mesures de photoémission et d'absorption de rayons X. Une seconde branche est disponible pour l'installation de postes expérimentaux externes. La figure 3.5 permet de visualiser l'emplacement des différents éléments optiques.

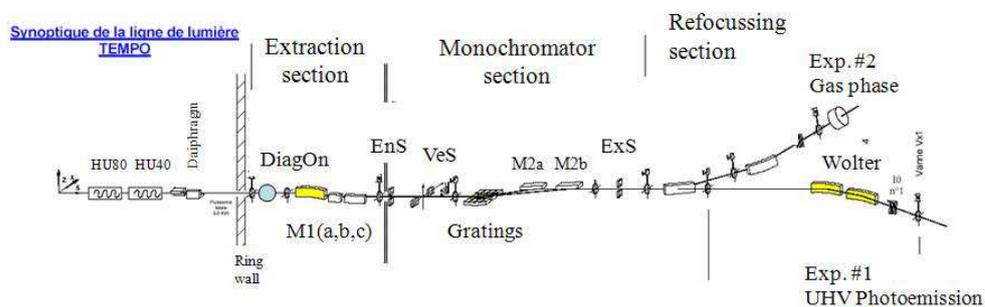


FIG. 3.5: Schéma synoptique de la ligne de lumière TEMPO

### 2.2.2 Trajet du faisceau laser

La réalisation d'expériences pompe sonde implique de diriger et d'aligner parfaitement le faisceau de rayons X et le faisceau laser de pompe sur l'échantillon en position de mesure. Afin de travailler dans des conditions de sécurité optimales, le laser pulsé se trouve dans une cabane close, et l'acheminement du faisceau se fait via une ligne tubée d'une longueur d'environ 15m. Sept miroirs se trouvent sur le trajet entre le laser et la station expérimentale de photoémission. Ceci a pour inconvénient l'atténuation du faisceau laser, au vu de l'absorption des miroirs (dépendant de la longueur d'onde, et du revêtement des miroirs). De plus, la propagation du laser est associée à une divergence du faisceau, qui s'exprime comme suit :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \quad (3.2)$$

avec  $w$ , la taille du faisceau en fonction de la distance après la sortie du laser (ou *beamwaist*),  $z$  la distance parcourue par le faisceau, et  $z_0$ , est la portée de Rayleigh, ou profondeur de champ du laser, qui s'exprime selon :  $z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ . La profondeur de champ laser est la distance sur laquelle on estime que la divergence du laser est négligeable, c'est à dire que  $w(z) \leq \sqrt{2}w_0$ .

La divergence dépend aussi de la taille initiale du faisceau, et est inversement proportionnelle à celle-ci. Pour limiter la divergence sur une longue distance, il nous faut élargir le faisceau en sortie de cabane laser à l'aide d'un étireur de faisceau, constitué d'une lentille divergente, afin d'augmenter la taille de faisceau, puis d'une lentille convergente dans le but de la collimater. Pour optimiser l'expansion du faisceau, nous utilisons des lentilles achromatisées, et les miroirs sur le trajet optique sont des miroirs diélectriques, optimisés à la longueur d'onde de notre laser, soit 800nm. Dans le but d'obtenir des densités d'excitation suffisantes pour désaimanter les échantillons, il est nécessaire de focaliser le faisceau laser à l'aide d'une lentille convergente, placée à l'entrée de la chambre d'analyse, dont les hublots sont couverts pour assurer la sécurité optique des utilisateurs.

## 3 Poste expérimental sur la branche principale de TEMPO

La chambre d'analyse est précédée d'une section dédiée à la mesure de l'intensité du flux de photon utilisé pour les expériences. L'élément principal

est une grille d'or qui absorbe 40% de l'intensité incidente. Elle est installée sur un support isolant qui permet la mesure du courant de photoémission induit par le faisceau de mesure. Ce courant nous servira de courant de référence et à la normalisation des spectres. La chambre d'analyse comporte plusieurs instruments de mesure :

- un Picoampèremètre, qui permet la lecture du courant échantillon, utilisé pour mesurer l'absorption X en rendement total d'électrons,
- un instrument pour la mesure de diffraction des électrons lents, de marque SPECS, pour la caractérisation de l'ordre atomique à la surface des échantillons,
- un analyseur hémisphérique de photoélectrons SCIENTA SES 2002-500 pour étudier la spectroscopies de photoélectrons.

Le détecteur bidimensionnel de l'analyseur d'électrons a été modifié pour permettre de réaliser des mesures résolues en temps [4]. L'écran fluorescent et la caméra CCD, qui sont normalement utilisés pour déterminer le point d'impact de l'électron après multiplication par les Micro Channel Plate (MCP) ont été remplacés par une détection basée sur le principe de la ligne à retard. Le nuage d'électrons en sortie des MCP est détecté électriquement sur la ligne à retard montrée en figure 3.6.

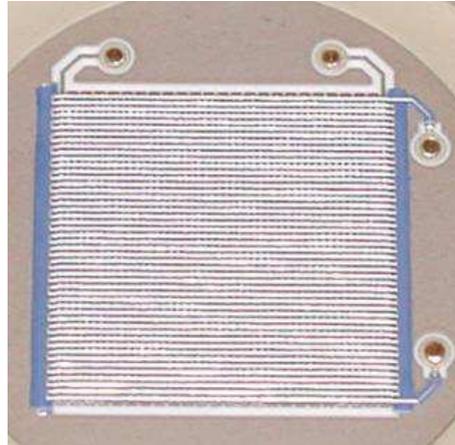


FIG. 3.6: Ligne de délai montée sur notre détecteur 2D

Le nuage d'électrons produit par la multiplication des MCP et impacte le circuit électrique en un point donné est évacué sur les deux fils vers les électrodes. Une impulsion de tension se propage donc vers les deux électrodes à partir du point d'impact. Une électronique spécifiquement développée permet de mesurer la différence entre les temps d'arrivée des impulsions sur

les électrodes. Le retard entre les temps d'arrivée permet donc de remonter à la position du point d'impact le long du fil. Deux circuits superposés permettent d'obtenir la position d'arrivée de l'impulsion de charge dans les deux directions. La résolution temporelle de  $50ps$  permet de déterminer le point d'impact avec une résolution d'environ  $100\mu m$ . Nous avons utilisé le détecteur avec une résolution spatiale réduite de  $300 * 300pixels$ . Ceci nous a permis de gérer la grande quantité d'information et construire les images du détecteur en temps réel avec une résolution de  $10ns$ .

La résolution temporelle de la mesure de photoémission est aussi dépendante du temps de vol des électrons entre l'échantillon et le détecteur à l'intérieur de l'analyseur. Plus précisément, le point limitant est la différence entre les temps de vol entre les électrons analysés. À titre d'exemple, je montre en figure 3.7 l'intensité de photoémission mesuré sur tout le détecteur bidimensionnel lors de tests effectués en mode  $\frac{3}{4}$  hybride. Le bas de la figure représente le schéma de remplissage en électron, donc l'intensité du courant machine en fonction du temps avec ce type de mode temporel. Les électrons photoémis par le paquet isolé sont bien séparés des autres et peuvent être utilisés dans des expériences pompe sonde ou un retard est appliqué entre une impulsion laser de pompe et le paquet isolé du rayonnement synchrotron.

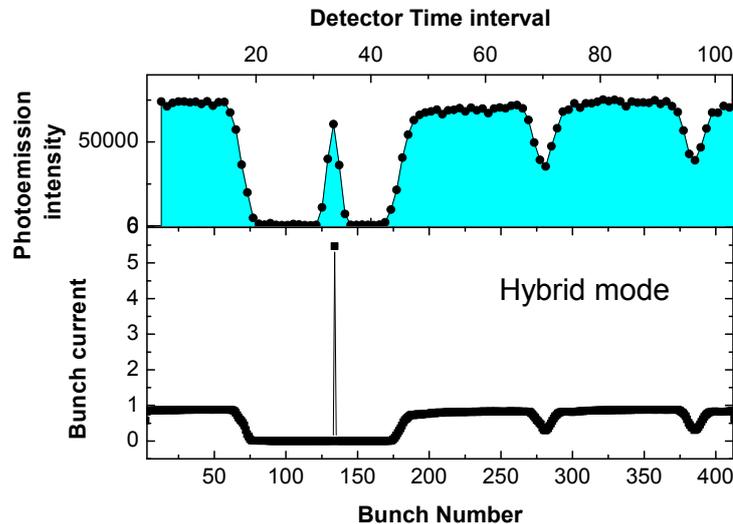


FIG. 3.7: En bas : diagramme du courant machine en mode  $\frac{3}{4}$  hybride. En haut : diagramme de photoémission mesuré en mode  $\frac{3}{4}$  hybride sur TEMPO.

Le mode normal de fonctionnement d'un analyseur SCIENTA permet d'effectuer nos mesures à l'aide de deux configurations : « fixed », où les tensions des optiques de l'analyseur sont fixes, l'intervalle en énergie du spectre de photoémission est déterminé à la fois par le détecteur et l'énergie de passage ; « Swept » où les tensions de l'analyseur sont modifiées avec le pas choisi. Les intensités mesurées à chaque position sur le détecteur sont combinées avec les valeurs de la tension d'analyse cinétique correspondante. La deuxième méthode permet de s'affranchir des imperfections dans le rendement du détecteur sur l'axe des énergies mais nous avons utilisé plus couramment la première configuration pour les mesures temporelles, du fait du plus faible temps d'acquisition nécessaire pour enregistrer les données.

## 4 L'environnement échantillon

Le positionnement de l'échantillon dans la chambre d'analyse se fait par un manipulateur à quatre degrés de liberté ( $X, Y, Z$ ) et  $\theta$ , l'angle de rotation autour de l'axe vertical. L'échantillon est transféré sur un cryostat afin de refroidir les échantillons lors de la mesure. L'environnement échantillon cryogénique pour les mesures de magnétisme est présenté sur la figure 3.8. La tête du cryostat intègre un système conique qui permet de réguler l'angle de rotation azimutale de l'échantillon autour de l'axe normale à la surface. La partie tournante est le disque central dans la figure et la rotation se fait en utilisant la fourchette de transfert (f) placée à l'arrière du porte-échantillon quand l'échantillon se trouve en position de mesure. Une fois obtenue l'orientation azimutale de l'échantillon qui permet l'observation de la région désirée de la zone de Brillouin, le contact thermique du disque est assuré par le serrage avec la fourchette de la vis (v) en figure 3.8.

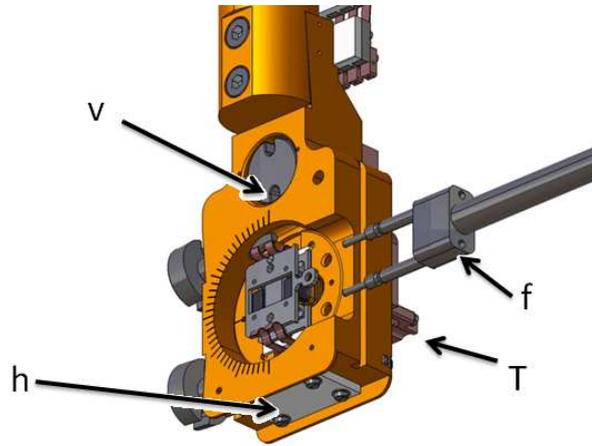


FIG. 3.8: Schéma du manipulateur cryogénique de la ligne TEMPO.

En utilisant de l'Hélium liquide, la température de l'échantillon, mesuré par la diode Pt100 (T), descend à  $52K$ . Une vérification de la température de la surface a été effectuée par la mesure du niveau de Fermi pour un échantillon d'or. À l'aide de l'élément de chauffage (h) nous pouvons augmenter la température du système de la température minimale à  $420K$ .

L'échantillon est transféré sur la tête du manipulateur, où est placé un électro-aimant en forme de fer à cheval, qui permet d'appliquer des impulsions de champ magnétique jusqu'à  $100Oe$  dans le plan de l'échantillon. Des ressorts et des vis sont placés de part et d'autre, dans le but d'améliorer le contact thermique avec le cryostat.

## 5 Chambre de préparation

Une chambre de préparation permet de nettoyer, préparer et traiter les échantillons qui vont ensuite être transférés dans la chambre d'analyse. Elle permet également de faire des dépôts *in situ*, de manière à analyser des échantillons les plus propres possibles. Pour ce faire, il est nécessaire de déposer les échantillons sous un vide poussé, et la chambre d'analyse a un vide résiduel de l'ordre de  $4.10^{-10}mbar$ ). La chambre de préparation est également équipée d'un sas d'introduction rapide à  $10^{-6}mbar$ , qui permet d'introduire de nouveaux échantillons sans étuvage systématique.

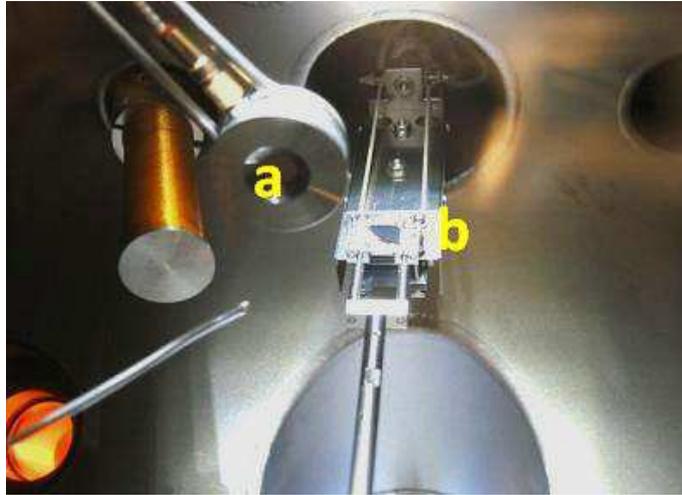


FIG. 3.9: Équipement de la chambre de préparation de la ligne : balance à quartz (en a), four à bombardement électronique (en b).

La photo 3.9 a été prise dans la chambre de préparation, et montre une partie des instruments destinés à la préparation des surfaces. Ce sont des éléments classiques pour ce genre d'applications, à savoir :

- Une balance à quartz, nous permettant d'évaluer la vitesse de dépôt des matériaux évaporés (a),
- Un four à bombardement électronique nous permettant de chauffer les échantillons jusqu'à une température de  $2000^{\circ}\text{C}$  (b),
- Des évaporateurs, à bombardement électronique également, et dont le creuset est en tungstène, ceci afin de pouvoir monter à des températures suffisamment élevées pour évaporer le métal inclus dans le creuset.
- Pour évaluer les températures des échantillons lors du chauffage, nous disposons également de deux pyromètres qui nous permettent d'évaluer des températures de  $250$  à  $2000^{\circ}\text{C}$

Grâce à ces instruments, nous sommes capables de préparer le monocristal de Tungstène W(110), puis de déposer le Gadolinium, et enfin de le recuire de manière à obtenir du Gd(0001) proprement épitaxié et uniforme sur le W(110).

## 6 Les lasers pulsés

Lors de ces travaux, nous avons utilisé deux chaînes laser différentes. L'une est un oscillateur, la seconde est un oscillateur amplifié et à cadence ajustable.

Pour les deux lasers utilisés lors de ces études, nous avons caractérisé la durée d'impulsion à l'aide d'un autocorrélateur. Les deux chaînes laser sont complémentaires et adaptées de par leur caractéristiques à chacun des types de mesures faites.

## 6.1 Oscillateur cadencé à $5MHz$

L'oscillateur non amplifié utilisé est de marque Femtolaser, modèle XL300. La puissance de sortie de ce laser est de  $300nJ$  par pulse. Le laser de pompe est un Nd :Yag VERDI V10 de marque COHERENT, et fonctionne à une longueur d'onde de  $532nm$ , et permet de pomper le cristal qui génère un faisceau à  $800nm$ . En aval se trouve un absorbant saturable, permettant la génération des impulsions laser. La partie appelée oscillateur est composée d'une cavité de Herriot [5], composée de deux miroirs diélectriques concaves où le faisceau parcourt douze fois la cavité avant d'en sortir.

Sur le trajet du faisceau, un système de prismes permet de jouer sur l'étiement/la compression du faisceau, ce qui permet de compenser d'éventuels élargissement de pulses causés par l'interaction avec les éléments optiques (lentilles, miroirs, polariseurs, lames biréfringentes,...).

### Caractérisation et optimisation des impulsions laser

Afin de caractériser le faisceau en sortie du laser, nous avons à disposition un spectromètre, servant à mesurer le spectre, ainsi qu'un autocorrélateur, servant à caractériser la durée des impulsions laser.

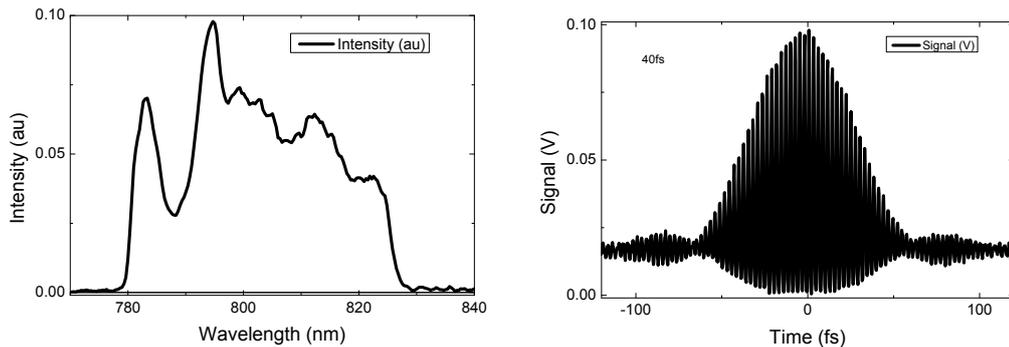


FIG. 3.10: Caractérisation des impulsions du laser FEMTOLASER XL 300. À gauche, spectre en fonction de la longueur d'onde, à droite, signal d'autocorrélation.

La figure 3.10 présente l'allure du spectre en sortie de laser à gauche, et le signal d'autocorrélation. ceux-ci sont liés de part le principe d'incertitude

qui, dans le domaine optique, prend pour forme :

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \geq \frac{1}{2\pi} \quad (3.3)$$

avec  $\Delta t$  le temps d'impulsion, et  $\Delta \nu$  la largeur du spectre dans la gamme fréquentielle.

Ainsi, lorsqu'on élargit le spectre (à cause de l'introduction d'éléments optiques par exemple), la durée d'impulsion du laser se réduit. Nous observons aussi un défaut sur le spectre d'autocorrélation : la présence de rebonds autour du pic principal. Ceci signifie que l'impulsion est de mauvaise qualité, et présente soit une préimpulsion, soit une postimpulsion. Pour le corriger, il a fallu filtrer spatialement le faisceau émergeant du laser.

Dans ce cas, l'impulsion est légèrement plus longue. En revanche, les rebonds sur le spectre d'autocorrélation sont éradiqués, ce qui signifie une suppression des spots périphériques.

L'oscillateur est cadencé à  $5MHz$ , ceci est un avantage indéniable pour effectuer des mesures résolues en temps, permettant d'augmenter la statistique de mesure, et la diminution du rapport signal sur bruit.

En revanche, la haute cadence de l'oscillateur est un inconvénient majeur pour effectuer des mesures dans des conditions ultravide, car le taux de répétition important empêche toute relaxation thermique de l'échantillon. Ainsi, lorsque la température de CURIE est dépassée, nous nous sommes trouvés incapables d'effectuer une mesure résolue en temps, car la  $T_C$  du Gd est de  $293K$ . Ce laser est donc adapté aux mesure TR-MOKE sur les échantillons MT/TR étant donné que leur  $T_C$  est plus élevée.

## 6.2 Oscillateur et amplificateur à cadence ajustable jusqu'à $282kHz$

L'oscillateur amplifié utilisé sur TEMPO pour les expériences de photoémission résolue en temps est un REGA 9050. Il est composé de trois parties : la cavité, ou oscillateur, l'amplificateur, et enfin l'étage de compression/étirement d'impulsions. L'énergie par pulse est au maximum de  $6\mu J$  par pulse, avec un taux de répétition ajustable, jusqu'à  $282kHz$ .

## 6.3 Synchronisation REGA-Rayonnement synchrotron

Afin de réaliser les expériences résolues en temps, il nous faut synchroniser les impulsions du rayonnement laser et le paquet isolé du rayonnement synchrotron.

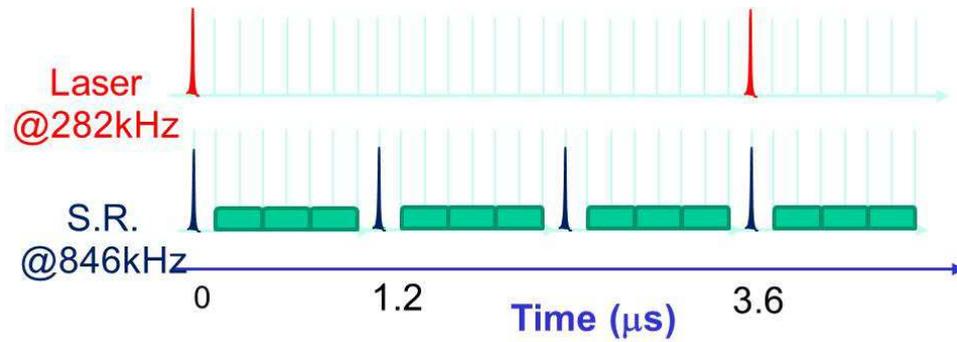


FIG. 3.11: Schéma représentant la façon dont sont faites les mesures temporelles pompe (laser)/sonde (rayonnement synchrotron) en mode  $\frac{3}{4}$  hybride.

La figure 3.11 représente schématiquement la synchronisation entre les impulsions sortant du laser REGA cadencé à  $282\text{kHz}$ , et le faisceau synchrotron en mode  $\frac{3}{4}$  hybride. Lors de la superposition temporelle du paquet isolé et du faisceau synchrotron, seul un paquet isolé sur trois se trouve superposé avec le laser. Ceci nous permet ainsi de mesurer deux références non excitées en plus de la mesure de dynamique temporelle.

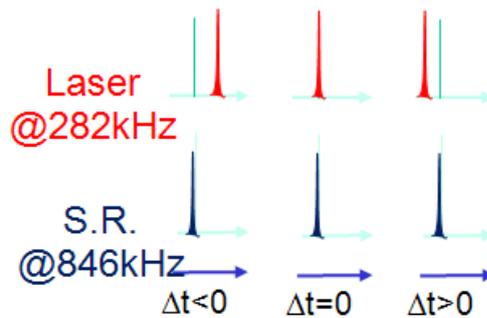


FIG. 3.12: Schéma représentant les délais pompe/sonde entre le laser et le paquet isolé.

La figure 3.12 schématise le décalage temporel lorsque nous appliquons le délai entre la pompe (laser, qui subit le décalage) et la sonde (rayonnement synchrotron).

## 7 Expériences pompe sonde

### 7.1 Principes

Le principe de ces expériences est d'exciter, ou autrement dit pomper, un matériau, puis de sonder la variation du système en fonction du décalage temporel que nous instaurons entre la pompe et la sonde. Dans ce but, il nous faut ainsi soit faire parcourir des parcours différents aux faisceaux pompe et sonde, ou bien décaler par une référence électronique les impulsions l'une par rapport à l'autre.

### 7.2 Échelles temporelles, délais optiques et électroniques.

Pour effectuer des expériences pompe/sonde résolues en temps, il est nécessaire de modifier les délais entre ces deux dernières. Pour ce faire, en fonction des expériences menées et de la configuration adoptée, nous avons utilisé deux types de génération de délai : un délai optique, et un délai de nature électronique.

#### Délai optique

Le délai optique a été utilisé dans le cadre du montage TR-MOKE. Il est constitué d'une table de translation surmontée d'un rétro réflecteur, La table de translation permet de déplacer le retro réflecteur sur une longueur de 30cm de long, ce qui correspond à un allongement du temps de parcours allant jusqu'à 2ns. Cet intervalle est suffisant pour réaliser des mesures résolues en temps sur des matériaux magnétiques, du fait de la rapidité de leur dynamique.

#### Délai électronique

Pour les expériences laser/rayonnement synchrotron, nous avons utilisé un délai électronique. L'horloge du processus de synchronisation est le signal radiofréquence des cavités de Soleil qui est disponible sur la ligne de lumière. Un boîtier électronique Synchrolock (COHERENT) ajuste la longueur de la cavité de l'oscillateur du REGA, de sorte à obtenir une fréquence de l'oscillateur qui est exactement un multiple de l'horloge Soleil. Une carte électronique (TIMBEL) développée par le groupe d'Électronique de Contrôle et d'Acquisition de SOLEIL (Jean-Paul Ricaud) produit le signal de trigger pour l'extraction des impulsions de l'amplificateur du RegA de façon synchronisé avec la période de révolution du Synchrotron. L'impulsion laser est donc naturellement synchronisée avec les impulsions synchrotron par le réglage de l'oscillateur, et le taux de répétition est variable selon les sous multiples de

la fréquence de révolution d'un paquet (un quart de la radiofréquence de SOLEIL,  $848\text{KHz}$ ) sont utilisables pour les expériences pompe/sonde. Le retard est introduit directement dans le Synchrolock par le réglage de la phase de la fréquence envoyée à l'oscillateur. Nominalelement le « jitter » de l'électronique de synchronisation, et donc la résolution temporelle ultime, est de  $300\text{fs}$ . Des mesures de photoémission en mode low- $\alpha$  ont montré que la précision dans la définition de l'échelle temporelle de l'ensemble de l'installation est inférieure à  $10\text{ps}$ .

### 7.3 Superposition physique et temporelle des faisceaux de pompe et de sonde

La superposition spatiale des faisceaux synchrotron et laser est mesuré en plaçant une photodiode de  $25\mu\text{m}$  de côté que l'on place en position de mesure sur le manipulateur. En déplaçant la diode dans le plan de la surface de l'échantillon nous pouvons mesurer les courants photoinduits indépendamment par le laser et le rayonnement synchrotron. La taille du faisceau synchrotron (FWHM) mesurée est de  $50\mu\text{m}$  sur l'axe vertical et de  $150\mu\text{m}$  sur l'axe horizontal. Le faisceau laser est circulaire avec un profil gaussien de  $250\mu\text{m}$  de largeur à mi-hauteur.

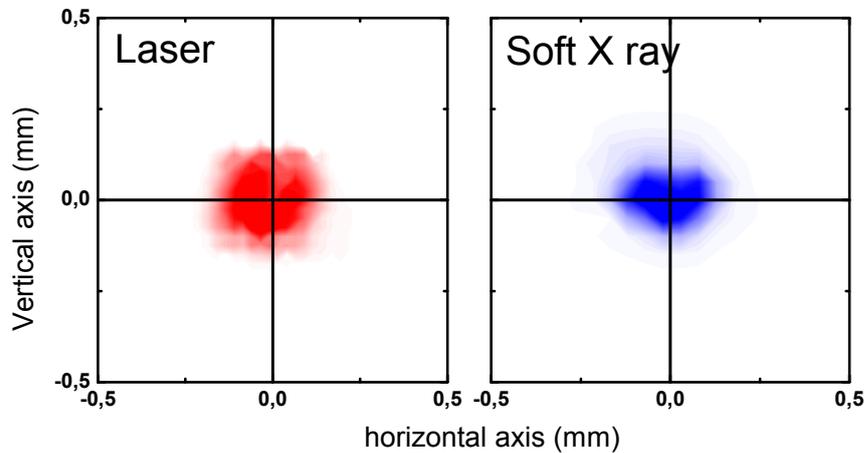


FIG. 3.13: Comparaison du spot laser et du spot synchrotron mesurée à l'aide de la photodiode, placée à la position échantillon.

Sur la figure 3.13, je présente les faisceaux laser et synchrotron mesurés

avec la diode à la position de l'échantillon. Pour la réalisation des expériences nous suivons la procédure d'alignement suivante :

- La diode est transférée sur le manipulateur et placée face au faisceau des rayons X, en maximisant le signal mesuré et en vérifiant en même temps que la diode se trouve sur l'axe de l'analyseur de photoélectrons. La position de mesure se trouve à l'intersection entre l'axe de propagation du rayonnement X et l'axe de l'analyseur d'électrons. (La résolution latérale de l'analyseur SCIENTA permet une vérification simple de cette condition).
- La taille du faisceau laser à la position échantillon est optimisée en utilisant la position de la lentille de focalisation le long de l'axe de propagation du faisceau laser.
- Le faisceau laser est déplacé sur l'échantillon de sorte à maximiser le signal mesuré dans la position de mesure du faisceau des rayons X.

Une caméra CCD équipée d'un objectif adapté est placée à un angle de  $45^\circ$  par rapport au plan horizontal. Elle permet d'observer l'échantillon en position de mesure. Les images de la diode et du faisceau laser sur la diode qui permettent de définir la position de mesure sont montrées sur les figures 3.14 a) et b).

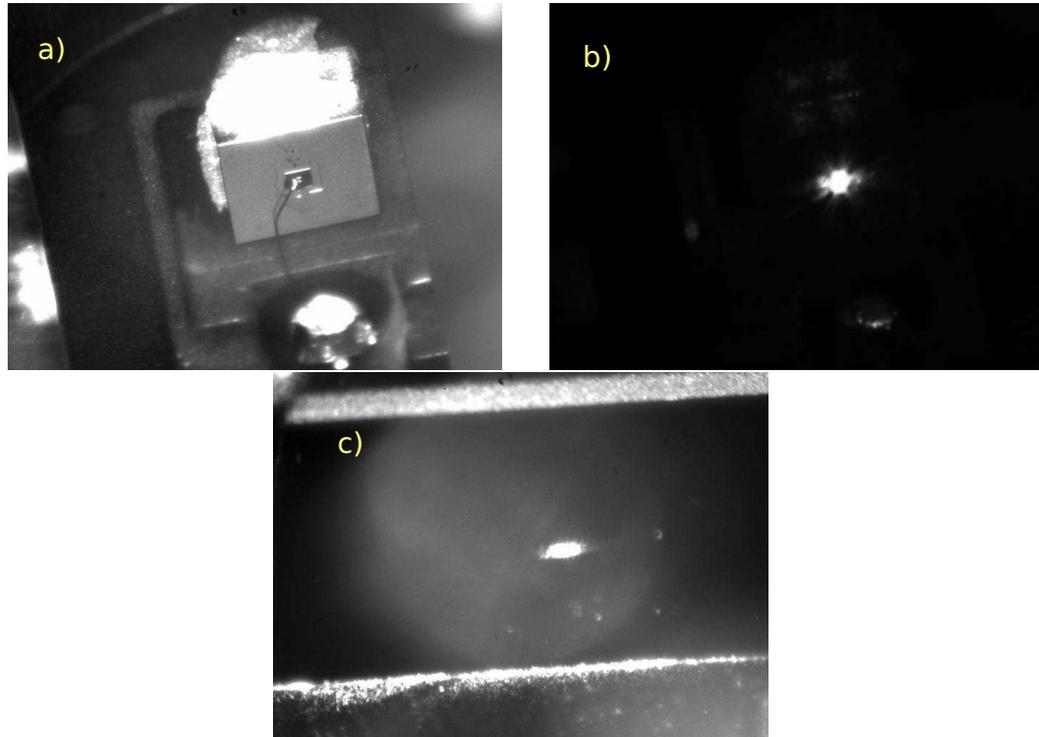


FIG. 3.14: a) Diode en position de mesure. b) Laser éclairant la diode, c) spot laser sur la surface du Gd.

Le spot laser sur la surface de l'échantillon est montré sur la figure 3.14 c). La caméra permet l'observation de l'échantillon avec un angle important par rapport au plan horizontal. La position du faisceau laser sur l'image peut être utilisée pour vérifier la stabilité de l'alignement échantillon pendant les mesures, et de centrer l'échantillon sur la même position que la diode. À cause de l'angle important entre le faisceau laser et la normale de l'échantillon en position d'analyse ( $70^\circ$ ), le spot laser se trouve étiré sur  $1mm$  au niveau de l'échantillon dans la direction horizontale.

