

THÈSE

soutenue le 18 juin 1999

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Louis Pasteur

(Spécialité : physique de la matière condensée)

par

Wilfried GRANGE

Anisotropie magnétocristalline des films d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ étudiée par dichroïsme magnétique circulaire

Composition du jury

Rapporteurs : C. Chappert
F. Gautier
Y. Petroff

Examineur : J.-P. Kappler

Directeur de thèse : M. Maret



Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Métalliques (GEMME) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Je tiens à remercier MM. Claude Chappert, François Gautier, et Y. Petroff d'avoir accepté d'en être les rapporteurs.

J'exprime ma reconnaissance à Mireille Maret et Jean-Paul Kappler qui ont dirigé mes travaux au cours de ces trois années. Leur compétence, leur disponibilité, et leur patience m'ont été précieuses.

L'aboutissement de cette étude n'aurait été possible sans le soutien et la disponibilité de nombreux acteurs.

Les chercheurs du LURE et de l'ESRF ont contribué au succès des expériences de dichroïsme magnétique circulaire. J'adresse en particulier ma gratitude à Andrei Rogalev pour avoir sacrifié une partie de ses nuits et de ses week-ends.

Je remercie Jacek Arabski pour m'avoir aidé à élaborer les films minces d'alliage. Guy Schmerber a préparé et caractérisé les propriétés structurales de l'ensemble des échantillons massifs, je l'en remercie vivement.

J'adresse également ma reconnaissance à Corinne Ulhaq et Jany Thibault qui ont su mener à bien les expériences de microscopie électronique. Les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec elles m'ont beaucoup apporté.

C'est avec plaisir que j'ai effectué les mesures de couple magnétique aux côtés de Henry Danan. Je tiens aussi à lui exprimer ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie Richard Poinot et Antoine Herr pour avoir réalisé les mesures de magnétométrie SQUID.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à Alain Fontaine, Gérard Krill, Pierre Panissod, Véronique Pierron-Bohnes, et Philippe Saintavit. Leurs conseils, leurs remarques ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Enfin, ces années passées à l'IPCMS et mes séjours au LURE et à l'ESRF n'auraient certainement pas été aussi agréables si je n'y avais pas côtoyé de nombreuses personnes (thésards et permanents) qui ont su me témoigner leur sympathie ou leur amitié.

Merci Muriel pour ta patience et ton soutien.

Table des matières

Table des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Acronymes	xiii
Introduction générale	1
1 Le dichroïsme magnétique circulaire	5
1.1 Rappels	7
1.1.1 Sélectivité chimique et orbitalaire	7
1.1.2 Un modèle en deux étapes	9
1.2 Les règles de somme	11
1.2.1 La première et deuxième règle de somme	11
1.2.2 Le moment dipolaire magnétique	13
1.3 Un exemple d'application des règles de somme: les seuils $L_{2,3}$ de l'or dans le composé Au_4Mn	14
1.3.1 Détails expérimentaux	15
1.3.2 Normalisation des spectres d'absorption	15
1.3.3 Détermination du nombre de trous et de la section efficace d'absorption .	16
1.3.4 Application des règles de somme	19
1.4 Conclusion	20
Anisotropie magnétique dans les alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	23
2 Elaboration et caractérisation des échantillons	27
2.1 Techniques expérimentales	29
2.1.1 La diffraction X	30
2.1.2 La microscopie électronique en transmission	30
2.2 Elaboration de phases métastables par EJM	33

2.2.1	L'alliage Co_3Pt	33
2.2.2	L'alliage CoPt_3	38
2.3	Elaboration de phases stables par EJM	40
2.3.1	L'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$	40
2.3.2	Microscopie électronique en transmission	43
2.4	Propriétés magnétiques macroscopiques	47
2.4.1	Magnétométrie SQUID	49
2.4.2	Couple magnétique	49
2.5	Conclusion	54
3	L'anisotropie magnétocristalline à une échelle microscopique	57
3.1	L'anisotropie du moment orbital : un paramètre pertinent pour l'anisotropie magnétocristalline	57
3.1.1	L'anisotropie magnétocristalline en théorie des perturbations	58
3.1.2	Le moment magnétique orbital	61
3.2	Le dichroïsme magnétique circulaire en géométrie longitudinale et transverse	64
3.2.1	La géométrie longitudinale	65
3.2.2	La géométrie transverse	68
3.2.3	Une géométrie «magique»	69
4	Mesures de dichroïsme magnétique circulaire	71
4.1	Magnétisme induit dans les systèmes massifs TPt_3 ($\text{T}=\text{Cr}$, Mn , et Co)	72
4.2	Les films minces d'alliage CoPt_3	78
4.2.1	Seuils $L_{2,3}$ du cobalt	78
4.2.2	De la nécessité d'un modèle simple pour l'anisotropie magnétocristalline dans les systèmes $3d/5d$	87
4.2.3	Seuils $L_{2,3}$ du platine	88
4.3	L'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$	91
4.3.1	Seuils $L_{2,3}$ du cobalt	92
4.3.2	Seuils $L_{2,3}$ du platine	98
4.4	Discussion	100
4.4.1	L'anisotropie $3d$	100
4.4.2	L'anisotropie $5d$	102
	Conclusion générale	105

Annexes

A	Mesure du coefficient d'absorption	111
B	Quelques détails expérimentaux	119
	Bibliographie	125

Table des figures

1.1	Illustration de la dépendance de l'absorption X pour une lumière polarisée linéairement : molécules de CO orientées sur une surface (110) de Mo	6
1.2	Un modèle en deux étapes illustrant les mécanismes mis en jeu dans l'apparition d'un signal XMCD aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $3d$	9
1.3	La section efficace d'absorption isotrope et le signal XMCD correspondant mesurés aux seuils $L_{2,3}$ de l'or dans un composé polycristallin Au_4Mn	16
1.4	La comparaison entre les seuils d'absorption mesurés aux seuils $L_{2,3}$ de l'or dans un composé polycristallin Au_4Mn et une feuille d'or	18
1.5	Image X-PEEM de domaines et parois magnétiques à la surface (001) d'un monocristal de fer	20
6	L'anisotropie de l'aimantation macroscopique mesurée dans un monocristal de Co	25
2.1	Exemple des différentes géométries utilisées en diffraction X	31
2.2	Spectres de diffraction X en géométrie $\theta/2\theta$ (film mince d'alliage $Co_{80}Pt_{20}$)	34
2.3	Carte d'iso-intensités autour des réflexions caractéristiques des empilements cfc et hcp (film mince d'alliage $Co_{80}Pt_{20}$)	35
2.4	Spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ et «rocking curves» associées (film mince d'alliage $Co_{80}Pt_{20}$)	36
2.5	Spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ et «rocking curves» associées (film mince d'alliage $Co_{50}Pt_{50}$)	42
2.6	Images HRTEM calculées pour la structure $L1_0$ de l'alliage $Co_{50}Pt_{50}$	44
2.7	Images HRTEM calculées pour la structure $L1_0$ de l'alliage $Co_{50}Pt_{50}$, en supposant l'existence d'une paroi d'antiphase située à la moitié de l'épaisseur traversée de l'échantillon	45
2.8	Image HRTEM calculées pour la structure cfc désordonnée de l'alliage $Co_{50}Pt_{50}$	46
2.9	Image HRTEM expérimentale d'un film mince d'alliage $Co_{50}Pt_{50}$	48

2.10	Cycles d'aimantation mesurés par magnétométrie SQUID dans les différents films minces d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ étudiés	50
2.11	Un exemple d'application de la méthode 45° utilisée pour déterminer les constantes d'anisotropie magnétocristalline	52
3.1	L'origine du moment magnétique orbital dans un métal $3d$	63
3.2	Définition de l'angle d'incidence γ	66
3.3	La dépendance angulaire des moments m_{orb} , m_{spin} et m_{dip} (métal $3d$)	67
4.1	L'absorption isotrope mesurée aux seuils $L_{2,3}$ du platine (composé polycristallin CrPt_3) et de l'or (composé polycristallin CuAu_3)	74
4.2	Les signaux XMCD mesurés aux seuils $L_{2,3}$ du platine dans les alliages ordonnés polycristallins TPt_3 ($T=\text{Cr}, \text{Mn}$, et Co)	76
4.3	Le spectre d'absorption isotrope et le signal XMCD correspondant mesurés aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt (film mince d'alliage $\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$)	79
4.4	L'anisotropie du signal XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt (films minces d'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ et $\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$)	81
4.5	L'anisotropie du moment magnétique orbital $3d$ (film mince d'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$)	83
4.6	L'anisotropie du moment magnétique de spin effectif $3d$ (film mince d'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$)	85
4.7	Le spectre d'absorption isotrope et le signal XMCD correspondant mesurés aux seuils $L_{2,3}$ du platine (film mince d'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$)	89
4.8	L'anisotropie du signal XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du platine (film mince d'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$)	90
4.9	L'anisotropie du signal XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt (film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$)	93
4.10	L'anisotropie du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin effectif $3d$ (film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$)	94
4.11	Un exemple d'application de la géométrie transverse aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt (film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$)	97
4.12	L'anisotropie du signal XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du platine (film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$)	99
A.1	Illustration des effets de saturation observés en TEY aux seuils $L_{2,3}$ du fer	113
A.2	Un exemple de la correction des effets d'auto-absorption rencontrés en TFY	115

B.1	Le rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée relativiste dans un aimant de courbure	120
B.2	Eléments d'insertion	122

Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques du microscope JEOL 4000 EX	32
2.2	Les paramètres structuraux déduits des mesures de diffraction X (film mince d'alliage $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$)	37
2.3	Les paramètres structuraux déduits des mesures de diffraction X (films minces d'alliage élaborés autour de la concentration CoPt_3)	39
2.4	Procédure de nettoyage des substrats de MgO (001) ou (110)	41
2.5	Les paramètres structuraux déduits des mesures de diffraction X (film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$)	41
2.6	Les résultats des mesures de magnétométrie SQUID et de couple magnétique pour les différents alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ étudiés	53
4.1	Les moments magnétiques d'orbite et de spin $5d$ du platine mesurés dans des alliages massifs polycristallins TPt_3 ($T=\text{Cr}, \text{Mn}$, et Co)	75
4.2	Les moments magnétiques du platine et du vanadium de l'alliage ordonné VPt_3 .	77
4.3	Les résultats des mesures XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt (films minces d'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ et $\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$)	84
4.4	Les résultats des mesures XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du platine (films minces d'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ et $\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$)	91
4.5	Les résultats des mesures XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt (film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$)	95
4.6	Les moments magnétiques d'orbite et de spin $3d$ du cobalt calculés et déterminés expérimentalement (film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$)	96
4.7	Les moments magnétiques d'orbite et de spin $5d$ du platine calculés et déterminés expérimentalement (film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$)	100
4.8	La comparaison des valeurs d'énergie d'anisotropie magnétocristalline déterminées par des mesures XMCD et par des mesures de couple magnétique	101

A.1	Avantages et inconvénients des différentes méthodes de détection utilisées pour la mesure du coefficient d'absorption	116
B.1	Les caractéristiques expérimentales des différentes sources de rayonnement synchrotron utilisées	124

Acronymes

ASW-ASA *Augmented Spherical Waves - Atomic Sphere Approximation*

Ondes Sphériques augmentées dans l'approximation des sphères atomiques

CFC *Cubique à Faces Centrées*

EJM *Epitaxie par Jets Moléculaires*

FP-LMTO *Full-potential Linear Muffin-Tin Orbitals*

Orbitales «muffin-tin» linéarisées dans un potentiel complet

HCP *Hexagonal Compact*

HRTEM *High Resolution Transmission Electron Microscopy*

Microscopie électronique haute résolution en transmission

LEED *Low Energy Electron Diffraction*

Diffraction d'électrons de faible énergie

LSDA *Local Spin Density Approximation*

Approximation de la densité locale polarisée en spin

OP *Orbital polarisation*

Polarisation orbitale

RHEED *Rasant High Energy Electron Diffraction*

Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante

SQUID *Superconducting Quantum Interference Device*

TEY *Total Electron Yield*

Rendement total d'électrons

TFY *Total Fluorescence Yield*

Rendement total de fluorescence

XAFS *X Ray Absorption Fine Structure*

Structure fine de l'absorption X

XMCD *X Ray Magnetic Circular Dichroism*

Dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X

XMLD *X Ray Magnetic Linear Dichroism*

Dichroïsme magnétique linéaire dans le domaine des rayons X

X-PEEM *X ray Photo-Electron Emission Microscopy*

Microscopie par émission de photoélectrons X

Introduction générale

La recherche dans le domaine des sciences des matériaux et en particulier dans celui des couches minces et multicouches magnétiques a pris une ampleur considérable grâce à l'enjeu économique de l'enregistrement magnétique et magnéto-optique. Les disques durs, bandes magnétiques et disques optiques sont aujourd'hui les principaux supports utilisés dans les ordinateurs pour stocker des quantités considérables de données [Mansuripur et Sincerbox 1997, Grundy 1998]. Les performances de ces mémoires dites périphériques dépendent du dispositif d'enregistrement et de lecture. Dans les mémoires périphériques, les bits sont des entités magnétiques qui correspondent à de petits éléments de surface d'un disque dont l'aimantation peut prendre deux orientations opposées. Un paramètre important qui caractérise les performances d'une mémoire est d'une part la surface du bit qui va déterminer la capacité de stockage et d'autre part le temps d'accès nécessaire à la lecture ou à l'écriture d'une information sur le support.

Les systèmes à disques durs magnétiques représentent aujourd'hui près des deux tiers de l'ensemble du marché des périphériques de stockage. Il s'agit de mémoires non amovibles dont le temps d'accès est de l'ordre de quelques millisecondes. La surface occupée par un bit (un domaine magnétique d'aimantation planaire) a été réduite d'un facteur cent mille en trente années de recherches et d'innovations. Un tel progrès s'est répercuté sur la capacité de stockage, le temps d'accès, l'encombrement ou le coût des systèmes (les disques durs commerciaux actuels ont des capacités de stockage de l'ordre de 5 Gbits/in² pour un prix inférieur à 300 \$¹). A l'heure actuelle, la course à la miniaturisation n'est pas terminée. Des prototypes, utilisant l'effet GMR (magnétorésistance géante) [Baibich et al. 1988], sont capables de lire et d'écrire des bits magnétiques dont la surface est de l'ordre du demi micromètre carré [IBM]. Néanmoins, des problèmes majeurs subsistent, posés en particulier par les fluctuations magnétiques que l'on mesure entre deux bits d'aimantation opposée. Elles donnent lieu à un bruit magnétique qui est aujourd'hui l'une des principales limitations des disques durs. Ce bruit de transition

1. Par comparaison, la capacité de stockage du premier disque dur développé par IBM en 1956 n'était que de quelques Kbits/in², pour un coût d'environ 100000 \$.

a pour origine le couplage d'échange entre les grains magnétiques qui composent les couches magnétiques. Une solution consiste à isoler les grains les uns des autres en utilisant des alliages de CoPtCr dans lesquels le chrome entoure spontanément les grains et forme une barrière. Toutefois, les interactions dipolaires entre grains magnétiques restent présentes à des distances de l'ordre de la dizaine de nanomètre et engendrent aussi un bruit magnétique non négligeable. Aussi, on ne peut espérer atteindre des densités de stockage supérieures à 40 Gbits/in², densité au-delà de laquelle l'information ne pourra plus être stockée de manière fiable. Afin d'anticiper la demande croissante en matière de stockage, plusieurs solutions ont été envisagées. Elles consistent en l'utilisation :

(i) de structures dont la taille latérale est artificiellement réduite. On peut aujourd'hui fabriquer des petits objets magnétiques (séparés d'une centaine de nanomètres) dont la taille latérale est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres [Hehn et al. 1996]. Ceci permettrait alors d'améliorer de plus d'un ordre de grandeur les capacités actuelles [Chou 1997].

(ii) de matériaux qui possèdent une aimantation perpendiculaire. Les principaux avantages de ces matériaux sont d'une part leur largeur de transition magnétique bien plus faible que dans le cas de l'enregistrement longitudinal (ce qui augmente considérablement la densité de stockage) et d'autre part leur structure magnétique moins sensible au champ démagnétisant [Iwasaki et Nakamura 1977]. Soulignons toutefois qu'en raison du coût important d'intégration de têtes permettant une réinscription perpendiculaire, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de disques durs commerciaux utilisant une telle technologie [Grundy 1998].

(iii) de supports d'enregistrement magnéto-optiques. C'est à l'heure actuelle l'un des projets les plus aboutis et les plus prometteurs [Suzuki 1996, Mansuripur et Sincerbox 1997, Quinta]. Si, dans ces systèmes, l'information est toujours stockée sous forme de bits magnétiques, la lecture et l'écriture utilisent un processus optique. Les disques magnéto-optiques sont composés de matériaux qui possèdent une forte anisotropie perpendiculaire (ainsi, chaque domaine magnétique est aimanté perpendiculairement au plan de la couche). A des températures ordinaires, il est relativement difficile de modifier l'état magnétique de la couche. Toutefois, lorsqu'un bit magnétique est rapidement chauffé au-dessus de sa température d'ordre magnétique avec un laser de forte puissance, les caractéristiques de ce bit peuvent être modifiées facilement (en appliquant par exemple un champ magnétique de quelques centaines d'oersteds) sans aucun autre impact sur les bits environnants. Pour la lecture, la puissance du laser est réduite et les caractéristiques magnétiques de chaque bit sont déterminées par le sens de rotation de la polarisation de la lumière réfléchi à la surface de la couche (l'effet Kerr). Les disques magnéto-optiques qui seront commercialisés dans les deux années à venir permettront d'atteindre des densités de stockage de

l'ordre de 20 à 40 Gbits/in² (avec des temps d'accès comparables à ceux des disques durs actuels) [Quinta], et on peut espérer accroître considérablement cette capacité (jusqu'à des centaines de Gbits/in²) en remplaçant les supports magnétiques actuels (des alliages à base de métaux de terre rare et de transition) par des films minces qui associent des métaux de la première et troisième série de transition. En particulier les systèmes Co/Pt (sous forme de multicouche ou d'alliage) sont certainement les plus prometteurs, en raison de leur forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire, de leur très forte rotation Kerr à faible longueur d'onde (de l'ordre de 400 nm) [Weller et al. 1992, Beaupaire et al. 1998], et de leur excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion [Lin et Gorman 1992]. Il est clair, toutefois, que l'utilisation future de tels supports pour l'enregistrement magnéto-optique à haute densité passe par une compréhension précise des mécanismes à l'origine des propriétés magnétiques observées. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail qui a été consacré à la détermination de l'origine microscopique de la forte anisotropie magnétocristalline observée dans les films minces d'alliage Co_xPt_{1-x} ($x=0.25, 0.50, 0.75$).

Si ce travail de recherche est fondamental, il nous a toutefois semblé important de le resituer précisément par rapport aux applications potentielles. L'originalité de cette étude par rapport aux autres travaux préalablement réalisés sur des sujets similaires provient de l'utilisation de la technique du «dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X» pour caractériser les propriétés magnétiques à une échelle microscopique. Cette technique offre la possibilité de sonder à une échelle microscopique (sur un site chimique et une orbitale spécifiques) des quantités telles que le moment magnétique orbital, qui est le paramètre physique pertinent pour appréhender d'une manière simple et quantitative l'origine de l'anisotropie magnétocristalline dans les métaux de transition.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante:

Dans la première partie de ce travail, nous rappelons les grandeurs physiques pertinentes qui peuvent être déterminées par la technique du dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X (XMCD). En particulier, nous montrons qu'il est possible de relier, *via* des règles de somme optiques, les composantes d'orbite et de spin du moment magnétique à l'intégrale du signal XMCD (sur un site chimique et une orbitale spécifiques).

Dans le chapitre 2, l'élaboration et la caractérisation structurale des différents films minces d'alliage Co_xPt_{1-x} (CoPt₃, Co₅₀Pt₅₀, Co₃Pt) étudiés sont présentées. Nous discutons de l'avantage des méthodes de préparation telles que l'épitaxie par jets moléculaires pour stabiliser des phases métastables (phases qui possèdent des propriétés structurales et magnétiques différentes de celles rencontrées dans les matériaux massifs). Afin de déterminer précisément les proprié-

tés structurales des échantillons, plusieurs techniques de caractérisation *ex situ* telles que la diffraction X, l'absorption X, et la microscopie électronique en transmission ont été utilisées. Les résultats des mesures magnétiques macroscopiques (mesures de magnétométrie et de couple magnétique) sont aussi présentés.

Dans le troisième chapitre, nous rappelons qu'il est possible de comprendre simplement l'origine de l'anisotropie magnétocristalline dans les métaux de transition *via* l'anisotropie du moment magnétique orbital. Nous discutons de l'origine microscopique du moment magnétique orbital dans les métaux de transition et exposons les différents modes opératoires utilisés dans les mesures XMCD pour déterminer l'anisotropie du moment magnétique orbital.

Enfin, nous présentons dans le quatrième chapitre les résultats des mesures de dichroïsme magnétique circulaire, effectuées aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt et du platine dans les films minces d'alliage CoPt_3 et $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. En reliant, à une échelle microscopique, les propriétés magnétiques aux propriétés structurales, nous précisons les différents paramètres physiques qui sont à l'origine de la forte anisotropie magnétocristalline trouvée dans les systèmes à base de métaux de la première et troisième série de transition.

Chapitre 1

Le dichroïsme magnétique circulaire

Depuis les travaux de Pasteur, il est connu que les systèmes chiraux possèdent une activité optique naturelle dans le domaine du visible. Le quartz, par exemple, qui existe sous deux variétés cristallines symétriques droite et gauche est utilisé pour ses propriétés de biréfringence. Dans les systèmes achiraux, une activité optique peut être aussi induite par la présence d'un champ magnétique ou électrique extérieur. Le premier effet magnéto-optique a été observé il y a plus de 150 ans par Faraday qui découvrit qu'un champ magnétique appliqué selon la direction de propagation d'une lumière polarisée linéairement engendrait une rotation du plan de polarisation de la lumière lorsque celle-ci traversait un matériau transparent. Dans le domaine du visible, l'effet Kerr (la rotation du plan de polarisation et la variation de l'ellipticité), qui est aujourd'hui largement utilisé pour caractériser les propriétés magnétiques macroscopiques de composés magnétiques, est, en réflexion, un effet similaire à l'effet Faraday. D'un point de vue microscopique, la variation d'ellipticité provient d'une différence d'absorption pour la lumière polarisée circulairement droite et gauche ou, en d'autres termes, d'un effet de dichroïsme magnétique circulaire optique. Rappelons que le dichroïsme traduit, de manière générale, la dépendance de l'absorption aux propriétés de la polarisation de la lumière (Fig. 1.1). La description théorique des effets magnéto-optiques dans le domaine du visible est, encore aujourd'hui, rendue difficile par la nature même des transitions optiques (le premier spectre de rotation Kerr n'a été calculé qu'au début des années 90 [Oppeneer et al. 1992]). Toutefois, Erskine et Stern [Erskine et Stern 1975] calculèrent dès 1975 le premier spectre de dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X et suggérèrent, en raison de la sélectivité chimique et orbitale propre à ces longueurs d'onde, qu'il serait expérimentalement possible de sonder, à une échelle microscopique, les propriétés magnétiques de composés ferromagnétiques. Dix ans plus tard, Thole [Thole et al. 1985] suggéra l'existence d'un fort effet de dichroïsme magnétique linéaire, *i.e.* dépendant de l'orien-

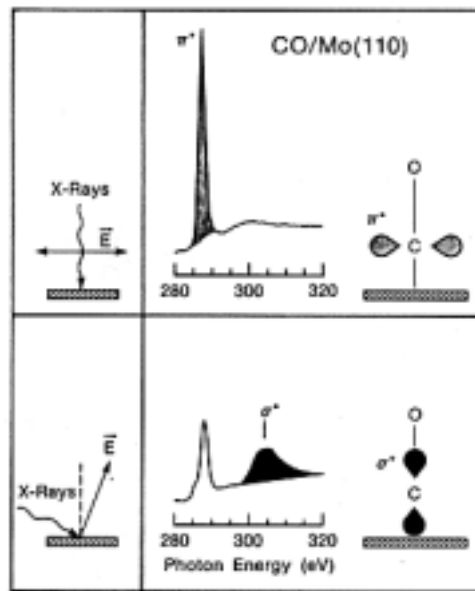


FIG. 1.1 – Illustration de la dépendance de l'absorption X pour une lumière polarisée linéairement : molécules de CO orientées sur une surface (110) de Mo (seuil K du carbone). En modifiant l'inclinaison relative de l'échantillon par rapport au champ électrique, on observe l'apparition d'une résonance π^* (lorsque le vecteur champ électrique est parallèle à la surface de l'échantillon) et σ^* (pour une incidence rasante de 20°) [Stöhr 1991].

tation relative du champ électrique et de l'aimantation, aux seuils $M_{4,5}$ (transitions $3d \rightarrow 4f$) des métaux de terre rare. Peu après, et grâce au développement spectaculaire des sources de rayonnement synchrotron, van der Laan [van der Laan et al. 1986] montra expérimentalement l'existence des effets prédits par Thole aux seuils $M_{4,5}$ du terbium. Enfin en 1987, l'équipe de Materlik [Schütz et al. 1987] mesura le premier signal de dichroïsme magnétique circulaire au seuil K (transitions $1s \rightarrow 4p$) du fer et confirma les prédictions d'Erskine et Stern.

Si le dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) et linéaire (XMLD) dans le domaine des rayons X sont toutes les deux des techniques qui permettent de sonder le magnétisme à l'échelle microscopique, le dichroïsme magnétique linéaire n'est que peu utilisé parce qu'il ne donne qu'une information sur la valeur moyenne du carré de l'aimantation $\langle M^2 \rangle$ (sur un site chimique et une orbitale spécifiques). A partir d'un signal de XMCD, il est au contraire possible de déterminer précisément à la fois la valeur des moments magnétiques orbital et de spin. Aussi nous nous restreindrons, dans ce mémoire, à n'exposer que les principes et les applications potentielles de cette dernière technique.

Après avoir expliqué de manière qualitative l'origine du dichroïsme magnétique circulaire

dans le domaine des rayons X, nous présenterons, dans une deuxième partie, les règles de somme qui permettent de relier de manière simple le signal XMCD ¹ à la valeur moyenne des opérateurs moment orbital et moment de spin sur la couche vers laquelle le photoélectron effectue sa transition. Enfin, nous présenterons un exemple d'application des règles de somme dans le cas particulier des seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $5d$ (cas de l'or dans le composé Au_4Mn).

1.1 Rappels

Dans un matériau magnétique, le dichroïsme magnétique circulaire (en absorption) est - par définition - la différence d'absorption pour la lumière polarisée circulairement droite et gauche lorsque le champ magnétique extérieur appliqué (qui fixe la direction de l'aimantation) est parallèle à la direction de propagation des photons incidents. On observera donc un signal de dichroïsme magnétique circulaire suivant l'orientation relative de l'aimantation et du moment cinétique (le sens de rotation) des photons. Les longueurs d'onde X offrent, comme nous allons le voir par la suite, un avantage certain par rapport aux longueurs d'onde proches du visible car, dans ce cas, l'absorption devient sélective d'un point de vue chimique et orbitaire. Il faut souligner aussi que, si les deux techniques de spectroscopie les plus répandues sont la photoémission et l'absorption, cette dernière technique est largement plus utilisée puisqu'elle peut offrir, suivant la méthode de détection choisie, une information de surface et/ou de volume (annexe A).

Afin de ne permettre aucune confusion par la suite, nous rappelons que, dans les conventions usuelles, des photons possédant un moment cinétique (un spin) $+\hbar$ ($-\hbar$) selon la direction de propagation $\vec{k}$ de la lumière sont polarisés circulairement gauche (droit) [Born et Wolf 1980]: aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt hcp massif, une telle convention conduit à trouver un signal de dichroïsme magnétique circulaire négatif au seuil L_3 , positif au seuil L_2 .

1.1.1 Sélectivité chimique et orbitaire

Nous montrons maintenant, assez brièvement, que le dichroïsme (comme l'absorption) est une technique sélective d'un point de vue orbitaire et chimique. Nous invitons le lecteur à se reporter aux références suivantes pour une démonstration plus exhaustive [Krill 1986, Cartier dit Moulin 1996].

1. Par la suite et par souci de lisibilité, nous désignerons par dichroïsme magnétique ou simplement par l'acronyme XMCD le terme générique «dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X».

Sélectivité orbitale

La probabilité de transition $\Gamma_{i,f}$ d'un état électronique $|i\rangle$ (d'énergie E_i) à un état $|f\rangle$ (d'énergie E_f) suite à l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ se calcule à partir de la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{i,f} \sim |\langle f | \mathbf{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.1)$$

où $\mathbf{H}_{int}$ s'écrit dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique²: $\hat{\varepsilon}^q \cdot \vec{r}$ ($\hat{\varepsilon}^q$ décrit la polarisation de la lumière, $q=+1(-1)$ pour une lumière polarisée circulairement gauche (droite), et $\vec{r}$ est un opérateur de position). Dans le cas d'un atome libre, les fonctions d'onde sont caractérisées par les nombres quantiques J et M ($J(J')$ et $M(M')$ désignent respectivement les valeurs propres de l'opérateur moment cinétique total et de sa composante suivant la direction du champ magnétique dans l'état fondamental (excité)). L'élément de matrice dans la relation 1.1 traduit la conservation du moment cinétique total du système électron-photon et sa partie angulaire peut s'écrire sous la forme d'un symbole $3j$:

$$\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix}$$

On déduit les règles de sélection suivantes (dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique) : $\Delta M = +1(-1)$ pour une lumière polarisée circulairement gauche (droite) et $\Delta J = 0, \pm 1$ (notez que les transitions $J' = J = 0$ ne sont pas autorisées). L'opérateur de position $\vec{r}$ impose toutefois deux contraintes supplémentaires: (i) puisque $\vec{r}$ n'agit que sur les variables d'espace, il ne peut y avoir de changement dans le moment cinétique de spin total: $\Delta S = 0$ (ii) puisque l'intégrale dans tout l'espace d'une fonction impaire est nulle, et puisque $\vec{r}$ est un opérateur impair, le produit total de la fonction d'onde initiale, de l'opérateur position et de la fonction d'onde finale doit être pair. Dans le cas de l'approximation à un électron, où les fonctions d'onde sont des harmoniques sphériques de parité $(-1)^l$, ceci impose $l' - l$ impair où l représente la valeur propre de l'opérateur moment cinétique orbital. Les règles de sélection s'écrivent donc (dans le cadre de l'approximation dipolaire et pour une transition mono-électronique³):

$$m' - m = q \quad (1.2)$$

$$l' - l = \pm 1 \quad (1.3)$$

$$j' - j = 0, \pm 1 \quad (1.4)$$

$$s' - s = 0 \quad (1.5)$$

2. Pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $3d$ cette approximation est parfaitement justifiée car la longueur d'onde est de l'ordre de 0.5 nm, c'est à dire bien plus grande que le rayon de Bohr.

3. Nous utilisons ici les notations usuelles où les minuscules (majuscules) font référence à un seul électron (à l'atome libre).

Ceci montre donc que l'absorption électromagnétique X, et *a fortiori* le dichroïsme magnétique, est sélective d'un point de vue orbitalaire.

Sélectivité chimique

Le deuxième terme de la règle d'or de Fermi (relation 1.1) traduit la conservation de l'énergie. On peut par conséquent, en faisant varier l'énergie des photons incidents (et c'est le cas pour des sources de rayonnement synchrotron), ne sonder que certaines espèces chimiques.

