

Effets d'interfaces sur le retournement de l'aimantation de couches ultra-minces électrodéposées de Co sur Au(111).

Grégory Savidand

▶ **To cite this version:**

Grégory Savidand. Effets d'interfaces sur le retournement de l'aimantation de couches ultra-minces électrodéposées de Co sur Au(111).. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2007. Français. NNT : . pastel-00003412

HAL Id: pastel-00003412
https://pastel.hal.science/pastel-00003412

Submitted on 27 Jul 2010

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

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

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Grégory Savidand

Effets d'interfaces sur le retournement de l'aimantation de couches ultra-minces électrodéposées de Co sur Au(111). Etude par MOKE et STM in situ.

Jury

E. Chassaing	Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris, Paris	**Rapporteur**
O. Fruchart	Laboratoire Louis Néel, Grenoble	**Rapporteur**
S. Rousset	Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (Paris)	
J. Ferré	Laboratoire de Physique des Solides (Orsay)	
F. Maroun	Laboratoire Physique de la Matière Condensée	
P. Allongue	Laboratoire Physique de la Matière Condensée	**Directeur de Thèse**

REMERCIEMENTS

A Melky et Keryann,

Une pensée pour Eloïse,

Je voudrais remercier Anahyse et mes deux enfants Keryann et Melky qui m'ont apporté beaucoup de motivation pour ce travail. Merci à ma famille pour leur soutien : ma mère, mon frère, mes beaux parents et mes belles soeurs.

En premier lieu je tiens à remercier Michel Rosso, directeur du laboratoire PMC à l'époque où je suis arrivé, car cette thèse n'aurait pas pu commencer sans son accord.

Je tiens ensuite à remercier Mme Elisabeth Chassaing (ENSCP, Paris) et M. Olivier Fruchart (Institut Néel, Grenoble) qui ont accepté d'être rapporteur de ce manuscrit. Je leur exprime ma gratitude pour leur étude approfondie du manuscrit, leurs remarques toujours constructives et leur participation active lors de la soutenance. Je remercie également Mme Sylvie Rousset (MPQ, Université Paris 7) et M. Jacques Ferré (LPS, Université Paris Sud – Orsay) qui ont examiné avec minutie mon travail. J'ai apprécié leur forte implication lors de la soutenance et leurs remarques encourageantes.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers les deux personnes qui ont dirigé ce travail: Philippe Allongue et Fouad Maroun. Merci à Philippe pour l'encadrement minutieux de ce rapport, pour sa vision scientifique qui a rendu tant d'exploitation de résultat utile et pertinente et pour m'avoir aidé à rendre ce travail dans les temps. Je remercie très sincèrement Fouad pour la formation sur tout le travail expérimental qui a construit cette thèse, son soutien quotidien sur les problèmes qui se sont posés pendant les mesures et les interprétations de résultats, pour sa vision scientifique claire et juste ainsi que pour sa capacité d'écoute. J'insiste aussi sur la qualité des images STM qu'il m'a fournies pour mener à bien nos interprétations.

Je remercie tous mes collègues qui ont rendu les moments de travail agréables. Dans l'ordre chronologique : Carine Douarche, Patricia Prod'homme, André Gündel, Oscar De Abril qui étaient là dès les premiers mois de mon arrivée, puis Khalid Akabli et Jean Christophe Tisserand avec qui nous avons beaucoup ri, Théodora Ignat et son énergie communicative, enfin l'équipe actuelle avec laquelle nous avons formé un vrai contexte de travail en équipe et de communication : Hugo Jurca, Nicolas Tournerie et Alexis Damian. J'aimerais mettre l'accent sur le bénéfice que j'ai tiré de cette équipe à pouvoir communiquer sur mon travail et discuter de mes problèmes expérimentaux. Je remercie Robert Cortes pour les mesures par rayons X sur mes substrats, son enthousiasme à aider les autres mais aussi pour sa gentillesse et sa patience. Je n'oublie pas Jean Noël Chazalviel qui a toujours été présent au moindre problème de l'évaporateur et qui a fait en sorte que je puisse travailler dans de bonnes conditions. Je remercie les membres du groupe Electrochimie pour les attentions auxquelles j'ai été sensible : François Ozanam pour son souci du bien-être des doctorants ainsi que pour nous avoir donné les moyens de construire notre projet XPMC Thésard dont je discuterai plus loin, Catherine Henry de Villeneuve pour ces conseils et son aide ponctuelle, Anne Chantal Gouget et Anne Moraillon pour leur sympathie.

J'aimerais aussi remercier Frédéric Roux, Driss Lamine et Jesper Mellenthin pour le noyau que nous avons créé, le travail que nous avons fait ensemble et les très bons moments que nous avons partagés. Je pense par exemple à la nuit blanche webthésard ainsi qu'à l'autre nuit blanche improvisée pendant l'écriture de nos thèses. Je voudrais faire un clin d'œil aux thèsards du groupe de Chimie qui participent activement aux évènements. J'embrasse Lynda Amyrouche pour toute

l'affection qu'elle donne. Je pense aussi à Yves Lassaily pour ces cafés et François Devreux, Cédric Tard et Laetitia Vieille avec qui j'ai partagé mon bureau. Je tiens aussi à remercier Julien Monguillon et Denis Coupvent Desgraviers pour leur efficacité sur les problèmes informatiques. Merci à Christian Vasseur, Patrice Delaroque, Anne Marie Jonquères, Anne Marie Hernecq, Annie Stefan qui contribuent à une bonne ambiance au laboratoire.

Aux thésards

Je souhaite faire des remerciements particuliers à l'ensemble des doctorants de PMC. Je ne peux pas remettre mon rapport de thèse sans faire allusion à notre entreprise qui a été un travail important dans ma formation ici à PMC. L'enthousiasme commun, la volonté qui nous a animée pendant cette période a été pour moi une expérience constructive et inoubliable.

L'aventure XPMC Thésards. Tout a commencé avec le site web Thésards. **Avril 2005** : les prémisses. Lauriane Pautrot était alors Représentante Thésard, Driss et Carine Responsables Séminaires. Le concept du site web thésard qui servirait d'outil de rapprochement professionnel entre nous et de communication vers l'extérieur a été initié par Driss et Thi Hahn N'Guyen. Je me suis rapidement joint à eux et nous avons créée une équipe pour le mettre en place. Nous avons tenu nos rôles : Jesper programmeur HTML et PHP et administrateur du site web, Driss écrit les contenus du site et participe à l'infographie, Frederic programmeur HTML réalise avec Driss la charte graphique et moi qui programme et cadre le projet. Le temps d'apprendre la programmation entre deux manips, de définir un cahier des charges, le site a vu le jour dix mois après la première réunion. Nous avons atteint en partie notre but : moteur de recherche pour la bibliothèque du laboratoire, historique de PMC, mise à jour des séminaires thésards, recherche des compétences et accès à une fiche individualisée, un serveur autonome … sans oublier l'animation Flash d'introduction faite par Driss !
Notre identité disposait d'un outil de communication solide pour se construire.

Le temps passe et non sans mal car seul à me présenter, je suis élu responsable Thésards en **janvier 2006**. L'équipe originelle ne s'est pas dessoudée. Elle a mûri. A chacun son existence. Driss Responsable Communication Extérieure, Fred Responsable Séminaires avec Mathieu Bérard, Jesper Responsable du Site Web, Damien Aureau notre Représentant PMC chez XDoc. Nous avons cherché encore et encore à nous développer. L'ambition montait, les idées fusionnaient. Mais les projets ne sont pas toujours réalisables ou même réalisés. L'annuaire des anciens mis de côté, le forum qui n'a pas vu le jour. Ca fait partie du jeu. Je n'enlève pas à ce tourbillon la perpétuation des événements annuels héritée de nos pairs : le barbecue et le repas de fin d'année. L'organisation de ces manifestations n'aurait jamais été aussi peaufinée sans le soutien de Caroline Bertail. Un partenaire solide et incontournable de ces grandes occasions.

Janvier 2007, la roue tourne. L'équipe s'est reconstituée. Mathieu est devenu Représentant Thésard. Lorraine Raboin et Alexis Responsable Séminaires. Omer Khayam Responsable Site Web. Damien toujours Représentant PMC chez XDoc. Et moi qui suis passé Responsable Communication Extérieur.

Je finirai cet historique en soulignant l'implication de la nouvelle équipe dans la continuité du projet. L'organisation des visites des lycéens coordonnées avec Mathieu et Vincent Tariel constitue un des éléments supplémentaires à cette histoire. Tout comme les séminaires thésards avec intervention de doctorants de laboratoire extérieur.

Si nous avions trop réfléchi, nous aurions probablement conclu que s'impliquer comme cela est impossible. Nous étions ici pour faire une thèse. Et bien tant pis ! Nous avons institué. Nous avons essayé. Et de toute façon, nous n'avions rien à perdre. Nous investir dans des projets annexes ne faisait que nous obliger à nous organiser en conséquence. Notre travail de thèse n'en a pas pâti. Ici nous étions de passage. Nous avons participé au développement d'une structure. Nous espérons que les générations futures mettront leur pierre à l'édifice. A ce jour, Larbi Touahir est président de XDoc et certains dont Hugo semblent motivés pour continuer dans cette voie.

Merci à vous les thésards qui avez pris conscience de cette géométrie. Merci encore à François Ozanam et à nos directeurs de thèses de nous avoir laissé faire.



http://pmc.polytechnique.fr/thesards

Sommaire

Chapitre 1 : Introduction 3
Références bibliographiques 7

Chapitre 2 : Dépôt électrochimique : principes et techniques expérimentales 9
1. Principes du dépôt électrochimique 9
2. Généralité sur la croissance cristalline 18
3. Préparation des substrats Au(111) 21
4. Références bibliographiques 23

Chapitre 3 : Magnétisme de films minces : bases théoriques et mesures magnéto-optiques par effet kerr 25
1. Introduction 25
2. Transition de réorientation du moment magnétique de couches ultraminces 26
3. Mesures magnétiques par effet Kerr 32
4. Références bibliographiques 46

Chapitre 4 : Etude de la croissance de films ultraminces Co/Au(111) entre 0 et 2 monocouches 47
1. Introduction 47
2. Caractérisation des substrats Au (111) 48
3. Caractérisation électrochimique du dépôt Co/Au(111)/Mica 54
4. Observations STM *in situ* de la croissance Co/Au(111) 58
5. Discussion sur la croissance Co/Au (111): 67
6. Conclusions sur la croissance Co/Au (111) 71
7. Références bibliographiques 72

Chapitre 5 : Propriétés magnétiques des films Co/Au(111) par mesures MOKE in situ 73
1. Introduction 73
2. Procédure expérimentale 75
3. Mise en évidence de la transition de réorientation de l'aimantation : 86
4. Formation de bicouches Cu/Co/Au(111): 89
5 Détermination des constantes d'anisotropie pour t_{Co} > 2 MC : 95
6 Comportement magnétique entre 0 et 3 monocouches de Cobalt 100
7. Références bibliographiques 112

Conclusions 115

ANNEXES 117
Annexe A1 : Détermination des grandeurs mesurées sur le montage magneto optique in situ 117
Introduction 117
1. Expression de l'intensité sur le premier bras 118
2. Expression de l'intensité sur le second bras 120
3. Signal mesuré pour la caractérisation magnétique 121

Annexe A2 : Calcul de l'angle de rotation Kerr par un traitement classique 123
Introduction 123
1. Modification de la constante diélectrique en présence d'une aimantation 124
2. Détermination des modes propres de propagation d'une onde plane dans un matériau aimanté 126
3. Expression de l'angle de rotation Kerr polaire en fonction des éléments du tenseur diélectrique 129

Chapitre 1 :
Introduction

Depuis les travaux de Louis Néel sur les matériaux antiferromagnétiques et ferrimagnétiques, le magnétisme des solides est devenu un domaine de recherche important. De nombreux axes de recherches se sont créés, en particulier pour étudier les propriétés d'aimantation de couches et multicouches nanométriques et de nanostructures de dimension plus réduite (nanofils, plots) : on pense à la formation de domaines magnétiques, les phénomènes d'anisotropie d'aimantation liés aux interfaces, le retournement de l'aimantation sous champ ou, plus récemment, par injection de courant, les propriétés de transport de matériaux complexes (alliages) et/ou d'empilement de couches ultraminces en vue d'applications technologiques. La compréhension de ces phénomènes a déjà grandement bénéficié aux technologies de l'information, en permettant une augmentation rapide et continue des capacités de stockage des données grâce aux têtes de lecture [**THO00**] utilisant les propriétés de Magnéto Résistance Géante [**BAI88, GRUN86**]. La recherche est actuellement en plein essor en ce qui concerne les MRAM (Magnetic Random Access Memory) et les disques durs à aimantation perpendiculaire [**MIU01**].

L'étude du magnétisme à l'échelle nanométrique a été possible grâce au développement de techniques d'études de plus en plus fines et sélectives en élément. La technique XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) permet de mesurer le moment magnétique porté par les différents atomes composant une couche magnétique (alliages, multicouches) déposés sur un métal noble. Une étude très récente avec des clusters de cobalt de taille contrôlée (entre 2 et 50 atomes) déposés sur une surface Pt(111) a montré que le moment magnétique par atome décroît rapidement pour atteindre la valeur du matériaux massif au-delà de 15 atomes [**GAM07**]. Les techniques d'imagerie permettant d'observer les domaines d'aimantation ainsi que l'orientation de l'aimantation locale en surface et en volume du matériau se sont aussi développées. Le microscope à effet tunnel polarisé en spin ou SP-STM (c'est-à-dire un STM avec une pointe ferromagnétique) rend possible la mesure de la composante hors plan ou dans le plan de l'aimantation d'un matériaux avec une résolution ~1 nm dans un environnement ultra haut vide et à basse température. Le SP-STM a permis de mesurer la largeur des parois de domaines magnétiques de couches de quelques plans atomiques d'épaisseur et de corréler les imperfections atomiques de la surface à la présence de parois magnétiques [**WIE99**]. Le SP-STM permet de sonder cependant une seule composante de l'aimantation à la fois, selon la direction d'aimantation de la pointe. Le MFM (microscope à force magnétique) présente l'avantage de

fonctionner à l'air mais sa résolution latérale est ~50 nm. Plus récemment, la microscopie électronique à basse énergie et polarisée en spin (SPLEEM) [**BRA06**] a été développée à partir des travaux pionniers sur microscopie à basse énergie LEEM (Low Electron Energy Microscopy) [**TEL88**]. Bien que moins résolu latéralement (20nm) le SPLEEM présente l'avantage décisif de mesurer les 3 composantes de l'aimantation.

Plusieurs modèles sont utilisés pour expliquer le comportement des structures magnétiques. Un panorama du ferromagnétisme en dimension réduite a été récemment publié [**FRU05**]. Ainsi, certains systèmes en couches minces présentent une aimantation perpendiculaire au plan de dépôt durant les premiers stades de la croissance. Au-delà d'une épaisseur critique, l'aimantation bascule dans le plan de dépôt. En réduisant l'épaisseur d'un matériau, le magnétisme devient en effet de plus en plus sensible aux effets d'interface c'est pourquoi la direction d'aimantation peut varier avec l'épaisseur d'un dépôt magnétique. La morphologie du dépôt, les contraintes mécaniques aux interfaces dépôt/substrat et dépôt/environnement sont des facteurs clés dans la compréhension des phénomènes d'anisotropie magnétique. Par exemple pour les films Co/Au(111) en contact avec le vide, l'aimantation bascule d'une direction hors plan à une direction dans le plan du dépôt pour une épaisseur de 6.5 monocouches [**PAD98**]. Le système Co/Pt(111) présente un comportement inédit pour des taux de couvertures sub-monocouches. On a déjà cité l'augmentation du moment magnétique par atome lorsque les clusters de Co contiennent moins de 15 atomes [**GAM03**]. Une anisotropie magnétique de bord d'îlots a aussi été mise en évidence avec les îlots mono- et biatomiques Co/Pt(111)[**RUS03**]. Il existe de très nombreux autres exemples comme le montre un article de revue de Johnson et coll. [**JON96**].

Un enjeu cumulé à l'interprétation du magnétisme est la fabrication contrôlée de nanostructures. Une méthode de dépôt utilisée pour les études fondamentales sous ultra vide est la technique d'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy par exemple). Cette technique permet en effet de contrôler la morphologie du dépôt et sa structure, en jouant sur la température du substrat et le flux de dépôt. D'un point de vue technologique, la pulvérisation cathodique reste cependant la méthode privilégiée de part son coût. Une alternative à l'utilisation de conditions de dépôt physique est l'électrochimie. La technique permet en effet de déposer des métaux et des alliages avec une grande vitesse (µm/min) et sur des surfaces de forme complexe. En outre la technique est compatible avec les procédés de la microélectronique. La croissance électrochimique a en effet longtemps été utilisée pour fabriquer les têtes de lecture/écriture magnétiques des disques durs [**THO00**]. Depuis l'avènement des têtes de lecture par effet GMR, seules les têtes d'écriture magnétique sont réalisées par électrochimie. Le dépôt électrochimique de cuivre est employé depuis 10 ans pour réaliser les interconnections dans les circuits électroniques [**AND98**]. Ces potentialités ont suscité de nombreuses études fondamentales de nanomatériaux magnétiques, en particulier le dépôt d'alliages complexes à fort moment magnétique

et faible coercivité magnétique [**OSA98**].

La particularité de la croissance électrochimique, dont on parlera plus en détail dans le **chapitre 2** est que le métal est initialement sous forme ionique en solution. Le dépôt électrochimique est un échange d'électrons entre le substrat et les ions métalliques pour les réduire à l'état d'atomes métalliques sur la surface. Les modes de nucléation et de croissance du dépôt dépendent de la composition chimique de la solution, du pH, de la température et du potentiel appliqué au substrat. Si l'on emploie des substrats monocristallins (le plus souvent des métaux nobles, Au, Pt, Cu et Ag), on obtient assez facilement des couches épitaxiées, comme dans le cas des couches Fe, Co et Ni/Au(111). Il est aussi possible d'obtenir des nanostructures [**ALL07,ALL06**]. Les propriétés magnétiques des couches sandwich électrodéposées Cu/Co/Au(111) sont remarquables car elles sont aimantées perpendiculairement avec une épaisseur critique de cobalt t^* ~8-9 MC [**CAG01**], ce qui est très proche de l'épaisseur critique mesurée sur des couches similaires obtenues par voie physique [**BEA94**]. Des multicouches métalliques peuvent également être déposées par électrochimie [**SCH96**]. La méthode « dual bath deposition » repose sur l'emploi de deux électrolytes distincts pour déposer séquentiellement chacun des deux métaux successivement. L'avantage est de déposer des couches métalliques *pures*. L'inconvénient est que le métal le moins noble peut s'oxyder pendant le transfert de l'échantillon entre les deux bains de dépôt. Dans la méthode « single bath deposition », on utilise un seul électrolyte contenant les deux ions métalliques. Le dépôt alterné de couches métalliques est obtenu en basculant le potentiel entre deux valeurs choisies convenablement en fonction des potentiels de Nernst des réactions qui sont mises en jeu. L'avantage de cette méthode est que la surface est toujours sous contrôle de potentiel, ce qui évite toute oxydation de la surface. L'inconvénient est que l'on dépose un alliage pendant le dépôt du métal magnétique (le métal le plus noble (ex. Cu) doit donc être en concentration très faible par rapport au métal ferromagnétique (ex. Co)). Un autre inconvénient de cette technique, souvent rapporté dans la littérature, est la dissolution du métal le moins noble avant que ne débute le dépôt du métal noble. La méthode « single bath deposition » a permis d'obtenir des multicouches Cu/Co d'épaisseurs nanométriques avec une magnéto résistance de 15% à 4,2 K [**CHA99**]. Une alternative à ces deux approches consiste à utiliser une cellule à circulation de manière à combiner les avantages des deux méthodes précédentes : d'une part on dépose chaque métal à partir d'une solution contenant un seul type de cation métallique ; d'autre part on maintient l'échantillon sous contrôle de potentiel entre les deux dépôts. Des bicouches Au/Co/Au/Co/Au(111) aimantées perpendiculairement ont été obtenues par cette méthode [**PRO07**]. Les résultats magnétiques ont pu être comparés avec ceux obtenus sous vide [**CHA88**]. L'électrochimie se présente donc comme une méthode de dépôt versatile permettant d'obtenir des couches et des multicouches magnétiques aux propriétés intéressantes.

Dans ce travail de thèse on étudie les premiers stades de la croissance et le magnétisme de couches

de cobalt sur une surface Au(111). Pour corréler le magnétisme avec la structure/morphologie du dépôt de cobalt nous avons utilisé *in situ* (c'est-à-dire en environnement électrochimique contrôlé) des observations microscopiques (STM) et des mesures magnétiques résolues en temps (mesures magnéto optiques par effet Kerr, MOKE) dans une gamme d'épaisseur comprise entre 0 et quelques monocouches. Le manuscrit est composé des chapitres suivants. Nous décrivons dans le **chapitre 2** les éléments théoriques nécessaires à la compréhension de la croissance par électrochimie. Dans le **chapitre 3**, nous expliquons le modèle magnétique continu utilisé pour décrire le basculement de l'axe de facile aimantation lors du dépôt ainsi que les configurations du montage magnéto optique. Le **chapitre 4** présente des caractérisations électrochimiques du système Co/Au ainsi que les observations STM *in situ* de la croissance. Une analyse quantitative de la morphologie des dépôts est proposée. Le **chapitre 5** présente et discute les mesures magnétiques.

Références bibliographiques :

[**AND98**] C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni, IBM J. Res. Develop, **42** (1998) 567

[**BAI88**] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2472

[**BEA94**] P. Beauvillain, A. Bounouh, C. Chappert, R. Megy, S. Ould-Mahfoud, J. P. Renard, P. Veillet, D. Weller, J. Corno, J. Appl. Phys. **76** (1994) 3915

[**CHA88**] C. Chappert, P. Bruno, J. Appl. Phys **64** (1988) 5738

[**BRA06**] A. Brambilla, P. Biagioni, N. Rougemaille, et al. Thin Solid Films **515** (2006) 712

[**CAG00**] L. Cagnon, Doctorat, Université Paris Sud Orsay, 2000

[**CHA99**] E. Chassaing, A. Morrone and J.E. Schmidt, J. Electrochem. Soc. **146** (1999) 1794

[**FRU05**] O. Fruchart, C. R. Physique **6** (2005) 3 et 61

[**GAM03**] P. Gambardella et al, Science **300** (2003) 1130

[**GAM07**] P. Gambardella, L. Claude, S. Rusponi et al. Phys. Rev. B **75** (2007) 125211

[**GRUN86**] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 2442.

[**JOH96**] M. T. Johnson, P. J. H Bloemen, F. J. A. den Broeder, J. J. de Vries, Rep. Prog. Phys. **59** (1996) 1409

[**MIU01**] Y. Miura, Fujitsu Sci. Tech J. **37** (2001) 111-125

[**OSA98**] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito et K. Yamada, Nature, 392 (1998) 796; T. Osaka, Electrochim. Acta **44** (1999) 3885

[**PAD98**] S. Padovani, P. Molinas-Mata, F. Scheurer, J. P. Bucher Appl. Phys. A **66** (1998) S1199-S1203

[**RUS03**] S. Rusponi, T. Cren, N. Weiss, M. Epple, P. Buluschek, L. Claude and H. Brune, Nature Materials, **2** (2003) 546

[**SCH96**] W. Schwarzacher and D.S. Lashmore, IEEE Trans. Magn. **33** (1996) 3133

[**TEL88**] W. Telieps and E. Bauer, Surface Science, **200** (1988) 512-513

[**THO00**] D. A. Thompson, J. S. Best, IBM J. Res. Develop, **44** (2000) 311

[**WIE99**] R. Wiesendanger, Current Opinion in Solid State and Materials Science **4** (1999) 435-440

Chapitre 2 :

Dépôt électrochimique :

Principes et techniques expérimentales

1. Principes du dépôt électrochimique

L'électrochimie est une discipline scientifique qui intervient dans des domaines très divers, et il est difficile de la définir de manière synthétique (le lecteur est invité à consulté le site de l'*Electrochemical Society* : www.electrochem.org). L'électrochimie concerne par exemple les accumulateurs, la synthèse de composés organiques ou inorganiques, la galvanoplastie ou encore la corrosion. L'électrochimie est aussi largement utilisée dans l'industrie de haute technologie. En microélectronique, les interconnections sont notamment réalisées par dépôt électrochimique de cuivre. Le dépôt électrochimique correspond à la réduction d'ions métalliques M^{z+} par transfert d'électrons au niveau de la surface d'une l'électrode, selon la réaction :

$$M^{z+} + z\, e^- \rightarrow M \qquad (\textbf{E2.1})$$

La suite de ce paragraphe donne les éléments nécessaires à la compréhension des phénomènes, sans pour autant en décrire les origines théoriques. Celles-ci sont disponibles dans des ouvrages de référence [**BAR83**, **BOC70**].

1.1 Interface métal – solution : structure et diagramme énergétique

L'électrode métallique est un conducteur électronique caractérisé par son niveau de Fermi E_F et le travail d'extraction d'un électron dans le vide Φ_m. (**Figure 2.1a**). L'électrolyte, qui contient les ions métalliques M^{z+} est un conducteur ionique. Par analogie avec les solides, le potentiel de Nernst du couple oxydo-réducteur M^{z+}/M est assimilé à l'énergie de Fermi de la solution et $\Phi_{red/ox}$ est le travail d'extraction d'un électron dans le vide (**figure 2.1b**). Les ions M^{z+} sont solvatés, c'est-à-dire qu'ils sont entourés d'une coquille de molécules d'eau qui résulte des interactions entre la charge ionique et les dipôles portés par l'eau moléculaire. Par analogie avec la formation de cette coquille de solvatation autour des ions, on peut comprendre que la structure du solvant est aussi modifiée au voisinage immédiat de la surface de l'électrode car celle-ci présente généralement une charge de surface Q_m (négative dans notre cas). L'existence de la charge de surface Q_m induit une réorganisation de la distribution des ions au voisinage immédiat de la surface, car elle est compensée par une charge

ionique (positive dans notre cas) [**BOC70**]. La **figure 2.1c** montre un schéma simplifié de la structure de l'interface électrochimique. Les molécules de solvant (eau) au contact avec la surface de l'électrode forment une couche rigide. Dans le cas d'adsorption spécifique, il y a aussi des espèces ioniques en surface. Leur signe dépend du signe de la charge de surface et des interactions chimiques.

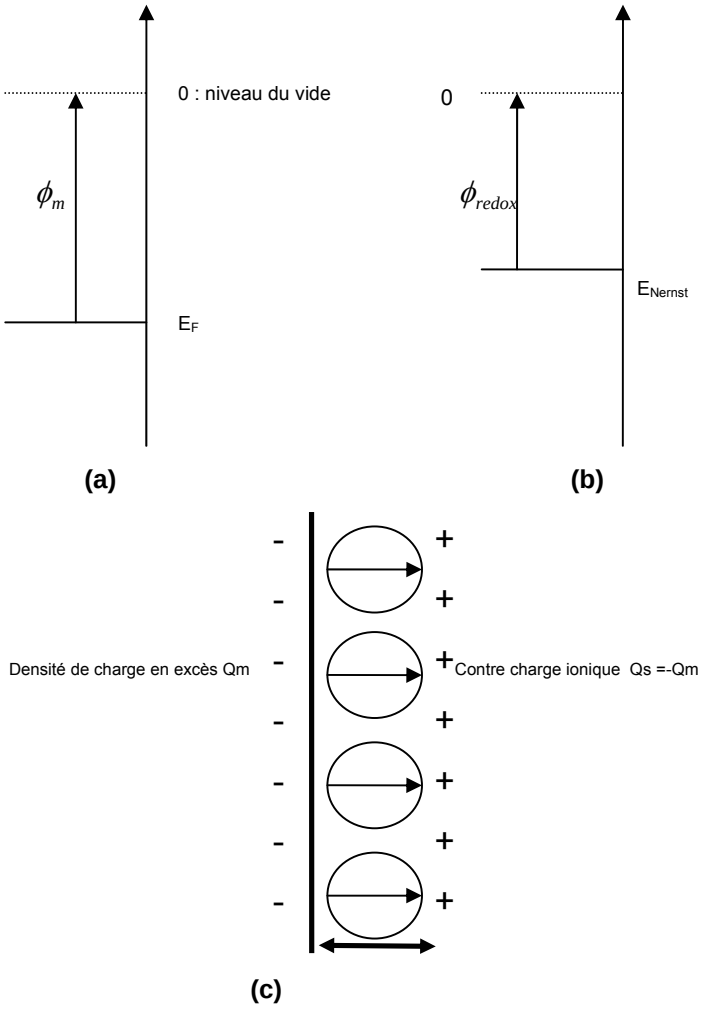


***Figure 2.1** : Diagrammes énergétiques simplifiés d'un métal (a) et d'une solution redox (b). (c) Structure de l'interface montrant la couche électrochimique (d'après [**BAR83**]).Les flèches représentent la polarisation électrique de la couche d'eau*

La région proche de la surface est appelée double couche électrochimique ou couche de Helmholtz [**BAR83**]. Elle se comporte comme un condensateur plan (C_H) d'épaisseur δ ~3 Å. Expérimentalement, avec une valeur typique de C_H ~ 10 µF/cm^2, la constante diélectrique ε_H ~ 6 ($C_H = \varepsilon_H\varepsilon_0 / \delta$). Cette valeur rend compte des modifications profondes du comportement des molécules d'eau au contact de l'électrode car elle est nettement plus petite que la constante diélectrique de l'eau liquide (ε_{SOL}~80).

Divers modèles ont été proposés pour expliquer ces observations et calculer la capacité de l'interface [**BAR83**].

La **Figure 2.2** montre le diagramme énergétique de la jonction avant (**a**) et après (**b**) la mise en contact des deux phases. La situation correspond au cas où $\Phi_m < \Phi_{red/ox}$. Lorsque l'électrode est mise en contact avec la solution, il se produit un transfert de charges depuis le métal vers la solution ce qui aligne les niveaux de Fermi. Il en résulte une chute de potentiel de hauteur ΔV_H dans la couche électrochimique d'épaisseur δ (les énergies d'extraction Φ_m et $\Phi_{red/ox}$ sont en effet constantes par rapport au niveau du vide).

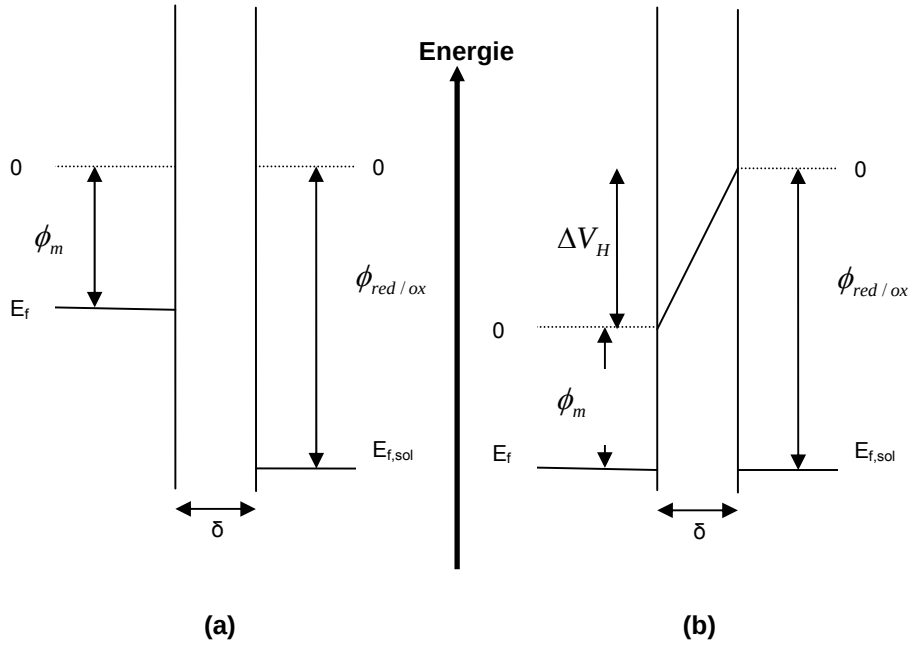


***Figure 2.2** – Diagramme énergétique d'une jonction métal/électrolyte. (a) Avant la mise en contact. (b) Après la mise en contact. Situation à l'équilibre après transfert d'électrons du métal vers la solution. δ représente l'épaisseur de la couche électrochimique de la **figure 2.1c** Noter que la chute de potentiel apparaît uniquement dans la double couche électrochimique.*

Dans la pratique, les potentiels électrochimiques sont mesurés par rapport à une électrode de référence appelée ainsi parce que son potentiel U_{ref} est stable (son niveau de Fermi peut être estimé par rapport à celui du vide). Le schéma de la **figure 2.3** montre la correspondance entre le schéma énergétique de la **figure 2.2b** avec un schéma en potentiel (**figure 2.3b**). On a juste pris comme échelle verticale, les échelles des potentiels (orientées vers le bas) et transformé les niveaux d'énergie E en potentiels U. Le potentiel appliqué U_{app} et le potentiel redox $E(M^{z+}/M)$ sont mesurés par rapport à U_{ref}.

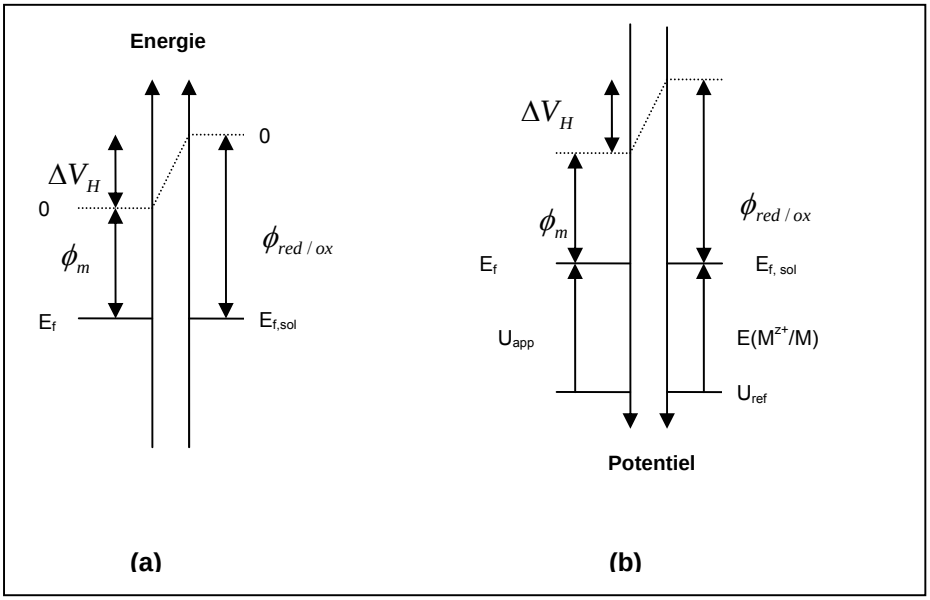


Figure 2.3 *– (a) Diagramme d'énergie à l'équilibre (schéma identique à celui de la Fig. 2.2.b). (b) Définition correspondante des paramètres avec une échelle de potentiel.* U_{app} *et* $E(M^{z+}/M)$ *sont mesurés par rapport à l'électrode de référence.*

Si l'on considère la réaction $M^{z+} + ze^- \leftrightarrow M$, le potentiel redox $E(M^{z+}/M)$ mesuré par rapport au potentiel de référence à 298 K est :

$$E\left(M^{z+}/M\right) = E^{o}(M^{z+}/M) + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{[a_{M^{z+}}]}{[a_M]}\right) - U_{Ref} = E^{o}(M^{z+}/M) + \frac{0{,}06}{z}\log\left(\frac{[a_{M^{z+}}]}{[a_M]}\right) - U_{Ref} \quad \textbf{(E2.2)}$$

Dans cette expression :

- $E^o(M^{z+}/M)$ est le potentiel redox standard de la réaction de dépôt.
- R la constante des gaz parfaits. R = 8.32 J.mol^{-1}
- T la température absolue exprimée en K
- z le nombre d'électrons échangés dans la réaction considérée
- F = 96 500 C.mol^{-1}
- $[a_{M+}]$ l'activité des ions métalliques
- $[a_M]$ l'activité d'un métal pur (égale à 1 par convention)

La **figure 2.4** montre le diagramme d'énergie de la jonction métal/solution hors d'équilibre. L'application d'une différence de potentiel provoque le passage des électrons selon le sens de la polarisation. On définit généralement la surtension $\eta = U_{app} - E(M^{z+}/M)$. Lorsque $\eta < 0$ (polarisation cathodique), les électrons transitent du métal à la solution et provoquent la réaction de réduction: $M^{z+} + ze^- \rightarrow M$. Lorsque $\eta > 0$ (polarisation anodique), la réaction d'oxydation inverse se produit avec

transfert d'électrons vers le métal: M → M^{z+} + ze^-. Noter que les variations de la surtension η sont égales aux variations de V_H : $\Delta V_H = \Delta\eta$.

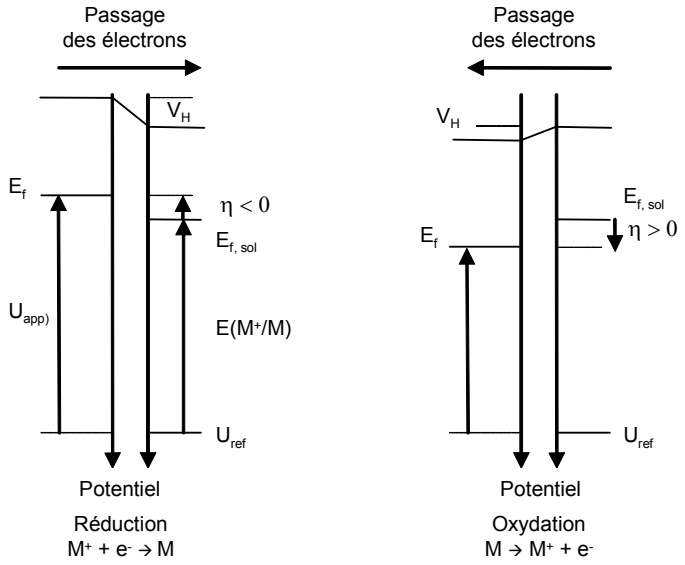


***Figure 2.4** – Diagrammes énergétiques de la jonction métal – électrolyte sous polarisation cathodique ($\eta < 0$) et anodique ($\eta > 0$). Noter que $\Delta V_H = \Delta\eta$.*

1.2 Transfert électrochimique:

La réaction M^{z+} + ze^- → M implique deux étapes principales (**figure 2.5**) : la *diffusion* des espèces réactives M^{z+} depuis le sein de la solution vers la surface de l'électrode (étape de transport en solution) et ensuite *l'échange* d'électrons (étape de décharge). Le courant traversant l'interface s'écrit :

$$I = z\,F\,K\,N(E_F)\,C_{surf} \quad (\mathbf{E2.3})$$

Où K est une constante cinétique, $N(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi du métal et C_{surf} désigne la concentration des espèces réactives en surface de l'électrode (x = 0). Dans la pratique, $N(E_F)$ est pratiquement indépendant du potentiel pour un métal, et on peut écrire :

$$I = z\,F\,k_0\,C_{surf} \quad (\mathbf{E2.4})$$

où k_0 est une constante. On verra plus loin que la valeur de C_{surf} dépend des conditions hydrodynamiques.

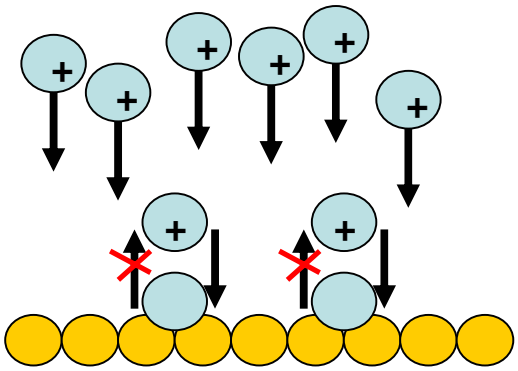


Figure 2.5 *– Transfert électrochimique entre un ion M chargé + et le substrat. Les deux mécanismes sont mis en avant : diffusion des espèces ioniques et changement d'état rédox de l'ion.*

L'étape de décharge (transfert des électrons) est un processus thermiquement activé: les électrons franchissent une barrière d'énergie dont la hauteur est modifiée par le potentiel appliqué à l'électrode [**BAR83**]. Le courant cinétique total est la somme du courant de réduction et du courant d'oxydation. Il s'exprime de la façon suivante (équation de Butler-Volmer) [**BOC70**] :

$$i_{Cin} = i_o\left[\exp\left(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right)\right] \quad \textbf{(E2.5)}$$

où η est la surtension

- i_0 : est le courant d'échange de la réaction
- α : est un coefficient de transfert c'est-à-dire le rapport entre la variation d'énergie de la barrière d'activation thermique sous polarisation de l'électrode et l'énergie de polarisation.

L'expression **E2.5** indique que le courant électrochimique croit exponentiellement avec $|\eta|$. Le transfert électrochimique est limité par l'étape de décharge et on parle couramment de *régime cinétique*). Il n'est cependant pas possible d'augmenter indéfiniment le courant car la consommation des ions M^{z+} (cas de la réduction) appauvrit la solution au voisinage de la surface et l'étape de transport des ions vers la surface devient inévitablement, à surtension suffisamment grande, l'étape limitante de la réaction. On parle de transfert électrochimique limité par la *diffusion en solution*. Le phénomène dépend des conditions hydrodynamiques [**BAR83**]. La consommation des espèces M^{z+} crée un gradient de concentration au voisinage de l'interface (**Figure 2.6**) et la densité de courant j_{Diff} (en $mol.cm^{-2}.s^{-1}$) suit alors la loi de Fick [**ATK90**] :

$$j_{Diff} = D_0\left(\frac{\left[M^{z+}\right]_{surf} - \left[M^{z+}\right]_{\infty}}{d}\right) \times zF \quad \textbf{(E2.6)}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion des ions M^{z+} (~10^{-5} cm^2s^{-1} pour les ions métalliques et 10^{-4} cm^2s^{-1} pour les protons [**BAR83**]), *d* est l'épaisseur de la zone d'appauvrissement en espèces M^{z+} et $[M^{z+}]_{surf}$ et $[M^{z+}]_{\infty}$ sont la concentration des ions M^{z+} à la surface et au sein de la solution.

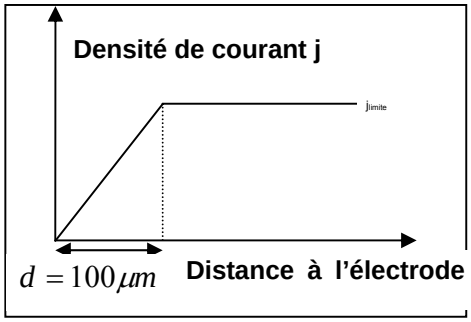


***Figure 2.6** – Profil de concentration des espèces Mz+ résultant de leur consommation dans la réaction de réduction $M^{z+} + ze^- \rightarrow M$. L'épaisseur de la couche de diffusion est environ 100 µm pour une électrode stationnaire.*

En régime *stationnaire* la courbe de polarisation est celle schématisée dans la **figure 2.7**. Pour les faibles surtensions le courant varie exponentiellement avec η. Il atteint une valeur constante au-delà d'une surtension critique par suite de l'appauvrissement de la solution en espèces réactives au voisinage de la surface. Dans le cas d'une électrode stationnaire, la convection naturelle résiduelle fait que la distance *d* ~100 µm. Numériquement le courant limite de diffusion est ~ 100 µA/cm^2 (avec z = 1, $[M^{z+}]_{\infty}$ = 1 mM, D_0 ~ 10^{-5} cm^2s^{-1}).

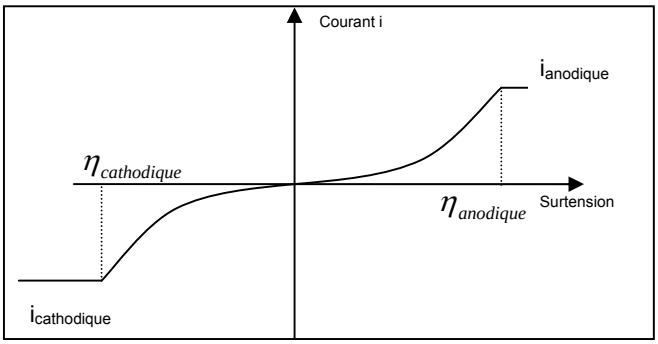


***Figure 2.7** – Courbe quasi stationnaire courant - surtension. Pour η ~ 0, les variations sont linéaires (régime limité par la cinétique). Au-delà d'une surtension critique, le courant sature (régime de transfert limité par la diffusion en solution.*

1.3 Montage potentiostatique

On utilise un montage à 3 électrodes reliées à un potentiostat (**figure 2.8**). Dans ce montage:

- l'électrode de travail ou Working Electrode (*WE*) est l'échantillon sur lequel on effectue le dépôt ;
- l'électrode de référence au sulfate mercureux (MSE) avec E_{MSE} = 0.61 V_{NHE} [**ATK90**]) sert de potentiel de référence ;
- la contre électrode (*CE*) collecte le courant de polarisation issu de *WE*.

Le rôle du potentiostat (voir schéma de principe dans la **figure 2.8** [**GIR01**]) est de contrôler la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en faisant passer du courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Aucun courant ne circule dans le circuit de l'électrode de référence.

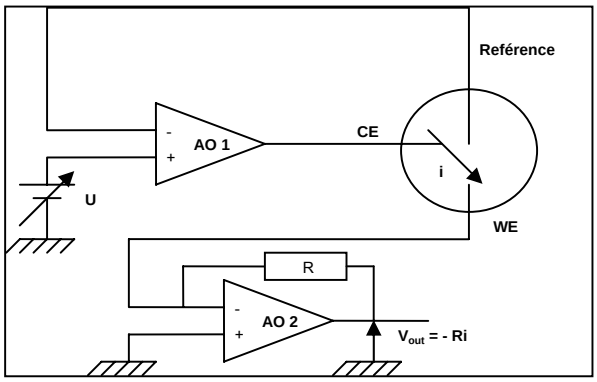


Figure 2.8 *– Schéma de principe du montage potentiostatique et du potentiostat.*

Les deux entrées de l'amplificateur AO1 sont au même potentiel : $V^- = V^+ = V_{ref}$. Avec une source de tension externe, on applique une tension U entre l'électrode de travail (à la masse) et l'électrode de référence. Le courant électrochimique résultant circule uniquement entre la contre électrode et l'échantillon. Il est mesuré avec un convertisseur courant - tension de résistance R, placé dans le circuit de WE. L'acquisition du courant ainsi que la génération de la rampe de tension sont pilotées par un ordinateur à l'aide d'un programme développé en langage Labview.

1.4 Cellule électrochimique:

Pour réaliser nos expériences une cellule électrochimique spécifique a été adaptée aux mesures magnétiques *in situ*. La **Figure 2.9** montre un schéma et des photos de la cellule démontée. Les dimensions latérales de la cellule sont volontairement réduites (35 mm x 22 mm) pour être installées sur le montage de mesures magnéto-optiques. Pour des raisons exposées plus loin, l'épaisseur de solution doit aussi être la plus petite possible. Le volume de la cellule est ainsi environ 2.2 mL. Ce faible volume a posé des difficultés compte tenu de la surface importante de l'échantillon (diamètre 8 mm) par rapport à la surface de la contre électrode (fil de diamètre 0.5 mm, longueur 30 mm). Cette configuration n'est en effet pas du tout optimale car les réactions se déroulant à la contre électrode sont susceptibles de modifier la composition de la solution après un certain nombre de cycles dépôt/dissolution de cobalt sur la WE. Lors du dépôt de cobalt la principale réaction d'oxydation sur la CE est l'oxydation de l'eau en oxygène. L'expérience a montré que la CE subit aussi une dissolution partielle, même dans le cas d'une CE en platine. Pour remédier à ces problèmes nous faisons circuler en permanence la solution dans la cellule et plaçons la CE dans le canal d'évacuation. La circulation

est assurée par gravité et le pompage continu de la solution pour maintenir constant le niveau de la solution dans la cellule. Cette technique permet de maintenir la composition de la solution et de la modifier à volonté, notamment pour déposer une couche métallique d'encapsulation.