## 7.4 Réalisation des mesures de photoémission résolue en temps

La logique d'acquisition des expériences de photoémission résolues en temps complique considérablement le processus d'acquisition et la gestion de l'information. Aux informations permettant d'identifier l'énergie cinétique et l'angle d'émission du photoélectron s'ajoute la dimension temporelle. Un processus de mesure consiste donc dans l'acquisition et l'organisation d'information dans un espace à trois dimensions : l'intensité mesurée est fonction

de l'énergie, de l'angle d'émission et du temps. Un suivi du déroulement de la mesure et une première évaluation de la qualité des résultats est indispensable pour l'acquisition de données significatives. Le logiciel de contrôle et acquisition devient donc un élément déterminant. Le logiciel dédié à la photoémission résolue en temps sur la ligne TEMPO a été développé en étroite collaboration avec Damjan Krizmancic, développeur au laboratoire TASC proche du Synchrotron ELETTRA et Giuseppe Cautero du Groupe Instrumentation d'ELETTRA, qui a construit le détecteur à ligne à retard.

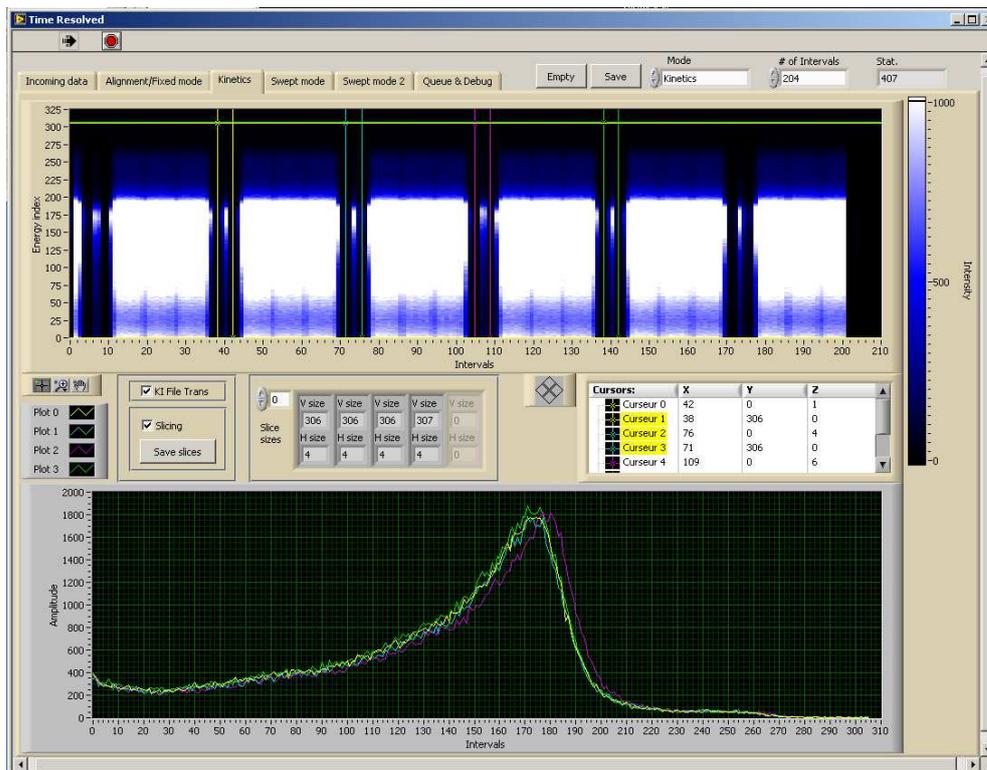


FIG. 3.15: Capture d'écran d'une mesure en photoémission résolue en temps.

La mesure, la gestion des données et leur présentation lors de l'acquisition ont été optimisées pour le suivi des expériences. La fenêtre du logiciel que nous utilisons lors des mesures pompe/sonde sans résolution angulaire est représentée en figure 3.15.

Dans la partie supérieure, on peut suivre l'ensemble des spectres mesurés. L'intensité de photoémission est présentée en gradient de couleur en fonction de l'énergie cinétique (axe vertical) et du temps d'acquisition (axe horizontal). On peut bien identifier la structure temporelle  $\frac{3}{4}$  hybride de la machine

répétée 6 fois. Des curseurs sur l'image du haut permettent de définir des régions d'intérêt dont l'intensité intégrée est reporté dans la partie inférieure de la figure 3.15. Les spectres correspondant aux régions identifiées sont donc comparables directement pendant le processus d'acquisition : les modifications subies par les pics de photoémission excités (modification de l'intensité et/ou de la position), dues au laser sont disponibles en temps réel. La courbe en violet est celle associée à l'impulsion de rayon X perturbée par l'impulsion laser. Les courbes en jaune et en vert correspondent à des mesures issues du même paquet synchrotron, mais à des délais très importants par rapport au pompage laser et la relaxation de l'échantillon, donc non excitées : elles représentent des références excellentes pendant le processus d'acquisition et lors du traitement des données qui va être réalisé par la suite.

## 7.5 Installation d'un banc de mesure par Effet Kerr magnéto-optique résolu en temps.

Le banc de mesure de l'Effet Kerr Magnéto-Optique résolu en temps (TR-MOKE) est tout d'abord constitué d'un laser pulsé, puis d'une lame séparatrice (ou BS sur le schéma) avec des coefficients  $T = 80\%$  pour la transmission, et  $R = 20\%$  pour la réflexion, permettant de séparer d'un côté le faisceau de pompe et de l'autre le faisceau de sonde. Ces valeurs ont été choisies pour avoir suffisamment de puissance sur chacune des deux branches pour effectuer les mesures désirées. Nous disposons aussi d'une ligne à retard optique, composée d'une table de translation surmontée d'un rétroreflet. Afin de mesurer l'intensité du faisceau de sonde projetée sur l'analyseur, nous disposons d'une photodiode rapide, précédée sur le trajet optique d'un Modulateur PhotoÉlastique (PEM), servant à la modulation optique. Le champ magnétique est appliqué à l'aide d'un électroaimant dont nous pouvons modifier la configuration, de telle sorte à pouvoir mesurer des échantillons présentant une aimantation planaire comme perpendiculaire à leur surface.

Les mesures sont effectuées en double modulation grâce à deux détections synchrones. L'une d'entre elles, pouvant servir à mesurer l'effet Kerr statique, en mesurant la variation de la projection de la polarisation du faisceau sonde en sortie de l'échantillon en fonction du champ appliqué (mesure  $\vec{M}(\vec{H})$ ) est synchronisée sur le PEM, et la seconde est synchronisée sur un hacheur (ou chopper) qui se trouve sur le chemin optique de la pompe, avant l'échantillon. Cette seconde modulation, combinée à la modulation du PEM, nous permet la mesure résolue en temps lorsque nous appliquons un champ permettant la saturation de l'échantillon. Nous obtenons directement notre mesure  $\theta(t)$ , ce qui permet un gain de temps de traitement de données non-négligeable,

comparé à une méthode où l'on mesure le cycle d'hystérésis. Cette méthode de double modulation permet également une limitation de l'erreur de normalisation, mais aussi une forte diminution du rapport signal sur bruit. Nous disposons également d'une caméra afin de contrôler la superposition et la taille des deux faisceaux sur l'échantillon.

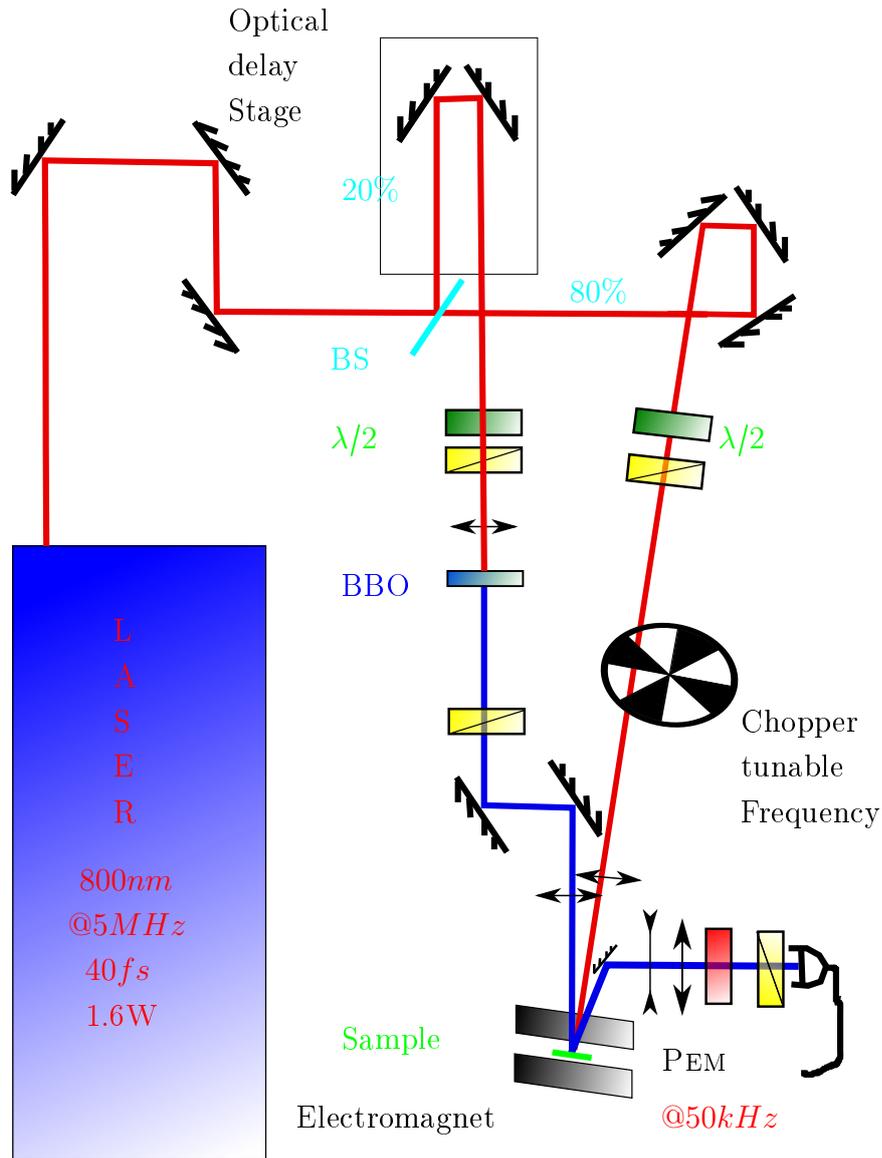


FIG. 3.16: Schéma de montage du banc de mesure TR-MOKE.

Pour effectuer ces mesures, et s'affranchir des problèmes d'interférences, nous modifions la longueur d'onde du faisceau sonde de 800 à 400nm en

utilisant un cristal à effets non linéaires, appelé cristal doubleur. Celui-ci est constitué de Bêta Borate de Baryum (BBO). Afin d'optimiser l'intensité et la polarisation du faisceau, il faut que le faisceau incident ait une polarisation linéaire bien déterminée selon les axes du cristal.

Pour effectuer une mesure sur le banc de mesure à effet KERR résolu en temps, il nous faut translater en temps réel la position sur la table de translation, comme indiqué sur la figure 3.16 qui schématise le montage final.

Dans le but de sonder différentes zones de l'échantillon, celui-ci est fixé sur une platine de translation à deux dimensions, perpendiculaires à la propagation de la pompe. Nous pouvons donc évaluer la taille et la superposition des faisceaux grâce aux bords des échantillons, en mesurant l'intensité réfléchie vers la photodiode. Ceci est une méthode similaire à ce que l'on appelle en optique la « méthode du couteau » [6].

## Bibliographie

- [1] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, and H. C. Pollock. Radiation from electrons in a synchrotron. *Physical Review*, 71(11) :829–830, 1947.
- [2] R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V. Shank, A. A. Zholents, and M. S. Zolotarev. Generation of femtosecond pulses of synchrotron radiation. *Science*, 287(5461) :2237–2240, 2000.
- [3] F Polack, M. G. Silly, C. Chauvet, B. Lagarde, N. Bergeard, M. Izquierdo, O Chubar, D. Krizmancic, M. Ribbens, J. P. Duval, C. Basset, S. Kubsy, and F. Sirotti. TEMPO : a new insertion device beamline at SOLEIL for time resolved photoelectron spectroscopy experiments on solids and interfaces. (SRI 2009, melbourne, australia, 27 september - 2 october 2009). *AIP Conference Proceedings*, 1234 :185–188, 2010.
- [4] N. Bergeard, M. G. Silly, D. Krizmancic, C. Chauvet, M. Guzzo, J. P. Ricaud, M. Izquierdo, L. Stebel, P. Pittana, R. Sergo, G. Cautero, G. Dufour, F. Rochet, and F. Sirotti. Time-resolved photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation time structure. *Journal of Synchrotron Radiation*, 18(2) :245–250, 2011.
- [5] D. Herriott, H. Kogelnik, and R. Kompfner. Off-axis paths in spherical mirror interferometers. *Appl. Opt*, 3(4) :523–526, 1964.
- [6] Y. Suzaki and A. Tachibana. Measurement of the  $\mu\text{m}$  sized radius of gaussian laser beam using the scanning knife-edge. *Applied Optics*, 14(12) :2809–2810, 1975.



# Chapitre 4

## Résultats : Effet Kerr magnéto-optique résolu en temps sur des alliages $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$ .

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les alliages amorphes Terre Rare-Métal de Transition (TR-MT) possèdent des propriétés magnéto-optiques extrêmement particulières, les rendant très attractifs dans le but de les utiliser pour l'enregistrement magnéto-optique ultra-rapide. Ainsi, l'étude de ces systèmes et la compréhension des mécanismes régissant la dynamique ultra-rapide de l'aimantation dans ces composés est un prérequis nécessaire avant de pouvoir envisager leur utilisation dans des dispositifs de stockage de l'information. Dans ce chapitre, nous présentons dans une première partie les propriétés génériques de ce type d'alliages. Puis, nous nous intéresserons plus particulièrement aux alliages  $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$ , en commençant par présenter les propriétés magnétiques statiques de ces composés en fonction de la composition et de la température. Enfin, nous nous attacherons à présenter leurs propriétés dynamiques.

Cette étude est actuellement en cours et les résultats présentés ne sont donc que des résultats préliminaires. Ils permettent déjà cependant de comprendre certains aspects de la dynamique des alliages TR-MT.

### 1 Les alliages amorphes Terre Rare-Métal de Transition

La structure magnétique des alliages amorphes TR-MT résulte des différentes interactions d'échange inter- et intra-atomiques. Tout d'abord, l'interaction d'échange entre les atomes MT ( $J_{MT-MT}$ ) se fait par l'intermédiaire

des électrons de conduction et du recouvrement des orbitales  $3d$ . Dans le cas du Fe, du Co et du Ni, et de leurs alliages, l'interaction d'échange est positive, favorisant un comportement ferromagnétique. Dans le cas des atomes de TR, l'échange est réalisé par les électrons de conduction  $5d, 6s$  qui sont eux-même polarisés par les orbitales des électrons  $4f$  dû au fort recouvrement des fonctions d'onde. Ainsi, le couplage d'échange entre les moments  $4f$  de sites voisins se fait par couplage RKKY (Ruderman Kittel Kasuya Yoshida). Ce couplage indirect est oscillant amorti et à longue distance. Enfin, le couplage entre la TR et le MT se fait par l'intermédiaire des moments de spin des électrons  $3d$  des MT et des électrons  $5d, 6s$  des RE. Cette interaction d'échange est négative donnant lieu à un alignement antiparallèle des deux moments de spin. Ainsi, en prenant en compte le couplage spin-orbite entre le moment de spin  $S_{4f}$  et le moment orbital  $L_{4f}$ , le couplage entre les aimantations des deux sous réseaux des atomes de MT et de TR est positif (ferromagnétique) dans le cas d'un élément de TR léger (couche  $4f$  moins qu'à demi remplie,  $L.S < 0$ ) et négatif (antiferromagnétique) dans le cas d'un élément de TR lourd (couche  $4f$  plus qu'à demi remplie,  $L.S > 0$ ).

Dans le cas présent, nous nous sommes intéressés aux alliages  $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$ . Le Dy étant un élément de TR lourd, le couplage entre les atomes de Co et de Dy est antiferromagnétique. Cependant, le moment résultant est donné par la somme algébrique des moments portés par chaque sous-réseau. Comme les atomes de chaque sous-réseau portent des moments magnétiques différents, le moment résultant est non nul. Ces matériaux à couplage antiferromagnétique présentant un moment résultant non nul sont qualifiés de ferrimagnétiques. Du fait de la différence des constantes de couplages des deux sous-réseaux ( $|J_{MT-MT}| > |J_{TR-TR}|$ ), les moments magnétiques de chaque sous-réseau présentent leur propre variation en température. De façon générale, le moment magnétique de la TR est fort à basse température mais diminue fortement lorsque la température augmente. Au contraire, le moment magnétique du MT est plus faible à basse température mais varie faiblement lorsque la température augmente. Cependant, le matériaux possède une température de Curie unique du fait du fort couplage entre les deux sous-réseaux. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.1, le fait que les moments magnétiques des deux sous-réseaux possèdent leur propre variation en température, on arrive à une certaine température au point où les aimantations de deux sous-réseaux sont équivalentes, se traduisant par l'annulation de l'aimantation nette. Cette température est appelée température de compensation de l'aimantation ( $T_{Mcomp}$ ). De plus, la valeur de  $T_{Mcomp}$  peut être contrôlée en modifiant les concentrations respectives des deux espèces chimiques.

Autour de cette température de compensation, l'aimantation nette reste relativement faible. Le champ démagnétisant, qui force l'aimantation d'un

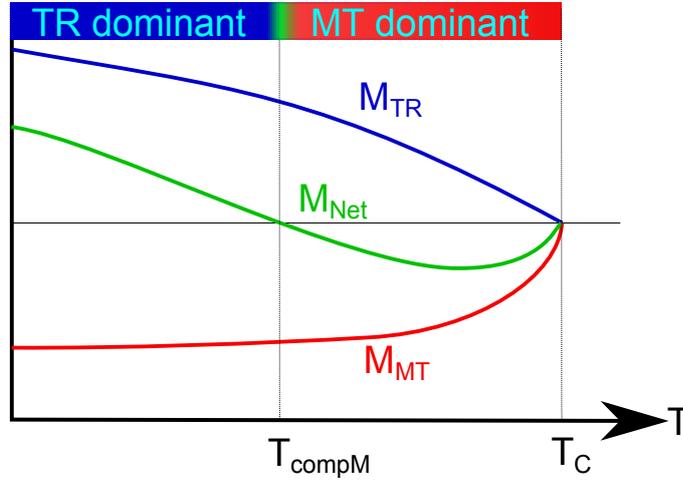


FIG. 4.1: Représentation schématique de l'évolution des aimantations respectives de la terre rare (bleu) et du métal de transition (rouge) dans un alliage TR-MT contenant une TR lourde. L'aimantation nette résultante est représentée en vert.

film mince à rester dans le plan des couches est alors très faible. De ce fait, l'anisotropie uniaxiale perpendiculaire au plan des couches devient prédominante. Ceci se traduit par une orientation de facile aimantation perpendiculaire au plan des couches.

De plus, le champ coercitif des alliages ferrimagnétiques diverge à la température de compensation. Cela peut s'expliquer simplement par des considérations énergétiques. En effet, l'énergie Zeeman associée à l'application d'un champ magnétique s'écrit  $E = -\vec{M} \cdot \vec{H}$ . Ainsi, lorsque  $M$  diminue à l'approche de  $T_{Mcomp}$ , le champ nécessaire pour vaincre la même énergie de barrière devient de plus en plus important.

Ces alliages présentent également une température de compensation du moment angulaire à laquelle le moment angulaire total s'annule. Celui-ci est défini par :

$$A_{total} = M_{TR}/|\gamma_{TR}| - M_{MT}/|\gamma_{MT}| \quad (4.1)$$

Ainsi, comme les facteurs gyromagnétiques de la TR  $\gamma_{TR}$  et du MT  $\gamma_{TR}$  ne sont pas égaux, les températures de compensation de l'aimantation et du moment angulaire peuvent être différentes. Le facteur de Landé de la TR étant plus petit que celui du MT, il en résulte que la température de compensation du moment angulaire  $T_{Lcomp}$  est supérieure à celle de l'aimantation  $T_{Mcomp}$ .

Plusieurs travaux semblent montrer que le renversement de l'aimantation

induit par excitation laser dépend fortement de la possibilité de se rapprocher suffisamment ou de dépasser la température de compensation angulaire lors de l'excitation [1, 2, 3].

## 2 Propriétés magnétiques statiques des alliages $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$

Nous avons choisi de travailler avec des alliages  $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$  et cela pour différentes raisons. La première est que, la plupart des travaux sur le renversement induit par excitation laser qui ont été menés avant cette thèse portaient sur des alliages à base de Gd. Ce dernier possède une couche  $4f$  à moitié remplie, ce qui signifie que son moment magnétique de spin est maximum et que son moment orbital est nul, le rendant dépourvu d'anisotropie magnétocristalline. Ainsi, en nous tournant vers une autre TR, il était possible d'étudier le rôle du couplage spin-orbite sur le renversement induit par impulsion laser. La deuxième raison est que ces alliages possèdent une anisotropie magnétique perpendiculaire au plan des couches, avec toutefois des champs coercitifs relativement faibles, ce qui permet de contrôler plus facilement l'état de l'aimantation sur notre banc de mesure. Enfin, ces alliages présentent également une plus faible variation de la température de compensation magnétique en fonction de la concentration en Dy [4].

Les échantillons étudiés ont été élaborés à l'Institut Jean Lamour de Nancy, par co-pulvérisation cathodique de cibles de Co et de Dy par Michel Hehn. La structure des échantillons est la suivante :

$$\text{Si/SiOx/Ta}(3\text{nm})/\text{Co}_x\text{Dy}_{(1-x)}(20\text{nm})/\text{Cu}(2\text{nm})/\text{Pt}(5\text{nm}).$$

La couche de Ta est utilisée comme couche tampon ce qui permet d'avoir une très faible rugosité ainsi qu'une bonne accroche sur le substrat d'oxyde de silicium. La bicouche de Cu/Pt est utilisée pour protéger l'échantillon de l'oxydation.

### 2.1 Influence de la composition sur le champ coercitif

Nous avons dans un premier temps étudié les propriétés statiques de ces alliages. La figure 4.2 montre l'évolution du champ coercitif en fonction de la concentration en Co.

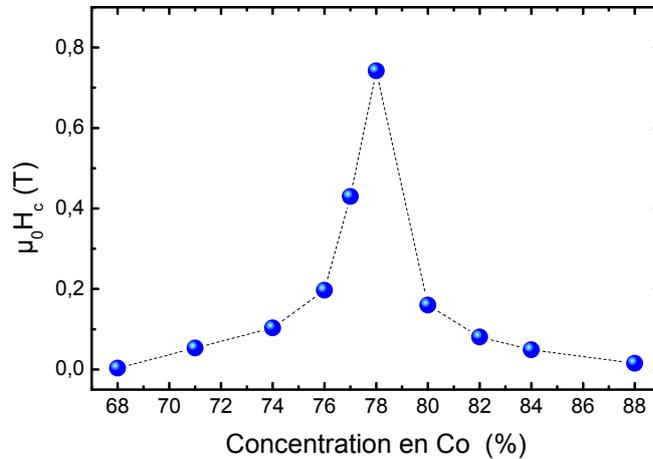


FIG. 4.2: Évolution du champ coercitif des des alliages  $Co_x Dy_{1-x}$  en fonction de la concentration en Co dans l'échantillon. Les mesures ont été réalisées à température ambiante, selon l'axe de facile aimantation de l'échantillon.

Nous pouvons voir que le champ coercitif reste relativement faible, inférieur à  $0.4T$  pour la plupart des concentrations lors des mesures à température ambiante. De plus, nous observons une divergence pour une concentration de Co de 78%. Cette divergence du champ coercitif indique que l'on se rapproche d'une composition antiferromagnétique. Nous pouvons en déduire que  $Co_{78}Dy_{22}$  possède une température de compensation de l'aimantation  $T_{Mcomp}$  proche de la température ambiante. Cela signifie que les échantillons possédant une plus faible (forte) concentration en Co possède une température de compensation au-dessus (au-dessous) de la température ambiante, comme représenté en figure 4.1.

## 2.2 Anisotropie magnétique dans les alliages $Co_x Dy_{1-x}$ : influence de la température

Afin de mieux comprendre le comportement dynamique des alliages de  $CoDy$ , nous avons cherché à étudier l'évolution en température des propriétés magnétiques et plus particulièrement l'influence de cette dernière sur l'anisotropie magnétique. Pour cela, nous avons réalisé des mesures à l'aide d'un VSM-SQUID (Magnétomètre à échantillon Vibrant-Superconducting Quantum Interference Device). Ce système permet l'application de champ magnétique jusqu'à  $7T$ , tout en variant la température de mesure de 4 à  $1000K$ . Dans notre cas, nous nous sommes contenté de mesurer l'évolution du champ

de saturation en appliquant le champ dans le plan des couches, c'est-à-dire perpendiculairement à la direction de facile aimantation observée à température ambiante (environ  $295K$ ).

Plusieurs informations peuvent être tirées de ces mesures. Tout d'abord, pour les trois échantillons  $Co_{88}Dy_{12}$ ,  $Co_{80}Dy_{20}$  et  $Co_{76}Dy_{24}$ , nous pouvons remarquer deux contributions distinctes au signal magnétique. Une première contribution présentant un signal variant de façon abrupte à faible champ, ce qui est caractéristique d'un axe de facile aimantation. Une seconde contribution, présentant une variation plus douce de l'aimantation et nécessitant un champ appliqué bien plus important pour arriver à saturation. Celle-ci est caractéristique de mesures effectuées en appliquant le champ magnétique suivant une direction orthogonale à l'axe d'anisotropie. La présence de ces deux contributions rend l'analyse des courbes très compliquée.

Cependant, nous pouvons tout de même évaluer l'évolution du champ de saturation en fonction de la température pour ces différents échantillons. Les résultats sont présentés sur la figure 4.4.

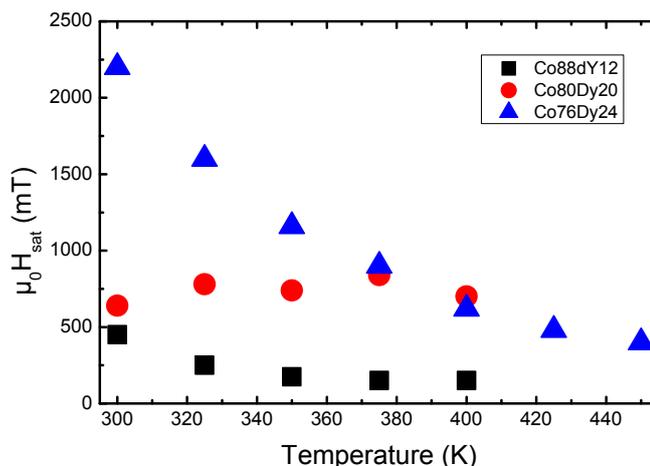


FIG. 4.4: Évolution du champ de saturation des échantillons  $Co_{88}Dy_{12}$  (■),  $Co_{80}Dy_{20}$  (●) et  $Co_{76}Dy_{24}$  (▲) en fonction de la température.

Nous remarquons tout d'abord que le champ de saturation dépend fortement des concentrations relatives de Co et de Dy dans les alliages. En effet, pour une température de  $300K$ , le champ de saturation augmente de  $0.45T$  à  $2.2T$  lorsque la concentration de Co diminue de  $88\%$  à  $76\%$ . De plus, pour ces deux échantillons, nous pouvons voir que le champ de saturation chute fortement lorsque la température augmente. En analysant les cycles présentés en

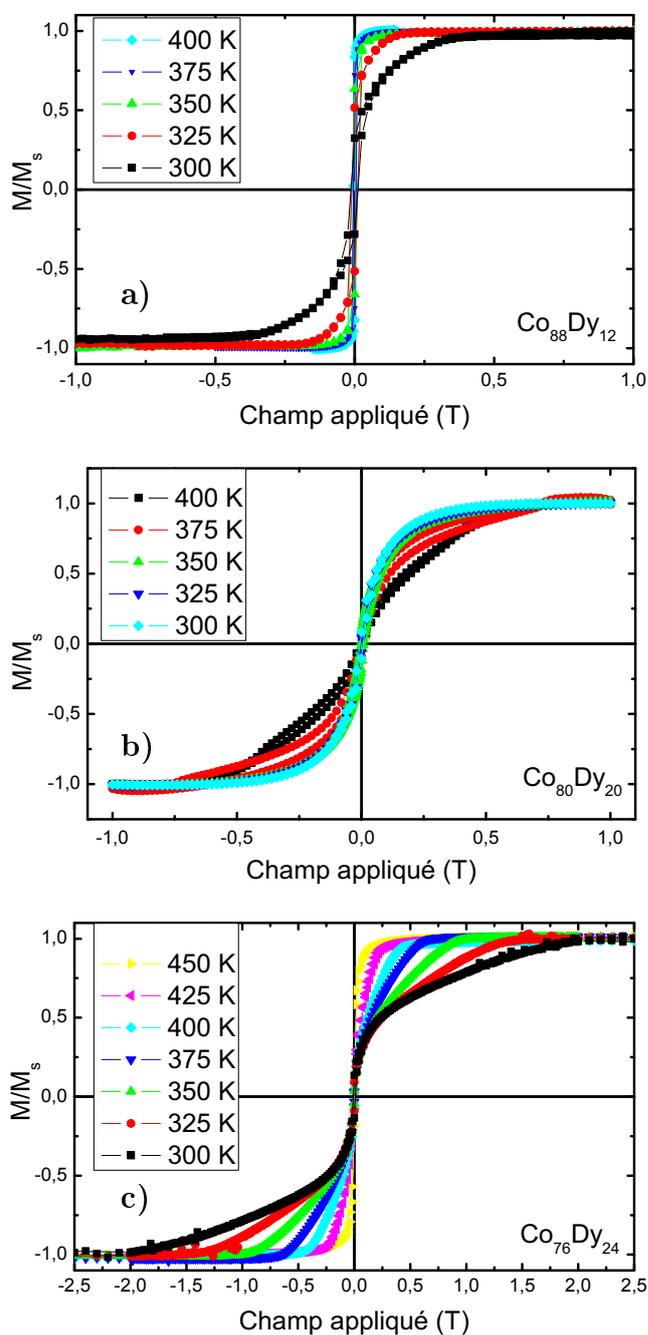


FIG. 4.3: Cycle d'hystérésis mesurés en VSM-SQUID sur des échantillons de a)  $Co_{88}Dy_{12}$ , b)  $Co_{80}Dy_{20}$  et c)  $Co_{76}Dy_{24}$ . Le champ magnétique est appliqué dans le plan des couches et les mesures ont été effectuées à différentes températures.

figure 4.3, nous pouvons voir que cette diminution s'accompagne d'une augmentation de la proportion de l'aimantation se retournant pour un champ appliqué très faible, inférieur à  $5mT$ . Cela signifie que l'élévation de température entraîne une modification simultanée de l'anisotropie magnétique et de l'aimantation, induisant pour ces deux échantillons une rotation de la direction de facile aimantation hors du plan à basse température vers une direction de facile aimantation dans le plan lorsque la température augmente. Ces résultats nous permettront de mieux comprendre les mesures d'effet Kerr résolu en temps.

Le cas de l'échantillon  $Co_{80}Dy_{20}$  est plus complexe. Le champ de saturation semble légèrement augmenter avec la température. Alors que les cycles n'évoluent guère pour les plus faibles températures, une modification de la forme du cycle est observée à partir de  $375K$ . Dans ce cas, nous sommes très proches de la compensation magnétique résultant en une aimantation nette très faible et donc un champ démagnétisant quasiment nul. Ceci pourrait expliquer l'absence de réorientation de l'axe de facile aimantation.