1.1.2 Un modèle en deux étapes

Il est possible de comprendre l'origine du dichroïsme magnétique circulaire dans un modèle simple, appelé mécanisme en deux étapes, qui offre une image intuitive des phénomènes physiques mis en jeu aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $3d$ (transitions $2p_{1/2(3/2)} \rightarrow 3d$)⁴ [Schütz et al. 1988]: dans une première étape un photon excite et polarise en spin un électron de coeur, dans une seconde étape la bande de valence agit comme un détecteur en spin (Fig. 1.2). Nous considérerons que ces deux étapes sont indépendantes. Après absorption d'un photon aux seuils

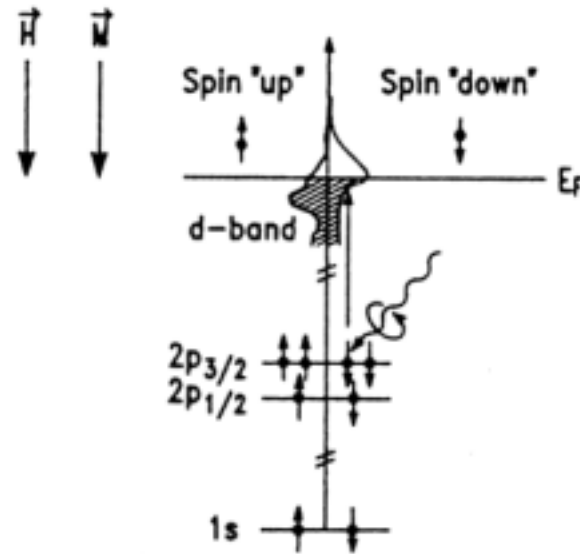


FIG. 1.2 – *Un modèle en deux étapes illustrant les mécanismes mis en jeu dans l'apparition d'un signal de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $3d$ [Stöhr 1995].*

4. Nous supposons, pour simplifier la discussion, que les transitions possibles vers les autres états de symétrie d, s n'interviennent pas dans le processus d'absorption.

$L_{2,3}$, la couche $2p$ ($l=1$) se sépare (sous l'effet de l'interaction spin-orbite) en deux sous niveaux que l'on note $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ (seuil L_2 et L_3 , respectivement). La séparation en énergie entre ces deux sous niveaux est proportionnelle à l'interaction spin-orbite $2p$ (de l'ordre de la dizaine d'eV pour les métaux de transition $3d$). A ce stade, les états ne sont plus des états de spin pur mais sont couplés (en raison du couplage spin-orbite) au moment orbital : $\vec{l}$ et $\vec{s}$ sont parallèles au seuil L_3 , antiparallèles au seuil L_2 . C'est grâce à ce fort couplage spin-orbite que l'on peut polariser en spin des photoélectrons, alors même que l'opérateur dipolaire électrique n'agit pas sur les variables de spin. L'absorption de photons polarisés circulairement gauche, *i.e.* possédant un moment cinétique $\sigma^* = +\hbar$ selon la direction de propagation des photons incident, favorise - au seuil L_3 - l'excitation de photoélectrons possédant majoritairement un spin «up»⁵. Dans ce cas, en effet, la probabilité d'excitation de photoélectrons possédant un spin «up» est maximale puisque $\vec{l}, \vec{s}$ et $\vec{\sigma}^*$ sont parallèles. Au seuil L_2 , $\vec{\sigma}^*$ et $\vec{s}$ sont antiparallèles et l'absorption de photons polarisés circulairement gauche favorisera l'excitation de spin «down». Des photons polarisés circulairement droit possèdent un moment cinétique $\sigma^* = -\hbar$ et exciteront par conséquent des photoélectrons polarisés en spin dans des proportions inverses. Dans le cadre d'un modèle atomique, on peut déterminer facilement ces proportions (*i*) en calculant le poids respectif de chaque état $|j, m\rangle$ (*ii*) en tenant compte des règles de sélection dipolaire. En négligeant le couplage spin-orbite sur la bande $3d$, on montre alors que: au seuil L_3 (L_2), un photon polarisé circulairement gauche excite 62.5% (25%) de spin «up» et 37.5% (75%) de spin «down». Comme écrit précédemment, la bande de valence agit - dans une deuxième étape - comme un détecteur en spin dès lors qu'elle porte un moment magnétique non nul (ou en d'autres termes dès lors qu'il existe une différence de population entre la bande de spin «up» et la bande de spin «down»). Aussi simple que puisse être ce modèle, il montre toutefois que les deux paramètres pertinents dans l'apparition d'un signal de dichroïsme magnétique sont: le couplage spin-orbite du niveau de coeur et le couplage d'échange de la bande de valence⁶.

Dans la discussion précédente, nous avons supposé que la direction de l'aimantation reste fixe de sorte que le dichroïsme magnétique représente (comme défini précédemment) la différence d'absorption pour la lumière polarisée circulairement droite et gauche. On peut toutefois montrer, de manière rigoureuse, que cette configuration est équivalente à garder la polarisation fixe et à changer le sens de l'aimantation [Brouder et Kappler 1996].

5. Dans cette première étape, l'axe de quantification est déterminé par le vecteur d'onde $\vec{k}$ des photons incidents : un photoélectron possède donc un spin «up» («down») s'il est parallèle (antiparallèle) au spin des photons incidents.

6. Pour les seuils K (transitions électroniques à partir d'un état de coeur de symétrie s), c'est le couplage spin-orbite de la couche p qui est responsable de l'effet de dichroïsme magnétique circulaire.

1.2 Les règles de somme

Nous exposons dans ce paragraphe les règles de somme et discutons de leurs limitations. Pour une description plus détaillée, le lecteur pourra se référer au cours dispensé par M. Altarelli à l'occasion de l'école de Mittelwhir [Altarelli et Saintavit 1996].

1.2.1 La première et deuxième règle de somme

Comme nous l'avons vu, $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont parallèles dans le sous niveau $2p_{3/2}$, antiparallèles dans le sous niveau $2p_{1/2}$. Intuitivement, on s'attend donc que la «somme» de l'ensemble des transitions possibles au seuil L_3 et au seuil L_2 élimine l'effet du moment de spin (en d'autres termes, on excite des photoélectrons qui n'ont qu'une polarisation orbitale et la bande de valence agit dans ce cas comme un «détecteur en moment orbital»). Inversement, une «soustraction» permettrait de s'affranchir du moment orbital.

On pressent donc, de manière générale, qu'une combinaison linéaire appropriée des signaux de dichroïsme magnétique sur deux seuils d'absorption d'un niveau de coeur $c + (1/2)$ et $c - (1/2)$, *i.e.* les deux seuils d'absorption séparés par l'interaction spin-orbite, permette de déterminer séparément les moments magnétiques de spin et d'orbite sur la bande de valence. Thole montra en 1992 qu'il est effectivement possible de relier l'intégrale du signal de dichroïsme magnétique circulaire à la valeur moyenne de l'opérateur moment orbital $\vec{L}$ agissant sur la couche vers laquelle le photoélectron effectue sa transition [Thole et al. 1992]. C'est ce qu'il est d'usage d'appeler la première règle de somme. La deuxième règle de somme permet - quant à elle - de déterminer, à partir d'une combinaison linéaire des signaux de dichroïsme magnétique mesurés aux seuils d'absorption d'un niveau de coeur c , les valeurs moyennes de l'opérateur moment de spin $\vec{S}$ et de l'opérateur dipolaire magnétique $\vec{T}$ (qui traduit l'asphéricité de la distribution de spin). Elle fut déterminée par Carra en 1993 [Carra et al. 1993]. Avant d'énoncer en détails ces deux règles de somme, nous présentons tout d'abord ce qu'il serait logique d'appeler la «règle zéro»: en 1972, Starace [Starace 1972] montra que la section efficace d'absorption non polarisée (ou isotrope) est proportionnelle au nombre de trous n_h dans la couche l sur laquelle le photoélectron effectue la transition :

$$\int_{j^+ + j^-} (I^1 + I^0 + I^{-1}) = \frac{n_h}{(2l+1)} P_{c,l}^2 \quad (1.6)$$

où $j^\pm = c(\pm)1/2$. Les termes I^q sont proportionnels à la section efficace d'absorption normalisée (la section efficace d'absorption σ divisée par l'énergie) et sont obtenus successivement pour une lumière polarisée circulairement gauche ($q=1$), linéairement ($q=0$) et circulairement droite

($q=-1$); $P_{c,l}$ désigne l'élément de matrice radial de la transition $c \rightarrow l$. Notons dès à présent que si l'absorption est sélective d'un point de vue orbitalaire (ainsi, à partir d'un état de coeur c , on effectue des transitions vers des états $l = c \pm 1$), il est toutefois *a priori* difficile, du point de vue expérimental, de distinguer les différentes couches nl impliquées dans le processus d'absorption (par exemple, aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $3d$, on peut faire des transitions vers tous les états de symétrie d et s situés au-dessus du niveau de Fermi.).

Nous énonçons maintenant la règle de somme orbitale (première règle de somme) et la règle de somme de spin (seconde règle de somme):

$$\frac{\int_{j^++j^-} (I^{-1} - I^1)}{\int_{j^++j^-} (I^1 + I^0 + I^{-1})} = -\frac{c(c+1) - l(l+1) - 2}{2l(l+1)n_h} \langle L_z \rangle \quad (1.7)$$

$$\frac{\int_{j^+} (I^{-1} - I^1) - \frac{c}{c+1} \int_{j^-} (I^{-1} - I^1)}{\int_{j^++j^-} (I^1 + I^0 + I^{-1})} = \frac{l(l+1) - c(c+1) - 2}{3cn_h} \langle S_z \rangle + A(c, l, n_h) \langle T_z \rangle \quad (1.8)$$

avec

$$A(c, l, n_h) = \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6cl(l+1)n_h}$$

La relation entre les opérateurs et les moments magnétiques correspondants étant:

- (i) pour le moment magnétique orbital: $m_{orb} = -\frac{\mu_B}{h} \langle L_z \rangle$
- (ii) pour le moment magnétique de spin: $m_{spin} = -\frac{2\mu_B}{h} \langle S_z \rangle$
- (iii) pour le moment dipolaire magnétique: $m_{dip} = +\frac{\mu_B}{h} \langle T_z \rangle$

en supposant que la direction de propagation des photons incidents $\vec{k}$ et la direction du champ magnétique extérieur appliqué $\vec{H}_{ext}$ se trouvent selon la direction z . Rappelons que, par définition, l'opérateur dipolaire magnétique $\vec{T}$ s'écrit: $\vec{T} = \vec{S} - 3\hat{r}(\hat{r} \cdot \vec{S})$ ou encore (pour $\vec{k} \parallel \vec{H}_{ext} \parallel z$):

$$\langle T_z \rangle = \left\langle \sum_{i,\alpha} \left(\delta_{z\alpha} - 3 \frac{r_{iz} r_{i\alpha}}{r_i^2} \right) s_{i\alpha} \right\rangle = \left\langle \sum_{i,\alpha} Q_{iz\alpha} s_{i\alpha} \right\rangle \quad (1.9)$$

où $r_{i\alpha}$ et $s_{i\alpha}$ sont les projections des opérateurs de position $\vec{r}$ et de spin $\vec{s}$ d'un électron i suivant la direction α , et Q désigne l'opérateur moment quadripolaire de la distribution de charge électronique (c'est un tenseur cartésien d'ordre 2 dont les éléments $Q_{\alpha\beta}$ sont égaux à $(\delta_{\alpha\beta} - 3r_\alpha r_\beta / r^2)$).

D'après les règles de sélection dipolaire (section 1.1.1), il y a deux transitions possibles: à partir d'un état de coeur c , la conservation du moment angulaire orbital implique que l'on peut faire des transitions vers un état $c+1$ et $c-1$. En supposant que les transitions $c+1$ sont

majoritaires ⁷, les règles de somme se simplifient et s'écrivent finalement :

$$\frac{f_{j^+ + j^-} (I^{-1} - I^1)}{f_{j^+ + j^-} (I^1 + I^0 + I^{-1})} = \frac{\langle L_z \rangle}{ln_h} \quad (1.10)$$

$$\frac{f_{j^+} (I^{-1} - I^1) - \frac{l}{l-1} f_{j^-} (I^{-1} - I^1)}{f_{j^+ + j^-} (I^1 + I^0 + I^{-1})} = \frac{2}{3n_h} \left[\langle S_z \rangle + \frac{2l+3}{l} \langle T_z \rangle \right] \quad (1.11)$$

Soulignons que les règles de somme ont été formulées dans le cadre d'un formalisme atomique, en supposant l'approximation dipolaire électrique valable et en négligeant une éventuelle dépendance en énergie et en spin des intégrales radiales. Une autre hypothèse importante est que les transitions ne font intervenir que des états qui correspondent à des configurations pures. On suppose donc que l'ensemble des autres couches n'intervient pas dans le processus d'absorption (dans le cas des seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition, on suppose ainsi que les transitions $2p^5 \rightarrow 3d^n 4s$ sont négligeables ou tout du moins bien séparées en énergie des transitions $2p^5 \rightarrow 3d^{n+1}$). Enfin pour la règle de somme de spin, on suppose qu'il n'y a aucun mélange entre les seuils j^+ et j^- . En d'autres termes, on suppose que la séparation en énergie Δ_j entre les deux seuils d'absorption ($\Delta_j = (2c+1)\xi_c/2$, où ξ_c désigne la constante de couplage spin-orbite du niveau de coeur) est plus grande que les intégrales de Slater. Il est clair que les règles de somme ne sont applicables *stricto sensu* que dans la limite où les différentes approximations formulées lors de leur dérivation sont valables. Toutefois, il faut dès à présent rappeler qu'elles sont, du point de vue expérimental, largement utilisées dans la plupart des composés ferromagnétiques et ceci quel que soit le type de magnétisme rencontré (localisé ou itinérant) [Chen et al. 1995, Finazzi et al. 1997, Vogel et al. 1997]. Dans la plupart des cas, l'accord entre les mesures de dichroïsme magnétique, la théorie et d'autres techniques expérimentales est très satisfaisant [Wu et al. 1993, Strange 1994]. Soulignons enfin que, du point de vue théorique, Guo [Guo 1998] a récemment redémontré les règles de somme dans un formalisme de collisions multiples.

1.2.2 Le moment dipolaire magnétique

La relation 1.11 implique que la quantité déterminée directement à partir des règles de somme n'est pas le moment magnétique de spin m_{spin} mais un moment magnétique de spin effectif m_{spin}^{eff} ($m_{spin}^{eff} = m_{spin} - (4l+6)m_{dip}/l$). Ainsi, la méconnaissance de $\langle T_z \rangle$ peut être une sérieuse entrave à la détermination du moment magnétique de spin. Le moment dipolaire magnétique est une sonde locale de l'anisotropie de la densité spatiale de spin. Cette anisotropie peut provenir soit

7. Cette approximation est parfaitement justifiée puisque les probabilités de transitions vers des états $(c-1)$ sont généralement de l'ordre de 100 fois plus faibles que les transitions vers les états $(c+1)$.

de l'interaction spin-orbite, soit des effets de champ cristallin. Carra [Carra et al. 1993] a montré qu'il existe une expression analytique de $\langle T_z \rangle$ lorsque l'état fondamental est un état de J pur (en d'autres termes, lorsque le champ cristallin ne mélange pas des états de différents J). C'est le cas par exemple des métaux de terres rare, où les orbitales $4f$ sont localisées et le champ cristallin bien inférieur à l'interaction provenant du couplage spin-orbite. Dans les métaux de transition, J n'est plus un bon nombre quantique, et il est souvent difficile de déterminer précisément $\langle T_z \rangle$. Puisque la constante de couplage spin-orbite ξ_l (la partie radiale de l'opérateur spin-orbite sur la couche l) est bien inférieure aux paramètres de champ cristallin Δ_{cf} dans les métaux de transitions $3d$ (quelques dizaines de meV devant quelques centaines de meV), on s'attend à ce que ce soit l'environnement cristallographique qui détermine principalement la valeur du moment dipolaire magnétique⁸. Ainsi, Wu [Wu et Freeman 1994] a montré que négliger la contribution de $\langle T_z \rangle$ dans la seconde règle de somme conduit à une erreur supérieure à 50% pour la surface (001) du Nickel. Soulignons qu'il est possible toutefois de s'affranchir de la contribution du moment dipolaire dans le cas où $\xi_l \ll \Delta_{cf}$. En effet, sous ces hypothèses (valables, par exemple, dans le cas des métaux de transition $3d$), la relation 1.9 s'écrit⁹:

$$\langle T_z \rangle = \sum_{i,\alpha} \langle Q_{i\alpha} \rangle \langle s_{i\alpha} \rangle = \sum_i \langle Q_{izz} \rangle \langle s_{iz} \rangle \quad (1.12)$$

où le moment magnétique de spin s'oriente selon la direction z du champ magnétique extérieur. Puisque $\sum_\alpha \langle Q_{\alpha\alpha} \rangle$ est nul dans une base cartésienne, on voit que la moyenne de trois mesures de dichroïsme (selon trois directions orthogonales) permet de s'affranchir de l'opérateur dipolaire magnétique [Weller et al. 1995]¹⁰. Bien entendu, pour un système polycristallin, une seule mesure moyenne sur toutes les orientations et $m_{spin}^{eff} = m_{spin}$ (pour $\xi_l \ll \Delta_{cf}$).

1.3 Un exemple d'application des règles de somme: les seuils $L_{2,3}$ de l'or dans le composé Au_4Mn

Nous illustrons dans cette section la sensibilité du dichroïsme magnétique en présentant les résultats de mesures effectuées aux seuils $L_{2,3}$ de l'or (transitions $2p \rightarrow 5d$) dans le composé

8. La nature même des orbitales $4f$ dans les métaux de terre rare conduit à un fort moment dipolaire magnétique dans des systèmes à haute symétrie.

9. La relation 1.12 s'obtient en séparant les variables de spin et d'espace, *i.e.* en écrivant $\langle s_{i\alpha} \rangle = \langle s_i \rangle$ pour toute direction α [Stöhr et König 1995]. En théorie des perturbations, les corrections provenant du couplage spin-orbite à apporter au moment dipolaire magnétique ne sont que de l'ordre de 10% [König 1996].

10. Il est généralement admis que, pour des électrons itinérants dans les matériaux massifs (cas des métaux de transition $4d$ et $5d$, par exemple), la contribution de $\langle T_z \rangle$ au moment magnétique de spin est faible même lorsque l'hypothèse $\xi_l \ll \Delta_{cf}$ n'est *a priori* plus valable [Chen et al. 1995, Vogel et al. 1997].

Au_4Mn . Nous ne nous attarderons pas sur l'éventuelle implication de ces résultats pour la compréhension des propriétés magnétiques de ce composé mais nous nous attacherons à présenter en détails les différentes étapes d'une application rigoureuse des règles de somme dans un composé ferromagnétique. L'exemple présenté ici, même s'il est atypique (dans la plupart des cas l'application des règles de somme est plus triviale), reflète bien les difficultés rencontrées généralement par les expérimentateurs dans la détermination des moments magnétiques orbital et de spin à partir d'un signal de dichroïsme magnétique.

1.3.1 Détails expérimentaux

Le composé Au_4Mn cristallise dans la structure tétragonale de type NiMo_4 . Lorsqu'il est chimiquement ordonné, il est ferromagnétique pour des températures inférieures à 360 K [Meyer 1956]. A 4.2 K et pour un champ magnétique appliqué de 3 T, le moment magnétique est de l'ordre de $4.2 \mu_B$ par atome de manganèse. Les mesures de dichroïsme magnétique présentées dans cette section ont été effectuées sur la ligne de lumière ID12A à l'ESRF (annexe B) sur un composé polycristallin ($T=10$ K, $H=3$ T). Le signal de dichroïsme magnétique a été obtenu en gardant la polarisation de la lumière fixe (et en renversant le sens du champ magnétique extérieur appliqué) en détection totale de fluorescence (annexe A).

1.3.2 Normalisation des spectres d'absorption

Les relations 1.10 et 1.11 montrent que la connaissance de la section efficace d'absorption σ^0 ($\sigma^0 \sim I^0 \hbar \omega$, section 1.2.1) mesurée une lumière polarisée linéairement est une condition nécessaire à l'application des règles de somme. Dans la plupart des cas, il faut donc soit déterminer directement σ^0 , soit mesurer $\sigma^{+1} + \sigma^{-1}$ en champ nul (ou au-dessus de la température de Curie) et faire la demi-somme pour obtenir la section efficace d'absorption isotrope σ . Pour un composé polycristallin, on peut toutefois montrer que $\sigma = (\sigma^{+1} + \sigma^{-1})/2$ [Brouder et Kappler 1996]. Le coefficient d'absorption a été mesuré en détection totale de fluorescence : pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $5d$, ceci revient à regarder principalement les désexcitations électroniques (consécutives au processus d'absorption) relatives aux transitions $3d \rightarrow 2p$. Bien que l'intensité de ces désexcitations soit (en première approximation) proportionnelle au coefficient d'absorption (annexe A), il n'y a *a priori* aucune raison que le facteur de proportionnalité soit le même au seuil L_3 et au seuil L_2 . Il faut donc renormaliser les seuils L_3 et L_2 de manière à obtenir un rapport d'intensité R^* égal à celui que l'on aurait obtenu en transmission. Dans une première approximation, ce rapport est simplement relatif à la dégénérescence des états de coeur $2p$ qui est 2 (il y a, respectivement, deux (quatre) électrons dans le sous niveau $2p_{1/2}$ ($2p_{3/2}$)). Toutefois,

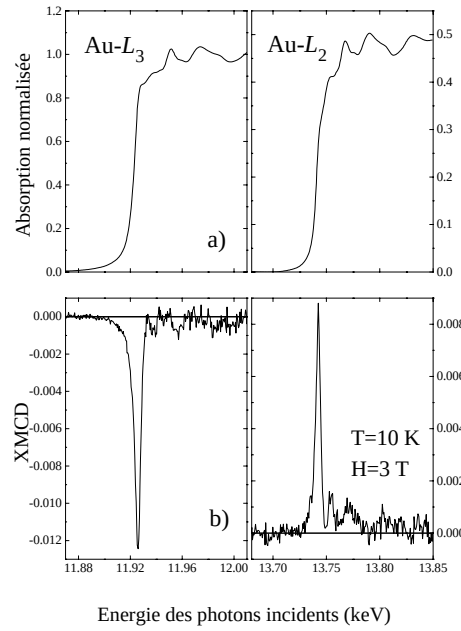


FIG. 1.3 – a) La section efficace d’absorption isotrope totale σ_{tot} ($\sigma_{tot} = (\sigma_{tot}^0 + \sigma_{tot}^1 + \sigma_{tot}^{-1})/3$) mesurée aux seuils $L_{2,3}$ de l’or dans le composé Au_4Mn . b) Le signal de dichroïsme magnétique correspondant ($H=3$ T, $T=10$ K) (renormalisé par le taux de polarisation circulaire, cf. annexe B). Les spectres d’absorption au seuil L_3 et au seuil L_2 ont été normalisés dans un rapport 1:0.45 [Mc Master et al. 1969].

lorsque le couplage spin-orbite des états de coeur $2p$ est fort (supérieur à 1 keV), on ne peut plus supposer *a priori* que les éléments de matrice $\langle 5d|r|2p_{3/2} \rangle$ et $\langle 5d|r|2p_{1/2} \rangle$ sont identiques [Brown et al. 1977, Mattheiss et Dietz 1980]. On observe alors expérimentalement une déviation de R^* de la valeur attendue pour une distribution statistique des électrons de coeur. Pour cette raison, les spectres d’absorption présentés sur la figure 1.3 ont été normalisés dans un rapport 2.2 [Mc Master et al. 1969]. Soulignons que cette procédure est loin d’être insignifiante car, dans les relations 1.10 et 1.11, les intégrales radiales sont supposées indépendantes de l’énergie. Nous reviendrons sur ce point dans la suite.

1.3.3 Détermination du nombre de trous et de la section efficace d’absorption

Pour beaucoup d’expérimentateurs, le dichroïsme magnétique apparaît comme une technique puissante pour sonder le magnétisme à une échelle microscopique. Les règles de somme montrent effectivement que le signal de dichroïsme est directement proportionnel aux moments magné-

tiques orbital et de spin dans l'état final (sur la couche l). La constante de proportionnalité peut être toutefois difficile à déterminer car elle suppose à la fois la connaissance du nombre de trous n_h^l (sur la couche l qui reçoit le photoélectron dans l'état final) et une détermination précise de la section efficace d'absorption isotrope σ^l ($\sigma^l = (\sigma^{l,0} + \sigma^{l,1} + \sigma^{l,-1})/3$) correspondant aux transitions sur la couche l (section 1.2). Expérimentalement, cette constante peut être déterminée en mesurant le signal de dichroïsme d'un échantillon A de référence dont on connaît précisément le moment magnétique (par exemple un échantillon massif de cobalt). Puisque le rapport de la section efficace d'absorption au nombre de trous est une quantité constante (relation 1.6), on doit pouvoir déterminer de cette manière le moment magnétique de l'élément A d'un échantillon composé d'éléments A et B [Wu et al. 1992]. Cette procédure, connue sous le nom de «principe de transférabilité», est utilisée, à juste titre, lorsqu'il existe un composé de référence magnétique à l'état massif. Dans tous les autres cas, la situation apparaît quelque peu plus compliquée en raison de la difficulté de déterminer l'une ou l'autre des quantités σ^l et n_h^l . En effet, l'utilisation d'une simple fonction arctangente pour rendre compte des transitions vers les états du continuum est rarement une bonne approximation¹¹ et la valeur du nombre de trous dépend fortement de la méthode de calcul choisie. Nous montrons toutefois ci-dessous que, dans le cas particulier des seuils $L_{2,3}$ de l'or (Fig. 1.3), le rapport σ^l/n_h^l peut être directement évalué à partir des spectres expérimentaux.

D'après la relation 1.6, on peut écrire:

$$\int_{L_{2,3}} \frac{d\omega}{\omega} \frac{\sigma^{l,ech}(\omega)}{n_h^{l,ech}} = \int_{L_{2,3}} \frac{d\omega}{\omega} \left[\frac{\sigma_{tot}^{ech}(\omega) - \sigma_{tot}^{ref}(\omega)}{n_h^{l,ech} - n_h^{l,ref}} \right] \quad (1.13)$$

où σ_{tot}^{ech} et σ_{tot}^{ref} représentent respectivement la section efficace d'absorption isotrope totale de l'échantillon étudié et d'une référence (la section efficace mesurée qui comporte aussi bien des transitions vers des états l que les transitions vers le continuum). Si l'on choisit dans le tableau périodique un élément de la même série qui possède une couche l quasi pleine, alors la référence permettra de décrire essentiellement les transitions vers le continuum. Dans le cas qui nous

11. D'après les règles de sélection dipolaire, les transitions $l = c + 1$ et $l = c - 1$ sont permises. Pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition d , ceci signifie que les transitions vers toutes les bandes vides d et s (le continuum) existent. Puisque ces bandes sont généralement très délocalisées, le coefficient d'absorption (relatif à ces transitions) est une fonction marche ou encore une fonction arctangente si l'on tient compte de la durée de vie finie du trou de coeur et de la résolution expérimentale. Il est toutefois évident qu'une telle procédure n'est applicable que lorsque le nombre de trous n_h^l est suffisamment important (seuils $L_{2,3}$ du cobalt et du fer, par exemple).

intéresse ici, la relation 1.13 s'écrit alors :

$$\int_{L_{2,3}} \frac{d\omega}{\omega} \frac{\sigma_{tot}^{5d,Au_4Mn}(\omega)}{n_h^{5d,Au_4Mn}} = \int_{L_{2,3}} \frac{d\omega}{\omega} \left[\frac{\sigma_{tot}^{Au_4Mn}(\omega) - \sigma_{tot}^{Au}(\omega)}{n_h^{5d,Au_4Mn} - n_h^{5d,Au}} \right] \quad (1.14)$$

où l'on a choisi logiquement comme référence un échantillon d'or pur.

Montrons maintenant que, sous certaines approximations, la différence $(n_h^{5d,Au_4Mn} - n_h^{5d,Au})$ peut être évaluée directement à partir des spectres expérimentaux ¹². En négligeant (i) les tran-

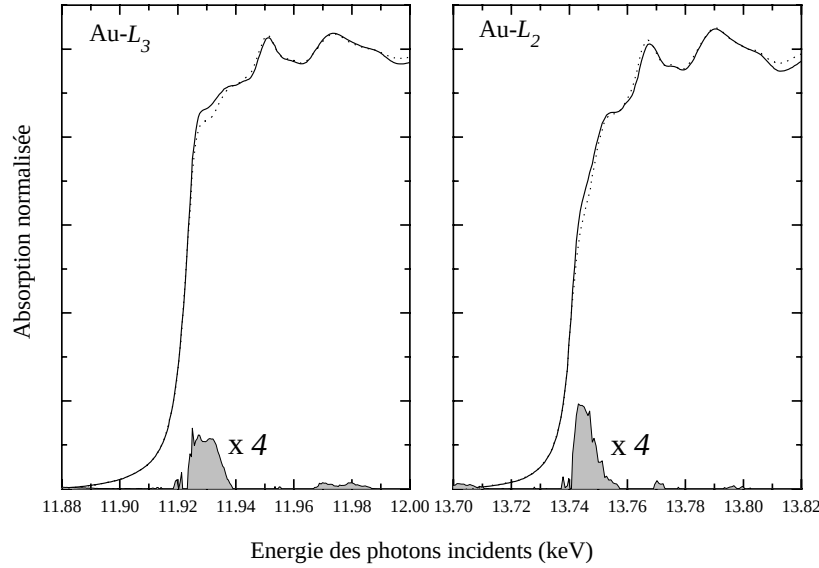


FIG. 1.4 – La comparaison entre les seuils d'absorption mesurés aux seuils $L_{2,3}$ de l'or dans un échantillon polycristallin Au_4Mn (trait plein) et une feuille d'or (pointillés). La différence entre les deux courbes (en gris) est une quantité proportionnelle à la différence du nombre de trous sur la bande $5d$.

sitions vers les états de symétrie s (ii) la différence entre les éléments de matrice $\langle 2p|r|5d_{3/2} \rangle$ et $\langle 2p|r|5d_{5/2} \rangle$ et leur dépendance en énergie, on peut écrire (dans un modèle à un électron) [Brown et al. 1977, Mattheiss et Dietz 1980, Kuhn et Sham 1994] :

$$\left(n_h^{5d_{5/2},Au_4Mn} - n_h^{5d_{5/2},Au} \right) = \frac{1}{2C} \left[5 \frac{E_2}{E_3} A_3 - A_2 \right] \quad (1.15)$$

¹². Nous décrivons brièvement cette procédure. Pour plus de détails, le lecteur peut se reporter aux références suivantes [Brown et al. 1977, Mattheiss et Dietz 1980, Kuhn et Sham 1994]. Soulignons toutefois que ce modèle n'est applicable que lorsque la constante de couplage spin-orbite est comparable aux paramètres de champ cristallin (sur la couche l). En d'autres termes, il faut pouvoir attribuer dans la bande de valence deux sous couches associées à chaque composante j .

$$\left(n_h^{5d_{3/2}, Au_4Mn} - n_h^{5d_{3/2}, Au} \right) = \left[\frac{3A_2}{C} \right] \quad (1.16)$$

où $A_{2(3)} = \int_{L_{2(3)}} \left[\sigma_{tot}^{Au_4Mn}(\omega) - \sigma_{tot}^{Au}(\omega) \right] d\omega$ (et donc une quantité facilement déterminable expérimentalement, cf. Fig. 1.4), $E_{2(3)}$ est l'énergie de liaison correspondant au seuil $L_{2(3)}$ et C est une constante égale à $7.484 \times 10^4 \text{ eV.cm}^{-1}$. Dans les deux expressions précédentes, on suppose tout d'abord, pour plus de clarté, que les intégrales radiales $\langle 5d|r|2p_{3/2(1/2)} \rangle$ sont identiques et que le rapport entre le nombre de trous $5d_{3/2}$ et $5d_{5/2}$ est statistique. Après une normalisation standard [Kuhn et Sham 1994], qui permet principalement de tenir compte de la différence entre les sauts d'absorption aux seuils L_3 et L_2 ¹³, on peut obtenir la différence du nombre de trous sur la bande $5d$ de l'or entre l'échantillon Au_4Mn et l'or pur, simplement à partir de la mesure des différents coefficients d'absorption (Fig. 1.4). On obtient finalement: $n_h^{5d, Au_4Mn} - n_h^{5d, Au} = (0.036 \pm 0.003)$.