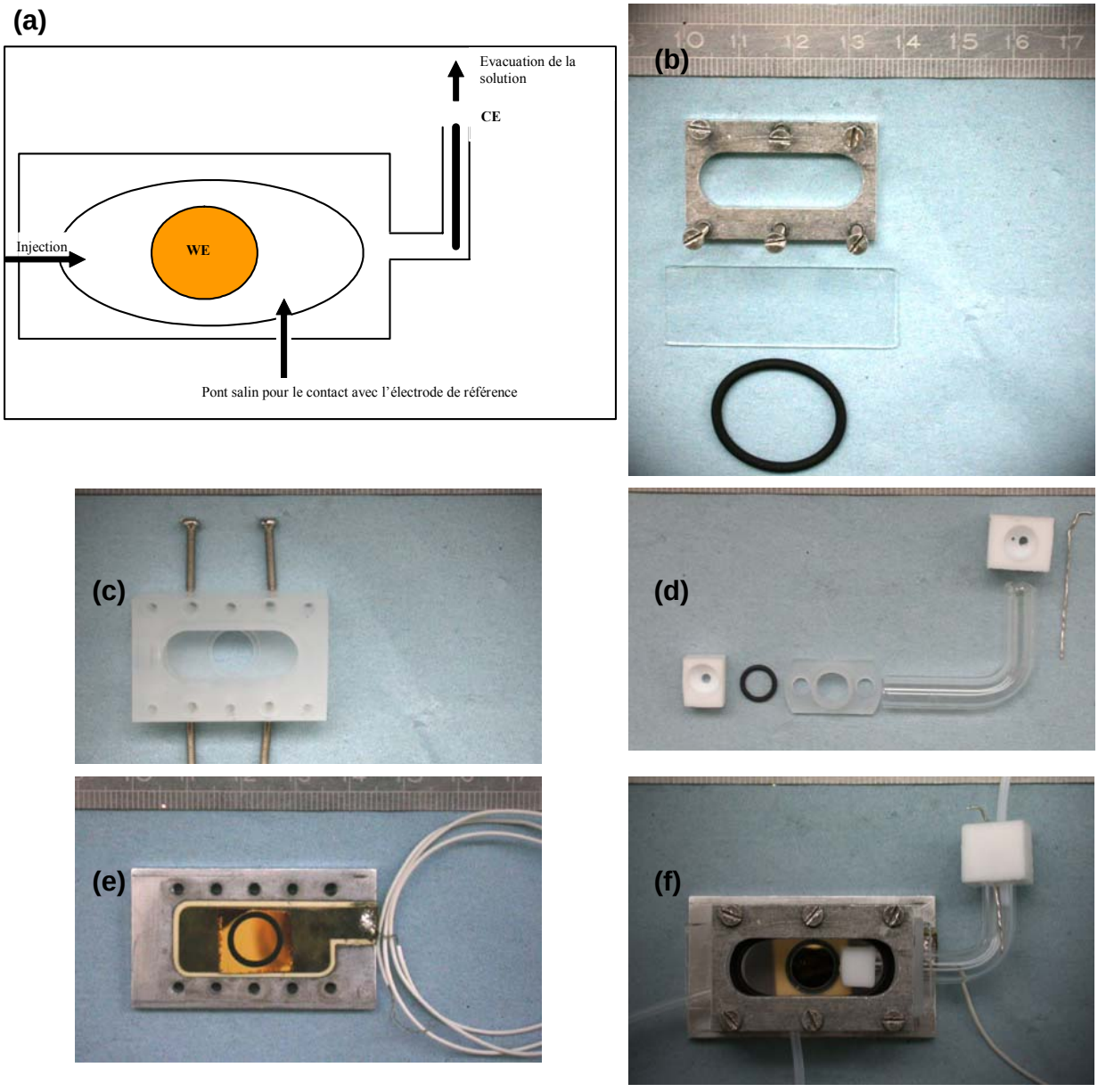


Figure 2.9 - *Cellule électrochimique conçue pour les mesures magnétiques in situ. (a) Schéma (vue de face). La solution circule en permanence. (b-e) Vues des différents composants servant à l'assemblage de la cellule sur le montage MOKE. Le corps de cellule (c) est en Kel-F. Les tubes d'arrivée de la solution sont en téflon et le canal d'évacuation en verre. Tous les joints d'étanchéité sont en Viton. L'échantillon Au(111)mica (e) est collée sur le support en cuivre. (f) Vue de la cellule assemblée avec les tuyaux d'arrivée de la solution (à gauche), de sortie (à droite) et de pont salin avec l'électrode de référence (en bas)*

2. Généralité sur la croissance cristalline

Comme on le verra plus loin, les conditions expérimentales de dépôt sous vide et en milieu électrochimique déterminent les modes de germination et de croissance. Ceux-ci sont généralement classés en trois catégories [**ZAN88**].

- Croissance 2D (mécanisme Frank Van der Merwe: le film mouille parfaitement la surface, avec formation d'un première monocouche. La croissance suit ensuite un processus de dépôt plan atomique par plan atomique.
- Croissance 3D (mécanisme Volmer Weber) : Après la formation des germes critiques, ceux-ci se développent de manière 3D. La couverture complète de la surface du substrat nécessite de déposer plusieurs plans atomiques.
- Croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme Stranski Krastanov). Le premier plan atomique recouvre la surface selon un processus 2D. Au-delà la croissance devient 3D.

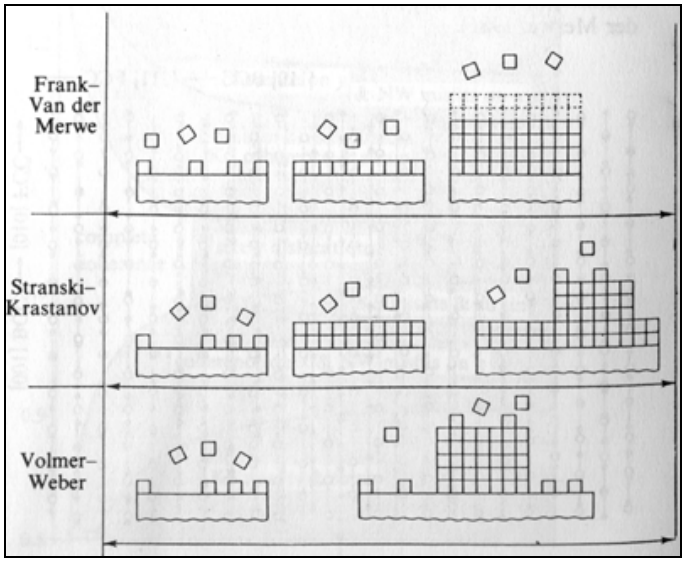


Figure 2.10 – *Schémas des trois modes de croissance : Frank van der Merwe, Stranski-Krastanov, Volmer- Weber d'après [**ZAN88**].*

Dans les conditions de dépôt le système est hors d'équilibre thermodynamique et de nombreux exemples montrent que les modes de croissance sont gouvernés par les interactions atomiques entre les adatomes et le substrat et la cinétique des phénomènes de surface (diffusion des adatomes, incorporation des adatomes au réseau etc.).

2.1 Croissance sous vide

La technique de dépôt sous vide très poussé (UHV) est aussi appelée épitaxie par jet moléculaire. Les modes de croissance sont contrôlés par deux paramètres expérimentaux [**BRU88**]: d'une part le flux d'atomes *F* (exprimé en atomes/m^2.s) et d'autre part la température du substrat qui affecte la mobilité

de surface des adatomes. La diffusion de surface est un processus activé thermiquement, c'est-à-dire que le coefficient de diffusion $D \sim \exp(-E_d/kT)$, où E_d est la barrière de diffusion [**BRU88**]. La mobilité d'un atome à la surface d'un substrat est donc favorisée par l'élévation de la température du substrat. Durant les tous premiers stades du dépôt sur une terrasse vierge de défauts, les adatomes diffusent sur la surface. Des germes critiques (stables) se forment par la rencontre de plusieurs adatomes. La densité de germes critiques dépend donc essentiellement du flux et de la longueur de diffusion des adatomes. Il a été établi à partir d'équations de conservation de la matière que la densité de germes n suit la relation [**BRU88**]:

$$n = \left(\frac{F}{D}\right)^{i/i+2} \qquad \textbf{(E2.7)}$$

avec i le nombre d'atomes composant le germes critiques : i =1 si les dimères sont stables. Cette expression explique une observation classique: la densité d'îlots n diminue si T augmente (car D augmente) [**BRU88**]. La **figure 2.11** montre un exemple de résultat dans le cas de l'homoépitaxie Ag/Ag(111), cas le plus simple de la croissance puisqu'il n'existe aucun désaccord de maille entre le dépôt et le substrat [**EVA06**].

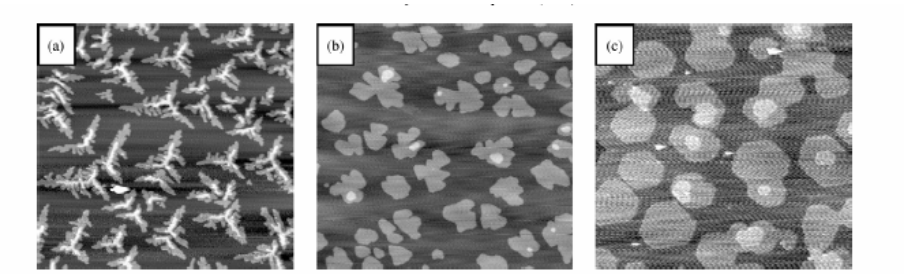


Figure 2.11 - *Influence de la température sur la morphologie d'un dépôt Ag/Ag(111) pour un même flux de dépôt : 0.07 MC/s. Température du substrat : 135 K (a), 165 K (b), 200 K (c). D'après [**EVA06**].*

L'équation **E2.7** ne tient pas compte de l'existence de sites préférentiels de nucléation tels que les bords de marches atomiques. Ceux-ci constituent généralement des puits de potentiels pour les adatomes car ils offrent un plus grand degré de coordination (formation de liaisons multiples). Les bords de marches peuvent aussi affecter la diffusion de surface (effet Schwöbel). C'est ce qui explique que pour un flux suffisamment faible, on observe souvent une nucléation préférentielle depuis les défauts de surface tels que les bords de marches. Il faut pour cela que la mobilité de surface soit suffisante pour que les adatomes atterrissant sur une terrasse sans défaut puissent atteindre les bords de marche.

2.2 Croissance électrochimique

D'après le paragraphe 1, le flux de dépôt est proportionnel au courant de réduction des ions M^{z+}. Il est facilement contrôlé par l'intermédiaire du potentiel appliqué à l'électrode de travail (cf. **figure 2.7**). On rappelle que le flux varie exponentiellement dans le régime cinétique (η petit) et il devient indépendant du potentiel dans le régime de diffusion (η suffisamment grand). Les adatomes générés lors de la réduction des ions M^{z+} diffusent aussi sur la surface (**figure 2.12**). Bien que la température soit constante, plusieurs observations démontrent que la mobilité de surface des adatomes dépend du potentiel appliqué. La complication par rapport à l'UHV est que et le flux *et* la mobilité dépendent tous les deux du potentiel appliqué [**ALL07**]. Il est donc difficile de séparer leur influence respective sur les modes de croissance, ce qui explique qu'il n'existe pas d'études électrochimiques poussées, visant à relier la densité de germes avec le courant et le coefficient de diffusion.

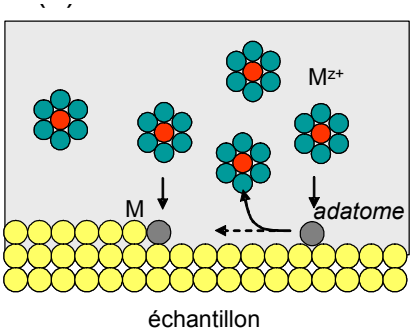


Figure 2.12 : *(a) Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique. La longueur de diffusion effective des adatomes dépend du potentiel appliqué (voir texte).*

Pour une solution de concentration fixée et pour des potentiels appliqués légèrement plus négatifs que le potentiel de Nernst, le courant de dépôt est faible et la durée de vie des adatomes est courte car ils ont une probabilité non nulle de retourner en solution (dissolution). A mesure que la surtension de dépôt augmente, le flux augmente et les adatomes deviennent irréversiblement adsorbés en surface et leur mobilité de surface des adatomes dépend, même dans ces conditions, du potentiel appliqué [**ALL07**]. Pour toutes ces raisons, on comprend que la morphologie d'un dépôt électrochimique est fonction du potentiel. Bien qu'il soit difficile de prédire la dépendance en potentiel des modes de croissance d'un métal A sur un métal B, on peut néanmoins prédire que les défauts seront préférentiellement décorés à très faible surtension (ex. bords de marches) par dépôt direct des ions. Dans ces conditions on observe souvent une croissance en « step flow » bien que les adatomes ne soit pas mobiles en surface. Ce processus de dépôt qui n'existe pas sous vide. A plus forte surtension, on peut jouer sur la concentration $[M^{z+}]$ pour contrôler de manière indépendante le flux et la mobilité.

3. Préparation des substrats Au(111)

3.1 Films Au(111)/mica

Une alternative moins coûteuse à l'utilisation de monocristaux d'or de surface (111) est l'utilisation de dépôts texturés Au (111)/verre ou épitaxiés Au (111)/Mica par évaporation sous vide secondaire (1à 5 10^{-5} Torr). Les conditions de dépôt sont : (i) une vitesse de dépôt de 1.5 – 2 Å/s et (ii) une température de substrat de 350°C. L'épaisseur finale des substrats est 600 à 800 Angstrom. L'utilisation du mica permet de disposer d'un « wafer » d'environ 20 cm^2 dans lequel on découpera des échantillons de 1 cm^2 pour effectuer des mesures magnéto optiques *in situ*. La structure et la morphologie des films Au/mica seront décrites dans le **Chapitre 4.**

3.2 Substrats Au (111)/Si(111):

Ces substrats sont obtenus par croissance électrochimique sur une surface de silicium. La suite de ce paragraphe décrit les principales étapes de leur élaboration. Pour plus de détails le lecteur pourra consulter la thèse de P. Prod'homme [**PROD06, PROD07**] dans laquelle la croissance Au/Si(111) est étudiée en détails.

3.2.1 Préparation de la surface de silicium par attaque chimique anisotrope

Les échantillons de silicium sont découpés dans un « wafer » (Siltronix, France) orienté (111) et faiblement dopé au phosphore (type n résistivité 5-10 Ω.cm). Le choix de l'angle de coupe α du substrat (angle entre le plan optique de la surface [11-2] et la direction [111] perpendiculaire au plan de la surface cristalline (**figure 2.13**) permet de contrôler la dimension des terrasses entre 90 nm ($\alpha =$ 0.2°) et 9 nm ($\alpha = 2°$).

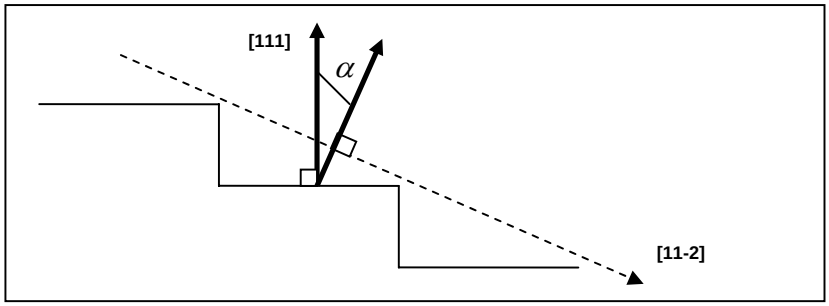


Figure 2.13 *– L'angle α est l'angle entre l'axe optique [11-2] et la normale aux terrasses [111]. L'augmentation du miscut entraîne la diminution de la largeur des marches.*

Un nettoyage préliminaire du « wafer » consiste à immerger l'échantillon dans un mélange chaud appelé Piranha (H_2SO_4, H_2O_2) (2 :1). Après plusieurs rinçages à l'eau ultrapure on plonge l'échantillon de silicium dans une solution désaérée de NH_4F (40%) par ajout de 50 mM de sulfite d'ammonium pour éviter la piqûration des terrasses atomiques lors de l'attaque chimique anisotrope [**ALL99**]. Un dernier rinçage à l'eau laisse la surface du silicium terminée par une monocouche d'atomes

d'hydrogène [**ZHA01**]. Elle est prête pour servir de substrat à un dépôt d'or.

3.2.2 Protocole de dépôt Au/Si(111)

Le dépôt électrochimique d'or est réalisé à un potentiel de -2 V_{MSE} depuis la solution de composition suivante : 0.1 M K_2SO_4 + 0.1 mM $HAuCl_4$ et 1 mM KCl. On ajoute 1 mM H_2SO_4 pour ajuster le pH à 3,5 – 4. Le dépôt est effectué dans une cellule à trois électrodes avec une électrode tournante (1700 tours/min) pour contrôler le flux de dépôt. La contre électrode est en or. L'électrode de référence est une électrode au sulfate de mercure. Elle est mise en contact avec la solution par un pont salin en téflon contenant une solution 0.1 M de K_2SO_4.

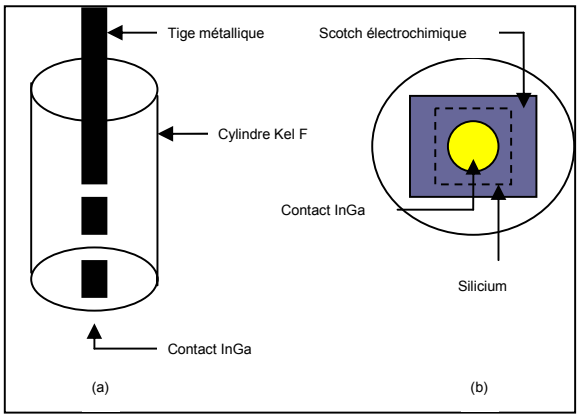


Figure 2.14 : *Schémas du porte échantillon utilisé pour le dépôt Au/Si(111). (a) Vue 3D : la tige métallique traverse un cylindre en Kel F. Le contact entre la face intérieure de l'échantillon et la tige est fait par du InGa liquide à température ambiante. (b) Vue de dessous : les bords de l'échantillon de silicium et le contact arrière sont masqués à l'aide d'un scotch électrochimique appliqué sur la face avant. Seul un disque de 8 mm de diamètre est exposé à la solution (d'après [**PROD06**]).*

Le porte échantillon (usiné dans du Kel F) présente une âme centrale en inox (**figure 2.14**) pour assurer le contact électrique par l'arrière de l'échantillon via un contact ohmique (application d'un mélange eutectique InGa, liquide à température ambiante). On masque les bords de l'échantillon avec du scotch électrochimique, chimiquement inerte. La surface de l'échantillon exposée à la solution est un disque de 8 mm de diamètre. La vitesse de dépôt est de 0.22 monocouche/seconde donc pour déposer 33 monocouches (MC) d'or à -2 V/MSE, il suffit de déposer 150s puis de retirer l'échantillon de la solution. Les caractéristiques morphologiques de ces dépôts ont largement été étudiées [**PROD06, PROD07**]. La structure et la morphologie des films Au/Si(111) seront décrites dans le chapitre 5.

4. Références bibliographiques

[**ATK90**]: P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Edition IV, Oxford (1990)

[**ALL99**]: P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, D. D. M. Wayner Electrochem. Acta, **45** (1999) 4591-4598

[**ALL06**]: P. Allongue, F. Maroun, J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) S97-S114

[**ALL07**]: P. Allongue, F. Maroun, *Metal electrodeposition on single metal surfaces: Mechanism, structure and applications*, Current Opinion in Material Sciences, **10** (2007) 173-181

[**BAR83**]: A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie Principes, methods et applications, Masson (1983)

[**BOC70**]: J'OM. Bockris, Modern Electrochemistry Tome II, New York (1970)

[**BRU88**]: H. Brune, Surface Science Reports **31** (1988) 121-229

[**EVA06**]: J.W. Evans, P.A. Thiel, M.C. Bartelt, Surface Science Reports **61** (2006) 1–128

[**GIR01**]: H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Presses polytechniques et universitaires romandes (2001)

[**PROD06**]: P.Prod'homme ; Thèse de Doctorat, Université Paris XI, Orsay

[**PROD07**]: P. Prod'homme, F. Maroun, R. Cortès, P. Allongue, J. Hamrle, J. Ferré, J. P. Jamet, N. Vernier, J. Magn. Magn. Mater. **315** (2007) 26-38.

[**ZAN88**]: A. Zangwill, Physics at surfaces, Cambridge University Press, Cambridge, 1988 p428.

[**ZHA01**]: X. G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (2001).

Chapitre 3

Magnétisme de films minces : Bases théoriques et mesures magnéto-optiques par effet Kerr

1. Introduction

Le cobalt est un élément de la première série des éléments de transition 3d. Les électrons s, totalement délocalisés, influencent peu le magnétisme du fait d'une faible densité d'états au niveau de Fermi. Ce sont les électrons de la couche 3d qui sont responsables des propriétés magnétiques. D'une part la densité d'états est nettement plus importante dans la bande 3d que dans la bande 4s. D'autre part la bande 3d se décompose en deux sous-bandes respectivement remplies par des électrons de spin "up" (↑) et "down" (↓). L'énergie d'échange entre les deux types d'électrons entraîne un décalage en énergie des deux sous-bandes de spin "up" (↑) et "down" (↓) ce qui provoque l'apparition d'un moment magnétique permanent non nul (sans cette interaction le matériau serait paramagnétique). Les électrons 3d étant faiblement liés à un atome en particulier, ils peuvent se déplacer relativement librement dans le réseau cristallin. C'est pourquoi on parle de "magnétisme de bande" ou d "électrons itinérants".

Il existe deux structure cristallographiques du cobalt : la structure hexagonale compacte (hc) et la structure cubique à faces centrées (cfc). Le cobalt cfc est thermodynamiquement instable à température ambiante. Les principales caractéristiques structurales et magnétiques du cobalt sont rappelées dans le **tableau 3.1**. Sont répertoriés pour chaque structure cristallographique: la température de Curie T_C, l'aimantation à saturation à 300K M_S, le moment magnétique par atome μ ainsi que les constantes d'anisotropies magnéto cristallines K_1 et K_2. On remarquera que les coefficients d'anisotropie magnéto-cristalline K_1 et K_2 sont environ 10 fois plus grand pour le cobalt hc. Ces propriétés sont évidemment largement affectées par la réduction des dimensions physiques de l'objet, notamment dans les films ultra minces de quelques plans atomiques d'épaisseur. Pour un certains nombre de systèmes on observe en effet une anisotropie perpendiculaire de l'aimantation, c'est à dire que l'axe de facile aimantation est normal au plan de la surface pour une épaisseur de quelques plans atomiques [**JOH96**]. Au-delà d'une épaisseur critique t^*, l'axe de facile aimantation bascule dans le plan de la surface. On parle de transition de réorientation de l'aimantation avec l'épaisseur du dépôt. Les systèmes Ni/Cu(111) ou (100), Co/Pt(111) et Co/Au(111) [**CHA86**] sont

parmi les plus connus [**JOH96 – GRA86**]. L'objet de ce chapitre est de rappeler les énergies qui gouvernent la transition de réorientation de l'aimantation dans les films ultraminces avant de discuter des effets magnéto optiques et de la mise en œuvre de mesures in situ.

Forme hcp massif	Maille cristalline	a = 0.251 nm, c/a = 1.622
	Propriétés magnétiques	T_C = 1360 K [b] M_S = 1370 emu/cm^3 à 300 K [a] μ = 1.72 μ_B [b] K_1 = 440 KJ/m^3 ou 4.4 10^6 erg/cm^3 [c] K_2 = 130 KJ/m^3 ou 1.3 10^6 erg/cm^3 [c]
Forme fcc massif	Maille cristalline	a = 0.354 nm
	Propriétés magnétiques	T_C = 1388 K [b] M_S = 1370 emu/cm^3 à 300 K [a] μ = 1.75 μ_B [b] K_1 = - 57 KJ/m^3 ou -0.57 10^6 erg/cm^3 [c] K_2 = 13 KJ/m^3 ou 0.13 10^6 erg/cm^3 [c]

***Tableau 3.1** : Principales caractéristiques physiques du cobalt massif.*
*Valeurs tirées de [a] **[LAC99]** [b] **[MOH06]** [c] **[WEL94]***

2. Transition de réorientation du moment magnétique de couches ultraminces

Dans la perspective d'exploiter les données expérimentales, cette partie rappelle brièvement le calcul de l'angle θ entre la direction de l'aimantation et la normale au plan de l'échantillon, à l'équilibre (H = 0) et sous champ appliqué perpendiculairement à la surface.

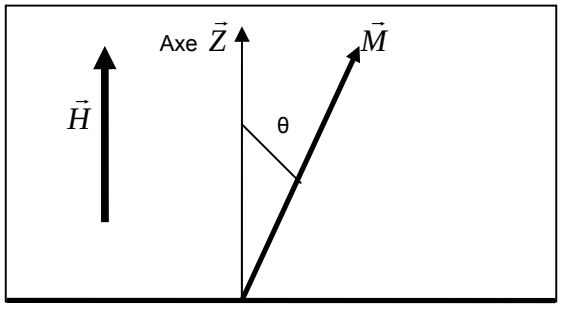


***Figure 3.1 -** Angle θ entre l'aimantation $\vec{M}$ du matériau et l'axe $\vec{z}$ normal au plan de dépôt sous l'application d'un champ magnétique $\vec{H}$.*

2.1 Origine physique et expression des différentes contributions énergétiques

L'orientation de l'aimantation, résulte de la compétition entre plusieurs contributions :

- l'énergie dipolaire magnétique E_{dip}
- l'énergie d'anisotropie magnéto cristalline E_{mc}
- l'énergie magnéto élastique E_{me}
- l'énergie Zeeman E_z

Nous allons expliquer l'origine physique de chacun de ces termes énergétiques. Puis, nous poserons les conditions d'équilibre stables pour exprimer l'épaisseur critique de basculement de l'aimantation hors plan - dans le plan. Le calcul de θ correspond à un film de cobalt (0001) avec l'axe **c** perpendiculaire à la surface [**CHA88**].

2.1.1 Anisotropie dipolaire

Les lignes de champ magnétique créées par l'aimantation $\vec{M}$ d'un matériau vont du pôle nord au pôle sud (cf. **figure 3.2**) ce qui génère un champ $\vec{H}_d$ que l'on nomme champ démagnétisant car il s'oppose à l'aimantation $\vec{M}$ du matériau. Pour un objet de dimension inférieure ou égale à 2 (paraboloïde, ellipsoïde …), l'expression de $\vec{H}_d$ est :

$$\vec{H}_d = -N\vec{M} \qquad \textbf{(E3.1)}$$

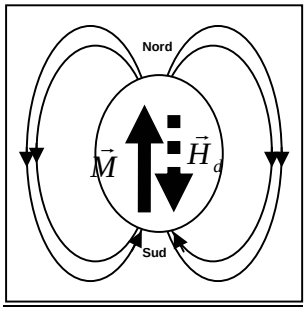


Figure 3.2 - *Lignes de champs d'un matériau magnétique de forme ellipsoïdale aimanté dans le sens pôle nord – pôle sud. Noté qu'elles sont de sens contraires à l'intérieur et à l'extérieur du matériau. Le champ démagnétisant* $\vec{H}_d$ *s'oppose à l'aimantation* $\vec{M}$ *du matériau.*

N est un tenseur (3,3) qui dépend de la géométrie de l'objet. Le travail magnétique ou énergie démagnétisante E_d du matériau dans le champ démagnétisant $\vec{H}_d$ et l'aimantation $\vec{M}$ s'exprime :

$$E_d = -\frac{1}{2}\int \vec{H}_d.\vec{M}.dV \qquad \textbf{(E3.2)}$$

Dans le cas d'un film mince, la densité volumique d'énergie démagnétisante est exprimée par :

$$E_d = -2\pi M_s^2 \sin^2\theta \qquad \textbf{(E3.3)}$$

2.1.2 Anisotropie magnéto cristalline

L'anisotropie magnéto-cristalline a pour origine l'interaction spin - orbite. Dans les cristaux de structure hexagonale comme le cobalt, l'anisotropie magnéto-cristalline est uni-axiale selon l'axe **c** et son expression par unité de volume est:

$$E_{mc}^{v} = K_{1mc}^{v} \sin^2\theta + K_{2mc}^{v} \sin^4\theta \qquad \textbf{(E3.4)}$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie magnétique volumique du premier et second ordre (**Tableau 3.1**).

2.1.3 Anisotropie d'interface

Louis Néel [**NEE54**] avait prédit l'existence d'une anisotropie magnétique surfacique car la surface est associée à une brisure de symétrie. Le phénomène a été expérimentalement mis en évidence nettement plus tard avec des couches sandwich Co/Au/Co [**POM90**]. Dans les dépôts multicouches on écrit, en accord avec l'expérience, l'énergie magnétique associée aux interfaces :

$$E_S = K_S \sin^2\theta / t \qquad \textbf{(E3.5)}$$

Cette équation, où K_S est la constante d'anisotropie d'interface (erg/cm^2) résultant de la somme de la constante d'anisotropie de l'interface dépôt/substrat $K_S^{\text{dépôt/substrat}}$ et de celle de l'interface dépôt/extérieur $K_S^{\text{substrat/extérieur}}$, exprime que chaque interface est une source d'anisotropie uniaxiale selon une direction normale à la surface si $K_S > 0$. L'énergie associée décroît comme $1 / t$ et devient donc négligeable au-delà d'une certaine épaisseur du film ferromagnétique.

2.1.4 Anisotropie magnéto-élastique

Le moment magnétique étant fortement lié aux orbitales atomiques, on conçoit que toute déformation du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte extérieure induise une modification des propriétés magnétiques d'un matériau. Dans le cas de films minces, il existe souvent une différence entre le paramètre de maille du film et celui du substrat, ce qui peut induire des contraintes élastiques à l'interface. Celles-ci dépendent non seulement de la différence de paramètre de maille mais aussi de l'épaisseur déposée car les contraintes peuvent relaxer au-delà d'une certaine épaisseur [**JOH96**]. L'énergie par unité de volume associée à cet effet s'exprime :

$$E_{me} = \frac{3}{2} \lambda \; E_A \; \varepsilon \;\; \cos^2 \theta \qquad \textbf{(E3.6)}$$

où λ est le coefficient de magnétostriction, E_A, le module d'Young du dépôt et ε la déformation du paramètre de maille du dépôt par rapport à sa valeur dans le cas d'un dépôt massif. La question se posera par la suite de savoir s'il convient de considérer les valeurs du matériau massif.

Supposons que le dépôt adopte le même paramètre de maille que le substrat (ce régime est appelé régime cohérent). Dans ces conditions l'énergie volumique magnéto élastique s'écrit E_{me}^{V}.

$$E_{me}^{V} = \frac{3}{2} \lambda \; E_A \; \eta \;\; \cos^2 \theta \qquad \textbf{(E.3.7a)}$$

où η est le désaccord de paramètre de maille entre le film et le substrat. Le régime cohérent ne persiste que sur quelques plans atomiques. Au-delà d'une épaisseur critique t_C l'énergie élastique augmente et les tensions élastiques relaxent avec la formation de dislocations. Pour un film d'épaisseur $t > t_C$, l'énergie magnéto élastique s'exprime alors par [**CHA88**].

$$E_{me}^{S} = \frac{3}{2} \lambda E_A t_c \eta \,/\, \mathrm{t} \qquad \textbf{(E3.7.b)}$$

Cette expression montre que les contraintes élastiques agissent comme l'anisotropie d'interface puisqu'elle varie comme 1 / t pour $t > t_C$.

2.1.5 L'énergie Zeeman

L'énergie Zeeman E_z traduit l'énergie du moment $\vec{M}$ dans le champ appliqué $\vec{H}$ en fonction de leur orientation respective et s'exprime :

$$E_z = -\vec{H}.\vec{M} = -H.M_s \cos\theta \qquad \textbf{(E3.8)}$$

2.2 Calcul et détermination de l'épaisseur *t** de basculement de l'aimantation

Pour un film de cobalt de structure hexagonale avec l'axe **c** *perpendiculaire* à la surface et un champ appliqué perpendiculairement à la surface, l'énergie d'anisotropie totale du système E_T est donnée par [**CHA88**] :

$$E_T = E_{me} + E_d + E_{mc} + E_z \qquad \textbf{(E3.9)}$$

L'orientation de $\vec{M}$ correspond au minimum d'énergie totale par rapport à θ, ce qui conduit à la

condition suivante :

$\sin\theta\,[\,K_{eff} + 2K_2\sin^2\theta + H.M_S/(2\cos\theta)\,] = 0$ où $K_{eff} = K_1 - 2\pi M_s^2 + \frac{K_s}{t}$ (**E3.10**)

- Si $K_{eff} > 0$ et $H = 0$, l'équation (**E3.10**) a pour unique solution $\theta = 0$ c'est-à-dire que l'aimantation est strictement perpendiculaire à la surface. Cette orientation de $\vec{M}$ correspond à un équilibre stable car la dérivée seconde de E_T par rapport à θ est positive pour $\theta = 0$. Pour le cobalt hc $K_{eff} > 0$ si l'épaisseur t est suffisamment petite (en pratique quelques plans atomiques) car $K_1 < 2\pi M_S^2$ (**Tableau 3.1**).
- A mesure que le film s'épaissit, K_{eff} devient < 0 et pour $H = 0$, il existe une solution $\theta \neq 0$.

A champ nul l'angle θ est mesuré à partir de cycles d'aimantation $M - H$ (**figure 3.3b**). Pour $H = 0$

$$\cos\theta = M_R / M_S = [\,1 + (\,K_1 - 2\pi.M_s^2 + K_S/t_M\,)/(2K_2)\,]^{1/2} \quad (\textbf{E3.11})$$

avec M_R l'aimantation rémanente ($H = 0$) et M_S l'aimantation à saturation.

On définit généralement l'épaisseur critique t^* comme l'épaisseur pour laquelle l'aimantation a basculé de 45°. L'expression (**E3.12**) permet de l'exprimer :

$$t^* = \frac{K_s}{2\pi M_s^2 - K_1 - K_2} \quad (\textbf{E3.12})$$

Cette expression montre que t^* est proportionnel à K_S. Ainsi plus t^* est grand et plus forte est l'anisotropie d'interface. La **figure 3.3c** montre un exemple de détermination de t^* dans le cas de couches sandwich Cu/Co/Au(111) électrodéposées [**CAG01**]. Les points sont expérimentaux et les courbes continues ont été calculées avec l'expression (**E3.11**), avec K_S comme seul paramètre ajustable (les valeurs des constantes K_1 et K_2 et M_S sont supposées celles du cobalt massif). L'ajustement avec les mesures expérimentales (points) donne la valeur de K_S et t^* rappelées dans le **tableau 3.2.**

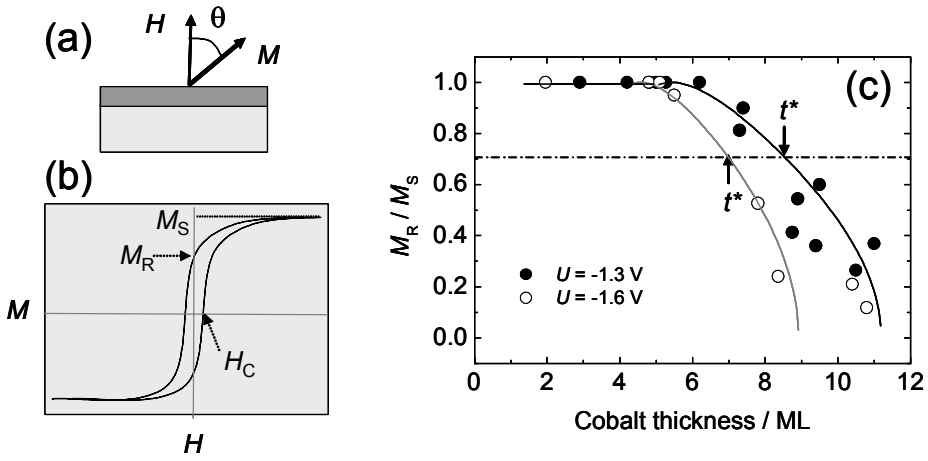


Figure 3.3 - *(a) Schéma correspondant à l'équation (**E3.8**). (b) Cycle d'hysteresis M – H dans le cas d'une anisotropie perpendiculaire : $H_C \neq 0$ et $M_R \neq 0$. (c) Courbes M_R / M_S en fonction de l'épaisseur de cobalt électrodéposée dans une structure sandwich Cu/Co/Au(111) sandwich. Points : données expérimentales pour un potentiel de dépôt –1.3 V/MSE (•) et –1.6 V/MSE (o). les courbes continues sont calculées avec l'Eq. (**E3.9**), ce qui permet de déterminer K_S et t*. D'après [**CAG01**].*

Rappelons que la constante K_S inclut la contribution de deux interfaces. Celle entre le film et le substrat (K_S^{DOWN}) et celle entre le film et la couche de couverture (K_S^{UP}), c'est-à-dire que :

$$K_S = K_S^{UP} + K_S^{DOWN} \qquad (\mathbf{E3.13})$$

Dans le cas de systèmes symétriques (par exemple Au/Co/Au) on suppose généralement [**JOH96**] que $K_S^{UP} = K_S^{DOWN}$. Le **Tableau 3.2** compare les valeurs mesures pour des couches Au/Co/Au préparées de différentes façons. La valeur K_S^{CoAu} = 0.47 – 0.53 erg/cm^2 [**PROD06**, **PROD07**] pour la structure électrodéposée Au/Co/Au(111) (t^* = 9-10 MC) est très proche de celle obtenue avec des films fabriqués par voie physique [**BEA94**]. Si l'on reporte la valeur de K_S^{CoAu} pour la structure électrodéposée Cu/Co/Au(111) on obtient K_S^{CoCu} ~ 0.35 erg/cm^2, soit une valeur nettement supérieure à celles rapportées dans la littérature pour les couches MBE correspondantes (K_S^{CoCu} ~ 0.18 erg/cm^2 [**JOH96**] et 0.06 erg/cm^2 [**BEA94**]).

Structure	Ref.	*t** (MC)	K_S[b] (erg/cm^2)	K_S^{DOWN} (erg/cm^2)	K_S^{UP} (erg/cm^2)
Au/Co/Au(111) / **EC**	[**PROD06**]	9-10	0.95 - 1.07	0.47 - 0.53[c]	0.47 - 0.53
Au/Co/Au(111) / **UHV**	[**BEA94**]	12	1.16	0.58	0.58
Cu/Co/Au(111) / **EC**	[**CAG01**]	6.2-7.2	0.78 – 0.88	0.47 - 0.53[d]	0.31 – 0.35[d]
Cu/Co/Au(111) / **EC**	[**a**]	7 - 8	0.86 – 0.97	0.47 - 0.53	0.39 - 0.44
Cu/Co/Au(111) / **UHV**	[**BEA94**]	6.6	0.64	0.58	0.06

a) Données non publiées.
b) valeur calculée avec l'expression **E3.12** et les constantes K_1 et K_2 du cobalt massif.
c) en supposant le système symétrique ($K_S^{UP} = K_S^{DOWN}$).
d) valeur de K_S^{UP} déduite en supposant une valeur K_S^{DOWN} commune aux structures Cu/Co/Au et Au/Co/Au.

***Tableau 3.2** : Constantes d'anisotropie mesurées pour différentes structures sandwich réalisées par électrodéposition et sous vide. t* est la mesure expérimentale et K_S est calculé selon l'équation **E3.10**.*

3. Mesures magnétiques par effet Kerr

3.1 Introduction

Après réflexion sur un matériau aimanté, une onde polarisée rectilignement subit une rotation de sa direction de polarisation : c'est l'effet Kerr. La **figure 3.4** représente une onde polarisée rectilignement le long de l'axe $(0, \vec{s})$ se réfléchissant sur une surface magnétique dont la direction d'aimantation est selon l'axe $(0, \vec{k})$. La polarisation de l'onde réfléchie $\vec{P}'$ tourne d'un angle θ par rapport à la polarisation incidente $\vec{P}$. C'est cet angle que nous allons mesurer.

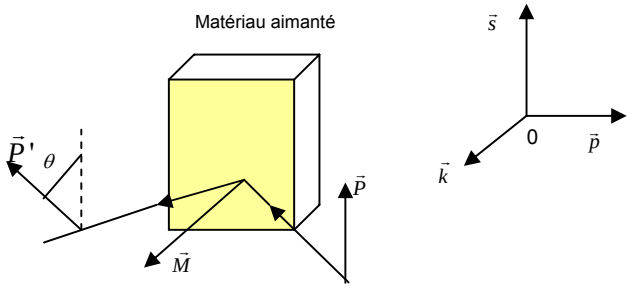


***Figure 3.4** - Rotation de la polarisation d'une onde réfléchie sur un matériau aimanté. L'onde incidente est polarisée dans la direction $(0, \vec{s})$. Après réflexion sur le matériau aimanté, sa direction de polarisation tourne d'un angle θ.*

Dans le cas d'une polarisation linéaire de l'onde incidente, on distingue trois configurations en fonction de la direction de la polarisation de la lumière incidente de vecteur d'onde $\vec{K}_i$ et de la direction de l'aimantation $\vec{M}$ du matériau magnétique par rapport à la normale $\vec{N}$ à la surface de l'échantillon

magnétique. Ces trois configurations appelées polaire, longitudinale et transverse sont représentées dans la **figure 3.5**. Dans ce travail, nous nous sommes principalement intéressés à la composante hors plan de l'aimantation d'un film mince. Nous avons donc utilisé un montage en configuration polaire (à incidence quasi-normale). Nous avons aussi agencé le montage magnéto optique en configuration longitudinale pour mesurer, dans quelques cas, la composante de l'aimantation dans le plan.

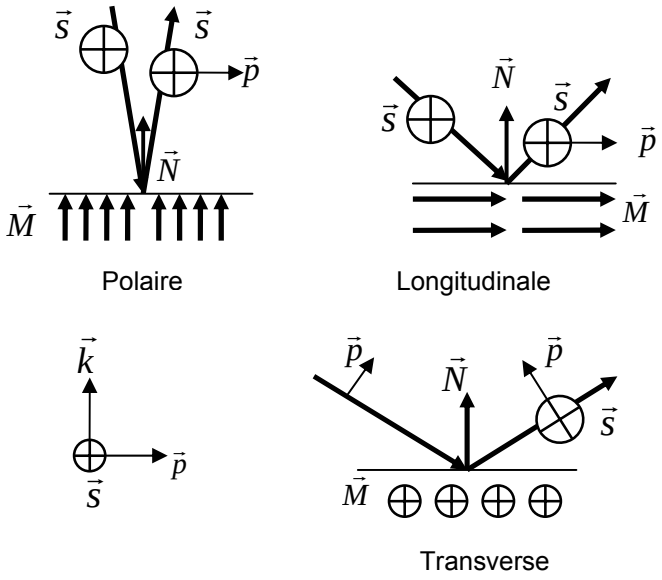


Figure 3.5 *- Les trois géométries d'effet Kerr.* ***Configuration polaire*** *: l'onde est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. La direction de l'aimantation est normale à la surface de l'échantillon.* ***Configuration longitudinale*** *: l'onde est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. La direction de l'aimantation est dans le plan de l'échantillon.* ***Configuration transverse*** *: l'onde est polarisée dans le plan d'incidence. La direction de l'aimantation est dans le plan de l'échantillon.*

3.2 Origine des effets magnéto-optiques

3.2.1 Caractéristiques d'une onde

Une onde électromagnétique est caractérisée par son amplitude, sa longueur d'onde, sa phase et sa polarisation. La **figure 3.6** représente une onde de polarisation elliptique dans le plan $(\vec{p}, \vec{s})$.

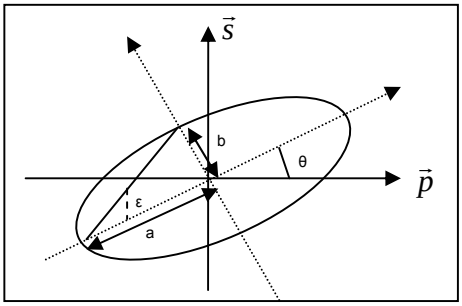


Figure 3.6 *- Représentation d'une onde électromagnétique. L'extrémité du vecteur polarisation décrit une ellipse.* θ *est l'azimut,* ε *est l'angle d'ellipticité tel que tan* ε *= b/a.*

Où a : demi axe majeur de l'ellipse

b : demi axe mineur de l'ellipse

θ : Azimut

ε : Ellipticité

L'extrémité du vecteur polarisation décrit une ellipse au cours de sa propagation. Le plan de cette ellipse définit l'état de polarisation de l'onde. Le vecteur normal au plan de polarisation détermine sa direction de propagation (dans le cas d'une onde plane progressive).

3.3 Calcul de l'angle de rotation Kerr polaire pour un matériau magnétique semi infini :

La compréhension de l'origine de l'effet Kerr peut se faire par deux approches. Un traitement classique consiste à appliquer le principe fondamental de la dynamique à un électron élastiquement lié pour déterminer le tenseur de permittivité diélectrique du milieu magnétique [**FREI68**]. Ce dernier permet à l'aide de l'équation de propagation d'une onde dans le matériau d'exprimer l'angle de rotation Kerr de la polarisation incidente après réflexion. C'est l'approche que nous avons choisie dans la suite pour présenter le principe de l'effet Kerr. Cependant, il existe une approche quantique qui consiste à étudier les transitions d'énergie dipolaires électriques entre deux niveaux à la suite de l'absorption d'une onde électromagnétique [**SUIT72**]. Nous présenterons brièvement le principe de l'origine microscopique de l'effet Kerr.

3.3.1 Tenseur de permittivité diélectrique et indices magnéto-optiques

L'interaction d'une onde lumineuse avec les électrons dans un matériau aimanté provoque une rotation de la direction de polarisation : c'est un effet magnéto-optique. Nous allons présenter les étapes principales du calcul permettant d'exprimer l'angle de rotation Kerr polaire dans le cas d'un matériau magnétique semi infini. Ce cas simple à comprendre rend clairement compte du phénomène. Il permet de s'affranchir dans l'expression de l'angle de rotation des réflexions multiples du champ électrique aux interfaces lorsque le matériau est déposé sur un substrat. Le calcul est détaillé en **Annexe**.

Dans le cas d'un milieu magnétique le tenseur de permittivité diélectrique $[\varepsilon]$ présente des éléments non diagonaux non nuls qui composent le vecteur de Voigt $\vec{Q}$ dans la base $(\vec{p},\vec{s},\vec{k})$.

$$[\varepsilon]=\begin{vmatrix} \varepsilon & iQ_z & -iQ_s \\ -iQ_z & \varepsilon & iQ_p \\ iQ_s & -iQ_p & \varepsilon \end{vmatrix} \qquad \textbf{(E3.14)}$$

Ce tenseur de permittivité permet de déterminer les vecteurs propres de propagation de l'onde dans le milieu. L'utilisation de l'équation de propagation d'une onde est requise pour relier le vecteur de propagation $\vec{K}$, le vecteur champ électrique de l'onde $\vec{E}$, le vecteur de Voigt $\vec{Q}$, le tenseur de permittivité diélectrique $[\varepsilon]$, la vitesse de la lumière c et la pulsation monochromatique de l'onde ω par l'intermédiaire de la relation:

$$\frac{c}{\omega}\vec{K}\wedge\left(\vec{K}\wedge\vec{E}\right)=-\frac{\omega}{c}\varepsilon\left(\vec{E}+i\vec{E}\wedge\vec{Q}\right) \qquad \textbf{(E3.15)}$$

Les vecteurs propres de propagation sont des ondes polarisées circulairement droite $\vec{V}_+$ et gauche $\vec{V}_-$:

$$\vec{V}_\pm=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ \pm i\end{pmatrix} \text{ dans la base } (\vec{p},\vec{s}) \qquad \textbf{(E3.16)}$$

L'aimantation du milieu induit une biréfringence. Les indices n_+ et n_- associés aux vecteurs propres de propagations sont définis par le vecteur de Voigt $\vec{Q}$ et le vecteur unitaire $\vec{e}_k$:

$$\mathrm{n}_\pm=\mathrm{n}\left(1\pm\frac{1}{2}\vec{\mathrm{Q}}.\vec{\mathrm{e}}_\mathrm{k}\right) \qquad \textbf{(E3.17)}$$

Dans le cas de l'effet Kerr polaire, les indices s'expriment en fonction de la composante Q_z du vecteur de Voigt et ε :

$$n_\pm=\sqrt{\varepsilon}\left(1\pm\frac{iQ_z}{2\varepsilon}\right) \qquad \textbf{(E3.18)}$$

Ceci signifie qu'une onde se propage dans un matériau aimanté avec une vitesse différente selon qu'elle est polarisée circulaire droite ou gauche (une polarisation rectiligne est la combinaison linéaire de deux ondes circulaires droite et gauche). Après réflexion sur le matériau magnétique, le retard entre les deux composantes de polarisation de l'onde incidente est à l'origine de l'effet Kerr.