### 3 Dynamique de l'aimantation au sein des alliages $Co_xDy_{1-x}$

Dans la partie précédente, nous avons présenté les propriétés magnétiques statiques des alliages  $Co_xDy_{1-x}$ . Dans cette section, nous allons nous intéresser aux propriétés magnétiques dynamiques de ces alliages en fonction de la densité d'excitation et de leurs compositions. Les mesures ont été réalisées dans la géométrie décrite dans le paragraphe 7.5. Une mesure est effectuée pour les deux directions opposées de l'aimantation, et le signal résultant provient de la différence entre ces deux mesures. Cela nous permet d'éliminer les artefacts ou les variations de réflectivité induits par l'excitation laser. Le champ magnétique est appliqué suivant l'axe de facile aimantation, c'est à dire perpendiculairement au plan des couches.

#### 3.1 Dynamique de l'aimantation aux temps courts dans les alliages $Co_xDy_{1-x}$

Nous allons dans un premier temps nous focaliser sur les temps courts correspondant aux premières picosecondes qui suivent l'excitation laser. La variation de la rotation Kerr induite par une impulsion laser pour les alliages  $Co_{88}Dy_{12}$ ,  $Co_{80}Dy_{20}$  et  $Co_{76}Dy_{24}$  est présentée sur la figure 4.5.

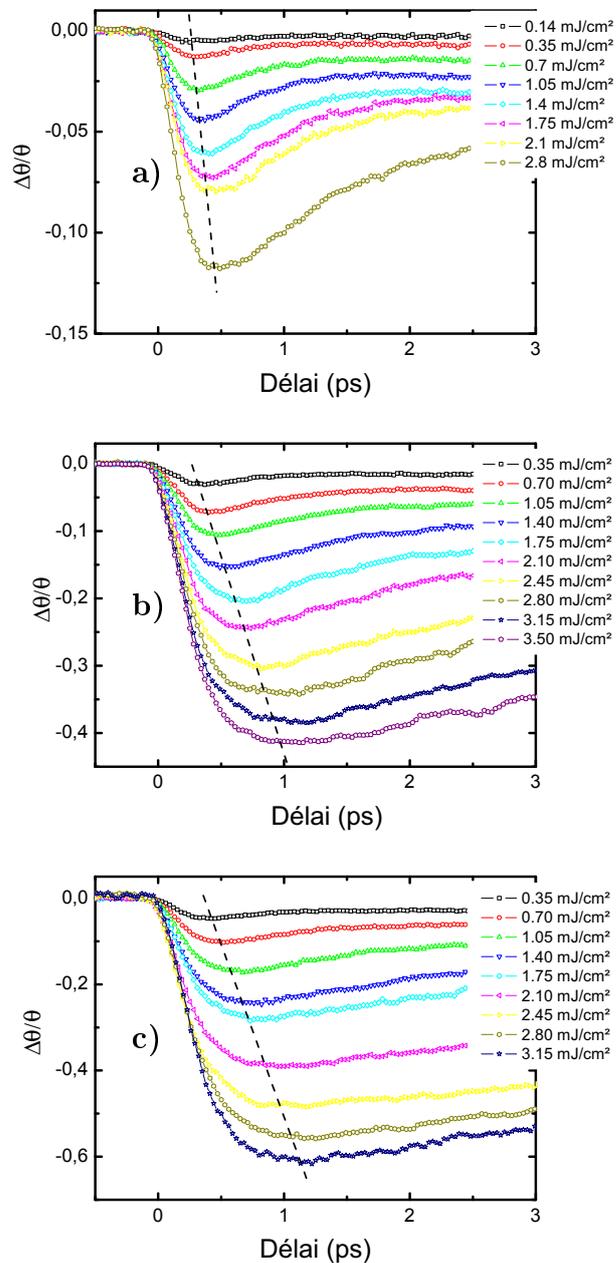


FIG. 4.5: Variation de la rotation Kerr induite par excitation laser et mesurée pour les alliages a)  $Co_{88}Dy_{12}$ , b)  $Co_{80}Dy_{20}$  et c)  $Co_{76}Dy_{24}$ . Les lignes en pointillés indiquent l'évolution du maximum de désaimantation en fonction de la densité d'excitation, pour une température de mesure de 300K.

Dans le cas des trois alliages étudiés, la désaimantation induite par l'excitation laser se traduit tout d'abord par une diminution de la rotation Kerr durant la première picoseconde. Puis, un recouvrement du signal Kerr correspondant à une relaxation du système magnétique entraînée par l'interaction électrons-phonons s'établit en quelques picosecondes. Le temps caractéristique de désaimantation et de relaxation dépendent fortement de la densité d'excitation ainsi que de la composition des alliages.

### Influence de la densité d'excitation sur la dynamique de désaimantation

Tout d'abord, remarquons que pour une même densité d'excitation, la désaimantation devient plus importante lorsque la concentration en Dy augmente au sein de l'alliage. Cela peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration en Dy réduit la température de Curie [5]. Pour des concentrations riches en Dy, l'excitation laser permet de franchir la température de compensation [6].

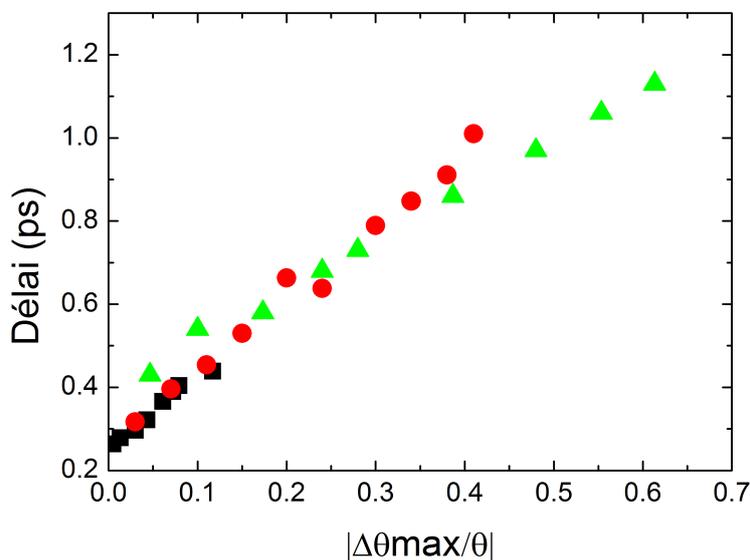


FIG. 4.6: Évolution du délai correspondant à la désaimantation maximum en fonction de l'amplitude du changement de la rotation Kerr pour les alliages  $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$  (■),  $\text{Co}_{80}\text{Dy}_{20}$  (●) et  $\text{Co}_{76}\text{Dy}_{24}$  (▲). Cette mesure a été effectuée à température ambiante.

Afin d'évaluer plus précisément, l'influence de la densité d'excitation sur la réponse des alliages  $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$ , nous avons dans un premier temps essayé d'ajuster les courbes présentées sur la figure 4.5 à l'aide d'un modèle à trois températures [7]. Nous avons alors remarqué qu'il était difficile d'extraire les temps caractéristiques de désaimantation et de relaxation à cause de problèmes de convergence. Nous avons donc choisi de présenter la variation du délai pour lequel la variation de la rotation Kerr est maximum en fonction de l'amplitude de cette dernière. Les résultats sont présentés sur la figure 4.6. Pour les trois alliages étudiés, l'évolution du délai présentant le maximum de variation de la rotation Kerr varie linéairement en fonction de l'amplitude de désaimantation. De plus, la pente des courbes varie peu en fonction de la concentration en Dy. Bien qu'une faible différence puisse être observée pour l'échantillon contenant 24% de Dy, des mesures complémentaires doivent être effectuées afin de pouvoir s'assurer de ce dernier point. Ces résultats sont similaires à ce qui a été observé dans le cas d'un métal ou d'un alliage ferromagnétique [8].

Les mesure par TR-MOKE sont principalement sensibles aux électrons de valence, étant donné la faible énergie de sonde utilisée ( $3.01\text{eV}$ ). Une étude récente a montré l'influence de la composition De l'alliage sur la dynamique des deux différents sous réseaux, au sein des alliages de  $\text{Co}_x\text{Tb}_{1-x}$  et  $\text{Co}_x\text{Gd}_{1-x}$ , et ce en fonction de la variation de la température de compensation des échantillons [6]. Cette variation est effective aussi bien sur la TR que sur le MT. Une étude complémentantaire est ainsi intéressante à mener dans cette direction sur les échantillons de CoDy utilisés lors cette étude.

### 3.2 Dynamique de l'aimantation aux temps longs dans les alliages $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$

La volonté de réaliser une étude sur la dynamique de ces alliages aux temps plus longs provient à la base de la difficulté à analyser les mesures présentées dans le paragraphe précédent à l'aide d'un modèle à trois températures [9, 7]. Les mêmes échantillons ont alors été mesurés mais cette fois-ci jusqu'à des délais entre la pompe et la sonde allant jusqu'à  $2\text{ns}$ . Les résultats obtenus sur les alliages  $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ ,  $\text{Co}_{80}\text{Dy}_{20}$  et  $\text{Co}_{76}\text{Dy}_{24}$  sont présentés sur la figure 4.7.

Nous remarquons que pour ces trois échantillons, un second saut de la rotation du signal Kerr apparaît après un délai d'environ  $200\text{ps}$ . Alors que le délai correspondant à l'apparition de ce phénomène ne semble pas dépendre de la concentration en Dy dans nos alliages, le délai correspondant au maximum d'amplitude varie lui très fortement en fonction de ce paramètre. Cela

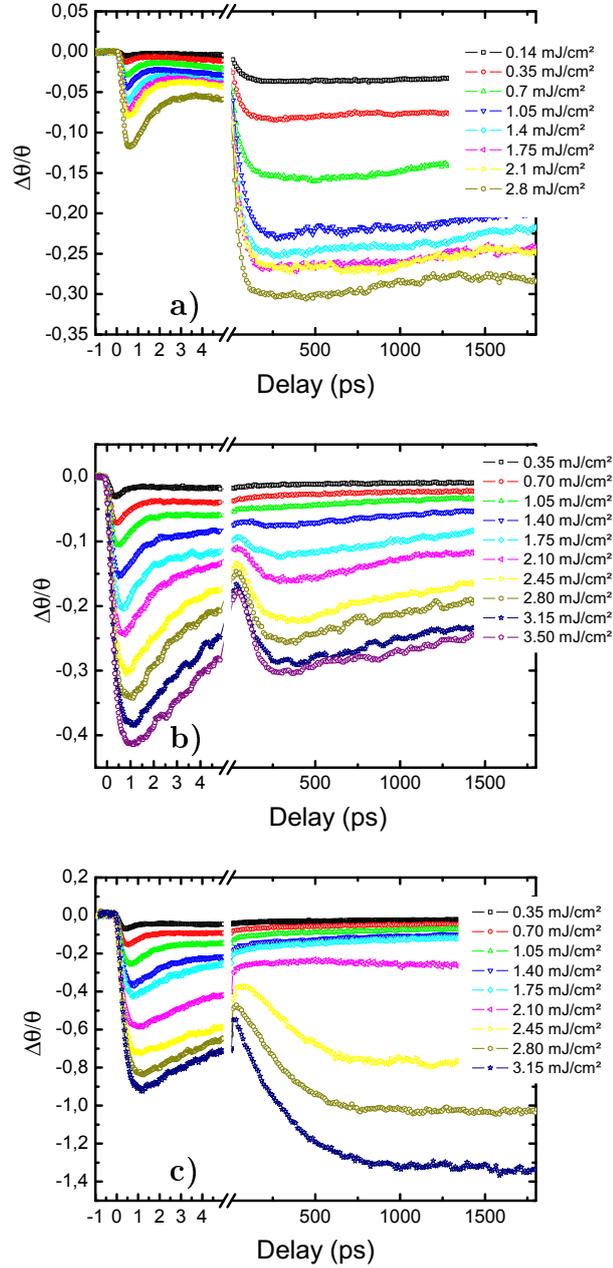


FIG. 4.7: Variation de la rotation Kerr induite par excitation laser mesurée pour les alliages (a)  $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ , (b)  $\text{Co}_{80}\text{Dy}_{20}$  et (c)  $\text{Co}_{76}\text{Dy}_{24}$ . Ces mesures ont été effectuées à température ambiante.

pourrait s'expliquer par le fait que plus on s'approche de la température de Curie, plus la dynamique sera ralentie du fait de la présence de fluctuations thermiques.

De plus, comme nous pouvons le voir, l'apparition de ce second saut dépend de la densité d'excitation. Nous présentons sur la figure 4.8 la variation de la densité d'excitation critique à partir de laquelle ce second saut est observé pour les trois compositions étudiées.

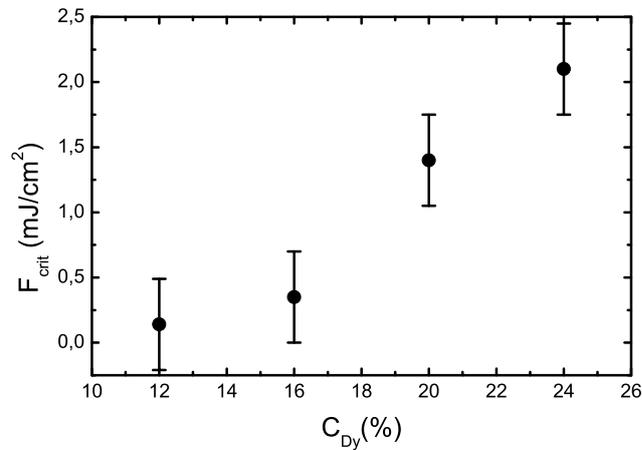


FIG. 4.8: Mesure de la fluence critique d'apparition du phénomène de réaimantation en fonction de la quantité de Dy dans l'échantillon lors des mesures faites à température ambiante.

Ainsi, les résultats présentés sur la figure 4.8 montrent que la fluence critique requise pour observer le second saut dans les courbes de variation de la rotation du signal Kerr augmente avec la concentration de Dy, qui peut entraîner une évolution sur la température de compensation, ou la température de Curie. N'ayant pas la possibilité de varier suffisamment les températures de mesures, nous n'avons pu évaluer l'évolution de ces deux derniers paramètres.

Jusqu'à présent, nous nous sommes seulement intéressés à l'influence des différents paramètres sur la présence de ce second saut mais sans jamais discuter son origine. En fait, deux explications sont envisageables. La première hypothèse serait qu'une partie de l'aimantation sous la surface excitée par la pompe se renverse. En effet, il a été montré, comme nous l'avons discuté dans le paragraphe 3.6, que l'excitation d'un matériau ferrimagnétique par

une impulsion laser pouvait engendrer un renversement de l'aimantation au-delà d'une certaine densité d'excitation critique. Cependant, la majorité des expériences montrant un renversement de l'aimantation par excitation optique nécessitent que le système soit à température ambiante en dessous ou proche de la température de compensation magnétique. Hors, c'est loin d'être le cas pour l'échantillon  $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ . De plus, ce dernier présente la plus faible densité d'excitation critique. La seconde hypothèse serait que l'excitation laser induit une réorientation de l'aimantation dû à un changement d'anisotropie effective du système. Afin de tester ces deux hypothèses, nous avons réalisé les mêmes mesures que celles présentées précédemment mais cette fois-ci en variant l'intensité du champ magnétique appliqué pendant la mesure.

### 3.3 Influence du champ extérieur sur la dynamique de l'échantillon

L'évolution de la variation de rotation Kerr induite par excitation laser en fonction du temps et de l'amplitude du champ magnétique appliqué suivant la direction perpendiculaire au plan des couches est présentée sur la figure 4.10.

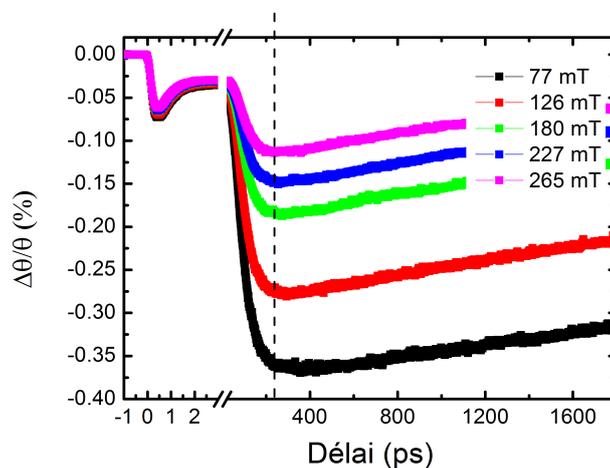


FIG. 4.9: Évolution temporelle de la rotation Kerr mesurée sur un échantillon de  $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$  en fonction du champ extérieur appliqué perpendiculairement au plan des couches, selon l'axe de facile aimantation des échantillons.

Nous pouvons voir sur la figure 4.9 que l'amplitude du champ appliqué

modifie fortement la dynamique de l'aimantation dans l'alliage  $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ . Si nous regardons plus en détail, l'amplitude de désaimantation observée pendant la première picoseconde reste quasiment constante, environ 6 – 7%. Cependant, l'amplitude du second saut varie fortement en fonction du champ appliqué. Nous représentons sur la figure 4.10 l'évolution de l'amplitude du second saut mesurée pour un délai de 250ps en fonction du champ magnétique appliqué.

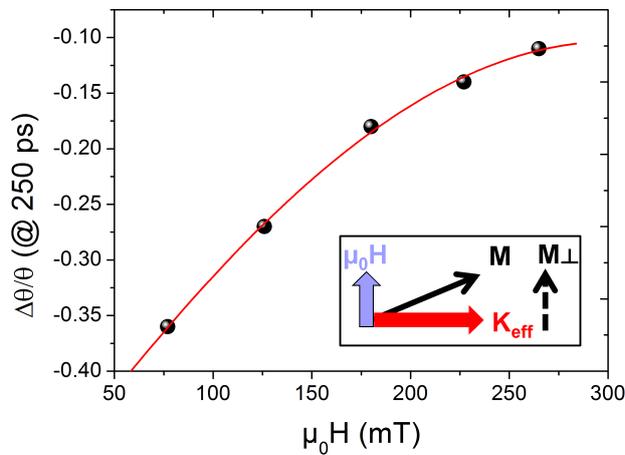


FIG. 4.10: Évolution temporelle de la rotation Kerr mesurée sur un échantillon de  $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$  en fonction du champ extérieur appliqué à un temps de 250ps. La ligne rouge représente un ajustement utilisant une fonction cosinusoidale. Insert : représentation schématique de la configuration expérimentale où  $\mu_0 H$  représente le champ magnétique appliqué,  $K_{eff}$  représente l'anisotropie effective,  $M$  représente l'aimantation et  $M_{\perp}$  représente la projection de l'aimantation suivant la direction perpendiculaire au plan des couches, et ainsi le signal Kerr mesuré dans la configuration polaire, utilisée ici.

Dans la configuration de mesure utilisée, le signal magnéto-optique provient essentiellement de la composante Kerr polaire qui est donc directement proportionnelle à  $M_{\perp}$ . L'amplitude de ce second saut de la variation de la rotation Kerr augmente donc inversement au champ extérieur appliqué selon l'axe de facile aimantation, perpendiculairement à la couche. Nous avons réalisé un ajustement à partir d'une fonction sinusoïdale et comme nous pouvons le voir, celui-ci est en très bon accord avec les mesures expérimentales. Ainsi, en admettant que l'excitation laser induise une réorientation de l'anisotropie effective dans le plan de la couche comme représenté schématiquement dans l'insert de la figure 4.10, alors, il est facilement compréhensible que la pro-

jection de l'aimantation suivant la direction perpendiculaire  $M_{\perp}$  au plan des couches doit varier de façon sinusoïdale avec le champ magnétique appliqué.

### 3.4 Interprétations des résultats

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent permettent donc de conclure que l'excitation laser induit une réorientation de l'aimantation dans le plan des couches. Nous pouvons également penser que la réorientation provient d'un effet purement thermique, en accord avec la modification de l'anisotropie observée sur la figure 4.3. Cependant, le phénomène physique responsable de cette réorientation reste indéterminé. L'hypothèse la plus probable est que la modification de l'aimantation et de l'anisotropie magnéto-cristalline engendre une augmentation de l'énergie de champ démagnétisant qui devient plus importante que l'énergie magnétocristalline. Une autre hypothèse, moins probable, serait basé sur l'existence d'effets magnétostrictifs qui peuvent être important dans ce type d'alliages. Néanmoins, les mesures de réflectivité réalisées sur ces même échantillons ne montrent aucun signal qui pourrait être corrélé à la réorientation de l'aimantation.

Récemment, des résultats similaires ont été observés dans le cas d'alliages GdFeCo et GdCo [10]. Les auteurs ont interprété les résultats en utilisant un modèle à 4 températures dans lequel ils ont séparé les contributions du MT et de la TR tout en introduisant un terme de couplage entre ces deux systèmes. Cela peut se justifier par le fait que le magnétisme des TR et celui des MT sont fondamentalement différents (voir le paragraphe 2.2). D'autre part, les deux sous-réseaux présentent également des réponses temporelles distinctes suite à une excitation laser [11].

Nous pouvons néanmoins nous questionner quand à l'origine des signaux qu'ils ont observés. Est-il possible que le phénomène de réorientation observé dans nos alliages soit un phénomène plus général présent dans tous les alliages ferrimagnétiques présentant une direction de facile aimantation perpendiculaire au plan des couches ?

## 4 Conclusion

Pour résumer, dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique de l'aimantation des alliages  $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$  induite par excitation laser.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé ces alliages en mesurant leurs propriétés magnétiques statiques. Nous avons déterminé que la compensation magnétique à température ambiante est atteinte pour une concentration en Dy proche de 22%. Puis, des mesures en température ont permis

de mettre en évidence une réorientation de l'axe d'anisotropie de hors du plan à dans le plan pour les alliages  $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$  et  $\text{Co}_{76}\text{Dy}_{24}$ . Cette dernière s'opérant pour des températures inférieures à  $450\text{K}$ . Cependant, pour des températures inférieures à  $400\text{K}$ , aucune réorientation n'a été observée pour l'alliage  $\text{Co}_{80}\text{Dy}_{20}$ .

Dans une deuxième partie, nous avons étudié les propriétés dynamiques de ces alliages par effet Kerr magnéto-optique résolu en temps à température ambiante.

Dans un premier temps, nous avons montré que la dynamique aux temps courts était similaire à celle observée dans le cas de métaux de transitions pures comme le Co et le Ni. Celle-ci se traduit par une augmentation du temps de désaimantation lorsque l'amplitude de cette dernière augmente. En évaluant l'évolution en fonction de la densité d'excitation du maximum de désaimantation, nous avons remarqué que seul le taux de désaimantation importait, que l'aimantation de l'alliage soit piloté par la TR ou par le MT.

Dans un second temps, les mesures de rotation Kerr résolues en temps effectuées sur des gammes de délais plus longs ont permis de mettre en évidence une réorientation de l'aimantation induite par l'excitation laser. Cette réorientation de l'axe de facile aimantation pourrait être lié à la variation de l'anisotropie effective et plus particulièrement à la compétition entre l'énergie magnétocristalline qui tend à garder l'aimantation perpendiculaire au plan des couches et l'énergie de champ démagnétisant qui force l'aimantation à se mettre dans le plan des couches.

Beaucoup de questions restent en suspend à la fin de ce chapitre, notamment sur le rôle de la température de compensation sur la dynamique de désaimantation prenant place pendant la première picoseconde suivant l'excitation laser. Nous pouvons également nous questionner sur l'origine exacte de la réorientation de l'aimantation observée aux temps plus longs. Des mesures complémentaires, sur des alliages possédant d'autres concentrations en TR sont effectuées actuellement et nous espérons qu'elles permettront de fournir des réponses claires à nos interrogations.

## Bibliographie

- [1] J. Hohlfeld, C. D. Stanciu, and A. Rebei. Athermal all-optical femtosecond magnetization reversal in GdFeCo. *Applied Physics Letters*, 94(15) :152504, 2009.
- [2] K. Vahaplar, A. Kalashnikova, A. Kimel, D. Hinzke, U. Nowak, R. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, and Th. Rasing. Ultrafast path for optical magnetization reversal via a strongly nonequilibrium state. *Physical Review Letters*, 103(11) :117201, 2009.
- [3] S. Alebrand, M. Gottwald, M. Hehn, D. Steil, M. Cinchetti, D. Lacour, E. E. Fullerton, M. Aeschlimann, and S. Mangin. Light-induced magnetization reversal of high-anisotropy TbCo alloy films. *Applied Physics Letters*, 101(16) :162408, 2012.
- [4] R. Sbiaa. *Multicouches Magnéto-optiques de Terres Rares et de Métaux de Transition couplés par Échange. Modélisation et Étude expérimentale. Application à la Super-Résolution Magnétique*. PhD thesis, Université de Paris VII, 1996.
- [5] P. Hansen, S. Klahn, C. Clausen, G. Much, and K. Witter. Magnetic and magneto-optical properties of rare-earth transition-metal alloys containing dy, ho, fe, co. *Journal of Applied Physics*, 69(5) :3194, 1991.
- [6] V. Lopez-Flores, N. Bergeard, V. Halte, C. Stamm, N. Pontius, M. Hehn, E. Otero, E. Beaurepaire, and C. Boeglin. Role of critical spin fluctuations in ultrafast demagnetization of transition-metal rare-earth alloys. *Physical Review B*, 87(21) :214412, 2013.
- [7] F. Dalla Longa, J. Kohlhepp, W. de Jonge, and B. Koopmans. Influence of photon angular momentum on ultrafast demagnetization in nickel. *Physical Review B*, 75(22), 2007.
- [8] B. Koopmans, G. Malinowski, F. Dalla Longa, D. Steiauf, M. Fähnle, T. Roth, M. Cinchetti, and M. Aeschlimann. Explaining the paradoxical diversity of ultrafast laser-induced demagnetization. *Nature Materials*, pages 259–265, 2009.
- [9] E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot. Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel. *Physical Review Letters*, 76(22) :4250, 1996.
- [10] A. Mekonnen, A. R. Khorsand, M. Cormier, A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Hrabec, L. Ranno, A. Tsukamoto, A. Itoh, and Th. Rasing. Role of the inter-sublattice exchange coupling in short-laser-pulse-induced demagnetization dynamics of GdCo and GdCoFe alloys. *Physical Review B*, 87(18) :180406R, 2013.

- 
- [11] I. Radu, K. Vahaplar, C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, H. A. Dürr, T. A. Ostler, J. Barker, R. F. L. Evans, R. W. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, Th. Rasing, and A. V. Kimel. Transient ferromagnetic-like state mediating ultrafast reversal of antiferromagnetically coupled spins. *Nature*, 472(7342) :205–208, 2011.



# Chapitre 5

## Résultats : Gadolinium épitaxié Gd(0001)/W(110)

Une activité de recherche importante a été dédiée aux études de dynamique de l'aimantation sous excitation laser, et une littérature encore plus vaste existe sur les études qui couplent les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux.

La communauté des lasers et des impulsions courtes travaille sur des systèmes qui peuvent être complexes, mais sur des couches magnétiques qui sont souvent protégées par une couche d'alumine, ou autres matériaux (pour limiter l'oxydation). La surface de l'échantillon lui-même est rarement un enjeu dans la description de propriétés étudiées, et les techniques utilisées sont sensibles à quelques dizaines voire centaines de nanomètres. En ce qui concerne les propriétés électroniques, les techniques normalement utilisées sont tributaires de la détection d'électrons. Ceci a pour conséquence une forte sensibilité à la surface, et des libres parcours moyens du faisceau sonde pouvant atteindre des profondeurs d'analyse inférieures au nanomètre. Dans ces conditions, la contribution de la surface n'est pas négligeable et sa caractérisation devient indispensable.

Les études sur le gadolinium se sont souvent trouvées à l'intersection de ces communautés : les premières mesures de dynamique résolues en temps effectuées à l'aide de lasers [1] ont été effectuées en mesurant la polarisation de spin des électrons sur le Gd. Les premières expériences avec des impulsions *fs* [2] effectuées avec une approche de science des surfaces ont également été effectuées sur le Gd.

Dans le domaine de la spectroscopie des photoélectrons, les outils les plus performants sont donnés par les propriétés du rayonnement synchrotron. Notre but a été de coupler les études spectroscopiques sous rayons X aux expériences de dynamique après excitation laser. Le but est d'utiliser les

signaux liés au dichroïsme magnétique circulaire couplés à la structure temporelle du rayonnement synchrotron. Nous avons pour ceci choisi d'étudier le Gd comme première application.

Dans la suite, je présente les résultats que nous avons obtenus, et les étapes que nous avons suivies, de la préparation du substrat aux mesures spectroscopiques en passant par la croissance des couches. J'aborderai également la façon dont nous avons géré le problème de la contamination de la surface par l'oxygène.

Nous avons vu comment l'explication de la désaimantation est basée sur le principe du transfert d'énergie qui suit l'excitation électronique par l'impulsion laser. La caractérisation magnétique et la description des propriétés électroniques en fonction de la température sont des références indispensables pour les expériences de dynamique.

Dans ce chapitre je présente les résultats de dynamique de l'aimantation en pompe/sonde laser/rayonnement synchrotron et les premières mesures d'ARPES résolues en temps réalisées sur TEMPO avec la structure temporelle du rayonnement synchrotron. Pour une meilleure compréhension des résultats, un support théorique nous semblait indispensable. Cette partie n'a commencé que récemment, et nous n'avons que quelques résultats préliminaires. Elle joue le rôle de perspective pour l'activité de recherche à venir.

## 1 Préparation et caractérisation du substrat : W(110) monocristallin

Le gadolinium monocristallin a été obtenu par croissance épitaxiale sur la surface W(110) d'un monocristal de tungstène, cubique centré de paramètre de maille  $3.165\text{\AA}$ . Le W(110) présente à sa surface une maille rectangulaire dont les côtés sont  $a_W = 3.165\text{\AA}$ ,  $b_W = 4.476\text{\AA}$ . La croissance du Gd, de maille hexagonale, se fait sur le W par pseudomorphisme, selon l'axe (0001) [3, 4]. Les mailles sont représentées sur la figure 5.1. L'aimantation du Gd(0001) est à dominante planaire [5]. La maille de Gd se retrouve contrainte dans le plan, mais dilatée selon la direction (0001) sur quelques monocouches par rapport au Gd massif [6]. Une étude en microscopie à effet tunnel a montré que le désaccord de maille est de 2% pour la première couche et de 0.3% pour la seconde couche [7].

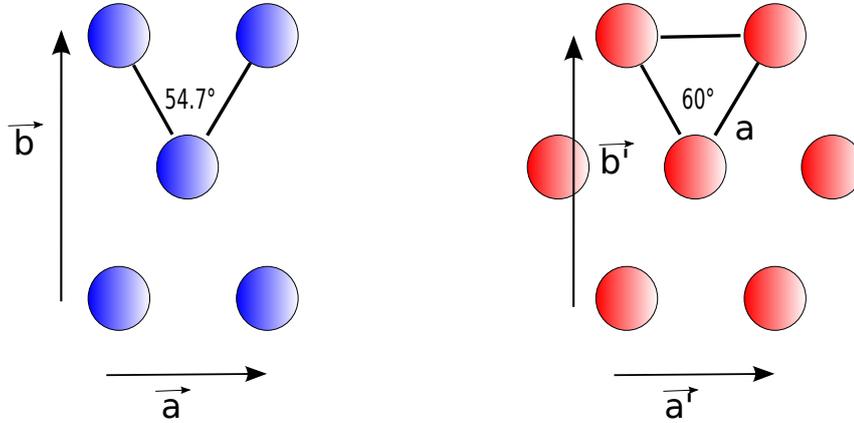


FIG. 5.1: À gauche : Maille rectangulaire de la surface du W(110). Les paramètres sont  $\vec{a} = 3.165\text{\AA}$  et  $\vec{b} = 4.476\text{\AA}$ . À droite : Maille hexagonale de la surface du Gd(0001), de paramètre  $\vec{a}' = 3.640\text{\AA}$ ,  $\vec{b}' = 6.305\text{\AA}$  et  $\vec{c} = 5.78\text{\AA}$  entre les plans atomiques.

### Préparation du substrat W(110)

La préparation de surface d'un monocristal de W est assez exigeante en termes de traitements et de températures de recuit. Le contrôle de la qualité de la surface (propreté, mais aussi structure atomique) a été effectué par XPS, de sorte à exclure la présence de contaminants sur la surface.

Afin de préparer notre substrat, il a fallu évaluer les températures de celui-ci en fonction des puissances délivrées par notre four à bombardement électronique, valeurs relevées dans le tableau 5.1 à l'aide d'un pyromètre.