Les approximations effectuées précédemment pour obtenir les relations 1.15 et 1.16 apparaissent assez restrictives. Il faut toutefois souligner que c'est une procédure commune, utilisée par bon nombre d'expérimentateurs pour étudier les transferts de charges électroniques dans des alliages à base d'éléments $5d(4d)$ et $3d$ [Mansour et al. 1984, Kuhn et Sham 1994, Hlil et al. 1996, Sham et al. 1997].

1.3.4 Application des règles de somme

Puisque la section efficace d'absorption isotrope σ^{5d, Au_4Mn} normalisée au nombre de trous $5d$ (n_h^{5d, Au_4Mn}) est maintenant connue, il est possible d'appliquer les règles de somme. Cependant, comme nous l'avons suggéré, l'existence d'une différence entre les éléments de matrice $\langle 5d|r|2p_{3/2} \rangle$ et $\langle 5d|r|2p_{1/2} \rangle$ peut être une difficulté à l'application des règles de somme. Dans une approche rigoureuse, il faudrait tenir compte de cette différence dans les relations 1.10 et 1.11 et réécrire, par exemple, le numérateur de 1.11 ainsi: $\int_{j+} (I^{-1} - I^{+1}) - 2.2 \int_{j-} (I^{-1} - I^{+1})$, pour les seuils $L_{2,3}$. Ceci n'engendrerait toutefois qu'une faible différence dans la valeur absolue des moments magnétiques (de l'ordre de 5%). Avec ces approximations, les valeurs des moments magnétiques d'orbite et de spin sur la bande $5d$ de l'or dans le composé Au_4Mn sont (par atome d'or): $m_{orb}^{5d, Au_4Mn} = (0.002 \pm 0.001) \mu_B$ et $m_{spin}^{5d, Au_4Mn} = (0.016 \pm 0.003) \mu_B$. La contribution du terme dipolaire magnétique au moment de spin effectif est supposée nulle en raison de la forte délocalisation des électrons $5d$ (section 1.2.2)¹⁴.

13. La quantité expérimentale $A_{2(3)}$ (déterminée en eV) est multipliée par le produit $\rho\sigma_{2(3)}$, où ρ est la densité de l'or (exprimée en g.cm^{-3}) et $\sigma_{2(3)}$ représente le saut d'absorption au seuil $L_{2(3)}$ (exprimé en $\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$).

14. Il est évident que les phénomènes de saturation rencontrés en détection de fluorescence ne sont certainement pas négligeables lorsque l'on étudie des composés massifs non dilués (annexe A). On pourrait, à juste titre, prétendre que les moments magnétiques déterminés dans cette section sont entachés d'une erreur relative faible

Il faut noter que ces valeurs expérimentales sont - tout du moins pour le moment magnétique de spin - en très bon accord avec les résultats de récents calculs *ab initio* LSDA ($m_{spin}^{5d,Au_4Mn}=0.013 \mu_B$) [Oppeneer 1999]. Enfin, nous tenons à souligner que cet exemple illustre de manière claire l'extrême sensibilité du dichroïsme magnétique puisque le moment magnétique mesuré sur l'or est environ 200 fois plus faible que le moment magnétique total de l'alliage.

1.4 Conclusion

Le dichroïsme magnétique est une sonde du magnétisme à l'échelle microscopique, qui permet la détermination séparée des moments magnétiques d'orbite et de spin sur une couche et un site spécifiques. En moins d'une décennie, le dichroïsme magnétique est devenu une technique

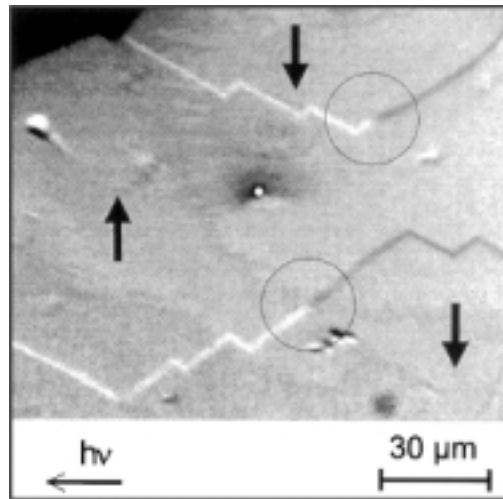


FIG. 1.5 – Domaines et parois magnétiques à la surface (001) d'un monocristal de fer. Les flèches indiquent la direction de l'aimantation dans chacun des domaines. Les cercles montrent un vortex magnétique à l'intérieur de la paroi [Schneider et al. 1997].

majeure pour l'investigation des propriétés magnétiques de nombreux matériaux. Nous citons ici quelques faits parmi les plus remarquables.

Dans les multicouches métalliques Fe/Cu/Co, Chen [Chen et al. 1993] a pu déterminer séparément les cycles d'hystérésis du cobalt et du fer et étudier ainsi les couplages magnétiques. L'extrême sensibilité de cette technique (inférieure à la monocouche pour les métaux de transition 3d) en fait aussi une technique de choix pour déterminer le magnétisme d'interface. Ainsi, dans les multicouches Co/Pd, il a été possible de confirmer les résultats de calculs *ab initio* qui (mais non négligeable) due au mode de détection utilisé.

prédisaient une forte augmentation du moment magnétique orbital $3d$ aux interfaces [Daalderop et al. 1991, Wu et al. 1992]. Plus récemment, des mesures de dichroïsme magnétique ont permis, *via* la détermination précise de l'anisotropie du moment orbital, de déterminer l'origine de l'anisotropie magnétique dans les films minces [Weller et al. 1995, Dürr et al. 1997]. Enfin, des microscopes X-PEEM combinant les principes du dichroïsme magnétique en photoémission avec des techniques de microscopie permettent, aujourd'hui, de faire de l'imagerie de domaines magnétiques avec des résolutions latérales comparables à celles du microscope à force magnétique (quelques dizaines de nm) [Stöhr et al. 1998] (Fig. 1.5).

Anisotropie magnétique dans les alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Dans un matériau magnétique, la direction de l'aimantation est déterminée par l'énergie d'anisotropie magnétique qui traduit la différence de l'énergie libre lorsque l'on change la direction de l'aimantation d'une direction facile (la direction énergétiquement la plus favorable) à une direction difficile (la direction énergétiquement la moins favorable). L'énergie d'anisotropie magnétique E_{MAE} est un paramètre fondamental à déterminer puisqu'elle gouverne, entre autres, l'ensemble des processus de renversement de l'aimantation dans un matériau. L'origine de l'anisotropie magnétique ne peut pas être expliquée par l'interaction d'échange car cette dernière est invariante lorsque l'on change la direction des moments de spin. Il y a donc d'autres interactions qui couplent les moments de spin au réseau : les interactions dipolaires entre moments de spin contribuent à l'anisotropie magnétique puisqu'elles dépendent de l'orientation respective entre moments de spin [van Vleck 1937]. Toutefois les calculs montrent que cette contribution (qui est nulle dans un système de symétrie cubique) est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que les valeurs expérimentales de l'énergie d'anisotropie magnétique mesurées dans les matériaux ferromagnétiques [van Vleck 1937]. Les interactions dipolaires, même si elles ne couplent que peu ou pas les moments de spin au réseau cristallin, agissent toutefois à longue portée et sont responsables de l'énergie d'anisotropie de forme ou magnétostatique. Cette énergie, proportionnelle au carré de l'aimantation, traduit l'interaction entre l'aimantation $\vec{M}$ et le champ démagnétisant (le champ créé par la distribution de charges magnétiques fictives en volume $\rho = -4\pi \vec{\nabla} \cdot \vec{M}$ et en surface $\sigma = 4\pi \vec{M} \cdot \vec{n}$, où $\vec{n}$ représente la normale à la surface¹⁵). On voit donc que l'amplitude de l'énergie d'anisotropie de forme dépend directement de la forme de l'échantillon mais en

15. Dans le cas d'un volume uniformément aimanté $\rho = 0$, et le champ démagnétisant se réduit donc à un champ créé par des charges magnétiques fictives superficielles. Par analogie avec les charges électrostatiques, on trouve, pour un film mince uniformément aimanté, que l'énergie d'anisotropie de forme est simplement $-2\pi \vec{M}^2$ (*cgs*), par unité de volume.

aucun cas des symétries propres à la structure cristalline. En 1937, van Vleck [van Vleck 1937] suggéra que le couplage entre l'aimantation et le réseau pouvait s'expliquer par l'existence d'un moment magnétique orbital et par le couplage spin-orbite. En d'autres termes, on comprend intuitivement que le moment magnétique orbital (ou plus exactement la distribution de charges électroniques) soit sensible à la symétrie cristalline *via* le champ électrique créé par les ions environnants et puisse transférer cette «information» au moment magnétique de spin (c'est à dire la contribution la plus importante au moment magnétique pour les métaux de transition $3d$) *via* l'interaction spin-orbite. Cette contribution, dominante pour les systèmes de basse symétrie, est appelée l'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{MCA} . Depuis les travaux de pionnier de van Vleck et jusqu'à la fin des années 80 (c'est à dire pendant près de cinquante ans), on s'est attaché à expliquer l'origine microscopique de l'anisotropie magnétocristalline de cette manière (et donc assez qualitativement) et à caractériser l'énergie d'anisotropie magnétocristalline en termes de constantes phénoménologiques K . Ces constantes, qui peuvent être déterminées à partir de mesures macroscopiques (couple magnétique, résonance ferromagnétique, mesures d'aimantation), peuvent être déduites théoriquement de calculs de structure électronique plus ou moins complexes (qui consistent à déterminer la différence de l'énergie totale entre deux directions différentes de l'aimantation). Puisque l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est relativement faible pour les métaux de transition à symétrie cubique (de l'ordre du μeV par atome), ces calculs sont un véritable «tour de force» (l'énergie totale est de l'ordre de quelques centaines d'eV par atome) et rendent compte difficilement des résultats expérimentaux. Ainsi, les calculs fondés sur l'approximation LSDA ne prédisent pas l'axe de facile aimantation correct pour le nickel métallique [Trygg et al. 1995]. Même dans le cas des systèmes de basse symétrie (où l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est de l'ordre du meV par atome), les résultats de ces calculs *ab initio* s'éloignent de manière significative des valeurs expérimentales ¹⁶. En outre, de tels calculs ne mettent que peu en exergue, pour les expérimentateurs, les grandeurs physiques pertinentes à l'origine d'une forte anisotropie magnétocristalline. Motivés dans la recherche de nouveaux supports d'enregistrement magnétique et magnéto-optique à haute densité (et nécessitant une

16. Dans de nombreux calculs, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est calculée en utilisant le théorème de force qui suppose que la différence entre deux directions cristallographiques principales de l'énergie totale est égale à la somme des différences des énergies de chaque électron. Une telle approche est assez discutable puisque, si elle permet d'améliorer la convergence, elle ne tient pas compte des corrélations électroniques. Si la méthode la plus correcte pour calculer l'énergie d'anisotropie magnétocristalline consiste à calculer l'énergie du système de manière auto-cohérente dans un formalisme complètement relativiste et à déterminer la différence de l'énergie totale de manière rigoureuse (sans utiliser le théorème de force); elle demande encore, à l'heure actuelle, des temps de convergence extrêmement longs.

très forte anisotropie magnétique perpendiculaire), les chercheurs se sont attachés ces dernières années à comprendre précisément les phénomènes mis en jeu - à l'échelle microscopique - dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétique dans les films minces : pour cela, il fallait posséder un modèle simple qui permette d'expliquer de manière claire et quantitative l'origine de l'anisotropie magnétocristalline.

Ainsi, Bruno montra [Bruno 1989, Bruno 1989b] que l'anisotropie magnétocristalline, dans les métaux de transition $3d$, pouvait être reliée à l'anisotropie du moment magnétique orbital m_{orb}^A et à l'interaction spin-orbite ξ ($E_{MCA} \sim -\xi \cdot m_{orb}^A$). Puisque l'anisotropie du moment magnétique orbital trouvée expérimentalement n'est que d'environ $10^{-1} \mu_B$ dans les films minces les plus anisotropes, une telle quantité ne peut pas être déterminée, dans de tels systèmes, par des techniques de magnétométrie «classiques»¹⁷. Notons toutefois que des mesures précises de magnétométrie ont permis de déterminer une anisotropie de l'aimantation macroscopique de l'ordre de $10^{-2} \mu_B$ dans des systèmes massifs (Fig. 6). A ce jour, le dichroïsme magnétique est la seule technique capable de déterminer avec précision, dans les films minces, l'anisotropie du moment magnétique orbital. En particulier, sa spécificité chimique permet de déterminer indépendamment l'anisotropie magnétocristalline dans des systèmes multi-éléments.

Enfin, rappelons que:

(i) des techniques faisant appel à la diffraction de neutrons permettent, en principe, de séparer aussi les variables de spin et d'orbite dans des systèmes monocristallins mais ne peuvent être utilisées pour l'étude des films minces en raison de la faible interaction neutron-matière.

(ii) des mesures de résonance ferromagnétique (FMR) permettent de mesurer le facteur g qui est proportionnel au rapport m_{orb}/m_{spin} . Ainsi de récentes expériences de FMR ont permis de mesurer aussi une anisotropie du moment magnétique orbital (ou plus exactement une quantité proportionnelle) [Anisimov et al. 1999].

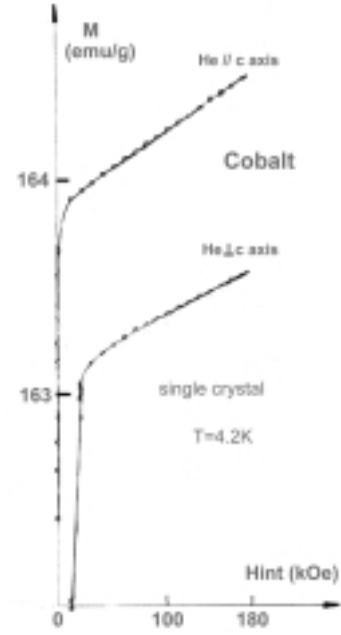


FIG. 6 – L'aimantation macroscopique mesurée dans un monocristal de Co hcp en appliquant le champ magnétique extérieur selon l'axe sénaire et selon un axe d'ordre 2 [Pauthenet 1982].

17. Le substrat sur lequel est déposé le film mince donne un signal para- ou diamagnétique et il faut faire des corrections pour obtenir le signal magnétique provenant effectivement de l'échantillon étudié. De telles corrections engendrent une incertitude non négligeable sur le signal magnétique recherché.

Parmi les systèmes envisagés pour remplacer les supports d'enregistrement magnéto-optique actuels on trouve les systèmes CoPt qui possèdent une très forte rotation Kerr à faible longueur d'onde [Weller et al. 1992, Beaurepaire et al. 1998], une très forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire (jusqu'à 8 fois celle du cobalt hcp massif pour l'alliage ordonné $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ [Eurin et Pauleve 1969]) et une très grande résistance à la corrosion et à l'oxydation [Lin et Gorman 1992]. Jusqu'à présent, la forte anisotropie magnétocristalline rencontrée dans ces systèmes a été attribuée à l'importance du couplage spin-orbite du platine (le platine est un élément lourd et les effets relativistes seront, en conséquence, importants) mais aucune mise en évidence expérimentale n'avait pu permettre d'expliquer clairement cette forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire et de comprendre le rôle spécifique joué par le cobalt et le platine. Nous nous proposons dans cette partie d'étudier en détails ces phénomènes, *via* des mesures de dichroïsme magnétique circulaire sur des alliages Co_3Pt , CoPt_3 et $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ préparés par épitaxie par jets moléculaires. Puisque la compréhension de l'anisotropie magnétocristalline (et de l'augmentation éventuelle de l'anisotropie du moment magnétique orbital) nécessite une caractérisation structurale précise des échantillons (à une échelle microscopique et par une parfaite connaissance de la symétrie locale (qu'elle soit chimique ou structurale)), nous nous attacherons à préciser en détails les propriétés structurales des systèmes étudiés (mesures de diffraction X, de XAFS, et de microscopie électronique en transmission en haute résolution).

Cette partie est organisée de la manière suivante :

Dans le chapitre 2, nous précisons les conditions de préparation d'alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ et discutons de leurs propriétés structurales et magnétiques (au niveau macroscopique).

Dans le chapitre 3, nous présentons tout d'abord le modèle de Bruno [Bruno 1989] (en soulignant ses éventuelles limitations) et introduisons ensuite des modèles plus sophistiqués tels que celui proposé par van der Laan [van der Laan 1998b]. Nous montrons comment des mesures de dichroïsme magnétique en géométrie longitudinale ($\vec{H}_{ext} \parallel \vec{k}$) et transverse ($\vec{H}_{ext} \perp \vec{k}$) permettent de déterminer à la fois l'anisotropie du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin effectif.

Dans le chapitre 4, nous présentons les résultats des mesures de dichroïsme magnétique dans les alliages étudiés aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt (magnétisme de la couche $3d$) et du platine (magnétisme de la couche $5d$) et les comparons avec des récents calculs *ab initio*. Nous discutons enfin du rôle spécifique joué, à une échelle microscopique, par les électrons $5d$ du platine et $3d$ du cobalt dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristalline dans les systèmes à base d'éléments $3d/5d$.

Chapitre 2

Elaboration et caractérisation des échantillons

Le diagramme de phases du système CoPt présente à hautes températures l'existence d'une solution solide cfc désordonnée (pour toutes les compositions); et à plus basse température deux phases cfc ordonnées $L1_2$ (autour des compositions $CoPt_3$ et Co_3Pt), une phase hcp désordonnée (pour des concentrations en platine inférieures à 15%) et une phase ordonnée tétragonale $L1_0$ (autour de la composition $Co_{50}Pt_{50}$). L'épitaxie par jets moléculaires offre de nombreux degrés de liberté supplémentaires par rapport aux techniques de préparation traditionnelles (température et symétrie du substrat, vitesse de dépôt, rôle de la diffusion de surface). Aussi, il est possible de stabiliser avec une telle technique (i) des phases métastables (films minces d'alliage $CoPt_3$ ou Co_3Pt [Rooney et al. 1995, Harp et al. 1993, Maret et al. 1996]) (ii) des phases stables ordonnées à un seul variant directement lors de la préparation (ordre $L1_0$ autour de la concentration équiatomique [Harp et al. 1993b]). Ces films minces épitaxiés possèdent des propriétés structurales particulières qui, dans le cas des phases métastables, tendent à augmenter de manière tout à fait significative les valeurs des constantes d'anisotropie magnétocristalline par rapport à celles trouvées dans les matériaux massifs correspondants. Ainsi, les films minces d'alliage $CoPt_3$, qui cristallisent dans une structure cfc, présentent une anisotropie magnétocristalline dix fois supérieure lorsqu'ils sont préparés autour de 700 K.

C'est en 1993 que Harp mit en évidence la première phase métastable hexagonale dans les films minces Co_3Pt épitaxiés par EJM [Harp et al. 1993]. Cette phase est caractérisée par une modulation de composition selon la direction de croissance $[0001]$, fortement dépendante de la température de dépôt. Un tel film, s'il était parfaitement ordonné, consisterait en un empilement alterné de plans denses (0001) de Co et de CoPt. Aussi, on s'attend, assez intuitivement, à

ce que cet abaissement de symétrie engendre une forte anisotropie magnétocristalline uniaxiale, comme c'est le cas dans les multicouches par exemple. Comme cela a été montré [Pierron-Bohnes et al. 1998], l'apparition de cet ordre à plus ou moins longue distance provient principalement (i) d'une diffusion de surface préférentielle (ii) de la tendance à la ségrégation des atomes de platine à la surface lors du dépôt ¹. Ainsi, pour des températures de croissance intermédiaires (de l'ordre de 700 K pour les alliages élaborés autour de la composition Co₃Pt), la diffusion des atomes sur la surface libre (lors du dépôt) domine la diffusion en volume et la ségrégation des atomes de platine ² tend à former des arrangements structuraux chimiquement anisotropes. Il est clair en effet que, lors de la croissance par EJM, la direction de croissance n'est pas équivalente aux autres directions et impose par conséquent une contrainte géométrique supplémentaire. En augmentant la température de croissance, la diffusion en volume augmente de manière significative et détruit ces arrangements structuraux anisotropes. Inversement, si la température de croissance est faible (typiquement, inférieure à 450 K), la diffusion de surface (lors du dépôt) est insuffisante pour promouvoir de tels arrangements et ne pourra conduire qu'à des phases chimiquement désordonnées. Puisque ces effets d'ordre proviennent directement de la compétition entre diffusion de surface et diffusion de volume lors du dépôt, ils n'apparaîtront donc que pour une gamme restreinte de température de croissance (de l'ordre de quelques dizaines de degrés). Un tel comportement est en accord avec la valeur de l'énergie d'activation volumique E_v déterminée dans les systèmes massifs. Ainsi, dans le cas particulier de l'alliage CoPt₃ [Dahmani et al. 1985], on trouve que le temps de relaxation τ ($\tau \sim \exp(E_v/kT)$) des effets d'ordre structuraux en volume est de 170 h à 690 K (bien plus important que le temps d'élaboration de la couche) et de 8 h à 800 K (comparable au temps d'élaboration). En résumé, ces effets d'ordre anisotropes permettent de créer:

(i) des phases métastables ³ pour lesquelles on peut, en choisissant la température de dépôt, contrôler les effets d'ordre structuraux anisotropes (ou, en d'autres termes, la différence dans le

1. L'origine de ces effets de ségrégation ne peut être ici que de nature élastique ou géométrique (le volume des atomes de platine est grand devant celui des atomes de cobalt) car les énergies de surface du platine et du cobalt sont similaires.

2. Cette tendance à la ségrégation des atomes de platine sur les atomes de cobalt a été mise en évidence expérimentalement par Gauthier et Ferrer [Gauthier et al. 1992, Ferrer et al. 1996] à la surface d'un monocristal de Co₃Pt. A l'aide d'une étude LEED, Gauthier a montré qu'il existe dans les trois dernières couches de surface (C_i) un profil de concentration en platine ($C_1=46\%$, $C_2=3\%$, $C_3=37\%$). Les mesures de diffraction magnétique de surface de Ferrer ont montré que le moment magnétique des atomes de platine était réduit par un facteur deux à la surface par rapport à celui mesuré en volume (ce qui est lié à une diminution du nombre de liaisons Co-Pt).

3. Nous avons utilisé le terme métastable puisqu'il apparaît - tout du moins pour les alliages épitaxiés Co₃Pt et CoPt₃ - que ces effets d'ordre disparaissent progressivement après un recuit *ex situ* [Maret et al. 1998].

nombre de liaisons Co-Pt perpendiculairement et parallèlement à la direction de croissance) et par conséquent l'anisotropie magnétocristalline perpendiculaire.

(ii) des phases stables ordonnées à un seul variant. C'est le cas des alliages préparés autour de la composition équiatomique $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ qui cristallisent dans une structure de type L1_0 [Harp et al. 1993b]. Par opposition, les alliages massifs ordonnés L1_0 présenteront trois variants d'orientation selon que l'axe quadratique est orienté le long d'une direction $[100]$, $[010]$, ou $[001]$. Dans ce cas, un moyen d'obtenir des monocristaux ne possédant qu'un seul variant est de recuire des phases désordonnées cfc en présence d'un champ magnétique extérieur [Eurin et Pauleve 1969].

Soulignons dès à présent que les effets de mise en ordre obtenus dans les alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ont été également observés dans de nombreux systèmes élaborés par EJM ($\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ [Gehanno et al. 1997], $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ [Farrow et al. 1998], et $\text{Co}_{75}\text{Ru}_{25}$ [Pierron-Bohnes et al. 1997]) et pulvérisation cathodique ($\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ [Caro et al. 1998] et CoPt_3 [Li et al. 1997]). Toutefois, mentionnons que nous n'avons observé dans des alliages $\text{Co}_{80}\text{Rh}_{20}$ (épitaxiés sur une couche tampon de platine (111), déposée sur un substrat de saphir (0001)) aucune apparition d'anisotropie magnétique perpendiculaire en modifiant la température de croissance T_g ($580 \leq T_g \leq 730$ K) ⁴.

Notre étude a consisté en l'élaboration de couches minces $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) par EJM en cherchant à stabiliser une très forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire au plan de la couche. Si ce travail s'inscrit dans la continuité des études effectuées par Harp et Rooney [Harp et al. 1993, Harp et al. 1993b, Rooney et al. 1995], il se démarque, à notre avis, par le soin particulier apporté à la caractérisation des propriétés structurales (dédiées de mesures de diffraction X et de microscopie électronique en transmission, cf. section 2.1). En particulier, la comparaison précise de la symétrie cristalline locale (et de l'extension des effets de mise en ordre) dans les différents films minces d'alliage élaborés au laboratoire, nous permettra d'établir des corrélations claires entre propriétés structurales et propriétés magnétiques. Ainsi, l'optimisation des conditions d'élaboration, nous permettra de stabiliser, dans un film d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, une anisotropie magnétocristalline perpendiculaire de l'ordre de 3×10^7 erg.cm⁻³ (section 2.4.2).

2.1 Techniques expérimentales

Nous rappelons brièvement dans cette section les informations structurales pouvant être extraites à partir de mesures de diffraction X et de microscopie électronique en transmission. Comme mentionné ci-dessus, les films minces d'alliage étudiés dans ce chapitre ont été élaborés

4. Un tel comportement est *a priori* assez surprenant puisque, au vue de la différence de taille importante entre les atomes de rhodium et de cobalt, on pouvait s'attendre à des effets de ségrégation similaires pour des températures de dépôt proches de celles utilisées dans les alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

par EJM au laboratoire. Une description détaillée du bâti ultravide est donnée dans la référence suivante [Henry 1995].

2.1.1 La diffraction X

(i) Les mesures de type $\theta/2\theta$ (diffraction en réflexion symétrique, Fig. 2.1.b ⁵) permettent de mesurer la distance d_{hkl} entre des plans hkl parallèles au plan de la couche (le vecteur de diffusion q_{hkl} étant perpendiculaire au plan de la couche). La largeur à mi-hauteur $\Delta\theta_{hkl}$ donne la cohérence selon la direction de croissance (c'est à dire la longueur L_{perp} sur laquelle les plans d_{hkl} diffractent de manière cohérente).

(ii) Les «rocking curves» (balayage en ω) en réflexion symétrique, où 2θ est fixé et ω varie entre $\theta - \Delta\omega$ et $\theta + \Delta\omega$ ($\Delta\omega \sim 3^\circ$). La largeur à mi-hauteur de ces pics dépend à la fois de la mosaïcité (désorientation cristallographique selon l'axe de croissance) et de la cohérence planaire.

(iii) Les mesures de type $\omega/2\theta$ (diffraction en réflexion asymétrique) où $\omega = \theta - \alpha$ (α est l'angle entre les plans d_{hkl} parallèles à la surface et des plans $d_{h'k'l'}$ inclinés). Ces mesures permettent, par exemple, de différencier un empilement hexagonal compact d'un empilement cubique à faces centrées.

Les expériences de diffraction X présentées dans ce travail ont été réalisées en collaboration avec C. Ulhaq-Bouillet (i) sur un diffractomètre Philips haute résolution équipé d'un monochromateur à quatre cristaux Ge (220) en utilisant la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda=0.1541$ nm) (ii) sur un diffractomètre Siemens en utilisant la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cobalt ($\lambda=0.1790$ nm). Ce dernier appareil présente une résolution angulaire inférieure à celle du diffractomètre Philips, mais délivre un flux plus intense. Aussi, il est mieux adapté à la recherche d'effets d'ordre.

2.1.2 La microscopie électronique en transmission

Nous nous contenterons dans cette section d'exposer très brièvement les différents modes d'observation généralement utilisés en microscopie électronique en transmission. Pour plus de détails, nous invitons le lecteur à se reporter aux références suivantes [Spence 1988, Portier 1990].

Champ sombre, champ clair, mode diffraction

En microscopie électronique en transmission, on observe dans le plan focal image de l'objectif un diagramme de diffraction 2D représentant une section plane de l'espace réciproque (perpendiculairement à la direction de propagation des électrons incidents). A l'aide d'un diaphragme

5. Par définition, ω désigne l'angle d'incidence (par rapport au plan de l'échantillon) et θ désigne l'angle de réflexion (Fig. 2.1.a).

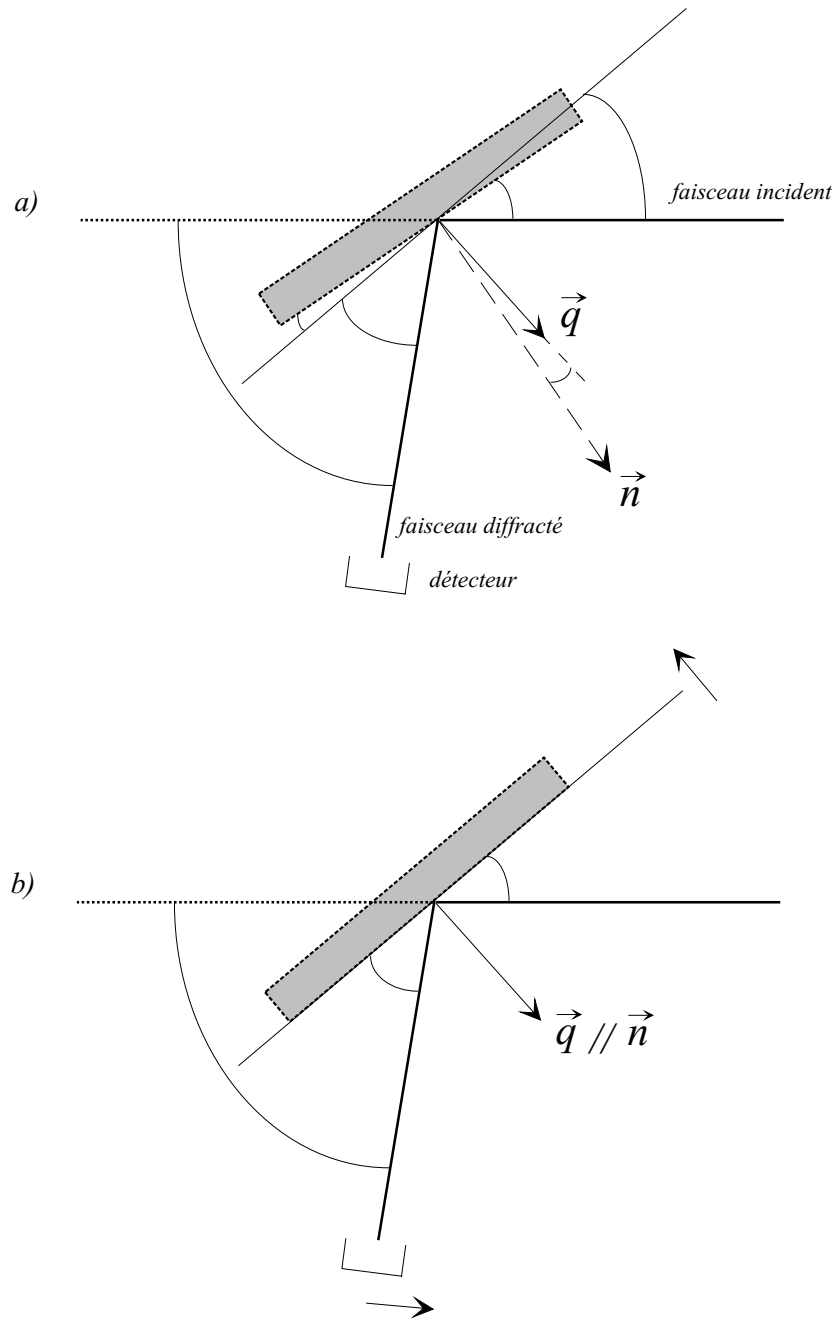


FIG. 2.1 – a) Définition des angles θ (angle de réflexion), ω (angle d'incidence), et α (angle entre la normale à la surface de l'échantillon $\vec{n}$ et le vecteur de diffusion $\vec{q}$). b) Cas particulier de la diffraction en réflexion symétrique $\theta/2\theta$ ($\alpha=0$) [Michel 1995].

placé dans le plan focal image de l'objectif, on peut sélectionner soit le faisceau transmis (image en champ clair) soit l'un des faisceaux diffractés (image en champ sombre). Ainsi, on peut ob-

Tension d'accélération (keV)	400
Aberration sphérique C_S (mm)	1
Semi-convergence C_C (mrad)	0.7
Aberration chromatique (nm)	8
Résolution optique (nm)	0.17

TAB. 2.1 – *Caractéristiques du microscope JEOL 4000 EX.*

server, à l'aide d'un système de projection (équivalent à une lentille dont la distance focale est choisie de telle sorte que le conjugué du plan d'observation soit le plan image de l'objectif), un contraste de diffraction sur un écran ou un film photographique. En champ clair, où seul le faisceau transmis contribue à l'image, toutes les parties diffractantes de la préparation apparaissent sombres sur un fond clair; inversement, en champ sombre, seules les parties diffractantes hkl contribuent à l'image et apparaissent claires sur un fond sombre. Pour observer le diagramme de diffraction de l'échantillon (mode diffraction), il faut dans ce cas modifier la distance focale du système de projection afin que le conjugué du plan d'observation soit le plan focal image de l'objectif.