3.3.2 Expression de l'angle de rotation Kerr en configuration polaire

Plaçons nous dans les conditions expérimentales où le champ électrique est dans la direction $(0,\vec{s})$ perpendiculaire au plan d'incidence, le champ magnétique est appliqué dans la direction $(0,\vec{k})$ (cf. **figure 3.5**) en incidence normale. Pour exprimer l'angle de rotation Kerr $\widetilde{\theta}$, il est utile d'introduire la variable plan complexe cartésienne χ^{cart} définie par le rapport des composantes perpendiculaire E_p^r et longitudinale E_s^r du champ électrique réfléchi dans le plan $(\vec{p},\vec{s})$.

$$\chi^{cart} = \frac{E_s^r}{E_p^r} = \widetilde{\theta} \qquad \textbf{(E3.19)}$$

De la même façon, on définit la variable plan complexe circulaire χ^{circ} dans le repère associé aux vecteurs propres de polarisation circulaire $(0,\vec{V}_-,\vec{V}_+)$ par le rapport des composantes perpendiculaire E_-^r et longitudinal E_+^r du champ électrique :

$$\chi^{circ} = \frac{E_+^r}{E_-^r} \qquad \textbf{(E3.20)}$$

La variable plan complexe circulaire s'exprime en fonction de la variable plan cartésienne par :

$$\chi^{circ} = \frac{1+i\chi^{cart}}{1-i\chi^{cart}} \qquad \textbf{(E3.21)}$$

Pour un milieu d'indice $\mathrm{n}_{\pm}$, le coefficient de réflectivité associé est défini par

$$r_{\pm} = \frac{n_o - n_{\pm}}{n_o + n_{\pm}} \qquad \textbf{(E3.22)}$$

Ajouté au fait que

$$\chi_{cart} = i\frac{r^+ - r^-}{r^+ + r^-} \qquad \textbf{(E3.23)}$$

L'angle de rotation Kerr peut s'exprimer

$$\widetilde{\theta} = -i\left(\frac{n_+ - n_-}{1 - n_+ n_-}\right) \qquad \textbf{(E3.24)}$$

$$\widetilde{\theta} = \frac{Q_z}{\sqrt{\varepsilon}(1-\varepsilon)} \quad \textbf{[PEN 93]} \qquad \textbf{(E3.25)}$$

Comme il est démontré en **Annexe**, le terme Q_z est proportionnel à l'aimantation du milieu. L'angle de

rotation Kerr mesuré sur un matériau magnétique semi-infini est donc directement proportionnel à la projection de l'aimantation selon $(0,\vec{z})$ du matériau sondé.

3.3.3 Cas d'un matériau multicouche

Le formalisme utilisé pour calculer l'angle de rotation Kerr dans le cas d'empilement de plusieurs couches doit tenir compte de la propagation du faisceau dans les différentes couches et des réflexions multiples aux interfaces. Chaque couche est représentée par une matrice de passage dont les éléments sont les coefficients de réflectivité. La **figure 3.7** présente le trajet d'une onde électromagnétique dans un matériau multicouche.

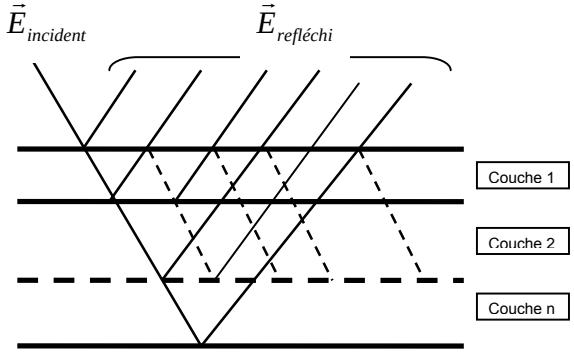


Figure 3.7 - *Propagation du champ électrique incident dans un matériau multicouche. Le champ électrique réfléchi est la somme des champs électriques réfléchis sur chaque interface.*

L'angle de rotation Kerr $\widetilde{\theta}$ après réflexion sur une couche aimantée est proportionnel au produit vectoriel du vecteur aimantation $\vec{M}$ et du champ électrique local $\vec{E}_{local}$ [**BER 99**].

$$\widetilde{\theta}\alpha\ \vec{M}\otimes\vec{E}_{local} \qquad (\textbf{E3.26})$$

Dans le cas où l'épaisseur *optique* sondée par l'onde électromagnétique est plus petite que la longueur d'onde le signal Kerr total est la somme des signaux Kerr de chaque couche magnétique [**BAD00**]. Cette approximation est justifiée dans nos travaux puisque nous utilisons un faisceau de longueur d'onde 633 nm et que l'épaisseur maximum des couches n'excède pas quelques nm.

3.3.4 Origine microscopique de l'effet Kerr magnéto optique :

L'effet Kerr magnéto-optique trouve son origine dans le couplage spin - orbite qui couple le spin des électrons et le moment angulaire. L'interaction entre les spins des électrons et l'onde électromagnétique s'accompagne de transitions électriques dipolaires soumises aux règles de transitions :

$$\Delta l = \pm 1$$
$$\Delta m_l = \pm 1 \qquad \textbf{(E3.27)}$$

La règle de sélection $\Delta l = \pm 1$ implique que seules les transitions entre les niveaux s et p ou entre les niveaux p et d sont permises. La seconde règle exprime le fait que la transition $\Delta m_l = +1$ est permise pour une onde circulaire droite et $\Delta m_l = -1$ pour une onde circulaire gauche. Prenons comme exemple une transition entre un niveau dégénéré deux fois $d_{xz,yz}$ ($l = 2, m_l = \pm 1$) et un niveau p_z ($l = 1, m_l = 0$) illustré sur la **figure 3.8**. Les niveaux d'énergie d des spins majoritaires et minoritaires sont séparés par un intervalle correspondant à l'interaction d'échange Δex. Le couplage spin - orbite lève la dégénérescence du niveau d'énergie d pour chaque population de spin en deux niveaux : $d_{(x+iy)z}$ ($m_l = +1$) et $d_{(x-iy)z}$ ($m_l = -1$). Le niveau d'énergie $d_{(x+iy)z}$ pour la population de spins majoritaires up est supérieur à celui de la population de spins down. Les transitions avec absorption d'un photon polarisé circulairement droite ($m_l = +1$) ne se produisent pas autant que celles avec absorption d'un photon polarisé circulairement gauche ($m_l = -1$). L'onde que nous utilisons est polarisée rectilignement correspondant à la combinaison d'une onde circulaire droite et une onde circulaire gauche. La différence d'absorption entre ces deux ondes provoque après réflexion sur le matériau une onde polarisée rectilignement dont la direction de polarisation a tourné. La **figure 3.8** présente les transitions possibles entre les niveaux dégénérés d et le niveau p_z pour les deux types de spins up et down. Il devient évident que l'effet Kerr provient de l'interaction d'échange et du couplage spin orbite dans un matériau massif.

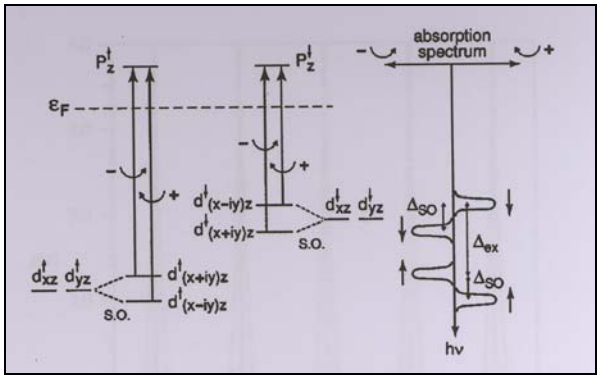


Figure 3.8 *- Représentation des niveaux d'énergie dans un matériau ferromagnétique massif. Les transitions optiques dipolaires électriques pour les deux types de polarisation circulaire droite et gauche sont précisées. Le spectre d'absorption correspondant est présenté à droite* ***[BRU96]****.*

3.3.5 Développement de l'expression de l'angle de rotation Kerr :

Nous avons déposé les couches de cobalt sur des substrats Au/Mica ou bien Au/Si dont l'épaisseur de la couche d'or est très différente (80-100 nm pour Au/mica et 2 nm pour Au/Si). Par conséquent si l'on

veut comparer quantitativement les mesures Kerr d'un film de cobalt déposé sur ces substrats d'or il est essentiel de développer l'expression de l'angle de rotation dans chaque cas. Ce développement a été déjà réalisé dans plusieurs publications. Nous allons donc nous contenter de rappeler ces expressions et les appliquer à nos systèmes. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter les références d'où sont tirées ces expressions [**VIS95, QIU00, DIN00**]. Il est important d'avertir le lecteur, que l'application numérique de ces expressions dépend du choix des auteurs de la formule de l'écriture des nombres complexes, les indices optiques et le vecteur de Voigt (Q_z). En effet, certains auteurs considèrent que la partie imaginaire est négative [**VIS95**] alors que d'autres la considèrent positive [**QIU00, DIN00**]. Cette convention de signe affecte moins Q_z car sa partie imaginaire est, dans le cas du Co, négligeable par rapport à sa partie réelle. Bien entendu, nous utiliserons la convention de signe respective à chaque expression. Enfin, un autre élément qui peut prêter à confusion lors des applications numériques est la valeur de Q_z. En effet, elle est souvent déduite de mesures expérimentales issues d'autres travaux [**VIS95**] et certains l'utilisent comme variable d'ajustement pour approximer leurs mesures [**QIU00**]. Il est donc difficile de faire le bon choix de la valeur de Q_z, ce qui rajoute une incertitude importante sur les valeurs de l'angle de rotation car celui-ci est directement proportionnel à Q_z. Par la suite, nous allons utiliser la valeur de Q_z utilisée dans les travaux de Visnovsky et al. [**VIS95**] car dans ces travaux l'ajustement des valeurs expérimentales a été réalisé sur une grande gamme de longueur d'onde. La valeur de Q_z n'est pas mentionnée dans l'article. Elle a été donc déduite des valeurs de l'angle de rotation obtenu par ces auteurs en utilisant leurs formules. La valeur de Q_z du Co qui sera utilisée par la suite est "0.029 + 0.007 i" (le signe de la partie imaginaire dépendra de l'expression utilisée et sera indiqué avant toute application numérique).

Nous allons commencer par le cas de la configuration polaire en incidence normale. Dans le cas d'une couche magnétique ultramince déposée sur un substrat épais (ce qui est le cas de Au/Mica) en solution, l'angle complexe de rotation Kerr $\widetilde{\theta}$ s'écrit [**VIS95**]:

$$\widetilde{\theta} \approx \frac{4\pi}{\lambda} \frac{t_{Co} n_{Solution} n_{Co}^2 Q_z}{n_{Solution}^2 - n_{Au}^2} \qquad (\textbf{E3.28})$$

λ étant la longueur d'onde, t_{Co} l'épaisseur de Co, $n_{solution}$, n_{Co} et n_{Au} les indices de la solution, du cobalt et de l'or à la longueur d'onde λ, et Q_s la composante z du vecteur de Voigt du Co. Il faut noter que dans cette expression de l'angle de rotation Kerr, l'épaisseur de Co a été séparée de Q_z. Comme on le voit dans cette expression, la rotation Kerr est proportionnelle à t_{Co} (dans la limite des couches ultraminces). Au-delà de 10 monocouches Hamrle et al. ont montré qu'un terme du second ordre en t_{Co} est nécessaire pour approximer les points expérimentaux [**HAM01**]. Nous négligerons ce terme car l'épaisseur des films ne dépassera pas 10 MC.

L'expression **E3.28** montre que l'angle de rotation Kerr dépend aussi des propriétés optiques du substrat et de la solution. Ceci provient du fait que la rotation Kerr dépend du champ électromagnétique dans la couche magnétique qui, lui-même, dépend de la géométrie et des indices du système. Ainsi, dans le cas d'un substrat constitué d'une couche tampon d'épaisseur t_{Au} (on utilise des couches d'or), la formule **E3.28** devient (dans la limite des couches magnétiques ultraminces) [**VIS95**]:

$$\widetilde{\theta} \approx \frac{4\pi}{\lambda} \frac{t_{Co} n_{Solution} n_{Co}^2 Q_z}{n_{Solution}^2 - n_{Au}^2} \frac{r_{solution/Au}\left(1 + r_{Au/Si} e^{-i4\pi n_{Au} t_{Au}/\lambda}\right)^2}{\left(1 + r_{solution/Au} r_{Au/Si} e^{-i4\pi n_{Au} t_{Au}/\lambda}\right)\left(r_{solution/Au} + r_{Au/Si} e^{-i4\pi n_{Au} t_{Au}/\lambda}\right)} \qquad \textbf{(E3.29)}$$

où $r_{solution/Au}$ et $r_{Au/Si}$ sont les coefficients de réflexion aux interfaces solution – Au et Au – Si. Cette expression est déduite de celle donnée dans l'article de Visnovsky et al. [**VIS95**] où l'expression de l'angle Kerr est donnée pour un système à 5 milieux (vide – couche de couverture – couche magnétique – couche tampon – substrat). Nous avons appliqué cette formule au cas où l'épaisseur de la couche de couverture est nulle, en supposant qu'elle reste valable.

λ	633 nm	
$n_{Solution}$	1.33	[**PAL98**]
n_{Co}	2.2 – 4.1 i	[**PAL98**]
n_{Au}	0.2 – 3.4 i	[**PAL98**]
n_{Si}	3.9	[**PAL98**]
Q_z	0.029 + 0.007 i	
$r_{solution/Au}$	– 0.71 + 0.65 i	
$r_{Au/Si}$	– 0.13 – 0.93 i	

***Tableau 3.3** : Valeurs des constantes optiques à 633 nm utilisées pour le calcul de l'angle de rotation Kerr, ainsi que les coefficients de réflexion aux deux interfaces Solution/Au et Au/Si en incidence normale.*

Les variations de la partie réelle de $\widetilde{\theta}$ pour le système solution /Co(1 nm) / Au/Si en fonction de l'épaisseur de Au sont présentées dans la **Figure 3.9**. Nous remarquons que pour une même épaisseur de Co la rotation Kerr dépend significativement de l'épaisseur t_{Au} avec un maximum (en valeur absolue) pour t_{Au} ~16 nm. Pour t_{Au} > 60 nm la rotation Kerr sature à 0.033°, ce qui correspond au cas d'un substrat d'or massif, ou bien des couches de Au(80-100 nm)/Mica que nous utilisons. On peut donc prédire que pour une même épaisseur de Co de 1nm, le signal Kerr sera 1.37 fois plus

grand avec un substrat Au(66 MC)/Si qu'avec substrat Au(33 MC)/Si et 1.45 plus grand qu'avec un substrat Au(90nm)/Mica. Expérimentalement, le signal mesuré avec un film de cobalt d'épaisseur 1.5 MC de Co déposé vaut ~1.4 10^{-2} s'il est déposé sur Au(66 MC)/Si et 10^{-2} s'il est déposé sur Au(33 MC)/Si ce qui est en bon accord avec le calcul (facteur multiplicatif 1.4). Le signal mesuré sur Au/mica est ~6.10^{-3} ce qui correspond à un facteur multiplicatif 3.6, nettement différent de celui prédit. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 5 où l'on verra que la différence provient de la morphologie de la morphologie du film Au/mica..

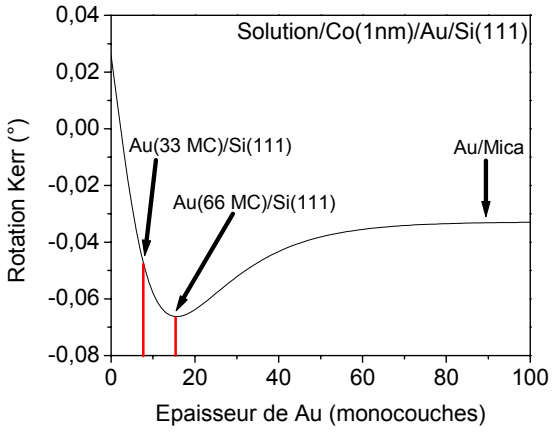


***Figure 3.9** : Rotation Kerr $\mathrm{Re}(\tilde{\theta})$ d'une couche de 1 nm de Co en fonction de l'épaisseur de la couche de Au. Au delà de 60 nm la valeur de la rotation Kerr atteint un plateau à 0.033° qui correspond à la valeur que prendrait la rotation Kerr sur un substrat de Au épais, ou bien sur une couche de 60–100 nm de Au déposée sur Mica.*

Pour comparer quantitativement les expériences en PMOKE et en LMOKE nous allons considérer les expressions données par Ding et al. dans le cas d'une polarisation *s* de la lumière incidente et dans le cas simple de deux milieux semi – infinis solution / Cobalt. Cette simplification n'est pas réaliste, sachant que l'épaisseur finie de nos substrats a une grande influence sur l'amplitude de la rotation Kerr et il serait beaucoup plus précis de suivre la démarche de Bertrand et al. qui ont déterminé la rotation dans un système de multi–couches [**BER99**]. Bien que simplificateur, le calcul ci-dessous permettra d'obtenir un ordre de grandeur de la valeur des signaux. Dans le cas de deux milieux semi–infinis Solution/Co, la rotation Kerr en PMOKE en incidence normale s'écrit [**DIN00**] :

$$\tilde{\theta}_{PMOKE} = \frac{in_{Solution} n_{Co} Q_z}{n_{Solution}^2 - n_{Co}^2} \qquad (\mathbf{E3.30})$$

En LMOKE et pour une polarisation linéaire s de la lumière incidente, l'expression de l'angle de rotation Kerr dans le cas de deux milieux semi–infinis s'écrit [**DIN00**] :

$$\widetilde{\theta}_{LMOKE} = \frac{-in_{Solution} n_{Co} Q_z \cos\alpha_{Solution} \tan\alpha_{Co}}{\left(n_{Co}\cos\alpha_{Solution} + n_{Solution}\cos\alpha_{Co}\right)\left(n_{Solution}\cos\alpha_{Solution} + n_{Co}\cos\alpha_{Co}\right)} \quad \textbf{(E3.31)}$$

$\alpha_{Solution}$ étant l'angle d'incidence de la lumière dans la solution et α_{Co} l'angle de réfraction de la lumière dans le Co. Dans ces deux expressions, la convention de signe pour l'indice optique est celui de la partie imaginaire positive. Numériquement, le signal en PMOKE en incidence normale est 9 fois plus grand que le signal LMOKE à 32° (i.e., 45° dans l'air). Nous verrons dans le **chapitre 5** que le signal LMOKE par monocouche de Co est ~ 10 fois plus faible que celui en PMOKE, ce qui est proche de la différence théorique.

λ	633 nm	
$n_{Solution}$	1.33	[**PAL98**]
n_{Co}	2.2 + 4.1 i	[**PAL98**]
Q_z	0.029 – 0.007 i	
α_{Air}	45°	
$\alpha_{Solution}$	32°	
$\widetilde{\theta}_{PMOKE}$ (0°)	– 0.456 – 0.088 i	
$\widetilde{\theta}_{LMOKE}$ (32°)	– 0.049 + 0.021 i	

***Tableau 3.4** : Valeurs des constantes optiques à 633 nm utilisées pour le calcul de l'angle de rotation Kerr, ainsi que les valeur de la rotation Kerr en PMOKE (incidence normale) et en LMOKE (angle d'incidence 32°).*

3.4 Montage expérimental de mesures magnéto-optiques *in situ*

3.4.1 Configuration polaire:

Plusieurs montages magnéto-optiques ont été proposés pour réaliser des mesures in situ de l'effet Kerr [**MOR03**, **HAM02**] en milieu électrochimique. Le montage utilisé dans ce travail (configuration polaire) est schématisé sur la **figure 3.9**. On rappelle que l'échantillon est placé sous contrôle potentiostatique dans la cellule électrochimique à circulation qui a été décrite dans le **chapitre 2**. On verra plus loin comment on compensera la réponse diamagnétique de l'eau et de la fenêtre en verre.

Le faisceau laser incident (λ = 633 nm) est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence. Après réflexion il est divisé en deux parties avec une lame semi réfléchissante. Sur la photodiode (1), après

passage dans un analyseur dont l'axe fait un angle ε avec l'axe de polarisation de l'onde incidente, on mesure une intensité proportionnelle à la réflectivité $|r_{ss}|^2$ et à l'angle de rotation Kerr θ. Sur la photodiode (2), on mesure une intensité proportionnelle à la variation de réflectivité $|r_{ss}|^2$ du dépôt. L'obtention des expressions suivante est développée en **Annexe**. Les indices 1 et 2 se rapportent aux photodiodes 1 et 2.

$$I_1 \propto \frac{P^2}{2}|r_{ss}|^2\left[(1+\cos 2\varepsilon)+\theta \sin 2\varepsilon\right] \qquad \textbf{(E3.32)}$$

$$I_2 \propto P^2|r_{ss}|^2 \qquad \textbf{(E3.33)}$$

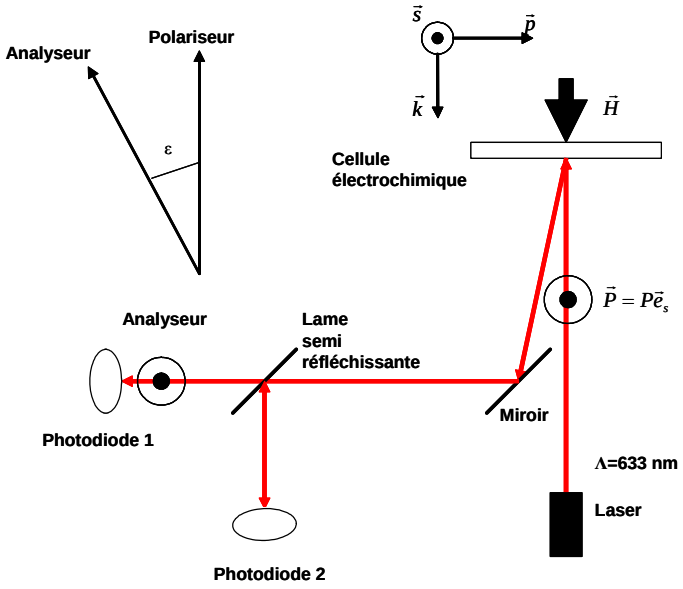


Figure 3.10 *- Montage magnéto optique en configuration polaire utilisé pour les mesures magnétiques.*

Ainsi, en normalisant le signal mesuré sur la photodiode 1 par celui mesuré sur la photodiode 2, on mesure un signal qui dépend uniquement de l'angle de rotation Kerr (**E3.34**). Cette normalisation est indispensable pour les mesures *in situ* par suite des variations de r_{ss} avec l'épaisseur de cobalt. Le signal Kerr s'écrit.

$$I \propto \frac{(1+\cos 2\varepsilon)+\theta \sin 2\varepsilon}{2} \qquad \textbf{(E3.34)}$$

Les mesures ont été réalisées avec un angle d'analyse ε = 87° (proche du croisement du polariseur et de l'analyseur). Compte tenu du gain du convertisseur courant - tension de la photodiode (10^8) et de la puissance de la diode laser (~ 1 mW) et de l'atténuation des différents éléments optiques, le signal mesuré à cet angle d'analyse (en l'absence de rotation Kerr) est de quelques volts. La réponse

diamagnétique de la solution (dans une expérience *in situ*) est de l'ordre du volt (pour un champ de 1000 Oe) et celle d'une monocouche de Co est de l'ordre de 10 mV. Lors des mesures *in situ*, avant chaque dépôt de cobalt, la réponse diamagnétique de la solution (essentiellement celle de l'eau) sera donc mesurée et compensée *avant* le dépôt de la couche magnétique pour accéder directement à la rotation Kerr associée au dépôt.

3.4.2 Configuration longitudinale :

Dans la configuration LMOKE l'angle d'incidence du faisceau laser est 45° sur la fenêtre de la cellule (cf. **figure 3.11**). Cependant, compte tenu de l'indice de la solution (1.33), l'angle d'incidence à l'interface solution / échantillon est 32°. Le reste du montage est identique à celui de la configuration polaire.

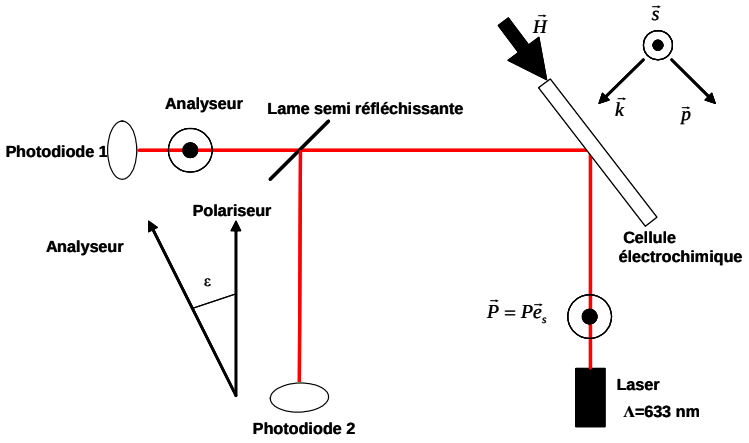


Figure 3.11 *- Montage magnéto optique en configuration longitudinale utilisé pour les mesures magnétiques.*

Notons que dans cette configuration nous sommes également sensibles à la composante hors plan de l'aimantation du dépôt. En effet nous avons représenté sur la **figure 3.12** les rotations possibles du champ électrique autour des directions d'aimantation. La **figure 3.12a** présente une vue de dessus du montage dans lequel le champ électrique $\vec{E}$ est polarisé selon l'axe $\vec{s}$. L'incidence du faisceau est à 45° par rapport à la normale au plan de l'échantillon. Les deux directions d'aimantation auxquelles l'onde est sensible sont $\vec{M}_k$ et $\vec{M}_p$. La **figure 3.12b** montre la rotation d'un angle θ^K de la polarisation autour de $\vec{M}_k$ lors de la réflexion sur l'échantillon, et la **figure 3.12c** la rotation d'un angle θ^P autour de $\vec{M}_p$. Les champs électriques après réflexion sont respectivement dans le plan $(\vec{p},\vec{s})$ $E_s^{\theta^K}$ et dans le plan $(\vec{k},\vec{s})$ $E_s^{\theta^P}$. Cette configuration magnéto-optique est donc sensible aux deux directions de l'aimantation hors plan et dans le plan. Nous l'avons utilisée pour mesurer l'aimantation dans le plan en appliquant un champ magnétique dans le plan de la couche (cf. **figure 3.11**).

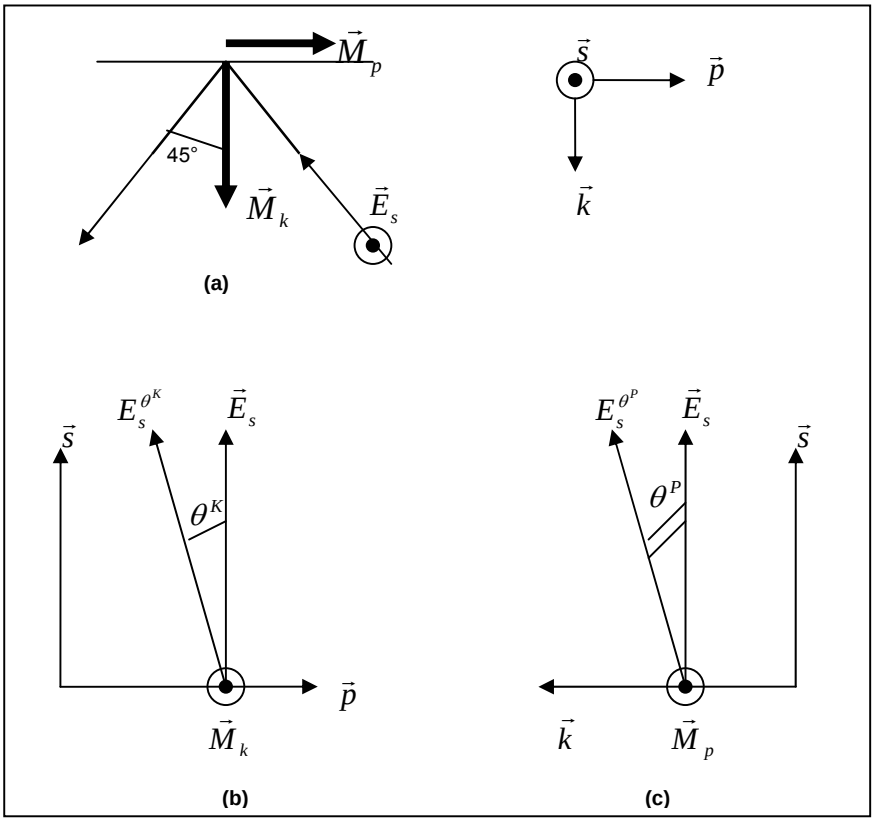


Figure 3.12 *- (a) Montage Kerr magnéto optique en configuration longitudinale en incidence à 45°; (b) Rotation du champ électrique de l'onde incidente autour de l'axe d'aimantation hors plan ; (c) Rotation du champ électrique de l'onde incidente autour de l'axe d'aimantation dans le plan*

4. Références bibliographiques :

[**BAD00**] Z. Q. Qiu, S. D. Bader, Rev. Sci. Instrum. **71** (2000) 1243

[**BEA94**] P. Beauvillain, A. Bounouh, C. Chappert, R. Megy, S. Ould-Mahfoud, J. P. Renard, P. Veillet, D. Weller, J. Corno, J. Appl. Phys. **76** (1994) 3915

[**BER99**] P. Bertrand, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, Janvier 1999

[**BRU96**] P. Bruno, Y. Suzuki, C. Chappert, Phys. Rev. B, **53** (1996) 9214

[**CAG01**] L. Cagnon, T. Devolder, R. Cortes, A .Morrone, J.E. Schmidt, C. Chappert, P.Allongue, Phys. Rev. B **60** (2001) 104419

[**CHA86**] C. Chappert, K. Le Dang, P. Beauvilllain, H. Hurdequint, D. Renard, Phys. Rev. B **34** (1996) 3192

[**CHA88**] C. Chappert, P. Bruno, J. Appl. Phys. **64** (1988) 5738

[**DAA90**] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly and M. F. H. Schuurmans Phys. Rev. B **41** (1990) 11919

[**DIN00**] H. F. Ding, S. Putter, H. P. Oepen, J. Kirschner, J. Magn. Magn. Mater. **212** (2000) L5.

[**FREI68**] M. J. Freiser , IEEE Trans. Mag. MAG 4 (2): 152-& 1968

[**GRA86**] U. Gradmann, J. Magn. Magn. Mater. **54-57**(1986) 733

[**HAM01**] J. Hamrle, M. Nyvlt, S. Visnovsky, R. Urban, P. Beauvillain, R. Megy, J. Ferré, L. Polerecky, D. Renard, Phys. Rev. B **64** (2001) 155405

[**HAM02**] J. R. Hampton, J. -L. Martinez-Albertos, H. D.Abruna, Rev. Sci. Instrum **73** (2002) 3018

[**JOH96**] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder, J. J. de Vries, Rep. Prog. Phys. **59** (1996) 1409

[**LAC99**] *Magnétisme Fondement* (Tome I), Collection Grenoble Sciences, E. Trémolet de Lacheisserie (1999)

[**MOH06**]: P. Mohn, *Magnetism in the solid state – An introduction*, Springer, 2006

[**MOR03**]: S. Morin, M. Poduska .Rev. Sci. Instrum., **74** (2003) 4723

[**NEE54**]: L. Néel, Journal de Physique et le Radium, **15** (1954) 225

[**PAL98**]:.E. Palik, Handbook of optical constants III, E.D. Palik, Academic Press (1998).

[**PEN93**]: G. Penissard; Thèse de Doctorat, Université Paris XI, Orsay

[**POM90**]: J. Pommier, P. Meyer, G. Penissard, J. Ferré, P. Bruno, D. Renard, Phys. Rev. Lett. **65**, (1990) 2054

[**PROD06**]: P. Prod'homme ; Thèse de Doctorat, Université Paris XI, Orsay

[**PROD07**]: P. Prod'homme, F. Maroun, R. Cortès, P. Allongue, J. Hamrle, J. Ferré, J. P. Jamet, N. Vernier, J. Magn. Magn. Mater. **315** (2007) 26-38

[**QIU00**]: Z. Q. Qiu, S. D. Bader, Rev. Sci. Instrum. **71** (2000) 1243

[**SUI72**]: J.C. Suits, IEEE Transactions on magnetics, Vol Mag-8, No 1, March 1972

[**VIS95**]: S. Visnovsky, M. Nyvlt, V. Prosser, R. Lopusnik, R. Urban, J. Ferré, G. Penissard, D. Renard, R. Krishnan, Phys. Rev. B, **52** (1995) 1090

[**WEL94**]: D. Weller, G.R. Harp, R. F. C. Farrow, A. Cebollada, J. Sticht, Phys Rev Lett, **72** (1994) 2097-2100

Chapitre 4
Etude de la croissance de films ultra minces Co/Au (111) entre 0 et 2 monocouches

1. Introduction

Comme on le verra dans le chapitre suivant, la transition de réorientation de l'aimantation hors plan → parallèle au plan des films Co/Au(111) se produit pour une épaisseur équivalente de cobalt d'environ 1.5 monocouche (MC). Dans cette perspective ce chapitre étudie la morphologie des dépôts Co/Au(111) dans une gamme d'épaisseurs comprise entre 0 et 2 MC pour établir des corrélations avec les mesures magnétiques et des caractérisations morphologiques aussi fines que possible. Par rapport aux travaux antérieurs qui montraient que la croissance Co/Au(111) commence avec la formation d'une bicouche selon un processus 2D suivie d'un processus couche par couche [**CAG01**, **ALL04**], les résultats STM présentés ci-dessous apportent des informations nouvelles. En effet nous avons réalisé une analyse quantitative des images pour plusieurs potentiels de dépôt afin de décompter les îlots, déterminer leur taille moyenne, et mesurer la proportion des atomes de Co en bordure et au centre des îlots.

Avant de présenter et de discuter les résultats de la croissance électrochimique de Co/Au(111), il est important de passer en revue les données qui existent dans la littérature concernant ce système. Malheureusement, notre étude mise à part, il n'existe pas de travaux rapportés dans la littérature concernant la croissance électrochimique de Co/Au(111) dans le régime sub-bicouche. Nous allons donc devoir comparer nos résultats aux données de la littérature concernant la croissance de Co/Au(111) sous ultravide. Cependant, comme nous allons le voir par la suite, les modes de croissance sous vide sont significativement différents de ceux observés en environnement électrochimique, ce qui limitera toute comparaison directe. Malgré cette différence, les propriétés magnétiques des couches de Co déposées sous vide corrélées à leur morphologie peuvent apporter plusieurs pistes de réflexion pour comprendre les propriétés magnétiques de nos couches.

La surface de Au(111) préparée sous vide (par recuit) est reconstruite 22x√3 : il se forme un réseau périodique de dislocations de surface dont la morphologie sera présentée plus loin [**BAR90**]. Lors du dépôt des premiers atomes de cobalt, un processus d'échange de place se produit au niveau des dislocations de surface [**MEY96**], là où les atomes d'or sont le moins bien liés au substrat. Ces atomes d'or sont éjectés du plan de surface et remplacés par des atomes de cobalt car l'énergie de surface du

cobalt est plus grande que celle de l'or (noter que les atomes d'or éjectés diffusent sur la surface et sont incorporés au niveau des bords de marches). Les sites ainsi crées agissent comme sites préférentiels de nucléation pour le cobalt. C'est pour cette raison que la croissance sous vide Co/Au (111) est initiée par une nucléation sélective de germes biatomiques de Co sur les coudes de la reconstruction [**VOI89, SEB98**]. Ceci donne un réseau périodique d'îlots biatomiques de Co qui réplique la position des coudes de la reconstruction de Au. Ce réseau est rectangulaire ~13 nm x ~ 7.5 nm. La hauteur mesurée des îlots est voisine de 4Å [**VOI89,SEB98**]. Leur rugosité est environ <1Å et l'existence d'un moiré de dimension ~20Å a été rapportée dans un cas [**SEB98**]. Dans le cas d'une couche tampon Au(111) déposée sur Mica la reconstruction est souvent moins parfaite que celle observée avec un monocristal Au(111), ce qui influence (légèrement) la morphologie du dépôt de Co [**SPI02**, **PAD99**]. Cependant, la tendance générale est la formation d'une grande densité d'îlots bi-atomiques de Co de relativement petite taille < 7 nm (comparée à celle de nos dépôts). La coalescence a lieu vers 1.6 monocouche pour une surface nominale (avec un diamètre moyen des îlots de ~ 7 nm). La croissance est ensuite quasi couche par couche mais les films conservent une morphologie granulaire [**VOI89 REP00**, **PAD99**]. Notons, que l'utilisation de surfaces Au(111) désorientées permet d'obtenir des réseaux très réguliers de clusters avec une distribution de tailles très étroite [**REP00,ROD07**].

2. Caractérisation des substrats Au (111)

Pour les observations STM nous avons utilisé un monocristal d'or et pour les mesures magnétiques (**chapitre 5**) nous avons employé des couches minces d'or déposées sur mica ou silicium. Les substrats Au/mica et Au/Si(111) sont en effet mieux adaptées à la cellule électrochimique du montage MOKE (cf. **chapitre 3**) car Ils sont parfaitement plans ce qui permet d'établir des corrélations plus sûres entre les mesures électrochimiques et optiques, nécessaires à la conversion temps de dépôt – épaisseur, indispensable à l'interprétation des mesures magnétiques. Il a été vérifié, à partir de mesures électrochimiques, que la croissance du cobalt suit les mêmes lois générales sur tous les substrats utilisés dans ce travail.

2.1 Structure et morphologie des films d'or déposés sur mica et silicium

Dans le **chapitre 2**, nous avons présenté le protocole de dépôt de Au (111)/Mica sous vide et Au/Si(111). La **figure 4.1a** montre la configuration de mesure de diffraction des rayons X en incidence rasante. L'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon est θ_i. L'axe de rotation θ_i est horizontal et perpendiculaire à la direction des rayons X; cet angle est nul lorsque la surface de l'échantillon est parallèle au faisceau des rayons X. Le deuxième axe de rotation Φ est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La position du détecteur (azimut γ et sa hauteur δ) est calculée pour les conditions de Bragg des plans cristallins recherchés. Ces deux angles sont nuls lorsque le détecteur est dans l'axe du faisceau de rayons X. L'échantillon est réglable en hauteur afin de le placer à mi-faisceau avec une

précision de l'ordre du micron. Pour la recherche des plans {11-1} de l'or (en supposant que le dépôt de Au est texturé (111), ce qui est très probable car la face (111) possède une faible énergie de surface), on a imposé θ_i=1°, γ=36.39° et δ=12.466°.

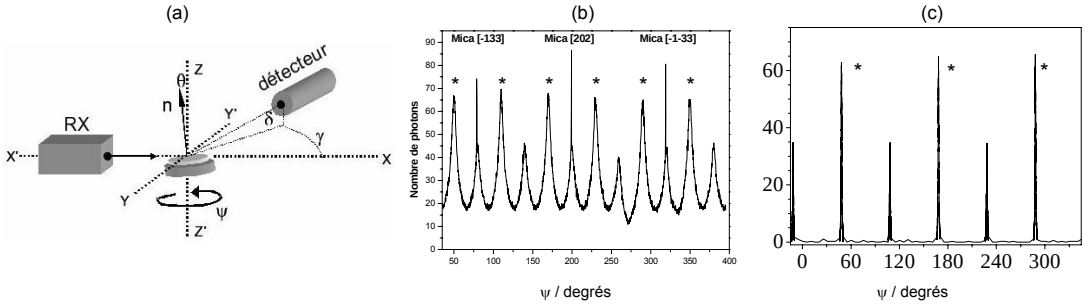


Figure 4.1 *- (a) Configuration du montage pour la mesure du diffractogramme d'un dépôt Au(111)/Mica. La mesure est obtenue lors d'une rotation autour d'un axe perpendiculaire à la surface. Le détecteur est placé dans les conditions de Bragg pour la famille de raies [-111] de l'or. (b) Diffractogramme de rayons X obtenu en incidence rasante de 1° avec un substrat Au (111)/Mica de 60 nm d'épaisseur. Les pics fins correspondent au mica et les autres au film d'or. Les pics marqués par un (*) correspondent à la relation d'épitaxie de la Fig. 4.2b. (c) Diffractogramme de rayons X obtenu en incidence rasante de 1° avec un substrat Au (111)/Si(111) de 60 monocouches d'épaisseur. Tous les pics correspondent au film d'or (d'après* ***[PRO06]****).*

<u>*Films Au/mica*</u> : Le diffractogramme obtenu avec un film Au(111)/Mica de 60 nm d'épaisseur dans ces conditions est donné dans la **figure 4.1b**. Ces mesures sont en accord avec celles obtenues auparavant [**CAG00**]. Les fentes devant le détecteur étant suffisamment ouvertes, on observe simultanément les raies [111] de l'or, et les raies du mica. Les 3 raies très fines (78.6°, 199.4° et 319.2°) correspondent aux plans [-133], [202] et [-1-33] du mica monocristallin et les 12 raies plus larges sont attribuées au film d'or. La position des pics de diffraction révèle que l'axe de texture [111] du dépôt de Au est quasi-normal à la surface et qu'il existe deux orientations d'épitaxie avec le mica. Les 6 pics les plus intenses (marqués par une étoile et représentant 60% de l'intensité totale des pics de diffraction) correspondent à la relation d'épitaxie [1-10]Au // [100]mica. Les 6 autres pics, moins intenses, correspondent à la relation d'épitaxie où les axes cristallographiques de l'or sont tournés de 30° par rapport à la situation précédente. La différence d'intensité entre les deux familles de pics indique que la première situation d'épitaxie est légèrement plus favorable que la seconde. Ce résultat peut s'expliquer en considérant la structure atomique de surface de la muscovite (mica) dont la structure est monoclinique (paramètres de maille : a = 5.19 Å, b=8.989 Å, c= 20.08 Å et les angles α=90° ; β=95.5° ; γ =90°). La structure atomique simplifiée des plans basaux du mica est celle représentée dans la **figure 4.2a** [**PAS74**]. Seuls les atomes d'oxygène des deux plans supérieurs sont représentés pour simplifier. Les ronds pleins représentent les atomes d'oxygène dans le plan de la surface et les ronds vides ceux dans le plan immédiatement sous la surface (2.1 Å sous le plan de surface). Les deux réseaux d'atomes sont hexagonaux avec une distance $d_{O\text{-}O}$ = 2.6 Å (ronds vides) et

$d_{O\text{-}O}$ = 3 Å (ronds pleins). Les deux réseaux sont tournés de 30° l'un par rapport à l'autre.

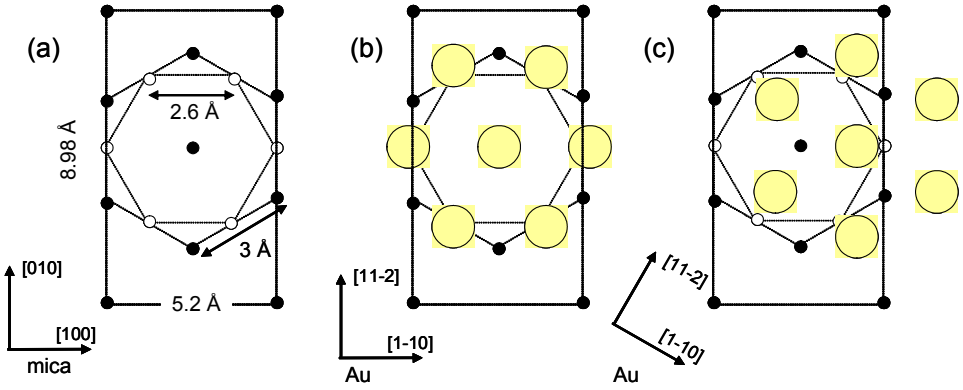


Figure 4.2 *- (a) Structure simplifiée de la surface de la muscovite. Seuls les atomes d'oxygène sont représentés. Les ronds pleins et vides sont respectivement les atomes d'oxygène dans le plan de la surface et 2.1 Å sous la surface. (b) et (c) Modèles atomiques correspondant aux deux relations d'épitaxie identifiées par diffraction des rayons X (cf. Fig. 4.1). Les ronds jaunes sont les atomes d'or (distance Au-Au = 2.88 Å). Ils sont pratiquement dans le même plan que les atomes de surface (rond pleins).*

Les **figures 4.2b** et **2c** montrent les modèles atomiques les plus probables correspondant aux deux relations d'épitaxie. La relation d'épitaxie [1-10]Au // [100]mica correspond à la structure de la **Fig. 4.2b** où les atomes d'or (ronds jaunes) se placent *entre* les atomes d'oxygène de surface (ronds pleins). Noter que les atomes d'or sont quasiment dans le même plan que les atomes d'oxygène de surface du mica (ronds pleins) car les atomes d'oxygène du plan sous la surface (ronds vides) sont 2.1 Å plus bas, ce qui est proche d'une marche atomique d'or (2.35 Å) sur une surface Au(111). La structure de la **Figure 4.2c** correspond à la seconde relation d'épitaxie. Les atomes d'or sont aussi quasiment dans la plan de la surface mais situés au barycentre des triangles formés par les atomes d'oxygène de surface (ronds pleins). Dans les deux structures atomiques la distance Au-Au est très proche de la valeur de l'or massif (2.88 Å) ce qui minimise les tensions élastiques à l'interface. Le fait que la première structure soit légèrement majoritaire (60%) provient probablement de plus grandes interactions Au/mica.

Les **figures 4.3a** et **4.3c** montrent deux observations AFM de la surface de deux substrats d'or après recuit à la flamme. Dans les deux cas le film est composé de grains dont le sommet est plan. La taille des grains est de l'ordre de 400 nm X 400 nm dans le premier cas. Pour le second échantillon, les grains sont nettement plus grands et à l'échelle des observations on ne distingue pas de grains bien séparés mais des zones planes séparées par des marches. Les coupes selon les lignes AA' et BB' montrent une différence de hauteur sur les marches des deux échantillons. Les marches sur l'échantillon le plus plan (**figure 4.3d**) sont nettement moins hautes que celles sur l'échantillon granuleux (**figure 4.3b**).

Films Au/Si(111) : Pour les films d'or électrodéposés de 60 monocouches d'épaisseur sur une surface H-Si(111) le diffractogramme est celui de la **Fig. 4.1c** [**PRO06**]. Sans reprendre l'interprétation détaillée donnée dans la thèse de P. Prod'homme [**PRO06,PRO07**], on note que les pics de diffraction sont beaucoup plus étroits (largeur à mi-hauteur ~ 1.5°) que dans le cas du dépôt sur mica et qu'il existe 6 pics du fait de la symétrie hexagonale de la surface de silicium (111). Il existe en fait deux familles de pics avec des intensités différentes correspondant à la relation d'épitaxie Au(111)<11-2> || Si(111)<11-2>. Les pics les moins intenses correspondent à un empilement ABC des plans d'or qui est dans la continuité de ceux du silicium massif. Ceux marqués d'une étoile correspondent à un empilement tourné de 180°. Le point important est que ces couches d'or sont mieux cristallisées que les films sur mica, avec une mosaïcité dans le plan nettement réduite.

La **figure 4.3e** représente la topographie de surface d'un dépôt de 60 monocouches d'or électrodéposées sur un substrat Si(111) désorienté de 0.2°. La topographie de surface est très plane à grande échelle et la hauteur des marches d'or est 0.24 nm, ce qui est équivalent à 1 plan atomique de l'or (111). Les terrasses planes sont de l'ordre de 100nm de large entre des zones d'empilements pyramidaux où les terrasses sont localement plus étroites (20 – 30 nm). On remarque que ces zones correspondent à la formation de dislocation vis [**PRO06**]. Dans le cas d'un substrat Si(111) désorienté de 2° (**figure 4.3g**) toutes les marches atomiques sont orientées dans la même direction. La largeur des terrasses est environ 15 nm. On notera que l'amplitude de la corrugation de surface à grande échelle est sensiblement plus faible (**figure 4.3h**) que pour les substrats Si(111)-0.2°.