Puissance (W)	10	25	50	65	95	125	135	280
Température ( $^{\circ}C$ )	600	800	1000	1050	1150	1250	1300	2000

TAB. 5.1: Tableau indiquant la température du monocristal de W(110) en fonction de la puissance délivrée par le four.

La première étape du processus de préparation consiste en un bombardement ionique de la surface sous  $10^{-5}mbar$  d'Ar. Celui-ci est suivi par un recuit sous  $10^{-7}mbar$  de dioxygène pur à 99.999% (donnée fournisseur). Le but est de capturer les atomes de carbone contenus dans le monocristal de W, qui vont migrer vers la surface lors de l'étape de recuit, où nous portons le W à une température de l'ordre de  $1200^{\circ}C$  pendant  $15mn$ . Pour désorber les atomes de C et O du monocristal, il nous faut « flasher » l'échantillon à très haute température (de l'ordre de  $2000\text{ deg }C$ ) pendant  $30s$ .

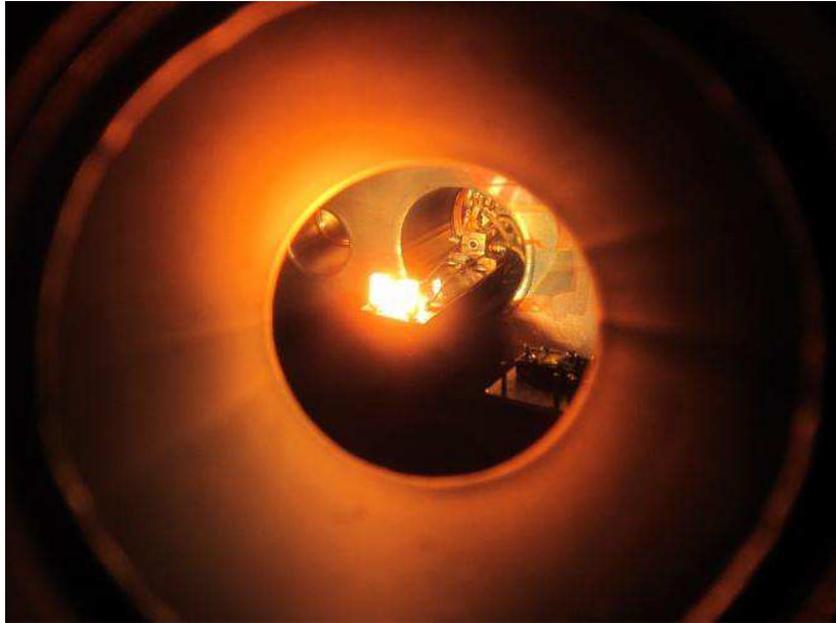


FIG. 5.2: Monocristal de  $W(110)$  pendant le « flash », chauffé à  $2000^{\circ}\text{C}$ , lors du processus de traitement, au sein de la chambre de préparation de la ligne.

La photo présentée en figure 5.2 a été prise lors de l'étape de « flash ». Afin de vérifier la bonne qualité de préparation de notre monocristal, nous disposons des outils de caractérisation détaillés dans le chapitre 3.

### Caractérisation XPS du $W(110)$

Le spectre de photoémission présenté en Figure 5.3 a été mesuré avec une énergie de photons de  $800\text{eV}$ . Il nous permet d'identifier le niveau de contamination : le pic le plus intense à une énergie de liaison de  $31.4\text{eV}$  correspond au niveau de cœur  $4f$  du  $W$ , Les niveaux de cœur  $1s$  du carbone et de l'oxygène indiqués en Fig. 5.3 nous permettent de définir un seuil de contamination du nombre d'atomes contaminant en pourcentage de monocouche. En tenant compte des sections efficaces la valeur pour la surface de référence est de 0.6, après transfert de la chambre de préparation à la chambre d'analyse. Une surface où nous déposons directement le  $Gd$  se verra moins contaminée. C'est sur cette surface de  $W(110)$  que nous avons déposé les couches de  $Gd$  présentées dans la suite.

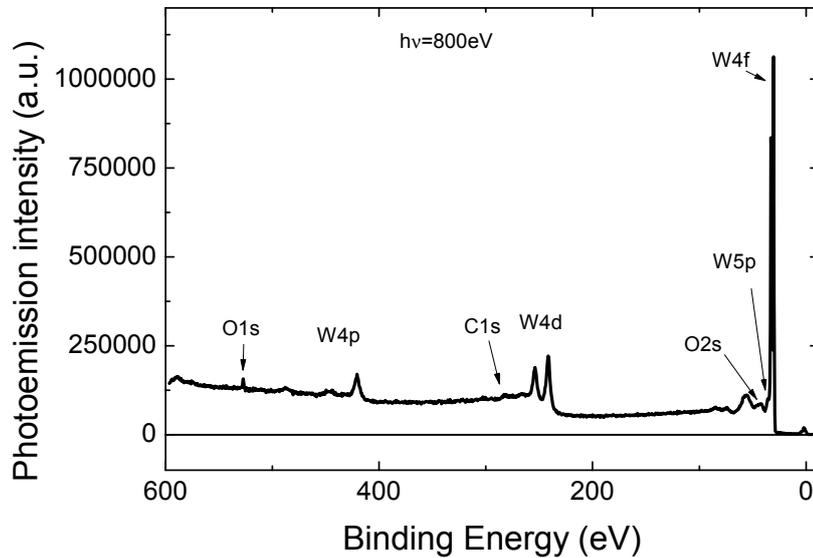


FIG. 5.3: Spectre XPS d'un monocristal de W(110) mesuré à une énergie de photon de 800eV. Nous y observons une légère contamination d'oxygène.

La figure 5.3, représente un spectre XPS sur le W mesuré à une énergie de photons de 800eV, nous indique que la surface de W(110) est propre, et ne présente pas de trace des éléments chimiques que nous avons cités précédemment et polluant potentiellement la surface.

### Caractérisation LEED du W(110)

Pour optimiser le protocole de préparation du W(110) nous avons caractérisé la surface par Diffraction d'électrons de basse énergie (LEED). Le cliché de diffraction de la surface de référence est présenté en Figure 5.4.

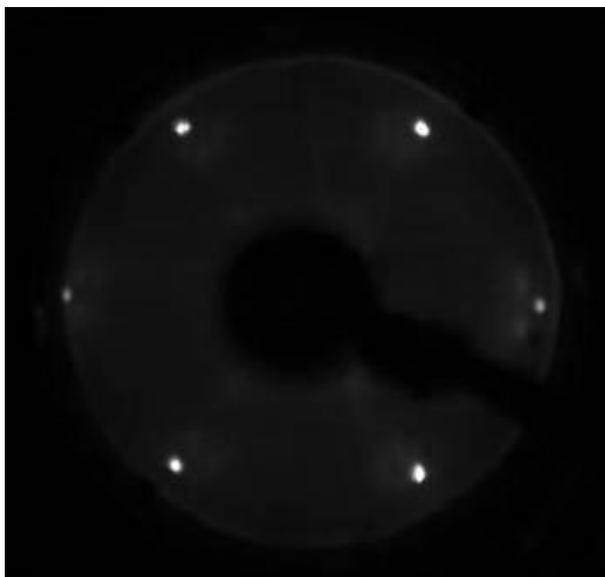


FIG. 5.4: Cliché LEED du  $W(110)$  mesurée à une énergie électronique de  $70\text{eV}$ .

Le cliché LEED présenté en figure 5.4 nous indique que la surface de  $W(110)$  est organisée, et propre, malgré la présence d'une faible reconstruction sur la surface. On retrouve l'ordre atomique dans le volume et à la surface. Pour confirmer ces mesures, j'ai caractérisé la bande de valence du  $W$  en ARPES.

### Caractérisation ARPES du $W(110)$

La distribution des énergies des électrons en fonction de leur vecteur d'onde pour la surface propre de  $W(110)$  est présentée en figure 5.5. Elle a été obtenue avec une énergie de photons de  $100\text{eV}$ , selon la direction  $\Gamma - M$ . Cette mesure a été réalisée sur notre monocristal après plusieurs cycles de préparation, comme expliqué en page 101. Celle-ci est tout à fait comparable aux mesures de la littérature [8].

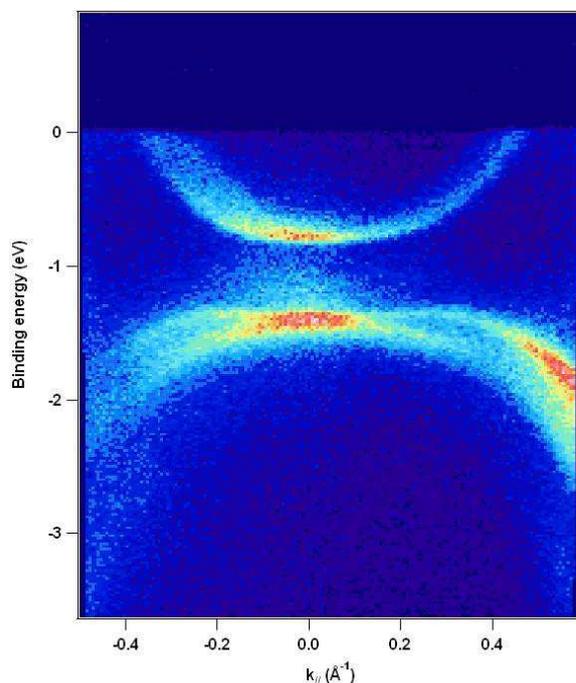


FIG. 5.5: Bande de valence du monocristal de W(110), mesurée à une énergie de 100eV.

Nous avons donc obtenu une surface de W(110) bien orientée, propre, et très ordonnée. Elle est donc tout à fait adaptée pour y faire croître du Gd(0001) épitaxié.

## 2 Croissance et caractérisation de couches minces magnétiques de Gd(0001) épitaxiées sur du W(110).

La maille du cristal de Gd est de type Hexagonale compacte (HCP), d'où la compatibilité pour une croissance épitaxiale sur la surface de W(110) par pseudomorphisme. Le Gd a été déposé dans la chambre de préparation en attendant 15mn après la préparation de la surface de W(110), pour permettre la redescende en température du substrat à la température ambiante. La vitesse de dépôt du Gd est de  $3.33.mn^{-1}$ , calibrée à l'aide de la balance à quartz.

### Dépôt de Gd

Le Gd a tendance à croître en 3 dimensions, sous forme d'îlots (on parle

du mode de croissance Stranski-Krastanov), et ce même à une température du substrat lors du dépôt de  $300K$  [9, 2]. Lors du dépôt sur un substrat légèrement chauffé ou mal thermalisé, une croissance clairement non-uniforme est observable à l'œil nu. Dans ce cas, la couche est impossible à uniformiser par recuit.

Pour améliorer l'homogénéité du film de Gd, la couche est soumise à un processus de recuit pendant  $15mn$ , à une température de  $600^{\circ}C$ . Pour l'épitaxie du Gd/W(110), la température nécessaire pour obtenir la meilleure épitaxie est connue comme dépendante de l'épaisseur de la couche [2]. Nous avons donc mis au point une procédure pour préparer des couches de Gd de manière à nous assurer la reproductibilité de nos couches. En utilisant des paramètres en bon accord avec la littérature [2], nous avons préparé des couches de  $10nm$  d'épaisseur. Le spectre XPS mesuré sur une couche de Gd propre est présenté en figure 5.6.

### Caractérisation XPS du Gd(0001)

L'XPS est une bonne méthode pour effectuer une analyse chimique d'un matériau donné. Nous pouvons observer les différents éléments chimiques présents dans l'échantillon, calculer le taux de présence de chacun, et déterminer le degré d'oxydation des éléments présents.

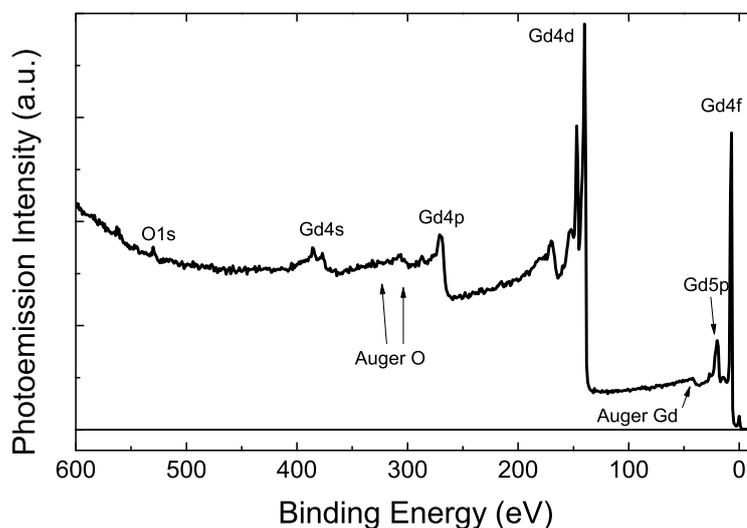


FIG. 5.6: Spectre XPS du Gd(0001), mesurée à une énergie de photons de  $800eV$ .

La figure 5.6 présente un spectre de Gd propre mesuré sur notre échan-

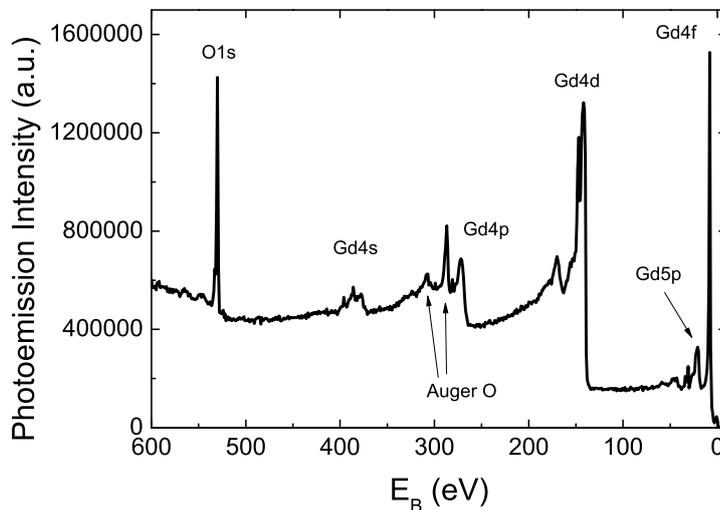


FIG. 5.7: Spectre XPS du Gd(0001) oxydé, mesurée à une énergie de photons de 800eV.

tillon. La présence d'Oxygène est due à une fraction de monocouche de Gd oxydé en surface.

Au bout de plusieurs heures, nous obtenons une surface contaminée, comme montré sur la figure 5.7. Nous pouvons observer que la contamination de la surface se fait exclusivement par de l'oxygène, et que nous n'observons pas de pic issu du  $C_{1s}$ . Ceci est lié au fait que le Gd est très réactif à l'Oxygène.

### Caractérisation LEED du Gd(0001)

Nous pouvons observer ici que la surface du Gd est bien ordonnée de par le contraste obtenu sur le cliché présenté en figure 5.8. De plus, nous n'observons aucune autre reconstruction de surface, ce qui atteste de la bonne qualité de l'échantillon.

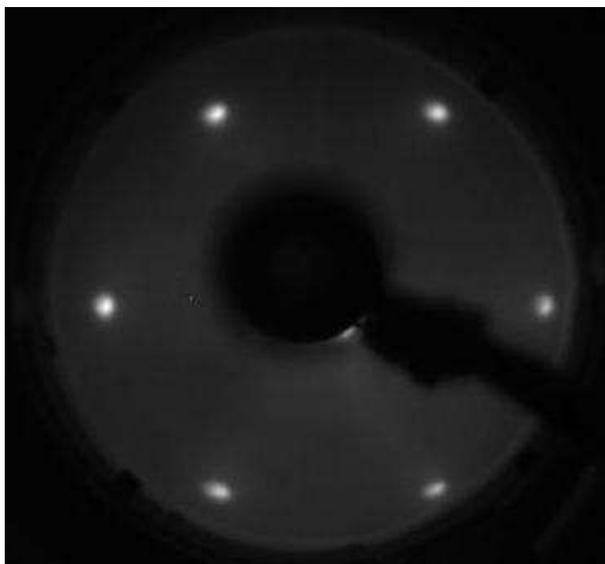


FIG. 5.8: Cliché LEED du  $Gd(0001)$  mesurée à une énergie électronique de  $133eV$ .

Les mesures effectuées en fonction de la température sont particulièrement contraignantes en ce qui concerne la conservation de la propreté de la surface. Pendant une remontée en température, l'échantillon, et surtout le porte échantillon ont tendance à dégazer, et un temps de mesure important est nécessaire pour effectuer des expériences de surface. Les premiers essais que nous avons effectués en augmentant la température échantillon par le chauffage du cryostat se sont terminés avec des niveaux de contamination très importants, perturbant fortement les mesures dichroïques en absorption et en photoémission, que la structure de la bande de valence.

Les mesures en température présentées dans les paragraphes 4 et 5 ont été effectuées en chauffant l'échantillon avec le faisceau laser, en mode asynchrone. Un mauvais contact thermique du monocristal de  $W$  avec le support échantillon résulte en une augmentation exacerbée de la température du monocristal, et peu de dissipation thermique.

Dans ces conditions, la relativement courte durée de vie de la surface de  $Gd$  nous a permis d'effectuer un nombre limité de mesures, avec l'obligation de réparer à nouveau la surface après deux heures de mesures. La caractérisation et les temps évalués de passivation pour gérer le problème de la contamination sont décrits dans le paragraphe suivant.

### 3 Contamination de la surface du Gd

La sensibilité à la surface des expériences en détection d'électrons et en particulier de la photoémission imposent une étude de l'évolution de la surface sous ultra vide pour détecter les processus de contamination dus au gaz résiduel, et leur influence sur les expériences que nous voulons effectuer. Dans le cas du Gd, nous avons choisi de suivre l'évolution de la partie du spectre la plus proche du niveau de Fermi, avec une énergie de photons faible ( $100\text{eV}$ ), de sorte à réduire le libre parcours moyen des électrons et donc augmenter la sensibilité à la surface. Cette région spectrale contient les électrons de valence, présentant une certaine dispersion et un état de Schokley, ainsi que les électrons du niveau  $4f$  qui donnent le signal de photoémission le plus intense. L'évolution du spectre mesurée en fonction du temps est montrée en figure 5.9.

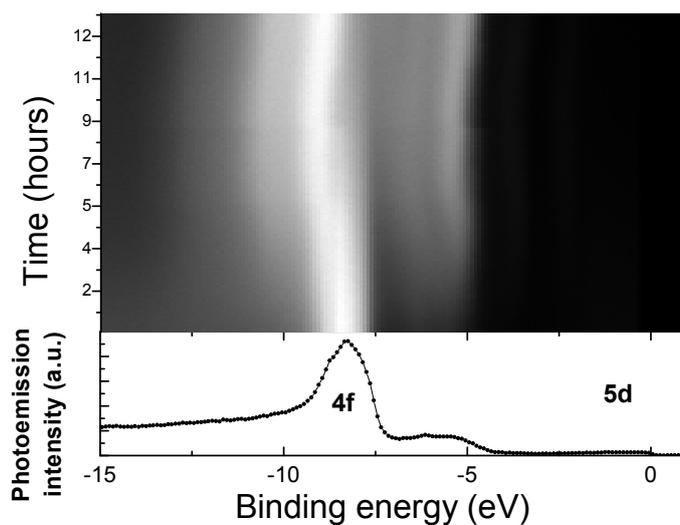


FIG. 5.9: *En haut : Évolution temporelle du spectre de photoémission mesurée jusqu'à  $15\text{eV}$  d'énergie de liaison pendant plus de 13 heures. En bas : Présentation du premier spectre. La structure principale à environ  $8\text{eV}$  d'énergie de liaison correspond à la photoémission des électrons  $4f$  du Gd.*

En figure 5.9, nous montrons les résultats en fonction du temps, et en particulier la somme des deux spectres mesurés en renversant le champ magnétique pour s'affranchir des signaux magnétiques et mettre en évidence les évolutions des espèces chimiques présentes sur la surface. Le premier spectre

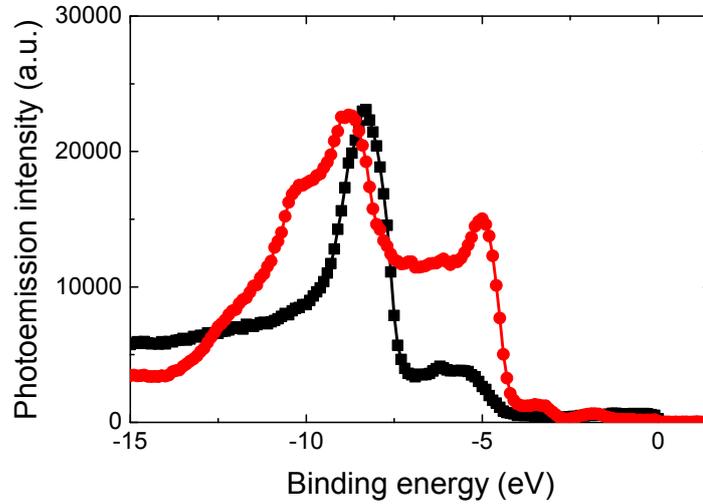


FIG. 5.10: Comparaison du premier spectre mesuré après le transfert de l'échantillon (courbe noire, carrés) et du spectre mesuré après 13 heures (courbe rouge, disques).

mesuré est présenté dans la partie inférieure de la figure 5.9, la structure principale à  $8.6\text{eV}$  d'énergie de liaison correspond à la photoémission des électrons du niveau  $4f$  du Gd. Dans la carte en fonction du temps on voit clairement la modification de l'énergie de liaison du niveau  $4f$ , et on observe l'apparition d'une nouvelle structure autour de  $5\text{eV}$  d'énergie de liaison. Le premier et le dernier spectre sont comparés en figure 5.10 (Le pic à environ  $8\text{eV}$  qui est la signature des électrons  $4f$  du Gd est devenu un doublet, et une structure importante est apparue à plus faible énergie de liaison).

En intégrant l'intensité de photoémission autour de  $5\text{eV}$  comme indiqué en rouge dans l'insert de la figure 5.11, nous pouvons extraire l'évolution temporelle de la quantité d'oxyde de surface sur le Gd, représenté par la courbe rouge. La croissance de la couche d'oxyde augmente en fonction du temps et n'évolue plus au bout d'environ 10 heures suite à la formation d'une couche qui passive la surface : la surface se trouve saturée en oxygène après 10h dans des conditions Ultravide (la chambre d'analyse se trouve lors des mesures à des pressions de l'ordre de  $8.10^{-11}\text{mbar}$ ).

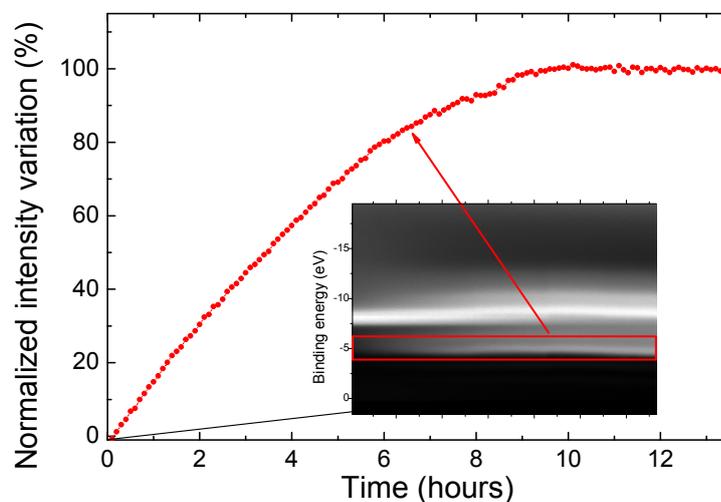


FIG. 5.11: Évolution temporelle de la quantité d'oxyde présent sur la surface du monocristal de Gd. La courbe a été obtenue en intégrant l'intensité de photoémission dans la région indiquée par le carré rouge dans l'insert.

Pour l'instant nous avons étudié l'évolution temporelle de la composition chimique de surface en utilisant la somme des deux spectres mesurés en renversant la direction du champ magnétique dans une expérience de dichroïsme magnétique en photoémission. On peut obtenir l'évolution du signal magnétique en étudiant le comportement du dichroïsme magnétique circulaire.

L'évolution de la différence des spectres mesurés est présentée dans la figure 5.12, toujours en fonction du temps de mesure. La puissance laser a été progressivement augmentée pendant 11 heures, puis nous avons éteint celui-ci, et mesuré l'évolution du dichroïsme lors de la redescente en température. Aucune modification n'est observée dans l'énergie de liaison du signal dichroïque. Le passage par le zéro du signal reste toujours à  $8.2\text{eV}$  d'énergie de liaison pendant le processus d'oxydation. Le signal diminue à cause de la réduction du nombre d'atomes de Gd magnétiques, mais les propriétés magnétiques de volume restent inchangées.

L'intervalle des énergies cinétiques observées et la grande sensibilité à la surface permettent de bien suivre le processus d'oxydation. En revanche, la proximité des énergies de liaison des électrons  $4f$  et des électrons de valence de l'oxygène, ne permettent pas de décomposer les spectres et d'extraire l'épaisseur de la couche de Gd modifiée par la liaison avec l'oxygène. la figure 5.12 montre que le dichroïsme sur le niveau de cœur Gd- $4f$  a fortement diminué après la passivation de la surface. Il y a également un léger décalage

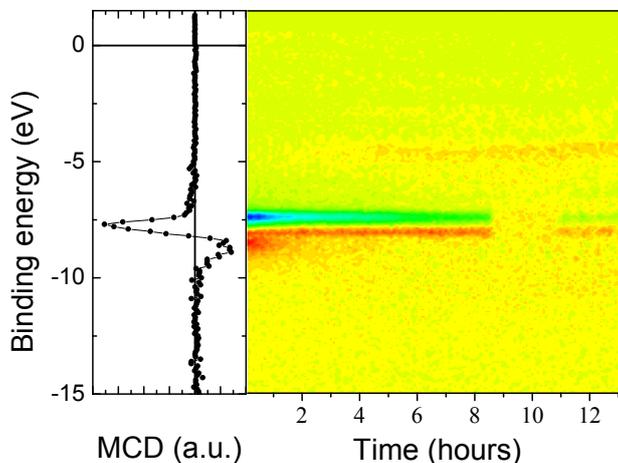


FIG. 5.12: À gauche : premier spectre de dichroïsme mesuré. À droite : évolution du dichroïsme sous influence de la puissance laser appliquée, augmentée progressivement pendant 11h, puis décroissance de la température suit à l'arrêt du laser.

de ce niveau vers une énergie de liaison légèrement plus forte, alors que le point d'annulation du dichroïsme ne se déplace pas.

Pour évaluer l'épaisseur de Gd impliquée dans la passivation de la surface nous avons étudié le niveau de cœur Gd- $4d$  avec une énergie de photons de  $800\text{eV}$ . Les spectres de photoémission mesurés en renversant l'orientation de l'aimantation, et les valeurs du dichroïsme correspondantes sont présentés dans la figure 5.13 pour la surface de Gd propre, après préparation, et pour la surface après passivation. Les multiplets du niveau de cœur Gd- $4d$  sont moins visibles lorsque la surface est passivée, et l'amplitude du signal dichroïque est réduite. En multipliant le signal de la surface propre par 0.65, on obtient deux signaux de même amplitude.

Les mesures présentées en figure 5.13 ont été faites à une énergie de photons de  $800\text{eV}$ . Nous pouvons observer ici une diminution de 35% du signal dichroïque en photoémission après passivation de la surface. Nous pouvons considérer que seulement 65% des photoélectrons de Gd qui sont mesurés à cette énergie proviennent d'atomes de Gd magnétiques pour la surface passivée, et que leur spectre est similaire à celui de la surface propre.

En évaluant la différence, on obtient le signal spectroscopique du Gd lié à l'oxygène. Celui-ci ne serait plus magnétique, où aurait perdu son moment dans le plan de la surface, couplé magnétiquement au reste de la couche. Le résultat est présenté en figure 5.14.

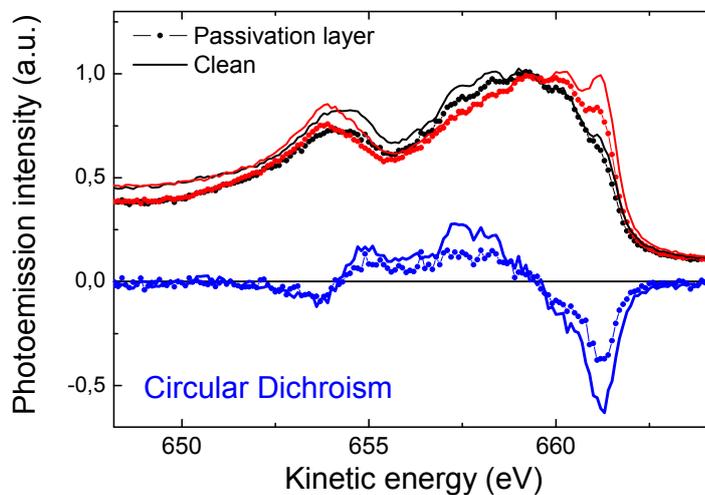


FIG. 5.13: Mesures de dichroïsme en photoémission sur le niveau de cœur Gd-4d en changeant l'orientation de l'aimantation. Les points représentent la couche passivée, et les traits pleins la couche de référence, propre. En bleu, est montré le calcul du dichroïsme associé dans chacune des deux mesures.

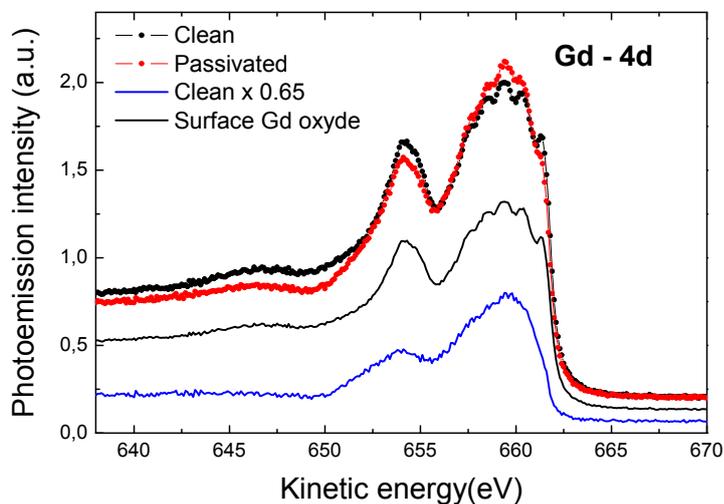


FIG. 5.14: Niveau de cœur Gd-4d mesurés avec une énergie de photons de 800eV pour une surface propre (points noirs) et passivée par l'oxygène (points rouges). La contribution de Gd magnétique est indiquée par la ligne noire (65%) et la contribution du Gd non magnétique est obtenue en calculant la différence entre le spectre de la surface propre et celui de la surface passivée (ligne bleue).

La contribution du Gd non magnétique est indiquée par la courbe bleue. La structure en multiplets n'est plus visible, le spectre est plus large et décalé vers les plus hautes énergies de liaison. La structure à  $647\text{eV}$  n'apparaît plus dans le spectre.

Avec le rapport 65%/35% de Gd magnétique et non magnétique, on peut évaluer l'épaisseur de la couche de Gd passivée en utilisant une valeur de libre parcours moyen des électrons mesurés. À l'aide du « NIST Standard Reference Database », dont le calcul de la courbe de libre parcours moyen pour le Gd est montré en figure 5.15, le libre parcours moyen des électrons à  $656\text{eV}$  est de

$14.3\text{nm}$ . Avec une description simplifiée sous la forme  $I(d) = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda}}$ , appelée également loi de Beer-Lambert, et où  $I$  est l'intensité de photoémission,  $d$ , la profondeur sondée, et enfin  $\lambda$  le libre parcours moyen des électrons. Celui-ci dépend à la fois de l'énergie cinétique des électrons, et de la nature des couches traversée. Par exemple dans le cas du Gd, pour  $1.33\text{nm}$  de longueur d'onde, une atténuation de 35% de l'intensité de photoémission est obtenue pour une épaisseur de  $5.7\text{\AA}$ , ce qui correspond à un plan atomique de la surface Gd(0001).