Haute résolution

Lorsque l'on place, dans le plan focal image de l'objectif, un diaphragme dont l'ouverture est suffisamment grande pour laisser passer le faisceau transmis et au moins un faisceau diffracté, on observe un contraste supplémentaire (de phase) lié à la structure du matériau et provenant de l'interférence entre les faisceaux diffractés et le faisceau transmis dans le plan focal image de l'objectif. Dans un cas idéal, l'amplitude dans le plan image de l'objectif serait simplement proportionnelle au potentiel projeté du cristal (le potentiel projeté selon la direction de propagation des électrons incidents). En pratique, les images obtenues en haute résolution sont fortement modifiées par le système optique lui-même (la fonction image n'est pas la fonction objet mais cette dernière convoluée avec une fonction de transfert, caractéristique des aberrations optiques propres au microscope) et il est nécessaire, dans la plupart des cas, de modéliser les images obtenues expérimentalement. Les expériences de microscopie électronique présentées dans ce travail ont été effectuées au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) à Grenoble sur un microscope JEOL 4000 EX (Tab. 2.1) en collaboration avec J. Thibault et C. Ulhaq-Bouillet.

La préparation des lames minces a été réalisée par A. Barna.

2.2 Elaboration de phases métastables par EJM

2.2.1 L'alliage Co_3Pt

L'alliage Co_3Pt élaboré par EJM autour de 700 K adopte préférentiellement l'empilement hcp [Harp et al. 1993]. Parmi les substrats envisagés, le mica constitue un bon choix puisqu'un clivage fait apparaître une surface pseudo-hexagonale sur laquelle l'épitaxie du ruthénium (0001) est aisée [Henry 1995]⁶. En outre, le faible désaccord de maille (de l'ordre de 3%) entre les faces (0001) du ruthénium et de l'alliage Co_3Pt constitue un atout supplémentaire pour la croissance. L'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ⁷, d'une épaisseur de 400 nm, a été co-déposé à 670 K sur une couche tampon de ruthénium (0001) évaporée à 900 K (épaisseur 12 nm). Préalablement, le substrat de mica a été chauffé à haute température (950 K) pour permettre la désorption des molécules d'oxygène et d'hydrocarbure de la surface. La pression régnant dans l'enceinte à ultravide lors du dépôt était proche de 10^{-9} Torr. Durant toute la croissance, les flux contrôlés par des balances à quartz étaient de 0.005, 0.021, et 0.009 nm/s pour le ruthénium, le cobalt et le platine, respectivement. Après le dépôt de la couche d'alliage, une couche de protection de ruthénium de 4 nm a été déposée à 270 K.

Diffraction X

La figure 2.2 montre les spectres de diffraction obtenus en géométrie $\theta/2\theta$ sur le film mince étudié. On observe, pour des angles proches de 25° , un pic de diffraction caractéristique d'un empilement hcp ou fcc de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ (raies (0002) et (111), respectivement). La longueur de cohérence perpendiculaire de l'alliage, obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie (0002) ((111)), est de l'ordre 20 nm. A partir de la position de cette même raie, on déduit le paramètre de maille c de la phase hexagonale ($c = (\lambda / \sin \theta_{0002}) = 0.419$ nm) ou celui de la phase cfc ($a_{cfc} = (\sqrt{3}\lambda / 2 \sin \theta_{111}) = 0.363$ nm), ce qui correspond à une concentration en cobalt proche de 0.80 [Leroux 1989]. Il est intéressant de noter l'existence d'un pic de diffraction supplémentaire situé au voisinage de l'angle moitié de la raie fondamentale (0002) ((111)) de l'alliage $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$. Nous rappelons que ce pic de surstructure, qui est normalement absent pour un alliage hcp (cfc)

6. L'utilisation d'une couche tampon de Ru (d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm) est nécessaire pour enterrer les impuretés présentes à la surface du mica et pour obtenir une surface monocristalline plane.

7. Dans un premier temps, nous désignerons par x la concentration en cobalt de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ car la concentration exacte est connue soit par la détermination des paramètres de maille par diffraction X (en se référant aux paramètres des alliages massifs), soit par microanalyse X.

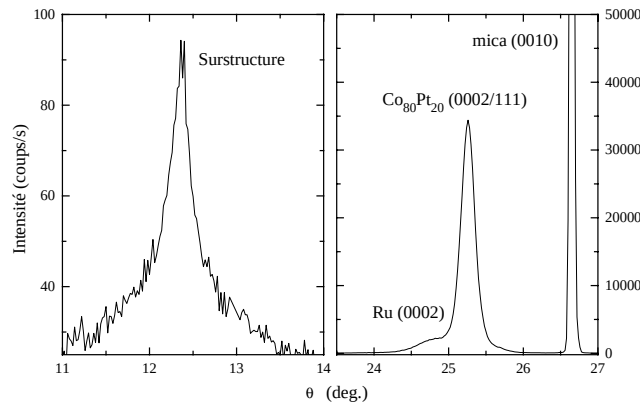


FIG. 2.2 – Spectres de diffraction X en géométrie $\theta/2\theta$ mesurés sur un film mince $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ déposé sur une couche tampon de ruthénium (0001). Sur la figure de gauche, on observe un pic de diffraction supplémentaire qui résulte d'un empilement de plans A et B de différentes compositions. Les mesures ont été effectuées sur le diffractomètre Siemens en utilisant la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cobalt.

désordonné, traduit l'existence d'une modulation de composition selon l'axe de croissance. Afin de quantifier précisément l'intensité de cette modulation chimique à longue distance, on peut définir un paramètre d'ordre S égal à :

$$S = \frac{(\tau_A - \tau_B)}{2(1 - x)} \quad (2.1)$$

où τ_A (τ_B) représente la probabilité d'occupation des atomes de platine dans le plan A riche en platine (B , appauvri en platine). S est déduit du rapport des intensités intégrées de la raie de surstructure et de la raie fondamentale, corrigées de l'absorption et des facteurs de correction de polarisation et de Lorentz [Maret et al. 1999]⁸. On déduit pour l'alliage $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ un paramètre d'ordre d'environ 0.1, ce qui est nettement plus faible que la valeur trouvée par Harp [Harp et al. 1993] pour une température de croissance similaire ($S \sim 0.6$). Nous reviendrons en détails sur ce point par la suite, et présentons auparavant sur la figure 2.3 une carte d'iso-intensités, construite à partir d'un ensemble de «rocking curves» mesurées en géométrie asymétrique autour des réflexions 113 de la phase cfc et $10\bar{1}3$ de la phase hcp. On déduit de ces mesures que l'empilement est majoritairement hcp (de l'ordre de 80%); les composantes planaires des vecteurs

⁸. Le paramètre d'ordre S est égal à 1 lorsque tous les atomes de Pt sont dans le plan A . Toutefois, puisque les effets d'ordre obtenus dans les phases métastables sont limités par la diffusion de volume, on s'attend à obtenir, dans ces systèmes épitaxiés, un paramètre d'ordre inférieur à 1 [Bouzidi et al. 1998].

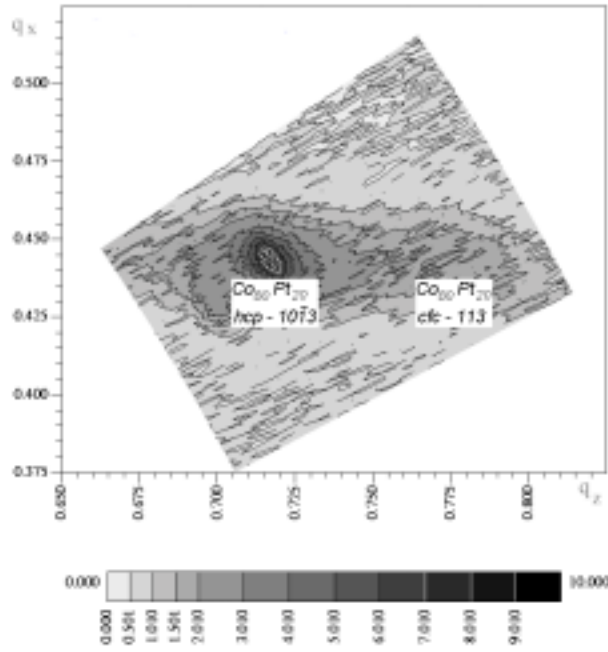


FIG. 2.3 – Carte d'iso-intensités autour des réflexions caractéristiques des empilements *cfc* et *hcp*, obtenue par des mesures de «rocking curves» en géométrie asymétrique. $q_{hkl}^2 = q_{hkl,x}^2 + q_{hkl,z}^2$, où q_{hkl} représente le vecteur de diffusion dans l'espace réciproque d'un plan diffractant hkl ($q = 1/d_{hkl}$). Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Philips en utilisant la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre.

de diffusion $q_{10\bar{1}3}$ et q_{113} sont identiques et permettent de déterminer le paramètre dans le plan de croissance de la phase *hcp*: $a_{hcp} = 0.260$ nm. La déviation du rapport c/a (1.611) par rapport à la valeur attendue dans le cas d'un empilement *hcp* idéal ($c/a = \sqrt{8/3} \sim 1.633$) montre qu'il existe une légère compression de l'empilement *hcp*. Cette compression peut être reliée à l'existence de la modulation de composition. Toutefois, il faut noter que ce n'est pas la modulation de composition qui favorise l'empilement *hcp* puisqu'il a été montré qu'un recuit *ex situ* [Maret et al. 1999], s'il tend à diminuer considérablement le paramètre d'ordre, ne modifiait que peu ou pas la fraction volumique de la phase *hcp*⁹. L'observation faite par Harp [Harp et al. 1993] d'une augmentation du paramètre d'ordre S avec la fraction volumique de la phase *hcp* n'est donc que fortuite¹⁰.

9. Puisque la compression selon la direction de croissance provient de la modulation de composition, un recuit *ex situ* conduit à une augmentation de la distance entre plans (0001) [Maret et al. 1999].

10. L'existence d'une modulation chimique dans la phase *cfc* minoritaire a été mise en évidence à partir du traitement d'images HRTEM [Maret et al. 1998]. Aussi, nous n'avons volontairement pas désigné la raie de surstructure par la raie (0001).

Cohérence spatiale, cohérence temporelle

Nous supposons que la faible modulation chimique à longue distance dans notre échantillon est la conséquence de l'existence d'une large mosaïcité. En effet, la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ de la «rocking curve» mesurée autour de la raie (0002) révèle une mosaïcité de l'ordre de 1.8° (Fig. 2.4). Une telle mosaïcité doit limiter significativement la diffusion en surface des atomes (lors du dépôt), et doit donc nuire à la création d'arrangements structuraux anisotropes à longue distance¹¹. Il faut toutefois souligner que la diminution apparente du paramètre d'ordre S n'engendre pas une diminution de l'anisotropie magnétocristalline perpendiculaire (section 2.4). En effet, ces effets d'ordre peuvent subsister à un niveau local mais ne pourront pas être détectés

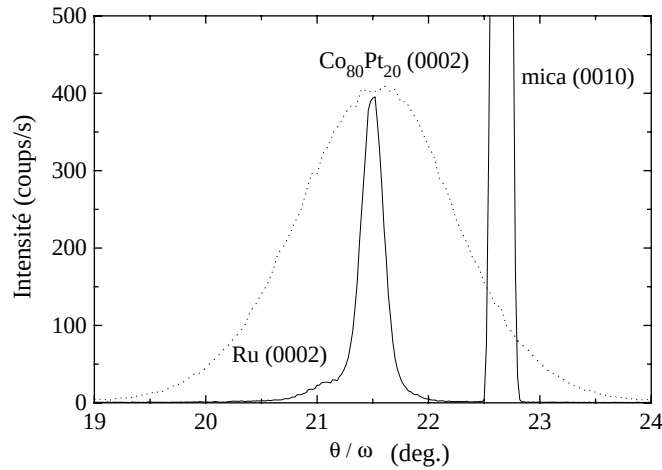


FIG. 2.4 – Spectres de diffraction $X \theta/2\theta$ (trait plein) et «rocking curves» associées (pointillés) mesurés sur l'alliage épitaxié $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ (raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre).

par diffraction X (i) soit parce que leur extension verticale (selon la direction de croissance) est faible (et par conséquent le nombre de plans $(0001)(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ diffractants de manière cohérente sera fortement réduit), (ii) soit parce qu'il existe des domaines ordonnés en antiphasse (deux domaines ordonnés selon la direction de croissance dans un empilement $ABAB$ et $BABA$) dont l'extension latérale moyenne est plus faible que la moitié de la largeur de cohérence spatiale intrinsèque du faisceau de rayons X (de l'ordre de la centaine de nm pour le diffractomètre Philips utilisé au laboratoire). Rappelons que la largeur de cohérence spatiale (ou transverse) X_{trans} est la distance sur l'objet sur laquelle la radiation peut être traitée de manière cohérente (soit la distance sur laquelle la phase de l'onde incidente est conservée). Ainsi, les ondes diffusées par un

¹¹. L'utilisation de substrats de Al_2O_3 (0001) permet en effet d'obtenir des mises en ordre à plus longue distance [Harp et al. 1993, Yamada et al. 1998].

objet quelconque constitué de deux atomes qui sont séparés par une distance inférieure à X_{trans} interféreront de manière cohérente (les amplitudes complexes des ondes diffusées par chacun des atomes s'additionnent). Inversement, des atomes séparés par une distance plus grande que X_{trans}

T_g (K)	c_{hcp} (nm)	a_{hcp} (nm)	Ω_{hcp}	%hcp	S	$L_{\perp}$ (nm)	$\Delta\omega$ (deg.)	e_{CoPt} (nm)
670	0.419	0.260	0.986	~ 80	~ 0.1	20	1.8	400

TAB. 2.2 – Les paramètres structuraux de l'alliage $Co_{80}Pt_{20}$ élaboré par EJM sur une couche tampon de ruthénium (0001), déduits des mesures de diffraction X. T_g , température de croissance; c_{hcp} , paramètre de maille de la phase hexagonale déduit de la position de la raie (0002); a_{hcp} , paramètre de maille de la phase hexagonale déduit des mesures en géométrie asymétrique $\omega/2\theta$ à partir de la position de la raie (10.3); Ω_{hcp} , déviation du rapport c/a par rapport à la valeur attendue dans le cas d'un empilement hcp idéal; %hcp, pourcentage de la phase hexagonale déduit de l'ensemble des « rocking curves » mesurées en géométrie asymétrique; S , paramètre d'ordre déduit du rapport des intensités de la raie fondamentale (0002)(111) et de la raie de surstructure correspondante; $L_{\perp}$, longueur de cohérence perpendiculaire déduite de la largeur à mi-hauteur de la raie (0002)(111) mesurée en géométrie symétrique $\theta/2\theta$; $\Delta\omega$, largeur à mi-hauteur de la « rocking curve » mesurée autour de la raie (0002) (111); e_{CoPt} , épaisseur de l'alliage mesurée par les balances à quartz lors de l'épitaxie par EJM.

diffusent de manière incohérente (l'intensité totale diffusée est la somme des intensités relatives à chaque atome). D'une manière générale, la relation liant la largeur de cohérence spatiale X_{trans} à la longueur d'onde λ et à la divergence θ^* du faisceau s'écrit [Spence 1988]:

$$X_{trans} = \lambda / 2\pi\theta^* \quad (2.2)$$

Notez par ailleurs que la longueur de cohérence longitudinale X_{long} décrit la cohérence temporelle de l'onde, *i.e.* selon la direction de propagation du faisceau:

$$X_{long} = \lambda^2 / 2\Delta\lambda \quad (2.3)$$

Pour un tube à rayons X, X_{long} est de l'ordre du micromètre. En diffraction X, les cohérences transverse et longitudinale du faisceau sont des paramètres importants à connaître pour l'étude des phénomènes d'ordre dans des systèmes où il existe des parois d'antiphase car un paramètre d'ordre n'a, dans ce cas précis, de sens qu'à la cohérence près du faisceau. Nous reviendrons sur ce point dans la section 2.3.2.

Puisque c'est la ségrégation du platine qui est le «moteur» des effets d'ordre structuraux anisotropes, on s'attend à ce que ces effets ne s'établissent à longue distance que pour des concentrations faibles en platine. Aussi, nous présentons dans la section suivante le cas d'alliages cfc élaborés autour de la concentration CoPt_3 dans lesquels des effets d'ordre locaux ont été observés par XAFS. De tels effets d'ordre sont à l'origine d'une anisotropie magnétocristalline comparable à celle déterminée dans le cobalt hcp massif [Rooney et al. 1995].

2.2.2 L'alliage CoPt_3

Les deux alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ (épitaxiés à 690 et 800 K) présentés dans cette section ont été caractérisés précédemment [Maret et al. 1997]. Comme pour le film mince d'alliage $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$, les alliages ont été co-déposés sur une couche tampon de Ru (0001) (de 15 nm d'épaisseur et préalablement évaporée sur un substrat de mica) en choisissant des flux de 0.005 et 0.020 nm/s pour le cobalt et le platine, respectivement (notons que l'utilisation de flux plus importants (jusqu'à trois ordres de grandeur supérieurs) ne semble pas affecter les propriétés cristallographiques et magnétiques de ces échantillons [Shapiro et al. 1997]). Ces films minces d'une épaisseur de l'ordre de 50 nm ont été finalement recouverts d'une couche de platine afin d'éviter une éventuelle oxydation en surface (épaisseur ~ 3 nm).

Diffraction X et XAFS

Nous reportons dans le tableau 2.3 les principales grandeurs structurales déduites des mesures de diffraction X faites au laboratoire sur un diffractomètre Philips. L'absence des raies $10\bar{1}3$ (en géométrie asymétrique $\omega/2\theta$) et $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (en géométrie symétrique $\theta/2\theta$) confirme (i) que les deux échantillons cristallisent dans une structure cfc (section 2.2.1) et (ii) qu'aucune modulation chimique à longue distance n'est présente suivant la direction de croissance dans les plans (111). Des mesures complémentaires montrent toutefois que seul l'alliage déposé à 800 K est partiellement ordonné dans une structure de type L1_2 ¹² ($S \sim 0.2$). L'absence de raie de surstructure dans l'alliage préparé à 690 K (pour une température de dépôt relativement voisine de celle où l'on observait les effets de ségrégation les plus importants dans les alliages Co_3Pt) ne signifie pas nécessairement qu'il n'existe pas des arrangements structuraux anisotropes. Simple-
ment, ces effets d'ordre ne pourront pas être détectés par diffraction X si leur extension verticale

12. Dans un alliage CoPt_3 parfaitement ordonné de type L1_2 , les atomes de Pt sont situés aux centres des faces du cube et les atomes de Co aux sommets du cube. L'ordre local dans cette structure est parfaitement isotrope car un atome de Co contenu dans un plan (111) est entouré de six atomes de Pt situés dans ce plan (111) et trois atomes de Pt dans les plans supérieur et inférieur (111).

Alliage	T_g (K)	a_{cfc} (nm)	$L_{\perp}$ (nm)	$\Delta\omega$ (deg.)	e_{CoPt} (nm)	e_{Pt} (nm)
Co ₂₅ Pt ₇₅	690	0.385	27.5	1.10	45.6	2.7
Co ₃₂ Pt ₆₈	800	0.383	29.0	0.84	47.2	2.5

TAB. 2.3 – Les paramètres structuraux d’alliages Co_xPt_{1-x} (111) élaborés par EJM sur une couche tampon de ruthénium, déduits des mesures de diffraction X. T_g , température de croissance; a_{cfc} , paramètre de maille de la phase cfc déduit de la position de la raie (111) de l’alliage Co_xPt_{1-x} ; $L_{\perp}$, longueur de cohérence perpendiculaire déduite de la largeur à mi-hauteur de la raie (111); $\Delta\omega$, largeur à mi-hauteur de la «rocking curve» mesurée autour de la raie (111); $e_{CoPt(Pt)}$, épaisseur de la couche d’alliage (de protection) mesurée par réflectivité X.

(ou latérale) est trop faible (quelques plans atomiques).

Afin de mettre en évidence un éventuel ordre anisotrope local, il faut utiliser des méthodes plus locales qui permettent de sonder directement l’environnement cristallographique et chimique autour d’un atome donné. La technique XAFS est l’une de ces techniques et l’utilisation d’un rayonnement synchrotron X pouvant être polarisé linéairement est un atout supplémentaire pour sonder au niveau microscopique ces éventuels effets d’ordre structuraux anisotropes. Les mesures de XAFS polarisée, effectuées à l’ESRF et au LURE aux seuils d’absorption K du cobalt et L_3 du platine, ont montré clairement pour l’alliage préparé à 690 K une augmentation de paires Co-Pt et une diminution de paires Pt-Pt lorsque l’on basculait la direction du champ électrique de parallèle à perpendiculaire (par rapport au plan de la couche) [Meneghini et al. 1997, Meneghini et al. 1999]. *A contrario*, des mesures semblables effectuées sur l’échantillon préparé à 800 K ne montrent pas de modification notable dans le nombre de coordination Co-Pt selon la direction du champ électrique. Ce dernier résultat est simplement relié à la formation de la structure isotrope L_{12} , favorisée par une importante diffusion en volume à 800 K.

Des effets d’ordre à l’échelle microscopique

En résumé, il existe donc, dans l’échantillon préparé à 690 K, des effets d’ordre structuraux anisotropes, qui résulteraient de la présence de petits clusters bidimensionnels de cobalt perpendiculairement à la direction de croissance [Tyson et al. 1996] et dont la formation est induite par (i) la ségrégation du platine (ii) une diffusion essentiellement de surface lors du co-dépôt. Il faut toutefois noter (i) qu’en l’absence d’autres techniques de caractérisation structurale telle que la microscopie électronique en transmission, il est difficile de quantifier l’extension latérale de ces

plaques de cobalt (les mesures de XAFS semblent toutefois montrer que l'extension latérale est de l'ordre du nanomètre) (ii) que ces effets d'ordre sont locaux et qu'il n'y a *a priori* aucune cohérence perpendiculaire et transverse dans la disposition de ces plaques ¹³. Nous allons montrer (section 2.4) que cette distribution anisotrope dans l'alliage préparé à 690 K tend à modifier considérablement ses propriétés magnétiques (température de Curie et anisotropie magnétocristalline). Soulignons enfin que si les études de XAFS polarisée ont permis de décrire l'ordre local des phases métastables stabilisées dans les alliages épitaxiés CoPt₃, la variation de l'anisotropie perpendiculaire dans ces systèmes en fonction de la température de dépôt a été observée pour la première fois par Rooney [Rooney et al. 1995].

2.3 Elaboration de phases stables par EJM

Si l'EJM permet d'élaborer des phases métastables possédant un ordre chimique uniaxial ¹⁴, elle offre aussi, contrairement aux autres méthodes de préparation traditionnelles, la possibilité de stabiliser des phases stables ordonnées à un seul variant. Aussi, nous présentons dans cette section le cas d'alliages élaborés autour de la concentration Co₅₀Pt₅₀ ¹⁵.

2.3.1 L'alliage Co₅₀Pt₅₀

Afin d'amorcer la croissance selon une direction [001], nous avons choisi de déposer l'alliage sur un substrat de MgO (001) (structure NaCl, paramètre de maille 0.421 nm). Alors que la préparation de surfaces propres des substrats de mica est aisée, le nettoyage des substrats de MgO nécessite quelques traitements chimiques et thermiques bien spécifiques. Nous rappelons dans le tableau 2.4 les différentes étapes de préparation. Le substrat de MgO ainsi nettoyé présente un cliché de diffraction RHEED avec de nombreuses lignes de Kikuchi, caractéristiques d'une surface de bonne qualité structurale [Vassent 95]. Bien évidemment, la différence de paramètre de maille importante entre les faces (001) du MgO et de l'alliage Co₅₀Pt₅₀ nous conduit à utiliser une couche tampon assez épaisse, et le platine (structure cubique, a=0.392 nm) constitue un excellent choix. Après avoir déposé cette couche tampon à 990 K (épaisseur 9 nm, flux 0.006 nm/s),

13. L'existence de domaines ordonnés selon la direction de croissance dans un empilement *ABAB* mais en antiphase n'est pas à exclure (section 2.2.1). Nous verrons toutefois dans la section 2.4 que ce n'est pas le cas.

14. Dans les phases métastables Co₃Pt par exemple, l'ordre chimique est purement uniaxial car des mesures de diffraction X en transmission n'ont pas pu mettre en évidence une quelconque modulation à longue distance dans le plan de la couche (absence des réflexions $\frac{1}{2}00$ et $\frac{3}{2}00$) [Maret et al. 1998].

15. Une étude des propriétés structurales et magnétiques des films minces d'alliage Co_xPt_{1-x} élaborés par EJM autour de la concentration équiatomique est aussi présentée dans les références suivantes [Parasote 1998, Parasote et al. 1998b].

Dégraissage	Dégazage
trichloroéthane, 5 min *	2 h à 420 K
acétone, 5 min	3 h à 620 K
méthanol, 5 min	15 min à 720 K

TAB. 2.4 – *Procédure de nettoyage des substrats de MgO (001). Après le dégraissage, les substrats doivent être transportés dans le méthanol puis séchés à l’azote sec avant d’être déposés sur le porte échantillon (*, en dessous de son point d’ébullition). Les traitements thermiques visent principalement à désorber les molécules H_2O et CO . Une telle procédure s’applique aussi aux substrats orientés (110) [Vassent 95].*

l’alliage Co_xPt_{1-x} d’une épaisseur de 40 nm a été co-déposé à 800 K ¹⁶ en utilisant des flux de 0.011 et 0.008 nm/s pour les atomes de platine et de cobalt, respectivement. A la suite du dépôt, une couche de protection de ruthénium (épaisseur 3.5 nm) a été déposée à 270 K.

Diffraction X

Nous reportons sur la figure 2.5 les diagrammes de diffraction X (obtenus en réflexion symétrique $\theta/2\theta$) et les mesures des «rocking curves» autour des réflexions 001 et 002. Nous présentons dans le tableau 2.5 les paramètres structuraux déduits de ces mesures. Alors que les

T_g (K)	c_{L1_0} (nm)	$L_{\perp}$ (nm)	$\Delta\omega$ (deg.)	e_{CoPt} (nm)	e_{Pt} (nm)
800	0.370	16	1.1	39	3.5

TAB. 2.5 – *Les paramètres structuraux de l’alliage $Co_{50}Pt_{50}$ (001) élaboré par EJM sur une couche tampon de platine, déduits des mesures de diffraction X. T_g , température de croissance; c_{L1_0} , paramètre de maille de la phase $L1_0$ déduit de la position de la raie (001) de l’alliage $Co_{50}Pt_{50}$; $L_{\perp}$, longueur de cohérence perpendiculaire déduite de la largeur à mi-hauteur de la raie (002); $\Delta\omega$, largeur à mi-hauteur de la «rocking curve» mesurée sur la raie (002); $e_{CoPt(Pt)}$, épaisseur de la couche d’alliage (de protection) mesurée par réflectivité X.*

phases métastables ne montraient que peu ou pas d’ordre à longue distance, on observe pour cet alliage une raie de surstructure relativement intense (raie (001)). Il est donc clair que l’alliage

¹⁶. La température de transition ordre-désordre est de 1100 K pour les alliages préparés autour de la composition équiatomique $Co_{50}Pt_{50}$.

est partiellement ordonné (à longue distance) dans une structure $L1_0$ (dans le cas contraire la raie serait éteinte) et on trouve, à partir du rapport des intensités intégrées des raies (001) et (002) (relation 2.1), un paramètre d'ordre égal à 0.55 ± 0.10 . Notons que (i) la valeur du para-

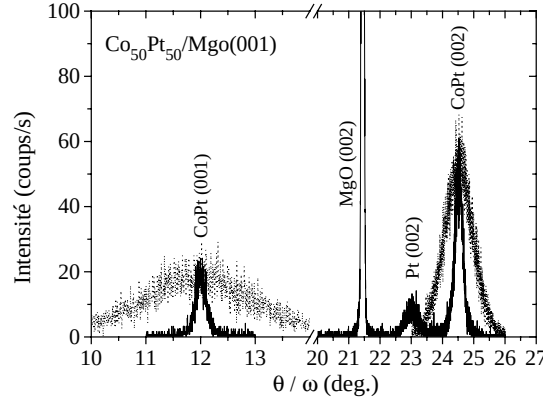


FIG. 2.5 – Spectres de diffraction $X \theta/2\theta$ (trait plein) et «rocking curves» associées (pointillés) mesurés sur l'alliage épitaxié $Co_{50}Pt_{50}$ (raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre).

mètre c de la phase $L1_0$ (déduite de la réflexion 001) est quasi identique à celle attendue dans un monocristal massif ce qui montre que la concentration en cobalt est proche de 50% (ii) la distance entre plans (001) déduite de la position des raies (001) (la raie de surstructure de la phase $L1_0$) et (002) (provenant de la diffraction de régions ordonnées et désordonnées) est pratiquement similaire ($d_{(001)}=0.370$ nm et $2d_{(002)}=0.371$ nm). Puisque la valeur du paramètre de maille de la phase cfc désordonnée est 0.380 nm, un tel résultat tend à montrer qu'il y a, dans cet échantillon, peu ou pas de zones désordonnées de structure cfc¹⁷. Avant de confirmer ce résultat en présentant les mesures de microscopie électronique en transmission, nous montrons qu'il est possible d'interpréter l'apparition de cet ordre à longue distance par (i) l'influence de la couche tampon, (ii) la ségrégation du platine en surface. Pour une température de 800 K, on peut s'attendre, pour un système massif ou épitaxié, à la formation de la phase $L1_0$. Comme nous l'avons vu, le paramètre de maille du platine est égal à 0.392 nm dans l'état massif¹⁸; c'est à dire plus grand que le paramètre c (0.368 nm) de la phase $L1_0$ mais proche du paramètre a (0.381 nm) de cette même phase. Ainsi, la présence de la couche tampon de platine doit être vue

17. La distance entre plans (001) ((002)) déduite de la position des réflexions 003 (004) est similaire à celle déterminée à partir de la position des réflexions 001 (002). En outre, la réflexion 004 ne présente aucun épaulement notable. Ce résultat confirme donc qu'il existe, dans l'échantillon $Co_{50}Pt_{50}$, peu ou pas de phases cfc désordonnées.