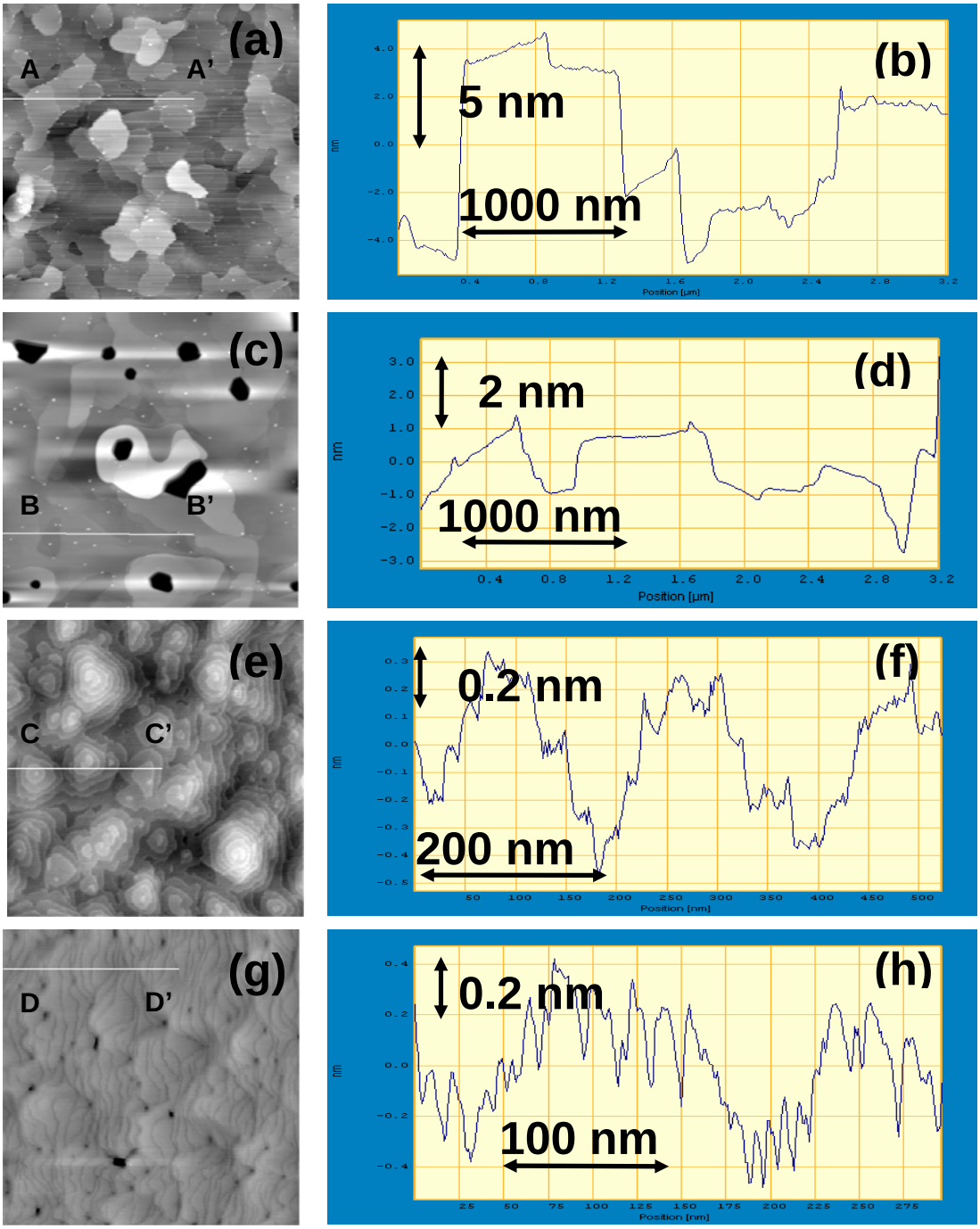


Figure 4.3 *- (a) et (c) Vues AFM (5 µm x 5 µm) de deux substrats Au/mica après recuit à la flamme. (b) et (d) coupes selon les lignes AA' et BB'. (e) et (g) Vues AFM respectivement de 60 monocouches Au(111)/Si de miscut 0.2 °(2 µm x 2 µm) et d'un substrat de 30 monocouches Au(111)/Si de miscut 2° (0.5 µm x 0 5 µm). (f) et (h) coupes selon les lignes CC' et DD'. Les conditions de dépôt sont données dans le* ***chapitre 2***

2.2 Structure atomique de surface

La **figure 4.4** présente une observation STM d'une surface Au(111) (monocristal) après recuit à la flamme (taille de l'image 85 nm x 85 nm). On observerait une structure similaire avec un film Au/mica recuit dans la flamme. La différence serait cependant que les chevrons sont souvent moins bien ordonnés que sur un monocristal [**PAD99**]. Un film Au/Si(111) ne peut être recuit dans la flamme. Il est utilisé tel que, après un rinçage à l'eau ultra pure.

L'image montre une terrasse d'or atomiquement plane sur laquelle on observe des paires de lignes parallèles formant un réseau en chevrons ou arrêtes de poisson (l'expression « herring bone pattern » est souvent utilisée en anglais). Ces lignes sont caractéristiques de la reconstruction 22x√3 d'une surface Au (111) après recuit. Elle est identique à celle observée après recuit dans l'UHV [**BAR90**]. La reconstruction 22x√3 correspond à une compression uniaxiale de 4.2 % du plan atomique de surface dans la direction <1-10>. Cette compression entraîne un déplacement latéral des atomes et certains viennent se placer en site top [**SAN91**]. Les lignes claires correspondent aux sites où les atomes sont surélevés par rapport aux autres atomes de surface (noter que la différence de hauteur entre minima et maxima est seulement 0.2 Å). Les lignes de corrugation se connectent en formant des coudes à 120° [**BAR90**]. La périodicité de la reconstruction selon <1-10> est 63 Å. La compression uniaxiale entraîne la création de zones où l'empilement des trois derniers plans d'or est hexagonal compact (hc). Ces zones sont situées entre les paires de lignes claires. La majorité de la surface correspond cependant à un empilement cfc (entre deux paires de lignes claires).

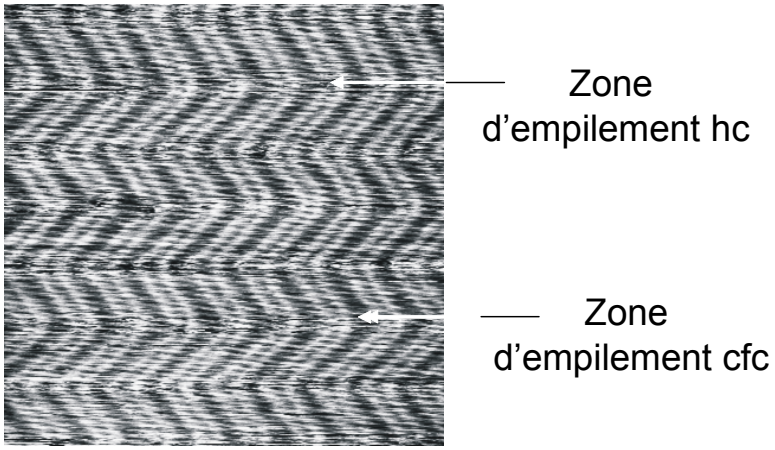


***Figure 4.4** - Observation STM d'une surface d'un monocristal Au (111) (champ de l'image 85 nm x 85nm). La reconstruction 22x√3 est ici mise en évidence par la structure de parois de domaines en chevrons séparant les zones d'empilement cfc et hc.*

3. Caractérisation électrochimique du dépôt Co/Au(111)/Mica

3.1 Caractérisation électrochimique et procédures de dépôt

Pour le dépôt de Co on utilise une solution support (pour la conduction électrique) de composition 0.01 M K_2SO_4 + 1mM KCl + 1 mM H_2SO_4 à laquelle on ajoute 0.5 – 2 mM $CoSO_4$. Le pH de la solution est 3.5. La **figure 4.5** présente deux voltammogrammes (50 mV/s) obtenus avec une électrode Au/mica dans la cellule électrochimique utilisée pour les mesures MOKE. On rappelle que la solution circule pendant les mesures. Les bornes de potentiel sont 0 V_{MSE} et -1.5 V_{MSE} et le voltammogramme débute à 0 V_{MSE}. La courbe pointillée a été obtenue dans la solution support, c'est-à-dire sans Co^{2+}. La courbe en trait plein correspond à la solution de dépôt de concentration 0.5 mM de [Co^{2+}]. Dans la solution support on observe un pic de courant cathodique (noté C1) centré vers -1.1 V que l'on peut attribuer à la réduction des protons $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, seule réaction possible dans cette solution et dans cette région de potentiel. On observe deux pics supplémentaires de courant à -1.3 V/MSE et -0.85 V/MSE (notés C2 et A2) dans la solution de dépôt alors que le pic C1 est quasiment le même dans les deux solutions. On peut donc en déduire que les pics C2 et A2 correspondent à la réduction des ions cobalt et la dissolution du cobalt déposé selon les réactions :

$$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co \qquad (\textbf{E4.1})$$

$$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^- \qquad (\textbf{E4.2})$$

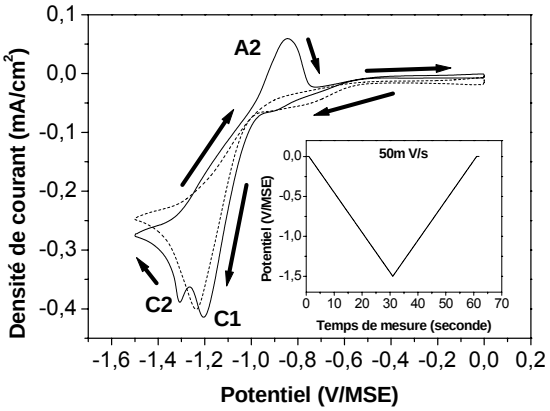


Figure 4.5 *- Voltammogrammes enregistrés dans la solution support de pH=3,5 (courbe en pointillés) et dans la solution de dépôt (courbe en trait plein, [Co^{2+}] = 0.5mM). Le potentiel est balayé comme indiqué dans l'insert : la vitesse de balayage est 50 mV/s entre 0 V/MSE et -1.5 V/MSE. Le pic de courant négatif (C1) est dû à la réduction des protons. Les deux pics C2 et A2 correspondent respectivement à la réduction des ions Co^{2+} (dépôt de cobalt) et la dissolution du film de cobalt $Co \leftrightarrow Co^{2+} + 2e^-$.*

La **figure 4.6** présente deux voltammogrammes obtenus dans une solution de dépôt contenant 1 mM $CoSO_4$. La vitesse de balayage est 10 mV/s et l'excursion en potentiel est -1.5 V/MSE pour la courbe en trait plein. Par rapport au voltammogramme de la **figure 4.5**, ces nouvelles conditions opératoires

décalent légèrement les vagues du voltammogramme et permettent de décomposer la vague C2 en deux vagues de courant cathodiques associées au dépôt de cobalt. La courbe (b) montre en effet que le pic C2 se décompose en un pic C2a, étroit et centré vers -1.24 V, et un pic C2b, plus large et centré vers -1.4 V. Noter que la montée de la vague anodique A2 reste inchangée pour la courbe (b) (excursion cathodique jusque -1.5V).

Pour essayer de comprendre l'origine des vagues C2a et C2b, la borne cathodique du voltammogramme a été fixée à -1.28 V/MSE pour la courbe (a) (**figure 4.6**). Le pic de dissolution A2a correspondant est moins intense et il est décalé vers les potentiels négatifs par rapport au pic A2b. Un point remarquable est que la charge anodique sous le pic A2a correspond à une épaisseur de 2 monocouches de cobalt. D'autres mesures montrent que cette charge est peu sensible à la concentration en ions cobalt et à la vitesse de balayage. [On rappelle que la charge mesurée sous le pic A2 peut être convertie en une épaisseur équivalente de cobalt en utilisant la loi de Faraday. Pour le cobalt hexagonal compact avec l'orientation (0001), la densité atomique de surface est 1.85 10^{15} At/cm^2. Comme 2 électrons sont échangés par atome de cobalt dissout, la charge correspondant à la dissolution d'une monocouche est 0.59 mC/cm^2].

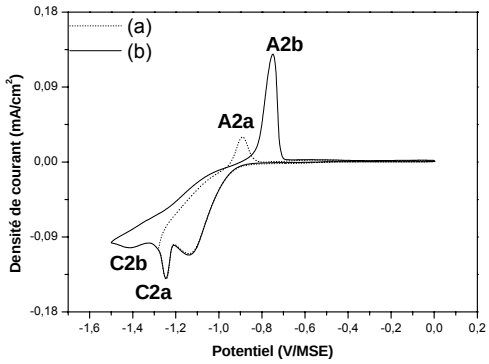
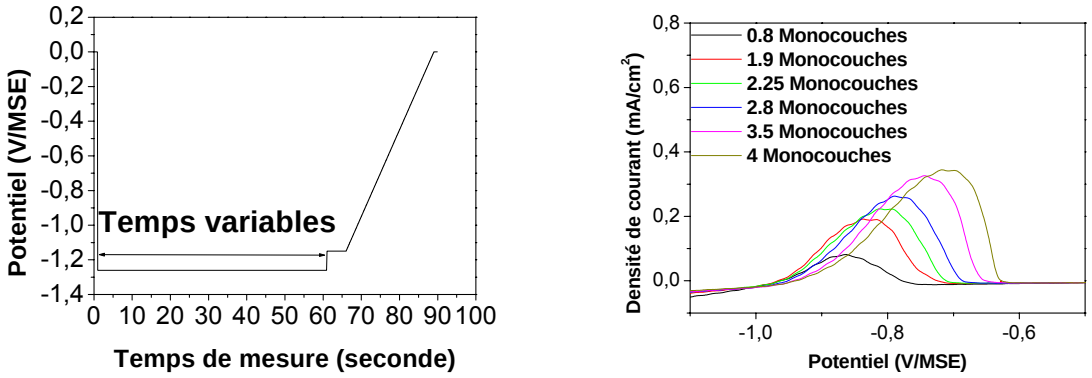


Figure 4.6 : *Voltammogrammes mesurés dans une solution 1 mM de $CoSO_4$ de pH=3.5 à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Courbe (a) : la borne cathodique de balayage est -1.28 V_{MSE}, Noter que dans ce cas, la charge de dissolution sous le pic anodique est équivalente à deux plans atomiques. Courbe (b) : idem mais pour une borne cathodique -1.5 V_{MSE},*

Le décalage du pic A2a observé dans la **Figure 4.6** est bien réel et significatif. La **figure 4.7** présente une série de courbes de dissolution obtenues pour des films de cobalt d'épaisseur croissante. Tous les dépôts ont été réalisés en appliquant le même saut de potentiel entre 0 V et -1.26 V/MSE pendant un temps variable (**figure 4.7a**). Les épaisseurs mesurées (à partir de la charge anodique) sont indiquées dans la figure (**figure 4.7b**). On observe un *décalage progressif de la montée du pic de dissolution* vers les potentiels positifs lorsque l'épaisseur de cobalt augmente. Pour une épaisseur de cobalt

inférieure à 2.25 monocouches, la cinétique de dissolution est plus rapide que pour des épaisseurs supérieures à 2.8 monocouches. Au-delà de 2.8 monocouches, la montée du courant est en effet plus lente. On reviendra plus loin sur ce point.

L'expérience décrite dans la **figure 4.7** donne aussi une information relative au rendement de dépôt. Celui-ci peut être mesuré en calculant le rapport entre la charge cathodique (Q_C) et la charge anodique (Q_A). On trouve un rapport Q_A/Q_C de ~0.1 pour une épaisseur déposée supérieure à une monocouche. Lors d'un dépôt 90 % du courant cathodique mesuré est donc dû à la réduction des protons. C'est pourquoi, dans la suite on mesurera l'épaisseur des films à partir de la charge anodique.



(a) (b)

***Figure 4.7** : (a) Séquence de potentiel utilisée pour réaliser des dépôts de cobalt d'épaisseur variable à -1.26 VMSE. La concentration en $CoSO_4$ est 1 mM. Le potentiel est ensuite fixé à -1.15 VMSE pour stabiliser le dépôt. Une rampe de potentiel (50 mV/seconde) est ensuite appliquée jusqu'à 0 V/MSE pour dissoudre entièrement le film de cobalt. (b) Pics de dissolution du cobalt en fonction de l'épaisseur du film. Noter le décalage progressif de la montée du pic anodique avec l'épaisseur de cobalt.*

3.2 Epaisseur et vitesse de dépôt

En répétant l'expérience de la **figure 4.7a** pour différents temps de dépôt et en mesurant la charge anodique correspondante, on obtient les variations de l'épaisseur du film en fonction de la durée du dépôt (**figure 4.8**). Notons que pour des épaisseurs < 2 MC, les mesures sont reproductibles à 0.1 monocouche près. Pour les épaisseurs > 4 MC la reproductibilité est un peu moins bonne (0.5 monocouche). La pente des courbes de la **figure 4.8** donne la vitesse de dépôt de cobalt. Celle-ci est 0.07 MC/s pour une épaisseur inférieure à 1.7 MC. Cette vitesse est en outre indépendante du potentiel de dépôt. Au delà de 1.7 MC, la vitesse de dépôt tend à diminuer et elle dépend du potentiel appliqué. A -1.4 V/MSE et -1.6 V/MSE, la vitesse de dépôt est de 0.045 monocouches par seconde alors qu'elle est de 0.015 monocouches par seconde à -1.26 V/MSE et -1.3 V/MSE.

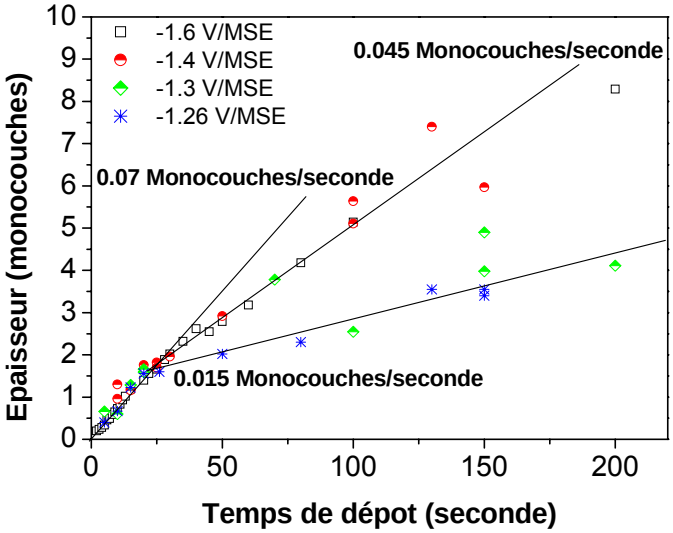


***Figure 4.8** : Variations de l'épaisseur du dépôt de cobalt pour différents potentiels (-1.26 V/MSE, -1.3 V/MSE, -1.4 V/MSE et -1.6 V/MSE). Les mesures ont été réalisées dans la cellule électrochimique utilisée pour les mesures MOKE. La solution contient 0.5 mM de CoSO4 et la contre électrode utilisée est en Pt. Les vitesses de dépôt sont déterminées pour chaque potentiel de dépôt.*

3.3 Discussion et conclusions sur les caractérisations électrochimiques

En résumé, les caractérisations électrochimiques (**figures 4.6, 4.7** et **4.8**) montrent que l'on peut contrôler l'épaisseur déposée avec une précision d'une fraction de MC. La vitesse de dépôt dépend du potentiel appliqué. Les résultats de voltammétrie et les mesures de vitesse de dépôt suggèrent en outre qu'il existe deux régimes de dépôt de cobalt et que ces deux mécanismes interviennent en *séquence* et non en parallèle :

- Le premier régime de dépôt correspond à la croissance d'une bicouche de cobalt sur l'or (111). Il est caractérisé par les pics C2a et A2a dans la **figure 4.6**. La vitesse de dépôt est rapide (0.07 MC/s).
- Le second régime de dépôt correspond au dépôt de cobalt sur la bicouche de cobalt. Il est caractérisé par les pics C2b et A2b dans la **figure 4.6**. On verra plus loin que le second régime intervient après couverture complète de la surface par la bicouche de cobalt. La vitesse de dépôt devient dépendante du potentiel appliqué.

La position relative des vagues cathodiques et anodiques associées aux deux régimes de dépôt donne des informations supplémentaires. Pour les films plus épais que 2 MC, on peut facilement expliquer les pics C2b et A2b en terme de cinétique électrochimique avec un potentiel standard $E[Co^{2+}/Co]$ tabulé ($E^0[Co^{2+}/Co]$ = -0.9 V/MSE). L'écart important entre les pics cathodique et anodique indique une cinétique de dépôt / dissolution assez lente. Lorsque l'épaisseur de cobalt est inférieure à 2MC, les

pics C2a et A2a indiquent une cinétique nettement plus rapide, ce qui est en bon accord avec les mesures de vitesse de dépôt. La différence supplémentaire tient aux caractéristiques du pic C2a (faible largeur, absence de dépendance avec les paramètres opératoires tels que la concentration et la vitesse de balayage du potentiel ou encore le potentiel). Celles-ci suggèrent en effet qu'il correspond à une réaction limitée par un phénomène de surface : en d'autre termes le comportement électrochimique associé au pic C2a, c'est-à-dire la croissance de la première bicouche de cobalt, *ressemble* à une réaction d'adsorption. On reviendra sur ce point plus loin.

4. Observations STM *in situ* de la croissance Co/Au(111)

La procédure suivante a été utilisée pour obtenir les images STM montrées dans la suite de ce paragraphe. Après avoir imagé la surface Au(111) nue au potentiel de -0.8 V/MSE, un saut de potentiel est appliqué à la surface pendant un temps donné (quelques secondes) alors que la pointe STM continue de balayer la surface. Le dépôt est stabilisé au potentiel de -1.12 V/MSE (comme il a été expliqué dans le **paragraphe 2**). Le choix du potentiel de stabilisation est critique pour éviter que la croissance ne se poursuive ou au contraire que le film ne se dissolve pendant l'enregistrement complet d'une image (typiquement 250 secondes/image).

Dans certaines images, la ligne pointillée verticale associée à une flèche horizontale marque le moment où le potentiel de dépôt a été appliqué et le sens de balayage lent de la pointe STM. Sauf indication contraire, les images ci-dessous sont représentées en mode topographique classique, avec une échelle de niveau de gris pour représenter les hauteurs. Dans ces images l'altitude décroît du blanc vers le noir. Cependant, dans certains cas on utilisera un mode de représentation « différentiel », c'est-à-dire que l'on représente la dérivée du profil topographique mesuré selon l'axe de balayage rapide x. Cette représentation « écrase » la topographie générale de l'image pour visualiser les détails sur les différentes terrasses atomiques. Les mesures de hauteur sont effectuées avec les images topographiques.

4.1 Nucléation du cobalt

La **figure 4.9** présente 3 images STM d'un dépôt de cobalt obtenu à 3 potentiels de dépôt. Les images sont représentées en mode « différentiel ». Ces images montrent que pour un temps de dépôt de 2s (a) et 1 s (b,c), les dépôts présentent un taux de couverture α_S < 1. Tous les îlots de cobalt ont une hauteur apparente de 3.4 Å. Ce dernier point est en accord avec la littérature [**ALL04**] et il indique que les îlots de cobalt ont l'épaisseur d'une bicouche. Il a été montré que la différence entre la hauteur mesurée par STM et celle attendue théoriquement (4Å) provient d'une différence de barrière tunnel entre le cobalt et l'or [**ALL04**]. On distingue en outre sur la surface des îlots une corrugation de périodicité hexagonale (Moiré) d'une dimension de 28 Å résultant du désaccord entre la maille du cobalt et celle de l'or [**ALL04**]. Cette valeur est différente de celle difficilement mesurable avec

précision sur les îlots bicouches observés dans l'UHV [**SEB98**].

Une analyse quantitative des images montre que le taux de couverture est voisin de 0.25 pour les trois potentiels, ce qui est conforme aux mesures électrochimiques (**figure 4.8, §3.2**). Les trois dépôts diffèrent par la localisation et la taille moyenne des îlots de cobalt. Pour un potentiel de dépôt -1.3 V/MSE les îlots sont exclusivement localisés aux bords des marches atomiques de la surface d'or et l'estimation d'une taille moyenne d'îlot est rendue difficile par la formation de bandes de cobalt le long des marches et dont la largeur dépend de la largeur de la terrasse. Pour les potentiels plus négatifs (-1.4 V/MSE), la nucléation devient plus homogène même si une préférence pour une nucléation aux bords des marches persiste. La taille moyenne d'un îlot est voisine de 15 nm. A -1.5 V/MSE, la nucléation peut être considérée comme vraiment homogène sur les plans Au (111). Les îlots ont une taille moyenne de 10 nm.

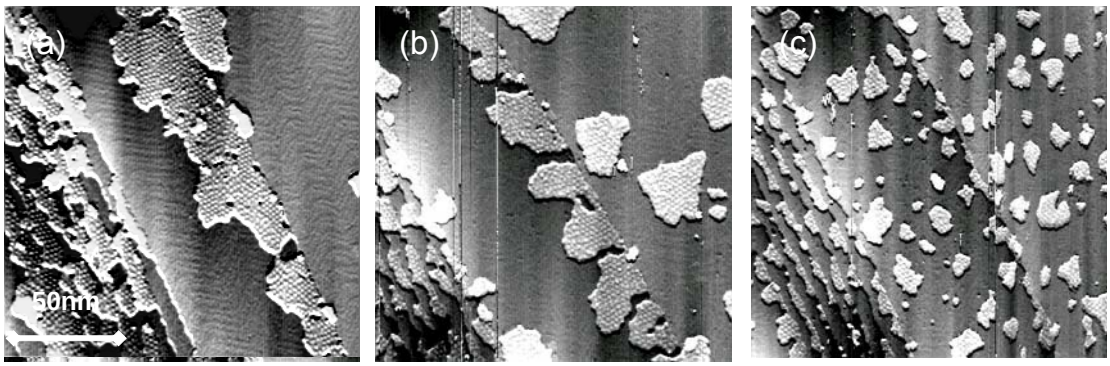


***Figure 4.9** - Images STM in situ en mode « différentiel » pour mieux révéler le contraste de surface (170 nm x 170 nm) montrant la nucléation d'un dépôt Co/Au(111) à différents potentiels : (a) -1.3 V ; (b) -1.4 V ; (c) -1.5 V. Le temps de dépôt est 2s (a) et 1s (b, c). Noter l'évolution de la distribution des îlots de cobalt (hauteur biatomique). Le taux de couverture α_S ~ 0.25 dans les trois images.*

4.2 Modes de croissance

La **figure 4.10** montre une série d'images STM *in situ* réalisées à -1.3 V/MSE et pour des temps de dépôt croissants. Après 1s les premiers îlots apparaissent et décorent majoritairement les marches atomiques descendants de la surface d'or. On observe aussi que la surface d'or nue (**image 4.10a**) présente la reconstruction 22 x √3 de l'or. Après 2s et 4s de dépôt (**images 4.10b** et **4.10c**) les îlots biatomiques existant croissent latéralement à partir des bords de marches. Des îlots supplémentaires nucléent aussi sur le haut des marches d'or, là où préexistent des îlots bicouches de cobalt au contact d'une marche. Les flèches indiquent dans les images STM ce type d'îlots. On note que les terrasses les plus étroites sont remplies plus rapidement que les terrasses les plus larges. Ces dernières sont cependant recouvertes avec une bicouche de cobalt avant que le troisième plan atomique ne se

dépose par-dessus. Le troisième plan atomique débute sous forme d'îlots d'une monocouche d'épaisseur sur la bicouche formée (**image 4.10d**). Le taux de couverture des îlots de la troisième couche est petit à la fermeture de la bicouche. La croissance à -1.3 V s'apparente donc à une croissance « step flow » d'un type particulier car les terrasses se remplissent depuis les bords descendants des marches atomiques et, après un certain temps, depuis les bords ascendants : en effet les îlots bicouches (hauteur réelle ~4 Å) sont plus hauts qu'une marche atomique d'or (~2.35 Å), ce qui crée un centre de nucléation sur la terrasse supérieure. Le 3ème plan atomique suit une croissance 2D.

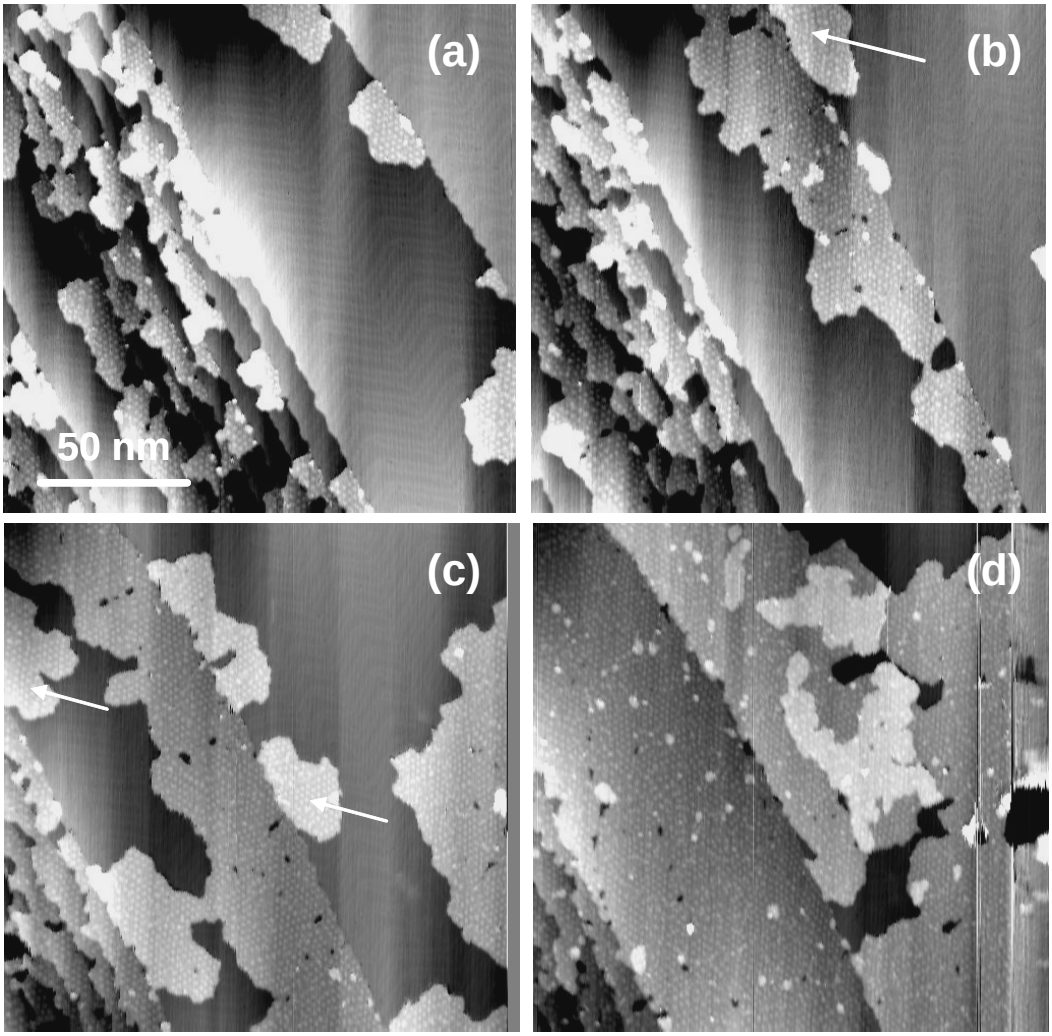


Figure 4.10 *- Images STM in situ (171 nm x 171 nm) montrant la croissance d'un film de cobalt au potentiel de -1.3 V/MSE. Le temps de dépôt est 1s (a), 2s (b), 4s (c) et 8s (d). Noter la croissance latérale des îlots biatomiques. Le 3ème plan atomique apparaît en (d). Les flèches indiquent des îlots apparus en cours de croissance sur les bords de marche supérieurs.*

La **figure 4.11** montre une série d'images obtenues au potentiel de dépôt de -1.4V. Lors de la

nucléation, les îlots sont localisés à la fois sur les bords de marche et sur les terrasses (**image 4.11a**). Les îlots croissent ensuite latéralement (**images 4.11b et 4.11c**) jusqu'à recouvrir entièrement les terrasses d'or (**image 4.11d**). Là encore, on ne distingue que quelques îlots du troisième plan atomique.

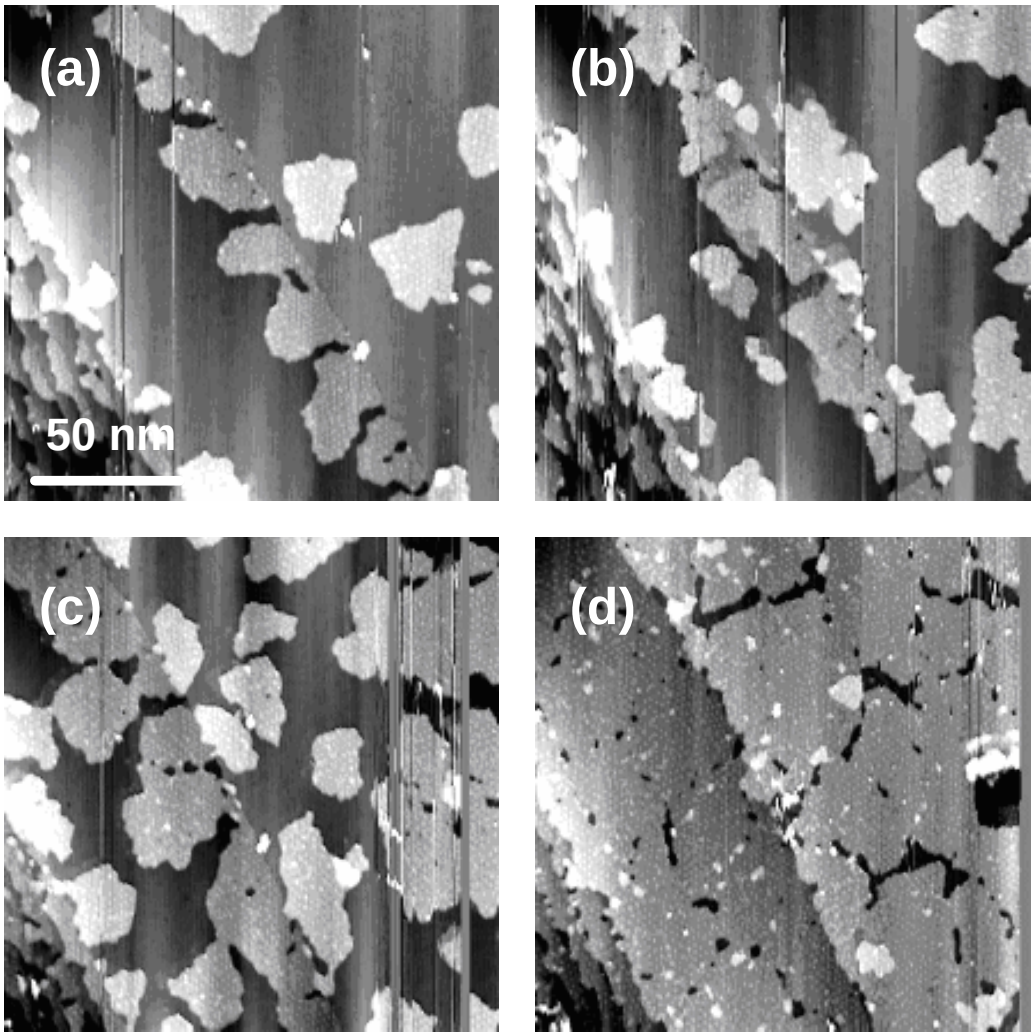


Figure 4.11 *- Images STM in situ (171 nm x 171 nm) montrant la croissance d'un film de cobalt au potentiel -1.4 V/MSE. Le temps de dépôt est 1s (a), 2s (b), 4s (c) et 8s (d). Noter la croissance latérale des îlots biatomiques. Le 3ème plan atomique apparaît en (d).*

La **figure 4.12** correspond à la même expérience mais pour le potentiel -1.5 V/MSE. Initialement, les îlots sont répartis de façon très homogène sur la surface (**image 4.12a**). En densité nettement plus grande que pour les potentiels précédents, leur taille moyenne est aussi nettement plus petite. Néanmoins la croissance des îlots bicouches reste latérale (**images 4.12b et 4.12c**) et la surface est recouverte par couche continue après 8s (**images 4.12d)**, si l'on ne considère que la partie gauche de l'image (d). En effet, compte tenu du sens de balayage lent de la pointe (vers la droite), on note la dissolution progressive du film à mesure que l'on image la surface. Il s'agit d'un problème d'ajustement

du potentiel de stabilisation.

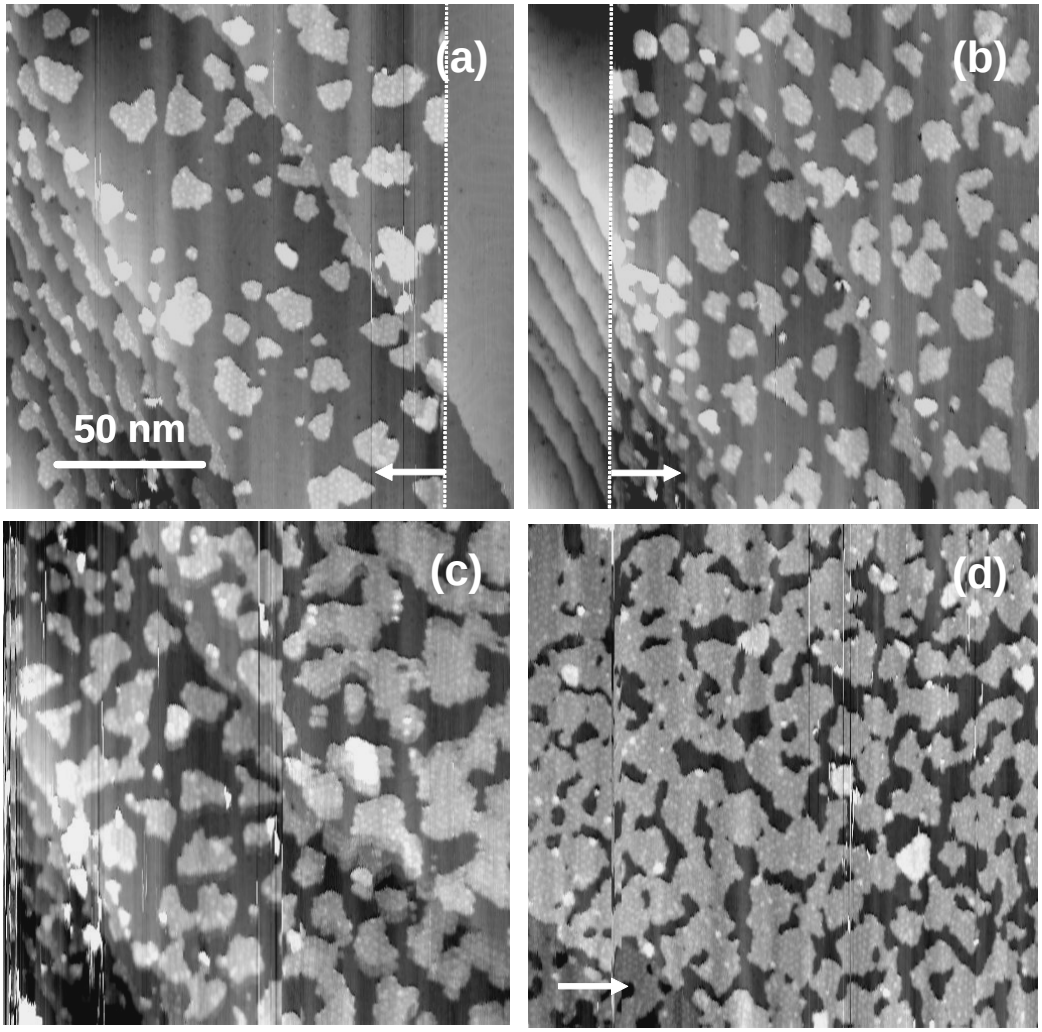


Figure 4.12 *- Images STM in situ (171 nm x 171 nm) montrant la croissance d'un film de cobalt au potentiel -1.5 V/MSE. Le temps de dépôt est 1s (a), 2s (b), 4s (c) et 8s (d). Noter la croissance latérale des îlots biatomiques. Le 3ème plan atomique apparaît en (d). Les flèches horizontales indiquent le sens de balayage lent de la pointe et la ligne pointillée le moment où a été appliqué le potentiel de dépôt.*

Toutes les séries d'images montrent que la croissance de la première couche de cobalt (en réalité une couche biatomique) est un processus bidimensionnel. On note que le 3ème plan atomique n'apparaît qu'après la fermeture de la surface par cette couche. Comme ce point est important vis-à-vis de l'interprétation des mesures magnétiques, nous avons étudié la morphologie des films de manière plus quantitative en utilisant une procédure expérimentale modifiée. L'image STM à grande échelle présentée dans la **figure 4.13** a été obtenue *en rétractant la pointe pendant le dépôt* pour vérifier que la présence de la pointe STM n'influence pas le processus de dépôt. L'image montre que le dépôt est composé quasi exclusivement d'une bicouche de cobalt, avec un taux de couverture du 3ème plan

atomique très faible (~5 %).

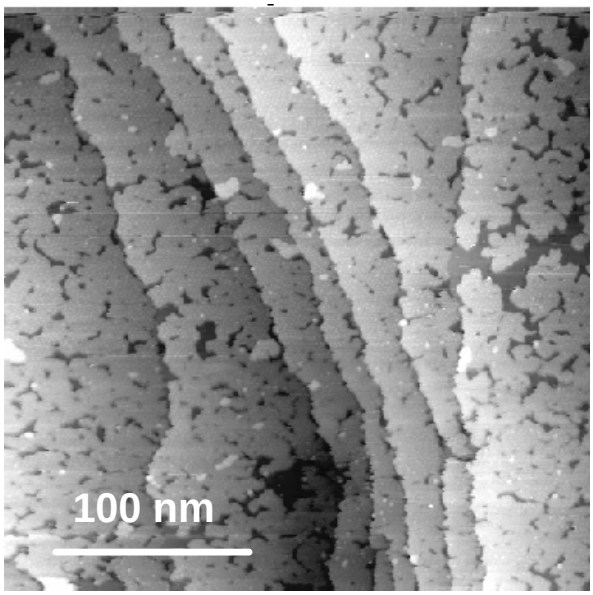


Figure 4.13 *- Image STM in situ (300 nm x 300 nm) montrant la morphologie d'un film de cobalt d'épaisseur équivalente ~2 monocouches, ce qui correspond à un taux de couverture de la surface α_S ~1. Le potentiel de dépôt est -1.4 V. La pointe a été rétractée pendant le dépôt.*

4.3 Analyse quantitative des observations STM

Les observations STM ont été analysées de manière quantitative : nous avons mesuré le taux de couverture par la bicouche de cobalt (α_S), le taux de couverture du périmètre des îlots (α_P), la densité des îlots (D_I) et la taille moyenne des îlots (d_I).

Les logiciels de microscopie en champ proche permettent en principe de faire une analyse automatique des grains. Cette procédure est cependant apparue comme peu sûre car elle requiert d'aplanir parfaitement l'image topographique pour déceler des différences de hauteurs qui sont uniquement dues aux îlots sur chacune des terrasses. La **figure 4.14** montre la procédure d'analyse d'image qui a été utilisée dans ce travail. Partant d'une image en mode différentiel (**figure 4.14a**, le contour des îlots a été dessiné manuellement à l'aide du logiciel « photoshop » (**figure 4.14b**) (d'autres logiciels pourraient aussi être utilisés). On réalise ensuite l'**image 4.14c** avec trois niveaux de gris (blanc, gris et noir), dans laquelle les zones noires sont la surface d'or nue, les traits gris les bords d'îlots et les zones blanches l'intérieur des îlots. L'analyse automatique de cette image est effectuée avec le logiciel « SPIP », qui permet d'identifier et caractériser chaque grain par sa surface et son périmètre, ce qui permet de déterminer :

- la densité locale de grains D_l,
- le taux de couverture α_S,
- la taille moyenne d'un îlot d_l
- et le périmètre total des îlots.

Ce périmètre est converti en un taux de couverture α_P en supposant qu'il correspond à une bande de 1nm de large par rapport au bord des îlots (α_P = périmètre x 1nm / surface image). La **figure 4.15** montre un extrait du tableau résultant de l'analyse de cette image. La procédure est appliquée à chacune des images STM montrées dans ce chapitre pour tracer l'évolution de ces paramètres en fonction du temps de dépôt (ou du taux de couverture) à un potentiel de dépôt donné. Elle est répétée pour les trois potentiels de dépôt. La détermination des paramètres α_S, D_l et d_l est sans ambiguïté et ne pose pas de problème.

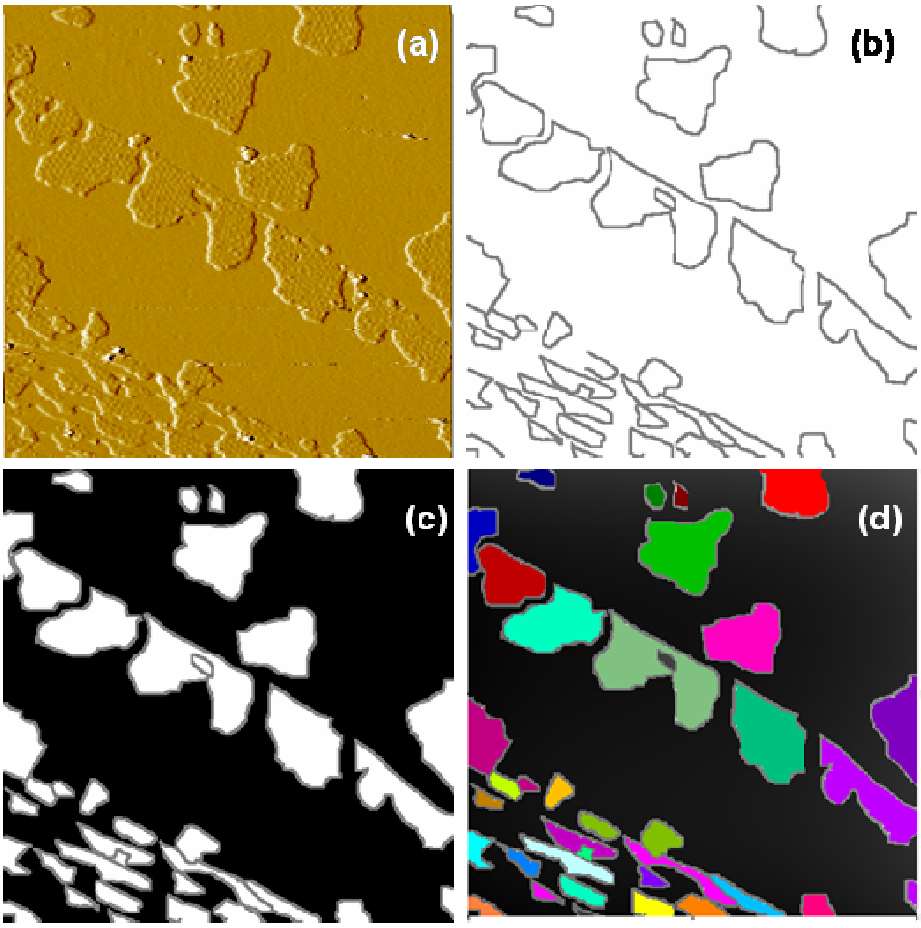


Figure 4.14 *– Etapes successives de la procédure d'analyse des caractéristiques des îlots composant la bicouche de Co.*

Grain	Surface	Longueur	Largeur	Périmètre
	nm^2	nm	nm	nm
0	394	30.3	13	95.3
1	61.6	14.3	4.31	41.2
2	40.8	9.1	4.48	29.6
3	28.5	8.87	3.22	25.3
4	152	25.8	5.87	75.7
5	624	38	16.4	138
,,,				
,,,				
31	31.1	10.8	2.87	28.8
32	26.6	11.3	2.34	32.5
33	92.6	17.5	5.28	52
34	85.5	18	4.75	54.2
35	82.1	13.6	6.02	41.2
36	53.2	15	3.54	41.9
Mean	195	23.4	6.68	74.7
SD	216	13.4	4.51	48

Figure 4.15 *- Exemple de tableau de résultats issus de l'analyse d'une image.*

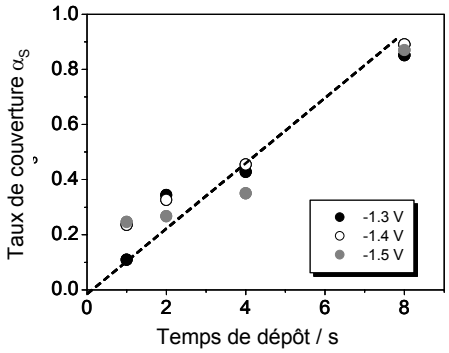


Figure 4.16 *: Evolution du taux de couverture de la surface α_S en fonction du temps de dépôt. Données issues des images STM des figures 4.10, 4.11, 4.12 Noter que les épaisseurs de cobalt varient entre 0 et 2 monocouches car les îlots ont une hauteur biatomique. Noter en outre que α_S dépend peu du potentiel appliqué, conformément aux mesures électrochimiques (cf.* ***figure 4.8****).*

La **figure 4.16** montre que le taux de couverture α_S ne dépend pas significativement du potentiel appliqué, ce qui est conforme aux mesures électrochimiques (cf. **figure 4.8**), alors que la densité des îlots augmente de D_i = 1 à 3.5 10^{11} cm^{-2} vers les potentiels négatifs. Ces deux observations seront discutées plus loin.