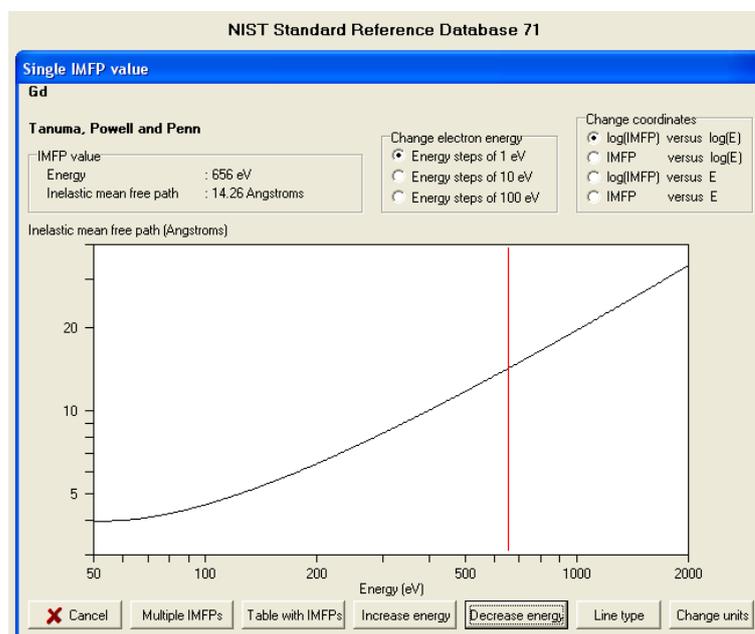


FIG. 5.15: Calcul du libre parcours moyen des électrons en utilisant le NIST Standard Reference Database. Pour des électrons ayant une énergie de  $656\text{eV}$ , on obtient  $14.26\text{\AA}$  de parcours moyen.

Par exemple, à une énergie cinétique de  $100eV$ , le libre parcours moyen devient inférieur à un plan atomique. L'observation des états plus proches de la bande de valence devient plus facile pour obtenir une résolution correcte sur ceux-ci, car il faut une faible énergie d'excitation pour les mesurer convenablement.

Une monocouche de Gd oxydé se forme à la surface. Elle ne donne pas de signal magnétique, mais passive la surface. Les propriétés de volume du Gd peuvent donc être étudiées aisément parce que les propriétés magnétiques de la couche située sous la surface passivée restent inchangées pendant plusieurs jours. Les propriétés de surface, et en particulier la mesure des électrons de valence en photoémission résolue en angle ne peuvent être mesurés qu'en limitant la mesure à environ deux heures après la préparation. Ceci impose une préparation répétée et très reproductible de la couche épitaxiée de Gd.

Dans la suite, nous présentons les résultats de spectroscopie et de dichroïsme magnétique en fonction de la température. Pour les études des électrons de valence (bandes  $5d, 6s$ ) du Gd, la mesure de l'état de surface a été possible pendant au maximum deux heures.

## 4 Évolution de la bande de valence à $\Gamma$ en fonction de la température

L'énergie des photons laser qui induisent le phénomène de désaimantation rapide est de  $1.55eV$ . Cette énergie est entre 5 et 6 fois plus faible de celle nécessaire pour exciter directement les électrons  $4f$  du Gd. Les photons du laser vont donc induire optiquement des transitions électroniques sur les couches les plus proches du niveau de Fermi. Dans cette gamme d'énergies de liaison nous trouvons les électrons  $5d, 6s$ , et en particulier, si nous regardons dans la direction normale à la surface du Gd(0001), les bandes séparées en énergie en fonction de l'orientation du spin des électrons [10]. Ce sont ces électrons qui vont passer dans les états de conduction suite à l'excitation laser.

Nous nous sommes intéressés à la mesure de la distribution angulaire des électrons photoémis autour du point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin du Gd. Sur la figure 5.16, la structure électronique de la bande de valence mesurée à  $100eV$  est convertie dans l'espace des  $k$ . Elle a été obtenue en tournant l'échantillon autour de l'axe vertical, normal à la direction de détection des photoélectrons de sorte à explorer une plus grande partie de l'espace des  $k$ . Elle couvre presque intégralement la première zone de Brillouin du Gd dans la direction  $\Gamma - X$ . Nous observons les deux bandes paraboliques : la bande

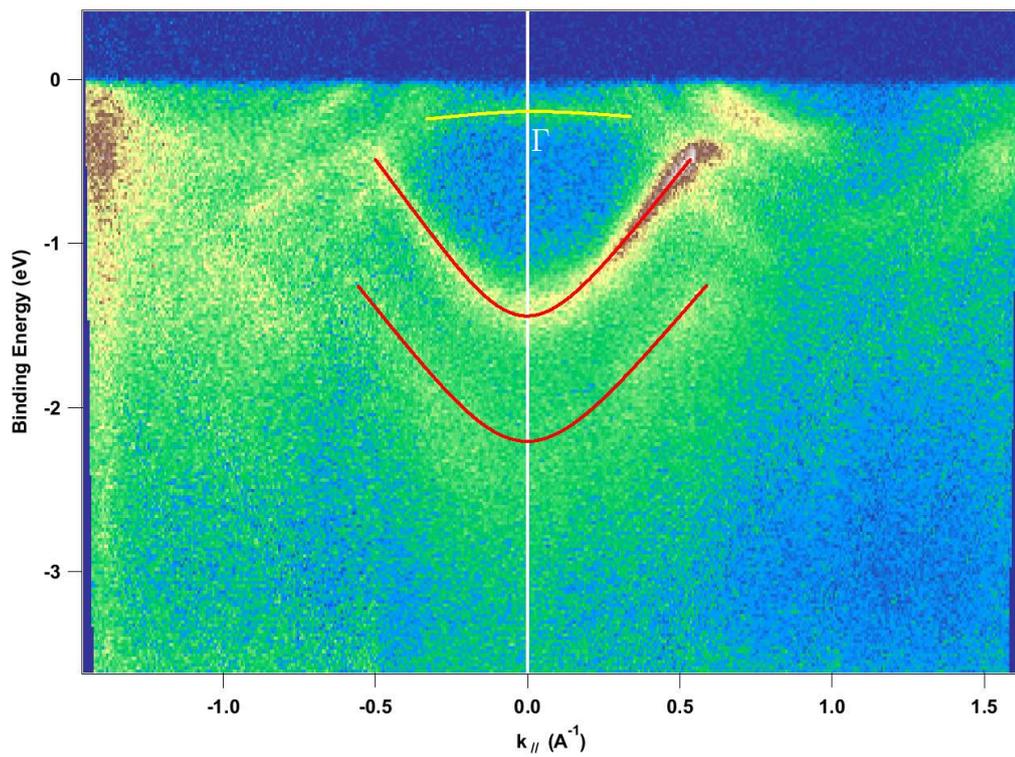


FIG. 5.16: Structure électronique du Gd mesuré selon  $\Gamma - M$  avec une énergie des photons de 100eV. Cette mesure est l'apposition de plusieurs mesures effectuées en faisant tourner l'échantillon autour de l'axe vertical, perpendiculaire à la normale de l'axe de photoémission.

majoritaire, dont le minimum est à environ  $2.5\text{eV}$  d'énergie de liaison et la bande minoritaire, dont le minimum se trouve à  $1.2\text{eV}$  d'énergie de liaison. Entre  $\pm 0.4\text{\AA}^{-1}$ , on observe l'état de surface, proche du niveau de Fermi.

Par rapport aux résultats de Maiti [10], les bandes  $5d, 6s$  sont les structures principales dans cette gamme d'énergies de liaison. La section efficace de l'état de surface est plus faible à cette énergie de photons, ce qui explique sa faible intensité. Le résultat est en bon accord avec les calculs publiés [11].

En réglant la puissance laser, la température de l'échantillon augmente, et il est possible de mesurer l'évolution de la structure électronique à proximité du niveau de Fermi en mode asynchrone, afin d'observer l'évolution statique de la bande de valence de notre échantillon. Cette mesure correspond à l'échauffement de la couche de Gd. Une sélection de distributions angulaires mesurées en fonction de la puissance laser est présentée en figure 5.17. On y constate clairement la diminution de l'écart entre les bandes  $5d, 6s$  de spins opposés, ainsi que le décalage de l'état de surface vers le niveau de Fermi, jusqu'à sa disparition.

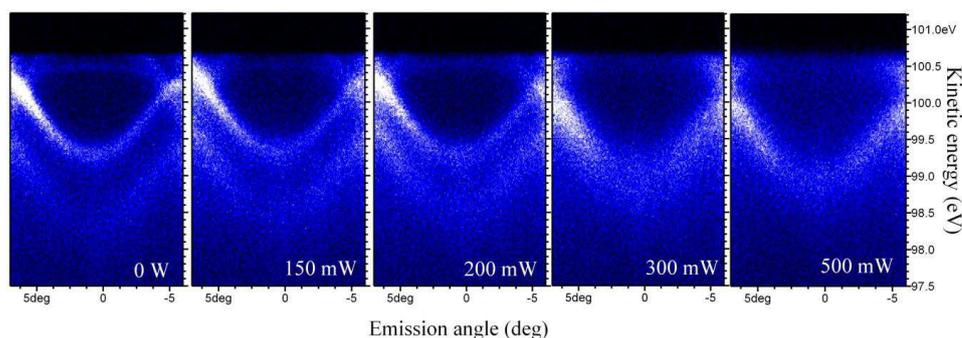


FIG. 5.17: Évolution de la distribution angulaire des photoélectrons mesurés dans la direction normale à la surface en fonction de la puissance laser. Les mesures ont été effectuées avec une énergie de photons de  $100\text{eV}$ .

Pour obtenir une information quantitative sur la séparation énergétique des bandes  $5d, 6s$  induite par le magnétisme et quantifier l'interaction d'échange, je présente en Fig. 5.16 le spectre obtenu en intégrant l'intensité de photoémission sur un intervalle de  $0.5^\circ$  autour de l'axe de  $\Gamma$ . La forme spectrale est bien reproduite par la somme de trois fonctions de Lorentz, qui représentent respectivement les bandes majoritaire, minoritaire et l'état de surface, multipliées par une fonction de Fermi.

Dans la procédure de fit nous avons extrait les positions et les largeurs des Lorentziennes. Pour la fonction de Fermi, nous avons imposé la valeur

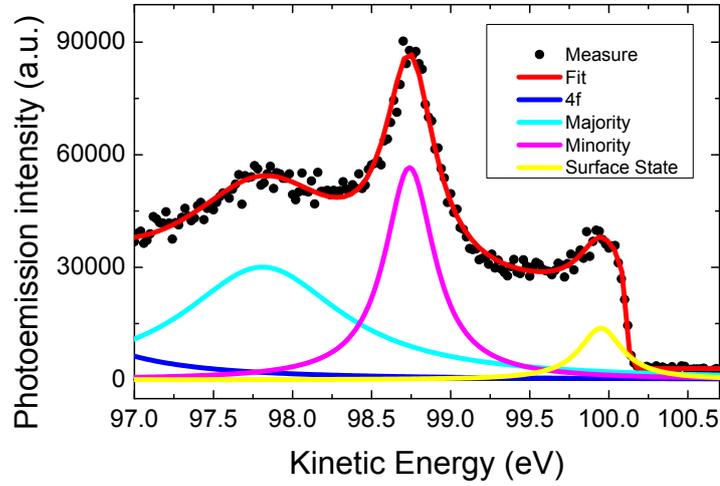


FIG. 5.18: Intensité de photoémission mesurée à  $\Gamma$ , et intégrée dans un angle d'émission de  $0.5^\circ$ . Le spectre mesuré est reproduit en utilisant trois courbes de Lorentz qui représentent respectivement les états majoritaire (bleu), minoritaire (magenta) et l'état de surface (jaune) et une fonction de Fermi. La mesure a été réalisée à une énergie de photons  $h\nu = 100\text{eV}$ .

obtenue en utilisant la méthode décrite dans la suite : le poids relatif des points au niveau de Fermi est très faible pour prétendre obtenir une valeur significative de la température de l'échantillon. à basse température, nous obtenons des énergies de liaison de  $2.3\text{eV}$  pour la bande majoritaire,  $1.37\text{eV}$  pour la bande minoritaire, et  $0.18\text{eV}$  pour l'état de surface.

Nous avons appliqué la même procédure aux distributions angulaires mesurées en fonction de la puissance. L'évolution des valeurs de températures, des énergies de liaison des Lorentziennes et de leur largeur sont résumées dans le tableau 5.2.

P. laser( $mW$ )	0	150	200	300	400	500
T. Fermi( $K$ )	115	166	194	287	380	490
Pos. major.( $eV$ )	-2.3	-2.12	-2.09	-2.01	-1.72	-1.72
Lar. major.( $eV$ )	1.2	1.15	1.175	1.15	1.1	1
Pos. minor.( $eV$ )	-1.36	-1.30	-1.385	-1.34	-1.72	-1.72
Lar. minor.( $eV$ )	0.29	0.33	0.38	0.5	0.97	1
Pos. état surf.( $eV$ )	-0.17	-0.16	-0.13	-0.12	–	–
Lar. état surf.( $eV$ )	0.33	0.5	0.55	0.6	–	–

TAB. 5.2: *Évolution des paramètres de fit pour évaluer l'évolution de la bande de valence intégrée autour de  $\Gamma$  en fonction de la puissance laser.*

Il est important de contrôler précisément la position de l'échantillon, et de l'optimiser afin d'effectuer précisément la mesure à  $\Gamma$ , car le fait de ne pas aligner l'échantillon correctement peut être source d'erreur sur la mesure des énergies de liaison.

Nous avons pu reproduire notre mesure à l'aide d'un fit, comme présenté sur la figure 5.18. Ce fit est décomposé en une fonction de Fermi et quatre lorentziennes. La formule de fit pour le niveau de Fermi est la suivante :

$$y = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{\sqrt{(k_B T)^2 + r^2}}\right]} \cdot F + O \quad (5.1)$$

avec  $y$ , l'intensité de photoémission totale,  $E$ , l'énergie des photoélectrons,  $E_F$ , l'énergie du niveau de Fermi,  $T$ , la température de la surface étudiée,  $k_B = 8.617343 \cdot 10^{-5} eV \cdot K^{-1}$ , la constante de Boltzmann exprimée en  $eV$ ,  $F$ , l'intensité du niveau de Fermi, et  $O$ , le fond au delà du niveau de Fermi. Le paramètre  $r = 0.014$  (ici) est la résolution de l'instrument, liée à l'énergie de passage utilisée.

La formule d'une fonction lorentzienne est la suivante :

$$y = \frac{2m}{\pi} \cdot \frac{w}{4 \cdot (E - E_{Lor})^2 + w^2} \quad (5.2)$$

avec  $m$ , la hauteur relative de la courbe,  $w$ , la largeur associée à la courbe (proportionnelle à l'inverse au temps de vie de l'état électronique) et  $E_{Lor}$  la position énergétique du centre de la lorentzienne.  $E$  est ici aussi la variable, associée à l'énergie des photoélectrons.

En utilisant la fonction de Fermi 5.1, nous pouvons en principe extraire de la mesure de photoémission la température correspondant à chaque valeur de puissance utilisée pour les figures 5.17.

Dans la procédure de fit effectuée pour extraire les positions et les largeurs des Lorentziennes la contribution de la région autour de Fermi est trop petite pour être significative. De plus, les modifications induites par la température dans les positions en énergie des structures (état de surface, bande minoritaire, ..) modifient la densité d'états au niveau de Fermi.

Pour extraire la valeur de température, nous avons donc déterminé exactement la position du niveau de Fermi en utilisant le spectre mesuré à la température la plus basse et normalisé les spectres mesurés aux autres températures de sorte à obtenir la même intensité à  $E_F$ . La procédure a été effectuée seulement dans la région très proche de Fermi dont les points expérimentaux et les courbes de fit correspondantes sont montrés en figure 5.19 pour 6 puissances laser.

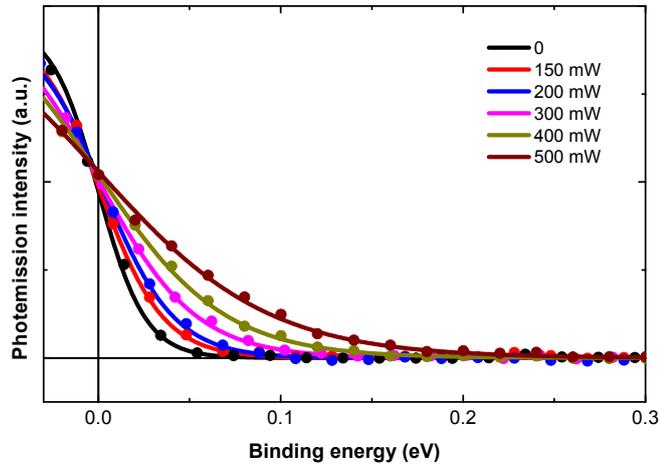


FIG. 5.19: Évolution du niveau de Fermi en fonction de la puissance laser appliquée sur l'échantillon.

La mesure de la température à partir du spectre de photoémission nous permet d'exprimer l'évolution de la température de l'échantillon en fonction de la puissance laser, comme présenté en figure 5.20.

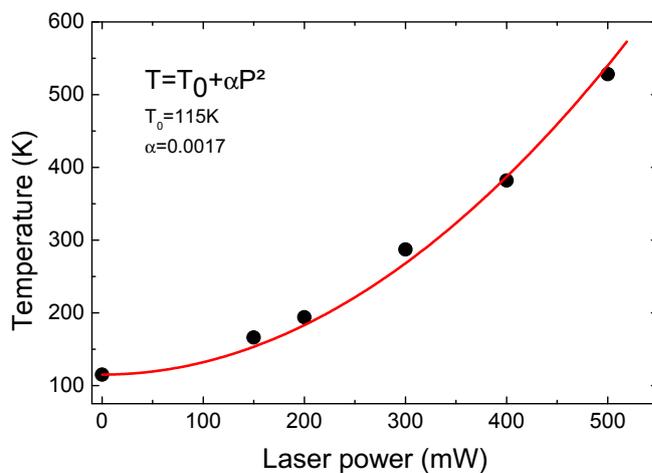


FIG. 5.20: Évolution de la température estimée grâce aux fits du niveau de Fermi en fonction de la puissance laser appliquée sur l'échantillon.

La figure 5.20 montre (points) l'évolution de la température de l'échantillon en fonction de la puissance laser appliquée. On peut reproduire le comportement  $T(P)$ , mesuré avec une loi quadratique  $T(P) = T_0 + \alpha P^2$ , avec ici  $T$  la température échantillon,  $P$  la puissance laser appliquée,  $T_0 = 115\text{K}$ , la température de l'échantillon refroidi à l'azote liquide, et  $\alpha = 0.0017$ , le coefficient de correction, tributaire de la qualité du contact échantillon/cryostat.

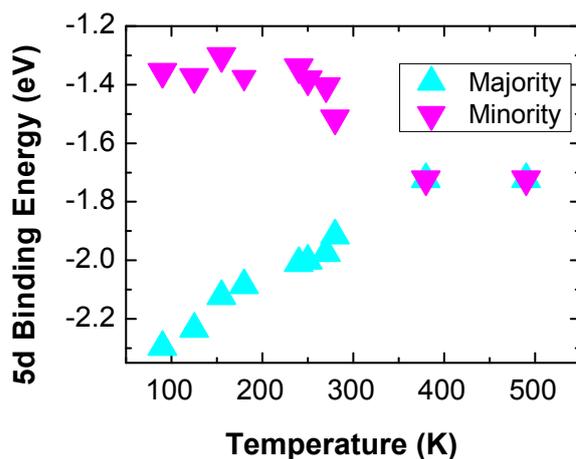


FIG. 5.21: Évolution de l'énergie de liaison des bandes minoritaires et majoritaires en fonction de la température de l'échantillon.

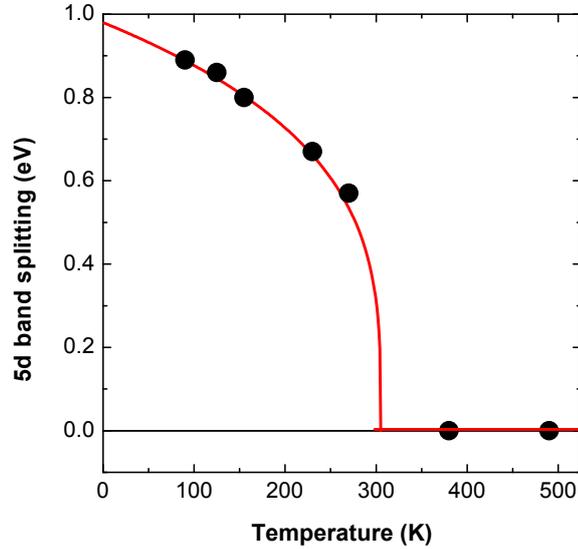


FIG. 5.22: Évolution de l'écart énergétique entre les bandes minoritaire et majoritaire. En rouge, nous avons représenté un guide visuel correspondant à une loi de Stoner.

Nous représentons sur la figure 5.21 l'évolution de la position en énergie des bandes majoritaires et minoritaires en fonction de la température. La variation de l'énergie de liaison des majoritaires est plus prononcée à basse température, et se fait quasi linéairement, alors que les minoritaires varient jusqu'à l'approche de la température de Curie, ce qui est confirmé dans la littérature [12]. Au delà de  $T_C$ , une seule lorentzienne reproduit bien les spectres de photoémission mesurés à  $\Gamma$ .

L'évolution de l'écart énergétique est représenté en figure 5.22. La courbe rouge est un guide visuel, correspondant à un modèle de Stoner de la forme  $M \approx (T - T_C)^\beta$ , de paramètre  $\beta = 0.28$ , et une température  $T_C = 293K$ . Au-delà de  $T_C$ , elles se retrouvent mêlées, mais conservent leur polarisation en spin, avec un dépeuplement des majoritaires au profit des minoritaires [13,14].

La différence en énergie entre la bande majoritaire et minoritaire est présentée en figure 5.23 en fonction de la température.

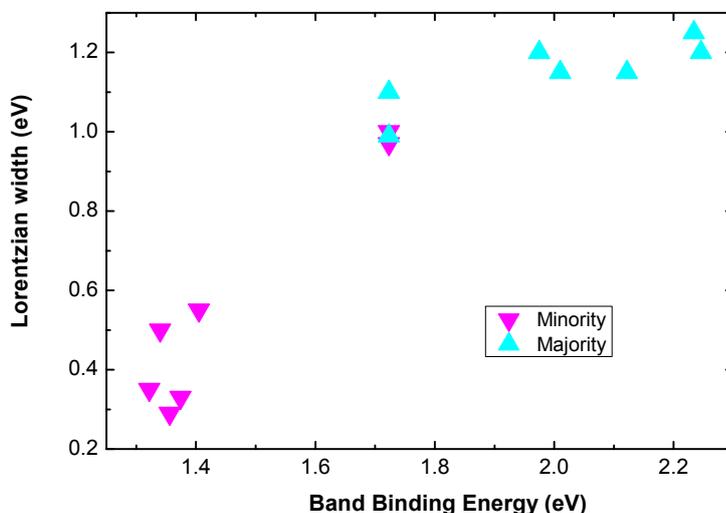


FIG. 5.23: Évolution de la largeur de lorentzienne en fonction de l'énergie de liaison.

Lors des fits, nous pouvons constater que la largeur des lorentziennes évolue en fonction de la température de la surface de Gd, c'est pourquoi nous avons représenté sur la figure 5.23 l'évolution de la largeur des lorentziennes en fonction de leur énergie de liaison. Tout comme la position des minoritaires, leur largeur n'évolue dans un premier temps que très peu, pour ensuite rejoindre celle des majoritaires, qui elle évolue doucement jusqu'à ne plus évoluer lorsqu'elles se rejoignent. La largeur des lorentziennes se trouve aussi associée à l'évolution magnétique de l'échantillon. Ces résultats sont en bonne adéquation avec la littérature concernant leur évolution, bien qu'elles soient plus faibles dans nos mesures [10]. Ceci est lié à une meilleure résolution de notre analyseur, et au fait de n'intégrer qu' $1^\circ$  autour de  $\Gamma$ .

## 5 Propriétés Magnétiques (XMCD, et évolution du dichroïsme magnétique en photoémission des niveaux $4d$ , $4f$ en fonction de la température)

Le processus de désaimantation rapide passe par le transfert de l'énergie d'excitation aux électrons, puis aux spins, et enfin au réseau cristallin, et donc à une augmentation globale de la température. Le but est donc ici de décorréler les caractéristiques propres à la désaimantation dynamique due

à l'impulsion laser par rapport celles d'une désaimantation thermique du matériau obtenue à cause d'un échauffement statique. Les signaux spectroscopiques mesurés de façon asynchrone nous permettent de décrire à la fois les propriétés électroniques et les propriétés magnétiques en fonction de la température. Ils sont donc une étape indispensable dans notre démarche. Précédemment, j'ai montré les résultats de l'étude portant sur la bande de valence (niveaux  $5d, 6s$ ). Dans la suite, je présente les résultats des mesures dichroïques en fonction de la température obtenus en absorption aux seuils  $M_{4,5}$ , et en photoémission pour les niveaux de cœur  $4d$  et  $4f$  du Gd.

### 5.1 XMCD au seuil $M_{4,5}$

Les seuils d'absorption  $M_4$  et  $M_5$  sont respectivement à 1189 et 1222 eV [15], comme nous pouvons le constater sur le spectre XMCD de la figure 5.24.

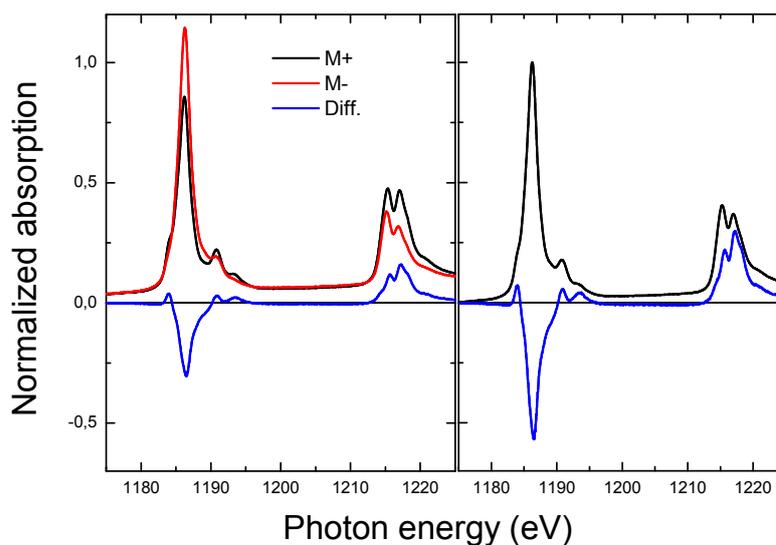


FIG. 5.24: À gauche : Spectres en absorption X aux seuils  $M_{4,5}$  du Gd, mesurés en renversant la direction de l'aimantation et signal XMCD obtenu par différence. À droite : spectre moyen normalisé et spectre XMCD, corrigé par les facteurs géométriques du montage expérimental.

Le spectre mesuré ici est en bon accord avec la littérature. Le spectre XMCD présente sur le pic  $M_4$  un dichroïsme de 55%, ce qui correspond à un moment proche de  $7\mu_B$ , conformément à des études faites sur TEMPO auparavant [16]. Les règles de sommes n'étant pas définies pour les TR, nous obtenons cette valeur par comparaison des spectres de dichroïsme publiés.

## 5.2 Évolution des signaux magnétiques du Gd en fonction de la température

Dans la perspective d'effectuer des expériences de dynamique de l'aimantation la mesure de spectre de référence est une étape indispensable. Les signaux magnétiques les plus importants qui peuvent être extraits des mesures de dichroïsme magnétique à l'aide de rayons X mous sont le Dichroïsme Magnétique Circulaire en absorption (XMCD) au seuils  $M_{4,5}$ , Dichroïsme Magnétique Circulaire Distribué Angulairement (MCDAD) sur les niveaux de cœur Gd- $4d$  et Gd- $4f$ . Nous avons mesuré l'évolution de ces signaux en fonction de la puissance laser en mode asynchrone, et pour un contact thermique réduit de l'échantillon avec le support. Pour traduire l'échelle des puissances en température, nous avons utilisé la courbe extraite des mesures de la structure de bande présentées précédemment.

### Signal XMCD

La figure 5.25 présente le signal XMCD mesuré en fonction de la température, avec un échauffement dû à l'application du laser.

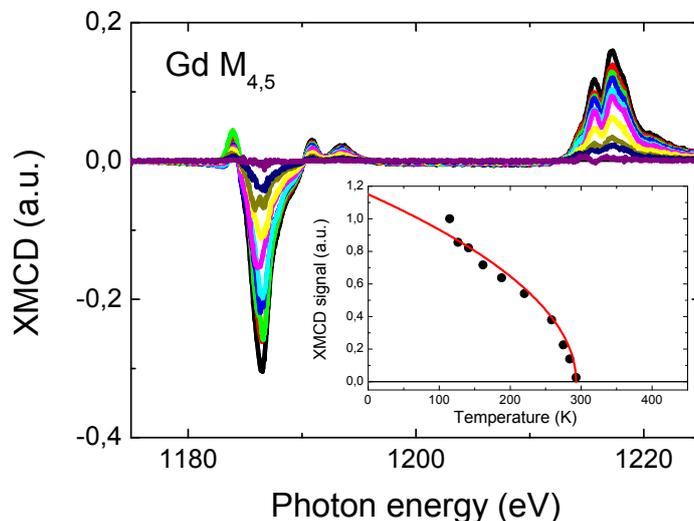


FIG. 5.25: Évolution de la mesure du signal dichroïque des seuils  $M_{4,5}$  du Gd en fonction de la température.

Pour chaque valeur de puissance laser, nous avons mesuré les spectres d'absorption X en mesurant le courant échantillon en utilisant un scan à la

volée, ce qui permet un temps de mesure rapide (une minute environ) pour chacun des spectres.

Chaque courbe présentée en figure 5.25 est la différence entre deux spectres mesurés en inversant l'aimantation de l'échantillon. Le signal XMCD mesuré en fonction de la température évolue jusqu'à sa complète annulation. Nous avons montré en insert de la figure 5.25 l'évolution de l'intégrale du signal dichroïque en fonction de la température échantillon. La courbe rouge est un guide visuel sous la forme  $M \approx (T - T_C)^\beta$ . Ceci correspond à une dépendance en champ moyen de type Stoner [17].

### Signaux dichroïques magnétiques en photoémission

La mesure de dichroïsme en photoémission est mesurée sur les électrons  $4d$  ( $142.6\text{eV}$  d'énergie de liaison) et  $4f$  ( $8.6\text{eV}$  d'énergie de liaison [15]), à  $700\text{eV}$ .

**Les niveaux de coeur  $4d$  du Gd** mesurés avec des rayons X en polarisation circulaire sont présentés sur la figure 5.26. Les courbes rouge et noire ont été mesurées à la température de  $115\text{K}$ , en renversant la direction de l'aimantation.