18. La valeur déterminée à partir de la position de la raie (002) du platine est 0.394 nm.

comme une contrainte externe lors de la croissance (comme la présence d'un champ magnétique extérieur lors du recuit pour les alliages massifs) et tend donc à favoriser la croissance de la phase $L1_0$ avec l'axe quadratique perpendiculaire au plan de la couche. Cet effet de contrainte n'agit *a priori* que sur les premières couches déposées mais se répercute indirectement à longue distance par un effet de cascade (en d'autres termes, si les premières couches ont l'axe quadratique perpendiculaire au plan de la couche, il n'y a aucune raison que les suivantes n'adoptent pas une telle configuration). Un tel processus conduit donc à une modulation chimique à longue distance car la phase $L1_0$ consiste (suivant l'axe c) en une alternance de plans purs de cobalt et de platine. Bien évidemment la température de dépôt étant suffisamment élevée pour favoriser une diffusion de surface importante, les effets de ségrégation du platine renforceront cette alternance de plans alternativement enrichis et appauvris en cobalt. Finalement, ces deux effets se combinent et donnent naissance à un super-réseau Co/Pt presque parfait.

2.3.2 Microscopie électronique en transmission

Comme nous l'avons implicitement suggéré (section 2.2.1), un paramètre d'ordre déterminé à partir de mesures de diffraction X n'est qu'apparent, *i.e.* sa valeur n'est significative qu'à la cohérence spatiale et temporelle près. Ce point reste bien entendu valable pour la microscopie électronique en mode diffraction et pour les images correspondantes obtenues à partir des champs sombres¹⁹. Ainsi, si l'on observe l'échantillon étudié $Co_{50}Pt_{50}$ en vue transverse (la direction du faisceau électronique est dans ce cas parallèle à la direction $[100]$ ou $[010]$), la présence éventuelle de parois d'antiphase selon la direction du faisceau incident aura pour effet de fortement diminuer la tache de surstructure (001) car les faisceaux diffractés ne seront plus en phase. Le contraste de diffraction diminue et à la limite, pour deux domaines ordonnés selon la direction $[001]$ et séparés par une paroi d'antiphase selon la direction du faisceau incident, la tache de surstructure est presque éteinte si la largeur de chacun de ces deux domaines est égale à la moitié de l'épaisseur traversée²⁰. Dans ce cas particulier, il est donc impossible, en champ sombre, de différencier les zones désordonnées (phases cfc, défauts quelconques) des zones ordonnées mais séparées par

19. En microscopie électronique, c'est bien entendu la cohérence temporelle du faisceau d'électrons qui sera le paramètre pertinent. L'épaisseur traversée de l'échantillon (de l'ordre de quelques dizaines de nm) est bien inférieure à la cohérence temporelle du faisceau (de l'ordre de la centaine de nm). On peut donc considérer que, sur l'épaisseur traversée, l'ensemble de l'échantillon diffracte de manière cohérente. Notez que la largeur de cohérence transverse est de l'ordre du nanomètre.

20. L'amplitude de l'onde diffractée après la traversée de deux domaines ordonnés en antiphase est égale à environ un dixième de l'amplitude de l'onde diffractée après la traversée du premier domaine ordonné [Ulhaq-Bouillet 1999].

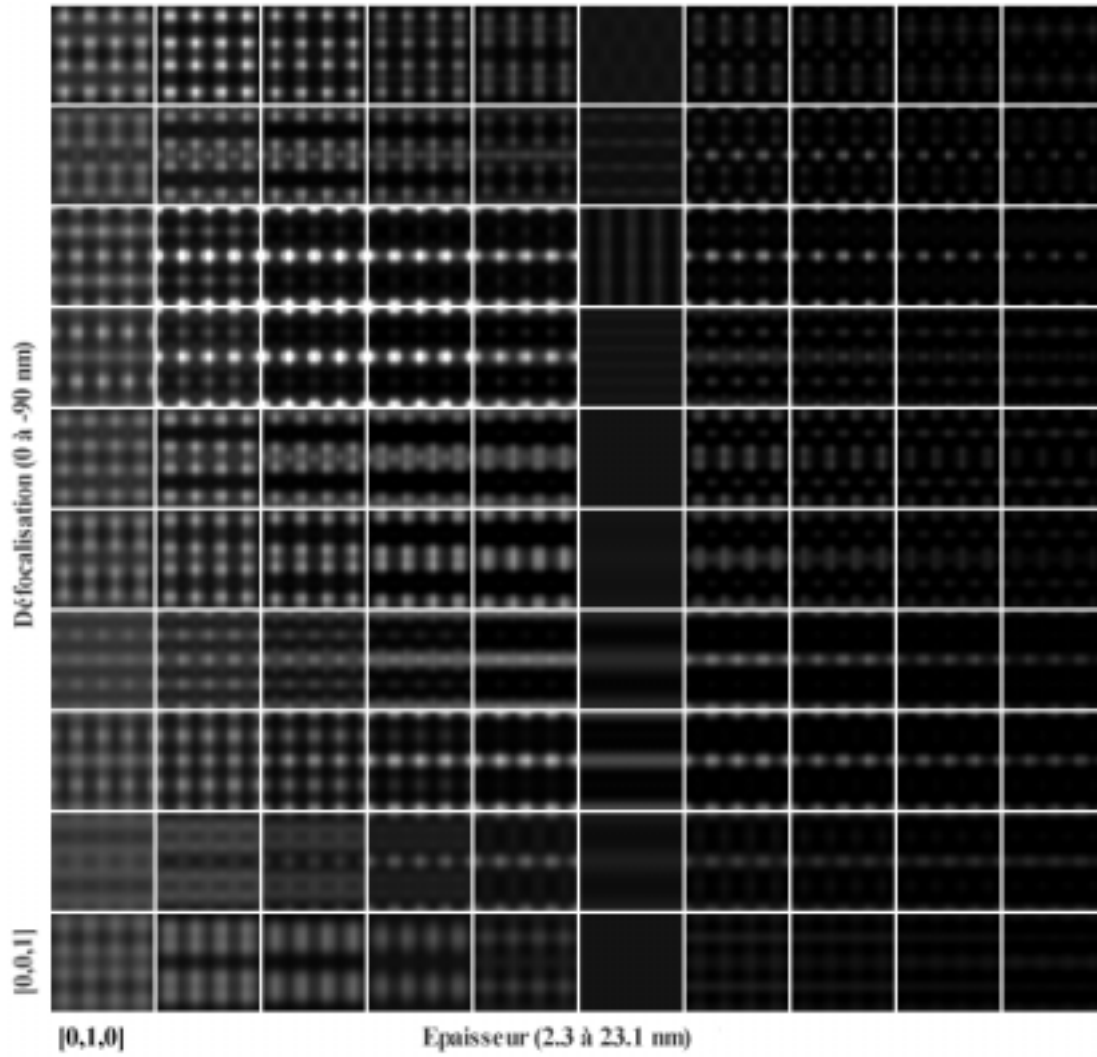


FIG. 2.6 – Images HRTEM calculées pour un microscope JEOL 4000 EX à l’aide de la méthode « multi-couches » [Stadelmann] pour la structure $L1_0$ [001] de l’alliage $Co_{50}Pt_{50}$. L’axe de propagation du faisceau incident est choisi parallèle à la direction [100]. Les images sont calculées pour différentes défocalisations de l’objectif (de 0 à -90 nm, par pas de 10 nm) et différentes épaisseurs (de 2.3 à 23.1 nm, par pas de 2.285 nm). La maille élémentaire est dupliquée deux fois selon les directions [010] et [001]. La symétrie d’ordre quatre présente dans le cas d’une structure cfc désordonnée est ici brisée (pour des épaisseurs supérieures à 4.6 nm et certaine gamme de défocalisation, les plans (001) sont alternativement sombres et brillants).

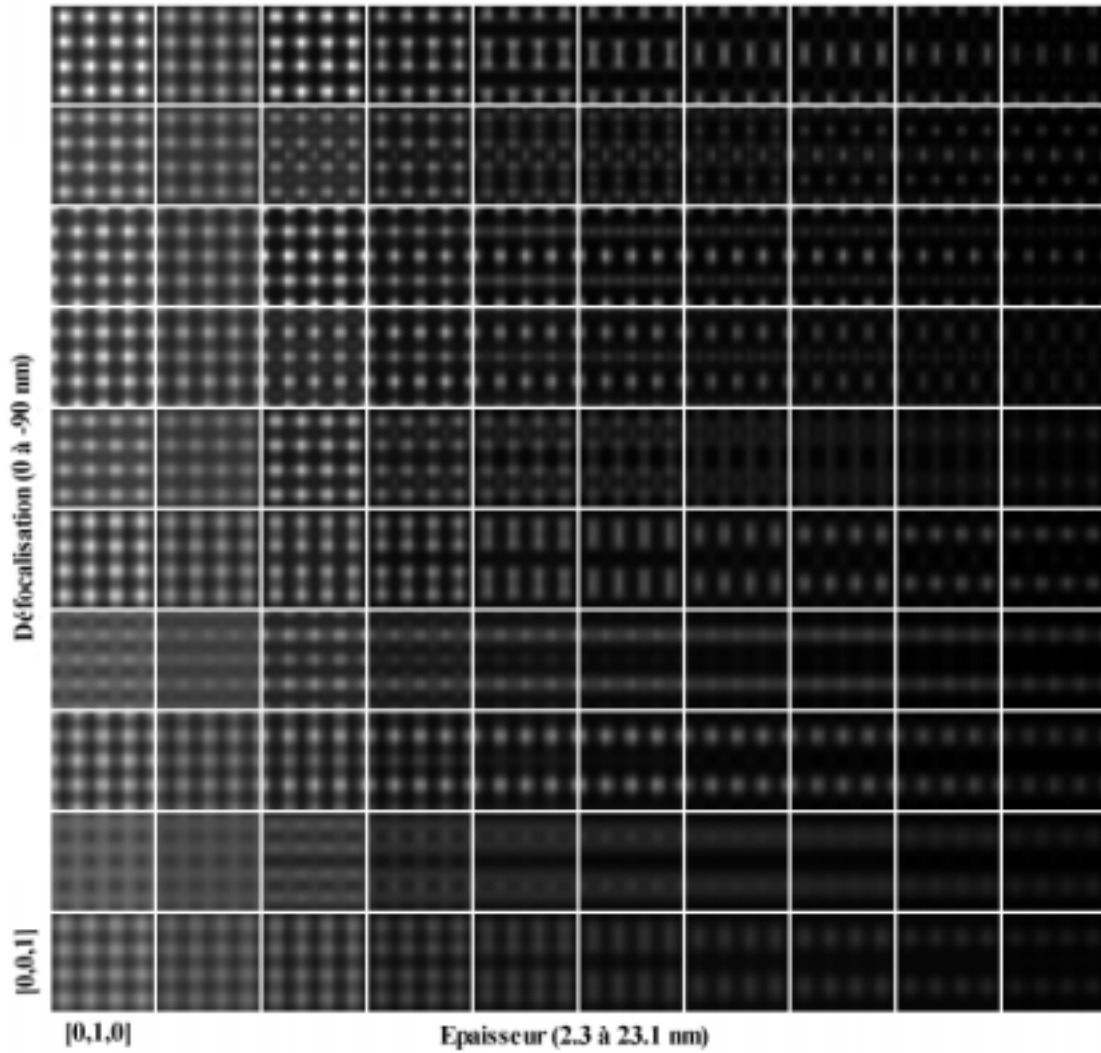


FIG. 2.7 – Images HRTEM calculées pour un microscope JEOL 4000 EX à l’aide de la méthode « multi-couches » [Stadelmann] pour la structure $L1_0$ [001] de l’alliage $Co_{50}Pt_{50}$, en supposant l’existence d’une paroi d’antiphase située à la moitié de l’épaisseur de l’échantillon (direction [100]). L’axe de propagation du faisceau incident est choisi parallèle à la direction [100]. Les images sont calculées pour différentes défocalisations de l’objectif (de 0 à -90 nm, par pas de 10 nm) et différentes épaisseurs (de 2.3 à 23.1 nm, par pas de 2.285 nm). La maille élémentaire est dupliquée deux fois selon les directions [010] et [001]. Pour certaines gammes d’épaisseur et de défocalisation, les plans (001) sont alternativement sombres et brillants ce qui est caractéristique de la structure $L1_0$.

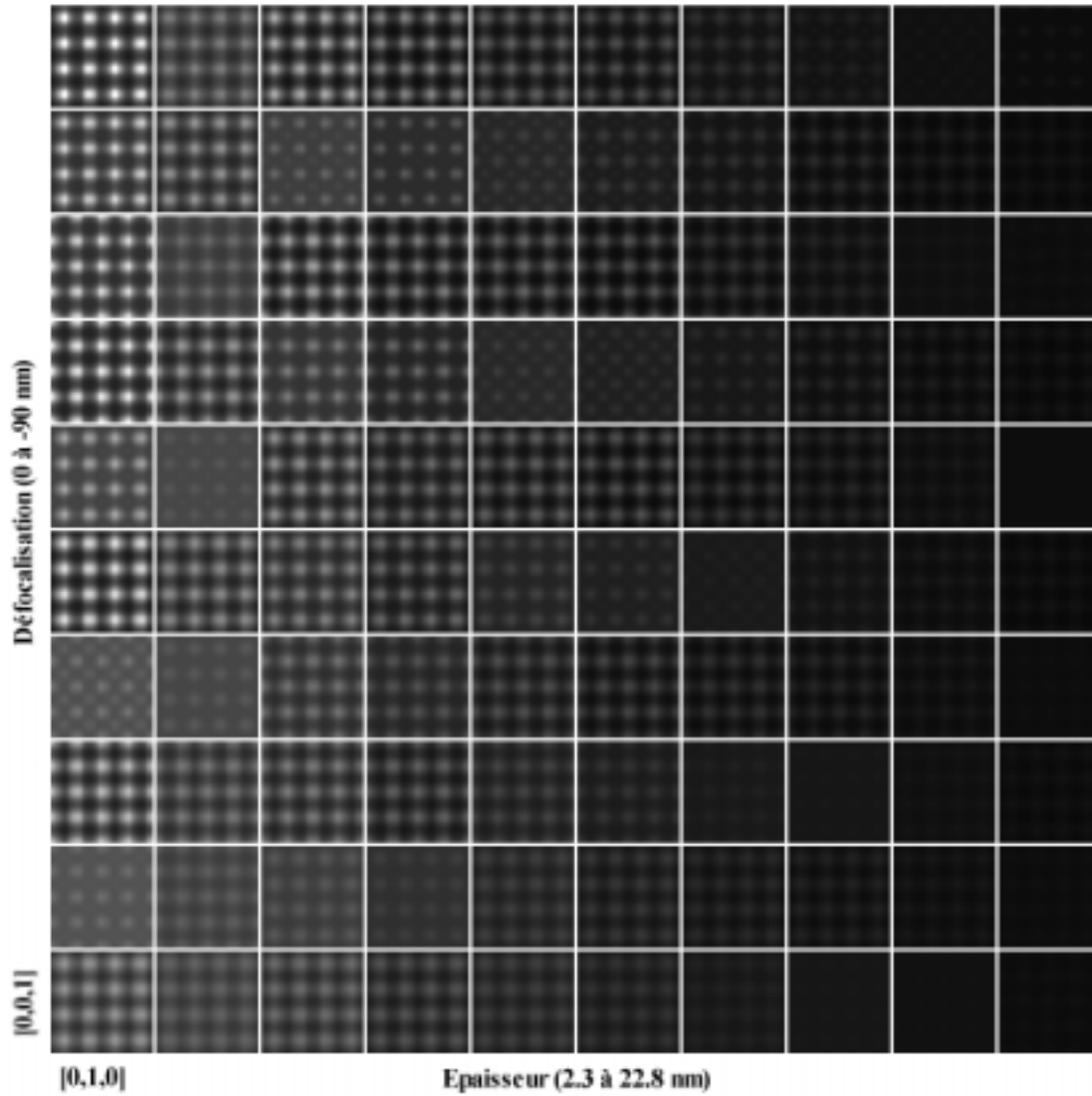


FIG. 2.8 – Images HRTEM calculées pour un microscope JEOL 4000 EX à l'aide de la méthode « multi-couches » [Stadelmann] pour la structure cfc désordonnée de l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. L'axe de propagation du faisceau incident est choisi parallèle à la direction $[100]$. Les images sont calculées pour différentes défocalisations de l'objectif (de 0 à -90 nm, par pas de 10 nm) et différentes épaisseurs (de 2.3 à 22.8 nm, par pas de 2.28 nm). La maille élémentaire est dupliquée deux fois selon les directions $[010]$ et $[001]$. Dans tous les cas, la symétrie d'ordre quatre de la structure cfc désordonnée est conservée.

une paroi d'antiphase (car elles apparaîtraient aussi plus ou moins claires), et par conséquent de visualiser un éventuel ordre cristallographique. La situation est bien différente en haute résolution, puisque, tout du moins pour des épaisseurs traversées relativement épaisses (une dizaine de nm), on peut toujours observer, même dans le cas précédent (Fig. 2.7), un contraste particulier (et parfaitement distinct) proche de celui que l'on obtiendrait pour une structure $L1_0$ parfaite (sans parois d'antiphase selon la direction du faisceau incident (Fig. 2.6))²¹. En résumé, la présence de parois d'antiphase n'est donc pas un obstacle sérieux à la visualisation de zones ordonnées $L1_0$ en haute résolution (l'exemple présenté sur la figure 2.7 est bien sûr un cas extrême). Puisque l'on peut aussi calculer l'image haute résolution de zones désordonnées cfc (Fig. 2.8), il est possible de différencier sans ambiguïté les différentes zones ordonnées $L1_0$ (selon la direction $[001]$) des autres zones (par exemple, on peut distinguer une paroi d'antiphase dans la direction $[010]$ ou $[001]$ d'une phase cfc ou de zones $L1_0$ orientées selon la direction $[010]$ ou $[100]$)²². Nous présentons sur la figure 2.9 une image HRTEM expérimentale typique de l'échantillon $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ étudié. La présence d'un fort contraste blanc/noir, caractéristique de la structure $L1_0$, montre que l'échantillon est relativement bien ordonné selon la direction $[001]$. En particulier, on distingue peu ou pas de régions cfc désordonnées mais de nombreuses parois d'antiphase. On observe donc un ordre cristallographique bien plus grand que celui déterminé à partir des mesures de diffraction X. En effet, la présence de nombreuses parois d'antiphase (qui délimitent des domaines ordonnés dont l'extension, dans le plan de la couche, est de l'ordre de quelques dizaines de nm, *i.e.* bien plus faible que la longueur de cohérence transverse du faisceau X) a pour effet de réduire de manière tout à fait significative le paramètre d'ordre déduit à partir des mesures de diffraction X.

2.4 Propriétés magnétiques macroscopiques

Nous présentons dans cette section les propriétés magnétiques macroscopiques des différents alliages étudiés, déduites des mesures d'aimantation par magnétométrie SQUID et des mesures de couple magnétique. Les expériences présentées dans ce travail ont été réalisées par R. Poinso

21. La méthode «multi-couches» utilisée ici pour simuler les images HRTEM est basée sur les principes de l'optique physique et consiste à découper le cristal en plusieurs couches (de faible épaisseur Δz) selon la direction z du faisceau incident. Pour chaque couche (par exemple la maille élémentaire du cristal), le potentiel résultant est projeté selon la direction z et introduit une modulation de l'onde incidente (on suppose donc que la modulation n'a lieu que sur le plan de projection). L'onde se propage ensuite dans le vide sur l'épaisseur Δz [Stadelmann].

22. Si l'on sélectionne, en mode diffraction, la tache de surstructure (001) en champ sombre, seules les zones parfaitement ordonnées selon la direction $[001]$ (et sans parois d'antiphase selon la direction de propagation du faisceau incident) apparaîtront très brillantes.

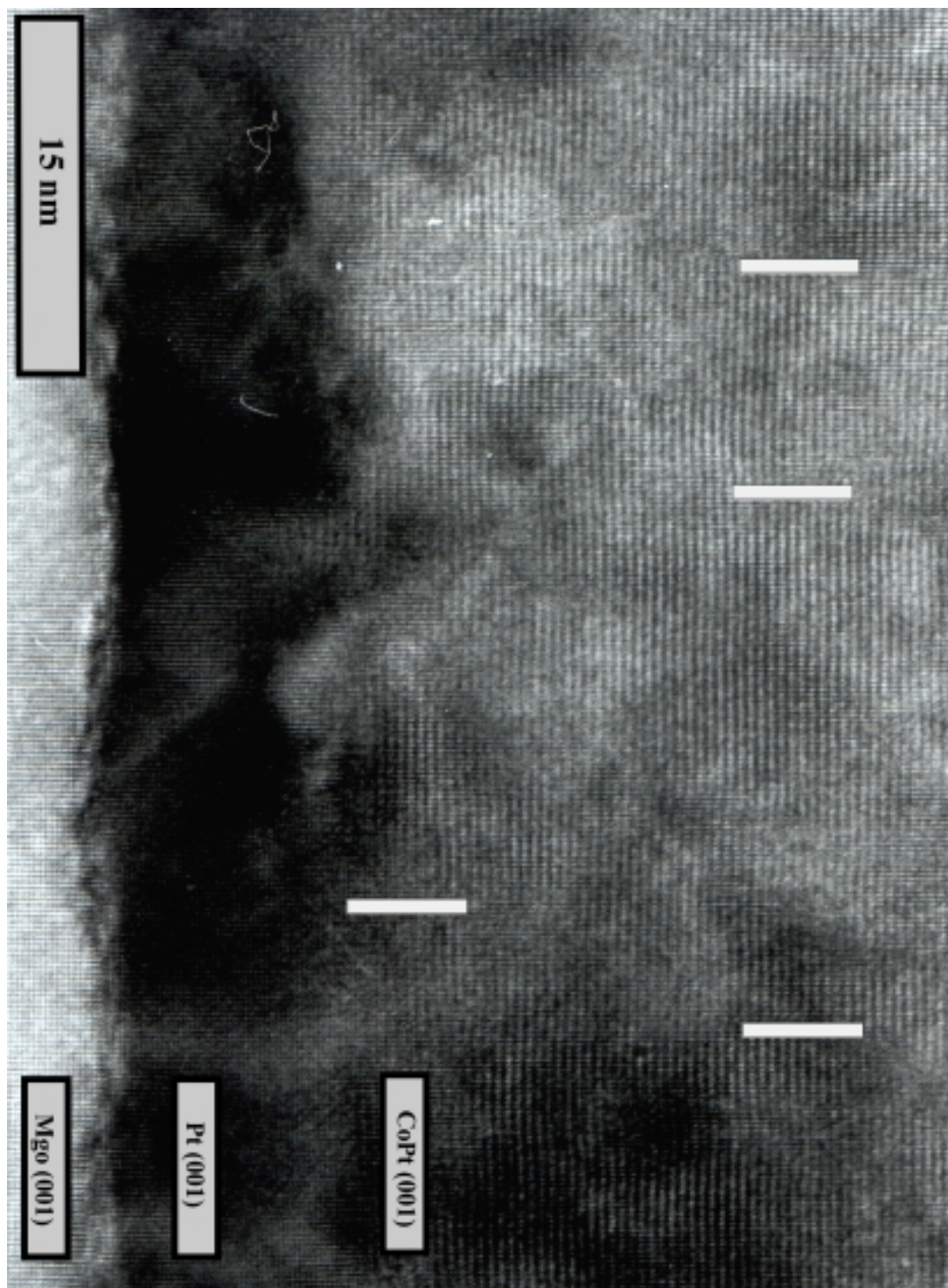


FIG. 2.9 – Image HRTEM expérimentale d'un film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ épitaxié sur une couche tampon de platine (épaisseur 9 nm), déposée sur un substrat de MgO (001). Les rectangles indiquent les positions de quelques parois d'antiphase. Les caractéristiques du microscope sont données dans le tableau 2.1.

et A. Herr (magnétométrie SQUID) et en collaboration avec H. Danan (couple magnétique).

2.4.1 Magnétométrie SQUID

Pour les alliages $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$, $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ et l'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ préparé à 690 K, la forme des cycles d'aimantation (Fig. 2.10) est caractéristique d'une aimantation perpendiculaire (dans chaque domaine magnétique en champ nul, l'aimantation est orientée perpendiculairement au plan de la couche) [Kittel 1946, Kooy et Enz 1960]. Un tel comportement est intuitivement prévisible car, pour chacun de ces échantillons, on observait au niveau structural une modulation de composition chimique selon la direction de croissance (et donc une anisotropie dans le nombre de coordination Co-Pt). En d'autres termes, il existe dans ces échantillons une «surstructure d'orientation» qui favorise une anisotropie magnétocristalline perpendiculaire [Néel 1954]. Cette anisotropie chimique est si forte dans le cas de l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ qu'il nous a été impossible d'aligner l'aimantation dans le plan de la couche (le champ magnétique maximum applicable au laboratoire est de l'ordre de 8 T, ce qui est loin de la valeur du champ de saturation trouvée par Eurin (15 T) dans le cas d'un monocristal massif [Eurin et Pauleve 1969]²³). Alors que les trois échantillons précédents possèdent une forte anisotropie perpendiculaire, l'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ préparé à 800 K montre un comportement relativement plus isotrope (avec l'axe de facile aimantation orienté dans le plan de la couche). Ceci est en accord avec les mesures structurales (section 2.2.2) qui ont montré un ordre partiel L1_2 à longue distance. Comme décrit dans la section 2.2.2, il n'existe pas d'ordre structural à longue distance dans l'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ préparé à 690 K mais un ordre local anisotrope que nous avons attribué à la présence de plaques 2D de cobalt perpendiculairement à la direction de croissance. Cette hypothèse est fondée car Rooney [Rooney et al. 1995] a mesuré une augmentation de la température d'ordre magnétique T_C d'environ 200 K par rapport à celle de l'alliage massif désordonné CoPt_3 de structure cfc.

2.4.2 Couple magnétique

Nous allons maintenant décrire précisément la méthode de détermination des constantes d'anisotropie magnétocristalline à l'aide de la technique du couple magnétique. Cette technique consiste simplement à suspendre à un fil de torsion un échantillon magnétique et à le soumettre à un champ magnétique extérieur. Puisque la position d'équilibre de l'aimantation correspond

23. Il est possible d'aimanter l'échantillon à saturation lorsque l'on applique un champ magnétique de l'ordre de 4 T à 60° de la direction de facile aimantation. Ici, nous parlons d'une saturation «conventionnelle» car, en toute rigueur, il n'est possible d'atteindre la saturation magnétique que selon une direction de facile ou de difficile aimantation.

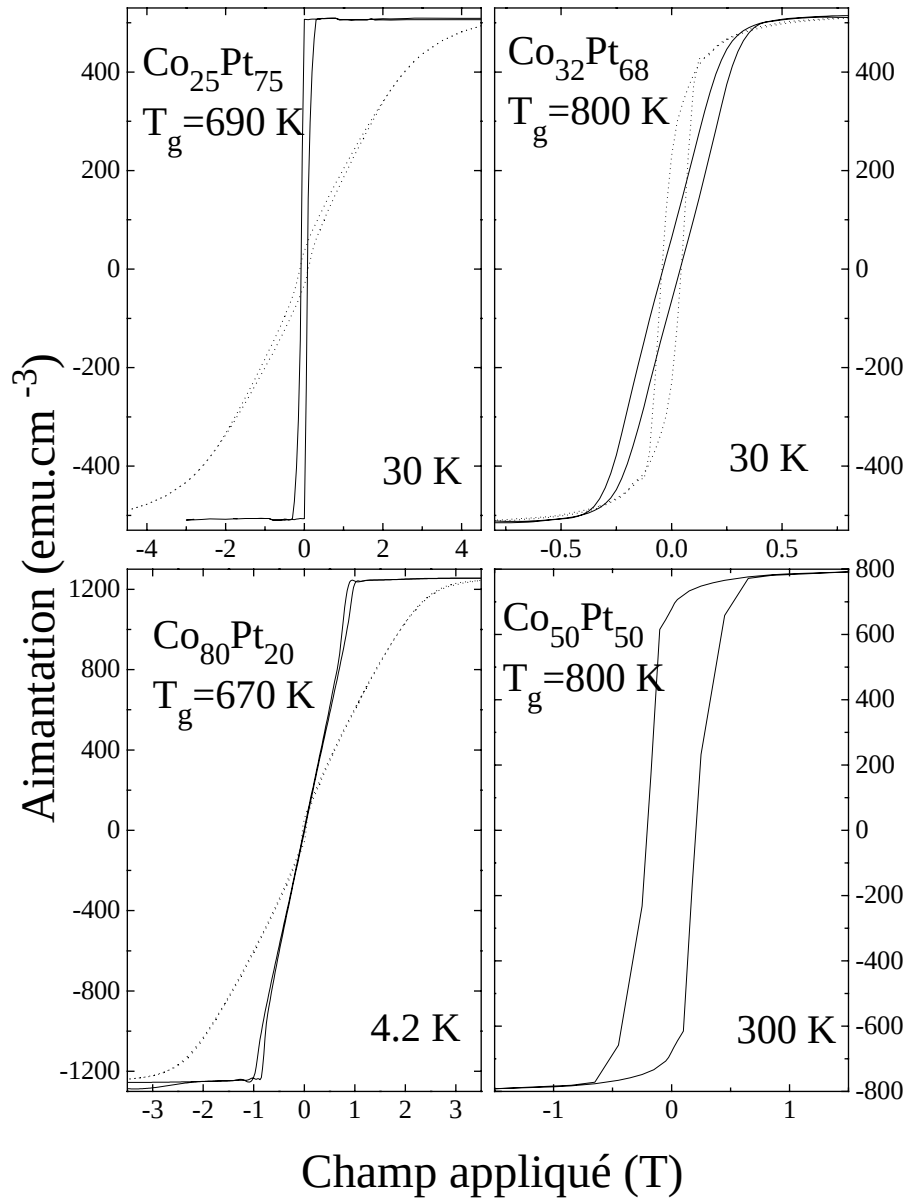


FIG. 2.10 – Cycles d'aimantation mesurés par magnétométrie SQUID dans les différents films minces d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ étudiés. Trait plein, champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de la couche; pointillés, champ magnétique appliqué dans le plan de la couche. La température de croissance des échantillons T_g et la température de mesure sont indiquées.

à une direction de facile aimantation et que le champ magnétique n'est pas nécessairement appliqué dans cette direction, il s'exerce sur le moment magnétique de l'échantillon un couple qui le fait tourner. Il en résulte une légère rotation de l'échantillon, qui est la grandeur mesurée à partir de laquelle on peut évaluer le couple de rappel du fil. A l'équilibre, le couple de rappel du fil L est égal au couple d'anisotropie Γ_A ($\Gamma_A = -\partial E_{MAE}/\partial\theta$, où θ désigne l'angle entre l'aimantation et une direction cristallographique de référence en présence du champ magnétique (généralement la direction de facile aimantation)).

Habituellement, pour un système de symétrie uniaxiale tel que le cobalt par exemple, on écrit la densité d'énergie libre d'anisotropie magnétique comme :

$$E_{MAE} = K_{EFF} \sin^2 \theta + K_2^{MC} \sin^4 \theta \quad (2.4)$$

où K_{EFF} est la constante d'anisotropie effective d'ordre 2 ($K_{EFF} = K_1^{MC} - M_S^2(N^\perp - N^\parallel)/2$ ²⁴, K_1^{MC} est la constante d'anisotropie magnétocristalline d'ordre 2, M_S l'aimantation à saturation et $N^\parallel(\perp)$ désigne le coefficient de champ démagnétisant parallèlement (perpendiculairement) au plan de la couche), K_2^{MC} est la constante d'anisotropie magnétocristalline d'ordre 4, et θ désigne l'angle entre la direction de facile aimantation et l'aimantation. Ainsi le couple de rappel mesuré, du à l'anisotropie totale, s'écrit simplement (pour un système uniaxe) :

$$L = - (K_{EFF} + K_2^{MC}) \sin(2\theta) - \frac{K_2^{MC}}{2} \sin(4\theta) \quad (2.5)$$

et l'on peut, en faisant tourner le champ magnétique appliqué dans le plan qui contient la direction de facile aimantation, simuler la variation théorique du couple magnétique par deux fonctions sinusoïdales indépendantes et en déduire par conséquent K_{EFF} et K_2^{MC} . Puisque, pour une couche mince uniformément aimantée (et c'est le cas pour une mesure de couple magnétique), on connaît la valeur des facteurs de champ démagnétisant ($N^\parallel=0$, $N^\perp=4\pi$), on en déduit aussi K_1^{MC} , qui est la contribution dominante à l'énergie magnétocristalline ($K_1^{MC}/K_2^{MC} \sim 5$, pour le cobalt hcp métal à température ambiante [Paige et al. 1984]). Notons toutefois que K_2^{MC} est un paramètre important à déterminer car la variation en fonction de la température du rapport K_1^{MC}/K_2^{MC} permet de comprendre, dans les systèmes à dimensions latérales réduites, les phénomènes de retournement de l'aimantation en fonction de la température²⁵ [Hehn et al. 1997].