La **figure 4.17** montre les variations de d_I en fonction de $\sqrt{\alpha_s}$. Cette représentation permet de voir que la nucléation est instantanée car dans ce cas $d_I = \sqrt{(\alpha_s / D_i)}$. La pente des droites donne une densité

d'îlots qui varie entre 0.3 et 2.5 10^{11} ce qui est voisin des valeurs obtenues par comptage direct sur les images STM (D_i = 1 et 3.5 10^{11} cm^{-2}). Ceci confirme que la nucléation est instantanée (D_i ~ constant pendant le dépôt).

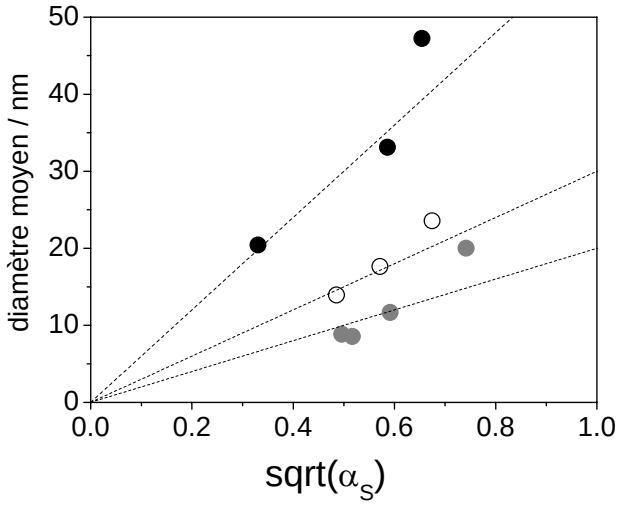


***Figure 4.17** : Evolution de la taille moyenne des îlots en fonction de la racine carrée du taux de couverture de la surface par la bicouche de cobalt. Données issues des images STM des figures 4.10, 4.11, 4.12. Noter que les îlots deviennent plus petits en moyenne si le potentiel appliqué est plus négatif.*

La détermination de α_P est une question plus délicate. En effet, sauf pour U = -1.5 V où la nucléation est très homogène sur les terrasses, la nucléation des îlots se produit aux bords des marches d'or ce qui influence le résultat via la densité locale de marche. La **figure 4.18** montre les variations de α_P avec α_S selon deux hypothèses. Dans la **figure 4.18a**, on trace α_P en tenant compte de la frontière entre les îlots et les marches atomiques d'or. Dans la **figure 4.18b** on a supprimé la contribution des marches d'or au périmètre des îlots. Dans tous les cas on observe une courbe en cloche. Dans la première hypothèse, le maximum α_P^{MAX} correspond à un taux de couverture ~0.45 et α_P^{MAX} augmente progressivement entre -1.3 V et -1.5 V, c'est-à-dire que le périmètre augmente vers les potentiels de dépôt négatifs. Dans la seconde hypothèse, α_P^{MAX} se trouve réduit tant qu'il y a une nucléation importante aux bords des marches (à -1.3 V et -1.4 V). Cette seconde hypothèse n'affecte pas le résultat pour -1.5 V car la nucléation est homogène.

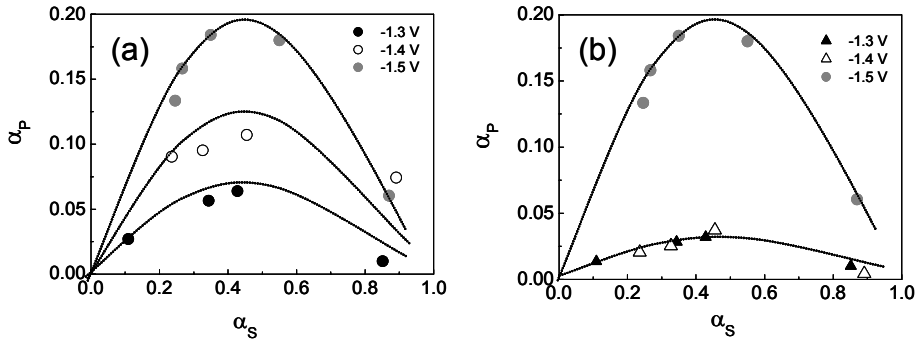


***Figure 4.18** : Evolution du taux de couverture équivalent du périmètre α_P en fonction du taux de couverture de la surface par la bicouche de cobalt. (a) La détermination tient compte de la frontière entre les îlots et les marches d'or. (b) la contribution des marches d'or n'est pas prise en compte dans le périmètre des îlots. Le « périmètre » correspond ici à une bande de 1 nm de large à partir du bord des îlots bicouches. Données issues des images STM des figures 4.10, 4.11, 4.12.*

5. Discussion sur la croissance Co/Au (111):

5.1 Modes de nucléation et de croissance

Les études de la croissance par STM dans l'UHV ont révélé que la croissance du cobalt débute avec la nucléation d'îlots biatomiques sur un substrat Au(111) [**VOI91,SEB98**]. La nucléation se produit sélectivement sur les coudes de la reconstruction de la surface d'or par un mécanisme d'échange de place (« place exchange ») [**MEY96**]. Ce mécanisme, également observé avec le nickel et d'autres métaux [**MEY96**], s'explique par la plus grande énergie de surface du métal déposé par rapport à celle du substrat d'Au. Il est donc favorable d'insérer les atomes de cobalt en éjectant les atomes d'or les moins bien liés au réseau de surface, au niveau des dislocations de surface générées par la reconstruction 22x√3. Ce phénomène a été utilisé pour réaliser des nano piliers de cobalt sur or sous UHV [**FRU99**]. Les germes de cobalt croissent ensuite latéralement jusqu'à la coalescence qui intervient pour une épaisseur équivalente de 1.6 MC. Au-delà les dépôts ont un aspect rugueux ce qui est différent de la croissance 2D des dépôts faits par électrochimie [**VOI91**].

Le phénomène d'échange de place existe aussi à l'interface électrochimique. Pour l'observer il faut déposer très lentement le cobalt en appliquant un potentiel -1.1 V [**ALL04**]. Dans ces conditions particulières il se forme des îlots de cobalt monocouches au niveau des coudes de la reconstruction. Il est cependant quasiment impossible de recouvrir la surface d'or entièrement. Pour des potentiels de dépôt utilisés dans ce travail (U < -1.25 V) le phénomène d'échange de place est sans doute trop lent par rapport aux autres processus possibles de nucléation. Pour les potentiels assez négatifs (typiquement U < -1.4 V) il se forme en effet des germes stables sur les terrasses (111) en dehors de tous défauts de surface. Pour les potentiels U ~-1.3 V, la nucléation aux bords des marches de l'or

gouverne la nucléation. La croissance des îlots bicouches est ensuite 2D, pratiquement jusqu'à la couverture complète de la surface d'or quelque soit le potentiel appliqué (**Figures 4.10 à 4.13**). Une différence fondamentale avec les dépôts sous vide est que le diamètre moyen des îlots est nettement plus grand lors de la coalescence, même pour *U* = -1.5 V. Au-delà, la croissance des plans atomiques suivants suit un processus couche par couche [**ALL04**]. La croissance de la troisième couche se fait sous forme d'un grand nombre de petits îlots qui nucléent probablement sur les défauts des deux premières monocouches de Co, comme le montre plus loin la **Figure 4.20b** où est représentée une image STM d'un dépôt de 2.4 MC de Co.

5.1.1 Variations de la cinétique de dépôt en fonction de l'épaisseur :

On rappelle que la formation de la bicouche de cobalt sur la surface nue Au (111), est associée à la vague cathodique C2a (centrée à *U*(C2a)= -1.24 V) dans le voltammogramme de la **figure 4.6**. Le dépôt des couches suivantes est associé à la vague cathodique C2b (centrée à *U*(C2b) = -1.4 V). Par ailleurs, les courbes de dissolution montrent clairement un glissement du potentiel de dissolution vers les potentiels positifs à mesure que le film de cobalt est plus épais. La transition s'opère vers 2 MC (**Fig. 4.7b**).

Pour essayer d'expliquer ces observations la **figure 4.19** propose une décomposition hypothétique du voltammogramme (pour simplifier la vague de réduction des protons n'est pas représentée). La vague C2 est décomposée en deux courbes *I* - *U* indépendantes (**Fig. 4.6)**. La courbe rouge correspond au dépôt et à la dissolution d'un film de cobalt bicouche sur Au(111). La courbe bleue correspond au dépôt Co/Co. Le potentiel standard de la réaction est noté $E^{Au}_{Co2+/Co}$ pour le dépôt Co/Au et $E^{Co}_{Co2+/Co}$ pour le dépôt Co/Co. Pour simplifier on suppose que la forme de la courbe rouge est *identique* à celle de la courbe bleue. On autorise seulement une « contraction » de l'axe des potentiels et/ou un décalage de la courbe pour que la courbe rouge de manière à placer les vagues cathodiques C2a et C2b de manière conforme à l'expérience.

Lorsque $E^{Au}_{Co2+/Co} = E^{Co}_{Co2+/Co}$ (**Fig. 4.19a**) la construction conduit à une différence de cinétique trop faible entre les deux processus pour expliquer les observations de la **Fig. 4.7b**. Au contraire, dans l'hypothèse où $E^{Au}_{Co2+/Co} < E^{Co}_{Co2+/Co}$ (**Fig. 4.19b**) la construction accentue l'écart de cinétique entre les deux courbes du côté du dépôt mais aussi du côté de la dissolution, ce qui permet de rendre compte de toutes les observations. Le décalage supposé du potentiel standard de la réaction de dépôt peut s'interpréter en tenant compte de la formation de la liaison Co – substrat (= Au ou Co) dans le bilan énergétique de la réaction de dépôt. Qualitativement, et si l'on omet le fait que l'on forme initialement une bicouche, un potentiel $E^{Au}_{Co2+/Co} < E^{Co}_{Co2+/Co}$ suggère une énergie de liaison Co-Au plus faible que celle de la liaison Co-Co, ce qui paraît raisonnable car l'or et le cobalt ne forment pas d'alliage à température ambiante et l'on n'observe pas non plus d'alliage de surface (hormis le phénomène très

particulier et limité de l'échange de place au niveau des dislocations de surface). Si les hypothèses utilisées pour construire la **figure 4.19b** sont justes, on peut prédire une croissance 3D pour $U \geq U(C2a)$ la cinétique des deux réactions Co/Au et Co/Co deviennent très proches. Ce phénomène est effectivement observé par STM *in situ* pour U ~-1.22 V dans une solution 1 mM $CoSO_4$. La **figure 4.20** montre que le dépôt est discontinu et composé d'îlots 3D d'une hauteur variable, allant jusqu'à 10 plans atomiques. Ces îlots résultent probablement de germes formés aux bords des marches comme dans la **figure 4.10**. Au contraire, si l'on applique un potentiel adapté, la **Figure 4.20b** montre que la croissance suit un processus de nucléation/croissance couche par couche.

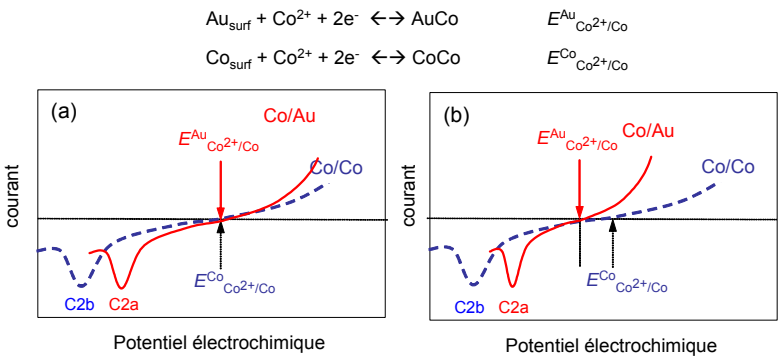
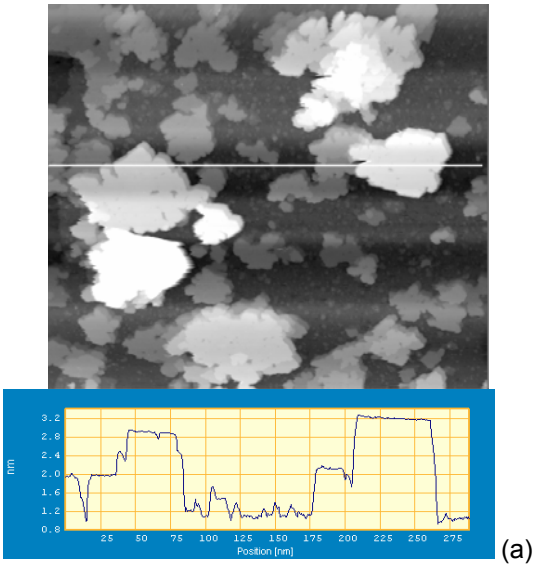
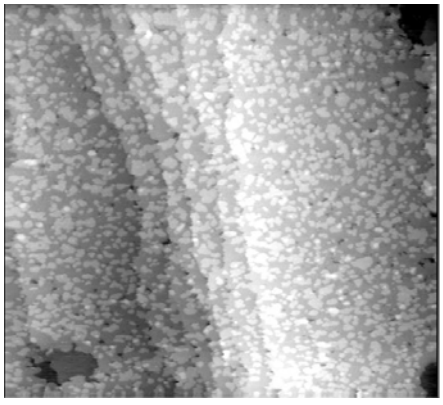


Figure 4.19 *– Evolution du courant électrochimique en fonction du potentiel de dépôt dans les deux cas de dépôt : bicouche de cobalt sur or et cobalt sur cobalt. Les vagues C2b et C2a sont celles observées expérimentalement. Deux scénarios sont envisagés. (a) Les potentiels de Nernst associés aux deux réactions sont identiques. (b) Les potentiels de Nernst sont différents.*



(a)



(b)

Figure 4.20 *: **(a)** Image STM (300 nm x 300 nm) d'un dépôt de Co pendant 20s à -1.22V (1mM Co). Noter la croissance 3D du cobalt à ce potentiel. Coupe de l'image montrant la hauteur multicouche des îlots. **(b)** dépôt de 2.4 monocouche de Co à -1.3V. Image 300 nm x 300 nm*

5.1.2 Nucléation et croissance de la bicouche de cobalt :

En électrodéposition, la vitesse de dépôt *et* la densité de germes augmentent généralement vers les potentiels de dépôt de plus en plus négatifs car le flux de dépôt augmente dans le régime cinétique (cf. **Chapitre 2**). Au-delà d'un certain potentiel le flux devient constant et indépendant du potentiel (régime de diffusion). Lors de la croissance de la bicouche de cobalt on observe deux phénomènes qui semblent contradictoires : d'une part la vitesse de dépôt est indépendante du potentiel si -1.26 V < *U* < -1.5 V (**figure 4.8** et **Fig. 4.16**) et d'autre part la densité d'îlots de cobalt augmente vers les potentiels négatifs (**Figs. 4.10** à **4.12**).

En appliquant un potentiel *U* < -1.26 V, c'est à dire un potentiel plus négatif que le pic C2a, les conditions électrochimique sont telles que le flux de dépôt est limité par le transport des ions Co^{2+} vers la surface de l'électrode (vitesse de croissance indépendante du potentiel). Cependant comme l'électrode est *fixe*, il existe un temps caractéristique d'établissement de ce régime de diffusion. On peut estimer grossièrement ce temps de la façon suivante : le dépôt de 2MC de cobalt (~4.10^{15} atomes/cm^2) depuis une solution 1mM (~10^{18} ions/cm^3) implique que les ions diffusent sur une distance maximale de δ ~40µm (4.10^{15} atomes/cm^2 = 10^{18} ions/cm^3 x δ). Cette distance correspond à un temps de diffusion d'environ $\tau \sim \delta^2 / D = (410^{-3})^2 / 10^{-5}$ = 1.6s (avec D ~10^{-5} cm^2s^{-1}). Durant cet intervalle de temps, la vitesse de la réaction de dépôt est limitée par le transfert de charges à l'interface. Le flux dépend donc du potentiel appliqué et la densité de germes augmente vers les potentiels négatifs. Les observations STM sont donc conformes à la théorie de la nucléation et de la croissance. D'autres phénomènes peuvent aussi contribuer aux observations.

5.2 Contraintes élastiques:

On observe sur les images STM (**figures 4.9 à 4.12**) un réseau régulier (symétrie hexagonale) de points blancs à la surface des îlots de bicouches de cobalt. C'est le résultat de l'interférence spatiale (effet de Moiré) lié à la différence de paramètre de maille entre la couche de cobalt et le substrat. Compte tenu de la périodicité du Moiré (~28 Å), sa symétrie hexagonale et du fait que les rangées denses ne sont pas tournées par rapport aux rangées atomiques denses du réseau cristallin de la surface d'or [**CAG01**] on peut en déduire que la distance Co–Co est égale à 2.6 Å, en supposant que les deux plans atomiques de cobalt présentent le même paramètre de maille. Les tensions élastiques dans le plan de la surface sont donc environ 4-5 %. Le même raisonnement pour les îlots tricouches (Moiré 24 Å) conduit à une distance Co-Co = 2.56 Å soit une tension élastique de 2 - 3%.

Dans le cas de dépôts réalisés sous vide il n'existe pas une vraie convergence concernant les tensions élastiques dans les couches de cobalt. La mesure du moiré sur les îlots bicouches suggère une absence de contraintes [**SEB98**]. Les mesures EXAFS de Marsot et Coll. [**MAR99**] sur des couches Co/Au(111) préparées sous vide indiquent une distribution des distances Co-Au à l'interface pour des

films entre 0 et 4 MC. La distance Co-Co est aussi égale à celle du cobalt massif. Ces deux observations sont le signe d'une croissance incohérente et de l'absence de contraintes. Les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante du même auteur [**MAR99b**], indiquent cependant une décroissance progressive du paramètre de maille du cobalt entre 2 MC et 10 MC : la distance Co-Co dans le plan (0001) décroît de 2.62 Å pour atteindre 2.55 Å, ce qui suggère une relaxation progressive des contraintes similaires à celles mesurées dans ce travail.

6. Conclusions sur la croissance Co/Au (111)

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les spécificités de la croissance électrochimique de Co/Au (111) par rapport à la croissance dans l'UHV.

- Le premier point important est que la croissance du cobalt démarre avec la formation d'îlots d'une hauteur égale à une bicouche qui croissent latéralement jusqu'à la couverture quasi complète de la surface d'or. Ensuite un processus de dépôt couche par couche est observé. Les mesures par électrochimie (voltammétrie cyclique et abaques) ainsi que les observations STM ont permis de caractériser chaque régime de dépôt.
- Le second point important, est que la densité des îlots qui composent la première bicouche varie avec le potentiel de dépôt bien que la vitesse de croissance soit ensuite indépendante du potentiel appliqué. Ce point est intéressant car il montre que l'on faire varier la distribution de la taille des îlots pour un même taux de couverture.

7. Références bibliographiques

[**ALL04**] P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Gündel, V. Costa, Surf. Sci. **557** (2004) 41

[**BAR90**] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, Phys Rev. B **42** (1990) 9307

[**CAG00**] L. Cagnon, Thèse de doctorat de Université Paris Sud Orsay, 2000

[**CAG01**] L. Cagnon, T. Devolder, R. Cortes, A. Morrone, J. E. Schmidt, C. Chappert, P. Allongue, Phys. Rev. B, **63** (2001) 104419

[**FRU99**] O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel and J. Kirshner, Phys. Rev. Lett., **83** (1999) 2769

[MAR99a] N. Marsot, R. Belkhou, H. Magnan, P. Le Fèvre, C. Guillot, D. Chandesris, Phys. Rev. B **59** (1999) 3135

[MAR99b] N. Marsot, Thèse de Doctorat de l'Université Paris – Sud Orsay (1999)

[**MEY96**] J. A. Meyer, I. D. Baikie, E. Kopatzki, R. J. Behm, Surface Science **365** (1996) L647-L651

[**PAD99**] S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer, J. P. Bucher, Phys. Rev. B **59** (1999) 11887

[**PAS74**] P. Pascal, A. Pacault, G. Pannetier, Nouveau traité de chimie minérale. Paris Masson (1974)

[**PRO06**] P. Prod'homme ; Thèse de Doctorat de l'Université Paris - Sud Orsay (2006)

[**PROD07**] P. Prod'homme, F. Maroun, R. Cortès, P. Allongue, J. Hamrle, J. Ferré, J. P. Jamet, N. Vernier, J. Magn. Magn. Mater. **315** (2007) 26-38

[**REP00**] V. Repain, J. M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoeur, Surface Science **447** (2000) L152-156

[**REP02**] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, S. Rousset, Mater. Sci. Eng., B **96** (2002) 178

[**ROD07**] G. Rodary, V. Repain, R. L. Stamps, Y. Girard, S. Rohart, A. Tejeda, S. Rousset, Phys. Rev. B **75** (2007) 184415

[**SAN91**] A. R. Sandy, S. G. J Mochrie, D. M. Zehner, K. G. Huang, Doon.Gibbs, Phys. Rev. B **43** (1991) 4667

[SEB98] I. Sebastian, M. Heiler, K. Meinel, H. Neddermeyer, Appl. Phys. A **66** (1998) 525.

[**SPI02**] N. Spiridis, M. Kisielewski, A. Maziewski, T. Slezak, P. Cyganik, J. Korecki, Surf. Sci. **507-510** (2002) 546

[**VOI91**] B. Voigtlander, G. Meyer, N. M. Amer, Physical Review B **44** (1991) 10354

Chapitre 5
Propriétés magnétiques des films Co/Au(111)
Par mesures MOKE *in situ*

1. Introduction

Nous allons commencer par passer en revue les propriétés magnétiques des couches de Co déposées sous vide. La croissance de Co / Au(111) sous vide est très différente de celle en environnement électrochimique (pour des épaisseurs inférieures à 2 monocouches), ce qui rend difficile la comparaison des comportements magnétiques entre les deux systèmes et nous amènera à considérer aussi des couches de Co déposées sur d'autres substrats (par exemple Cu).

Système Co/Au(111) : Aucun ferromagnétisme n'est observé à température ambiante en dessous de 1.6 monocouche de cobalt, i.e. avant la coalescence des îlots de Co [**PAD99**]. Ceci est sans doute dû à la taille des îlots qui sont trop petits pour avoir un moment magnétique stable à température ambiante (superparamagnétisme). A partir de 1.6 monocouche, la couche devient continue et ferromagnétique à température ambiante avec une aimantation perpendiculaire à la surface. L'aimantation reste perpendiculaire jusqu'à une épaisseur critique de ~ 4 monocouches, épaisseur à laquelle l'aimantation commence à basculer dans le plan [**FER97, ROD07**]. Ce basculement se produit pour une épaisseur de 2.6 monocouches dans le cas de Co/Au(788) [**ROD07**]. Recouvrir la couche de cobalt avec un métal noble augmente l'épaisseur de basculement. Celle-ci vaut 10-12 monocouches pour une couche sandwich Au/Co/Au(111) [**SPI02**, **FER97**] et ~ 6 monocouches pour le système Cu/Co/Au(111) [**BEA94**]. Ces résultats ont permis de déterminer les anisotropies d'interface cobalt - vide, Co et Au - Co et Cu - Co (cf. **Tableau 3.2** du **Chapitre 3**). Nous comparerons ces valeurs d'anisotropie à celles que l'on va déduire de nos mesures magnétiques sur les couches de Co épaisses (> 3 monocouches). Cependant, la comparaison reste délicate pour des épaisseurs de Co < 2 monocouches.

Autres systèmes :Le système Co/Cu(001) est intéressant car la croissance procède couche par couche comme dans notre cas. Il a aussi été observé un saut de la température de Curie de 200 K à 325 K à une épaisseur de ~ 1.6 monocouche, i.e. à la coalescence des îlots du deuxième plan atomique [**POU02**]. Ce travail montre que la température de Curie pour les couches ultraminces de cobalt peut être très proche de la température ambiante, un élément important à prendre en compte

lors de l'analyse du comportement magnétique de nos dépôts d'épaisseur < 2 monocouches. Les films Co/Pd(111) sont relativement rugueux (croissance 3D) et l'interface Co/Pd contribue négativement à la réponse magnéto-optique ce qui complique l'analyse des résultats [**PRZ06**]. Les dépôts de moins de 2 monocouches de Co sur Pt(111) à température ambiante donnent lieu à la formation d'îlots bi-atomiques de Co avec une large distribution de taille [**WEI04**]. Concernant les propriétés magnétiques, un dépôt de 0.4 monocouche de Co possède une température de blocage en dessous mais proche de la température ambiante [**WEI04**].

Cette courte revue bibliographique spécifique démontre que les physiciens ont depuis de nombreuses années mis en place une approche couplant les mesures magnétiques *in situ* à des observations de la croissance pour corréler les modes de croissances et les propriétés magnétiques le plus finement possible. Très peu de groupes d'électrochimie ont eux aussi tenté d'utiliser des caractérisations magnétiques *in situ*. Au nombre des techniques utilisées, on peut citer les mesures AGFM (Alternating Gradient Field Magnetometry) et les mesures magnéto optiques par effet Kerr (MOKE), toutes deux compatibles avec l'environnement électrochimique, au prix de certaines adaptations spécifiques pour installer une cellule électrochimique sous contrôle potentiostatique.

L'AGFM électrochimique est une technique de mesure qui autorise une sensibilité sub-monocouche à l'air ou sous atmosphère contrôlée. Le principe de l'AGFM repose sur l'application d'une force générée par un gradient (alternatif) de champ magnétique sur l'échantillon aimanté suspendu au bout d'une fine tige de verre. La force exercée sur l'échantillon déforme la tige qui est fixée sur une céramique piézoélectrique (bimorphe). La déformation de la céramique génère une tension électrique proportionnelle à la force, elle-même proportionnelle à la composante de l'aimantation le long du gradient de champ. La fréquence de mesure est calée sur la fréquence de résonance mécanique de la tige de verre (typiquement 20 Hz). L'utilisation *in situ* de l'AGFM a posé des problèmes délicats liés à la formation d'un ménisque à l'interface électrode – solution – air. Le meilleur AGFM électrochimique a été développé dans les années 2000 à l'Université de Porto Alegre au Brésil. Il a notamment permis la caractérisation magnétique *in situ* (avec le champ parallèle ou perpendiculaire) avec une sensibilité sub-monocouche des systèmes Ni, Co et Fe/Au(111) [**CAG00,GUN01a,GUN01b,GUN04,BOR06**] ainsi que de multicouches Cu/Co [**GUN01c**]. Ces études ont été les premières à montrer que les films Co et Fe/Au(111) présentent une anisotropie perpendiculaire d'aimantation pour une épaisseur inférieure à 1.7 MC (Co) [**CAG00,GUN01a**] et environ 2 MC (Fe) [**GUN01a,GUN01b,GUN04**]. Les dépôts de nickel sont magnétiques au dessus de 5 MC et ils sont toujours aimantés dans le plan [**GUN01a,ALL07**]. La vitesse de mesure avec la technique AGFM est assez lente, typiquement 3 points/s pour une fréquence de résonance de la tige de 20 Hz. Cette limitation autorise de mesurer en temps réel l'aimantation à champ constant pendant le dépôt. Pour mesurer un cycle d'hystérésis, il faut stopper le dépôt et le stabiliser. Le temps d'acquisition d'un cycle peut prendre quelques minutes.

La technique MOKE paraît plus adéquate pour s'intégrer dans un environnement électrochimique. Le premier montage combinait STM, cellule électrochimique et effet Kerr pour étudier les propriétés magnétiques de Co et Fe sur Cu(001) [**SCH96**]. Les contraintes géométriques ne permettaient que la configuration longitudinale et la sensibilité permettait de montrer qu'un dépôt Fe/Cu(100) est aimanté dans le plan au-delà de 1.5.MC. Le groupe d'Abruna a conçu un montage avec une cellule montée sur un support tournant fixé entre deux bobines pour mesurer n'importe quelle composante de l'aimantation [**HAM02**], notamment pour étudier le dépôt Co/Au(111), le dépôt de bicouches Co/Cu et de multicouches Cu/Co [**HAM03**]. La sensibilité et le rapport signal sur bruit de mesures ne permettaient cependant pas de caractériser des films plus minces que 10-15 MC. Le groupe de Morin a étudié le système Ni/Ag(111) [**POD03**] avec un rapport signal/bruit nettement amélioré et une sensibilité permettant de mesurer l'aimantation de films de nickel de 4 MC. Les résultats ont montré une aimantation dans le plan du dépôt quelque soit l'épaisseur de Ni. Dans ce travail le dépôt était stabilisé sous contrôle de potentiel pour acquérir et moyenner un cycle magnétique. Enfin, en collaboration avec l'IEF, Gündel [**GUN04**] a comparé les mesures AGFM et les mesures MOKE *in situ*, avec, dans les deux cas une sensibilité sub-monocouche pour le cas du système Fe/Au(111), pour lequel il a été observé une réorientation de la direction de facile aimantation citée plus haut.

Comme nous l'avons expliqué dans le **Chapitre 3**, nous avons amélioré la vitesse d'acquisition de mesure tout en conservant une sensibilité sub-monocouche ce qui permet l'acquisition de 2 cycles d'hystérésis par seconde. Dans ce chapitre, nous abordons les mesures magnétiques (mesures magnéto optiques par effet Kerr, désignées dans la suite par l'acronyme anglais (MOKE pour magnetoptical Kerr effect) et leur analyse détaillée. Les substrats Au(111) que nous avons utilisés sont des films d'or déposés sur mica ou sur silicium. Leur structure et leur morphologie sont décrites dans le **Chapitre 4**. Apres une description du protocole de mesures MOKE avec l'acquisition de cycles *M* - *H* in situ en temps réel, on montrera qu'il se produit une transition de réorientation hors plan → parallèle au plan de l'aimantation du film autour de 1.5 MC, à partir de mesures MOKE en configuration perpendiculaire (PMOKE) et longitudinale (LMOKE). La suite du chapitre continue avec l'influence de la couverture de cuivre pour étudier le comportement magnétique des dépôts multicouches (épaisseur > 3 MC). La dernière partie de ce chapitre concerne enfin les mesures magnétiques dans le régime de croissance de la bicouche de cobalt en étroite relation avec les observations STM du **Chapitre 4**. On verra qu'elles apportent des éléments supplémentaires sur la transition de l'aimantation hors plan dans le plan de dépôt lors de la coalescence des îlots de cobalt déjà observée par AGFM [**CAG00**].

2. Procédure expérimentale

La procédure de mesure consiste tout d'abord à monter l'échantillon (juste après recuit dans la flamme) dans la cellule électrochimique et installer l'ensemble sur le montage magnéto-optique. On

commence par régler l'alignement du faisceau sur les deux photodiodes en recherchant le signal maximum sur chacune d'elle. On croise ensuite l'analyseur avec le polariseur (c'est-à-dire que l'on recherche l'extinction du signal sur la diode n° 1). L'angle de l'analyseur est alors décalé de 3° **(cf. chapitre 3)** [**BER 99**].

2.1 Compensation du diamagnétisme:

Pour sonder exclusivement le magnétisme du cobalt il faut compenser le signal magnétique provenant des différents composants de la cellule électrochimique. En effet le faisceau laser traverse une fenêtre en verre et l'électrolyte (épaisseur 8.5 mm) avant de se réfléchir sur la surface de l'échantillon. En l'absence de tout dépôt, on mesure une rotation Kerr résultant du diamagnétisme de l'eau, du verre et du substrat. L'amplitude du signal dépend principalement de l'épaisseur de la cellule électrochimique et du champ magnétique appliqué. L'épaisseur de 10 mm de la cellule électrochimique a été choisie de manière à pouvoir introduire en solution un tube en verre de 7.6 mm de diamètre contenant la contre électrode.

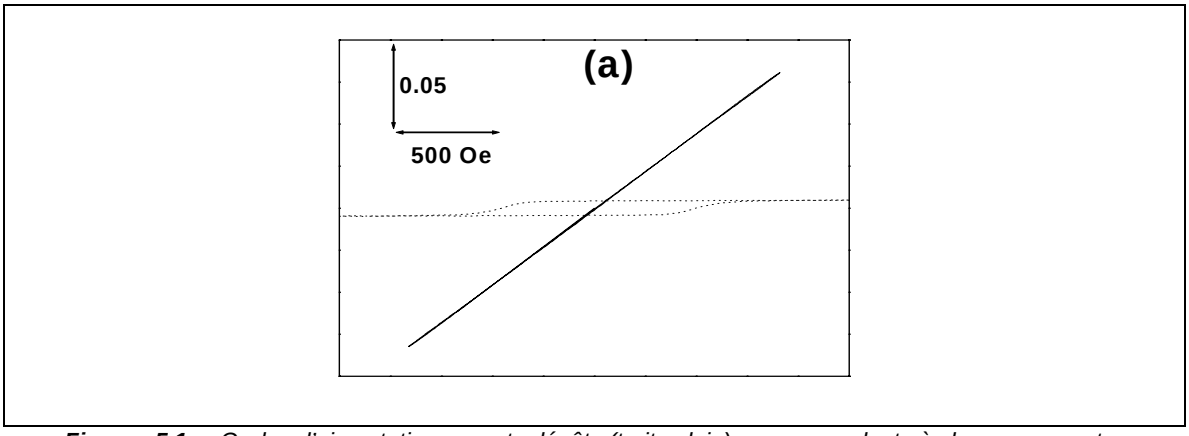


Figure 5.1 *- Cycle d'aimantation avant dépôt (trait plein) correspondant à la composante diamagnétique de l'ensemble de la cellule électrochimique. Cycle correspondant à un dépôt de 1.5 monocouche de Co (trait pointillé) après correction de la pente. .*

Pour compenser le signal de l'eau on mesure un cycle d'aimantation avant dépôt c'est-à-dire avec la surface d'or nue en appliquant la même excursion en champ magnétique et avec la même fréquence de balayage (**figure 5.1a**). Avec la cellule utilisée, l'amplitude maximale du signal associé à l'électrolyte est de 0.1 (on rappelle que le signal mesuré est le rapport de deux tensions et qu'il est donc sans unité), ce qui, on le verra plus loin, est environ 30 fois plus grand que le signal associé à une monocouche de cobalt (0.0033 / MC). La contribution de l'électrolyte est compensée numériquement pour obtenir un cycle totalement « plat » (**figure 5.1b**). Une difficulté expérimentale a été d'obtenir une compensation qui reste stable dans le temps, ce qui a nécessité de porter une attention particulière sur les points suivant : (i) l'isolation du banc de mesures vis-à-vis des vibrations

mécaniques du bâtiment et de la lumière ambiante et (ii) la cellule, qui fonctionne sans surpression. La compensation est en outre réactualisée avant chaque dépôt.

2.2 Déroulement d'une expérience

Nous présentons dans la suite le déroulement d'une expérience type pour expliquer le protocole que nous avons suivi pour obtenir les mesures magnéto-optiques. Le potentiel appliqué à l'électrode de travail est initialement 0 V. Une séquence de potentiel est imposée pour effectuer un dépôt/dissolution (**figure 5.2a - courbe noire**) : U = -1.26 V pendant 100 secondes (phase I), le dépôt de Co est stabilisée pendant 5 secondes à -1.15 V/MSE (phase II) puis on applique une rampe de potentiel jusqu'à 0 V (50 mV/s) (phase III). La réponse en courant est enregistrée au cours de la mesure (**figure 5.2a - courbe rouge**). L'évolution de la réflectivité en fonction du temps est acquise en même temps (**figure 5.2b**). On y distingue clairement les 3 phases énoncées précédemment : diminution de la réflectivité (phase I), stabilisation du signal (phase II) puis augmentation de la réflectivité (phase III). Un premier point clé de l'expérience est la stabilisation du dépôt de cobalt durant la phase II. Celle ci est obtenue en appliquant un potentiel intermédiaire entre le potentiel de dépôt et celui de dissolution. La **figure 5.2** montre que pour *U* = -1.15 V, le signal de réflectivité est bien stable pendant 5 secondes. Pour les expériences plus longues, notamment celles où l'on déposera du cuivre par-dessus le cobalt, l'ajustement de ce potentiel doit être très précis pour que la vitesse de dépôt ou de dissolution de la couche de cobalt reste inférieure 0.1 MC/min.

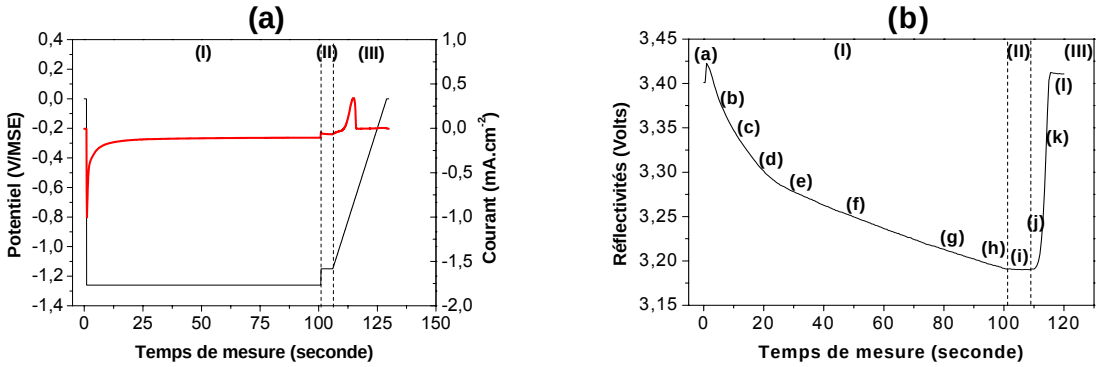


Figure 5.2 *- Figure décrivant le déroulement d'une expérience de mesures PMOKE in situ pour un dépôt de 3.4 MC à U = -1.26 V. (a) Séquence de potentiel (ligne noire) et courant électrochimique (ligne rouge). La phase I correspond à un dépôt de 100 s à U = -1.26 V. La phase II correspond à la stabilisation du dépôt au potentiel U = -1.15 V pour moyenner les cycles M – H. La phase III correspond à la dissolution du film. La charge anodique sera utilisée pour déterminer l'épaisseur finale du film. (b) Signal de réflectivité mesuré tout au long de l'expérience.*

Pendant le dépôt on applique un champ magnétique alternatif et le signal MOKE est enregistré en permanence à la fréquence d'échantillonnage de 1 kHz, soit 500 points / cycle pour atteindre la

fréquence de 2 cycles/s. L'acquisition des données magnétiques est synchronisée avec celles des données électrochimiques. Il est important de noter que pour obtenir des cycles *M* – *H* fermés, i.e., le premier et le dernier point du cycle se superposent au bruit près (qui vaut dans notre cas 0.1 monocouche de Co), il faut que la vitesse de dépôt soit inférieur à 0.2 MC/s. La variation d'épaisseur du film est alors négligeable pendant le temps nécessaire à l'acquisition (0.5 s) d'un cycle complet *M* – *H*.

Sur la **figure 5.3**, nous montrons l'évolution des cycles PMOKE acquis pendant l'application de la routine de potentiel précédente (**figure 5.2a**). Lorsque *U* = 0 V la surface d'or est nue et aucun signal magnétique n'est détecté (**cycle (a)**). Dès que *U* = -1.26 V, le dépôt débute et on enregistre une succession de cycles carrés dont l'amplitude et le champ coercitif augmentent (**cycle (b) – (d)**). Cependant les cycles se referment (**cycle (e)**) et deviennent réversibles (**cycles (f)-(h)**). Le cycle (**i**) correspond à la phase de stabilisation au potentiel *U* = -1.15 V. La dissolution du film provoque (**cycle (j)-(l)**) l'annulation de tout signal magnétique.

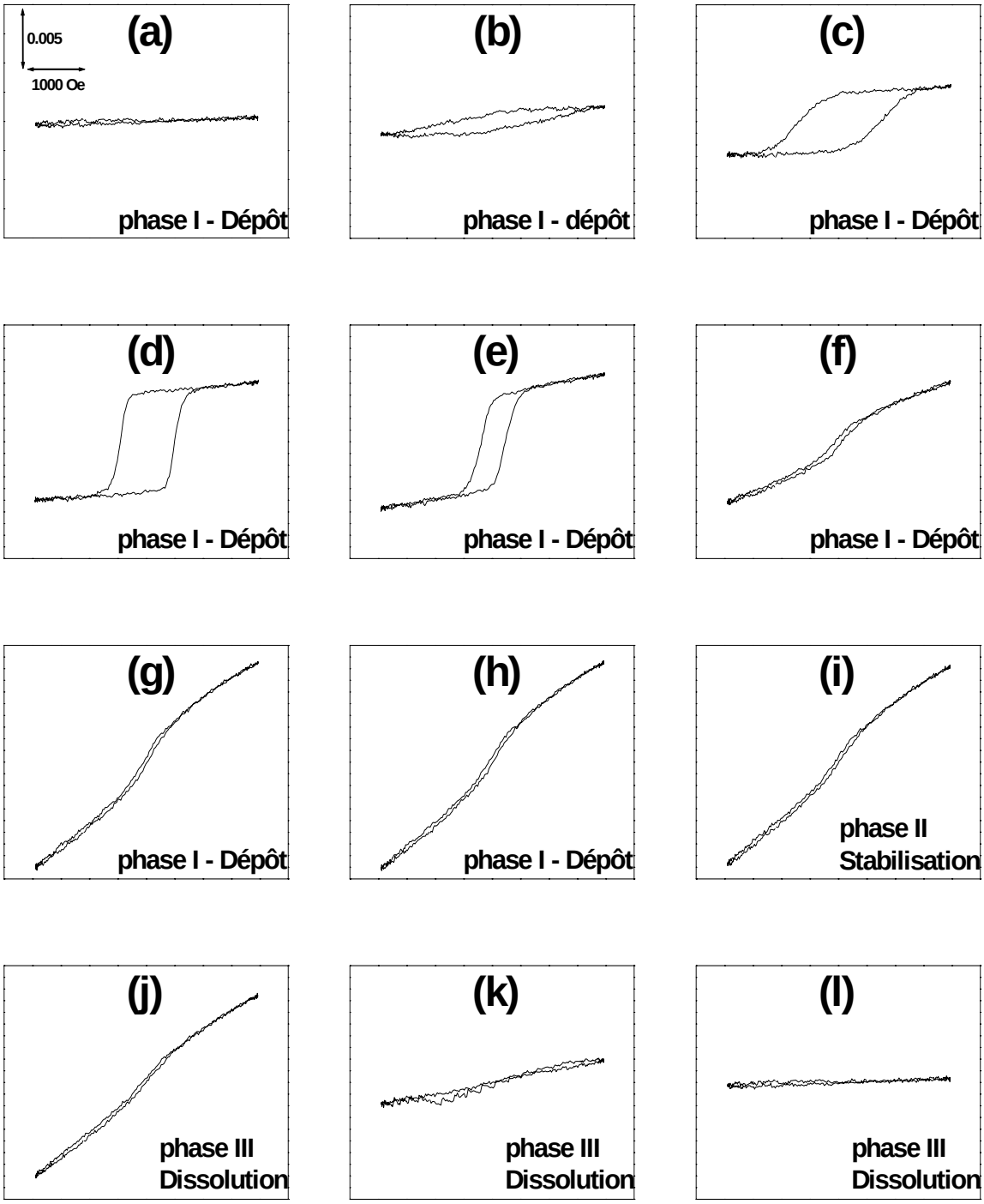


Figure 5.3 *– Extrait d'une séquence complète (2 cycles par seconde) enregistrée pendant l'expérience montrée dans la figure 5.2. Le temps de dépôt est celui indiqué par les mêmes lettres sur la courbe de réflectivité de la figure 5.2b.*

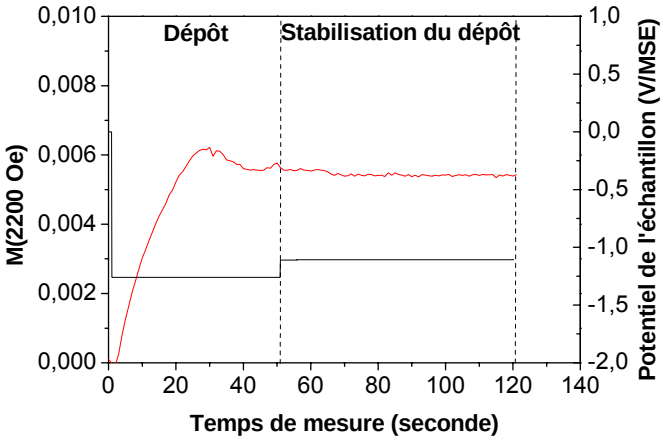


Figure 5.4 *– (courbe rouge) Variations du point du cycle à 2200 Oe en fonction du temps, pendant le dépôt, et le temps de stabilisation. (Courbe noire) routine de potentiel. Notez la stabilité du signal magnétique au potentiel de stabilisation.*

Les variations de l'aimantation (mesurée pour H = 2200 Oe) en fonction du temps de dépôt (**figure 5.4**, courbe rouge) montrent qu'il est possible de stabiliser le dépôt de cobalt, aussi mince soit–il. La mesure du signal magnétique permet d'ajuster finement la valeur du potentiel de stabilisation.

Pour déterminer le comportement magnétique du cobalt à partir d'une série de cycles d'hystérésis comme ceux de la **figure 5.3**, nous avons procédé à une analyse automatisée des séquences de cycles d'aimantation. L'analyse permet de tracer des courbes transitoires en fonction du temps (2 points/s) de l'aimantation de l'échantillon pour un champ fixe M_H, de l'aimantation rémanente (M_R), ainsi que le champ coercitif (H_C). Dans la suite on trace aussi le rapport M_R / M_H, pour déterminer l'orientation de l'aimantation rémanente par rapport à la normale à la surface et la transition d'aimantation hors plan → parallèle au plan. Le champ coercitif sous certaines conditions nous renseigne indirectement sur l'anisotropie magnétique du dépôt. La **Figure 5.5** montre les courbes transitoires relatives à l'expérience montrée dans les **figures 5.2** et **5.3**.