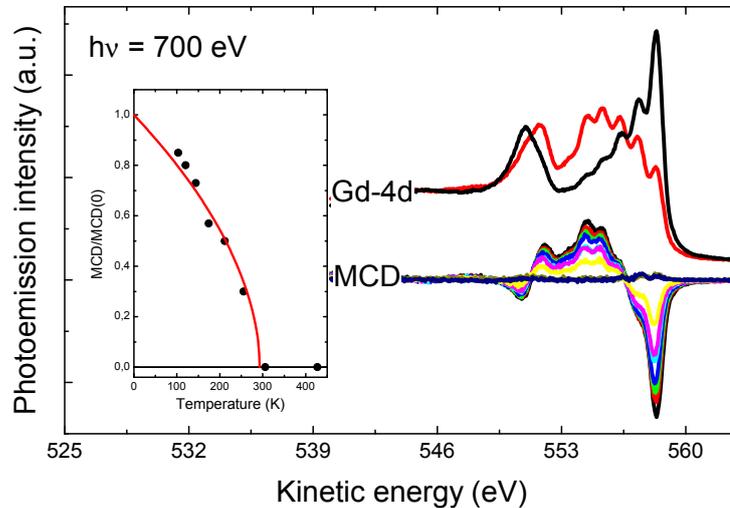


FIG. 5.26: *Dichroïsme circulaire magnétique en photoémission sur le niveau  $4d$  du Gd à une énergie de photons de  $700\text{eV}$ . En insert : Les points noirs sont les racines carrées des intégrales des dichroïsmes élevés au carré, que nous avons mesurés en fonction de la puissance laser. La courbe rouge est un guide visuel.*

Les multiplets affichés lors de cette mesure révèlent une très forte organi-

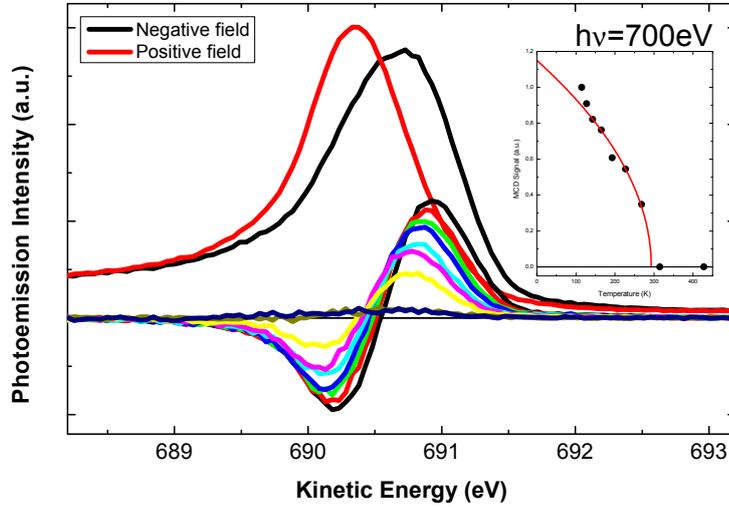


FIG. 5.27: *Dichroïsme circulaire magnétique en photoémission sur le niveau 4d du Gd à une énergie de photons de 700eV. En insert : Les points noirs sont les racines carrées des intégrales des dichroïsmes élevés au carré, que nous avons mesurés en fonction de la puissance laser. La courbe rouge est un guide visuel.*

sation magnétique de notre couche de Gd. Nous pouvons juger que le Gd est cristallographiquement très ordonné, et que le degré de pollution de l'échantillon est très faible. Nous observons que l'augmentation de la puissance laser - et donc par conséquent, de la température de l'échantillon - mène à une disparition progressive du dichroïsme avec la puissance laser appliquée, ce qui correspond tout à fait à une disparition de l'aimantation de notre échantillon en fonction de la température, jusqu'à obtenir un échantillon paramagnétique au-delà de  $T_c = 293K$ , ce qui correspond tout à fait à la température de Curie du Gd publiée dans la littérature. La courbe rouge en insert provient du modèle de Stoner présenté lors des mesures XMCD, avec les mêmes paramètres.

**Les niveaux de coeur 4f du Gd** mesurés avec des rayons X en polarisation circulaire sont présentés en figure 5.27. Les courbes rouge et noire ont été mesurées à la température de 115K, en renversant la direction de l'aimantation.

Tout comme pour la mesure sur les 4d, nous obtenons une disparition du dichroïsme à une température de 293K, ce qui conforte la qualité de l'échantillon et confirme les mesures effectuées sur les électrons de la bande 4d. Nous obtenons une puissance laser annulant le dichroïsme similaire à celle utilisée pour obtenir un dichroïsme nul sur les électrons 4d, et la courbe de perte

de l'aimantation, exprimée en insert en rouge, est similaire pour les deux bandes. Nous n'avons pas de variation de la température d'annulation du dichroïsme en fonction des niveaux électroniques de cœur.

### Bilan des mesures dichroïques en température

Nous pouvons tirer des mesures dichroïques effectuées en température le même comportement. Elles suivent au final toutes une loi (courbe rouge sur les inserts des figures 5.25, 5.26 et 5.27), exprimée comme tel :

$$M \approx (T - T_C)^\beta \quad (5.3)$$

avec  $T_C = 293K$ , la température de Curie du Gd, et  $\beta = 0.5$  pour toutes les mesures. Il n'y a donc aucune différence sur le comportement dichroïque des différents niveaux électroniques en fonction de la température. Le dichroïsme est très marqué pour les trois mesures effectuées ci dessus.

Pour les premières expériences de dynamique de l'aimantation nous avons décidé d'utiliser le signal XMCD en suivant les modifications induites par le renversement de l'aimantation dans l'intensité de l'auger resonant  $M_5$  du Gd. L'expérience est décrite dans la partie suivante.

## 6 Dynamique de l'aimantation du Gd

La motivation de ce travail est l'étude de la dynamique des propriétés dynamiques électroniques sous excitation laser à l'aide du rayonnement synchrotron. Il s'agit d'un type d'expériences complexes : aux impératifs imposés par la physique de surface on ajoute des besoins précis aussi bien du côté de la focalisation des faisceaux de photons (X et laser), ainsi que du côté de leur recouvrement spatial et temporel. Le fonctionnement du laser doit être parfaitement optimisé : la puissance doit être élevée, et la durée des impulsions suffisamment courtes afin de pouvoir induire la désaimantation. L'instrumentation à notre disposition nous permet en principe d'effectuer les études dynamiques sur les mêmes systèmes électroniques que ceux étudiés en fonction de la température, en effectuant des expériences pompe sonde.

En fait, la complexité est plus élevée : en effet, non seulement nous devons également conserver des surfaces qui n'évoluent pas au cours de la mesure afin de réaliser les expériences spectroscopiques, mais il existe d'autres difficultés que je détaille à la fin de cette partie.

Nous avons décidé de commencer par le signal qui nous imposait le moins de contraintes : le dichroïsme magnétique en absorption mesuré en photoémission (ou rendement partiel d'électrons). Les expériences ont été effectuées sur la surface de Gd passivée, ce qui permet de ne pas avoir d'évolution de

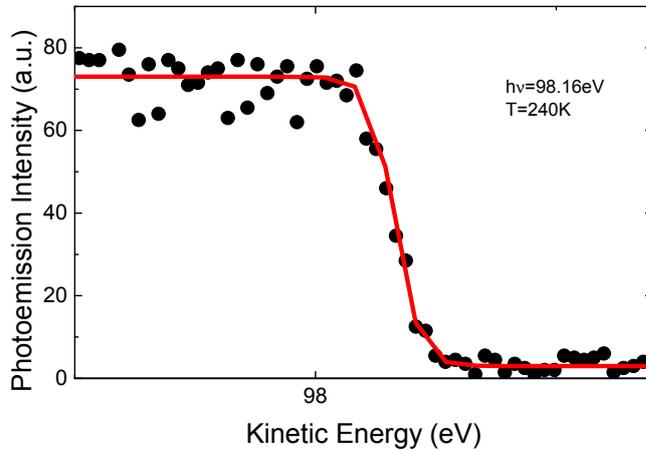


FIG. 5.28: Évaluation de la température de l'échantillon du Gd par la mesure du niveau de Fermi, mesurée à  $141\text{kHz}$ .

la surface étudiée. Les mêmes résultats en dichroïsme peuvent être obtenus sur au moins deux jours, ce qui nous a permis d'effectuer les procédures d'alignement et de réglage de l'instrumentation. Pour atteindre la résolution temporelle qui est introduite par le détecteur de l'analyseur d'électrons, nous avons choisi de travailler sur le signal le plus important, le pic Auger  $M_5$ , impliquant les transitions électroniques  $3d - 4f$  du Gd. Ceci nous permet de maximiser le rendement d'électrons émis, et de maximiser le signal dichroïque.

Pour effectuer les expériences de dynamique, nous avons modifié le montage de l'échantillon, refroidi à l'azote liquide, sur son support en améliorant le contact thermique pour évacuer efficacement la chaleur apportée par l'excitation laser. De fait, nous avons utilisé le maximum de la puissance laser, mais nous avons réduit la cadence d'un facteur 2, de  $282\text{kHz}$  à  $141\text{kHz}$ , car la cadence trop élevée ne permet pas à la température de l'échantillon de se relaxer. Le fait de travailler à  $141\text{kHz}$  nous fait perdre la moitié du signal dichroïque. De plus, la puissance par impulsion est plus élevée à  $141\text{kHz}$ , du fait de la conception en elle-même de notre chaîne laser.

La température évaluée par la mesure du niveau de Fermi effectuée sur les paquets non excités, présentée en figure 5.28, correspond à un chauffage statique du matériau. Cette température est de l'ordre de  $240\text{K}$ . Nous pouvons évaluer simplement la température de l'échantillon grâce à une fonction de Fermi, comme précisé précédemment.

Nous utilisons une énergie de photons de  $1189.6\text{eV}$  (seuil Auger  $M_4$  du

Gd [15]) pour mesurer le phénomène dynamique sur l'aimantation induit par le laser. Ceci nous place sur le maximum du signal magnétique de la figure 5.24. Les mesures ont été effectuées avec l'analyseur en mode « fixed ». Pour chaque valeur de temps nous obtenons donc une carte de distribution temporelle telle qu'elle est décrite en 3.7.4.

Nous avons enregistré l'intensité de photoémission excitée par le paquet isolé du mode hybride de SOLEIL lors de six passages consécutifs synchronisés avec les impulsions laser. Le laser était temporellement calé sur le quatrième passage du paquet isolé du synchrotron, dans le référentiel de notre système d'acquisition.

Pour chaque délai imposé entre les impulsions synchrotron et les impulsions laser synchronisées, nous renversons la direction de l'aimantation de l'échantillon, et nous obtenons deux fois six spectres de photoémission excités par le même paquet synchrotron. Compte tenu de la courte durée du processus de désaimantation, les spectres correspondants aux cinq passages à plus de  $1.2ms$  de l'impulsion laser donnent des spectres identiques. En effectuant la différence, nous obtenons le même signal dichroïque de référence pour chaque paquet non excité. Ceci nous permet de normaliser les spectres résolus en temps.

Un temps de mesure d'environ  $20mn$  est nécessaire pour chaque délai, afin d'obtenir un spectre exploitable. De plus, il nous fallait effectuer les mesures en imposant manuellement les délais, avec le besoin de surveiller l'application du délai à l'aide de notre oscilloscope, du fait de certaines lacunes dans les délais, liées à une adaptation de l'électronique du laser encore en amélioration pour éviter ces sauts de délais. Il nous était nécessaire d'effectuer un prétraitement en temps réel du signal dichroïque afin de vérifier la réponse de notre matériau, ces mesures ayant été les premières effectuées avec des temps courts sur la ligne.

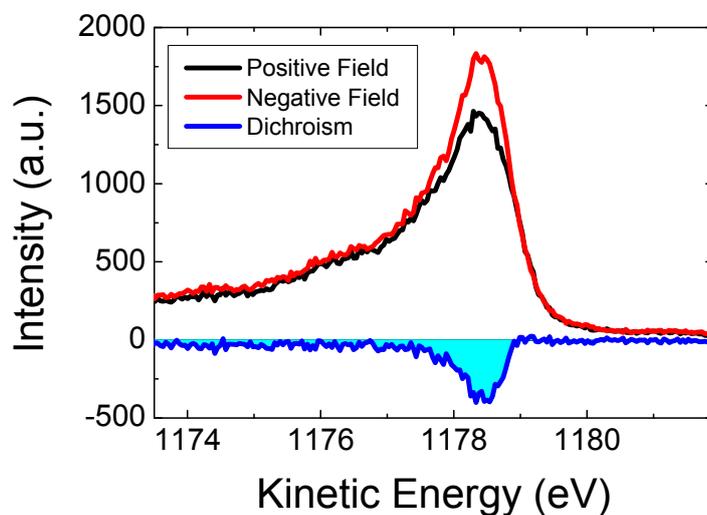


FIG. 5.29: Spectres normalisés en photoémission, avec deux orientations de l'aimantation de l'échantillon, ainsi que le dichroïsme associé. Cette mesure est réalisée au seuil Auger  $M_4$  du Gd, et on qualifie ceci de rendement partiel d'électrons.

Une mesure de référence en photoémission au seuil Auger  $M_5$  du Gd est présentée sur la figure 5.29. On y présente une mesure dichroïque, avec les deux orientations d'aimantation opposées en noir et en rouge, puis le dichroïsme calcul en bleu.

L'énergie cinétique mesurée pour les électrons émis est donc de  $1177.6\text{eV}$ , ce qui correspond à l'écart des énergies de liaison entre les électrons  $3d$  et  $4f$ , à une transition Auger résonante entre ces deux niveaux.

À chaque délai, nous avons utilisé la moyenne des cinq courbes de mesures non excitées, telle que celle présentée en figure 5.29. Cette référence nous a servi à la fois à obtenir une référence en chaque point, mais aussi à normaliser le signal dichroïque.

Sur les figure présentées en 5.30, les mesures affichées en noir sont les références de la mesure du dichroïsme sur les électrons Auger en photoémission (mesures non excitées faites sur le bunch isolé), effectuées en permanence en parallèle des mesures montrées en rouges, qui sont le signal mesuré résolu en temps. Ceci nous permet de normaliser les courbes en nous référant au signal mesuré sur les paquets non excités par le laser.

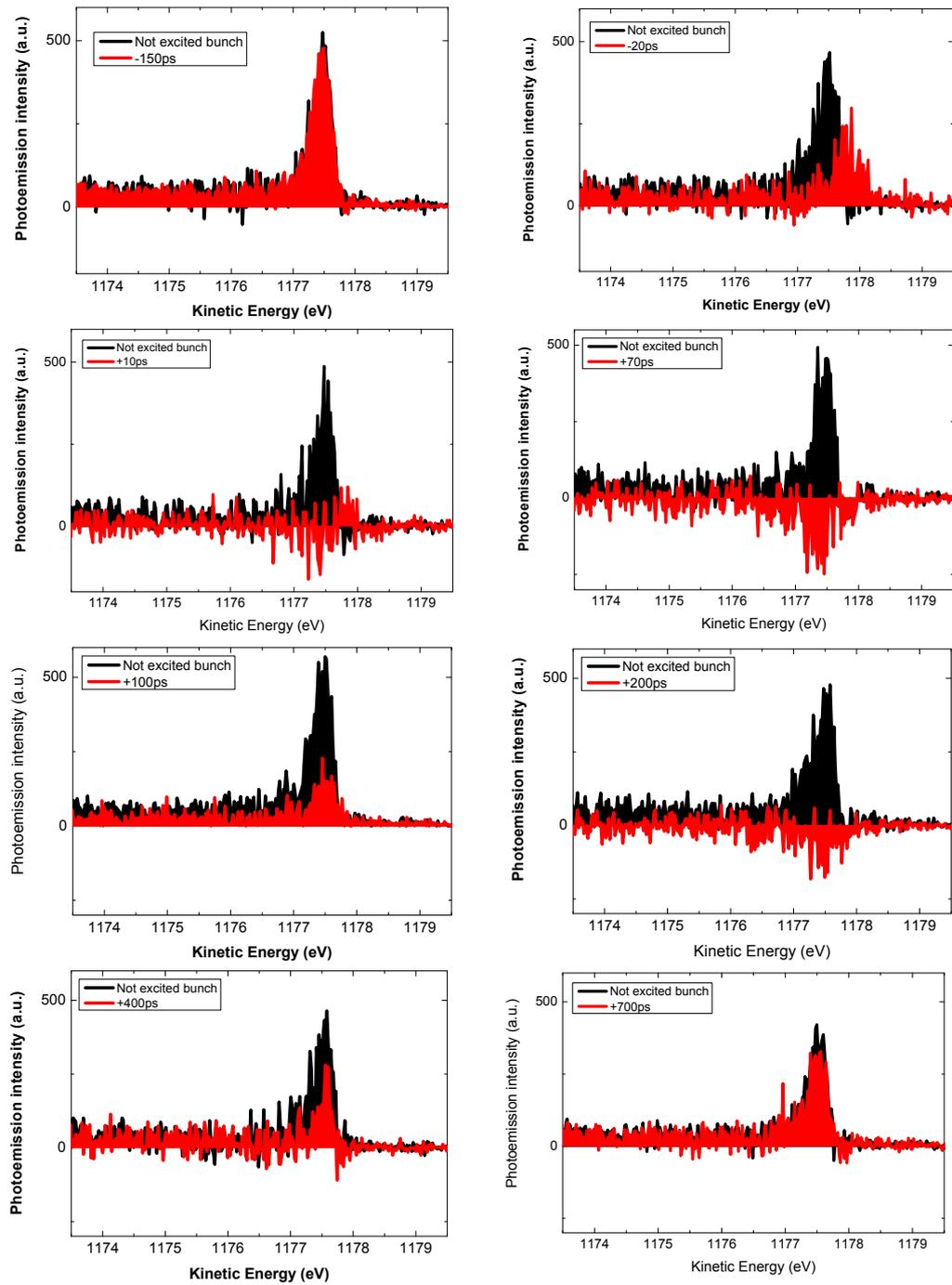


FIG. 5.30: Évolution temporelle du signal dichroïque. En rouge sont représentées les courbes résolues en temps, en noir, les courbes de références mesurées aux différents délais.

Les différentes mesures de dichroïsme résolu en temps présentés sur la figure 5.30 indiquent les mesures les plus marquantes. Pour faciliter la lecture, les dichroïsmes sont montrés inversés par rapport à la mesure directe.

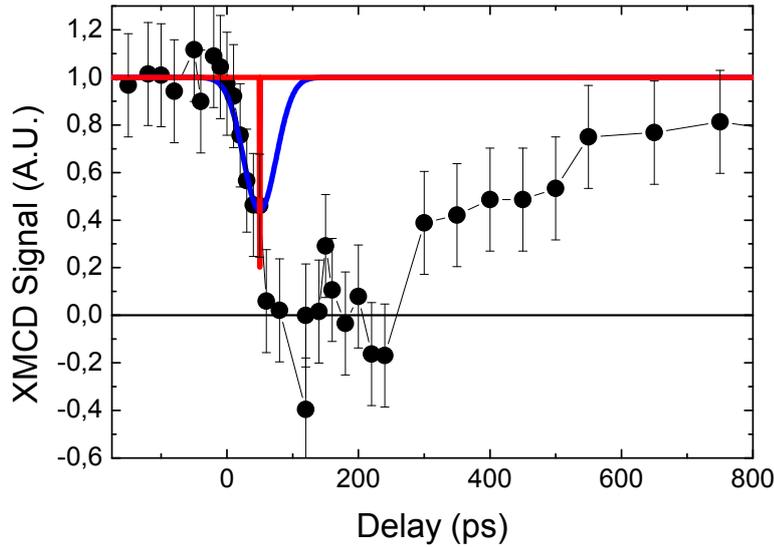


FIG. 5.31: Mesure résolue en temps de la dynamique de l'aimantation du Gd après impulsion laser. En rouge est symbolisée la pompe (laser @800nm - 50fs), et en bleu la sonde (rayonnement synchrotron @1186.7eV - 50ps).

Nous observons par l'annulation totale du dichroïsme une désaimantation totale de la couche de Gd, avec un renversement de la direction de l'aimantation à un délai d'environ 70ps, suivie par des oscillations, avant un retour à l'aimantation initiale en environ 1ns. Afin de déterminer une période à ces oscillations, il nous faudrait reproduire ces mesures, avec une meilleure résolution temporelle, les 50ps du synchrotron n'étant pas suffisant ne serait-ce que pour résoudre convenablement le temps de désaimantation du Gd, car la sonde présente une durée trop longue, ce qui ne permet pas de discriminer les deux tendances observées dans la littérature lors de l'étape de désaimantation.

Il nous a été préférable de mesurer la désaimantation sur le seuil Auger résonnant, car ce signal est moins sensible à la pollution de la surface. Le premier soucis était le fait de réaliser les premières expériences résolues en temps sur la ligne. Les temps d'alignement, spatial comme temporel, et de préparation pour réaliser ces mesures étaient longs pour réaliser des expériences sur une surface aussi sensibles à la contamination due à l'oxygène.

## 7 Dynamique des électrons de la bande de valence

Nous avons effectué les premières mesures sur la bande de valence résolues en temps sur la ligne TEMPO. Ces mesures sont complexes à réaliser, du fait de la forte réactivité du gadolinium à l'oxygène, même dans des pressions aussi basses que  $10^{-10} \text{mbar}$ .

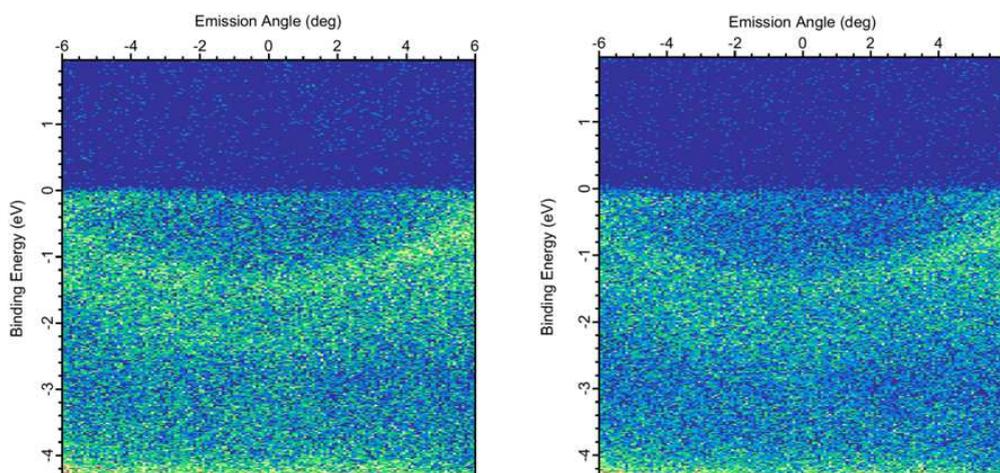


FIG. 5.32: Comparaison entre les mesures de la bande de valence résolues en temps, avant excitation et à  $200 \text{ps}$ .

Nous observons sur la figure 5.32 que les bandes  $5d, 6s$  peuvent être considérées comme ayant relaxé à un temps de  $200 \text{ps}$ . D'autres mesures temporelles sont nécessaires, mais celle que nous montrons ici est vérifiée par [18].

## 8 Conclusions

Au cours des travaux résumés ici, nous avons pu étudier les propriétés magnétiques et électroniques de couches de  $\text{Gd}(0001)$  épitaxiées sur du  $\text{W}(110)$ .

Tout d'abord en commençant par la contamination de la surface, nous avons identifié la cinétique du processus de contamination en fonction du vide présent dans notre chambre expérimentale et défini les conditions de travail.

Par la suite, l'étude de la bande de valence mesurée en ARPES en fonction de la puissance laser a permis d'observer le comportement en température de

l'écart entre les bandes majoritaire et minoritaire. Grâce à la meilleure résolution énergétique et angulaire [10], nous avons obtenu la largeur intrinsèque des lorentziennes associées aux majoritaires et aux minoritaires de  $1.2eV$  et  $0.23eV$  respectivement.

L'extraction de la valeur de température des spectres de photoémission nous a permis de caractériser le comportement de l'écart des bandes  $5d, 6s$  du Gd, et de le corrélérer avec l'évolution des signaux magnétiques étudiés en MCDAD sur les niveaux de cœur  $4d, 4f$  et en XMCD aux seuils  $M_{4,5}$ .

Enfin, en améliorant le contact thermique entre l'échantillon et le support, nous avons étudié en photoémission la désaimantation rapide de la couche de Gd induite par des impulsions laser au seuil  $M_5$  du Gd. Il s'agit des premières expériences de ce type réalisés sur la ligne de lumière. La résolution temporelle des sources HHG [18] est hors de la portée du synchrotron, mais nos expériences montrent que nous pouvons étudier tous les détails de la structure électronique avec une résolution temporelle de  $50ps$ , et ceci en utilisant tous les atouts du rayonnement synchrotron : énergie variable, polarisation du rayonnement, excellente résolution énergétique et angulaire, avec une spécificité à l'élément chimique.

Nous avons totalement désaimanté la couche de Gd, et observé des oscillations et un renversement du dichroïsme. Nous n'avons pour le moment pas d'explication théoriques, mais la procédure de mesure nous assure que le renversement a effectivement eu lieu sur un temps de quelques dizaines de picosecondes. Les mesures résolues en temps réalisées en ARPES nécessitent d'autres investigations, afin de pouvoir comparer plus longuement les résultats mesurés ici avec ceux publiés récemment [18].

Ces résultats sont très encourageants et montrent la bonne avancée dans le développement du montage expérimental de la ligne TEMPO. Nous avons également d'autres perspectives sur l'étude du Gd, que je présente dans la partie suivante.

## 9 Perspectives de mesures sur le Gd

Nous avons commencé une collaboration lors de ces travaux afin de comprendre plus amplement les mesures en dichroïsme et sur la bande de valence du Gd. Ceci devrait également nous permettre d'améliorer la compréhension de la dynamique de la bande de valence et des électrons du niveau  $4f$ .

### **Premiers résultats théoriques sur les états de volume du Gd**

Afin d'améliorer la compréhension des propriétés magnétiques du gadolinium, ainsi que la dynamique de l'aimantation, il faut tenir compte des

interactions électroniques entre les électrons  $d$  qui sont excités optiquement par les impulsions laser et les électrons  $f$  qui portent l'essentiel du moment magnétique.

Un traitement théorique « ab-initio » qui prend en compte les électrons des matériaux dans une approche à plusieurs corps, ne permettrait peut-être pas de décrire des matériaux complexes, mais aurait le mérite de mettre en évidence les principes de base du transfert énergétique entre les différentes couches atomiques. Dans ce but, nous avons présenté un projet (Projet numéro 454), et démarré une collaboration avec l'ETSF (European Theoretical Synchrotron Facility, collaboration européenne entre différents laboratoires de théorie, spécialisés dans les études de spectroscopie électronique). D'un point de vue théorique, la première étape a consisté dans la reproduction de la structure de la bande de valence autour de  $\Gamma$ , et dans la reproduction des énergies caractéristiques.

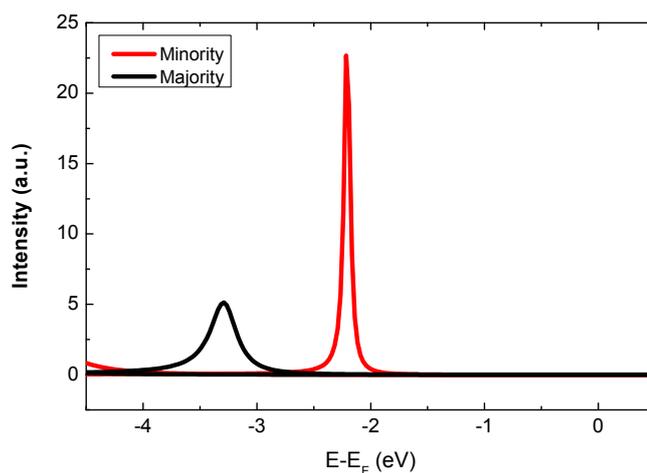


FIG. 5.33: Calcul théorique des bandes majoritaire et minoritaire autour de  $\Gamma$  à  $0K$ .

Nous présentons sur la figure 5.33 les premiers résultats obtenus en collaboration avec Matteo Gatti. La méthode utilisée est une méthode ab-initio appelée GW : le principe simplifié est d'utiliser des fonctions de Green dans un potentiel périodique, où ces fonctions représentent les fonctions d'ondes des électrons du matériau. La séparation en énergie entre les états minoritaires et majoritaires des bandes  $5d, 6s$  du Gd sont en excellent accord avec nos expériences, car nous évaluons à  $0K$  le même écart d' $1eV$ . La durée de vie des états est aussi dépendante de la température, car elle est calculée par l'inverse des fonctions de Lorentz associées aux différents pics mesurés à

$\Gamma$ , qui évoluent en fonction de la température, de manière opposée, comme indiqué en section 4.

Il faut noter que dans les calculs de structure électronique un point important est celui des excitations collectives des électrons, suite à une excitation laser. Ce phénomène est appelé plasmon [19]. C'est pourquoi nous avons également commencé à étudier le dichroïsme lié à d'éventuels plasmons issus du niveau  $4f$ .

### Évolution du dichroïsme en fonction de l'énergie de photons.

L'intensité de photoémission liée aux excitations collectives peut dépendre fortement de l'énergie de photon utilisée. D'un point de vue expérimental nous avons donc effectué une mesure de photoémission sur la gamme d'énergie entre le niveau de Fermi et  $25eV$  d'énergie de liaison pour identifier les contributions les plus importantes. Les résultats obtenus pour les énergies de photons  $60, 100, 400$  et  $700eV$  sont présentés en figure 5.34. Les spectres de photoémission mesurés avec le rayonnement en polarisation circulaire, et intégrés sur  $10^\circ$  d'émission angulaire sont présentés pour les deux orientations de l'aimantation. Les différences sont aussi présentées dans la même figure, en bleu.

Sur la figure 5.34, nous observons les composantes liées à la contamination, et le signal magnétique le plus important en correspondance des énergies de liaison des électrons  $4f$  du Gd. Nous y observons également une inversion du dichroïsme en fonction de l'énergie de photons sur le niveau des électrons  $5p$  du Gd. À  $400eV$  d'énergie de photons, le dichroïsme disparaît totalement. Cette observation pourrait être due à un phénomène lié aux propriétés spectroscopiques tels que les effets observés pour le dichroïsme magnétique linéaire [20], ou être lié à la présence d'excitations multiélectroniques dans le Gd : l'évolution de la section efficace du niveau  $5p$  en fonction de l'énergie de mesure, alors que pendant le même temps, les plasmons sont la cause d'un dichroïsme inversé par rapport au niveau  $5p$ . Lorsque la section efficace des  $5p$  diminue, la contribution au dichroïsme des photoélectrons liés aux interactions avec les plasmons deviendrait prédominante, ce qui pourrait expliquer l'inversion du dichroïsme, et le fait que nous ne mesurons pas de dichroïsme à une énergie de photons de  $400eV$ .

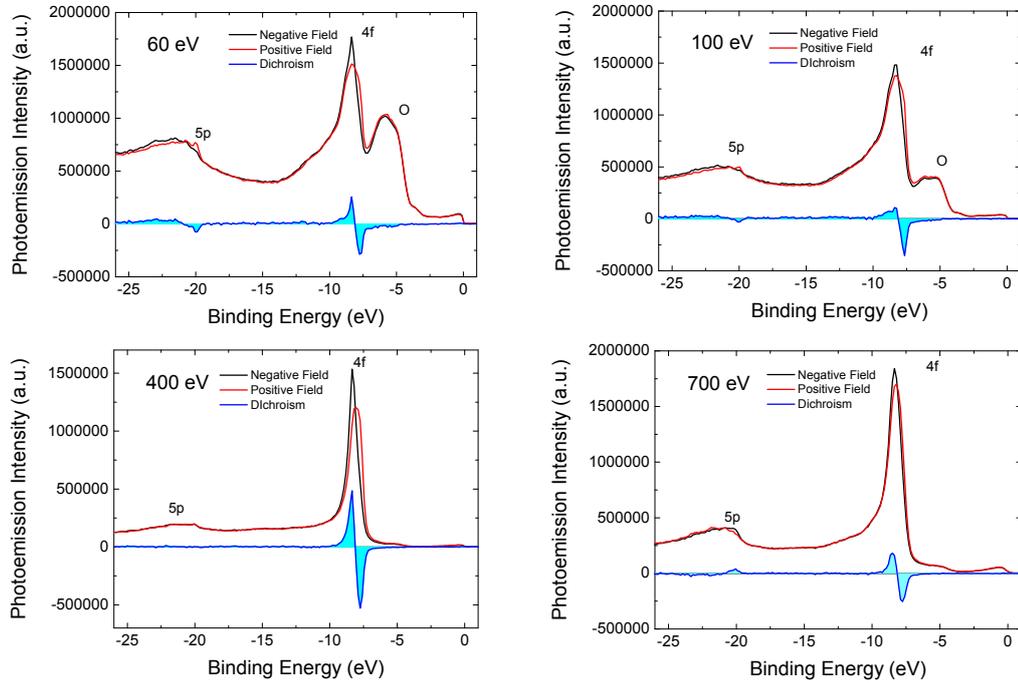


FIG. 5.34: Évolution du dichroïsme en photoémission en fonction de l'énergie de photons, à des énergies de photon de 60, 100, 400, et 700eV. Les courbes noire et rouge sont issues de deux orientations de l'aimantation opposées, et la courbe bleue est la différence entre ces deux courbes.