²⁴. Nous avons supposé, par souci de simplification, l'axe cristallographique uniaxe perpendiculaire au plan de la couche.

²⁵. Dans le cobalt hcp massif, K_2^{MC} est pratiquement constant pour la gamme de température 10-300 K alors que K_1^{MC} varie d'un facteur proche de deux.

Une mesure de couple magnétique suppose implicitement que l'on dispose d'un champ magnétique extérieur suffisamment intense pour pouvoir aligner l'ensemble des moments magnétiques dans une même direction. Dans ce cas particulier on peut effectivement déduire, à partir d'une mesure de couple «classique», les constantes d'anisotropie magnétocristalline. Comme nous l'avons vu précédemment, les champs de saturation de nos échantillons, déduits à partir des mesures de magnétométrie SQUID, sont bien supérieurs à celui pouvant être délivré par l'électro-aimant en place au laboratoire ($H_{max} \sim 1.5$ T). Aussi, il faut recourir à une méthode différente pour pouvoir déterminer les constantes d'anisotropie magnétocristalline. Une de ces méthodes consiste à mesurer le couple magnétique en fonction du champ magnétique appliqué, en positionnant ce dernier à 45° d'une direction de facile (difficile) aimantation [Miyajima et al. 1976]. En traçant alors $(L/H)^2$ en fonction de L , on obtient une droite (pour des champs permet-

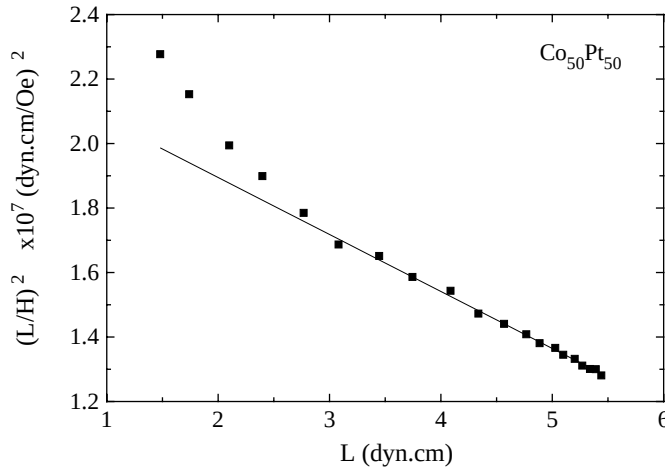


FIG. 2.11 – Un exemple d'application de la méthode 45° [Miyajima et al. 1976] utilisée pour déterminer les constantes d'anisotropie magnétocristalline. Cas d'un film mince d'alliage $Co_{50}Pt_{50}$ ($T=300$ K). La partie linéaire de la courbe correspond au cas où tous les moments magnétiques sont alignés selon une même direction.

tant d'aligner l'ensemble des moments magnétiques selon une même direction) dont la pente est égale à $-M_S^2 V / 2(K_{EFF} + K_2^{MC})$ et l'ordonnée à l'origine à $(M_S V)^2 / 2$ (V représente le volume magnétique de l'échantillon)²⁶ (Fig. 2.11). Nous reportons dans le tableau 2.6 les résultats des mesures de couple par la méthode proposée par Miyajima [Miyajima et al. 1976] ainsi que ceux déduits des mesures de magnétométrie SQUID (aimantation à saturation, champ de saturation).

²⁶ Il est évident que cette méthode ne permet pas de déterminer indépendamment les constantes d'anisotropie magnétocristalline d'ordre 2 et d'ordre 4 puisque l'on n'effectue pas de rotation du champ magnétique extérieur.

Alliage	M_S (emu.cm ⁻³)	K^{MC} (10 ⁶ erg.cm ⁻³)	T_C (K)	$H_S^\perp$ (T)	$H_S^\parallel$ (T)
Co ₅₀ Pt ₅₀	800	30±5	710 *	0.8	15 †
Co ₈₀ Pt ₂₀	1255	18±2	1200 •	1.1	3.7
Co ₂₅ Pt ₇₅	505	6.0±1.0	670 ^	0.4	5.0
Co ₃₂ Pt ₆₈	505	0.4±0.2	480 ^	0.6	0.7

TAB. 2.6 – Les résultats des mesures de magnétométrie SQUID et de couple magnétique pour les différents alliages étudiés. M_S , aimantation à saturation (à $\pm 10\%$) déduite des mesures de magnétométrie SQUID; K^{MC} , valeur de la constante d'anisotropie magnétocristalline $K_1^{MC} + K_2^{MC}$ déduite des mesures de couple magnétique par la méthode 45°; T_C , température de Curie (*, [Leroux 1989] (massif); •, [Leroux 1989] (massif désordonné); ^, [Rooney et al. 1995] (films épitaxiés)); $H_S^{\perp(\parallel)}$, champ de saturation perpendiculairement (parallèlement) au plan de la couche (†, [Eurin et Pauleve 1969]). Les mesures de magnétométrie SQUID ont été réalisées à 30 K (Co₂₅Pt₇₅, Co₃₂Pt₆₈), à 4.2 K (Co₈₀Pt₂₀), et à température ambiante (Co₅₀Pt₅₀). Les mesures de couple magnétique ont été réalisées à 300 K. L'incertitude sur la valeur des constantes d'anisotropie magnétocristalline (de l'aimantation à saturation) provient de la difficulté à déterminer précisément le volume magnétique des échantillons.

Les valeurs des constantes d'anisotropie magnétocristalline sont en accord avec la structure cristallographique des échantillons étudiés²⁷. En particulier, on observe peu ou pas d'anisotropie pour l'alliage Co₃₂Pt₆₈, partiellement ordonné dans une structure L1₂ à haute symétrie. Soulignons que des effets magnéto-élastiques éventuels ne peuvent expliquer les valeurs importantes des constantes d'anisotropie magnétocristalline trouvées dans les échantillons à anisotropie perpendiculaire²⁸. La structure cristalline uniaxiale (hexagonale et tétragonale) observée dans les alliages possédant un ordre chimique à longue distance (cas des films minces Co₈₀Pt₂₀ et Co₅₀Pt₅₀) tend aussi à augmenter l'anisotropie magnétocristalline (puisque l'on abaisse dans ce

27. Dans nos conventions, une valeur positive de K^{MC} signifie que la direction de facile aimantation est perpendiculaire au plan de la couche.

28. Les études de Maret [Maret et al. 1997] montrent par exemple que l'alliage Co₂₅Pt₇₅ préparé à 690 K est légèrement contraint selon la direction de croissance (de l'ordre de 0.3%). En supposant que la constante d'anisotropie magnéto-élastique est la même que celle du cobalt hexagonal compact (soit une valeur de l'ordre de 10⁶ erg.cm⁻³ pour une contrainte de 1%), ces effets ne donneraient dans notre cas qu'une contribution de l'ordre de 5 × 10⁵ erg.cm⁻³. Très récemment, des calculs *ab initio* ont montré que l'apparition d'un ordre chimique uniaxial dans les alliages CoPt tendait à augmenter de deux ordres de grandeur la valeur de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline [Razee et al. 1999].

cas la symétrie cristalline) mais c'est avant tout la modulation de composition anisotrope (ou plus exactement la différence dans le nombre de liaisons Co-Pt hors du plan et dans le plan de la couche) qui engendre une forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire. Ainsi, dans le cas de l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, le paramètre d'ordre est proche de 1 (il n'y a pas de liaisons Co-Pt dans les plans (001)), et il est donc logique que ce soit cet échantillon qui possède la plus forte anisotropie magnétocristalline. Enfin, nous soulignons que l'alliage $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ présente également une forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire, malgré la faible mise en ordre mesurée par diffraction X. On trouve en effet une valeur proche de celle déterminée par Maret ($2.6 \times 10^7 \text{ erg.cm}^{-3}$ ($T=30 \text{ K}$), $S \sim 0.5$ [Maret et al. 1999]) alors que le paramètre d'ordre S de notre échantillon n'est que d'environ 0.1 (section 2.2.1).

2.5 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que les nouvelles méthodes de préparation telles que l'épitaxie par jets moléculaires permettent de stabiliser dans les alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ (*i*) des phases métastables (alliages préparés autour de la concentration CoPt_3 et Co_3Pt) qui consistent en une alternance de plans alternativement enrichis et appauvris en platine perpendiculairement à la direction de croissance, et (*ii*) des phases stables ordonnées à un seul variant (alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$). Puisque le cobalt et de platine sont deux éléments miscibles en toute proportion, nous avons attribué l'apparition de ces effets d'ordre structuraux anisotropes à des phénomènes de ségrégation du platine (ou en d'autres termes à des interactions géométriques qui proviennent d'une différence de taille importante entre ces deux éléments), favorisés par une diffusion de surface dominante lors du dépôt. Nous avons vu qu'un tel raisonnement permet de comprendre pourquoi, dans les phases métastables, ces effets d'ordre n'apparaissent que pour une gamme restreinte de température (typiquement de l'ordre de 40 K). Si les mécanismes mis en jeu dans les phases stables sont aussi similaires, nous avons souligné toutefois que le choix du substrat (sa symétrie, son paramètre de maille) joue un rôle important dans la stabilisation de phases tétraogonales à un seul variant.

L'étude détaillée des propriétés structurales par diffraction X, XAFS, et HRTEM a permis de montrer que selon la concentration et la qualité cristalline du substrat et de la couche tampon, ces effets d'ordre anisotropes peuvent apparaître (*i*) à une échelle locale (comme c'est le cas par exemple dans les alliages CoPt_3 , où il existe des plaques 2D de cobalt perpendiculairement à la direction de croissance) (*ii*) à moyenne ou longue distance (cas des films minces préparés autour de la concentration Co_3Pt sur des substrats de mica ou de saphir) (*iii*) à longue distance

(alliages $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$). Les images HRTEM ont montré, pour le film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, que le paramètre d'ordre (quantité qui caractérise la modulation de composition à longue distance) déduit des mesures de diffraction X conduisait à une sous-estimation du degré d'ordre. Les mesures magnétiques macroscopiques (magnétométrie SQUID et couple magnétique) ont mis en évidence une augmentation tout à fait significative de l'anisotropie magnétocristalline dans les phases métastables (par rapport aux matériaux massifs correspondants) puisqu'une valeur de l'ordre de $6.0 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ (de l'ordre de grandeur de celle déterminée dans le cas du cobalt hcp massif) a été mesurée dans un alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ cristallisant dans une structure cfc peu ou pas contrainte. Dans le cas des phases stables $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, la structure cristallographique est très anisotrope (elle consiste idéalement en une multicouche Co/Pt parfaite) et conduit à des valeurs d'anisotropie magnétocristalline gigantesques (de l'ordre de $3 \times 10^7 \text{ erg.cm}^{-3}$).

Chapitre 3

L'anisotropie magnétocristalline à une échelle microscopique

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes attachés à décrire en détails les propriétés structurales et magnétiques des différents alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ étudiés. En reliant les résultats des mesures de diffraction X, de XAFS et de microscopie électronique à ceux obtenus à partir des mesures de magnétométrie SQUID et de couple magnétique, nous avons pu comprendre qualitativement l'origine de l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristalline dans ces systèmes. L'approche que nous adoptons dans cette section est assez différente puisque nous rappelons tout d'abord qu'il est possible de relier, dans les métaux de transition $3d$, l'anisotropie magnétocristalline à l'anisotropie du moment magnétique orbital. Afin de pouvoir déterminer de manière précise la valeur du moment magnétique orbital et sa dépendance angulaire, nous avons choisi d'utiliser la technique du dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X. Aussi, nous montrerons dans une deuxième partie, qu'il est possible, à partir de mesures en géométrie longitudinale ($\vec{H}_{ext} \parallel \vec{k}$) et transverse ($\vec{H}_{ext} \perp \vec{k}$), de déterminer quantitativement la valeur de l'anisotropie du moment magnétique orbital et par conséquent l'anisotropie magnétocristalline.

3.1 L'anisotropie du moment orbital : un paramètre pertinent pour l'anisotropie magnétocristalline

Bien avant les travaux de Bruno [Bruno 1989], des études théoriques (généralement basées sur une approche thermodynamique) et expérimentales ont souligné le possible lien existant

entre l'anisotropie de l'aimantation et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{MCA} ¹. Ainsi en 1960, Callen [Callen et Callen 1960] suggéra que l'anisotropie de l'aimantation devrait être importante dans des matériaux qui possèdent une forte anisotropie magnétocristalline. Selon Callen, l'énergie d'anisotropie tend à aligner les moments magnétiques de spin individuels dans une direction de facile aimantation (et tend donc à augmenter le module de l'aimantation résultante), alors qu'elle favorise la dispersion angulaire des moments de spin dans une direction de difficile aimantation (et tend donc à diminuer le module de l'aimantation résultante). Suite à ces travaux, Aubert mesura pour la première fois une anisotropie de l'aimantation de l'ordre de $0.1 \text{ u.e.m/cm}^{-3}$ ($T=4.2 \text{ K}$) dans un monocristal de nickel [Aubert 1965, Aubert 1968]. L'accord entre expérience et théorie n'était que très qualitatif². Aussi, Aubert [Aubert 1968] proposa une approche nouvelle et suggéra que la contribution principale à l'anisotropie de l'aimantation et de l'énergie provenait de l'anisotropie du moment magnétique orbital. Cinq ans plus tard, cette hypothèse fut corroborée par Kondorskii [Kondorskii et Straube 1973] dans un modèle de bandes. Ce n'est toutefois qu'en 1989 que Bruno présenta, dans une approche en théorie des perturbations, la première relation linéaire *a priori* stricte entre d'une part l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, et d'autre part les paramètres physiques pertinents qui gouvernent cette quantité (anisotropie du moment magnétique orbital, couplage spin-orbite). Aussi, nous accorderons une place privilégiée à cette dernière étude dans la suite de cet exposé.

3.1.1 L'anisotropie magnétocristalline en théorie des perturbations

La théorie présentée ici n'est valable *stricto sensu* que pour les métaux de transition $3d$; dans le cas des métaux de terre rare par exemple, où le magnétisme est localisé et la constante de couplage spin-orbite bien supérieure aux paramètres de champ cristallin, l'approche est totalement différente [Buschow 1980].

Dans les métaux de transition $3d$, la valeur intégrée de la partie radiale $\xi(r)$ de l'interaction spin-orbite est de l'ordre de la dizaine de meV et la largeur de bande W (une mesure des paramètres de champ cristallin) est de l'ordre de quelques eV. Aussi, un développement en théorie des perturbations est tout à fait justifié. Au deuxième ordre en théorie des perturbations, les corrections provenant du couplage spin-orbite à apporter à l'énergie totale du système non

1. Une bibliographie exhaustive de ces différents travaux peut être trouvée dans la référence suivante [Escudier 1973].

2. Le modèle de Callen prédit une anisotropie de l'aimantation nulle à température nulle. En outre, les variations thermiques expérimentales des coefficients d'anisotropie sont en total désaccord avec les lois de variation prédites par la théorie [Akulov 1936, Zener 1954].

perturbé sont ³:

$$\delta E = \sum_{ex} \frac{\langle gr | \mathbf{H}_{so} | ex \rangle \langle ex | \mathbf{H}_{so} | gr \rangle}{E_{gr} - E_{ex}} \quad (3.1)$$

où $\mathbf{H}_{so}$ représente le hamiltonien de couplage spin orbite ($\mathbf{H}_{so} = \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$), $|gr\rangle$ ($|ex\rangle$) désigne l'état propre du système non perturbé (excité), et $E_{gr(ex)}$ sont les énergies correspondantes ⁴. Les seules excitations à considérer sont celles qui font intervenir des transitions d'un état occupé à un état inoccupé ($E_{gr} < E_F < E_{ex}$, où E_F désigne le niveau de Fermi). Si nous supposons, en première approximation, que le couplage d'échange Δ_{ex} est grand devant les paramètres de champ cristallin Δ_{cf} , nous pouvons considérer que la bande de spin majoritaire est totalement remplie et négliger par ailleurs un éventuel couplage entre les états de spin «up» et «down» (bande de spin majoritaire et minoritaire, respectivement). Dans ce cas, Bruno [Bruno 1989, Bruno 1989b] montra, en utilisant un formalisme de liaisons fortes, que la relation 3.1 peut s'écrire sous la forme:

$$\delta E \sim -\frac{1}{4} \xi \hat{S} \cdot \vec{m}_{orb}^\downarrow \quad (3.2)$$

où $\hat{S}$ désigne un vecteur unitaire selon la direction du moment magnétique de spin (selon la direction du champ magnétique appliqué à saturation), $\vec{m}_{orb}^\downarrow$ représente le moment magnétique orbital dans la bande de spin minoritaire et ξ désigne l'intégrale radiale (supposée constante pour toutes les orbitales d) du produit de l'amplitude du couplage spin-orbite $\xi(r)$ et des fonctions d'onde radiales relatives aux états $|gr\rangle$ et $|ex\rangle$. Ainsi, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{MCA} (c'est à dire la différence d'énergie pour deux directions cristallographiques principales z et x) s'écrit simplement (pour $\Delta_{ex} \gg \Delta_{cf}$ et pour un système de symétrie uniaxiale) ⁵:

$$E_{MCA} \sim -\frac{1}{4} \xi (m_{orb}^z - m_{orb}^x)^\downarrow \quad (3.3)$$

Contrairement à la plupart des calculs de structure électronique, on voit que l'énorme avantage de la relation de Bruno réside dans la possibilité de calculer directement l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, sans tenir compte de l'énergie totale du système non perturbé. Ainsi, dans le cas d'un ferromagnétique «fort», l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est directement liée à l'anisotropie du moment magnétique orbital. Dans le cas général, on ne peut toutefois pas

3. Pour un système de symétrie cubique, δE est nul au deuxième ordre en théorie des perturbations et le premier terme non nul dans le développement est le terme d'ordre 4.

4. Les énergies sont ici des énergies relatives à un seul électron.

5. Nous prenons les mêmes notations que dans la référence [Bruno 1989]: $E_{MCA} = \delta E_z - \delta E_x = -K_1^{MC}$, où pour une symétrie uniaxiale K_1^{MC} est la constante d'anisotropie magnétocristalline du deuxième ordre.

négliger le possible couplage entre états de spin «up» et «down», ni supposer la bande de spin majoritaire remplie et la relation 3.3 devient ⁶ [van der Laan 1998b]:

$$E_{MCA} \sim -\frac{1}{4}\xi \left[(m_{orb}^z - m_{orb}^x)^\downarrow - (m_{orb}^z - m_{orb}^x)^\uparrow \right] + \frac{21\xi^2}{2\Delta_{ex}} (m_{dip}^z - m_{dip}^x) \quad (3.4)$$

Dans les métaux qui ont une bande de spin majoritaire pratiquement remplie (comme c'est le cas pour le nickel par exemple, ou dans une moindre mesure pour le cobalt), on peut négliger avec une bonne approximation la contribution du terme $(m_{orb}^z - m_{orb}^x)^\uparrow$ dans la relation 3.4. Soulignons toutefois que la présence éventuelle de trous dans la bande de spin majoritaire ajoute une difficulté supplémentaire à la détermination expérimentale de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline locale. En effet, le dichroïsme magnétique circulaire mesure le moment magnétique orbital total, c'est à dire $m_{orb}^\uparrow + m_{orb}^\downarrow$ et non $m_{orb}^\uparrow - m_{orb}^\downarrow$.

Alors que le premier terme de la relation 3.4 conserve les variables de spin, le deuxième terme traduit des excitations de type «spin-flip». Ce terme est toutefois relativement faible dans le cas des métaux $3d$ car il est proportionnel à ξ^2/Δ_{ex} . Aussi, nous le négligerons avec une bonne approximation par la suite [Wang et al. 1993, van der Laan 1998b] ⁷. La relation 3.4 indique enfin que, dans le cas général, la direction de facile aimantation n'est pas nécessairement la direction pour laquelle la composante du moment magnétique orbital est la plus grande.

A notre connaissance, la première mise en évidence expérimentale de la théorie proposée initialement par Bruno a été réalisée par Weller en 1995 qui effectua des mesures de dichroïsme magnétique circulaire dans des multicouches Au/Co/Au [Weller et al. 1995]. Pour quatre monocouches de cobalt, ces travaux montrent que l'anisotropie du moment magnétique orbital $3d$ du cobalt est de l'ordre de $0.14 \mu_B$, ce qui est en excellent accord avec les prédictions de Bruno.

Toutefois ces travaux tendent à surestimer les valeurs des constantes d'anisotropie magnétocristalline ⁸ déterminées à partir des mesures d'aimantation macroscopiques. On peut expliquer ce désaccord par le fait (i) que l'on ne tient pas compte des éventuels changements de la surface de Fermi dus à l'introduction du couplage spin-orbite (et il faudrait dans ce cas ajouter un facteur correctif dans la relation 3.2 qui est de signe opposé [Bruno 1989]) (ii) que l'on suppose que le couplage d'échange est grand devant la largeur de bande W (alors que, typiquement, $W \sim 5$ eV et $\Delta_{ex} \sim 1$ eV pour les métaux de transition $3d$). Soulignons aussi (i) que les relations

6. Le deuxième terme de la relation 3.4 est obtenu (i) en négligeant l'effet de l'interaction spin-orbite (de l'ordre de 10% pour les métaux $3d$) sur l'opérateur dipolaire magnétique (section 1.2.2) (ii) en supposant $\xi \ll \Delta_{ex}$.

7. La contribution du moment dipolaire magnétique au moment magnétique de spin effectif est facilement déterminable du point de vue expérimental, en raison de la nature anisotrope de m_{dip} (section 3.2).

8. $K_1^{MC} = (\xi/4\mu_B)(m_{orb}^\perp - m_{orb}^\parallel)$, où $m_{orb}^\perp$ et $m_{orb}^\parallel$ désignent respectivement le moment magnétique orbital perpendiculaire et parallèle au plan de la couche.

3.3 et 3.4 ne sont valables qu'à $T=0$ K (ii) que des calculs *ab initio* ont montré qu'il n'existe pas *a priori* une relation linéaire stricte entre l'anisotropie du moment magnétique orbital et l'anisotropie magnétocristalline [Újfalussy et al. 1996, Hjortstam et al. 1997].

En dépit de la difficulté de déterminer, à partir de la valeur de l'anisotropie du moment magnétique orbital, les valeurs précises des constantes phénoménologiques déduites des mesures macroscopiques (mesures de couple magnétique ou de résonance ferromagnétique), il est aujourd'hui admis que les mesures de dichroïsme magnétique circulaire permettent de sonder, à l'échelle microscopique, l'anisotropie magnétocristalline et de comprendre ainsi - *via* l'augmentation de l'anisotropie du moment magnétique orbital - les mécanismes mis en jeu dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristalline dans des systèmes à basse symétrie. L'atout majeur de cette technique est sa spécificité chimique ⁹. Ainsi, dans des films minces de Ni/Co, Dürr [Dürr et al. 1997] a pu montrer que l'axe de facile aimantation du cobalt est parallèle au plan de la couche alors qu'il lui est perpendiculaire pour le nickel. Dans le cas des systèmes de métaux de transition à base d'éléments lourds $4(5)d$, il est évident qu'un développement en théorie des perturbations tel qu'il a été décrit précédemment n'est plus possible (pour donner des ordres de grandeur, la constante de couplage spin-orbite $5d$ du platine est de l'ordre de 0.6 eV, c'est à dire supérieure aux paramètres de champ cristallin et au couplage d'échange). Toutefois, à des termes correctifs près, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline reste liée à l'anisotropie du moment magnétique orbital et, à ce titre, une éventuelle anisotropie du moment orbital $4(5d)$ signifie que les électrons $4(5d)$ jouent un rôle dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristalline. Nous reviendrons en détail sur ce point dans le chapitre 4.

3.1.2 Le moment magnétique orbital

Dans cette partie, nous nous proposons d'exposer brièvement les mécanismes qui peuvent engendrer une augmentation de l'anisotropie du moment magnétique orbital dans les métaux de transition $3d$ (et donner par conséquent naissance à une forte anisotropie magnétocristalline).

L'origine du moment magnétique orbital dans les métaux $3d$

Par souci de simplification, nous supposerons dans la discussion suivante que le couplage d'échange est suffisamment grand et ne considérerons que des états de même spin (nous sup-

9. Un autre avantage du XMCD est que l'on détermine l'énergie d'anisotropie magnétocristalline indépendamment de l'énergie de forme. On déduit en effet, à partir des méthodes macroscopiques, des constantes phénoménologiques qui englobent aussi bien des termes «magnétocristallins» que de «forme». Ceci pose un réel problème dans le cas de structures à dimensions latérales réduites dont la forme est mal connue.

posons que la bande de spin majoritaire est pleine et négligeons un éventuel couplage entre états de spin «up» et «down»). En l'absence de couplage spin-orbite, les cinq orbitales d (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} , d_{xz} , et $d_{3z^2-r^2}$) ne possèdent pas de moment magnétique orbital puisqu'elles sont des fonctions hybrides du nombre quantique orbital m_l . Ainsi pour l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ par exemple, un courant électronique donnant naissance à un moment magnétique orbital selon la direction $+z$ est nécessairement contrebalancé par un autre courant électronique tournant dans le sens opposé qui crée un moment magnétique orbital selon la direction $-z$. Pour cette raison, on a l'habitude de dire que le moment magnétique orbital est bloqué dans les solides cristallins. En présence d'un couplage spin-orbite, la symétrie $\pm m_l$ ne peut plus être conservée. Au deuxième ordre en théorie des perturbations (valable, par exemple, dans le cas des métaux de transition $3d$ pour lesquels la constante de couplage spin-orbite est faible devant les paramètres de champ cristallin), Bruno [Bruno 1989] montre que la valeur moyenne de l'opérateur moment orbital $\vec{L}_\nu$ selon l'axe de quantification ν (la direction du moment magnétique de spin) s'écrit:

$$\langle \vec{L}_\nu \rangle = \sum_{ex} \langle gr | \vec{L}_\nu | ex \rangle \frac{\langle ex | \mathbf{H}_{so} | gr \rangle}{E_{gr} - E_{ex}} \quad (3.5)$$

où nous avons utilisé les mêmes notations que dans la section 3.1¹⁰. Puisque le couplage spin-orbite est peu sensible à l'environnement, on voit que c'est principalement la différence d'énergie entre les états $|gr\rangle$ et $|ex\rangle$ qui est responsable de l'augmentation éventuelle du moment magnétique orbital. Le comportement de m_{orb} est donc relativement sensible à la structure fine de la densité d'états. Par ailleurs, il est clair qu'il n'existe pas une simple corrélation entre m_{orb} et m_{spin} [Wu et al. 1994]: ainsi, le dénominateur de la relation 3.5 montre que ce sont essentiellement les états qui se trouvent au niveau de Fermi (nous rappelons que dans la relation 3.5, $E_{gr} < E_F < E_{ex}$) qui vont avoir une influence sur la valeur du moment magnétique orbital¹¹.

L'anisotropie du moment magnétique orbital dans les métaux $3d$

L'augmentation du moment magnétique orbital selon une direction cristallographique principale (par exemple la direction z , perpendiculaire au plan de la couche) n'engendre pas nécessairement une augmentation de son anisotropie. Nous supposerons toutefois, dans la discussion suivante, que le moment magnétique orbital dans le plan perpendiculaire à la direction z reste constant. Parmi toutes les contributions $\langle ex | H_{so} | gr \rangle$, seuls les éléments de matrice

10. En première approximation, la valeur du moment magnétique orbital est de l'ordre de ξ/Δ_{cf} . Ainsi, dans les métaux de transition $3d$, la valeur du moment magnétique orbital est de l'ordre de 5 à 10% du moment magnétique de spin.

11. Dans des systèmes à faible symétrie, l'augmentation des moments magnétiques d'orbite et de spin a les mêmes causes mais en aucun cas l'augmentation de m_{orb} n'est liée à celle de m_{spin} .

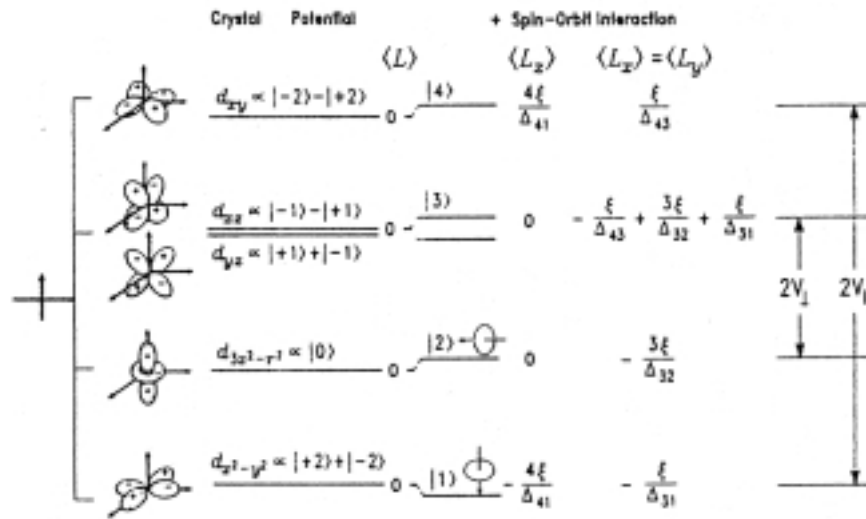


FIG. 3.1 – L'origine du moment magnétique orbital (et de son anisotropie) dans un métal de transition 3d. Par souci de simplification, nous avons considéré que le couplage d'échange est grand devant la largeur de bande et ne considérons donc que des états de même spin. En l'absence de couplage spin-orbite, chaque orbitale d ne possède pas de moment magnétique orbital. L'introduction du couplage spin-orbite (au deuxième ordre en théorie des perturbations) résulte en l'apparition de nouveaux états qui possèdent un moment magnétique orbital anisotrope. Les termes Δ_{ij} désignent les différents paramètres de champ cristallin. Dans cet exemple précis, la largeur de bande $V_{\parallel}$ relative aux orbitales pointant dans le plan de la couche est plus grande que celle relative aux orbitales pointant hors du plan de la couche (cas d'une monocouche libre de cobalt, par exemple) [Stöhr 1995].