L'analyse de ces courbes sera discutée plus loin. Dans le but de corréler le comportement magnétique avec la morphologie du dépôt, il est nécessaire de connaître l'épaisseur de dépôt. Pour ce faire, nous avons réalisé ce type d'expérience pour des temps de dépôts variables pour déterminer l'épaisseur de cobalt correspondant aux points caractéristiques des transitoires. Il suffit pour cela d'arrêter le dépôt au temps considéré selon le même protocole que ci-dessus

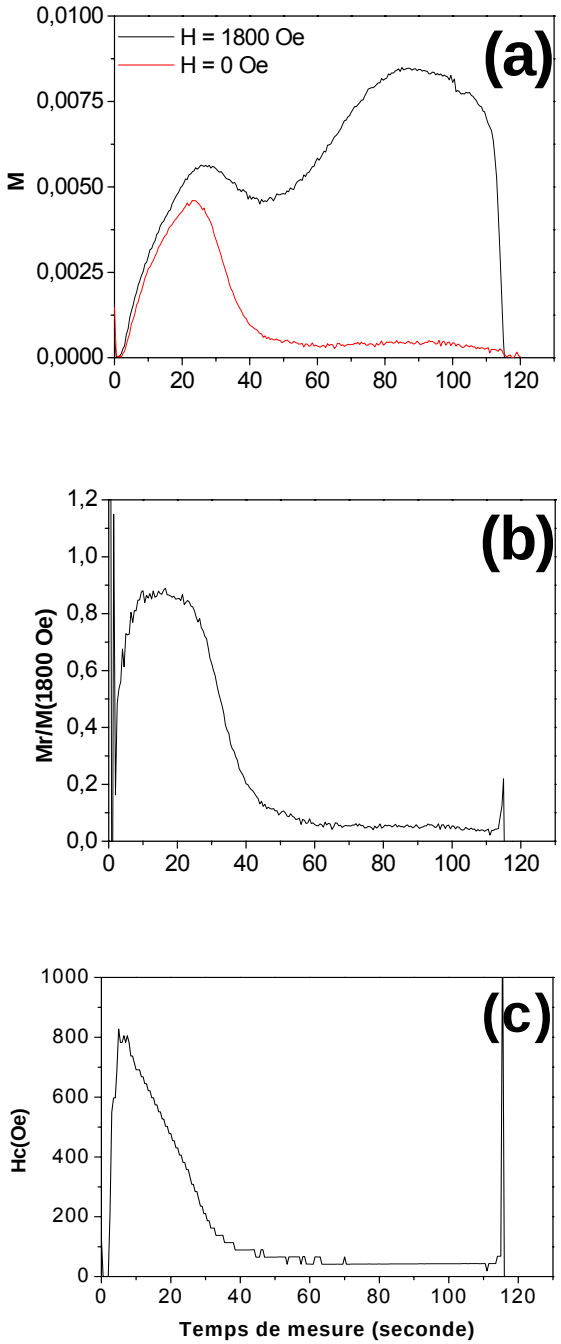


Figure 5.5 *- Courbes transitoires montrant les variations (en fonction du temps): (a) M_R et M_{1800Oe}, (b) M_R / M_{1800Oe} et (c) H_C. Les données correspondent à l'expérience montrée dans la figure 5.3.*

2.3 Calibration temps – épaisseur

Jusqu'à présent nous disposons de mesures magnétiques en fonction du temps de dépôt et nous connaissons l'épaisseur de cobalt pour quelques points caractéristiques des courbes transitoires. Pour corréler en *temps réel* les mesures magnétiques avec l'épaisseur du film en cours de croissance, il faut transformer l'échelle des temps en une échelle d'épaisseurs. Nous avons utilisé les mesures de la réflectivité de surface comme mesure de l'épaisseur. En effet, les indices optiques du cobalt et de l'or sont significativement différents, ce qui confère à la mesure de la réflectivité une grande sensibilité à l'épaisseur de cobalt.

L'expérience décrite dans le paragraphe précédent a été répétée pour plusieurs temps de dépôt (pour un potentiel fixe) de manière à faire varier l'épaisseur t_{Co} (celle-ci est mesurée à partir de la charge anodique). La procédure est similaire à celle décrite au **Chapitre 4**, pour mesurer la vitesse de dépôt.

La **figure 5.6** revient plus en détail sur les variations du signal de réflectivité. Au temps t = 0, la mesure du signal de réflectivité est celui de l'or nu. Lors du saut de potentiel pour initier le dépôt de cobalt on observe, *avant* le dépôt, une brusque augmentation de la réflectivité. Ce saut traduit une modification des propriétés diélectriques de la double couche électrochimique dues aux variations de la charge de surface qui devient négative (ce qui entraîne notamment la désorption des anions et la formation de la reconstruction en chevrons de Au(111)). Le saut de réflectivité à t = 1 seconde n'est donc pas dû au dépôt lui-même. La réflectivité de la surface baisse ensuite de manière continue à mesure que le cobalt se dépose. Lors de la phase de stabilisation du dépôt à -1.13 V le signal de réflectivité reste bien constant ce qui confirme que le film est stabilisé électrochimiquement (pas de dissolution ni de dépôt). Enfin, lors de la phase de dissolution du dépôt le signal de réflectivité augmente pour revenir à une valeur proche de sa valeur initiale mesurée sur l'or nu. En polarisant l'échantillon sous 0 V/MSE pendant 1 à 2 minutes on retrouve la valeur du signal avant dépôt. Il se produit certainement un réarrangement de la structure de surface diminuant ainsi la rugosité. On ne considèrera dans la suite que la variation relative de réflectivité $\Delta R/R_0$ (R_0 étant la réflectivité de la surface d'or) qui est uniquement reliée à l'épaisseur du dépôt de cobalt t_{Co}.

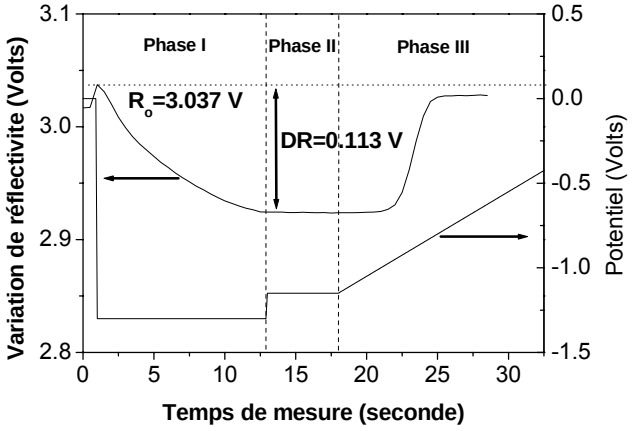


Figure 5.6 *- Variations temporelles du signal de réflectivité correspondant à un dépôt à U = -1.3 V/MSE. La séquence de potentiel associée est présentée en insert. L'épaisseur finale est 1,5 monocouche et correspond à une variation relative de réflectivité de 0.037. Le substrat est Au (111)/Mica.*

La même procédure est répétée pour des temps de dépôt variables et pour d'autres potentiels de dépôt. On parvient ainsi à établir des corrélations entre t_{Co} (mesure électrochimique) et les variations relatives de la réflectivité $\Delta R/R_0$ mesurée en fin de dépôt pendant la phase de stabilisation (phase II) La **figure 5.7** montre les variations $\Delta R/R_0$ en fonction de l'épaisseur de cobalt. Les différents symboles correspondent à différents potentiels de dépôt pour un faisceau de 1 mm de diamètre. Les triangles correspondent à des mesures similaires avec un faisceau dilaté de 4 mm de diamètre. Les points correspondent en outre à des expériences réalisées avec différents substrats de Au/mica et à différents potentiels de dépôt. Même s'il existe une certaine dispersion des mesures, ces données révèlent deux points importants.

- Tous les points sont globalement sur une même courbe indépendamment du potentiel appliqué.
- La mesure est indépendante du diamètre de la zone sondée par le faisceau laser.

Ce dernier résultat est intéressant car il indique que l'épaisseur du dépôt est uniforme sur toute la surface ce qui est cohérent avec les études antérieures [**PROD07**].

Nous avons aussi comparé les mesures de réflectivité en configuration polaire avec elles que nous avons faites en configuration longitudinale avec un angle d'incidence à l'interface solution / Co de 32°. La **figure 5.8** présente la superposition de ces deux résultats. Les données montrent qu'il existe un bon accord entre les deux types de configuration MOKE.

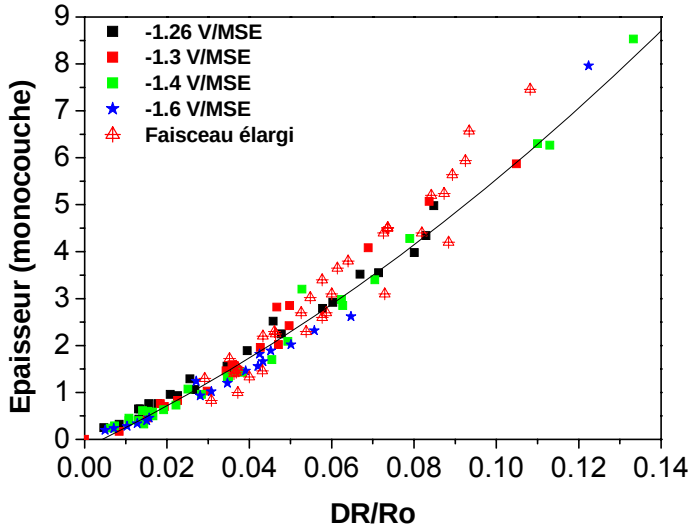


Figure 5.7 *- Corrélations entre l'épaisseur t_{Co} et $\Delta R/R_0$ pour un ensemble d'expériences PMOKE réalisées à plusieurs potentiels de dépôt. Les triangles représentent les mesures réalisées avec un faisceau élargi. La courbe continue est le meilleur ajustement polynomial de degré 3 pour représenter épaisseur =f(DR/Ro).*

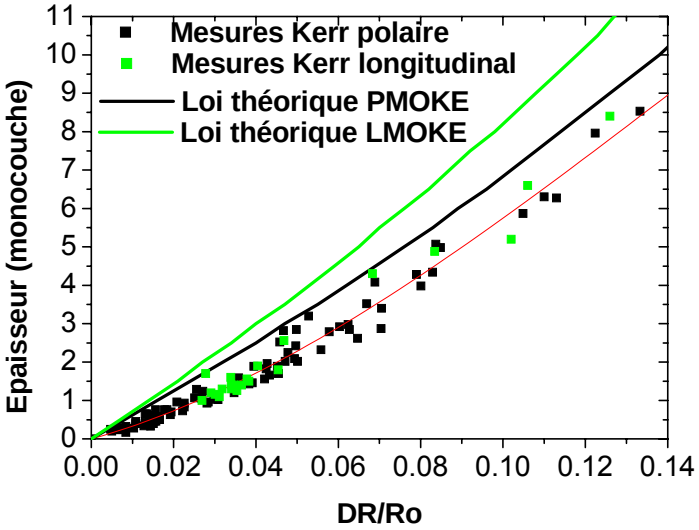


Figure 5.8 *- Corrélations entre l'épaisseur t_{Co} et $\Delta R/R_0$ pour un ensemble d'expériences PMOKE et MOKE longitudinal. Noter le bon accord entre les différentes mesures qui se placent sur une même courbe. La courbe en rouge est le meilleur polynôme du 3ème degré représentant les mesures expérimentales, la courbe verte est la courbe théorique du système à trois couches solution/Co/Au(100 nm).*

2.4 Discussion

Dans la configuration optique du montage PMOKE, le champ électrique de l'onde incidente est perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation s). Le coefficient de réflectivité r_{ss} pour le système solution/Co/Au(111) est celui de 3 milieux et s'écrit d'après [**BOR**]:

$$r_{ss} = \frac{r_{ss}^{solution/Co} + r_{ss}^{Co/Au} e^{2i\beta}}{1 + r_{ss}^{solution/Co} r_{ss}^{Co/Au} e^{2i\beta}} \qquad (\textbf{E.5.1})$$

$$\beta = \frac{2\pi n_{Co} e_{Co} \cos\theta_{Co}}{\lambda} \qquad (\textbf{E.5.2})$$

Où β est fonction de l'épaisseur de cobalt $\mathbf{t}_{Co}$, de l'indice du cobalt n_{Co} et de la longueur d'onde λ du laser et le coefficient de réflectivité à l'interface de deux milieux solution et Au est :

$$r_{ss}^{Solution/Au} = \frac{n_{solution}\cos\theta_{solution} - n_{Au}\cos\theta_{Au}}{n_{solution}\cos\theta_{solution} + n_{Au}\cos\theta_{Au}} \qquad (\textbf{E.5.3})$$

avec $\theta_{solution}$ l'angle d'incidence dans la solution, θ_{Au} l'angle de réfraction dans Au, $n_{solution}$ est l'indice de la solution à 633 nm (1.33) et n_{Au} l'indice de Au à 633 nm (0.2 + 3i). Le signal sur la photodiode 2 est sensible aux variations d'intensité du laser c'est-à-dire au module carré de la réflectivité $|r_{SS}|^2$. Le calcul numérique de ces expressions a permis de déterminer le comportement théorique de la variation relative de réflectivité en fonction de l'épaisseur de Co. Les courbes en trait continu noir et vert dans la **figure 5.8** ont été calculées pour le système à 3 milieux solution/Co/Au(100 nm). On s'aperçoit que les deux courbes calculées sont sensiblement différentes selon la configuration PMOKE et LMOKE. Dans la configuration PMOKE, la mesure expérimentale est voisine de la courbe calculée, avec un décalage sensiblement constant. Une raison possible de ce décalage est la rugosité du substrat. Les valeurs utilisées pour l'évolution des courbes théoriques sont précisées dans le **Tableau 3.4**.

Dans la suite, nous avons approximé les points expérimentaux par un polynôme de degré 3 en imposant le terme d'ordre zéro nul pour représenter les variations de réflectivités relatives en fonction de l'épaisseur. Nous utiliserons pour la suite cette expression pour transformer l'échelle des temps en échelle des épaisseurs.

$$Epaisseur = 30x + 350x^2 - 820x^3 \quad \text{avec} \quad x = \Delta R/R_0 \qquad (\textbf{E.5.4})$$

3. Mise en évidence de la transition de réorientation de l'aimantation :

La **figure 5.9** présente les cycles d'aimantation acquis pendant un dépôt de cobalt effectué au potentiel U = -1.3 V/MSE. Les mesures magnéto optiques dans les deux configurations PMOKE (colonne de gauche) et LMOKE (colonne de droite) sont représentées. Les mesures correspondent à deux expériences indépendantes car il n'est pas possible d'appliquer le champ magnétique dans les deux directions sans changer d'électroaimant.

L'épaisseur du dépôt, donnée avec chaque cycle, est extraite des mesures de réflectivité comme nous l'avons expliqué plus haut. La limite de détection d'un signal magnétique en configuration PMOKE est de 0.1 MC et 0.5 MC en configuration LMOKE. L'évolution des cycles PMOKE est complémentaire à celle des cycles LMOKE :

- **Pour t_{Co} < 1.5 MC**, les cycles PMOKE sont carrés et ouverts avec une forte rémanence (M_R/M_S ~0.9). Parallèlement aucun signal n'est détecté en LMOKE. Ceci indique que jusqu'à cette épaisseur, l'axe de facile aimantation du dépôt de Co est perpendiculaire au plan de la couche.
- **Pour t_{Co} > 1.5 MC**, les cycles LMOKE sont presque carrés, alors que les cycles d'hystérésis en PMOKE deviennent progressivement réversibles et linéaires et sans rémanence (noter que le champ appliqué est trop faible pour saturer l'échantillon en PMOKE). C'est le signe d'un axe de facile aimantation parallèle au plan de la surface.

On peut donc affirmer qu'un basculement de l'aimantation hors plan → dans le plan de dépôt a lieu à une épaisseur critique t^* ~ 1.5 MC. La **figure 5.10** montre l'analyse complète de ces deux expériences. Les différentes courbes en fonction de l'épaisseur de cobalt mettent en évidence que $M_{1000Oe}(\perp)$ (où $\perp$ désigne ici la composante perpendiculaire de l'aimantation) présente deux maxima vers t^* = 1.5 MC et 2.8 MC. $M_R(\perp)$ passe par un maximum vers 1.5 MC et s'annule à 2 MC. Par opposition $M_{380Oe}(//)$ et $M_R(//)$ (où // désigne ici la composante de l'aimantation dans le plan) deviennent non nuls pour une épaisseur supérieure à t^*. De même le rapport $M_R/M_{1000Oe}(\perp)$ vaut 90% et décroît au-delà de t^* (1.5 MC) et s'annule vers 2 MC alors que le rapport $M_R/M_{380Oe}(//)$ devient non nul au-delà de t^*. Enfin le champ coercitif $H_C(\perp)$ atteint un maximum à 550 Oe à 0.5 MC. $H_C(//)$ prend une valeur constante de 125 Oe à partir de 2.8 MC. L'influence du potentiel sur le basculement de l'aimantation sera abordée dans la dernière section de ce chapitre.

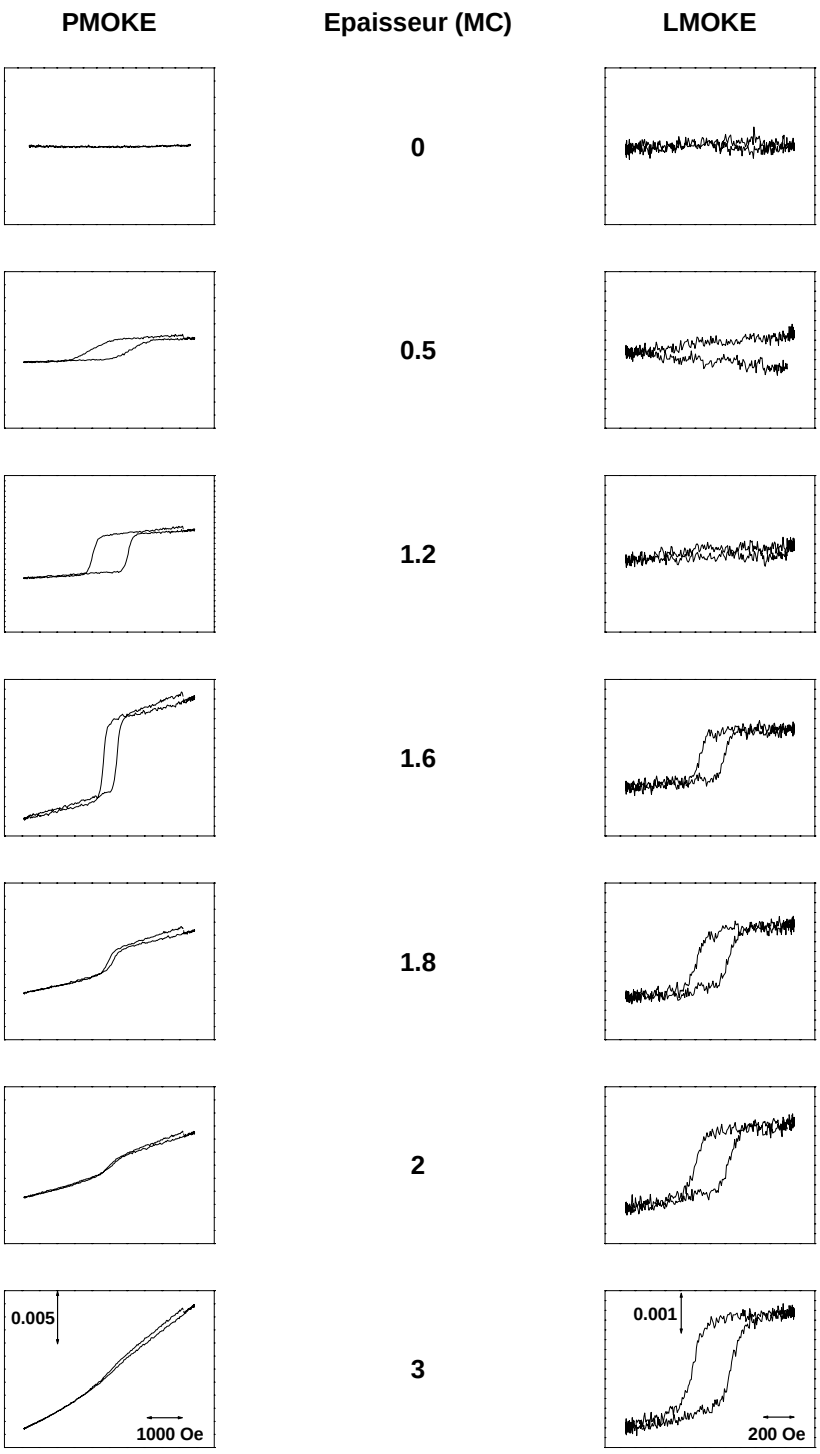


Figure 5.9 *- Séries de cycles d'aimantation MOKE mesurés en configurations polaire (colonne de gauche) et longitudinale (colonne de droite) pour un dépôt de cobalt réalisé au potentiel U = -1.3 V/MSE. Les nombres dans la colonne du milieu sont les épaisseurs (en monocouche) correspondant aux cycles de la même ligne. Les changements de ligne de base en LMOKE (pour t_{Co} < 1.5 MC) sont dus à la sensibilité de la mesure LMOKE à l'aimantation perpendiculaire.*

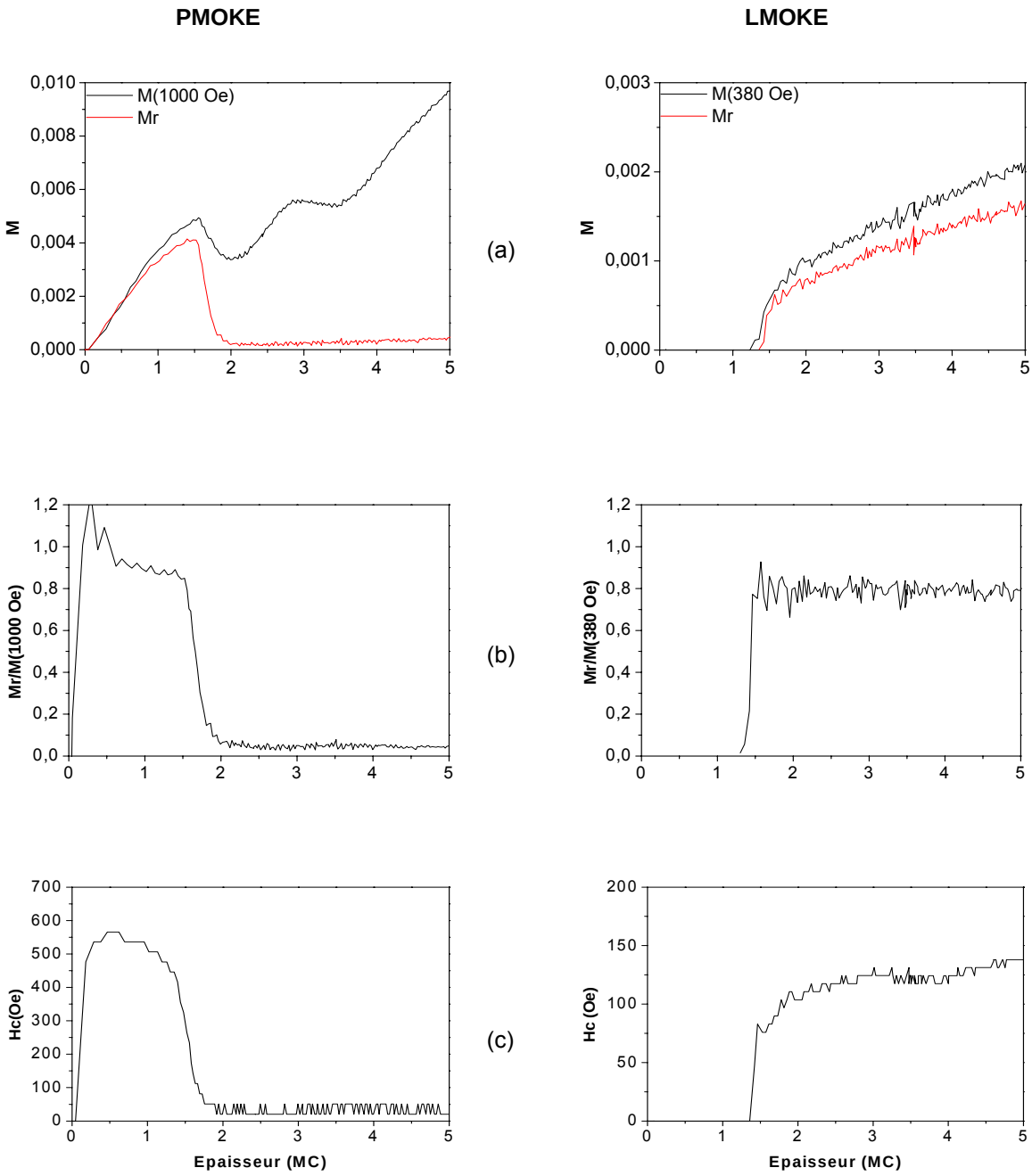


Figure 5.10 *- Résultats des analyses des mesures PMOKE (colonne gauche) et LMOKE (colonne droite) pour un dépôt de cobalt réalisé au potentiel U = -1.3 V/MSE. (a) Variations de M_{1000Oe} (PMOKE) et M_{380Oe} (LMOKE) en fonction de l'épaisseur (courbe noire). Variations de M_R en fonction de l'épaisseur (courbe rouge). (b) Evolution du rapport M_R/M_{1000Oe} (PMOKE) et M_R/M_{380Oe} (LMOKE) en fonction de l'épaisseur. (c) Evolution du champ coercitif en fonction de l'épaisseur.*

4. Formation de bicouches Cu/Co/Au(111):

Ce système a été étudié auparavant par PMOKE *ex situ* en déposant *in situ* (sous contrôle de potentiel) le cuivre par-dessus le cobalt [**CAG01**]. Une épaisseur de basculement de l'aimantation t^*_{Cu} ~ 8 MC a été déterminée (cf. **Tableau 3.2**) Dans cette partie nous étudions en temps réel l'influence du dépôt de cuivre sur l'anisotropie magnétique de la couche de cobalt. On verra que les mesures électrochimiques et magnétiques permettent de déduire des informations sur les modes de croissance du cuivre. On verra aussi que la couverture de cuivre permet de maintenir un axe de facile aimantation perpendiculaire au plan au-delà de 1.5 MC de cobalt, ce qui sera très utile pour analyser en détails les mesures magnétiques lorsque l'épaisseur de cobalt excède 2 MC, c'est-à-dire que l'axe de facile aimantation est parallèle au plan.

4.1 Procédure expérimentale :

Le potentiel de Nernst du couple Cu^{2+}/Cu d'une solution 0.5 mM de $CuSO_4$ (-0.38 V/MSE) est plus positif que le potentiel de stabilisation (U = -1.11 V) du film de cobalt (**figure 5.2a**). En ajoutant à la solution des ions Cu^{2+}, il est donc possible de déposer du cuivre *sur* le cobalt durant la phase de stabilisation. Le déroulement d'une expérience est le suivant. On réalise d'abord un premier dépôt de cobalt dans les conditions souhaitées. Dans le cas de la **Fig. 5.11**, la durée du dépôt est 100s au potentiel U = -1.26 V : l'épaisseur du film est t_{Co} = 3.4 MC (mesure de la charge lors de la dissolution). On effectue un dépôt identique (100s à -1.26 V) et une manière de vérifier la reproductibilité du procédé est de superposer le signal de réflectivité correspondant aux deux dépôts. La **figure 5.11b** montre que les deux courbes de réflectivité se superposent quasi parfaitement.

Durant la phase de stabilisation (**phase II**) au potentiel U = -1.11 V (**figure 5.11.a**), la solution de cobalt est remplacée par une solution contenant des ions Cu^{2+}. Le signal de réflectivité reste d'abord constant, signe de la stabilisation du dépôt de cobalt. La **figure 5.11b** montre que le dépôt de cuivre, responsable des variations du signal de réflectivité, débute vers t = 200s, soit environ 100s après le début de l'injection de la solution de cuivre. Ce temps d'induction résulte du fait qu'il il faut un certain temps pour atteindre une concentration suffisante de cuivre pour initier le dépôt, compte tenu du débit de la solution (1.7 mL/min) et du volume de la cellule (2.2 mL). La dissolution du dépôt Cu/Co/Au(111) est enfin déclenchée lorsque nous considérons avoir déposé suffisamment de cuivre. Celle-ci est réalisée en deux temps.

La **phase III** (**figure 5.11b**) correspond à la dissolution *sélective* du cobalt : pour cela on applique une rampe de potentiel entre -1.11 V et - 0.5 V. A ce potentiel $E[Co^{2+}/Co] < U = -0.5\ V < E[Cu^{2+}/Cu]$), le cuivre est thermodynamiquement stable alors que le cobalt non recouvert se dissout. Le pic de courant correspond à la dissolution du cobalt et la charge anodique permet de mesurer l'épaisseur équivalente de cobalt dissoute. Le potentiel est stabilisé pendant 20 secondes de manière à enregistrer des cycles

d'aimantation. Enfin, la **phase IV** correspond à la dissolution du reste du film Cu/Co. Pour cela on impose une seconde rampe de potentiel entre -0.5 V et 0.2 V.

4.2 Comportement magnétique:

Le comportement magnétique du dépôt en configuration PMOKE pendant les 4 phases est présenté sur les **figures 5.11c-e**. Les cycles d'aimantation complets, sont montrés sur la **figure 5.12**.

- Pendant la **phase I** (dépôt de cobalt), le comportement est identique à celui observé dans la **figure 5.5**. Les cycles *M* - *H* en PMOKE sont ouverts et carrés au départ puis se ferment et prennent une forme linéaire (**figure 5.12** cycles (a) – (f)). Le cycle final (**point f**) indique que l'aimantation est dans le plan de la surface pour t_{Co} **= 3.4 MC** : $M_R/M_{1800Oe}(\perp)$ et $Hc(\perp)$ sont en effet nuls.
- On vérifie que les cycles d'aimantation restent invariants durant la **phase II** (**figure 5.12** cycles (g)-(h)).
- A partir du moment où débute l'injection de la solution de cuivre, il faut attendre un certain temps avant que le dépôt ne se produise (noter que la concentration $[Cu^{2+}]$ varie dans le temps). Le début du dépôt de cuivre correspond à la baisse de la réflectivité de surface et l'augmentation de $M_{1800Oe}(\perp)$ (**figure 5.12** cycles (l)-(m)). $M_R/M_{1800Oe}(\perp)$ atteint 60% et $Hc(\perp)$ augmente jusqu'à 300 Oe. Dans le comportement des cycles *M* - *H* cela se traduit par une re-ouverture des cycles ainsi qu'à un retour vers une forme carrée (**figure 5.12** cycles (l)-(m)).
- La **phase III** (U = -0.5 V) correspond à la dissolution *sélective* du cobalt (à ce potentiel le cuivre est *stable*). On élimine donc les parties du film de cobalt qui sont non recouvertes de cuivre. Cette dissolution s'accompagne instantanément d'une diminution de $M_{1000Oe}(\perp)$ alors que $M_R/M_{1000Oe}(\perp)$ atteint 90 % et $H_c(\perp)$ augmente à 600 Oe. L'amplitude des cycles diminue ensuite plus lentement et se stabilise. Les cycles s'ouvrent encore et se redressent davantage (**figure 5.12** cycles (o)-(q)). Nous notons une légère diminution de l'amplitude de $M_{1000Oe}(\perp)$ après 20s au potentiel -0.5V (fin de la **phase III**). Ce phénomène sera discuté plus loin.
- Enfin, la **phase IV** (rampe de potentiel jusque 0.2 V) correspond à dissolution totale de la bicouche Cu/Co. L'amplitude des cycles diminue et le signal devient nul (**figure 5.12 cycles (r)-(s)**).

Cette expérience démontre que le dépôt de cuivre replace l'axe de facile aimantation hors du plan de l'échantillon si t_{Co} = 3.4 MC. L'analyse complète d'une telle expérience requiert cependant de quantifier le taux de couverture du film de cuivre (cf. plus loin). Les mesures PMOKE *in situ* ont été répétées pour différentes épaisseurs t_{Co}. Les résultats indiquent que l'épaisseur critique de basculement t^*_{Cu} est voisine de 4-5 MC, ce qui est plus faible que la valeur donnée dans le chapitre 3. Nous n'avons pas d'explication pour cette différence.

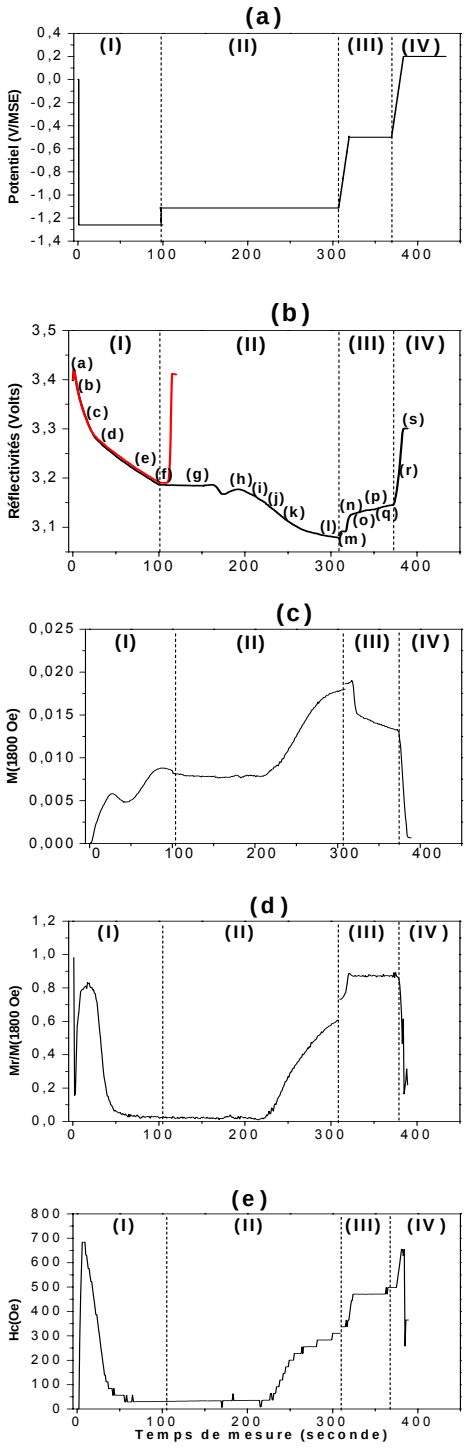


Figure 5.11 *- Figure décrivant le déroulement d'une expérience de mesures PMOKE in situ d'un dépôt de 3.4 MC de cobalt à U = -1.26 V recouvert ensuite de 13.7 MC de cuivre. (a) Séquence de potentiel. La phase I correspond à un dépôt de 100 s à U = -1.26 V. La phase II correspond à la stabilisation du dépôt de cobalt au potentiel U = -1.11 V. Ce potentiel est adéquat pour déposer le cuivre. La phase III correspond à la dissolution du cobalt non recouvert de cuivre. La phase IV correspond à la dissolution du reste du dépôt Cu/Co. (b) Signaux de réflectivité mesurés tout au long de l'expérience (courbe noire) et lors de la mesure précédente (ligne rouge) (figure 5.2c). (c)* $M_{1800Oe}(\perp)$ *(d)* $M_R/M_{1800Oe}(\perp)$ *(e)* $H_c(\perp)$ *en fonction du temps de mesure.*

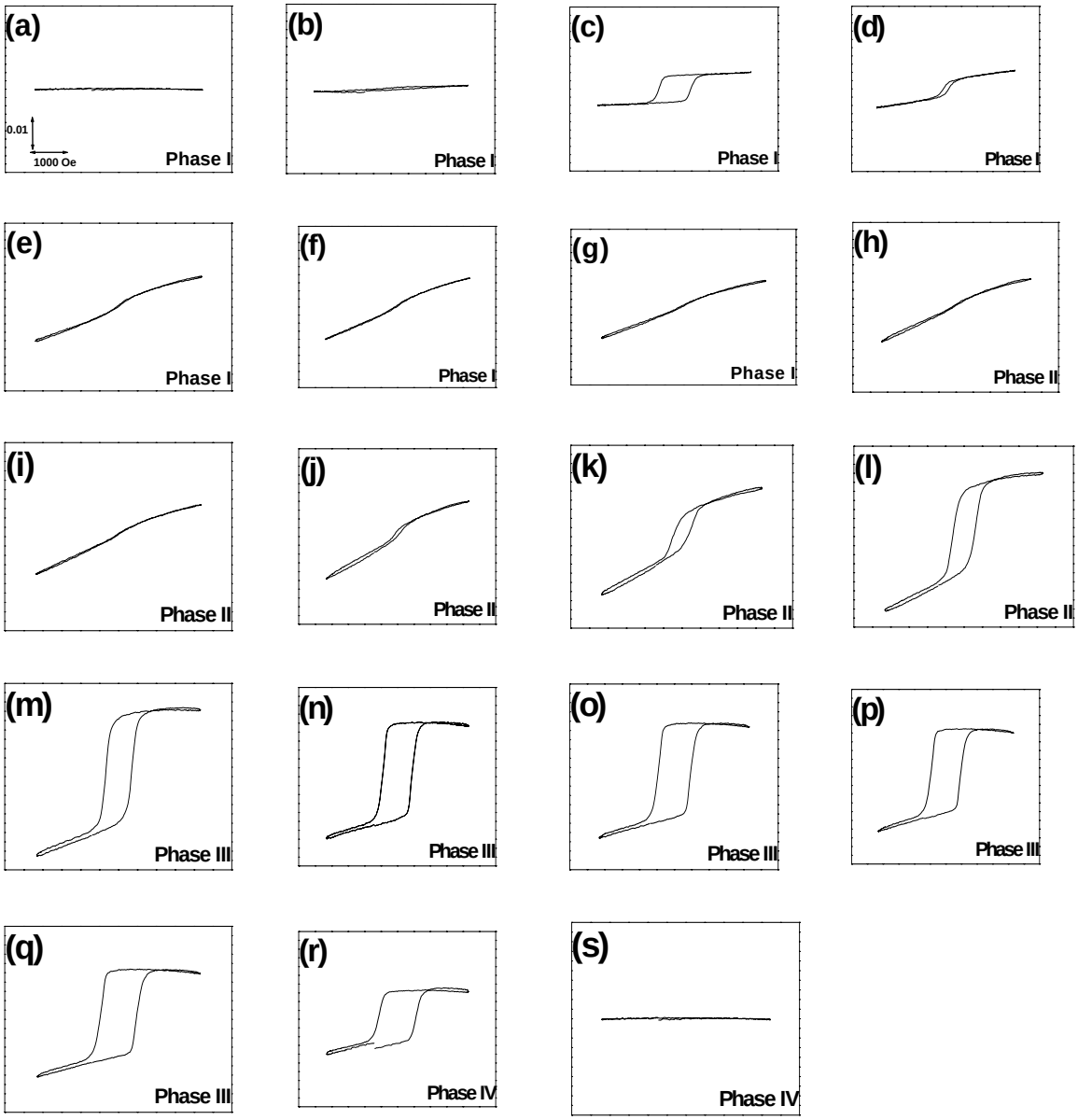


Figure 5.12 *– Série de cycles mesurés correspondant à l'expérience montrée dans la figure 5.11. Les lettres correspondent aux temps indiqués dans la figure 5.11b.*

4.3 Détermination de l'épaisseur et du taux de couverture de cuivre :

La suite de ce paragraphe montre que l'on peut obtenir des informations telles que l'épaisseur t_{Cu}, le taux de couverture θ_{Cu} etc. à partir des mesures électrochimiques et magnétiques. La **Fig. 5.13** décrit de manière schématique l'état de l'échantillon durant les phases III et IV de l'expérience (**Fig. 5.11**). Les flèches indiquent l'orientation locale de l'aimantation. L'exemple correspond à un film de cobalt aimanté dans le plan *avant* dépôt de cuivre (a). Après dépôt de cuivre, l'aimantation est

perpendiculaire sous les îlots de cuivre si $t_{Co} < t^*_{Cu}$ = 4-5 MC (épaisseur critique de basculement mesurée dans nos expériences). Après dissolution *sélective* du cobalt non recouvert par le cuivre (c) l'aimantation devient strictement perpendiculaire. A l'échelle atomique les bords des îlots de cobalt sont vraisemblablement protégés par le cuivre comme le montre la stabilisation du signal magnétique durant la phase III de la **Fig. 5.11** : après la dissolution rapide du cobalt non recouvert confirme cette hypothèse, la mobilité de surface du Cu tend à passiver les bords des îlots.

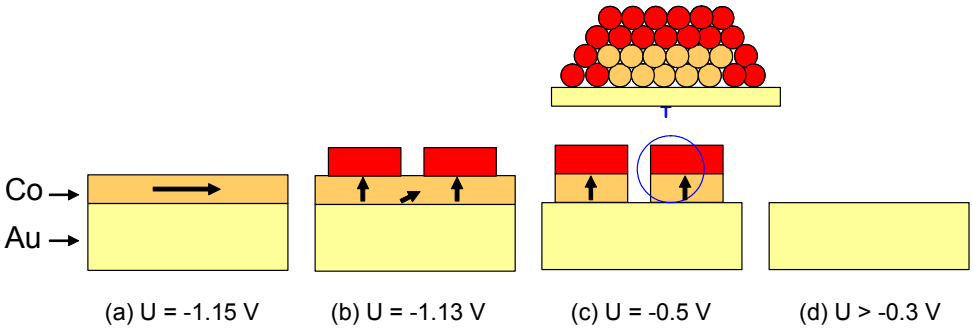


Figure 5.13 *– Schéma de principe de la dissolution en deux temps d'un dépôt Cu/Co pour détecter si la couche de cuivre (rouge) couvre partiellement le film de cobalt (orange). (a) Situation en fin de dépôt de cobalt. Cas où l'aimantation est orientée dans le plan de l'échantillon. (b) Après dépôt de Cu, l'aimantation devient strictement perpendiculaire sous les îlots si localement $t_{Co} < t^*_{Cu}$. et oblique ou parallèle au plan selon la distance entre les îlots de cuivre (voir texte). (c) Situation après dissolution sélective du cobalt non recouvert. A l'échelle atomique, les flans de l'îlot de cobalt sont protégés par des atomes de cuivre qui sont mobiles en surface. (d) C'est la seconde rampe de potentiel : tout le dépôt est dissout.*

Pour déterminer t_{Cu} et θ_{Cu} la procédure suivante est utilisée :

- On réalise une première séquence de dépôt / dissolution de cobalt avec les mêmes paramètres (potentiel, temps etc.), ce qui donne une charge anodique Q_0 que l'on convertit en une épaisseur moyenne t_{Co}, selon la procédure habituelle.
- On réalise ensuite le même dépôt de cobalt, que l'on couvre de cuivre comme nous l'avons expliqué plus haut (**Fig. 5.11**). Ce dépôt est alors dissout en deux temps. La **figure 5.14** revient plus en détail sur les phases III et IV de la **Fig. 5.11**. La **figure 5.14a** donne une représentation temporelle de l'expérience et la **Fig. 5.14b** une représentation de l'évolution du courant électrochimique en fonction du potentiel appliqué au substrat ce qui permet de mieux comprendre la sélectivité de la procédure.
- La charge anodique Q_1 mesurée sous le pic (1) correspond à la fraction du film de cobalt qui se dissout car il n'est pas recouvert de cuivre (**Fig. 5.13b**).
- La charge anodique Q_2 mesurée sous le pic (2) correspond à la dissolution du reste du dépôt Cu/Co.

Connaissant Q_0 et t_{Co} et les charges Q_1 et Q_2, l'épaisseur de cuivre correspond donc à la charge (Q_1 +

Q_2) – Q_0 = 0.4 + 3.7 mC, soit environ 13.7 monocouches en tenant compte de la densité atomique des atomes de cuivre. La fraction du film de cobalt qui se dissout à *U* = -0.5 V est égale à Q_1/Q_0 = 0.4mC / 1mC c'est-à-dire que 40% du film de cobalt a été dissout. On en déduit que le taux de couverture du cuivre θ_{Cu} ~ 60 %. Cette analyse indique clairement que la croissance du cuivre est tridimensionnelle dans les conditions de l'expérience. Il n'existe pas, à notre connaissance d'étude électrochimique de la croissance Cu/Co.

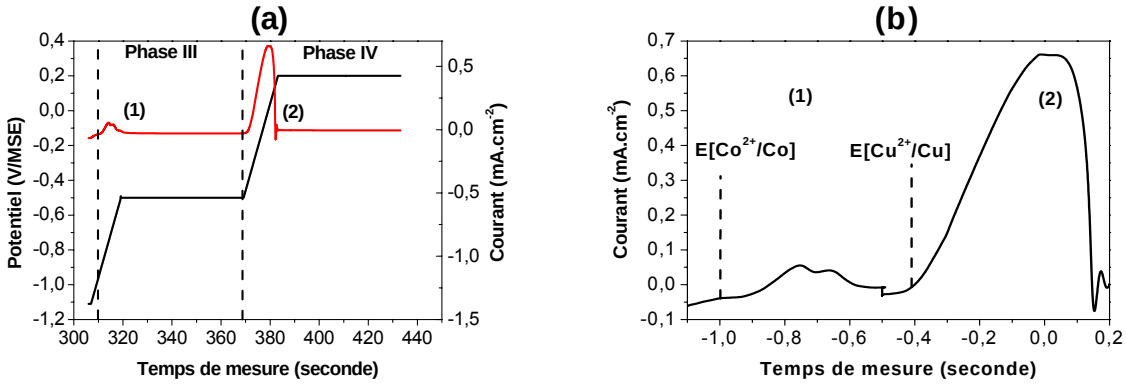


Figure 5.14 *– (a) Séquence de potentiel de dissolution en fonction du temps de mesure (courbe noire). Evolution du courant électrochimique en fonction du temps de mesure (courbe rouge). La dissolution du cobalt non recouvert est marquée par le premier pic anodique (1). Le second pic anodique (2) est la dissolution du reste du dépôt : cobalt + cuivre. (b) Evolution du courant électrochimique en fonction du potentiel appliqué au substrat.*

La **figure 5.15** présente les cycles *M* - *H* enregistrés juste avant (courbe noire, *U* = -1.15 V, **Fig. 5.13a**) et juste après (courbe rouge) la dissolution *sélective* du cobalt (*U* = -0.5 V, **Fig. 5.13c**). A la fin du dépôt de cuivre, l'aimantation moyenne est inclinée par rapport à la normale bien que l'épaisseur de cobalt t_{Co} = 3.4 MC < t^*_{Cu} = 4.5 MC. On peut expliquer ce comportement en supposant que la composante parallèle de l'aimantation provient des zones du film de cobalt non recouvertes de cuivre (**Fig. 5.13b**, cycle noir). En appui de cette interprétation la **Fig. 5.15b** permet de vérifier que l'inclinaison de l'aimantation augmente si le taux de couverture de cuivre est plus petit (θ_{Cu} ~ 0.25, t_{Co} = 3.2 MC < t^*_{Cu} = 4.5 MC). Après dissolution sélective du cobalt, le situation devient identique dans les deux cas avec un cycle *M* – *H* parfaitement carré (**Fig. 5.15** courbes rouge) car les îlots de cobalt ont une épaisseur t_{Co} < t^*_{Cu}. Il est intéressant de remarquer que l'échantillon est quasiment saturé après dépôt de cuivre si θ_{Cu} ~ 0.6 (cycle noir, **Fig. 5.15a**). La comparaison des cycles *M* – *H* rouge et noir révèle une perte d'amplitude de 20% après élimination du cobalt non recouvert, ce qui est significativement plus petit que celle attendue (40%) à partir de la mesure de θ_{Cu} ~0.6. Cette différence indique qu'une partie de la couche de cobalt nue est influencée par les zones recouvertes de cuivre.

Cette interprétation indique que la distance séparant les îlots de cuivre est de l'ordre de grandeur de la longueur d'échange (quelques nm). Noter que la même analyse est impossible lorsque θ_{Cu} ~ 0.25 car l'échantillon n'est pas saturé dans nos conditions (cycle noir, **Fig. 5.15b**).

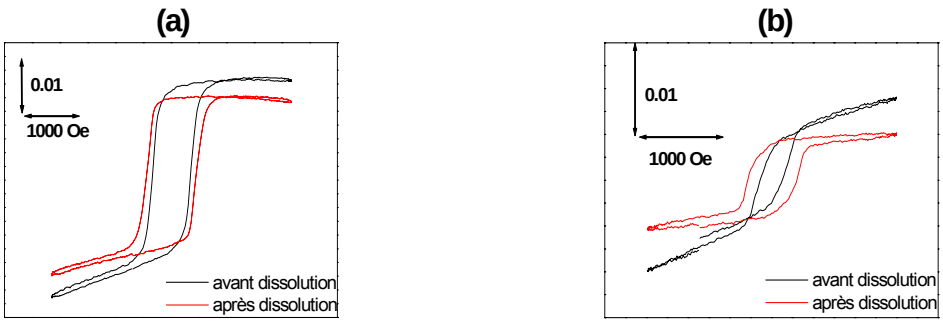


Figure 5.15 *– Comparaisons de mesures M - H avant et après dissolution du Co non recouvert de cobalt. (a) Mesures présentées ci-dessus : dépôt de 3.4 monocouches de cobalt à -1.26 V recouverte de 13.7 monocouches de cuivre qui couvre 60% de la surface. La quantité de cobalt non recouvert dissoute s'élève à 1.4 monocouche. (b) Dépôt de 3.2 monocouches de cobalt à -1.26 V recouverte de 0.8 monocouche de cuivre qui couvre 26 % de la surface. La quantité de cobalt non recouvert dissoute est 2.4 monocouches.*

5 Détermination des constantes d'anisotropie pour t_{Co} > 2 MC:

Dans cette partie nous montrons que les expériences précédentes peuvent être utilisées pour mesurer les différentes constantes d'anisotropie des couches Co/Au(111) car elles nous permettent de mesurer l'aimantation à saturation en configuration PMOKE de films plus épais que 1.5 MC.