## 10 Limites des mesures de photoémission résolues en temps : effet de charge d'espace.

Lors des mesures de photoémission résolue en temps, nous avons rencontré un obstacle, particulièrement gênant lors des mesures sur la bande de valence résolues en temps.

Nous observons sur la figure 5.35 l'action de l'effet de charge d'espace sur le décalage du pic de photoémission en fonction du temps. Ce décalage augmente jusqu'à  $0.55\text{eV}$ , à un temps de  $100\text{ps}$  après l'excitation laser.

La figure 5.36 présente l'intégration de la mesure de la bande de valence résolue en temps, avec une affectation de la mesure liée à l'effet de charge d'espace. Cet effet perturbe la mesure du niveau de Fermi du fait de l'excitation et de la diffusion des électrons. Le niveau de Fermi se trouve décalé, tout comme précédemment le pic de photoémission, mais aussi nettement élargi. Les procédures de fit utilisées précédemment sont inutilisables du fait

de l'absence d'équilibre thermodynamique lors de cette mesure [21,22,23,24].

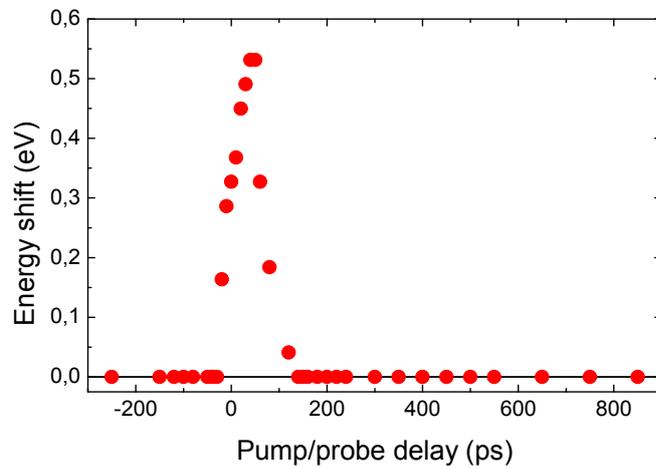


FIG. 5.35: Mesure du shift énergétique des pics de photoémission en fonction du temps, lié à l'effet de charge d'espace.

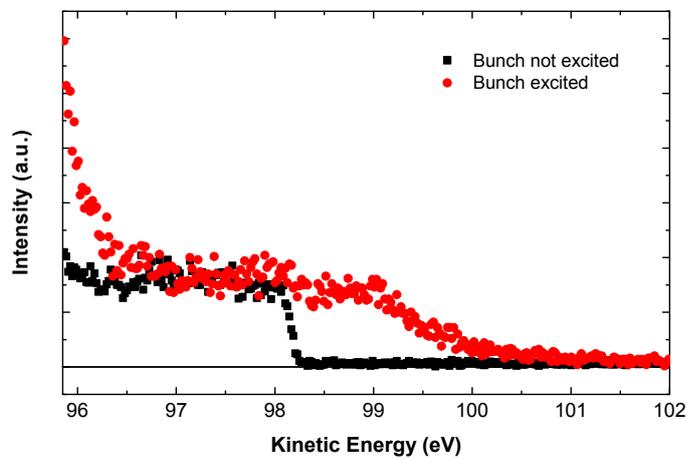


FIG. 5.36: Mesure de la bande de valence résolue en temps, où nous observons visiblement un effet de charge d'espace.

## Bibliographie

- [1] A. Vaterlaus, T. Beutler, and F. Meier. Spin-lattice relaxation time of ferromagnetic gadolinium determined with time-resolved spin-polarized photoemission. *Physical Review Letters*, 67(23) :3314, 1991.
- [2] U. Bovensiepen. Coherent and incoherent excitations of the gd(0001) surface on ultrafast timescales. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(8) :083201, 2007.
- [3] R. Pascal, Ch. Zarnitz, M. Bode, and R. Wiesendanger. Atomic and local electronic structure of gd thin films studied by STM and STS. *Physical Review B*, 56(7) :3636–3639, 1997.
- [4] R. Pascal, Ch Zarnitz, H. Tödter, M. Bode, M. Getzlaff, and R. Wiesendanger. Electronic structure of gd and tb on w (110) in the submonolayer coverage regime studied by STM and STS. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 66 :1121–1123, 1998.
- [5] H. Tang, D. Weller, T. G. Walker, J. C. Scott, C. Chappert, H. Hopster, A. W. Pang, D. S. Dessau, and D. P. Pappas. Magnetic reconstruction of the gd(0001) surface. *Physical Review Letters*, 71(3) :444–447, 1993.
- [6] J. Giergiel, A. W. Pang, H. Hopster, X. Guo, S. Y. Tong, and D. Weller. Surface structure of epitaxial gd(0001) films on w(110) studied by quantitative LEED analysis. *Physical Review B*, 51(15) :10201–10204, 1995.
- [7] S. A. Nepijko, M. Getzlaff, R. Pascal, Ch. Zarnitz, M. Bode, and R. Wiesendanger. Lattice relaxation of gd on w (110). *Surface science*, 466(1) :89–96, 2000.
- [8] A. Shikin, A. Varykhalov, G. Prudnikova, V. Adamchuk, W. Gudat, and O. Rader. Photoemission from stepped w(110) : Initial or final state effect ? *Physical Review Letters*, 93(14), 2004.
- [9] A. Aspelmeier, F. Gerhardeter, and Baberschke. Magnetism and structure of ultrathin gd films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 132 :22–30, 1994.
- [10] K. Maiti, M.C. Malagoli, A. Dallmeyer, and C. Carbone. Finite temperature magnetism in gd : Evidence against a stoner behavior. *Physical Review Letters*, 88(16) :167205, 2002.
- [11] Ph. Kurz, G. Bihlmayer, and S. Blügel. Magnetism and electronic structure of hcp gd and the gd(0001) surface. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(25) :6353, 2002.

- 
- [12] K. Maiti, M.C. Malagoli, E. Magnano, A. Dallmeyer, and C. Carbone. Electronic band structure of gd : A consistent description. *Physical Review Letters*, 86(13) :2846, 2001.
- [13] M. Getzlaff, M. Bode, S. Heinze, R. Pascal, and R. Wiesendanger. Temperature-dependant exchange splitting of the magnetic gd(0001) surface state. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 184 :155–165, 1998.
- [14] A. V. Fedorov, K. Starke, and G. Kaindl. Temperature-dependant exchange splitting of unoccupied electronic states in gd(0001). *Physical Review B*, 50(4) :2739–2742, 1994.
- [15] A. C. Thompson, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, A. L. Robinson, J. H. Underwood, K.-J. Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams, J. H. Scofield, and D. Vaughan. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720, lawrence berkeley national laboratory university of california edition, 1985.
- [16] N. Bergeard. *Matériaux magnétiques pour l'étude de la dynamique de l'aimantation*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2010.
- [17] E. Weschke, C. Schlüsser-Langeheine, R. Meier, A. V. Fedorov, K. Starke, F. Hübinger, and G. Kaindl. Temperature dependance of the exchange splitting of the surface state on gd(0001) : evidence against a spin mixing behavior. *Physical Review Letters*, 77(16) :3415, 1996.
- [18] R. Carley, K. Döbrich, B. Frietsch, C. Gahl, M. Teichmann, O. Schwarzkopf, P. Wernet, and M. Weinelt. Femtosecond laser excitation drives ferromagnetic gadolinium out of magnetic equilibrium. *Physical Review Letters*, 109(5) :057401, 2012.
- [19] M. Guzzo, J. J. Kas, F. Sottile, M. G. Silly, F. Sirotti, J. J. Rehr, and L. Reining. Plasmon satellites in valence-band photoemission spectroscopy. *European Physical Journal B*, 85 :324, 2012.
- [20] G. Panaccione, P. Torelli, G. Rossi, G. van der Laan, M. Sacchi, and F. Sirotti. Local magnetic moment coupling of gd on fe(100) studied by magnetic dichroism in angular-dependent photoemission. *Physical Review B*, 58(10) :R5916, 1998.
- [21] Terry L. Gilton, James P. Cowin, Glenn D. Kubiak, and Alex V. Hamza. Intense surface photoemission : Space charge effects and self-acceleration. *Journal of Applied Physics*, 68(9) :4802, 1990.
- [22] N. M. Buckanie, J. Göhre, P. Zhou, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, and F.-J. Meyer zu Heringdorf. Space charge effects in photoe-

- mission electron microscopy using amplified femtosecond laser pulses. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(31) :314003, 2009.
- [23] S. Hellmann, T. Ott, L. Kipp, and K. Rossnagel. Vacuum space-charge effects in nano-ARPES. *Physical Review B*, 85(7), 2012.
- [24] S. Hellmann, K. Rossnagel, M. Marczynski-Bühlow, and L. Kipp. Vacuum space-charge effects in solid-state photoemission. *Physical Review B*, 79(3), 2009.

## Chapitre 6

# Résultats : Phénomènes de photoémission à plusieurs photons

Lors des mesures résolues en temps, nous avons observé un surplus d'électrons photoémis à une énergie cinétique de  $100eV$  au moment où le laser impacte le Gd. Ceci nous a aidé à définir le temps  $t = 0$  du délai entre la pompe laser et la sonde synchrotron, lorsque ceux-ci sont superposés, au maximum d'intensité. Le phénomène de production d'électrons dû à la la pompe laser à  $800nm$  nous a conduit à investiguer sur le processus de photoémission à plusieurs photons. Les effets de charge d'espace que nous avons observé sur le Gd nous ont motivé à chercher à analyser les électrons photoémis par le laser de sorte à mieux comprendre les excitations électroniques induites par l'impulsion laser très intense.

Les mesures effectuées sur la surface de Gd nous ont permis de détecter des électrons à des énergies cinétiques importantes (jusqu'à  $100eV$ ), mais sans aucune structure particulière dans leur distribution angulaire. Des études peu récentes ont déjà relaté ce phénomène [1, 2]. L'observation de photoélectrons avec des photons d'énergie inférieure à la fonction de travail a été également associée à l'accélération des électrons photoémis par l'impulsion laser, à laquelle s'ajoute l'action de la haute tension appliquée au sein de l'analyseur. L'interaction d'intenses impulsions  $fs$  avec la matière peut perturber fortement la distribution électronique. Grâce au raccourcissement des impulsions laser, accompagné de l'augmentation de l'intensité par impulsion, de nouveaux phénomènes peuvent être observés. À partir de sources laser de haute fluence, il est maintenant possible d'obtenir des rayons X de par l'interaction laser/gaz (sources HHG), ou laser/solide [3].

L'outil d'analyse d'énergie des photoélectrons à notre disposition est particulièrement performant et l'installation sur la ligne de lumière nous permet de caractériser complètement la surface et d'aligner les échantillons en face

de l'analyseur d'électrons pour les mesures résolues en angle. Nous pouvons donc espérer pouvoir extraire aussi des renseignements sur la distribution angulaire des électrons émis par excitation laser à  $800nm$  de longueur d'onde.

Une motivation importante pour ce type d'expériences était également d'obtenir une meilleure description des interactions laser/matière pendant les impulsions laser. Ces impulsions sont de l'ordre de quelques  $mJ.cm^{-2}$  sur un temps de moins de  $100fs$ , ce qui correspond à une densité de puissance de l'ordre de la centaine de  $GW.cm^{-2}$ . Compte tenu de notre focalisation, nous pouvons atteindre un maximum de  $120GW.cm^2$ . Des résultats de photoémission à plusieurs photons à partir de surfaces métalliques sont présents dans la littérature dès les premières expériences d'excitation de la matière par des lasers. Ce phénomène est l'objet de nombreux travaux de recherche aussi bien expérimentaux que théoriques depuis de nombreuses années [4, 5].

Malgré ceci, les effets de photoémission thermo-ioniques, les effets de charge-espace (mesurés également lors de nos études, cf chapitre précédent, et les autres phénomènes non-linéaires ayant lieu lors d'excitations laser à hautes fluences rendent l'étude de l'action du laser sur la bande de valence en mesures résolues en angle compliquées à interpréter. Ces dernières années, plusieurs études ont porté sur les surfaces de métaux nobles, en particulier Ag(111) [6] et Cu(111) [7], mais à une longueur d'onde d'excitation de  $400nm$ . Ces expériences ont été menées à fluence modérée (de l'ordre de la dizaine de  $GW.cm^{-2}$ ), ce qui est suffisant pour montrer un effet de photoémission multiphonique, jusqu'au troisième ordre : les états mesurés impliquent l'absorption de trois photons laser. Le résultat de ces expériences est le fait de projeter des niveaux au-delà du niveau de Fermi, et de pouvoir imager ces états résolus en angle sur l'analyseur.

Le fait de mesurer ces états à faible fluence peut être lié à l'augmentation des champs électriques à la surface des matériaux, à travers la création de plasmons localisés à la surface, induits par la rugosité de surface. En revanche, cette explication est peu probable dans le cas de surface très ordonnées [8]. Différents mécanismes pourraient augmenter fortement la probabilité de photoémission, comme l'effet de transitions indirectes assistées par la création de phonons [9].

## 1 Photoémission à plusieurs photons

Nous avons décidé de travailler avec une surface plus simple que celle de Gd, où un état bien identifié est présent et peut être excité facilement par la faible énergie de  $1.55eV$  de photons laser. La surface (111) d'un monocristal d'or présente un état de surface bien identifié à émission normale. Elle peut

facilement se préparer *in situ* sur le poste expérimental de la ligne, en répétant des cycles de bombardement ionique/recuit jusqu'à obtenir à température cryogénique l'état de Shockley présenté en figure 6.1.

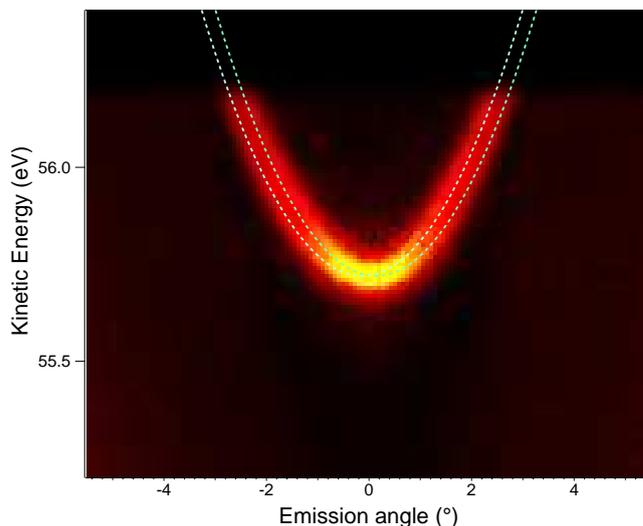


FIG. 6.1: Mesure ARPES de la surface Au(111) mesurée à émission normale avec une énergie de photons de 60 eV.

La figure 6.1 présente une mesure d'ARPES réalisée sur notre échantillon d'Au(111). L'état de Shockley y a une énergie de liaison de  $500\text{meV}$ , et est divisé en deux paraboles. Ceci est l'effet du *Rashba splitting*, qui est la cause de la séparation des deux orientations de spin de l'état de surface. La qualité de la surface et celle de l'alignement de l'échantillon sont garantis par la valeur d'énergie de liaison du minimum de l'état de Shockley. Les deux paraboles présentées en trait pointillés sur la figure sont obtenues en utilisant une masse effective  $m^* = 0.26m_e$ . Ces résultats sont en excellent accord avec [10].

La distribution de l'intensité de photoémission en fonction de l'énergie des photoélectrons et de l'angle d'émission mesuré avec le faisceau laser à  $800\text{nm}$  est présentée en figure 6.2. Nous trouvons une structure périodique sur l'axe des énergies cinétiques des électrons qui ont une forme courbe avec un minimum à émission normale. Si on tient compte de la relation entre l'angle d'émission et les vecteurs  $k_{||}$  des électrons de l'état de surface 1.3, on peut transférer les deux paraboles de la figure 6.1 à l'énergie cinétique des photoélectrons excités par le laser. Les états paraboliques correspondant à des énergies d'état final excités par 4, 5, 6 et 7 photons sont indiqués en trait sur la figure 6.2. Les énergies de photons correspondantes sont indiquées sur

l'axe de droite de la figure et la représentation schématique du processus est décrit dans la partie droite de figure 6.2.

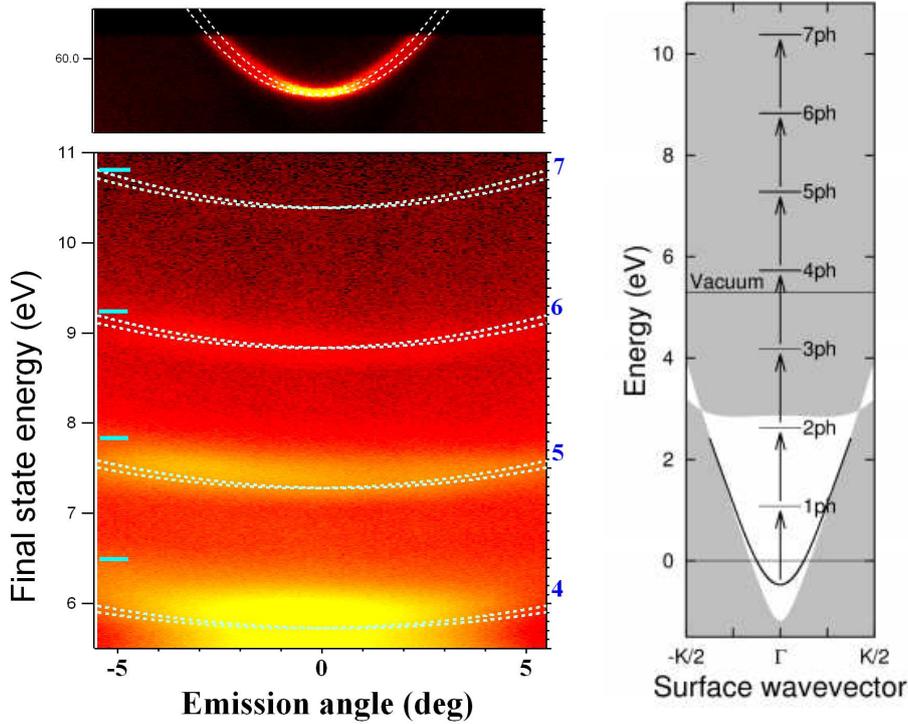


FIG. 6.2: À gauche : Photoémission résolue en angle de la surface  $Au(111)$  mesuré à émission normale avec une énergie de photons de  $60\text{eV}$  (haut) et mesuré suite aux impulsions laser femtoseconde de  $800\text{nm}$  de longueur d'onde (bas). Les lignes représentent les dispersions paraboliques des états de surface séparés par effet Rashba, avec une masse effective de  $0.26m_e$  à l'énergie de l'état final correspondante. Les énergies des états finaux correspondent à l'absorption de 4, 5, 6 et 7 photons à  $800\text{nm}$  à partir du niveau de Fermi, comme indiqué sur l'axe de droite. À droite : Représentation schématique du processus d'absorption à plusieurs photons à partir de l'état de surface (ligne continue) de  $Au(111)$ . La région grisée représente les états de volume projetés sur la surface.

L'échelle des couleurs est logarithmique, l'intensité de photoémission varie sur plus de trois ordres de grandeur, et sur l'image, il est difficile de mettre en évidence l'état correspondant à la photoémission à 7 photons. Il est plus évident si on regarde le spectre de photoémission obtenu en intégrant l'intensité de photoémission sur  $1^\circ$  d'émission autour de l'axe normale à la surface présenté en 6.3. L'intensité totale mesurée est présentée dans l'insert : un fond continu est clairement identifiable que nous avons reproduit en utilisant trois

fonctions exponentielles. La courbe différence est reproduite avec les points en figure 6.3. La courbe rouge est le résultat du modèle théorique décrit par la suite.

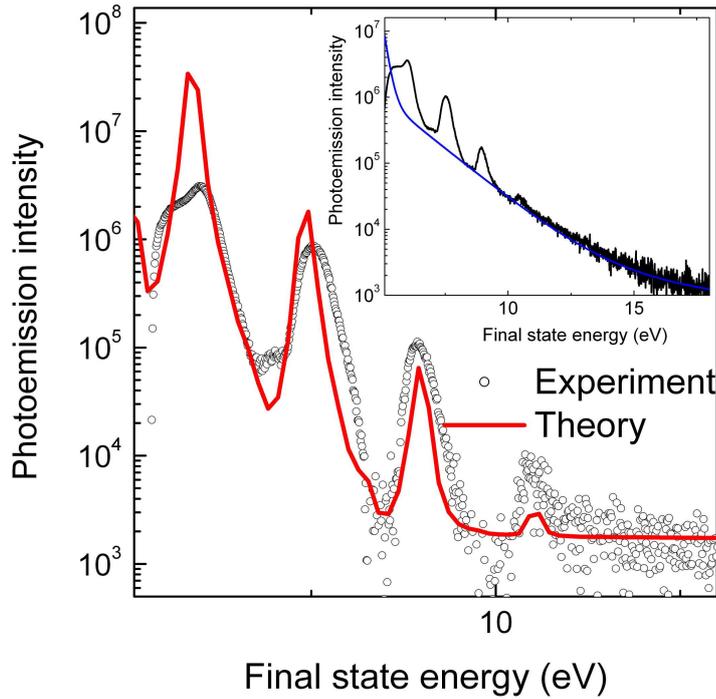


FIG. 6.3: Intensité de photoélectrons primaires obtenue expérimentalement par intégration sur un angle d'émission d' $1^\circ$  autour de  $\Gamma$  (cercles) après soustraction du fond avec la procédure décrite en figure 6.4. La courbe rouge est obtenue avec le modèle théorique décrit dans le texte.

La procédure de soustraction du fond est présentée sur la figure 6.4. Le fond est soustrait à l'aide de trois fonctions exponentielles. Pour une puissance de  $120\text{GW.cm}^{-2}$ , les trois exposants ont comme paramètre des énergies critiques de 0.22, 1.6 et  $12\text{eV}$ . La valeur la plus faible peut être attribuée aux électrons secondaires créés par les électrons de photoémission. Les deux autres énergies varient en fonction de la puissance laser utilisée, et nous les avons utilisées pour extraire l'intensité de photoémission « primaire » qui provient directement des électrons extraits de l'état de surface avec conservation de l'énergie et du moment cinétique.

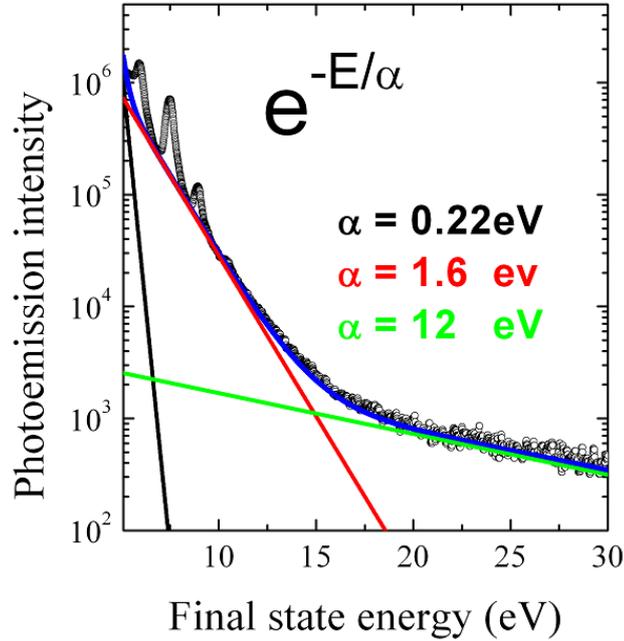


FIG. 6.4: Intensité de photoémission mesurée sur  $1^\circ$  d'émission autour de la normale à la surface. Le spectre (points) est présenté sur un intervalle large d'énergie d'état final avec le fond (courbe bleue) composé par la somme de trois exponentiels décroissants. Les trois contributions et les coefficients  $\alpha$  des fonctions exponentielles sont indiqués dans la figure en noir, rouge et vert.

Pour vérifier s'il s'agit vraiment de la photoémission directe de l'état de surface, nous avons cherché l'intersection de l'état avec le niveau de Fermi en tournant la normale de l'échantillon hors de l'axe de l'analyseur, pour regarder des valeurs de  $k_{||}$  plus grandes. Le résultat présenté en figure pour une rotation de  $5^\circ$ . Une plus faible puissance laser, est montré dans la partie gauche de la figure 6.5 Les paraboles en trait reproduisent toujours l'état de surface avec une masse effective de  $0.26m_e$ . Les électrons en provenance du niveau de Fermi après absorption de 5 photons sont bien identifiables à une énergie d'état final de 7.8 eV Les électrons suivent bien la loi parabolique avec la masse effective de l'électron comme dans la photoémission en rayonnement synchrotron. Des électrons sont aussi bien identifiés dans l'état parabolique à des énergies plus élevés. On peut donc les considérer comme des électrons issus d'un processus à 6 photons. Les profils de photoémission mesurés à émission normale sont comparés dans la partie droite de la figure 6.5. La

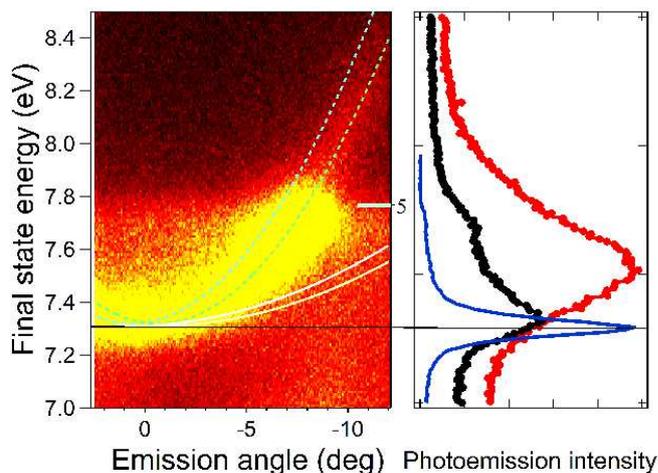


FIG. 6.5: À gauche : Réplique de la mesure de l'état de surface d'Au(111) mesurée en tournant à normale à la surface de  $5^\circ$  hors de l'axe de l'analyseur. Les courbes en pointillés bleus et blancs représentent la dispersion angulaire parabolique de l'état de surface avec une masse effective respectivement de  $0.26m_e$  et  $1m_e$ . À droite : Spectres de photoémission intégrés sur  $1^\circ$  d'émission autour de  $\Gamma$ , pour une puissance laser de  $120\text{GW.cm}^{-2}$  (courbe rouge) et  $60\text{GW.cm}^{-2}$  (courbe noire). La courbe bleue montre la forme du pic mesuré à  $60\text{eV}$  d'énergie de photons.

courbe noire est obtenue à la densité de puissance de  $60\text{GW.cm}^{-2}$ . La rouge est l'intégrale à émission normale pour la puissance de  $120\text{GW.cm}^{-2}$  de la figure 6.2, et la courbe bleue est le profil mesuré avec une énergie de photons de  $60\text{eV}$ . Une augmentation de la puissance induit un élargissement de la structure, qui peut être lié à la fois à la charge d'espace, ou directement au processus de photoémission à plusieurs photons.

## 2 Interprétations

Une explication simple du processus de photoémission à plusieurs photons est donnée par le modèle construit dans le cadre de la collaboration avec V. Veniard (ETSF, LSI-Palaiseau) et G. Onida (ETSF, Milan). Le cristal d'or est modélisé par une boîte unidimensionnelle qui contient un potentiel périodique. Une moitié de la boîte est représentée dans la partie basse de l'insert de la figure 6.6. La fréquence du potentiel périodique a la même période des plans d'atomes d'or selon l'axe (111). La hauteur de la boîte est la fonction de travail de la surface Au(111). La diagonalisation de l'Hamiltonien

du système donne les valeurs propres présentées en figure 6.6.

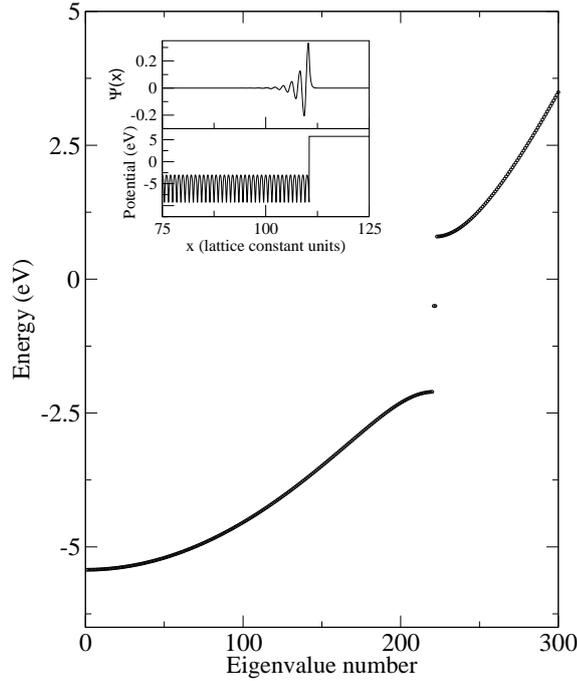


FIG. 6.6: *Diagonalisation de l'Hamiltonien. Les valeurs propres montrent la présence d'un état de surface dans la bande interdite, en analogie avec la distribution des niveaux énergétiques à la surface Au(111) dans la direction normale à la surface. L'origine de l'axe des énergies a été choisie de sorte à reproduire les énergies de liaison de la surface de l'or par rapport au niveau de Fermi. En insert : en bas, est représenté le potentiel périodique qui modélise une chaîne linéaire d'atomes d'or, et en haut, la fonction d'onde symétrique de l'état de surface.*

Ces valeurs propres représentent la structure de bande du modèle et montrent un état dans le Gap, qui se trouve à la surface de la boîte, en parfaite analogie avec l'état de surface de l'or. Ceci correspond au calcul de la fonction d'onde associée, présenté dans la partie haute de l'insert de la figure 6.6. La simplicité du modèle permet de calculer directement l'interaction des électrons, localisés dans un potentiel de la forme :

$$V(x) = \sum_n \frac{V_0}{\sqrt{(x - na_0)^2 + 1}} \exp(-k_{scr}|x - na_0|). \quad (6.1)$$

Ce potentiel périodique est borné par une boîte carrée, délimitant les bords de la zone excitée par le laser, comme représenté sur la figure 6.6.

En effectuant le calcul pour une durée d'impulsion laser de  $50fs$ , et différentes puissances laser, nous avons essayé de reproduire le spectre expérimental de la figure 6.3. La probabilité de photoémission obtenue pour une puissance de  $120GW.cm^{-2}$  est indiquée par la courbe rouge en figure 6.3.

### 3 Conclusion

Les résultats obtenus en photoémission à plusieurs photons sont la première preuve de la possibilité de réaliser de la photoémission résolue en angle avec une excitation laser à  $800nm$ . Les photoélectrons créés par la pompe dans les expériences à deux photons, qui sont la cause des effets de charge-espace conservent des informations sur les propriétés électroniques de la surface.

Les photoélectrons observés ont été excités par un processus impliquant un grand nombre de photons (jusqu'à 7), et leur distribution angulaire reproduit bien la dispersion de la bande de valence, avec une conservation du moment des électrons. Les répliques observées indiquent un étalement des bandes mesurées : nous perdons la mesure de l'effet Rashba. En revanche, il devient possible d'imager des états au-delà du niveau de Fermi, par un processus à un photon supplémentaire.