$\langle d_{xy} | H_{so} | d_{x^2-y^2} \rangle$ et $\langle d_{yz} | H_{so} | d_{xz} \rangle$ donnent naissance à un moment magnétique orbital selon la direction z [van der Laan 1998b]. Ainsi, si le champ cristallin tend à confiner des états d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ ($m_l = \pm 2$) de part et d'autre du niveau de Fermi et si la séparation en énergie de ces deux niveaux est faible, on peut s'attendre à une augmentation (par rapport à un système massif) tout à fait notable du moment magnétique orbital selon la direction z et par conséquent de l'anisotropie magnétocristalline perpendiculaire. De manière similaire, le couplage spin-orbite lève la dégénérescence entre les orbitales d_{yz} et d_{xz} ($m_l = \pm 1$) et une configuration particulière du champ cristallin peut tendre aussi à augmenter le moment magnétique orbital perpendiculaire (selon la direction z) ¹². Comme on le voit, il n'est pas intuitif de prédire une augmentation du

12. Dans un système multi-éléments composé d'éléments A et B , le mélange tend à décaler la position du niveau de Fermi et, à ce titre, joue un rôle dans l'apparition d'une éventuelle anisotropie magnétique perpendiculaire [Daalderop et al. 1994].

moment magnétique orbital selon une direction cristallographique principale (et *a fortiori* sa valeur) dans les systèmes à symétrie réduite; aussi, une connaissance exacte de la structure de bande (en particulier au niveau de Fermi) est souvent nécessaire. Dans une approche résolument plus simple, on peut toutefois exprimer les composantes du moment magnétique orbital selon deux directions cristallographiques principales en fonction des largeurs de bande relatives aux orbitales dans le plan (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) et hors du plan (d_{yz} , d_{xz} , $d_{3z^2-r^2}$ ($m_l = 0$)) et en déduire la direction de facile aimantation (Fig. 3.1). Dans le cas d'une monocouche de cobalt, Stöhr [Stöhr 1995] montre par exemple que les composantes du moment magnétique orbital dans le plan et hors du plan peuvent s'écrire (en ne considérant que les états de spin «down»):

$$m_{orb}^x = \frac{\xi}{2V_x} \left(\frac{3}{\lambda} + \frac{2}{\lambda+1} \right) \quad (3.6)$$

$$m_{orb}^z = 4 \frac{\xi}{2V_x} \quad (3.7)$$

où $V_{x(z)}$ désigne la largeur de bande selon la direction $x(z)$ et $\lambda = V_z/V_x$. Dans le cas d'une monocouche de cobalt, $V_x > V_z$ [Daalderop et al. 1994] et par conséquent $m_{orb}^x > m_{orb}^z$. On s'attend donc intuitivement, dans des systèmes de faible symétrie, à ce qu'il existe une différence dans la largeur de bande pour les orbitales pointant dans le plan et hors du plan de la couche (qui provient, par exemple, d'une différence dans le nombre de coordination) et par conséquent à une forte anisotropie du moment magnétique orbital. Il faut souligner que ce modèle, même s'il apparaît relativement simple, permet de rendre compte de l'augmentation significative du moment magnétique orbital (mais en aucun cas de sa valeur) perpendiculairement au plan de la couche dans les multicouches Co/Au [Weller et al. 1995].

3.2 Le dichroïsme magnétique circulaire en géométrie longitudinale et transverse

Nous montrons dans cette section qu'il est possible de déterminer à la fois l'anisotropie du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin effectif (les deux quantités qui interviennent dans la relation 3.4) à partir de mesures de dichroïsme magnétique circulaire, que ce soit dans une géométrie classique dite «longitudinale» (pour laquelle le champ magnétique appliqué est parallèle à la direction de propagation des photons incidents) ou dans une géométrie *a priori* interdite dite «transverse» (pour laquelle le champ magnétique appliqué est perpendiculaire à la direction de propagation des photons incidents).

3.2.1 La géométrie longitudinale

Comme nous l'avons vu dans la section 1.2.1, les règles de somme (relations 1.10 et 1.11) relient de manière simple l'intégrale du signal de dichroïsme magnétique circulaire (sur un seuil d'absorption d'un niveau de coeur) aux moments magnétiques orbital et de spin sur un site chimique et une orbitale spécifiques. Il est possible de réécrire les deux relations 1.10 et 1.11 sous la forme générale (pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition)¹³:

$$\vec{m}_{orb} \cdot \hat{P} = -\frac{2Q^\gamma (10 - n)}{3A} \quad (3.8)$$

$$(\vec{m}_{spin} - 7\vec{m}_{dip}) \cdot \hat{P} = -\frac{(3P^\gamma - 2Q^\gamma) (10 - n)}{A} \quad (3.9)$$

où $\hat{P}$ désigne un vecteur unitaire selon la direction de propagation des photons incidents (parallèle à la direction du champ magnétique extérieur pour une géométrie longitudinale), γ désigne l'angle entre la direction des photons incidents et une direction de référence quelconque (par exemple la normale à la surface de l'échantillon, Fig. 3.2), Q^γ représente l'intensité intégrée du signal de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils L_2 et L_3 (corrigée du taux de polarisation circulaire), P^γ représente l'intensité intégrée du signal de dichroïsme magnétique (corrigée du taux de polarisation circulaire) au seuil L_3 , A désigne l'intégrale de la section efficace d'absorption isotrope relative aux transitions vers les états de symétrie nd (dans le cas des seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $3d$, $n=3$), et n est le nombre d'électrons sur la couche d sondée.

La relation 3.5 montre qu'il est possible d'exprimer le moment magnétique orbital en termes des éléments de matrice $\langle ex|H_{so}|gr\rangle$. D'une manière plus concise, cette relation peut s'écrire sous la forme [van der Laan 1998b]:

$$\vec{m}_{orb} = R\hat{S} \quad (3.10)$$

où R désigne un tenseur cartésien d'ordre 2 (diagonal dans le référentiel approprié), et $\hat{S}$ est un vecteur unitaire parallèle à la direction du moment magnétique de spin. Dans le cas d'une symétrie uniaxiale et pour un métal de transition $3d$, la dépendance angulaire de $\vec{m}_{orb}$ s'écrit

13. Comme nous l'avons vu dans la section 1.2, les sections efficaces qui interviennent dans les règles de somme sont des sections efficaces normalisées (divisées par l'énergie). On suppose toutefois implicitement que l'intégration est faite de manière rigoureuse et on a l'habitude, par souci de lisibilité, d'écrire «l'intégrale du signal de dichroïsme magnétique circulaire» au lieu du terme rigoureux «l'intégrale du signal de dichroïsme magnétique circulaire divisé par l'énergie». Toutefois, pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $3d$, le couplage spin-orbite des états de coeur est faible devant l'énergie de liaison correspondante et il est donc possible, avec une bonne approximation, de confondre les sections efficaces d'absorption avec les sections efficaces d'absorption normalisées.

simplement [Abate et Asdente 1965, Bruno 1989, van der Laan 1998b]:

$$m_{orb}^\gamma = R_{zz} + (R_{xx} - R_{zz}) \sin^2 \gamma \quad (3.11)$$

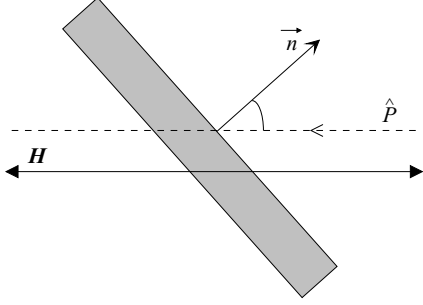


FIG. 3.2 – Définition de l'angle d'incidence γ . Cas d'une géométrie longitudinale.

où z est la direction cristallographique uniaxe (dans le plan xy , toutes les directions sont équivalentes pour une symétrie uniaxiale et par conséquent $R_{xx}=R_{yy}$), et m_{orb}^γ désigne la projection de $\vec{m}_{orb}$ selon la direction de $\hat{S}$ (γ désigne ici l'angle entre la direction z et la direction du moment magnétique de spin). Puisque, pour un système anisotrope, R_{zz} et R_{xx} ne sont pas égaux, ceci signifie que le moment magnétique orbital n'est jamais colinéaire au moment magnétique de spin dès lors que l'on s'éloigne d'une direction cristallographique principale (Fig. 3.3). Nous reviendrons sur ce point par la suite.

En raisonnant de manière similaire, on peut aussi calculer la dépendance angulaire de l'opérateur moment dipolaire magnétique : puisque, pour un métal de transition $3d$, le moment magnétique dipolaire ne reflète principalement qu'un terme quadripolaire dans la distribution de spin autour du noyau (section 1.2.2), on peut réécrire la relation 1.12 sous la forme:

$$\vec{m}_{dip} = Q^* \hat{S} \quad (3.12)$$

où Q^* désigne un tenseur cartésien d'ordre 2 à trace nulle. La dépendance angulaire de m_{dip} et m_{orb} ne dépend que de la symétrie du champ cristallin et on obtient donc pour une symétrie uniaxiale:

$$m_{dip}^\gamma = Q_{zz}^* + (Q_{xx}^* - Q_{zz}^*) \sin^2 \gamma \quad (3.13)$$

En géométrie longitudinale et pour un métal de transition $3d$ de symétrie uniaxiale, les règles de somme s'écrivent donc (pour une direction quelconque du champ magnétique appliqué par rapport à la direction uniaxe z et en supposant que le champ magnétique soit suffisamment fort pour aligner les moments magnétiques de spin selon la direction des photons incidents, *i.e.* $\hat{P} \parallel \vec{m}_{spin}$):

$$m_{orb}^\gamma = (R_{zz} \cos^2 \gamma + R_{xx} \sin^2 \gamma) = \Omega_{exp}^\gamma \quad (3.14)$$

$$m_{spin}^{eff,\gamma} = m_{spin} - 7 (Q_{zz}^* \cos^2 \gamma + Q_{xx}^* \sin^2 \gamma) = \Lambda_{exp}^\gamma \quad (3.15)$$

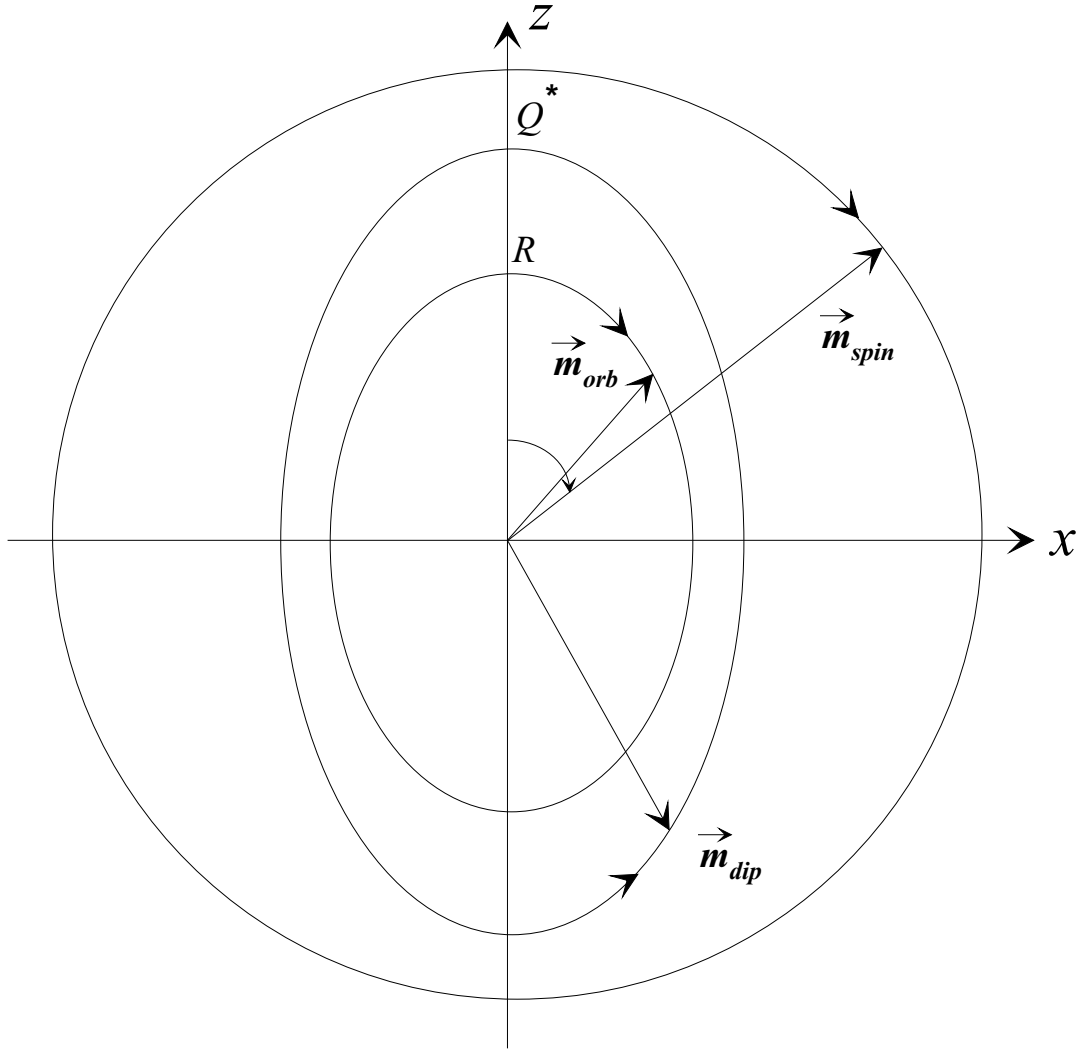


FIG. 3.3 – La dépendance angulaire des moments magnétiques m_{orb} , m_{spin} et m_{dip} pour un métal de transition 3d et une symétrie uniaxiale (au deuxième ordre en théorie des perturbations). Les axes principaux des tenseurs R et Q^* sont parallèles aux axes cristallographiques x et z (axe uniaxe). γ désigne l'angle entre la direction du moment magnétique de spin (la direction du champ magnétique extérieur) et la direction z . Pour un système 3d, $\Delta_{cf} \gg \xi$ et m_{orb} et m_{dip} ne sont colinéaires au moment magnétique de spin que selon une direction cristallographique principale. Alors que m_{orb} et m_{dip} décrivent une ellipse, m_{spin} décrit un cercle lorsque l'on fait tourner le champ magnétique extérieur dans le plan xz . Puisque les composantes Q_{xx}^* et Q_{zz}^* sont de signes opposés, m_{dip} tourne dans un sens opposé à m_{spin} et m_{orb} [Dürr et van der Laan 1996].

où l'on a supposé que le moment magnétique de spin est isotrope ¹⁴. Dans les équations 3.14 et 3.15, Ω_{exp}^γ et Λ_{exp}^γ sont les valeurs expérimentales qui apparaissent dans le terme de droite des relations 3.8 et 3.9. Bien qu'il soit difficile de mesurer un signal d'absorption en incidence rasante (et donc de déterminer l'une ou l'autre des valeurs R_{xx} et R_{zz} , cf. Annexe A), on peut toujours connaître de manière précise l'anisotropie du moment magnétique orbital en simulant sa variation angulaire à l'aide de la relation 3.11 (pour une symétrie uniaxiale). Enfin, puisque le moment magnétique de spin est isotrope, il est possible, en disposant d'au moins deux mesures à deux angles d'incidence γ différents, de déterminer de manière indépendante le moment magnétique de spin et le moment magnétique dipolaire ¹⁵.

3.2.2 La géométrie transverse

Un moyen certainement plus élégant de déterminer l'anisotropie du moment magnétique de spin effectif et du moment magnétique orbital consiste à utiliser une géométrie transverse pour laquelle le champ magnétique appliqué est perpendiculaire à la direction de propagation des photons incidents ($\hat{P} \perp \hat{S}$). Puisque $\vec{m}_{orb}$ et $\vec{m}_{dip}$ ne sont pas parallèles à $\vec{m}_{spin}$ lorsque l'on s'éloigne d'une direction cristallographique principale (relations 3.10 et 3.12), il est possible de mesurer un signal de dichroïsme magnétique non nul même dans cette configuration particulière [Dürr et al. 1997, van der Laan 1998b] ¹⁶ (Fig. 3.3). Dans ce cas particulier, les relations 3.8 et 3.9 s'écrivent (dans le cas d'une symétrie uniaxiale, pour un métal de transition $3d$, et en supposant que le moment magnétique de spin soit parallèle à la direction du champ magnétique appliqué):

$$(R_{zz} - R_{xx}) \cos \gamma \sin \gamma = \Omega_{exp,t}^\gamma \quad (3.16)$$

$$7(Q_{zz}^* - Q_{xx}^*) \cos \gamma \sin \gamma = -\Lambda_{exp,t}^\gamma \quad (3.17)$$

où γ désigne comme précédemment l'angle entre la direction de propagation des photons incidents et la direction uniaxe z , et l'indice t permet de distinguer l'intensité du signal de dichroïsme

14. Au deuxième ordre en théorie des perturbations, les corrections à apporter au moment magnétique de spin sont de l'ordre de $(\xi/\Delta_{ex})^2$, soit environ 1% pour un métal de transition $3d$ [König 1996].

15. Puisque le moment magnétique de spin effectif est la somme d'un terme isotrope et d'un terme anisotrope, la démonstration précédente ne se restreint pas au seul cas particulier d'une symétrie uniaxiale et d'un métal de transition $3d$.

16. L'angle entre $\vec{m}_{dip}$ ($\vec{m}_{orb}$) et $\vec{m}_{spin}$ est déterminé par l'amplitude relative du champ cristallin et du couplage spin-orbite. Pour les métaux de transition $3d$, le couplage spin-orbite est faible devant les paramètres de champ cristallin et ne permet pas d'aligner $\vec{m}_{orb}$ et $\vec{m}_{dip}$ selon la direction du moment magnétique de spin lorsque l'on s'éloigne d'une direction cristallographique principale. La situation est toutefois différente dans le cas des actinides par exemple où le champ cristallin est faible devant la constante de couplage spin-orbite.

magnétique obtenue en géométrie transverse de celle obtenue en géométrie longitudinale. Un cas particulier intéressant est obtenu pour $\gamma = \pi/4$ puisqu'il est possible de déterminer directement (en une seule mesure) l'anisotropie du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin effectif. En effet pour $\gamma = \pi/4$, les relations 3.16 et 3.17 s'écrivent:

$$(m_{orb}^z - m_{orb}^x) = 2\Omega_{exp,t} \quad (3.18)$$

$$(m_{dip}^z - m_{dip}^x) = -\frac{2}{7}\Lambda_{exp,t} \quad (3.19)$$

3.2.3 Une géométrie «magique»

Nous soulignons brièvement dans cette section l'existence d'un angle particulier γ^* ($\gamma^* = \arccos(-1/3)/2 \sim 54.7^\circ$) pour lequel on obtient en géométrie longitudinale:

- (i) le moment magnétique orbital isotrope m_{orb}^* ($m_{orb}^* = (m_{orb}^z + 2m_{orb}^x)/3$) (relation 3.14).
- (ii) le moment magnétique de spin (relation 3.15).

En d'autres termes il existe un angle pour lequel $\vec{m}_{dip} \perp \vec{m}_{spin}$. La raison physique de ce phénomène provient simplement du fait que, pour un métal de transition $3d$ et pour une symétrie uniaxe, $m_{dip}^z + 2m_{dip}^x = 0$. Par conséquent $\vec{m}_{dip}$ doit être antiparallèle au moment magnétique de spin selon l'une ou l'autre des deux directions cristallographiques principales x et z et il existe nécessairement un angle pour lequel sa projection s'annule selon la direction du champ magnétique appliqué (Fig. 3.3) [van der Laan 1998].

Avant de conclure ce chapitre, nous tenons à souligner que les relations 3.14, 3.15, 3.18, et 3.19 sont celles que nous utiliserons désormais dans la suite. Ces relations n'ont pu être obtenues qu'en supposant (i) les paramètres de champ cristallin faibles devant la constante de couplage spin-orbite (lorsqu'un développement en théorie des perturbations est valable) (ii) l'existence d'une symétrie uniaxiale. Enfin, puisque nous nous limiterons au cours de ce travail à l'étude de systèmes uniaxes (axe uniaxe z), nous définissons les variables isotropes (I) et anisotropes (A) *ad hoc*:

$$m_{orb}^I = \frac{1}{3}Tr(R) = \frac{1}{3}(R_{zz} + 2R_{xx})$$

$$m_{orb}^A = R_{zz} - R_{xx}$$

$$m_{spin}^{eff,I} = m_{spin}$$

$$m_{spin}^{eff,A} = -7(Q_{zz}^* - Q_{xx}^*) = -\frac{21}{2}Q_{zz}^*$$

Chapitre 4

Mesures de dichroïsme magnétique circulaire

Nous disposons maintenant de tous les outils nécessaires à la compréhension et à la détermination de l'anisotropie magnétocristalline dans les films minces $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ à une échelle microscopique *via* des mesures de dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X ¹. Soulignons dès à présent que le platine, bien que non magnétique à l'état massif, acquiert un moment magnétique orbital dès lors qu'une polarisation en spin est induite par la forte hybridation entre les orbitales $3d$ du cobalt et $5d$ du platine [Kootte et al. 1991]. Ainsi, on peut s'attendre à ce que cet élément puisse jouer aussi un rôle dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristalline (section 3.1). Notons que ce rôle primordial, bien que suggéré, n'a jamais été mis en évidence par les précédentes études de dichroïsme magnétique circulaire qui se sont limitées, dans les systèmes Co/Pt, à n'étudier que le magnétisme de l'élément $3d$ [Weller et al. 1993, Weller et al. 1994, Thiele et al. 1996, Talmall et al. 1997, Nakajima et al. 1998]. Il n'existe toutefois dans la littérature que peu d'expériences de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $5d$ [Schütz et al. 1989, Maruyama et al. 1995, Maruyama et al. 1995b] ² et il nous a paru important, avant de présenter en détails les résultats des expériences de dichroïsme magnétique aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt et du platine dans les films d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

1. Par souci de lisibilité, peu de détails expérimentaux seront donnés dans ce chapitre. Le lecteur pourra se référer à l'annexe B pour connaître les différentes sources de rayonnement utilisées et leurs caractéristiques (taux de polarisation circulaire, type d'élément d'insertion).

2. En 1989, les règles de somme n'étaient pas encore établies et les résultats des expériences de Schütz ne sont donc que très qualitatifs. Enfin, comme nous le verrons dans la section suivante, l'analyse des données de XMCD réalisée par Maruyama est assez discutable.

étudiés ($\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$, $\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$, $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ ³), de «tester» la validité des règles de somme dans des systèmes massifs TPt_3 que l'on peut qualifier de modèles ($\text{T}=\text{Cr}$, Mn , et Co).

4.1 Magnétisme induit dans les systèmes massifs TPt_3 ($\text{T}=\text{Cr}$, Mn , et Co)

Il est connu depuis longtemps que les systèmes massifs TPt_3 cristallisant dans une structure de type L_{12} sont magnétiques : les composés MnPt_3 et CoPt_3 sont ferromagnétiques ($T_C=370$ et 290 K, respectivement) [Pickart et Nathans 1962, Simpson et Tredgold 1954] et le composé CrPt_3 est ferrimagnétique ($T_C=450$ K) [Pickart et Nathans 1963] (les moments magnétiques portés par les atomes de chrome et de platine sont antiparallèles)⁴. Quelques études ont aussi montré que le composé VPt_3 était ferrimagnétique alors même que les deux éléments qui le composent ne sont pas magnétiques. Toutefois, ce cas est assez atypique et nous reviendrons par conséquent à l'étude de cet alliage à la fin de cette section.

Les systèmes TPt_3 sont considérés, d'un point de vue théorique, comme des systèmes modèles car on s'attend à trouver des systématiques en augmentant le remplissage de la bande $3d$. Ainsi, de nombreux calculs de structure électronique se sont attachés ces dernières années à étudier les propriétés magnétiques de ces composés (détermination de l'état magnétique fondamental, des moments magnétiques d'orbite et de spin à la fois sur l'élément $3d$ et l'élément $5d$) [Hasegawa 1985, Tohyama et al. 1989, Iwashita et al. 1996, Kulatov et al. 1996, Oguchi et al. 1997, Suzuki et al. 1997, Lu et al. 1998]. Comparé à ce nombre important de calculs, les expériences sont peu nombreuses : diffraction de neutrons [Kouvel 1967], dichroïsme magnétique circulaire [Maruyama et al. 1995, Maruyama et al. 1995b]. Les expériences de diffraction de neutrons peuvent effectivement permettre une séparation du moment magnétique en contributions orbitale et de spin (dans des systèmes monocristallins) mais l'information est loin d'être directe et suppose un traitement relativement «lourd» du spectre expérimental. Le dichroïsme magnétique circulaire permet la séparation des moments magnétiques orbital et de spin mais cela suppose toutefois que les règles de somme (relations 1.10 et 1.11) soient appliquées rigoureusement. Comme discuté ci-dessous, l'analyse des données expérimentales de dichroïsme magnétique aux seuils $L_{2,3}$ du platine dans les composés TPt_3 faite par Maruyama est loin d'être rigoureuse.

Dans le chapitre 1 (section 1.3.3), nous avons vu que la détermination de la section efficace

3. Les mesures de dichroïsme magnétique circulaire effectuées sur l'alliage $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ n'étaient pas reproductibles et ne seront, en conséquence, pas présentées.

4. Pour de plus amples détails sur le magnétisme des alliages binaires, nous invitons le lecteur à se reporter à l'article de revue de Kouvel [Kouvel 1967].

d'absorption isotrope et du nombre de trous sur la couche l (vers laquelle le photoélectron effectue sa transition) sont les quantités les plus importantes (mais aussi les plus difficiles) à déterminer expérimentalement pour pouvoir appliquer les règles de somme. Puisque le platine est un élément de fin de série, on s'attend à ce que la «raie blanche» (la section efficace d'absorption σ^l correspondant aux transitions sur la couche l) aux seuils $L_{2,3}$ soit peu prononcée. En particulier, puisque la bande $5d_{3/2}$ du platine est pratiquement remplie [Mattheiss et Dietz 1980], le seuil L_2 ne doit présenter que peu ou pas de «raie blanche» (Fig. 4.1)⁵. Il est donc clair que l'utilisation d'une simple fonction arctangente, comme l'a fait Maruyama par exemple, pour rendre compte des transitions vers le continuum (transitions vers les états de conduction s, d) est illusoire. Aussi, afin de déterminer le rapport de la section efficace $5d$ par nombre de trous $5d$, nous choisirons une procédure plus précise qui a été décrite précédemment dans la section 1.3.3. Dans le cas des seuils $L_{2,3}$ du platine dans les composés TPt_3 , la relation 1.13 peut s'écrire :

$$\int_{L_{2,3}} \frac{d\omega}{\omega} \frac{\sigma^{5d,TPt_3}(\omega)}{n_h^{5d,TPt_3}} = \int_{L_{2,3}} \frac{d\omega}{\omega} \left[\frac{\sigma_{tot}^{TPt_3}(\omega) - \sigma_{tot}^{CuAu_3}(\omega)}{n_h^{5d,TPt_3} - n_h^{5d,CuAu_3}} \right] \quad (4.1)$$

où nous avons utilisé les mêmes notations que dans la section 1.3.3 et choisi naturellement comme référence un alliage cristallisant dans une structure similaire (cfc) et dont la bande $5d$ est quasi pleine. La différence du nombre de trous dans la bande $5d$ ($n_h^{5d,TPt_3} - n_h^{5d,CuAu_3}$) a été déterminée par des calculs de structure électronique⁶. Les calculs ont été réalisés par D. Stoeffler en utilisant la méthode ASW pour un alliage $CoPt_3$ ordonné dans la structure $L1_2$ ($n_h^{3d}=2.25$, $n_h^{5d}=1.80$) et un système massif d'or ($n_h^{5d}=0.74$). On obtient donc une différence $n_h^{5d,CoPt_3} - n_h^{5d,Au}$ proche de l'unité. Soulignons que (i) la différence dans le nombre de trous $5d$ entre l'or massif et le composé $CuAu_3$ n'est que de 0.03 [Kuhn et Sham 1994] et on peut donc écrire avec une bonne approximation⁷ $n_h^{5d,Au} \sim n_h^{5d,CuAu_3}$ (ii) nous supposons par la suite (assez arbitrairement) que la différence $n_h^{5d,TPt_3} - n_h^{5d,Au}$ est aussi de 1.06 dans le cas des systèmes $CrPt_3$ et $MnPt_3$. La différence $\sigma_{tot}^{TPt_3}(\omega) - \sigma_{tot}^{CuAu_3}(\omega)$ étant une quantité facilement déterminable expérimentalement (Fig. 4.1), le rapport $\sigma^{5d,TPt_3}(\omega)/n_h^{5d,TPt_3}$ l'est aussi et il est maintenant possible d'appliquer les règles de somme (relations 1.10 et 1.11). Notons toutefois, qu'en raison du fort couplage spin-orbite des états de coeur $2p$, on ne peut pas s'attendre à trouver un rapport statistique entre

5. Les règles de sélection dipolaire électrique (section 1.1.1) indiquent que seules les transitions $\Delta j = \pm 1, 0$ sont autorisées. Le seuil L_2 fait donc intervenir des transitions $2p_{1/2} \rightarrow 5d_{3/2}$, et le seuil L_3 des transitions $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{3/2}(5d_{5/2})$.

6. Il aurait été possible de suivre une procédure tout à fait semblable à celle décrite dans la section 1.3.3, *i.e.* choisir comme référence un échantillon massif de platine pur et calculer la différence du nombre de trous $5d$ à l'aide des relations 1.15 et 1.16.

7. Ce résultat est expérimental et provient de l'étude des transferts de charges électroniques dans les alliages Cu_xAu_{1-x} par une méthode similaire à celle que nous avons utilisée dans la section 1.3.3.

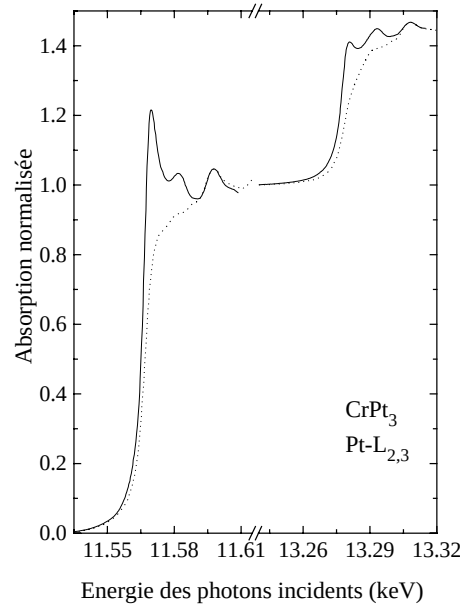


FIG. 4.1 – *Absorption isotrope (la demi-somme de l'absorption mesurée pour une lumière polarisée circulairement droite et gauche) mesurée en détection totale de fluorescence (i) aux seuils $L_{2,3}$ du platine dans le composé massif polycristallin CrPt_3 (structure $L1_2$) (trait plein) (ii) aux seuils $L_{2,3}$ de l'or dans un composé polycristallin CuAu_3 (structure cfc) (pointillés). Les seuils d'absorption L_3 et L_2 ont été normalisés dans un rapport 2.2 pour tenir compte de la dégénérescence du trou de coeur et de la différence entre les éléments de matrice $\langle 5d|r|2p_{3/2} \rangle$ et $\langle 5d|r|2p_{1/2} \rangle$ (section 1.3.3). La section efficace d'absorption mesurée aux seuils $L_{2,3}$ du platine a été corrigée des effets d'auto-absorption (annexe A).*

les seuils d'absorption L_3 et L_2 du platine. Pour cette raison, les seuils d'absorption mesurés expérimentalement en détection totale de fluorescence ont été renormalisés dans un rapport 1:0.45 (section 1.3.3) (le rapport que l'on obtiendrait en mesurant le coefficient d'absorption en transmission [Brown et al. 1977, Mattheiss et Dietz 1980]).

Nous reportons dans le tableau 4.1 les résultats de nos mesures de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils $L_{2,3}$ du platine dans les différents systèmes massifs TPt_3 ($T=\text{Cr}, \text{Mn}$, et Co) étudiés, et les comparons aux résultats des mesures de Maruyama [Maruyama et al. 1995b] et à de récents calculs de structure électronique [Iwashita et al. 1996, Kulatov et al. 1996]⁸.