5.1 Détermination des constantes d'anisotropie:

Pour déterminer l'angle θ, intervenant dans les équations régissant l'équilibre magnétique d'un film mince (cf. **chapitre 3.2**), il faut pouvoir saturer l'échantillon, ce qui n'est malheureusement pas possible avec le montage PMOKE utilisé dans ce travail lorsque t_{Co} > 2 MC. Après dépôt de cuivre et si θ_{Cu} < 1 il subsiste une composante parallèle de l'aimantation et il n'est pas toujours possible de saturer l'échantillon. Dans ce cas il faut dissoudre le cobalt non recouvert pour obtenir des cycles *M – H* carrés (**Fig. 5.15**). En tenant compte du taux de couverture θ_{Cu}, ces cycles nous permettent de mesurer l'aimantation M_S correspondant à l'épaisseur locale t_{Co} (sous les îlots de cuivre, **Fig. 5.13**). Cette approche n'est valable que si le cycle est bien carré. On écrit alors :

$$M_S(t_{Co} = t_{Co}^{final}) = M_S\,(Cu/Co) / \theta_{Cu}$$

Avec M_S (Cu/Co) l'aimantation à saturation du cycle mesurée avec le film Cu/Co/Au *après dissolution*

sélective du cobalt non recouvert et t_{Co}^{final} l'épaisseur du dépôt de cobalt en fin de phase II.

Cette détermination nous permet alors de calibrer M_S en fonction l'épaisseur t_{Co} dans les conditions de l'expérience, ce qui permet de déterminer θ et d'extraire les différentes constantes d'anisotropie des films. Dans le **chapitre 3.2**, nous avons exprimé l'énergie totale d'un système magnétique par rapport à θ l'angle entre la normale au plan et l'aimantation du matériau. En minimisant l'énergie totale par rapport à l'angle θ (expression **E3.10**), nous avons établi la relation suivante :

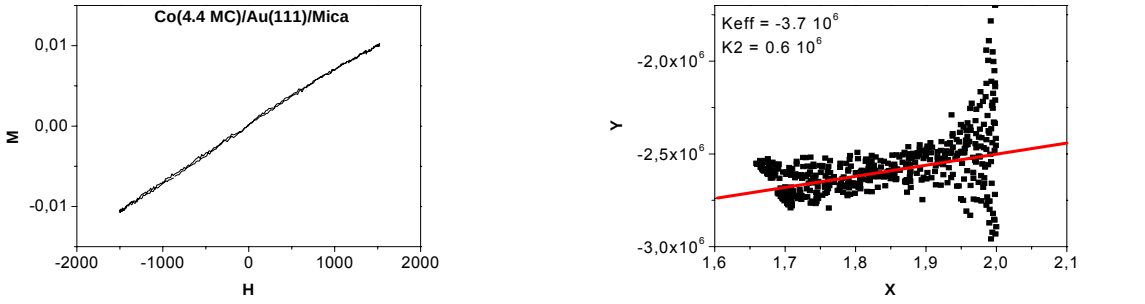
$$K_{eff} + 2K_2 \sin^2 \theta + H M_S / (2 \cos \theta) = 0 \qquad \textbf{(E5.5)}$$

$$K_{eff} = K_1 - 2\pi M_s^2 + K_S / t_{Co} \qquad \textbf{(E5.6)}$$

Nous expliquons ci-dessous deux procédures pour déterminer les différentes constantes d'anisotropie volumiques et de surface. Il s'agit des procédures décrites dans l'article de Cagnon [**CAG00**].

5.1.1 Détermination des constantes *K* à partir du cycle *M – H*

A la fin de la phase de stabilisation du dépôt de cobalt nu (épaisseur t_{Co}), on mesure un cycle *M – H* réversible (voir par exemple la **Fig. 5.16a**). Par définition $\cos\theta(H) = M(H)/M_S$, avec M_S la valeur déterminée selon la méthode décrite plus haut. En utilisant les expressions **E5.5** et **E5.6**, et en posant $X_i = 2 \sin^2 \theta_i$ et $Y_i = - H.M_S / (2 \cos \theta_i)$, l'expression (**E5.5**) s'écrit $K_{eff} + K_2 X_i = Y_i$. Le tracé de Y_i en fonction de X_i doit être une droite, de pente K_2 et d'ordonnée à l'origine K_{eff}, ce qui est assez bien vérifié dans la pratique, malgré la faible excursion en champ (**Fig. 5.16b**).



(a) (b)

Figure 5.16 *- **(a)** Cycle d'hystérésis PMOKE correspondant à un dépôt de 4.4 MC de Co. **(b)** $Y_i = f(X_i)$ en appliquant la procédure I. L'ensemble des points est ajusté par une fonction linéaire (droite rouge). Le coefficient directeur est égal à K_2, l'ordonnée à l'origine à K_{eff}.*

Nous avons utilisé pour M_S, la valeur du cobalt massif (1407 emu.cm^{-3}). Cette analyse a été répétée pour plusieurs épaisseurs de cobalt. La **figure 5.17a** montre que la valeur de K_2 est voisine de celle du cobalt massif (1.5 10^6 erg/cm^3), même s'il existe une assez forte dispersion des résultats. Le tracé de

la courbe K_{eff} x t_{Co} en fonction de t_{Co} (**figure 5.17b**) ne permet cependant pas une détermination fiable de K_{eff} et K_S.

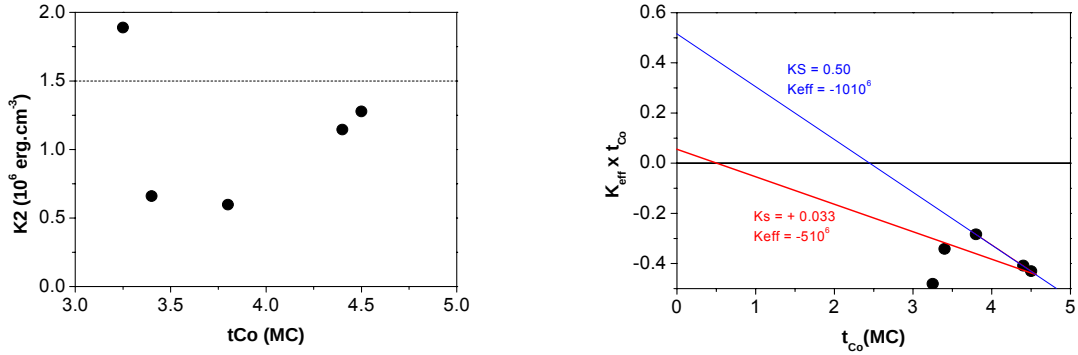


Figure 5.17 *- (a) Evolution de K_2 en fonction de l'épaisseur de Co. (b) Evolution de K_{eff} x t_{Co} = f(t_{Co}). Les valeurs de K_S et K_{eff} sont exprimées en erg/cm^2 et erg/cm^3.*

5.1.2 Déterminations des constantes *K* à partir des courbes transitoires à champ fixe

Dans cette approche on calcule la valeur de θ à un seul champ *H* mais en fonction de l'épaisseur pendant le dépôt. La valeur de $M_S(t_{Co})$ est simplement extrapolée à partir de la détermination faite en fin de dépôt, en écrivant :

$$M_S(t_{Co}) = M_S(\text{Cu/Co}) \times (t_{Co} / t_{Co}^{final})$$

On rappelle que M_S(Cu/Co) est déterminé après dissolution sélective du cobalt en tenant compte de θ_{Cu} et que cette valeur correspond à une épaisseur *locale* des îlots de cobalt recouvert de cuivre, égale à t_{Co}^{final} (mesurée en fin de la phase II). La procédure est appliquée pour plusieurs champs *H*. Dans le cas contraire ou le champ affecte la mesure l'expérience n'est pas retenue. On calcule alors cos (θ) = $M(t_{Co})/M_S(t_{Co})$ et sin (θ) afin de tracer les variations K_{eff} *x* t_{Co} en fonction de t_{Co}.

La **figure 5.18** montre les variations de *M*(*H* = 1000 Oe) avec t_{Co} pour *U* = -1.4 V. Pour le substrat Au/Si(111)-0.2° (**figure 5.18a**), la droite $M_S(t_{Co})$ estimée comme nous l'avons expliqué plus haut montre que le film de cobalt est parfaitement saturé entre 0 et 1.5 MC lorsque l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan de la surface. Avec les substrats Au/mica (**figure 5.18b**), il existe un désaccord qui indique que le film de cobalt n'est pas entièrement saturé entre 0 et 1.5 MC. On peut expliquer ce comportement en supposant que la vitesse de croissance du cobalt est plus grande dans les régions défectueuses entre les grains d'or composant le film Au/mica (**Chapitre 4**, **Fig. 4.1**). Il existe en effet dans ces zones une forte densité de marches atomiques propices à la

nucléation plus rapide que sur des larges terrasses atomiquement planes existant au sommet des grains d'or. Ainsi, l'épaisseur *locale* dans ces régions défectueuses est plus grande que l'épaisseur moyenne, alors que dans les régions planes elle est en–dessous. Les cycles d'hystérésis observés entre 0 et 1.5 MC sont donc la combinaison linéaire d'un cycle carré, correspondant régions planes où localement $t_{Co} < t^*$), et d'un cycle réversible, correspondant aux régions défectueuses où localement $t_{Co} > t^*$. Le fait que la position le maximum du pic d'aimantation perpendiculaire correspond à t_{Co} ~1.5 MC pour les deux types de substrats peut s'expliquer de la manière suivante : (i) les régions défectueuses contribuent peu au signal magnétique global car elles sont aimantées dans le plan ; (ii) la mesure PMOKE est probablement plus sensible aux zones planes du substrat, i.e. aux sommets des grains d'or, qu'aux zones séparant deux grains d'or qui diffusent la lumière.

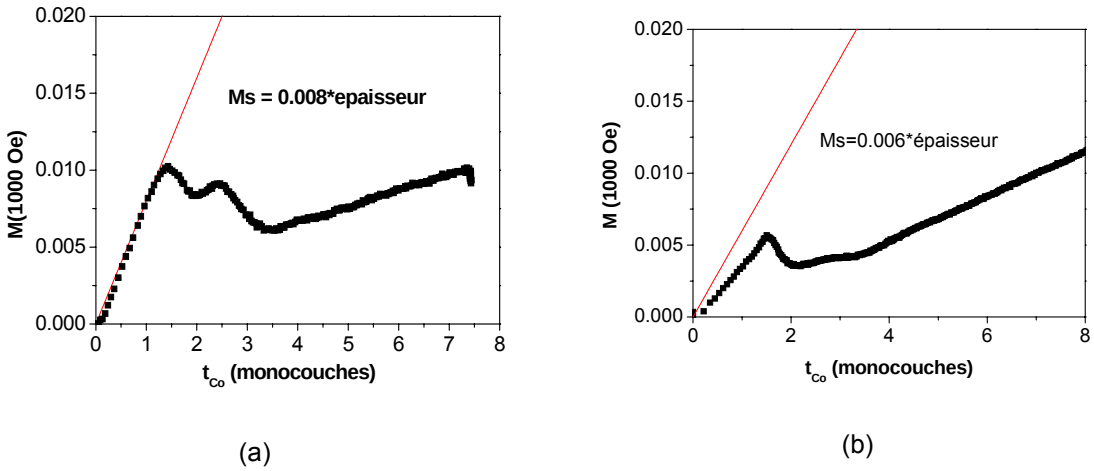


Figure 5.18 *- Evolution M(H = 1000 Oe) et $M_S(t_{Co})$. (a) Pour un dépôt Co/Au/Si(111)-0.2° (U = -1.4 V). (b) Pour un substrat Au/mica.*

La **figure 5.19** montre deux exemples de détermination des constantes *K* pour les deux substrats. La pente de la droite qui approxime les points expérimentaux pour les épaisseurs > 3 MC donne K_{eff} et l'intersection de cette droite avec l'axe des y donne K_S. Les valeurs des constantes *K* sont déterminées avec une bien meilleure précision que précédemment. On trouve pour les deux substrats $K_{eff} = -6\ 10^6 - 8\ 10^6$ erg/cm^3 (K_1~ 4–6 10^6 erg/cm^3). La valeur de K_1 est très proche de la valeur attendue pour le cobalt hexagonal compact ce qui est cohérent avec les mesures de diffraction des rayons-X qui montrent que dans nos conditions de dépôt, la structure du Co est hexagonale compacte. La constante $K_S = +\ 0.13$ erg/cm^2 pour le substrat de Au/Si(111)-0.2°. Dans le cas du substrat Au/mica, la détermination de $K_S = -0.05$ erg/cm^2 est affectée par la morphologie particulière des couches de Au/Mica. Pour cette raison, nous ne considérerons par la suite que la valeur de K_S obtenue pour les substrats Au/Si. Notons que cette valeur est originale car n'avait pas pu être mesurée directement par AGFM [**CAG00**].

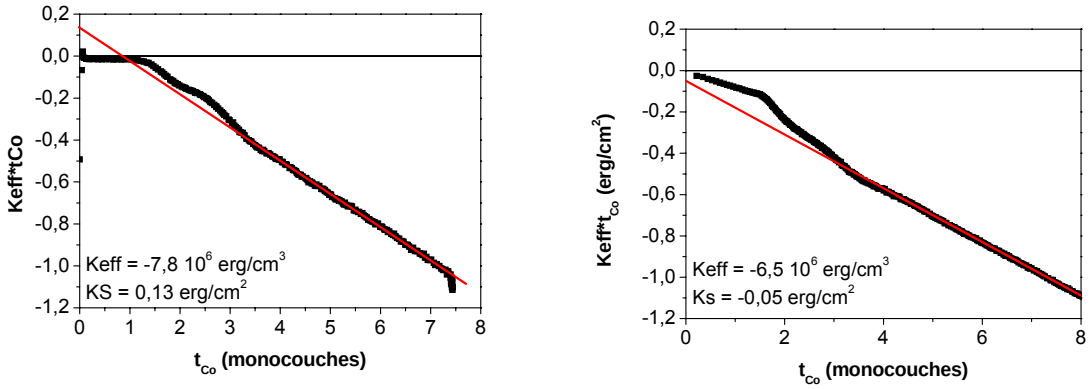


Figure 5.19 *– Variations de Keff x t_{Co} = f(t_{Co}). (a) Pour un dépôt Co/Au/Si(111)-0.2 (U = -1.4 V). (b) Pour un substrat Au/mica.*

L'anisotropie d'interface contient 3 contributions : les deux anisotropies des deux interfaces Au/Co et Co/solution ainsi que l'anisotropie magnéto–élastique. Cette dernière est considérée dans le cas de contraintes incohérente et vaut 0.24 erg/cm^2 [**CAG01**]. Compte tenu de la valeur de $K_S^{Co/Au}$ ~ 0.5 erg/cm^2 (**Tableau 3.2**), on en déduit que $K_S^{Co/Sol}$ = – 0.61 erg/cm^2. L'interface cobalt solution tend ainsi à aligner l'aimantation dans le plan de la surface. Dans le **Tableau 5.1**, nous avons récapitulé les valeurs des différentes anisotropies et la valeur de t^* déduites de l'analyse des mesures magnétiques aux grandes épaisseurs de Co, pour le système Au/Co/solution.

K_1	4 - 6 10^6 erg/cm^3
K_S	+ 0.13 erg/cm^2
$K_S^{Au/Co}$	+ 0.5 erg/cm^2
$K_S^{Co/Solution}$	– 0.61 erg/cm^2
K_{me}	+ 0.24 erg/cm^2
t^*	1.1 MC

Tableau 5.1 *: Valeurs des anisotropies magnéto–cristalline, magnéto–élastique et d'interfaces et la valeur de t^* déduites de l'analyse des mesures magnétiques dans pour le système Au/Co/solution.*

En conclusion de ce paragraphe nous avons déterminé les valeurs des constantes d'anisotropie de volume et de surface d'une couche « épaisse » de cobalt (> 3 monocouches). Même si ces valeurs sont délicates à mesurer avec beaucoup de précision et malgré leur sensibilité à la qualité optique des

échantillons et à la chimie de la solution (par exemple le pH ou la présence d'adsorption spécifique), nous avons obtenu des valeurs de la constante d'anisotropie magnéto cristalline similaires à celles rapportées dans la littérature pour du cobalt hexagonal compact, i.e., entre 4 10^6 et 6 10^6 erg/cm^3, ce qui est cohérent avec les mesures de diffraction des rayons X qui montrent que dans nos conditions de dépôt, la structure du hexagonale compacte des dépôts Co/Au(111).

6 Comportement magnétique entre 0 et 3 monocouches de Cobalt

D'après les analyses précédentes l'aimantation subit une transition de réorientation hors plan → parallèle au plan pour $t_{Co} = t^* = 1.1$ MC. Cette valeur est proche de celle issue des mesures PMOKE où nous observons que le retournement de l'aimantation intervient pour $t_{Co} \sim 1.5$ MC.

Le fait que pour $t^* \sim 1.5$ MC les film est composé d'îlots bicouches remet en cause le domaine d'applicabilité du modèle, à savoir :

i) Le modèle suppose une croissance monocouche par monocouche, ce qui n'est pas le cas ici, puisque, le dépôt est sous forme d'îlots biatomiques entre 0 et 2MC.

ii) La constante d'anisotropie magnéto cristalline K_1 déterminée plus haut est voisine de celle du cobalt hc pour $t_{Co} > 3$ MC. Cette valeur n'est a priori pas applicable pour une couche biatomique de cobalt car la maille élémentaire hexagonale compacte nécessite un troisième plan atomique de cobalt. On peut supposer que l'anisotropie magnéto cristalline d'une bicouche de Co se rapproche de celle du cobalt cfc ($K_1 = -0.5\ 10^6$ erg/cm^3).

iii) Par ailleurs, l'anisotropie magnéto élastique est susceptible de varier avec l'épaisseur et la morphologie en îlots de la couche entre 0 et 2 MC. Les contraintes aux bords d'un îlot de ne sont probablement pas les mêmes qu'au sein d'une couche continue.

Pour les raisons citées ci-dessus, nous ne pourrons pas appliquer le modèle développé dans le **chapitre 3** pour expliquer le comportement magnétique observé pour les faibles épaisseurs (entre 0 et 3 monocouches). Pour essayer de prendre en compte la morphologie particulière du dépôt de Co, nous avons étudié le comportement magnétique en fonction du potentiel de dépôt de manière à faire varier la morphologie des îlots. Comme nous avons vu dans le **chapitre 4**, pour une même épaisseur moyenne de cobalt, varier le potentiel de dépôt revient en effet à varier la taille moyenne et la densité des îlots de Co. Par la suite, nous allons détailler le comportement magnétique à un seul potentiel, puis nous allons comparer différents potentiels de dépôt. A partir de ces analyses, et tenant compte des remarques (i à iii) ci-dessus, nous allons présenter d'autres modèles qui permettent de mieux prendre en compte les spécificités de notre système.

6.1 Analyse de M(1000Oe), M_R, M_R/M(1000Oe) et H_C à différents potentiels

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le comportement magnétique du cobalt en cours de croissance à un potentiel de -1.3V se manifeste par :

(i) L'apparition vers ~ 0.2 MC d'un cycle d'hystérésis PMOKE carré avec M_R/M(1000Oe) = 0.9 et un champ coercitif non négligeable indiquant une aimantation perpendiculaire au plan de la surface. L'absence de signal en LMOKE indique que l'aimantation est strictement perpendiculaire.

(ii) L'augmentation quasi-linéaire de l'aimantation à saturation (PMOKE) avec t_{Co} jusqu'à ~ 1.5 monocouche. Le rapport M_R/M(1000Oe) ~ 0.9, indique que la majorité du film possède le même état d'aimantation, même si H_C décroît légèrement. L'absence de signal LMOKE indique que l'aimantation reste encore strictement perpendiculaire.

(iii) Entre 1.5 et 2 monocouches, M_R/M(1000Oe) et H_C (PMOKE) décroissent graduellement vers zéro et le cycle devient réversible. En même temps, nous observons l'apparition d'un cycle d'hystérésis carré en LMOKE. Ceci montre que l'axe facile de l'aimantation a tourné pour devenir parallèle au plan de la surface.

(iv) Au-delà de 2 monocouches, les cycles d'hystérésis PMOKE sont réversibles indiquant que l'aimantation est dans le plan de la couche. La pente des cycles augmente de façon non monotone avec la quantité de Co déposée et présente une oscillation. Cette pente est directement liée à l'anisotropie de la couche de Co et son oscillation indique une variation de l'anisotropie de la couche. Les cycles d'hystérésis LMOKE sont carrés et leur amplitude augmente proportionnellement à la quantité de Co déposée sans forme particulière correspondant aux oscillations en PMOKE.

Regardons maintenant comment ce comportement varie lorsqu'on change le potentiel de dépôt. Les variations de M(1000Oe), M_R, M_R/M(1000Oe) et H_C en fonction de la quantité de Co déposée à différents potentiels sont présentées dans la **Figure 5.20**. Nous avons observé le même comportement pour les deux substrats Au/Mica et Au/Si.

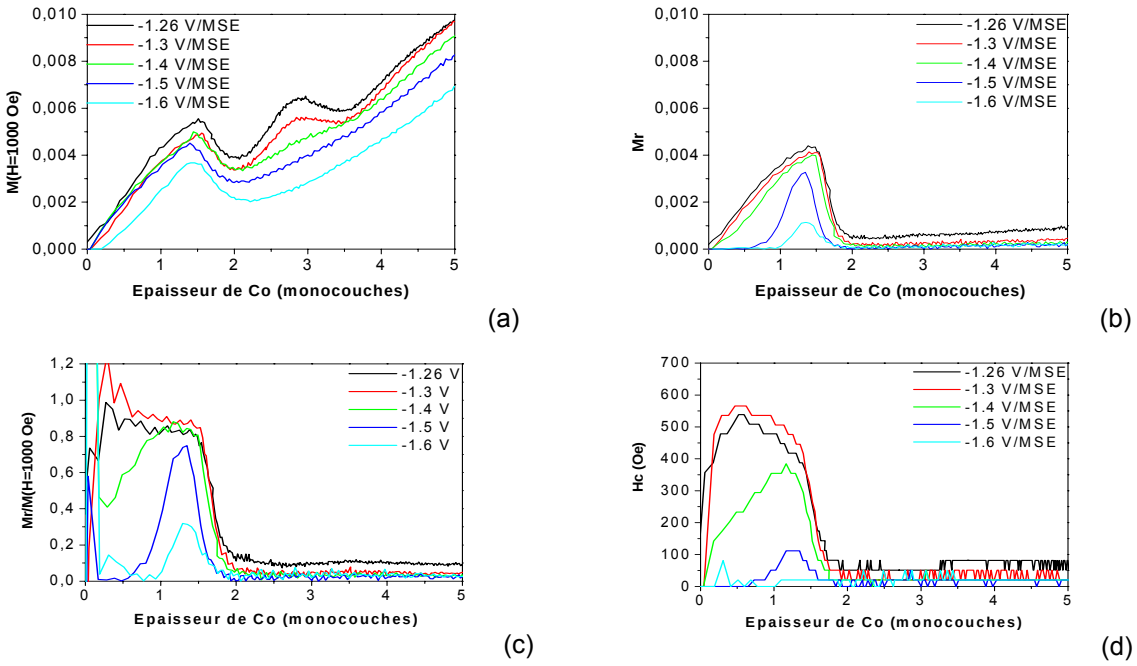


Figure 5.20 *: (a) Résultats des mesures PMOKE en fonction de l'épaisseur de dépôts de cobalt réalisés à différents potentiels. (a) Variations de M_{1000Oe}. (b) Variations de M_R. (c) Evolution du rapport M_R/M_{1000Oe}. (d) Evolution du champ coercitif H_C.*

La **Figure 5.20a** nous montre que la courbe *M*(1000 Oe) ne dépend pas significativement du potentiel de dépôt entre 0 et 1.5 MC (à part la courbe à -1.6V qui est plus basse). Ceci revient à dire que quelque soit le potentiel, appliquer un champ de 1000 Oe permet d'orienter complètement l'aimantation du dépôt de Co dans la direction perpendiculaire à la surface. Au-delà de 1.5 monocouches, la forme des courbes de la **Figure 5.20a** dépend du potentiel avec une disparition progressive du deuxième pic (~ 2.6 monocouches) lorsque le potentiel devient de plus en plus négatif. Nous reviendrons en détails sur ce point plus loin dans ce paragraphe. L'invariance de M_S en fonction du potentiel entre 0 et 1.5 monocouche est accompagnée par une baisse significative du rapport M_R/M(1000Oe) pour les potentiels U < -1.4V (**Figure 5.20b**). Cette baisse s'accompagne d'une baisse de H_C (**Figure 5.20c-d**).

Pour mieux mettre en évidence ces variations, la **Figure 5.21** compare les cycles d'hystérésis mesurés pour une même épaisseur moyenne de cobalt (0.6 MC) déposée à différents potentiels. Les différences observées proviennent uniquement de la différence de la taille moyenne des îlots de cobalt (cf. **Chapitre 4**).

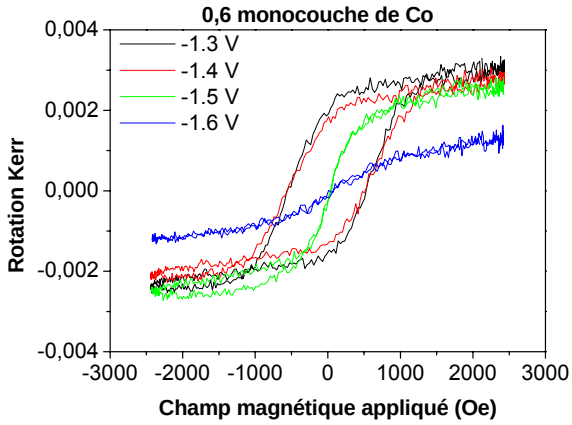


***Figure 5.21** : Variations du cycle d'hystérésis d'un dépôt de 0.6 monocouche de Co (taux de couverture de 0.3) en fonction du potentiel de dépôt.*

On peut donc remplacer dans la **figure 5.21** le potentiel de dépôt par la taille moyenne des îlots. La variation de la forme du cycle en fonction de la taille peut être due soit à un changement d'anisotropie des îlots en fonction de leur taille [**FRU05**] ou bien à une température de blocage (T_B) voisine de la température ambiante et son augmentation avec la taille des îlots [**GRU05**]. Même si la première explication ne peut pas être complètement écartée (mais nécessite un modèle qui explique le changement d'anisotropie en fonction de la taille) la deuxième explication apparaît la plus plausible. En effet, il a été démontré expérimentalement que la température de blocage diminue significativement (jusqu'à 0.2*T_C d'un échantillon massif) pour les métaux du groupe fer déposés en couche ultraminces sur Au, Cu et Ag [**JEN06**]. De la même façon, il est raisonnable de penser que la température de blocage d'îlots biatomiques de Co dépend de leur taille latérale, i.e., T_B décroît lorsque la taille décroît. Comme nos mesures sont réalisées à température ambiante, une variation de T_B ne peut influencer la forme du cycle que si T_B ~ 300 K, sachant que T_C = 1360 K pour le cobalt massif. Notons que la valeur de T_B est aussi proche de l'ambiante pour des dépôts de 1.6 monocouches de Co/Au(111) réalisés sous ultravide [**PAD98**]. La comparaison avec le même système sous ultravide s'arrête là car en dessous de 1.6 monocouche, le dépôt de Co sur Au(111) (sous ultravide) est formé d'un grand nombre d'îlots de petite tailles (quelques nm), alors que dans notre cas, la densité d'îlots est plus petite et leur taille moyenne est plus grande

L'influence de la variation de T_B en fonction de la taille doit aussi se retrouver pour un même potentiel en fonction de l'épaisseur moyenne déposée (ce qui revient, d'après le **chapitre 4** à changer la taille moyenne des îlots). En effet, à -1.5V, on observe une augmentation de M_R, H_C et M_R/M (1000Oe) avec t_{Co} entre 0 et 1.5 MC (**Figure 5.20**). Nous avons regroupé dans un même graphe (**Figure 5.22**) les valeurs de H_C pour différents potentiels et pour différentes tailles moyennes (que l'on a pu mesurer par

STM).

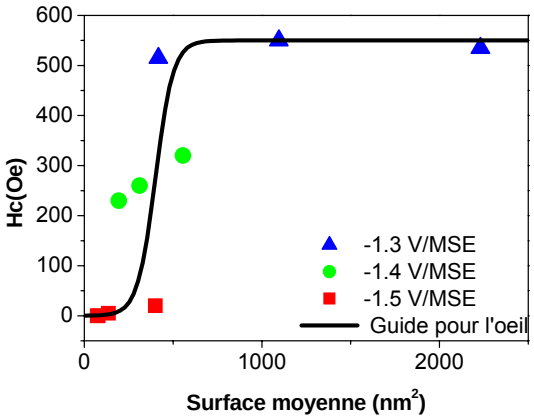


Figure 5.22 : variations de H_C en fonction de la taille moyenne des îlots de Co pour différents potentiels de dépôt (-1.3V, -1.4V, et -1.5V). La taille moyenne à ces potentiels est déduite des images STM du chapitre 4.

Il faut avoir présent à l'esprit que pour la construction de ce graphe nous avons combiné des expériences STM et des expériences PMOKE différentes. De plus, les conditions de dépôt dans les deux cas ne sont pas strictement identiques, car dans le cas des expériences MOKE nous avons utilisé une cellule électrochimique à circulation de solution alors que dans le cas du STM la solution est stationnaire et la présence de la pointe peut altérer les vitesses de dépôt. Ces différences rajoutent des incertitudes sur les valeurs des épaisseurs, incertitudes qui sont difficiles à estimer. Malgré ces incertitudes, les points expérimentaux se retrouvent pratiquement sur une courbe en forme d'escalier avec une transition correspondant à un diamètre moyen d'îlots de 20 nm. Cette transition correspond très probablement au diamètre d'îlots où T_B est égale à 300 K. La comparaison avec les expériences réalisées sous ultravide n'est pas possible car dans ce cas le diamètre moyen à la coalescence des îlots (vers 1.6 monocouche) est de ~ 6 nm, et pour cette taille T_B est inférieure à la température ambiante [**PAD99**]. Dans le cas d'îlots biatomiques de Co déposés sous ultravide sur Pt(111) de diamètre ~ 8 nm T_B ~ 250 [**WEI04**]. Une température T_B ~ 300 K pour des îlots de diamètre 20 nm semble donc très raisonnable.

6.2 Origine de l'orientation perpendiculaire de l'aimantation

Nous allons maintenant discuter des raisons possibles de l'orientation de l'aimantation perpendiculaire au plan de la surface pour t_{Co} < 1.5 monocouches. Mais avant de commencer cette discussion, rappelons quelques faits importants concernant la morphologie des dépôts de Co. Comme nous l'avons vu dans le **chapitre 4**, le dépôt électrochimique de Co/Au(111) débute par une nucléation instantanée suivie d'une croissance latérale d'îlots d'épaisseur biatomique. La densité d'îlots augmente lorsque le potentiel de dépôt devient de plus en plus négatif. La taille des îlots augmente avec la

quantité de Co déposée. La percolation des îlots a lieu pour un taux de couverture de la surface de 0.6 - 0.7 (1.2 - 1.4 monocouche). Ces valeurs dépendent peu du potentiel de dépôt. La croissance latérale continue jusqu'à la couverture totale de la surface de Au(111). Ensuite, la croissance a lieu couche par couche. Le taux de recouvrement du troisième plan atomique reste très petit (à tous les potentiels) tant que la première bicouche n'est pas complète. Comme la croissance est couche par couche, nous pouvons aussi définir un taux de couverture où les îlots de la troisième couche percolent. Ce taux est aussi de l'ordre de 0.6-0.7 pou t_{Co} = 2.6-2.7 monocouches.

Pour expliquer l'origine de l'orientation perpendiculaire de l'aimantation, la première étape serait de calculer, à partir de la morphologie observée par STM et à partir des constantes d'anisotropies déterminées aux grandes épaisseurs de Co, l'énergie d'anisotropie en fonction de l'épaisseur de Co. Celle-ci sera ensuite comparée à celle observée expérimentalement. Pour ce faire, nous allons donner l'expression de K_{eff} pour chaque gamme d'épaisseur de Co. Nous allons utiliser les résultats des substrats Au/Si, sur lesquelles les incertitudes des valeurs d'anisotropie sont les plus faibles. Au-delà de 3 monocouches, nous pouvons utiliser la relation suivante où les valeurs de K^{hcp}_1 et K_s sont celles obtenue à partir des mesures magnétiques aux grandes épaisseurs de Co, i.e., K^{hcp}_1 = 4 10^6 erg/cm^3 et K_S = 0.13 erg/cm^2 :

$$K^3_{eff} = K_1^{hcp} - 2\pi M_s^2 + \frac{K_s}{t} \qquad \text{pour } t \geq 3$$

En dessous de 2 monocouches, la valeur de K_{eff} est en principe constante puisque l'épaisseur des îlots de Co est de 2 plans atomiques. K_{eff} s'écrit alors :

$$K^2_{eff} = K_1^{fcc} - 2\pi M_s^2 + \frac{K_s}{4.10^{-8}} \qquad \text{pour } 0 \leq t \leq 2$$

K^{hcp}_1 devient K^{fcc}_1 = -0.5 10^6 erg/cm^3, car, comme nous l'avons expliqué en début de ce paragraphe, en l'absence de la troisième couche, la maille hexagonale compacte n'est pas encore formée. Entre 2 et 3 monocouches, l'expression la plus simple de K_{eff} est la combinaison linéaire des deux expressions précédentes :

$$K^{23}_{eff} = \theta\left(K_1^{hcp} - 2\pi M_s^2 + \frac{K_s}{6.10^{-8}} \right) + (1-\theta)\left(K_1^{fcc} - 2\pi M_s^2 + \frac{K_s}{4.10^{-8}} \right) \qquad \text{pour } 2 \leq t \leq 3$$

θ étant le taux de couverture de la troisième couche. En utilisant ces 3 expressions, nous pouvons tracer K_{eff} et K_{eff} x t en fonction de t, et confronter la courbe calculée (basée sur nos observations STM) à la courbe expérimentale.

La **Figure 5.23** montre, comme prévu, que l'accord entre le calcul et l'expérience est très bon au-delà de 3 monocouches. Par contre les deux courbes divergent complètement entre 1.5 et 3

monocouches : le calcul prévoit un minimum de K_{eff} vers t ~ 2 monocouches alors que l'expérience montre une augmentation continue de K_{eff}. En dessous de 1.5 MC la courbe expérimentale de K_{eff} n'a pas de sens si t < 1.5 MC car l'aimantation est perpendiculaire. Le calcul prévoit entre 0 et 1.5 MC un K_{eff} constant et *négatif* alors qu'en réalité K_{eff} est positif (aimantation perpendiculaire). Numériquement, le manque à gagner en anisotropie pour induire une aimantation perpendiculaire est ~ 10^7 erg/cm^3. Il existe donc une contribution positive qui n'existe que pour ces épaisseurs de Co et qui n'a pas été prise en compte jusqu'à présent. Compte tenu de la morphologie en îlots bicouches des films de cobalt entre 0 et 1.5 MC, cette contribution peut avoir deux origines :

- Une anisotropie dipolaire *réduite* des îlots par rapport à une couche continue.
- Une anisotropie renforcée au bord des îlots.

Nous allons discuter ces deux hypothèses en les confrontant quantitativement aux mesures expérimentales.

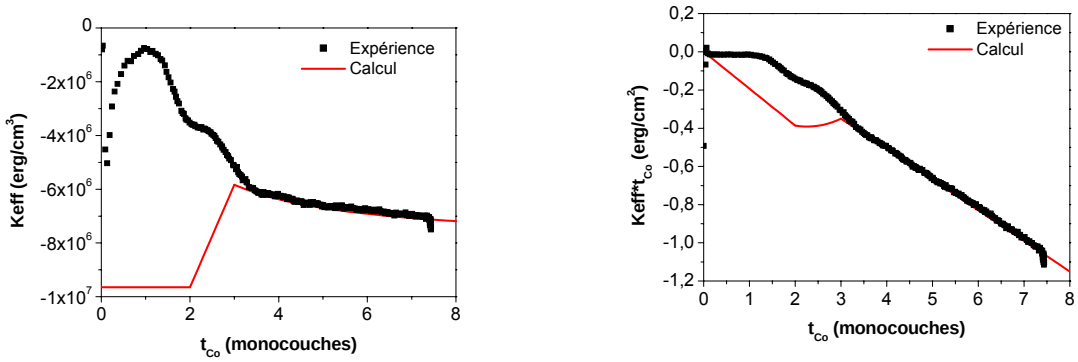


Figure 5.23 *: Variations de (a) K_{eff} et (b) t_{Co}*K_{eff} en fonction de t_{Co} déterminées à partir des mesures Kerr (points noirs) et à partir du calcul (courbes rouges) utilisant les expressions ci-dessus basées sur la morphologie observée par STM.*

6.2.1 Anisotropie dipolaire des îlots :

Il est bien connu que l'anisotropie dipolaire d'une structure dépend de son rapport de forme. Dans l'équation **E3.1**, le coefficient N dépend de la forme de l'objet. Pour une structure 2D infinie $N = 2\pi$. La **figure 5.24a** (courbe continue) montre que l'énergie dipolaire d'un sphéroïde diminue avec son rapport de forme k (diamètre / hauteur). Dans la suite nous allons assimiler les îlots de cobalt à des sphéroïdes oblongs. La question se pose maintenant de savoir si l'énergie dipolaire d'îlots peut diminuer suffisamment (en valeur absolue) avec la taille des îlots de Co diminue pour que $K_{eff} > 0$ (aimantation perpendiculaire) bien que $K_{eff} < 0$ (aimantation parallèle au plan) pour un film continu. Quantitativement il faudrait que l'anisotropie dipolaire des îlots soit égale à 30% de celle de la couche

continue, soit une baisse de 70%.

La **Figure 5.24b** donne le rapport de forme *k* des îlots (mesuré dans les images STM) : *k* = 20 - 50 si t_{Co} = 0.4 MC et 50 - 125 si t_{Co} = 1 MC. D'après la **figure 5.24a** l'énergie dipolaire est donc égale à 90% de celle d'un film 2D si *k* = 20 (et 97% pour *k* = 100). Cette baisse n'est donc pas suffisante pour expliquer nos observations [**VED03-01**]. L'utilisation du modèle continu est évidemment critiquable car Vedmedenko et Coll. ont établi un modèle discret pour calculer le facteur démagnétisant dipolaire d'îlots de quelques monocouches d'épaisseur. Ce modèle prédit que pour un même rapport de forme *k*, l'anisotropie dipolaire diminue nettement par rapport à celle prévue par le modèle continu [**VED03-02**]. Par exemple pour une épaisseur de 2 monocouches l'énergie dipolaire d'îlots de rapport de forme *k* = 100 la baisse est 9% (contre 2.5% pour le sphéroïde). La baisse de l'anisotropie dipolaire atteint 30% si *k* < 20. Ces valeurs restent très insuffisantes pour rendre K_{eff} > 0. Il faudrait un rapport *k* très inférieur à celui des îlots de Co observés par STM. Cette hypothèse semble donc irréaliste pour expliquer nos observations.

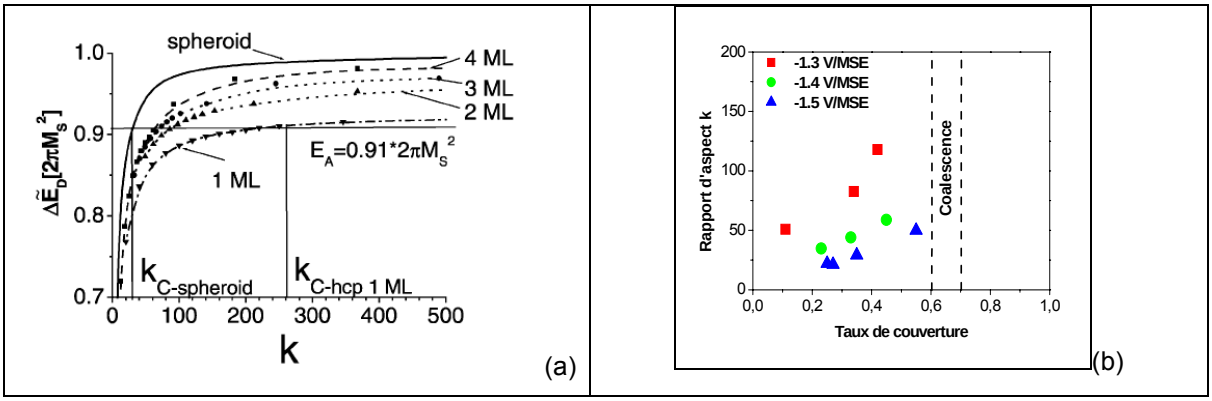


Figure 5.24 *: (a)Variation de l'énergie dipolaire en fonction du rapport d'aspect k dans le cas du modèle continu et celui du modèle discret pour différentes épaisseurs [**VED03**]. (b) Variations du rapport d'aspect k en fonction du taux de couverture de la surface en Co entre 0 et 2 monocouches à différents potentiels. Ces données sont déduites des images STM du chapitre 4.*

6.2.2 Anisotropie des atomes de bords

Une deuxième façon rendre K_{eff} positif est de supposer une anisotropie perpendiculaire nettement plus élevée pour les atomes de cobalt situés aux bords des îlots. Tant que les îlots de Co restent séparés, le nombre d'atomes de bords d'îlots augmente avec la quantité de Co déposée. A la coalescence, ce nombre va diminuer jusqu'à devenir nul à la fermeture complète de la bicouche. Qualitativement cette hypothèse est compatible avec la transition de réorientation de l'aimantation vers 1.5 MC. Une anisotropie portée essentiellement par les atomes de bords d'îlots a été mise en évidence sur le système Co/Pt(111) sous ultra-vide [**RUS03**]. A partir de l'analyse des images STM (**chapitre 4**), nous avons pu séparé les contributions des atomes de bord et les atomes de centre des îlots de Co à la couverture de la surface de Au(111). Dans la **figure 5.25** nous avons tracé le rapport entre le nombre

d'atomes de bord et d'atome de centre en fonction du taux de couverture de la surface par les îlots bi-atomiques. Ce rapport décroît presque linéairement à tous les potentiels étudiés. Nous allons commencer par considérer le cas de -1.3V, les îlots sont suffisamment grands pour être ferromagnétiques à température ambiante (i.e. la température de Curie bien plus grande que la température ambiante). Pour que leur aimantation soit perpendiculaire avant la coalescence il est nécessaire que l'anisotropie d'un atome de bord compense celle d'une centaine d'atomes de centre (la proportion d'atomes de bord vaut 0.01 à la coalescence et à -1.3V). Pour compenser le manque d'anisotropie perpendiculaire (-10^7 erg/cm^3), il est alors nécessaire que l'anisotropie des atomes de bord soit ~ 300 fois l'anisotropie d'interface (moyennée sur les deux interfaces Au/Co et Co/solution) des atomes de centre des îlots (3.2 10^6 erg/cm^3). Cette valeur peut paraître très élevée mais elle est du même ordre de grandeur que celle trouvée sous ultravide pour le système Co/Pt(111) [**WEI04**]. Nous allons voir dans le paragraphe suivant les origines possibles de cette anisotropie de bord d'îlot.

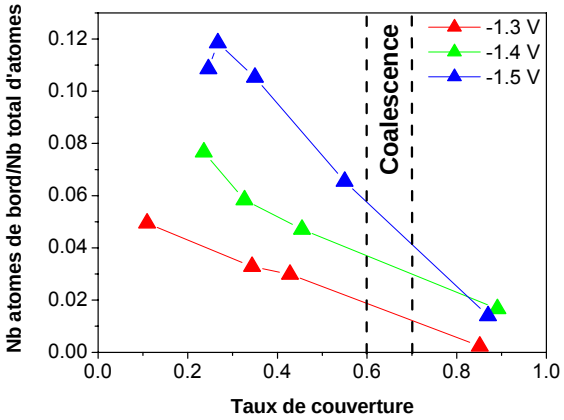


Figure 5.25 *: Variations du rapport du nombre d'atomes de bord sur le nombre total d'atomes en fonction du taux de couverture de la surface de Au(111) par les îlots biatomiques de Co, à différents potentiels de dépôt. Ce rapport est déduit de l'analyse des images STM du* ***chapitre 4****.*

6.2.3 Origine possible de l'anisotropie des bords d'îlots

Weiss et al. [**WEI04**] ont attribué cette anisotropie très élevée des bords d'îlots de Co (déposé sur Pt) à la faible coordination des atomes de bords Dans notre cas, les îlots de Co sont biatomiques et présentent un moiré indiquant une expansion moyenne de 4.4% de la distance Co-Co. La **Figure 5.26a-b-c** montre cependant, pour tous les dépôts, qu'il n'existe pas de maxima de moiré dans les régions proche du bord des îlots (flèches rouges). La largeur de ces zones est de l'ordre de la moitié de la distance entre motif du Moiré, i.e. ~ 1.5 nm (cette largeur dépend de l'orientation de la marche par rapport à une direction caractéristique du Moiré). On remarque aussi que le Moiré est souvent distordu au centre d'un îlot de Co.

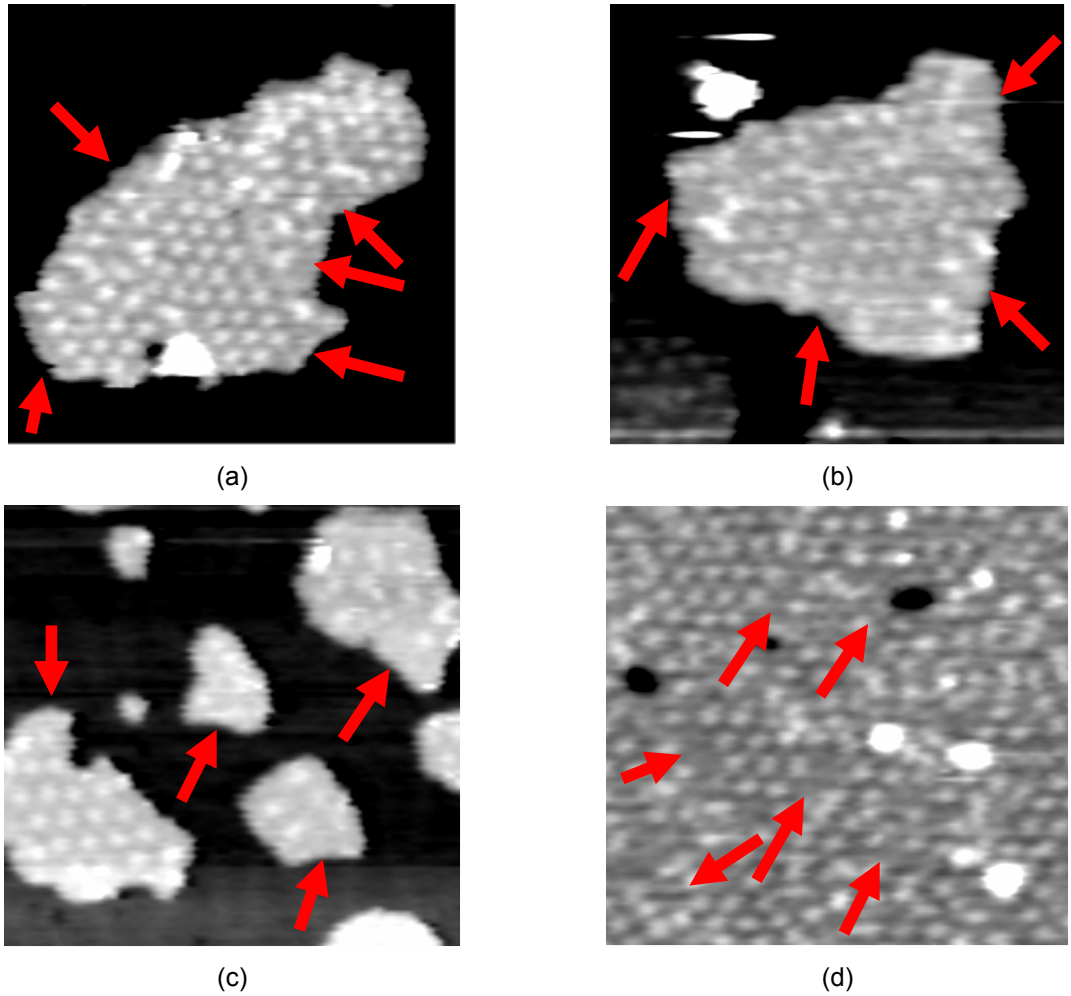


Figure 5.26 *: agrandissement des images STM du chapitre 4 de dépôts de Co à -1.3V (a), -1.4V (b) et -1.5V (c) montrant la hauteur apparente des bords des îlots de Co. (d) image STM montrant la déformation du réseau de Moiré de Co due à la présence de trous dans la couche de Co (dépôt d'une bicouche complète à-1.3V). Les flèches rouges indiquent les zones qui seraient plus expansées que 4%. Taille des images 42nm x 42 nm.*

En supposant que les atomes de Co se mettent en position pseudomorphe avec la surface Au(111) pour augmenter leur coordination avec le substrat dans les régions où le moiré est inexistant au bords d'îlots, l'expansion locale de la maille de cobalt serait alors 14%, ce qui augmenterait très significativement la contribution de l'énergie magnéto élastique. En supposant une bande de largeur uniforme 1.5 nm (i.e. 6 atomes de Co) autour des îlots l'anisotropie magnéto élastique locale vaut 0.84 erg/cm^2, ce qui est 3.5 fois plus grand qu'au centre des îlots. Compte tenu de la proportion des atomes de bords par rapport aux atomes de centre (**Figure 5.25**) on peut estimer le gain d'anisotropie magnéto élastique pour des dépôts réalisés à -1.3V et à -1.5V. La **Figure 5.27** montre que l'augmentation de l'anisotropie magnéto élastique rend $K_{eff} > 0$ en dessous de 1 monocouche à –1.5V (à –1.3V l'anisotropie totale reste négative). Malgré la simplicité de ce modèle et les incertitudes sur la

largeur des zones pseudomorphes, le paramètre de maille du Co dans ces zones et la proportion de ces zones par rapport au nombre total d'atomes, il est surprenant que le calcul donne le bon ordre de grandeur pour –1.5 V.