Les photoélectrons sont observés avec une densité de puissance laser relativement basse (inf  $5mJ.cm^{-2}$ ) : la surface n'est pas détruite à cause de la puissance du laser. En effet, les mesures sont stables pendant plus de 12 heures après la préparation de l'échantillon. Le fait que le processus de photoémission se fasse à partir principalement d'états de surface localisés sur les premiers plans atomiques est un point intéressant pour une excitation infrarouge à profondeur de pénétration importante(entre 7 et 8nm).

Les intensités relatives des répliques de l'état de surface de l'Au(111) ont été reproduites à l'aide d'un modèle théorique relativement simple. L'accord avec le résultat expérimental est excellent : il faut souligner l'écart relativement faible entre la puissance expérimentale ( $120GW.cm^{-2}$ ) et la valeur correspondante qui est utilisée dans le modèle ( $400GW.cm^{-2}$ ).

Il s'agit d'une première étape dans le but de décrire directement les excitations électroniques pendant l'impulsion laser.

## Bibliographie

- [1] J. P. Girardeau-Montaut and C. Girardeau-Montaut. Theory of ultra-short nonlinear multiphoton photoelectric emission from metals. *Physical Review B*, 51(19) :13560, 1995.
- [2] M. Aeschlimann, C. A. Schmuttenmaer, H. E. Elsayed-Ali, R. J. D. Miller, J. Cao, Y. Gao, and D. A. Mantell. Observation of surface enhanced multiphoton photoemission from metal surfaces in the short pulse limit. *The Journal of Chemical Physics*, 102(21) :8606, 1995.
- [3] S. Kneip, C. McGuffey, J. L. Martins, S. F. Martins, C. Bellei, V. Chvykov, F. Dollar, R. Fonseca, C. Huntington, G. Kalintchenko, A. Maksimchuk, S. P. D. Mangles, T. Matsuoka, S. R. Nagel, C. A. J. Palmer, J. Schreiber, K. Ta Phuoc, A. G. R. Thomas, V. Yanovsky, L. O. Silva, K. Krushelnick, and Z. Najmudin. Bright spatially coherent synchrotron x-rays from a table-top source. *Nature Physics*, 6(12) :980–983, 2010.
- [4] Sergei I. Anisimov, V. A. Benderskii, and G. Farkas. Nonlinear photoelectric emission from metals induced by a laser radiation. *Soviet Physics Uspekhi*, 20 :467, 1977.
- [5] Francesco Banfi, Claudio Giannetti, Gabriele Ferrini, Gianluca Galimberti, Stefania Pagliara, Daniele Fausti, and Fulvio Parmigiani. Experimental evidence of above-threshold photoemission in solids. *Physical Review Letters*, 94(3), 2005.
- [6] F. Bisio, A. Winkelmann, C.-T. Chiang, H. Petek, and J. Kirschner. Band structure effects in above threshold photoemission. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(48) :485002, 2011.
- [7] F. Bisio, M. Nývlt, J. Franta, H. Petek, and J. Kirschner. Mechanisms of high-order perturbative photoemission from cu(001). *Physical Review Letters*, 96(8), February 2006.
- [8] GianPiero Banfi, Gabriele Ferrini, Marco Peloi, and Fulvio Parmigiani. Anomalous photoemission from ag(100) in the femtosecond regime. *Physical Review B*, 67(3), 2003.
- [9] Ph. Martin. Time-dependent schrödinger equation for a linear chain of atoms in the presence of a short and intense laser pulse. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 29 :L635, 1996.
- [10] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner. Direct measurements of the l-gap surface states on the (111) surface of noble metals by photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 63 :115415, 1996.

# Conclusion

Mon activité de thèse a accompagné le démarrage de l'activité de recherche avec les lasers pulsés au Laboratoire de Physique des Solides et sur la ligne TEMPO à SOLEIL. Le premier laser, un oscillateur (outil de travail pour les résultats du chapitre 4) a été initialement installé à SOLEIL où il a permis le développement des lignes de transport, des méthodes de focalisation, des systèmes de sécurité laser et des premières expériences visant la qualification des méthodes de synchronisation avec le rayonnement synchrotron. En parallèle, il a permis de mettre en place une expérience d'effet Kerr résolu en temps permettant d'étudier la réponse magnétique à une excitation laser.

Il a ensuite été remplacé par le laser REGA de Coherent et déplacé au Laboratoire de Physique des Solides. Mon activité s'est donc focalisée sur un travail important de mise au point du protocole expérimental pour la réalisation à la fois des mesures Kerr, et des mesures de spectroscopie résolues en temps.

D'un point de vue scientifique, l'effort pour superposer l'activité dynamique de l'aimantation à l'échelle de temps des femtosecondes avec les études en spectroscopie à l'échelle de temps picoseconde a été considérable.

L'activité m'a aussi permis de travailler avec des sources de rayons X sub-picoseconde sur d'autres installations : au sein d'une équipe européenne, nous avons travaillé sur la dynamique des parois d'échantillons de CoPd après excitation laser au sein du Laser à Électrons libres (FEL) FERMI, en Italie, où l'analyse des données est encore en cours, ainsi qu'au Laboratoire d'Optique Appliquée, où nous avons tenté d'observer la dynamique de l'aimantation en étudiant la réflectivité de rayons X à  $60\text{eV}$  produits par une source de Génération de Hautes Harmoniques (HHG) au sein de multicouches à application dans le domaine des MRAM. Ces mesures nécessitent un travail très conséquent du fait de la complexité des montages expérimentaux utilisés. Au LOA, nous avons également tenté d'étudier la dynamique du Fe en réflectivité, en pompant différents niveaux électroniques à l'aide d'un OPA. Ces mesures n'ont pas été concluantes du fait de problèmes de reproductibilité.

Le travail fourni a tout de même eu du succès avec les résultats préliminaires dont les conclusions sont présentées ici.

Les résultats obtenus sur l'étude des propriétés dynamiques des alliages de CoDy par effet Kerr magnéto-optique résolu en temps ont d'abord montré que la dynamique aux temps courts était similaire à celle observée dans le cas de métaux de transitions purs, comme le Co et le Ni : le temps de désaimantation a en effet tendance à augmenter avec l'amplitude de la réduction du signal magnétique.

Les mesures de rotation Kerr résolues en temps effectuées sur des gammes de délais plus longs ont permis de mettre en évidence une réorientation de l'aimantation induite par l'excitation laser. Cette réorientation de l'axe de facile aimantation pourrait être liée à la variation de l'anisotropie effective, et plus particulièrement à la compétition entre l'énergie magnétocristalline qui tend à garder l'aimantation perpendiculaire au plan des couches et l'énergie de champ démagnétisant qui force l'aimantation à se mettre dans le plan des couches.

Pour répondre aux questions ouvertes comme par exemple le rôle de la température de compensation sur la dynamique de désaimantation dans la gamme temporelle sub-picoseconde ou l'origine de la réorientation de l'aimantation à des temps plus longs, nous continuons cette étude en réalisant des mesures sur des alliages possédant d'autres concentrations.

Des études complémentaires pourraient être menées avec les outils disponibles en rayonnement synchrotron et que j'ai utilisé dans la deuxième partie de mon activité. En particulier, la sélectivité en élément serait de grande utilité pour étudier le système complexe constitué par l'alliage CoDy. Pour les temps courts il faudra attendre l'installation à Soleil de l'expérience de *Slicing* (résolution temporelle de l'ordre de  $100fs$ ). En ce qui concerne des temps plus longs, des expériences en XMCD peuvent être envisagées avec la résolution temporelle disponible en mode *low- $\alpha$*  (inf  $10ps$ ).

Le rayonnement synchrotron et les méthodes de caractérisation associées que j'ai présentés dans cette thèse m'ont permis d'étudier les propriétés magnétiques et électroniques de couches de Gd(0001) épitaxiées sur du W(110). Nous avons étudié en détail les couches préparées *in situ*, et caractérisé le processus de contamination de la surface, étudié les signaux spectroscopiques et les signaux dichroïques principaux en fonction de la température.

Pour ces études, nous avons modifié la température de l'échantillon en utilisant le faisceau laser en mode asynchrone par rapport aux impulsions de rayons X.

Les expériences de photoémission résolue en angle ont permis de mesurer la largeur intrinsèque des bandes majoritaire et minoritaire. Le dichroïsme circulaire aux seuils  $M_{4,5}$ , et le dichroïsme circulaire en photoémission sur

les niveaux Gd-4*d* et Gd-4*f* ont été mesurés dans les mêmes conditions. Les résultats sont d'excellente qualité et représentent un ensemble important de références pour les expériences de dynamique de l'aimantation sur le Gd.

En améliorant le contact thermique de l'échantillon avec le support, nous avons effectué les premières mesures de désaimantation induite par laser à SOLEIL sur le seuil  $M_5$  du Gd qui se sont avérées en bon accord avec la littérature, indiquant un temps de désaimantation limité par la résolution temporelle du rayonnement synchrotron. Un aspect original de ce travail réside dans le fait que nous avons pu totalement désaimanter la couche de Gd, ce qui nous a permis d'observer des oscillations, ainsi qu'un renversement du signal dichroïque. Cependant, une meilleure résolution temporelle est nécessaire pour mieux décrire et interpréter ces résultats. Les mesures résolues en temps réalisées en ARPES nécessitent d'autres investigations, afin de pouvoir comparer plus amplement les résultats mesurés au cours de cette thèse avec ceux publiés récemment.

Néanmoins, les résultats présentés ici sont très encourageants, et montrent la bonne avancée dans le développement du montage expérimental de la ligne TEMPO.

Lors des mesures de photoémission résolue en angle sous excitations laser, nous avons observé un fort effet de charge d'espace. Cet effet bien connu nous a poussé à étudier directement la distribution en énergie et en angle des photoélectrons produit par l'interaction de l'impulsion laser à 800nm avec notre échantillon.

Afin de simplifier le problème, nous avons décidé de travailler sur une surface ayant un état de surface bien identifié : Au(111). Les résultats obtenus en photoémission à plusieurs photons sur cette surface sont les premières mesures de photoémission à plusieurs photons résolue en angle, avec une excitation laser à 800nm. Ainsi, les photoélectrons créés par la pompe dans les expériences à deux photons et qui sont responsables des effets de charge sont porteurs d'informations sur les propriétés de la surface.

Les photoélectrons observés ont été excités par un processus impliquant un grand nombre de photons (jusqu'à 7) et leur distribution angulaire reproduit bien la dispersion de la bande de valence, avec une conservation du moment des électrons.

Les répliques observées indiquent un étalement des bandes mesurées (perte de l'observation sur la mesure de l'effet Rashba). En revanche, il devient possible d'imager des états au-delà du niveau de Fermi, par un processus à un photon supplémentaire.

Les photoélectrons sont observés avec une densité de puissance laser relativement faible ( $\text{inf } 5mJ.cm^{-2}$ ) : la surface n'est pas détruite à cause de la puissance du laser, les mesures sont stables pendant plus de 12 heures après

la préparation de l'échantillon. Le fait que le processus de photoémission se fasse à partir de l'état de surface localisé sur les premiers plans atomiques est un point intéressant pour une excitation infrarouge, dont la profondeur de pénétration est plus importante (entre 7 et 8nm).

Les intensités relatives des répliques de l'état de surface de l'Au(111) ont été reproduites à l'aide d'un modèle théorique relativement simple. L'accord avec le résultat expérimental est excellent : il faut souligner la faible différence entre la puissance expérimentale et la valeur correspondante qui est utilisée dans le modèle.

Il s'agit d'une première étape dans le but de décrire directement les excitations électroniques pendant l'impulsion laser, mais le couplage avec la mesure des propriétés magnétiques est prometteur pour les développements futurs.

# Table des figures

1.1	Différentes structure hexagonales compactes. À gauche, structure HCP, et à droite, structure Hexagonale Compacte Double (DHCP) (Jensen et Mackintosh, 1991). . . . .	7
1.2	Représentation de la première zone de Brillouin de structures HCP (structure du Gd), à gauche et FCC (structure de l'Au), à droite. . . . .	8
1.3	Distribution radiale des fonctions d'ondes atomique du Ce (en trait plein, et un seul électron $4f$ ) et du Tm (en pointillés, 13 électrons $4f$ , soit une lacune dans ce niveau). Du fait de la charge manquante, le niveau $4f$ est plus contracté dans le Tm que dans le Ce. Ceci a pour conséquence une cellule de Wigner-Seitz plus grande pour le Ce que pour le Tm (Jensen et Mackintosh, 1991). . . . .	13
1.4	Évolution du taux de polarisation des photoélectrons après excitation laser. En (a), la fluence est plus faible qu'en (b) (Vaterlaus, 1991). . . . .	16
1.5	Mesures en TR-MOKE faites sur du Ni (Beaurepaire, 1996). . . . .	18
1.6	Évolution du dichroïsme du niveau $4d$ , ainsi que du signal MOKE du Gd en fonction de la température (Denecke, 2002). . . . .	22
1.7	Population des bandes du Gd proches du niveau de Fermi : niveau $4f$ , qui sont des niveaux de cœur, et niveaux $5d, 6sp$ , qui composent la bande de valence. . . . .	23
1.8	Calculs théoriques de la bande de valence du Gd(0001). À gauche est représentée la bande minoritaire, et à droite, la bande majoritaire (Kurtz, 2002). . . . .	24
1.9	Mesure en ARPES de la bande de valence du Gd mesurée à une énergie de photons de $35eV$ (Carley, 2012). . . . .	25

1.10	À gauche : Évolution de la bande de valence du Gd en fonction de la température à une énergie de photons de $34eV$ . Spectre du bas : référence mesurée sur le Lanthane. À droite sont présentées des mesures réalisées en polarisation de spin (Maiti, 2002).	26
1.11	Mesure en photoémission résolue en spin de la bande de valence du Gd, en fonction de la température (Maiti, 2002).	28
1.12	Évolution du dichroïsme magnétique linéaire de la bande $4f$ résolue en temps après excitation laser (Melnikov, 2008).	29
1.13	Évolution de l'écart énergétique des bandes majoritaire et minoritaire $5d, 6sp$ en fonction du temps après excitation laser, mesuré en photoémission résolue en temps et en angle (Carley, 2012).	30
2.1	Schéma indiquant le principe de photoémission (cours HERCULES de V. Stokov).	42
2.2	Schéma expliquant le principe d'émission d'électrons Auger.	43
2.3	Schéma de principe de fonctionnement d'un analyseur de photoélectrons hémisphérique, permettant d'effectuer des mesure en ARPES (cours HERCULES de V. Stokov).	44
2.4	Mesures dichroïques sur le niveau $4d$ du Gd, dichroïsme tiré de ces mesures, et dichroïsme calculé sur le Gd(0001). (Fadley, 2001)	46
2.5	Principe d'une mesure MOKE (Dalla Longa, Thèse).	48
3.1	Schéma du synchrotron SOLEIL. Les trois sources de rayonnement sont symbolisées par des couleurs différents. Au centre se situent le canon à électrons, l'accélérateur linéaire (LINAC), et le Booster. Ce dernier permet aux électrons de passer d'une énergie de $100MeV$ à $2.75GeV$ , qui est l'énergie d'orbite des électrons à SOLEIL.	54
3.2	Schéma de fonctionnement d'un onduleur	56
3.3	Spectres de sortie d'un aimant de courbure (en haut) et d'un onduleur (en bas).	57
3.4	Photographie de l'onduleur APPLE II HU44 de la ligne TEMPO, prise lors du montage de la ligne	58
3.5	Schéma synoptique de la ligne de lumière TEMPO	59
3.6	Ligne de délai montée sur notre détecteur 2D	61

3.7	En bas : diagramme du courant machine en mode $\frac{3}{4}$ hybride. En haut : diagramme de photoémission mesuré en mode $\frac{3}{4}$ hybride sur TEMPO. . . . .	62
3.8	Schéma du manipulateur cryogénique de la ligne TEMPO. . .	64
3.9	Équipement de la chambre de préparation de la ligne : balance à quartz (en a), four à bombardement électronique (en b). . .	65
3.10	Caractérisation des impulsions du laser FEMTOLASER XL 300. À gauche, spectre en fonction de la longueur d'onde, à droite, signal d'autocorrélation. . . . .	66
3.11	Schéma représentant la façon dont sont faites les mesures temporelles pompe (laser)/sonde (rayonnement synchrotron) en mode $\frac{3}{4}$ hybride. . . . .	68
3.12	Schéma représentant les délais pompe/sonde entre le laser et le paquet isolé. . . . .	68
3.13	Comparaison du spot laser et du spot synchrotron mesurée à l'aide de la photodiode, placée à la position échantillon. . . .	70
3.14	a) Diode en positon de Mesure. b) Laser éclairant la diode, c) spot laser sur la surface du Gd. . . . .	72
3.15	Capture d'écran d'une mesure en photoémission résolue en temps. . . . .	73
3.16	Schéma de montage du banc de mesure TR-MOKE. . . . .	75
4.1	Représentation schématique de l'évolution des aimantations respectives de la terre rare (bleu) et du métal de transition (rouge) dans un alliage TR-MT contenant une TR lourde. L'aimantation nette résultante est représentée en vert. . . . .	81
4.2	Évolution du champ coercitif des alliages $\text{Co}_x\text{Dy}_{1-x}$ en fonction de la concentration en Co dans l'échantillon. Les mesures ont été réalisées à température ambiante, selon l'axe de facile aimantation de l'échantillon. . . . .	83
4.4	Évolution du champ de saturation des échantillons $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ (■), $\text{Co}_{80}\text{Dy}_{20}$ (●) et $\text{Co}_{76}\text{Dy}_{24}$ (▲) en fonction de la température. . . . .	84
4.3	Cycle d'hystérésis mesurés en VSM-SQUID sur des échantillons de a) $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ , b) $\text{Co}_{80}\text{Dy}_{20}$ et c) $\text{Co}_{76}\text{Dy}_{24}$ . Le champ magnétique est appliqué dans le plan des couches et les mesures ont été effectuées à différentes températures. . . . .	85

4.5	Variation de la rotation Kerr induite par excitation laser et mesurée pour les alliages a) $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ , b) $\text{Co}_{80}\text{Dy}_{20}$ et c) $\text{Co}_{76}\text{Dy}_{24}$ . Les lignes en pointillés indiquent l'évolution du maximum de désaimantation en fonction de la densité d'excitation, pour une température de mesure de $300\text{K}$ . . . . .	87
4.6	Évolution du délai correspondant à la désaimantation maximum en fonction de l'amplitude du changement de la rotation Kerr pour les alliages $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ (■), $\text{Co}_{80}\text{Dy}_{20}$ (●) et $\text{Co}_{76}\text{Dy}_{24}$ (▲). Cette mesure a été effectuée à température ambiante. . .	88
4.7	Variation de la rotation Kerr induite par excitation laser mesurée pour les alliages (a) $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ , (b) $\text{Co}_{80}\text{Dy}_{20}$ et (c) $\text{Co}_{76}\text{Dy}_{24}$ . Ces mesures ont été effectuée à température ambiante. . . . .	90
4.8	Mesure de la fluence critique d'apparition du phénomène de réaimantation en fonction de la quantité de Dy dans l'échantillon lors des mesures faites à température ambiante. . . . .	91
4.9	Évolution temporelle de la rotation Kerr mesurée sur un échantillon de $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ en fonction du champ extérieur appliqué perpendiculairement au plan des couches, selon l'axe de facile aimantation des échantillons. . . . .	92
4.10	Évolution temporelle de la rotation Kerr mesurée sur un échantillon de $\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$ en fonction du champ extérieur appliqué à un temps de $250\text{ps}$ . La ligne rouge représente un ajustement utilisant une fonction cosinusoidale. Insert : représentation schématique de la configuration expérimentale où $\mu_0 H$ représente le champ magnétique appliqué, $K_{eff}$ représente l'anisotropie effective, $M$ représente l'aimantation et $M_{\perp}$ représente la projection de l'aimantation suivant la direction perpendiculaire au plan des couches, et ainsi le signal Kerr mesuré dans la configuration polaire, utilisée ici. . . . .	93
5.1	À gauche : Maille rectangulaire de la surface du $\text{W}(110)$ . Les paramètres sont $\vec{a} = 3.165\text{\AA}$ et $\vec{b} = 4.476\text{\AA}$ À droite : Maille hexagonale de la surface du $\text{Gd}(0001)$ , de paramètre $\vec{a}' = 3.640\text{\AA}$ , $\vec{b}' = 6.305\text{\AA}$ et $\vec{c} = 5.78\text{\AA}$ entre les plans atomiques. . . . .	101
5.2	Monocristal de $\text{W}(110)$ pendant le « flash », chauffé à $2000^{\circ}\text{C}$ , lors du processus de traitement, au sein de la chambre de préparation de la ligne. . . . .	102
5.3	Spectre XPS d'un monocristal de $\text{W}(110)$ mesuré à une énergie de photon de $800\text{eV}$ . Nous y observons une légère contamination d'oxygène. . . . .	103

5.4	Cliché LEED du W(110) mesurée à une énergie électronique de 70eV. . . . .	104
5.5	Bande de valence du monocristal de W(110), mesurée à une énergie de 100eV. . . . .	105
5.6	Spectre XPS du Gd(0001), mesurée à une énergie de photons de 800eV. . . . .	106
5.7	Spectre XPS du Gd(0001) oxydé, mesurée à une énergie de photons de 800eV. . . . .	107
5.8	Cliché LEED du Gd(0001) mesurée à une énergie électronique de 133eV. . . . .	108
5.9	En haut : Évolution temporelle du spectre de photoémission mesurée jusqu'à 15eV d'énergie de liaison pendant plus de 13 heures. En bas : Présentation du premier spectre. La structure principale à environ 8eV d'énergie de liaison correspond à la photoémission des électrons 4f du Gd. . . . .	109
5.10	Comparaison du premier spectre mesuré après le transfert de l'échantillon (courbe noire, carrés) et du spectre mesuré après 13 heures (courbe rouge, disques). . . . .	110
5.11	Évolution temporelle de la quantité d'oxyde présent sur la surface du monocristal de Gd. La courbe a été obtenue en intégrant l'intensité de photoémission dans la région indiquée par le carré rouge dans l'insert. . . . .	111
5.12	À gauche : premier spectre de dichroïsme mesuré. À droite : évolution du dichroïsme sous influence de la puissance laser appliquée, augmentée progressivement pendant 11h, puis décroissance de la température suit à l'arrêt du laser. . . . .	112
5.13	Mesures de dichroïsme en photoémission sur le niveau de cœur Gd-4d en changeant l'orientation de l'aimantation. Les points représentent la couche passivée, et les traits pleins la couche de référence, propre. En bleu, est montré le calcul du dichroïsme associé dans chacune des deux mesures. . . . .	113
5.14	Niveau de cœur Gd-4d mesurés avec une énergie de photons de 800eV pour une surface propre (points noirs) et passivée par l'oxygène (points rouges). La contribution de Gd magnétique est indiquée par la ligne noire (65%) et la contribution du Gd non magnétique est obtenue en calculant la différence entre le spectre de la surface propre et celui de la surface passivée (ligne bleue). . . . .	113
5.15	Calcul du libre parcours moyen des électrons en utilisant le NIST Standard Reference Database. Pour des électrons ayant une énergie de 656eV, on obtient 14.26Å de parcours moyen. . . . .	114

5.16	Structure électronique du Gd mesuré selon $\Gamma - M$ avec une énergie des photons de $100eV$ . Cette mesure est l'apposition de plusieurs mesures effectuées en faisant tourner l'échantillon autour de l'axe vertical, perpendiculaire à la normale de l'axe de photoémission. . . . .	116
5.17	Évolution de la distribution angulaire des photoélectrons mesurés dans la direction normale à la surface en fonction de la puissance laser. Les mesures ont été effectuées avec une énergie de photons de $100eV$ . . . . .	117
5.18	Intensité de photoémission mesurée à $\Gamma$ , et intégrée dans un angle d'émission de $0.5^\circ$ . Le spectre mesuré est reproduit en utilisant trois courbes de Lorentz qui représentent respectivement les états majoritaire (bleu), minoritaire(magenta) et l'état de surface (jaune) et une fonction de Fermi. La mesure a été réalisée à une énergie de photons $h\nu = 100eV$ . . . . .	118
5.19	Évolution du niveau de Fermi en fonction de la puissance laser appliquée sur l'échantillon. . . . .	120
5.20	Évolution de la température estimée grâce aux fits du niveau de Fermi en fonction de la puissance laser appliquée sur l'échantillon. . . . .	121
5.21	Évolution de l'énergie de liaison des bandes minoritaires et majoritaires en fonction de la température de l'échantillon. . . . .	121
5.22	Évolution de l'écart énergétique entre les bandes minoritaire et majoritaire. En rouge, nous avons représenté un guide visuel correspondant à une loi de Stoner. . . . .	122
5.23	Évolution de la largeur de lorentzienne en fonction de l'énergie de liaison. . . . .	123
5.24	À gauche : Spectres en absorption X aux seuils $M_{4,5}$ du Gd, mesurés en renversant la direction de l'aimantation et signal XMCD obtenu par différence. À droite : spectre moyen normalisé et spectre XMCD, corrigé par les facteurs géométriques du montage expérimental. . . . .	124
5.25	Évolution de la mesure du signal dichroïque des seuils $M_{4,5}$ du Gd en fonction de la température. . . . .	125
5.26	Dichroïsme circulaire magnétique en photoémission sur le niveau $4d$ du Gd à une énergie de photons de $700eV$ . En insert : Les points noirs sont les racines carrées des intégrales des dichroïsmes élevés au carré, que nous avons mesurés en fonction de la puissance laser. La courbe rouge est un guide visuel. . . . .	126

5.27	Dichroïsme circulaire magnétique en photoémission sur le niveau $4d$ du Gd à une énergie de photons de $700eV$ . En insert : Les points noirs sont les racines carrées des intégrales des dichroïsmes élevés au carré, que nous avons mesurés en fonction de la puissance laser. La courbe rouge est un guide visuel. . .	127
5.28	Évaluation de la température de l'échantillon du Gd par la mesure du niveau de Fermi, mesurée à $141kHz$ . . . . .	129
5.29	Spectres normalisés en photoémission, avec deux orientations de l'aimantation de l'échantillon, ainsi que le dichroïsme associé. Cette mesure est réalisée au seuil Auger $M_4$ du Gd, et on qualifie ceci de rendement partiel d'électrons. . . . .	131
5.30	Évolution temporelle du signal dichroïque. En rouge sont représentées les courbes résolues en temps, en noir, les courbes de références mesurées aux différents délais. . . . .	132
5.31	Mesure résolue en temps de la dynamique de l'aimantation du Gd après impulsion laser. En rouge est symbolisée la pompe (laser @ $800nm - 50fs$ ), et en bleu la sonde (rayonnement synchrotron @ $1186.7eV - 50ps$ ). . . . .	133
5.32	Comparaison entre les mesures de la bande de valence résolues en temps, avant excitation et à $200ps$ . . . . .	134
5.33	Calcul théorique des bandes majoritaire et minoritaire autour de $\Gamma$ à $0K$ . . . . .	136
5.34	Évolution du dichroïsme en photoémission en fonction de l'énergie de photons, à des énergies de photon de 60, 100, 400, et $700eV$ . Les courbes noire et rouge sont issues de deux orientations de l'aimantation opposées, et la courbe bleue est la différence entre ces deux courbes. . . . .	138
5.35	Mesure du shift énergétique des pics de photoémission en fonction du temps, lié à l'effet de charge d'espace. . . . .	139
5.36	Mesure de la bande de valence résolue en temps, où nous observons visiblement un effet de charge d'espace. . . . .	139
6.1	Mesure ARPES de la surface Au(111) mesuré à émission normale avec une énergie de photons de $60eV$ . . . . .	145

6.2	À gauche : Photoémission résolue en angle de la surface Au(111) mesuré à émission normale avec une énergie de photons de $60eV$ (haut) et mesuré suite aux impulsions laser femtoseconde de $800nm$ de longueur d'onde (bas). Les lignes représentent les dispersions paraboliques des états de surface séparés par effet Rashba, avec une masse effective de $0.26m_e$ à l'énergie de l'état final correspondante. Les énergies des états finaux correspondent à l'absorption de 4, 5, 6 et 7 photons à $800nm$ à partir du niveau de Fermi, comme indiqué sur l'axe de droite. À droite : Représentation schématique du processus d'absorption à plusieurs photons à partir de l'état de surface (ligne continue) de Au(111). La région grisée représente les états de volume projetés sur la surface. . . . .	146
6.3	Intensité de photoélectrons primaires obtenue expérimentalement par intégration sur un angle d'émission d' $1^\circ$ autour de $\Gamma$ (cercles) après soustraction du fond avec la procédure décrite en figure 6.4. La courbe rouge est obtenue avec le modèle théorique décrit dans le texte. . . . .	147
6.4	Intensité de photoémission mesurée sur $1^\circ$ d'émission autour de la normale à la surface. Le spectre (points) est présenté sur un intervalle large d'énergie d'état final avec le fond (courbe bleue) composé par la somme de trois exponentiels décroissants. Les trois contributions et les coefficients $\alpha$ des fonctions exponentielles sont indiqués dans la figure en noir, rouge et vert. . . . .	148
6.5	À gauche : Réplique de la mesure de l'état de surface d'Au(111) mesurée en tournant a normale à la surface de $5^\circ$ hors de l'axe de l'analyseur. Les courbes en pointillés bleus et blancs représentent la dispersion angulaire parabolique de l'état de surface avec une masse effective respectivement de $0.26m_e$ et $1m_e$ . À droite : Spectres de photoémission intégrés sur $1^\circ$ d'émission autour de $\Gamma$ , pour une puissance laser de $120GW.cm^{-2}$ (courbe rouge) et $60GW.cm^{-2}$ (courbe noire). La courbe bleue montre la forme du pic mesuré à $60eV$ d'énergie de photons. . . . .	149

- 6.6 Diagonalisation de l'Hamiltonien. Les valeurs propres montrent la présence d'un état de surface dans la bande interdite, en analogie avec la distribution des niveaux énergétiques à la surface Au(111) dans la direction normale à la surface. L'origine de l'axe des énergies a été choisie de sorte à reproduire les énergies de liaison de la surface de l'or par rapport au niveau de Fermi. En insert : en bas, est représenté le potentiel périodique qui modélise une chaîne linéaire d'atomes d'or, et en haut, la fonction d'onde symétrique de l'état de surface. . . . 150



# Liste des tableaux

1.1	Tableau représentant le niveau $4f$ du Gd. . . . .	11
5.1	Tableau indiquant la température du monocristal de W(110) en fonction de la puissance délivrée par le four. . . . .	101
5.2	Évolution des paramètres de fit pour évaluer l'évolution de la bande de valence intégrée autour de $\Gamma$ en fonction de la puissance laser. . . . .	119



# Liste des Abréviations

<b>Xps</b>	Spectroscopie de Photoélectrons émis par rayons X
<b>Mcdad</b>	Dichroïsme Magnétique Circulaire Distribué Angulairement
<b>Mldad</b>	Dichroïsme Magnétique Linéaire Distribué Angulairement
<b>Xmcd</b>	Dichroïsme Magnétique Circulaire en absorption
<b>Arpes</b>	Spectroscopie de photoélectrons résolue angulairement
<b>Xas</b>	Spectroscopie d'Absorption de rayons X
<b>Leed</b>	Diffraction d'électrons de basse énergie
<b>Moke</b>	Effet Kerr Magnéto-Optique
<b>Tr-Moke</b>	Effet Kerr Magnéto-Optique résolu en temps
<b>Hhg</b>	Génération de Hautes Harmoniques
<b>Tr</b>	Terre Rare
<b>Mt</b>	Métal de Transition
<b>Pem</b>	Modulateur PhotoÉlastique
<b>Bbo</b>	Bêta Borate de Baryum
<b>Tempo</b>	Time resolved ExperiMents on PhOtoelectrons
<b>Ir</b>	InfraRouge
<b>Fcc</b>	Cubique Face Centrée
<b>Mcp</b>	Micro Channel Plate
<b>Hcp</b>	Hexagonale compacte
<b>Srpes</b>	Spectroscopie de Photoélectrons Résolue en Spins
<b>Cc</b>	Cubique centré
<b>Peem</b>	PhotoEmission Electron Microscopy
<b>Vsm</b>	Magnétomètre à échantillon Vibrant
<b>Squid</b>	Superconducting Quantum Interference Device