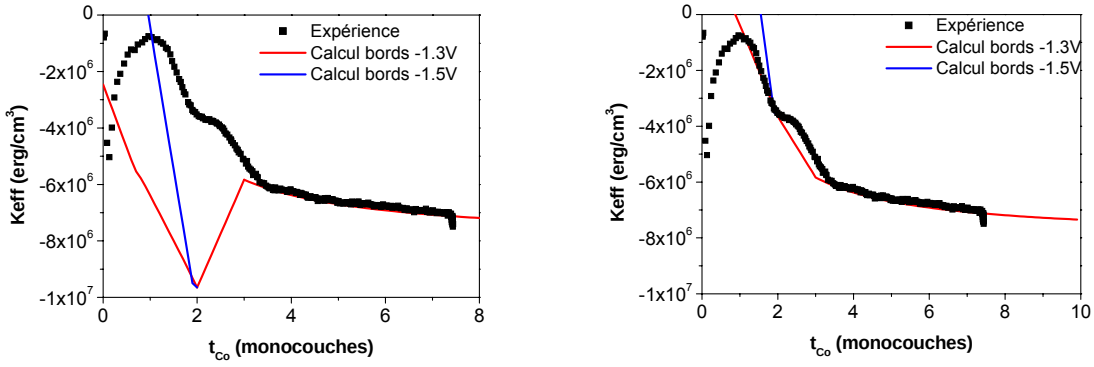


***Figure 5.27** : anisotropie déterminée expérimentalement (points noirs) et par le calcul (courbes rouges et bleues) en tenant compte de l'anisotropie magnéto élastique des bords d'îlots (a), et de celle des bords d'îlots et des joints de grains (b).*

Au-delà de la coalescence des îlots bicouches ; la valeur de l'anisotropie entre 1.5 et 3 monocouches reste toujours nettement plus petite que celle mesurée expérimentalement. La **Figure 5.26d** montre qu'il existe le même genre d'anomalie du moiré lorsque la bicouche continue. Le désordre du Moiré ainsi que les défauts induisent des zones où les atomes de Co sont probablement en position pseudomorphe avec le substrat. Ces zones résultent probablement de joints de grains entre les îlots de Co. Quantitativement, remonter l'anisotropie de – 10^7 à – 4 10^6 erg/cm^3 (pour t_{Co} = 2 MC) nécessite que ~14% de la bicouche soit pseudomorphe avec le substrat. Dans l'image STM de la **Figure 5.26d** la surface occupée par celle de la maille élémentaire d'un motif multipliée par le nombre de motif occupe ~ 90% de la surface (~ 240 motifs pour une surface de ~ 1800 nm^2, sachant que la surface d'un motif est de ~ 6.8 nm^2). Ainsi environ 10% de la bicouche serait pseudomorphe (flèches rouges) , ce qui est en assez bon accord avec les 14% nécessaire. La prise en compte de cette contribution supplémentaire dans le calcul de l'anisotropie est présentée dans la **Figure 5.27b**. L'accord entre le calcul basé sur les observations STM et les points expérimentaux devient relativement bon avec un retournement de l'aimantation à ~1 monocouche (-1.3V) et 1.6 monocouche (-1.5V). Ce calcul suppose que cette expansion supplémentaire se résorbe lorsque la troisième monocouche de Co est déposée.

Cependant, ce modèle ne permet pas d'expliquer deux faits expérimentaux importants :

(i) Le calcul donne une épaisseur de retournement de l'aimantation qui dépend du potentiel, un fait qui n'est pas observé expérimentalement.

(ii) Le calcul ne permet pas d'expliquer l'épaule qui se trouve dans la courbe de K_{eff} qui est située à ~ 2.5 monocouches. Elle correspond au deuxième pic dans les courbes M(1000 Oe) en fonction de l'épaisseur de Co.

7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté et analysé en détails le comportement magnétique des couches de Co déposées sur Au(111). Les mesures magnéto–optique PMOKE et LMOKE *in situ* et en temps réel ont permis de mettre en évidence un retournement de l'aimantation de hors–plan à dans le plan à une épaisseur de 1.5 monocouche. L'analyse des cycles d'hystérésis PMOKE en fonction de l'épaisseur a permis de déterminer les constantes d'anisotropie de volume et d'interface des couches de Co. Sur la base de cette analyse, il a été démontré que l'aimantation doit rester dans le plan entre 0 et 3 monocouches, ce qui est contraire aux observations expérimentales. L'analyse détaillée des cycles d'hystérésis aux faibles épaisseurs de Co combinée avec la morphologie du dépôt de Co observée par STM, nous a permis de mettre en évidence une anisotropie particulièrement importante des bords des îlots de Co. Celle–ci serait due à une expansion dans le plan plus importante que le centre des îlots induisant une anisotropie magnéto–élastique suffisamment importante pour orienter l'aimantation hors plan en dessous de 1.5 monocouche.

7. Références bibliographiques

[**ALL07**] P. Allongue, F. Maroun, *Metal electrodeposition on single metal surfaces: Mechanism, structure and applications*, Current Opinion in Material Sciences, **10** (2007) 173

[**BEA94**] P. Beauvillain, A. Bounouh, C. Chappert, R. Mégy, S. Ould-Mahfoud, J. P. Renard, P. Veillet, D. Weller, J. Corno, J. Appl. Phys. **76** (1994) 6078

[**BER 99**] P. Bertrand, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, Janvier 1999

[**BOR**] M. Born, E. Wolf, Principles of optics – Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light, 7th edition

[**BOR06**] J. Borges, P. Prod'homme, F. Maroun, R. Cortès, J. Geshev, J. E. Schmidt, P. Allongue, Physica B: Condensed Matter, **384** (2006) 138-140

[**BOV99**]: U. Bovensiepen, P. Poulopoulos, W. Platow, M. Farle, K. Baberschke, J. Magn. Magn. Mater. **192** (1999) L386

[**CAG00**] L. Cagnon, T. Devolder, R. Cortes, A. Morrone, J. E. Schmidt, C. Chappert, P. Allongue, Applied Surf. Sci., **164** (2000) 22

[**CAG01**] L. Cagnon, T.Devolder, R. Cortes, A. Morrone, J.E. Schmidt, C. Chappert, P. Allongue, Phys. Rev. B, **63** (2001) 104419

[**FER97**] J. Ferré, J. P. Jamet, J. Pommier, P. Beauvillain, C. Chappert, R. Mégy, P. Veillet, J. Magn. Magn. Mater. **174** (1997) 77

[**FRU05**] O. Fruchart, A. Thiaville, C.R. Physique 6 (2005) 921

[**GRU05**] M. Gruyters, T. Bernhard, H. Winter, J. Magn. Magn. Mater. 292 (2005) 192-200]

[**GUN01a**] A. Gündel, L. Cagnon, C. Gomes, A. Morrone, J. E. Schmidt, P. Allongue, Phys. Chem. Chem. Phys., **3** (2001) 3330

[**GUN01b**] A. Gundel, A. Morrone, J.E. Schmidt, L. Cagnon, P. Allongue, J. Magn. Magn. Mat. **226**: (2001) 1616

[**GUN01c**] A. Gundel, E. Chassaing, J. E. Schmidt, J. Appl. Phys. **90** (2001) 5257

[**GUN04**] A. Gündel, T. Devolder, C. Chappert, J. E. Schmidt, R. Cortès, P. Allongue, Physica B, **354** (2004) 282

[**HAM02**] J. R. Hampton, J. L. Martinez-Albertos, H. D. Abruna, Rev. Sci. Instrum. **73** (2002) 3018

[**HAM03**] J. R. Hampton, J. L. Martinez-Albertos, H. D. Abruna, Langmuir **19** (2003) 4309 – 4315

[**JEN06**] P.J. Jensen, K.H. Bennemann, Surf. Sci. Rep. **61** (2006) 129-199

[**KAM01**]: Y. Kamada, Y. Hitomi, T. Kingetsu, M. Yamamoto, J. Appl. Phys. **90** (2001) 5104

[**PAD98**] S. Padovani, P. Molinas-Mata, F. Scheurer, J. P. Bucher Appl. Phys. A **66** (1998) S1199

[**PAD99**] : S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer, J. P. Bucher, Phys. Rev. B **59** (1999) 11887

[**POD03**]: K. M. Poduska, S. Morin, Rev. Sci. Instrum. **74** (2003) 4723

[**POU02**]: P. Poulopoulos, P. J. Jensen, A. Ney, J. Lindner, K. Baberschke, Phys. Rev. B **65** (2002) 064431

[**PROD07**]: P. Prod'homme, F. Maroun, R. Cortès, P. Allongue, J. Hamrle, J. Ferré, J. P. Jamet, N. Vernier, J. Magn. Magn. Mater. **315** (2007) 26

[**PRZ06**]: M. Przybylski, L. Yan, J. Zukrowski, M. Nyvlt, Y. Shi, A. Winkelmann, J. Barthel, M. Wacœniowska, J. Kirschner, Phys. Rev. B **73** (2006) 085413

[**ROD07**]: G. Rodary, V. Repain, R. L. Stamps, Y. Girard, S. Rohart, A. Tejeda, and S. Rousset, Phys. Rev. B **75** (2007) 184415

[**RUS03**] S. Rusponi, T. Cren, N. Weiss, M. Epple, P. Buluschek, L. Claude and H. Brune, Nature Materials, **2** (2003) 546

[**SCH96**]: W. Schindler, J. Kirschner, Rev. Sci. Instrum. **67**(1996) 3578; Phys. Rev. B **55** (1997) R1989

[**SCH03**] W. Schwarzacher, J. Gray and X.D. Zhu, Electrochem. Solid State Lett. **6** (2003) C73

[**SPI02**] N. Spiridis, M. Kisielewski, A. Maziewski, T. Slezak, P. Cyganik, J. Korecki, Surf. Sci. **507-510** (2002) 546

[VED03-01] E.Y. Vedmedenko, H.P. Oepen, J.Kirshner, Physical Review B **67** (2003) 012409

[VED03-02] E.Y. Vedmedenko, H.P. Oepen, J.Kirshner, JJ. Magn. Magn. Mater. **256** (2003) 237

[**WEI04**] Nicolas Weiss, Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2004

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons mesuré *in situ*, par l'intermédiaire d'un montage magnétooptique utilisant l'effet Kerr, le comportement de l'aimantation de couches minces de cobalt déposées par électrochimie. Nous avons corrélé la morphologie de structures de cobalt à l'anisotropie perpendiculaire. Après avoir caractérisé magnétiquement les dépôts de cobalt en contact avec la solution, nous avons étudié *in situ* l'évolution de l'aimantation de couches minces de cobalt avec couverture de cuivre.

Pour mesurer l'évolution de l'aimantation pendant le dépôt électrochimique, nous avons développé un montage magnéto optique avec cellule électrochimique intégrée. La cellule électrochimique dispose d'un système à circulation permanente de solution. Cette technique offre la possibilité de conserver un pH constant à une valeur de 3.5. Ce système permet en outre la permutation d'électrolytes de natures différentes pour réaliser des multicouches cuivre sur cobalt sous contrôle de potentiel. L'épaisseur de dépôt magnétique est contrôlée à quelques dixièmes de monocouche. L'acquisition de cycles *M –H* à une cadence de 2 cycles par seconde offre une résolution suffisante pour décrire la dynamique de basculement de l'aimantation. Nous avons alors pu caractériser l'aimantation pendant le dépôt de cobalt sur or(111) puis lors de la couverture du système par du cuivre.

Le dépôt électrochimique Co/Au(111) présente deux régimes de dépôt. Il se forme d'abord des îlots bicouches qui croissent latéralement jusqu'à couverture complète de la surface d'or. Puis la croissance devient couche par couche. Ces modes de croissance sont différents de ceux observés sous ultra vide. Le contrôle du potentiel de dépôt permet de contrôler la densité d'îlots de cobalt ainsi que leur localisation et de varier ainsi la morphologie du dépôt. La coalescence se produit cependant toujours pour une épaisseur équivalente à 1.6 monocouche. Nos mesures magnétiques *in situ* ont montré que le basculement de l'aimantation hors plan → dans le plan de dépôt se produit lors de la coalescence de la bicouche. Le champ coercitif augmente avec la taille des îlots.

Nous avons utilisé le fait que le potentiel de stabilisation d'un dépôt de cobalt est bien plus négatif que le potentiel de Nernst du couple Cu^{2+}/Cu pour effectuer des dépôts de cuivre sur des couches de cobalt d'épaisseurs variables. Nous avons observé que le cuivre ne couvre pas entièrement la surface de cobalt avec une croissance tridimensionnelle par le biais de mesures électrochimiques et que pour des dépôts de cobalt d'épaisseurs inférieures à la bicouche, l'amplitude de l'aimantation augmente

significativement après couverture de cuivre. Grâce à la mesure de l'aimantation à saturation de dépôts de cobalt recouverts de cuivre, nous avons déterminé les constantes d'anisotropie volumique magnéto cristalline ainsi que les constantes d'interface pour un dépôt de cobalt d'épaisseur supérieure à 3 monocouches. Les valeurs que nous avons déterminées correspondent à celle disponible dans la littérature. Ajouté à cela, nous avons déterminé ces mêmes constantes sur des dépôts dont l'épaisseur est comprise entre 2 et 3 monocouches. Ensuite, nous avons corrélé le comportement magnétique entre 0 et 2 monocouches aux observations STM pour expliquer le retournement de l'aimantation à la coalescence de la bicouche de cobalt.

Nous avons alors proposé deux hypothèses. La première suppose que les atomes de bords d'îlots possèdent une énergie d'anisotropie plus importante que les atomes au centre des îlots. Cette hypothèse explique le basculement de l'aimantation lorsque le nombre d'atomes de bord d'îlots diminue drastiquement à la coalescence de la bicouche. De plus, le maximum de susceptibilité peut témoigner de ce phénomène lors de la coalescence de la troisième couche. Si l'hypothèse est valide, on s'attend à ce que l'amplitude d'aimantation augmente lorsque les dépôts possèdent plus de périmètres donc d'atomes de bords d'îlots. Or on observe une amplitude d'aimantation identique quelque soit le nombre d'atomes de bords d'îlots à un taux de couverture de cobalt donné avant la coalescence.

La seconde hypothèse dévoile l'existence de tailles d'îlots bicouches pour lesquelles l'aimantation n'est pas perpendiculaire au plan. Cet argument explique l'augmentation de l'aimantation de dépôts de cobalt sub bicouche après couverture de cuivre : au contact du cuivre, l'aimantation de ces structures s'oriente perpendiculaire au plan et contribue à une amplitude d'aimantation plus importante. Des calculs numériques rapportent qu'il existe un rapport d'aspect critique, c'est-à-dire un rapport entre la longueur et la hauteur d'une structure magnétique pour lequel l'anisotropie de forme est supérieure à l'anisotropie de surface. Cela signifie qu'au-delà d'une certaine dimension, l'aimantation d'une structure est dans le plan du dépôt. Or l'exploitation de nos images STM a montré que certains dépôts dont l'aimantation est hors plan possèdent des dimensions bien supérieures à cette valeur critique. Cela constitue une remise en cause de cette seconde hypothèse.

ANNEXES

Annexe A1:
Détermination des grandeurs mesurées sur le montage magnéto optique in situ

Introduction

Le montage magnéto optique in situ décrit en (**cf. paragraphe3**) est schématisé sur la **figure A1.1**. Le faisceau laser polarisé perpendiculairement au plan d'incidence se réfléchit sur l'échantillon puis sur un miroir. Une lame semi réfléchissante sépare le faisceau en deux : une partie passe à travers un analyseur avant d'être détectée sur la photodiode 1, l'autre partie est mesurée directement sur la photodiode 2.

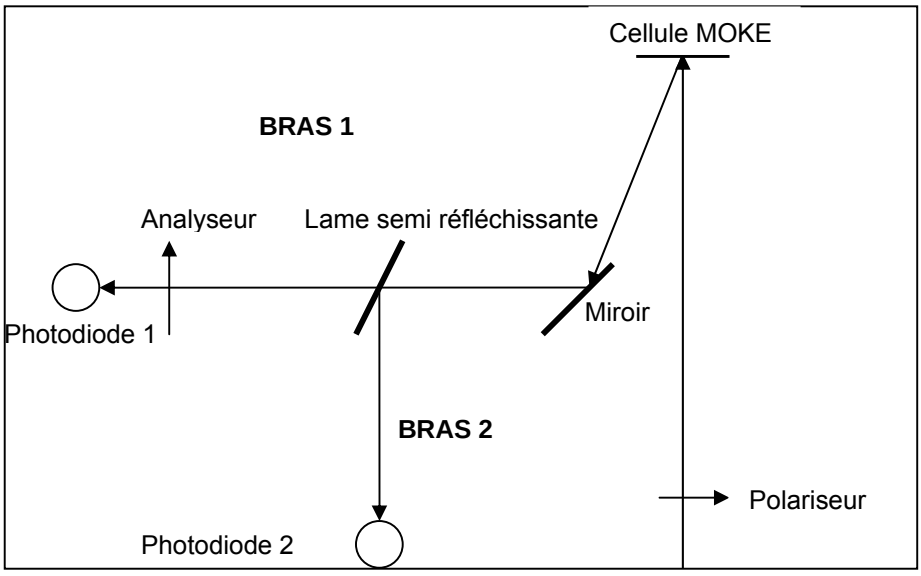


Figure A1.1 - Montage Kerr magneto optique in situ en configuration polaire

L'objectif de ce calcul est de déterminer la relation entre les grandeurs qui composent le signal que l'on mesure sur chaque bras du montage en configuration Kerr polaire. Le rapport entre ces deux mesures

permet de connaître la dépendance du cycle mesuré en fonction de ces paramètres.

1. Expression de l'intensité sur le premier bras

Dans ce paragraphe, nous allons exprimer l'intensité sur le bras 1 en fonction des coefficients de réflectivité de l'échantillon définis par la matrice de réflectivité $\begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix}$, l'angle entre l'analyseur et le polariseur $\left(\vec{P}, \vec{A}\right) = \alpha$, l'amplitude de l'onde incidente $\vec{P}$ et l'angle de rotation Kerr θ.

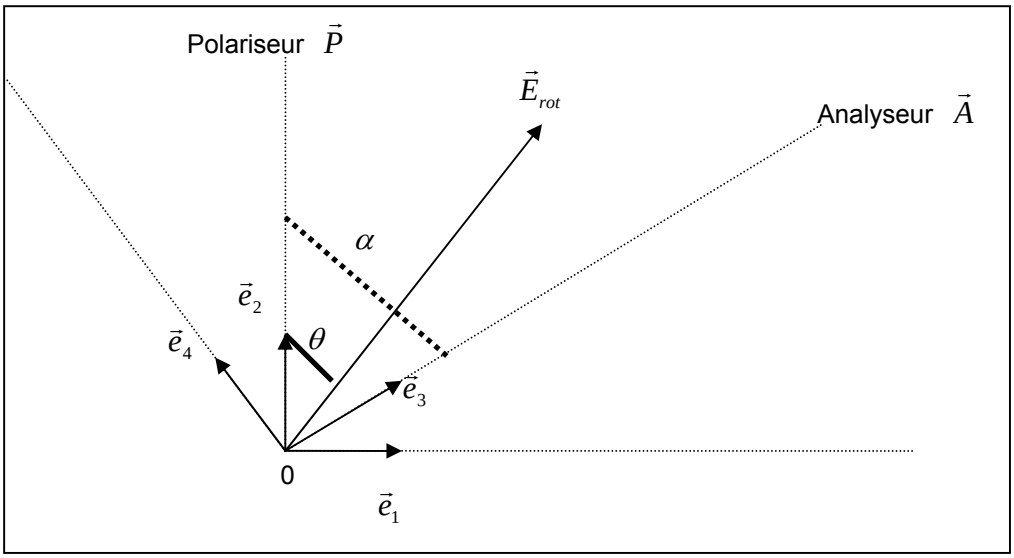


Figure A1.2 *– Position relative des directions de polarisation du polariseur* $(0, \vec{e}_2)$ *, de l'analyseur* $(0, \vec{e}_3)$ *et du champ électrique du faisceau* $(0, \vec{E}_{rot})$ *après réflexion sur l'échantillon.*

La **figure A1.2** montre la position des axes de polarisation du polariseur $(0, \vec{e}_2)$, de l'analyseur $(0, \vec{e}_3)$ et du champ électrique du faisceau $(0, \vec{E}_{rot})$ après réflexion sur l'échantillon. L'onde polarisée dans la direction $(0, \vec{e}_2)$ se réfléchit sur la surface de l'échantillon. L'onde polarisée rectilignement $\vec{P}$ perpendiculaire au plan d'incidence est modifiée après réflexion en $\vec{E}_{rot}$ dans la base $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$. L'expression de $\vec{E}_{rot}$ dans la base $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$ en fonction de la polarisation incidente $\vec{P}$ est présentée ci-dessous.

$$\vec{E}_{rot} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ P \end{pmatrix} \qquad \textbf{(EA1.1)}$$

$$\vec{E}_{rot} = r_{ps} P \vec{e}_1 + r_{ss} P \vec{e}_2$$

On souhaite connaître l'expression de l'intensité en sortie de l'analyseur, on exprime les coordonnées de $\vec{E}_{rot}$ dans la base $(\vec{e}_3, \vec{e}_4)$ en effectuant le changement de base $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$ en $(\vec{e}_3, \vec{e}_4)$ en fonction de $\alpha = (\vec{e}_3, \vec{e}_2)$

$$\begin{pmatrix} \vec{e}_1 \\ \vec{e}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ \sin\alpha & -\cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{e}_3 \\ \vec{e}_4 \end{pmatrix} \qquad \textbf{(EA1.2)}$$

En utilisant les relations **(EA1.1)** et **(EA1.2)**, il est possible d'exprimer les coordonnées de $\vec{E}_{rot}$ dans $(\vec{e}_3, \vec{e}_4)$:

$$\vec{E}_{rot} = r_{ps} P \sin\alpha . \vec{e}_3 - r_{ps} P \cos\alpha . \vec{e}_4 + r_{ss} P \cos\alpha . \vec{e}_3 + r_{ss} P \sin\alpha . \vec{e}_4$$
$$\vec{E}_{rot} = P\left[(r_{ss}\cos\alpha + r_{ps}\sin\alpha)\vec{e}_3 + (r_{ss}\sin\alpha - r_{ps}\cos\alpha)\vec{e}_4 \right] \qquad \textbf{(EA1.3)}$$

De l'expression **(EA1.3)**, on ne prend que la composante selon $\vec{e}_4$ pour connaître l'intensité en sortie d'analyseur :

$$I_1 = \vec{E}_{rot} . \vec{E}^*_{rot} \vec{e}_4 . \vec{e}_4$$
$$I_1 = P^2 (r_{ss}\sin\alpha - r_{ps}\cos\alpha)(r^*_{ss}\sin\alpha - r^*_{ps}\cos\alpha)\vec{e}_4 . \vec{e}_4 \qquad \textbf{(EA1.4)}$$
$$I_1 = P^2 \left[|r_{ss}|^2 \sin^2\alpha - (r_{ss} . r^*_{ps} + r_{ps} r^*_{ss})\cos\alpha\sin\alpha + |r_{ps}|^2 \cos^2\alpha \right]$$

Nous avons évoqué dans le **paragraphe 3** que le meilleur rapport signal sur bruit possible s'obtenait proche du croisement c'est-à-dire pour un angle $\alpha = \frac{\pi}{2} + \varepsilon$.

Sachant que $\begin{cases} \cos(\frac{\pi}{2} + x) = -\sin x \\ \sin(\frac{\pi}{2} + x) = \cos x \end{cases}$ et $\begin{cases} \cos^2 x = \frac{1+\cos 2x}{2} \\ \sin^2 x = \frac{1-\cos 2x}{2} \end{cases}$ **(EA1.5)**

L'expression **(EA1.4)** devient :

$$I_1 = P^2\left[\cos^2\varepsilon\left|r_{ss}\right|^2 + \sin^2\varepsilon\left|r_{ps}\right|^2 + (r_{ss}.r_{ps}^* + r_{ps}.r_{ss}^*)\sin\varepsilon\cos\varepsilon\right]$$

$$I_1 = \frac{P^2}{2}\left[\left|r_{ss}\right|^2(1+\cos 2\varepsilon) + \left|r_{ps}\right|^2(1-\cos 2\varepsilon) + (r_{ss}.r_{ps}^* + r_{ps}r_{ss}^*)\sin\varepsilon\cos\varepsilon\right] \qquad \textbf{(EA1.6)}$$

$$I_1 = \frac{P^2}{2}\left|r_{ss}\right|^2\left[(1+\cos 2\varepsilon) + \frac{\left|r_{ps}\right|^2}{\left|r_{ss}\right|^2}(1-\cos 2\varepsilon) + \frac{1}{2}\left(\frac{r_{ps}^*}{r_{ss}^*} + \frac{r_{ps}}{r_{ss}}\right)\sin 2\varepsilon\right]$$

On peut alors identifier les composantes de la matrice de réflectivité à l'angle de rotation Kerr θ et l'ellipticité ε :

$$\theta + i\varepsilon = \frac{r_{ps}P}{r_{ss}P} = \frac{r_{ps}}{r_{ss}} \qquad \textbf{(EA1.7)}$$

Or $\theta^2 + \varepsilon^2 = \left|\frac{r_{ps}}{r_{ss}}\right|^2 \langle\langle \theta$ **(EA1.8)**

L'expression **(EA1.6)** devient:

$$I_1 = \frac{P^2}{2}\left|r_{ss}\right|^2\left[(1+\cos 2\varepsilon) + \theta\sin 2\varepsilon\right] \qquad \textbf{(EA1.9)}$$

Sur le bras 1, l'intensité du faisceau laser est sensible à la rotation Kerr, à $\left|r_{ss}\right|^2$ et à l'écart angulaire au croisement total ε .

2. Expression de l'intensité sur le second bras

Le signal sur le second bras se déduit résulte de l'expression **(EA1.1)** :

$$I_2 = \vec{E}_{rot}.\vec{E}_{rot}^* = P^2\left(r_{ps}\vec{e}_1 + r_{ss}\vec{e}_2\right)\left(r_{ps}^*\vec{e}_1 + r_{ss}^*\vec{e}_2\right)$$

$$I_2 = P^2\left(\left|r_{ps}\right|^2 + \left|r_{ss}\right|^2\right) \qquad \textbf{(EA1.10)}$$

$$I_2 = P^2\left|r_{ss}\right|^2\left(1 + \frac{\left|r_{ps}\right|^2}{\left|r_{ss}\right|^2}\right)$$

D'après l'approximation **(EA1.8)** l'intensité sur le bras (2) est donnée par $I_2 = P^2 \left| r_{ss} \right|^2$ **(EA1.11)**

3. Signal mesuré pour la caractérisation magnétique

Puisque nous voulons un signal directement proportionnel à l'aimantation, nous effectuons le rapport de l'expression **(EA1.9)** sur l'expression **(EA1.11)** :

$$I = \frac{I_1}{I_2}$$

$$I = \frac{\frac{P^2}{2}\left| r_{ss} \right|^2 \left[(1 + \cos 2\varepsilon) + \theta \sin 2\varepsilon \right]}{P^2 \left| r_{ss} \right|^2} \qquad \textbf{(EA1.12)}$$

$$I = \frac{(1 + \cos 2\varepsilon) + \theta \sin 2\varepsilon}{2}$$

Annexe A2 :
Calcul de l'angle de rotation Kerr par un traitement classique

Introduction

Une onde électromagnétique polarisée linéairement subit une rotation de polarisation après réflexion sur un échantillon magnétique : c'est l'effet Kerr. La **figure A2.1** représente une onde polarisée rectilignement selon l'axe $(0, \vec{s})$ qui se réfléchit sur une surface magnétique dont la direction d'aimantation est selon l'axe $(0, \vec{k})$. La polarisation de l'onde réfléchie $\vec{P}'$ tourne d'un angle θ par rapport à la polarisation incidente $\vec{P}$. C'est cet angle θ que l'on nous allons mesurer.

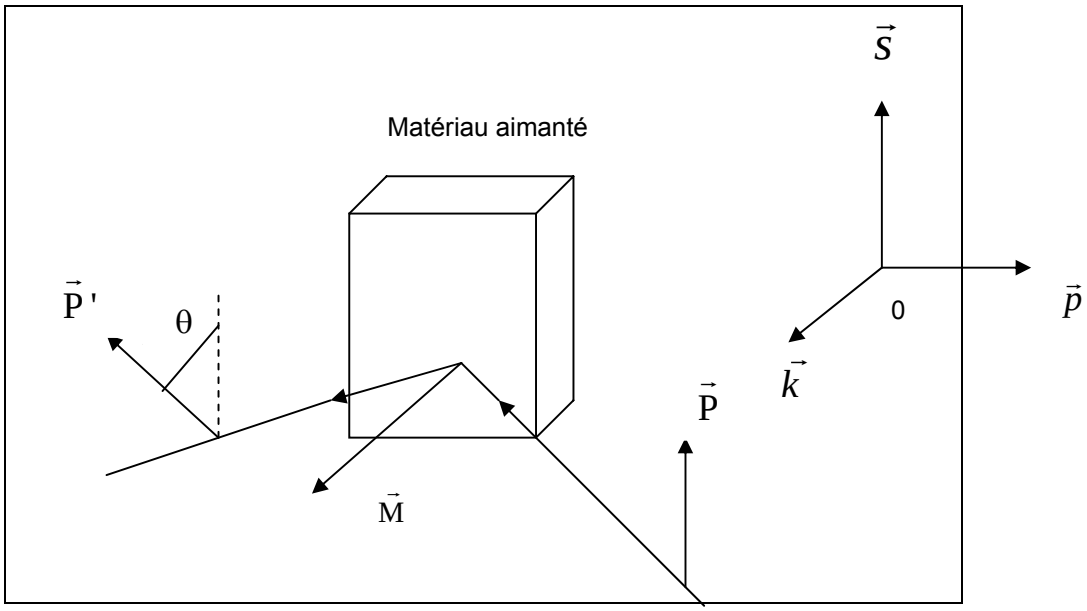


Figure A2.1 *- Rotation de la polarisation d'une onde réfléchie sur un matériau aimanté*

Dans le cas d'une polarisation linéaire de l'onde incidente, on distingue trois configurations en fonction de la direction de la polarisation de la lumière incidente de vecteur d'onde $\vec{K}_i$ et de la direction de l'aimantation $\vec{M}$ du matériau magnétique par rapport à la normale $\vec{N}$ à la surface de l'échantillon magnétique. Ces trois configurations appelées polaire, longitudinale et transverse sont présentées sur

la figure A2.2.

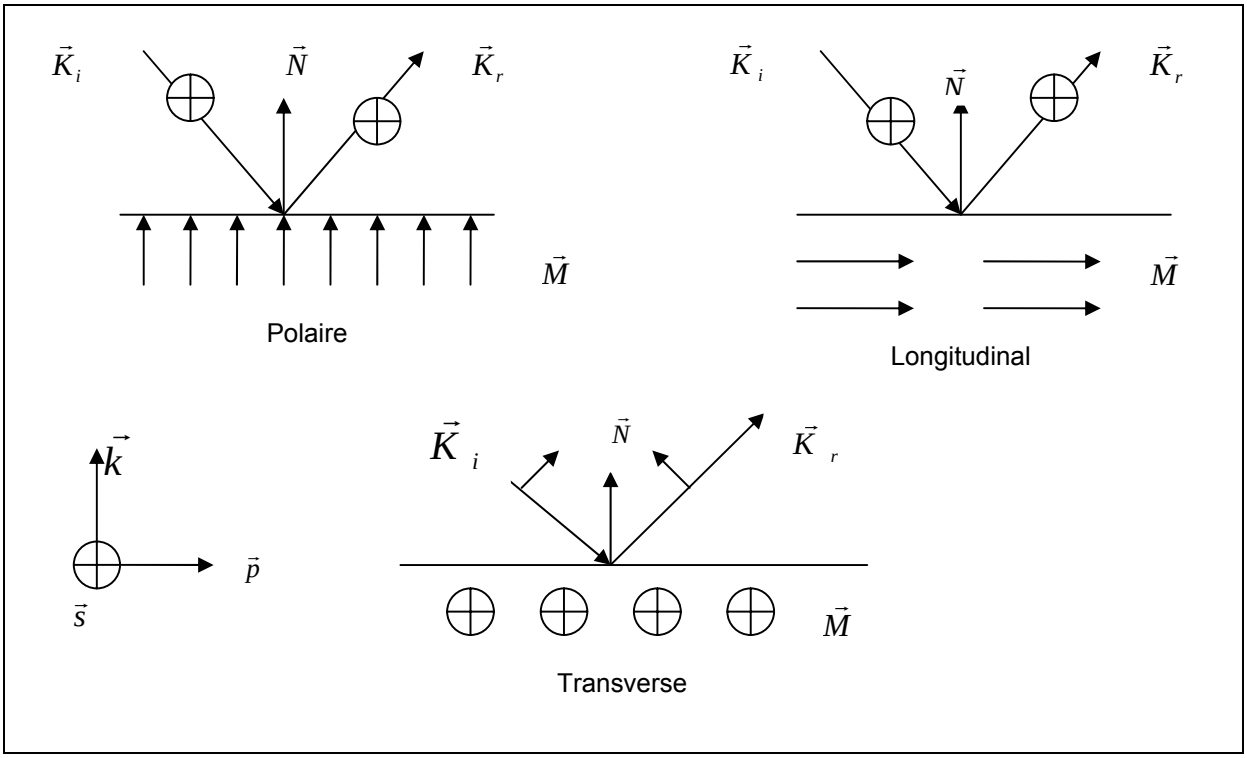


Figure A2.2 *- Les trois types d'effet Kerr*

Pour l'approche théorique, nous n'aborderons que l'effet Kerr polaire, le traitement des deux autres configurations étant similaire. Nous allons alors démontrer, à partir d'un modèle macroscopique simplifié comment la présence d'un champ magnétique donne lieu à des éléments non diagonaux non nuls dans le tenseur de permittivité diélectrique. Puis nous examinerons comment ces éléments non diagonaux affectent les modes propres de propagation de la lumière pour justifier l'origine du phénomène. Enfin, nous donnerons une expression de l'angle de rotation Kerr en fonction des éléments du tenseur de permittivité électrique.

1. Modification de la constante diélectrique en présence d'une aimantation

Le modèle de l'électron élastiquement lié auquel on applique le principe fondamental de la dynamique permet de calculer le tenseur de permittivité diélectrique d'un métal magnétique en présence d'un champ magnétique statique $\vec{\mathrm{M}}$.

Les forces que subit un électron de masse m et de charge q de la couche magnétique sont dues au champ électrique de l'onde $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{iwt}$, au champ magnétique constant de la couche $\vec{M} = M\,\vec{k}$, à

une force de rappel de pulsation ω_0 et une force de frottement visqueux de coefficient Γ.

L'équation fondamentale de la dynamique s'écrit alors :

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -m\omega_o^2\vec{r} - \Gamma\frac{d\vec{r}}{dt} + q\frac{d\vec{r}}{dt} \wedge M\vec{z} + q\vec{E} \qquad \textbf{(EA2.1)}$$

En appliquant l'équation à chaque coordonnée du vecteur position de l'électron, on obtient :

$$\left.\begin{aligned} \ddot{r}_p + \frac{\Gamma}{m}\dot{r}_p + \omega_o^2 r_p - \frac{q}{m}M\dot{r}_s &= \frac{q}{m}E_p \\ \ddot{r}_s + \frac{\Gamma}{m}\dot{r}_s + \omega_o^2 r_s + \frac{q}{m}M\dot{r}_p &= \frac{q}{m}E_s \\ \ddot{r}_k + \frac{\Gamma}{m}\dot{r}_k + \omega_o^2 r_k &= \frac{q}{m}E_k \end{aligned}\right) \text{ où } \vec{E} = \vec{E}_o e^{i\omega t} = \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \\ E_k \end{pmatrix} \qquad \textbf{(EA2.2)}$$

L'équation **(EA2.2)** permet de définir le tenseur de permittivité diélectrique en exprimant de deux manières le vecteur polarisation $\vec{P}$.

D'une part, le tenseur de permittivité diélectrique est relié au vecteur polarisation $\vec{P}$ par la relation

$$\vec{\mathrm{P}} = \varepsilon_o[\chi]\vec{\mathrm{E}} \qquad \textbf{(EA2.3)}$$

où $[\chi]$ est la susceptibilité diélectrique (dans le cas d'un milieu isotrope, il s'agit d'un scalaire) et ε_0 la permittivité diélectrique du vide. $[\chi]$ est reliée à la constante diélectrique du milieu $[\varepsilon]$ par $[\chi] = [\varepsilon_r] - Id$, Id étant la matrice identité et $[\varepsilon_r] = \frac{[\varepsilon]}{\varepsilon_o}$.

D'autre part, le vecteur polarisation est proportionnel au moment dipolaire $\vec{m}$ du au déplacement d'un électron par rapport à sa position d'équilibre et la contre charge associée par la relation : $\vec{\mathrm{P}} = \mathrm{N}\vec{\mathrm{m}} = \mathrm{N}q\vec{r}$ **(EA2.4)**

où N est le nombre d'électrons considérés comme indépendants dans la couche magnétique.

En égalisant les deux expressions de $\vec{P}$ **(EA2.3)** et **(EA2.4)**, nous obtenons une autre relation que **(EA2.2)** entre le vecteur position et le vecteur champ électrique.

En cherchant une solution du type $\vec{r} = \vec{r}_o e^{i\omega t}$, nous obtenons le tenseur diélectrique :

$$[\varepsilon_r] = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & ig & 0 \\ -ig & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{bmatrix} \qquad \textbf{(EA2.5)}$$

dont les éléments sont

$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_o[1+K]$

$g = \varepsilon_o \omega_c \omega K$; K étant défini par $K = \dfrac{\omega_p^2}{\left(\omega_o^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega\right)}$.

avec $\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{m\varepsilon_o}}$ la pulsation plasma de la couche du matériau magnétique et $\omega_c = \frac{qM}{m}$ la pulsation cyclotron d'un électron. Ces expressions sont valides dans le cas où $\omega_c = \dfrac{q}{m} M << \omega$. Ceci est justifié puisque les fréquences lumineuses (10^{14}Hz) sont beaucoup plus grandes que celles des phénomènes étudiés (10^{10}Hz) et de plus, ω_p est de l'ordre de 10^{14} Hz. On remarque immédiatement que g est proportionnel à ω_c donc à M. Ceci implique : si M=0 (couche non magnétique) on a : g=0 et $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. On retrouve ainsi un ε_r scalaire. g reste négligeable devant ε_1. Typiquement, $\dfrac{\varepsilon_1}{g} \approx$ 10 à 100.

2. Détermination des modes propres de propagation d'une onde plane dans un matériau aimanté

2.1 Le vecteur induction électrique

En générale, on définit le tenseur de permittivité électrique $[\varepsilon]$ dans un matériau magnétique de la manière suivante :

$$[\varepsilon] = \begin{vmatrix} \varepsilon & iQ_z & -iQ_s \\ -iQ_z & \varepsilon & iQ_p \\ iQ_s & -iQ_p & \varepsilon \end{vmatrix} \qquad \textbf{(EA2.6)}$$

$\vec{Q} = \begin{pmatrix} Q_p \\ Q_s \\ Q_z \end{pmatrix}$ est le vecteur de Voigt dans la base $\left(\vec{p}, \vec{s}, \vec{k}\right)$.

Nous allons partir de cette expression pour déterminer les modes propres de propagation d'une onde plane dans un matériau aimanté. Nous définirons le vecteur induction électrique $\vec{D}$ que nous

utiliserons dans les équations de Maxwell.

Nous montrerons que le vecteur champ électrique $\vec{\mathrm{E}}$ de l'onde admet une composante non nulle dans la direction d'aimantation du matériau. Ce qui nous conduira à définir les modes propres de l'équation de propagation.

Le vecteur induction électrique s'écrit :

$$\vec{D} = |\varepsilon|\vec{E}$$

$$\vec{D} = (\varepsilon \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} + i \begin{vmatrix} 0 & Q_k & -Q_s \\ -Q_k & 0 & Q_p \\ Q_s & -Q_p & 0 \end{vmatrix})\vec{E} \qquad \textbf{(EA2.7)}$$

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} + i \begin{vmatrix} Q_k E_s - Q_s E_k \\ -Q_k E_p + Q_p E_k \\ Q_s E_p - Q_p E_s \end{vmatrix}$$

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} + i\vec{E} \wedge \vec{Q}$$

2.2 L'équation de propagation d'une onde dans un matériau magnétique

Nous pouvons désormais utiliser cette expression de l'induction électrique dans les équations de Maxwell :

$$\begin{cases} r\vec{o}t\vec{E} = -\dfrac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ r\vec{o}t\vec{H} = \dfrac{\partial \vec{D}}{\partial t} \end{cases} \text{ en prenant } \begin{array}{l} \vec{\mathrm{B}} = \vec{\mathrm{H}} \\ \vec{\mathrm{j}} = \vec{0} \\ \mu_o = 1 \end{array} \qquad \textbf{(EA2.8)}$$

On en conclut les relations suivantes

$$r\vec{o}\,t\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \Leftrightarrow i\vec{K} \wedge \vec{E} = -i\omega\vec{B}$$

donc $\vec{K} \wedge \vec{E} = -\omega\vec{H}$ **(EA2.9)**

$$r\vec{o}t\vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \Leftrightarrow r\vec{o}t\vec{H} = \varepsilon\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + i\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \wedge \vec{Q}$$

donc $\vec{K} \wedge \vec{H} = \omega(\varepsilon\vec{E} + i\vec{E} \wedge \vec{Q})$ **(EA2.10)**

Nous cherchons alors les modes propres de propagation de l'onde dans le matériau aimanté.
En partant des égalités **(EA2.9)** et **(EA2.10)**

$$\begin{cases} \vec{K} \wedge \vec{E} = -\omega \vec{H} \\ \vec{K} \wedge \vec{H} = \omega(\varepsilon \vec{E} + i\vec{E} \wedge \vec{Q}) \end{cases}$$

$$-\frac{1}{\omega}\vec{K} \wedge \left(\vec{K} \wedge \vec{E}\right) = \omega\left(\varepsilon\vec{E} + i\vec{E} \wedge \vec{Q}\right)$$

$$\frac{1}{\omega}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ K \end{pmatrix} \wedge \left[\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ K \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \\ E_k \end{pmatrix}\right] = -\omega\left[\varepsilon\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \\ E_k \end{pmatrix} + i\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \\ E_k \end{pmatrix} \wedge \vec{Q}\right] \qquad \textbf{(EA2.11)}$$

$$\begin{cases} \dfrac{-K^2 E_p}{\omega} = -\omega\left[\varepsilon E_p + i(E_s.Q_k - E_k Q_s)\right] \\ \dfrac{-K^2 E_s}{\omega} = -\omega\left[\varepsilon E_s + i(E_k Q_p - E_p.Q_k)\right] \end{cases}$$

2.3 Cas de l'effet Kerr polaire

$\begin{cases} E_k Q_s = 0 \\ E_k Q_p = 0 \end{cases}$ dans le cas de l'effet Kerr Polaire

$$\begin{cases} E_p(\omega^2\varepsilon - K^2) + i\omega^2 E_s Q_k = 0 \\ E_s(\omega^2\varepsilon - K^2) - i\omega^2 E_p.Q_k = 0 \end{cases} \qquad \textbf{(EA2.12)}$$

On définit alors une matrice $\begin{pmatrix} \omega^2\varepsilon - K^2 & i\omega^2 Q_k \\ -i\omega^2 Q_k & \omega^2\varepsilon - K^2 \end{pmatrix}$ **(EA2.13)**

telle que $\begin{pmatrix} \omega^2\varepsilon - K^2 & i\omega^2 Q_k \\ -i\omega^2 Q_k & \omega^2\varepsilon - K^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} = 0$ **(EA2.14)**

Les valeurs propres sont: $K_{\pm}^2 = \omega^2\varepsilon \pm \omega^2 Q_k$ **(EA2.15)**

Au premier ordre, les vecteurs d'onde associés sont des ondes polarisées circulairement droite et gauche :

$\vec{V}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}$ dans la base $(\vec{p}, \vec{s})$ **(EA2.16)**

D'après le résultat de l'équation **(EA2.15)**, les valeurs sont définis par :

$n_{\pm}^2 = \varepsilon \pm ig$ **(EA2.17)**

L'aimantation du milieu conduit à une biréfringence dont les indices sont définis dans le cas de l'effet Kerr polaire par :

$$n_{\pm} = \sqrt{\varepsilon}\left(1 \pm \frac{i}{2}\frac{g}{\varepsilon}\right) \qquad \textbf{(EA2.18)}$$

3. Expression de l'angle de rotation Kerr polaire en fonction des éléments du tenseur diélectrique

Dans ce paragraphe, nous aborderons la représentation de vecteur dans la convention de Jones. Nous définirons le rapport ordonné sur abscisse du champ électrique ou variable plan complexe selon deux représentations : cartésienne et circulaire. Tout d'abord, nous exprimerons la variable plan complexe en représentation cartésienne. Ensuite, nous décrirons l'interaction d'une onde avec un milieu dans le cas d'une onde polarisée circulairement. Nous relierons la variable plan complexe en représentation circulaire aux éléments de la matrice de réflectivité du milieu. Par l'intermédiaire des matrices de passage entre les deux représentations, nous obtiendrons la relation entre l'angle de rotation Kerr et les éléments du tenseur de permittivité électrique.

3.1 Représentation de Jones

Dans la représentation de Jones, on représente les vecteurs champs électriques dans un repère lié aux états de polarisation. Nous utilisons deux représentations :

Représentation cartésienne : $\vec{J}_{cart} = \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} = E_p \vec{J}_p + E_s \vec{J}_s$ **(EA2.19)**

Représentation circulaire : $\vec{\mathrm{J}}_{\mathrm{circ}} = \begin{pmatrix} \mathrm{E}_+ \\ \mathrm{E}_- \end{pmatrix} = \mathrm{E}_+ \vec{\mathrm{J}}_{\sigma+} + \mathrm{E}_- \vec{\mathrm{J}}_{\sigma-}$ **(EA2.20)**

La représentation cartésienne du vecteur est exprimée dans la base $(\vec{p}, \vec{s})$.La représentation circulaire du vecteur est exprimée dans la base $(\vec{V}_+, \vec{V}_-)$.

On passe donc d'une représentation à l'autre par l'intermédiaire des matrices de passage

$$\vec{\mathrm{J}}_{\mathrm{cart}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \mathrm{i} & -\mathrm{i} \end{pmatrix}\vec{\mathrm{J}}_{\mathrm{circ}}$$
$$\vec{\mathrm{J}}_{\mathrm{circ}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & -\mathrm{i} \\ 1 & \mathrm{i} \end{pmatrix}\vec{\mathrm{J}}_{\mathrm{cart}} \qquad \textbf{(EA2.21)}$$

3.2 Variable plan complexe χ

χ est la tangente de l'angle formé par le vecteur champ électrique et sa projection sur l'axe des