⁸. Il est connu que l'approximation LSDA utilisée par ces calculs *ab initio* tend à sous-estimer les valeurs des moments magnétiques orbitaux si l'on ne tient pas compte d'une polarisation orbitale [Brooks 1985]. Un autre point important est qu'un traitement purement relativiste (pour lequel le hamiltonien de spin-orbite n'est pas

	Cette étude	XMCD*	Th. 1 [^]	Th. 2 [•]
$m_{orb}^{5d,CrPt_3}$	-0.04 ± 0.01	-0.12	-0.05	-0.053
$m_{spin}^{5d,CrPt_3}$	$-2.10^{-3} \leq$	0.01	-0.04	-0.037
$m_{orb}^{5d,MnPt_3}$	$-1.10^{-3} \leq$	-0.01	0	-0.001
$m_{spin}^{5d,MnPt_3}$	0.08 ± 0.02	0.13	0.11	0.121
$m_{orb}^{5d,CoPt_3}$	0.05 ± 0.01	0.09	0.05	0.050
$m_{spin}^{5d,CoPt_3}$	0.24 ± 0.03	0.30	0.29	0.238

TAB. 4.1 – Les moments magnétiques d’orbite et de spin 5d du platine (exprimés en μ_B par atome), déterminés par des mesures de dichroïsme magnétique circulaire dans des alliages massifs polycristallins TPt_3 ($T=Cr, Mn, et Co$) (structure $L1_2$). * Les mesures de dichroïsme magnétique circulaire effectuées par Maruyama [Maruyama et al. 1995b] dans ces mêmes composés. [^]([•]) Les résultats de calculs de structure électronique *ab initio* incluant le couplage spin-orbite comme perturbation [Iwashita et al. 1996] ([Kulakov et al. 1996]). La contribution du terme dipolaire magnétique est négligée en raison du caractère fortement itinérant des électrons 5d (section 1.2.2) [Chen et al. 1995, Vogel et al. 1997].

Dans la limite des incertitudes expérimentales, il apparaît que nos résultats sont en bon accord avec la théorie et on peut en conclure que les règles de somme sont applicables, du point de vue expérimental, aux seuils $L_{2,3}$ du platine ⁹. Il semble *a priori* assez surprenant de trouver dans le cas de l’alliage $CrPt_3$ un moment magnétique orbital bien plus grand que le moment magnétique de spin (en conséquence, le signal XMCD est positif à la fois au seuil L_2 et L_3 (Fig. 4.2)). Toutefois, comme nous l’avons vu dans la section 3.1.2, il n’existe pas de corrélation simple entre le moment magnétique d’orbite et de spin ¹⁰.

L’alliage VPt_3

C’est en 1981 que Jesser [Jesser et al. 1981] mit en évidence l’existence d’un moment magnétique spontané dans l’alliage ordonné VPt_3 (structure de type $L1_2$ ou Do_{22}). *A priori*, l’existence (traité en théorie des perturbations) serait certainement plus adapté à l’étude des propriétés magnétiques des électrons 5d.

9. S’il existe un accord relativement satisfaisant entre les moments magnétiques déterminés à partir des mesures de dichroïsme magnétique et calculés à partir de techniques *ab initio*, nous soulignons toutefois que la théorie a des difficultés certaines à reproduire les spectres XMCD expérimentaux [Ebert et al. 1991, Grange et al. 1999].

10. Dans le composé $MnPt_3$, on s’aperçoit que la très faible valeur du moment magnétique orbital 5d provient simplement d’une compensation entre les composantes de spin «up» et «down» [Suzuki et al. 1997].

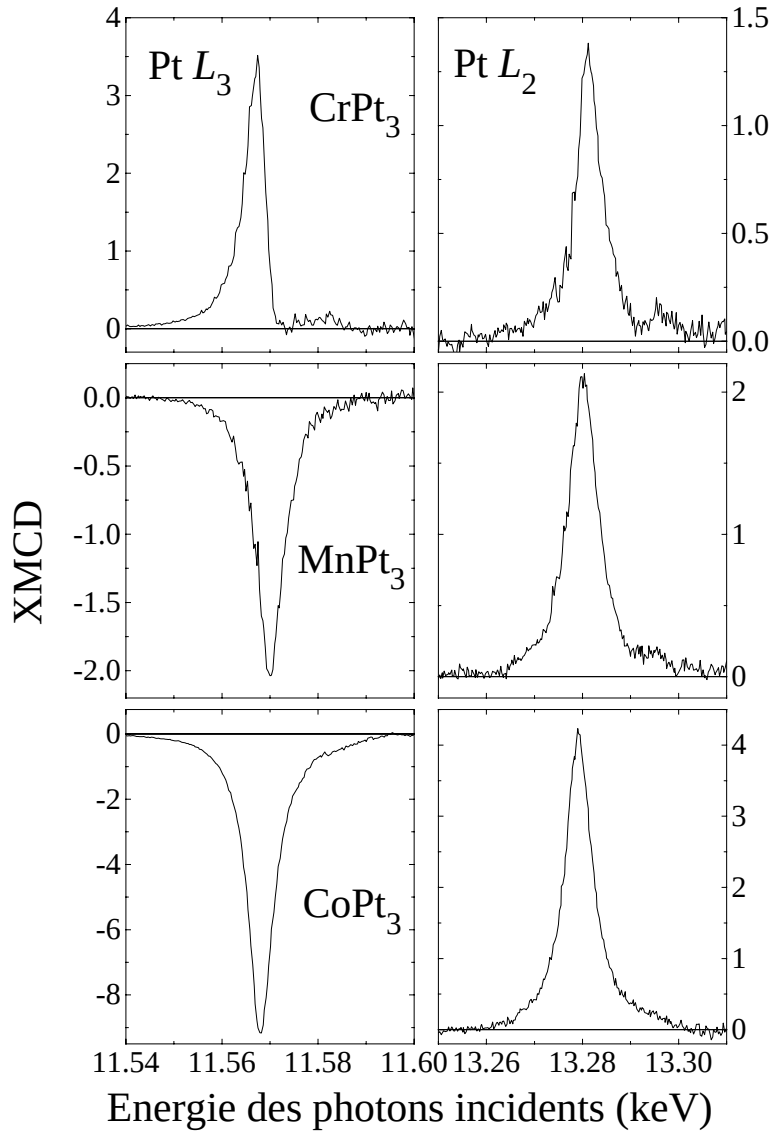


FIG. 4.2 – Les signaux de dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) mesurés en détection totale de fluorescence aux seuils $L_{2,3}$ du platine dans des alliages ordonnés polycristallins TPt_3 ($T=Cr, Mn$, et Co) ($H=3$ T, $T=10$ K). Les signaux d'absorption ont été corrigés des effets de saturation (annexe A) et normalisés dans un rapport 1:0.45 (voir texte). Le signal XMCD, corrigé du taux de polarisation circulaire, est exprimé en pourcentage du saut de seuil L_3 . Dans le composé $CrPt_3$, l'existence d'un signal XMCD positif à la fois au seuil L_2 et au seuil L_3 provient simplement du fait que le moment magnétique de spin est plus faible que la composante orbitale.

d'un système ferromagnétique (ou plutôt ferrimagnétique puisqu'il semble que les moments magnétiques des atomes de platine et de vanadium soient antiparallèles) composé de deux éléments non magnétiques n'est pas si surprenante puisqu'il est aujourd'hui admis que les composés Au_4V et $ZrZn_2$ sont magnétiques [Creveling et Luo 1968, Ogawa et Sakamoto 1967]. Si certains calculs de structure électronique [Kübler 1984, Iwashita et al. 1996] ont trouvé un ordre ferrimagnétique dans la phase $L1_2$ (Tab. 4.2), il n'existe, à notre connaissance, aucune étude expérimentale qui a permis de reproduire les résultats de Jesser. Ceci est en partie lié à la difficulté de préparer l'une ou l'autre des deux phases ordonnées $L1_2$ et Do_{22} , alors même que le diagramme de phase de l'alliage VPt_3 a été étudié en détails [Waterstrat 1973]. Très récemment, les études de Brown

	Mod. *	Th. 1 [•]	Th. 2 [^]
m^{Pt}	-0.3	-0.05	-0.1
m^V	1.0	1.45	1.3

TAB. 4.2 – Les moments magnétiques du platine m^{Pt} et du vanadium m^V (exprimés en μ_B par atome) de l'alliage VPt_3 calculés pour la structure $L1_2$ ([•] [Kübler 1984], [^] [Iwashita et al. 1996]). La décomposition du moment magnétique total mesuré expérimentalement (^{*}) par des mesures macroscopiques [Jesser et al. 1981] est déduite du modèle de Kawakami [Kawakami et Goto 1979].

[Brown et al. 1999] ont aussi souligné la difficulté de préparer la phase $L1_2$ et leurs résultats de mesures de neutrons polarisés tendent à montrer que la phase $L1_2$ (partiellement ordonnée, $S=0.68$) est paramagnétique jusqu'à au moins 2 K (par comparaison, la température de Curie déterminée par Jesser est supérieure à 200 K) et que le moment magnétique est vingt fois plus faible que celui trouvé par Jesser. Puisque, jusqu'à présent, il a été difficile de stabiliser dans les matériaux massifs la phase ordonnée $L1_2$, il est clair qu'il est hasardeux de se prononcer quant à l'état magnétique de l'alliage VPt_3 . Soulignons toutefois qu'une étude systématique dans les alliages $V(Ir_{1-x}Pt_x)_3$ (cristallisant aussi dans une structure $L1_2$) [Kawakami et Goto 1979] montre (i) que la présence d'iridium (même en faible quantité) suffit à donner naissance à un ordre ferrimagnétique (les moments magnétiques macroscopiques trouvés sont de l'ordre de $0.1 \mu_B$) (ii) que l'alliage VPt_3 ne possède qu'une très faible aimantation à saturation. Jesser souligne que la diminution de l'aimantation macroscopique dans l'échantillon préparé par Kawakami provient d'une parfaite compensation entre les moments magnétiques des atomes de platine et de vanadium, qui serait simplement la conséquence d'un traitement thermique différent (nous rappelons que dans le modèle de Jesser et celui de Kawakami, le moment magnétique des atomes de platine

est de l'ordre de $-0.3 \mu_B$ (Tab. 4.2)). Toutefois, nos propres mesures de dichroïsme magnétique circulaire effectuées aux seuils $L_{2,3}$ du platine dans un film mince d'alliage VPt_3 (partiellement ordonné à longue distance) n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque polarisation magnétique des atomes de platine¹¹.

4.2 Les films minces d'alliage CoPt_3

Les mesures de dichroïsme magnétique circulaire présentées dans cette section ont été effectuées en détection totale de courant aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt (magnétisme de la bande $3d$ du cobalt) et en détection totale de fluorescence aux seuils $L_{2,3}$ du platine (magnétisme de la bande $5d$ du platine) dans les deux films minces d'alliage CoPt_3 élaborés à 690 et 800 K (section 2.2.2). Soulignons dès à présent que ces deux méthodes de détection, bien qu'indirectes, donnent dans notre cas particulier une mesure correcte des coefficients d'absorption tels qu'on aurait pu, par exemple, les déterminer en transmission (annexe A). En particulier, les effets «parasites» rencontrés en détection de fluorescence sont inexistant dans le cas des films minces étudiés puisque la profondeur de pénétration des photons incidents est au moins de deux ordres de grandeur supérieure à l'épaisseur de l'échantillon. Enfin, précisons que pour chacune des expériences de dichroïsme magnétique circulaire présentées dans la suite de ce chapitre (i) le champ magnétique appliqué était suffisant pour obtenir la saturation magnétique (ii) la température était fixée à 300 K.

4.2.1 Seuils $L_{2,3}$ du cobalt

Nous présentons sur la figure 4.3 la demi-somme de l'absorption mesurée pour une lumière polarisée circulairement droite et gauche (en première approximation, la section efficace d'absorption isotrope¹²) et le signal de dichroïsme magnétique circulaire correspondant mesurés en géométrie longitudinale (section 3.2) aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt (film mince d'alliage $\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$). Les intégrales A , P et Q qui apparaissent dans les règles de somme (relations 3.8 et 3.9) sont aussi présentées. Dans le cas des seuils $L_{2,3}$ du cobalt où la «raie blanche» est relativement

11. Ce dernier résultat peut être attribué à la trop faible mise en ordre présente dans notre échantillon, soit à la présence de paires V-V en premiers voisins.

12. Comme nous l'avons vu dans la section 1.3.2, la section d'efficace d'absorption obtenue pour une lumière polarisée linéairement doit être en toute rigueur mesurée (dans un système monocristallin) pour déterminer la section efficace d'absorption isotrope σ^{iso} . Toutefois, lorsque les effets de dichroïsme magnétique linéaire sont faibles (et c'est le cas pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition [Schwickert et al. 1998]), on peut avec une bonne approximation écrire: $\sigma^{iso} \sim (\sigma^+ + \sigma^-)/2$.

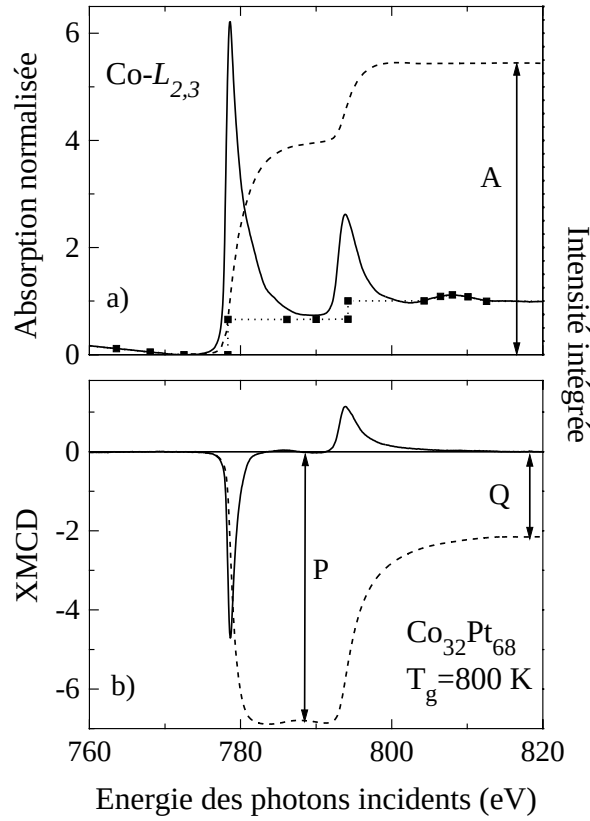


FIG. 4.3 – a) Le spectre d'absorption isotrope (trait plein) mesuré dans un film mince d'alliage $\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$ (température de croissance $T_g=800$ K) aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt. La section efficace d'absorption isotrope relative aux transitions vers les états de symétrie $3d$ est déterminée en retranchant une double fonction marche (pointillés) au spectre d'absorption mesuré expérimentalement (voir texte). Le spectre d'absorption a été arbitrairement normalisé en supposant un saut de seuil total égal à 1. b) Le signal de dichroïsme magnétique circulaire correspondant (la différence de l'absorption mesurée pour deux alignements (i) anti-parallèle et (ii) parallèle de l'aimantation et du spin des photons incidents), corrigé du taux de polarisation circulaire ($H=4$ T, $T=300$ K). Pour cette expérience en géométrie longitudinale, la direction du champ magnétique appliqué était parallèle à la normale à la surface de l'échantillon (direction $[111]$). Les intégrales A, P, et Q (pointillés) sont les intégrales apparaissant dans les règles de somme (relations 3.8 et 3.9).

intense, on peut avec une bonne approximation simuler les transitions vers le continuum par une fonction arctangente (ou à défaut une fonction marche, cf. section 1.3.3). Nous présentons sur la figure 4.4 les résultats de l'ensemble des mesures de dichroïsme magnétique circulaire effectuées aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt dans les deux films d'alliage étudiés (élaborés à 690 et 800 K autour de la composition CoPt_3). Pour chaque échantillon, l'angle d'incidence γ , qui est l'angle entre la direction du faisceau incident (la direction du champ magnétique appliqué en géométrie longitudinale) et la normale à la surface de l'échantillon (soit la direction $[111]$) (Fig. 3.2), varie entre 0 et 60° . On observe, pour l'échantillon préparé à 690 K, une très forte variation de l'intensité intégrée du signal de dichroïsme magnétique (attribuée à une variation du moment magnétique orbital, relation 3.8) lorsque l'on «force» les moments magnétiques de spin à s'éloigner de la direction $[111]$ sous l'action du champ magnétique appliqué. En se souvenant que, dans le modèle de Bruno [Bruno 1989] (section 3.1), l'anisotropie magnétocristalline est directement reliée à l'anisotropie du moment magnétique orbital, une telle variation signifie donc que l'alliage préparé à 690 K possède une forte anisotropie magnétocristalline. *A contrario*, il n'existe que peu ou pas de variation du moment magnétique orbital pour l'échantillon préparé à 800 K (et par conséquent peu ou pas d'anisotropie magnétocristalline). Ces comportements étaient intuitivement prévisibles au regard des mesures d'aimantation macroscopiques (section 2.4); mais puisque le moment magnétique orbital est directement relié à la structure cristallographique au niveau microscopique (section 3.1.2), sa valeur, son anisotropie et sa direction peuvent aussi nous renseigner sur les phénomènes mis en jeu à cette échelle dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire. Avant de passer à la détermination quantitative de l'anisotropie du moment magnétique orbital et de la relier aux mesures structurales (section 2.2.2), nous souhaiterions revenir brièvement sur les conditions dans lesquelles la relation de Bruno est applicable dans le cas particulier du cobalt. Comme nous l'avons vu dans la section 3.1, il n'existe pas, dans le cas général, de relations simples entre l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie du moment magnétique orbital (ainsi par exemple dans le cas du composé $\text{Mn } d^5$, on s'attend à trouver une forte anisotropie magnétocristalline alors que le moment magnétique orbital est quasi nul [van der Laan 1998b]¹³). Toutefois, dans le cas des alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, où la bande de spin majoritaire du cobalt est pratiquement remplie [Razee et al. 1997], on peut s'attendre, en première approximation, à ce que la relation 3.2 soit valable ($E_{MCA} \sim -\xi \cdot m_{orb}^A$). Rappelons encore que la relation de Bruno reste une relation approchée. Aussi par la suite,

13. Puisque les moments magnétiques orbitaux provenant de deux contributions de spin différentes ont des signes opposés, le fait de trouver un moment magnétique orbital nul dans le composé $\text{Mn } d^5$ signifie simplement qu'il existe une parfaite compensation entre les contributions de spin majoritaire et minoritaire.

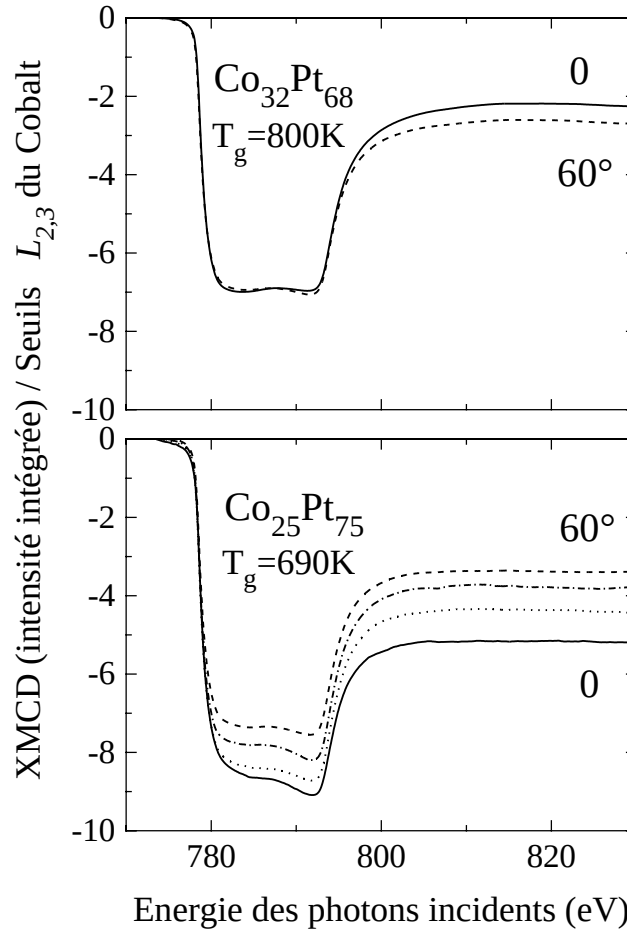


FIG. 4.4 – L'intensité intégrée du signal de dichroïsme magnétique circulaire (corrigée du taux de polarisation circulaire) mesurée aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt dans les deux films minces d'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ et $\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$ étudiés ($H=4$ T, $T=300$ K). Pour ces expériences en géométrie longitudinale, l'angle γ entre la normale à la surface de l'échantillon (direction $[111]$) et la direction du champ magnétique appliqué (parallèle à la direction de propagation des photons incidents) varie entre 0 et 60° . a) Film mince élaboré à 800 K ($\gamma=0$, trait plein; $\gamma=60^\circ$, tirets). b) Film mince élaboré à 690 K ($\gamma=0$, trait plein; $\gamma=15^\circ$, pointillés; $\gamma=45^\circ$, tirets/pointillés; $\gamma=60^\circ$, tirets). Pour l'ensemble de ces expériences, le champ magnétique appliqué était suffisamment important pour que l'échantillon soit aimanté à saturation. La forte variation angulaire du signal XMCD dans l'échantillon préparé à 690 K traduit une forte anisotropie du moment magnétique orbital $3d$ (voir texte).

préférons-nous exprimer l'anisotropie magnétocristalline en termes d'anisotropie du moment magnétique orbital (qui reste une quantité proportionnelle aux constantes d'anisotropie phénoménologiques habituellement employées). Sous ces différentes hypothèses, la direction de facile aimantation est donc la direction cristallographique selon laquelle le moment magnétique orbital est le plus grand. En accord avec les mesures macroscopiques, on observe alors une forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire pour l'échantillon préparé à 690 K et un comportement relativement isotrope pour le film mince élaboré à 800 K (Fig. 4.4). Ces résultats sont parfaitement en accord avec les mesures structurales: puisque les mesures de XAFS ont montré qu'il existe, dans l'échantillon le plus anisotrope (film mince d'alliage élaboré à 690 K), plus de liaisons Co-Pt hors du plan que dans le plan de la couche (section 2.2.2), on s'attend à ce que la largeur de bande relative aux orbitales $3d$ pointant selon la direction $[111]$ soit plus grande que celle relative aux orbitales pointant dans les plans (111) ¹⁴. Ainsi, le moment magnétique orbital sera plus grand selon la direction de croissance (relations 3.6 et 3.7) et favorisera une anisotropie magnétocristalline perpendiculaire ¹⁵.

Comme souligné dans la section 3.2, il est délicat, du point de vue expérimental, de déterminer directement l'anisotropie du moment magnétique orbital (la différence entre les valeurs du moment magnétique orbital mesurées perpendiculairement et parallèlement au plan de la couche) car on ne peut pas mesurer un coefficient d'absorption en incidence rasante. Toutefois, nous avons montré dans cette même section qu'il est possible, dans le cadre d'une symétrie uniaxiale et pour un métal de transition $3d$, de prédire quantitativement la variation des moments magnétiques $\vec{m}_{orb}$ et $\vec{m}_{spin}^{eff}$. Puisque la méthode de préparation par EJM induit une direction préférentielle selon la direction de croissance, on peut s'attendre, en première approximation, à ce que les effets de ségrégation du platine soient quasi inexistantes dans le plan de la couche et supposer ainsi que l'alliage préparé à 690 K se comporte comme un système à symétrie uniaxiale ¹⁶. On peut donc écrire dans ce cas particulier (relation 3.11) :

$$m_{orb}^\gamma = R_\perp + (R_\parallel - R_\perp) \sin^2 \gamma \quad (4.2)$$

où $R_\perp$ et $R_\parallel$ désignent respectivement les composantes du moment magnétique orbital selon

14. Les électrons $5d$ des atomes de platine sont très itinérants et il est par conséquent logique qu'une hybridation anisotrope (comme c'est le cas dans l'échantillon préparé à 690 K) tende à modifier de manière significative la largeur de bande relative aux orbitales pointant hors du plan et dans le plan de la couche.

15. Puisqu'il existe, dans l'échantillon élaboré à 690 K, des plaques 2D de cobalt dans le plan de la couche, on s'attend (par rapport à un système à haute symétrie, comme c'est le cas par exemple pour la structure $L1_2$ ou cfc) à ce que le moment magnétique orbital soit fortement augmenté selon la direction de croissance (Tab. 4.3).

16. Il existe bien entendu une anisotropie magnétocristalline non nulle dans les plans (111) mais elle est de loin négligeable.

la direction $[111]$ et dans le plan (111) . Comme on le voit sur la figure 4.5, la loi de variation

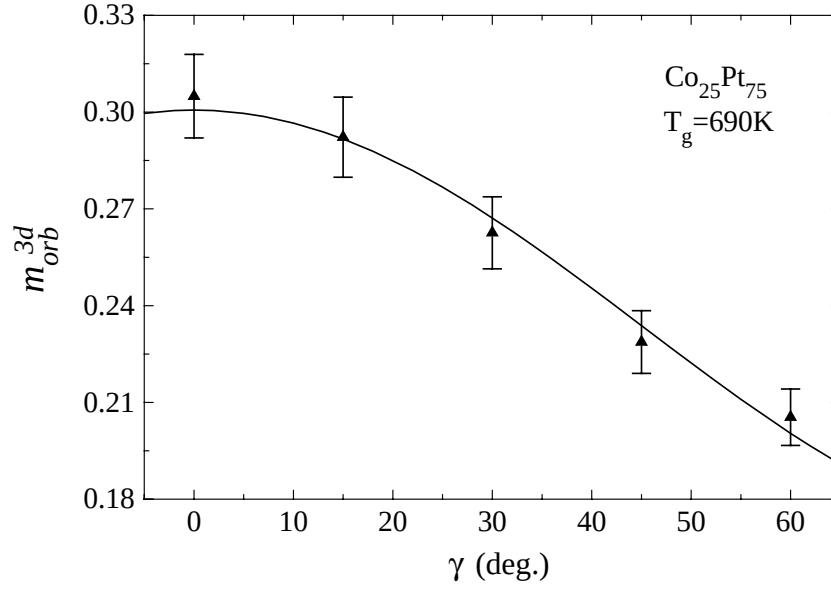


FIG. 4.5 – Le moment magnétique orbital 3d (en μ_B /atome de cobalt) mesuré dans un film mince $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ élaboré à 690 K, en fonction de l'angle γ entre la direction du champ magnétique appliqué (parallèle à la direction de propagation des photons incidents) et la normale à la surface de l'échantillon (direction $[111]$). La courbe en trait plein est un ajustement en supposant que la loi de variation du moment magnétique orbital 3d s'écrit: $m_{orb}^\gamma = R_\perp + (R_\parallel - R_\perp) \sin^2 \gamma$.

expérimentale du moment magnétique orbital 3d de l'échantillon préparé à 690 K est en très bon accord avec celle attendue dans le cadre d'une symétrie uniaxiale. En supposant que le nombre de trous dans la bande 3d du cobalt égal à 2.25¹⁷, on déduit alors de l'application des règles de somme (i) la valeur du moment magnétique orbital 3d selon la direction de facile aimantation ($m_{orb}^{3d,\perp} = (0.30 \pm 0.02) \mu_B$ par atome de cobalt) (ii) l'anisotropie du moment magnétique orbital ($m_{orb}^{3d,A} = m_{orb}^{3d,\perp} - m_{orb}^{3d,\parallel} = (0.13 \pm 0.02) \mu_B$ par atome de cobalt)¹⁸. Par comparaison, l'anisotropie du moment magnétique orbital 3d de l'échantillon préparé à 800 K est quasi nulle ($m_{orb}^{3d,A} = -(0.02 \pm 0.02) \mu_B$ par atome de cobalt)¹⁹. Soulignons enfin que les ordres de grandeur de

17. Le nombre de trous a été calculé par D. Stoeffler par la méthode ASW pour un échantillon massif ordonné dans une structure L1_2 .

18. La valeur du moment magnétique orbital isotrope $m_{orb}^{3d,I}$ (section 3.2.3) déduite de la loi de variation 4.2 est en parfait accord avec celle obtenue pour l'angle magique γ^* : $m_{orb}^{3d,I} = m_{orb}^{3d,\gamma^*} = (0.21 \pm 0.02) \mu_B$ par atome de cobalt.

19. On ne peut considérer qu'il existe dans l'alliage préparé à 800 K (cristallisant partiellement dans une structure de type L1_2) une quelconque symétrie uniaxiale. Ainsi, la valeur de l'anisotropie du moment magnétique orbital a

	$m_{orb}^{A,3d}$	$m_{orb}^{\perp,3d}$	$m_{spin}^{effI,3d}$	$m_{spin}^{effA,3d}$
$T_g=690$ K	0.13 ± 0.02	0.30 ± 0.02	1.44 ± 0.10	0.20 ± 0.05
$T_g=800$ K	-0.02 ± 0.02	0.15 ± 0.02	1.60 ± 0.10	~ 0

TAB. 4.3 – Les résultats des mesures de dichroïsme magnétique circulaire effectuées en géométrie longitudinale aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt dans deux films minces d’alliage $Co_{25}Pt_{75}$ (température de croissance $T_g=690$ K) et $Co_{32}Pt_{68}$ ($T_g=800$ K). $m_{orb}^{A,3d}$, la différence du moment magnétique orbital 3d du cobalt mesuré selon la direction de croissance $[111]$ et dans le plan (111) ; $m_{orb}^{\perp,3d}$, le moment magnétique orbital mesuré perpendiculairement au plan de la couche; $m_{spin}^{effI,3d}$, le moment magnétique de spin; $m_{spin}^{effA,3d}$, l’anisotropie du moment magnétique de spin effectif. Les moments magnétiques sont donnés en μ_B par atome de cobalt. Le nombre de trous calculé dans la bande 3d est 2.25.

l’anisotropie du moment magnétique orbital trouvée dans ces films minces d’alliage épitaxiés autour de la concentration $CoPt_3$ (de l’ordre de $0.1 \mu_B$) sont en bon accord avec ceux obtenus par Weller [Weller et al. 1995] dans les multicouches Co/Au (pour quatre monocouches de cobalt, on obtient $m_{orb}^A=0.14 \mu_B$) et ceux prédits par Bruno [Bruno 1989] (pour une monocouche de cobalt libre, l’anisotropie du moment magnétique orbital calculée est de l’ordre de $0.2 \mu_B$ ²⁰). Avant de préciser le rôle possible joué par les atomes de platine dans l’apparition d’une forte anisotropie magnétocristalline, nous montrons que l’augmentation significative du moment magnétique orbital 3d dans le film mince le plus anisotrope (Tab. 4.3) est liée non pas à une augmentation du moment magnétique de spin 3d mais plutôt à l’hybridation particulière des orbitales 3d/5d et à des effets de champ cristallin (en d’autres termes à la structure fine de la densité d’états, cf. section 3.1.2).

Bien que la quantité déterminée directement à partir de la deuxième règle de somme (relation 3.9) soit un moment magnétique de spin effectif, nous avons montré dans la section 3.2 qu’il est possible de déterminer indépendamment les contributions de m_{spin} et m_{dip} . Ainsi, dans le cas d’une symétrie uniaxiale et pour un métal de transition 3d (comme c’est le cas par exemple pour l’alliage préparé à 690 K), la deuxième règle de somme peut s’écrire (relation 3.15) :

$$m_{spin}^{eff,\gamma} = \lambda + \beta \sin^2 \gamma = \Lambda_{exp}^{\gamma} \quad (4.3)$$

été simplement estimée à partir de la différence entre les valeurs du moment magnétique orbital mesurées à $\gamma=0$ et $\gamma=60^\circ$.

20. Dans le cas d’une monocouche de cobalt (surface libre), le moment magnétique orbital est bien évidemment plus grand dans le plan que hors du plan de la couche (Fig. 3.1).

où $\lambda = (m_{spin} - 7Q_{\perp}^*)$, $\beta = (21/2)Q_{\perp}^*$, et $Q_{\perp}^* = -2Q_{\parallel}^*$ (section 3.2.1) ²¹. Les valeurs des

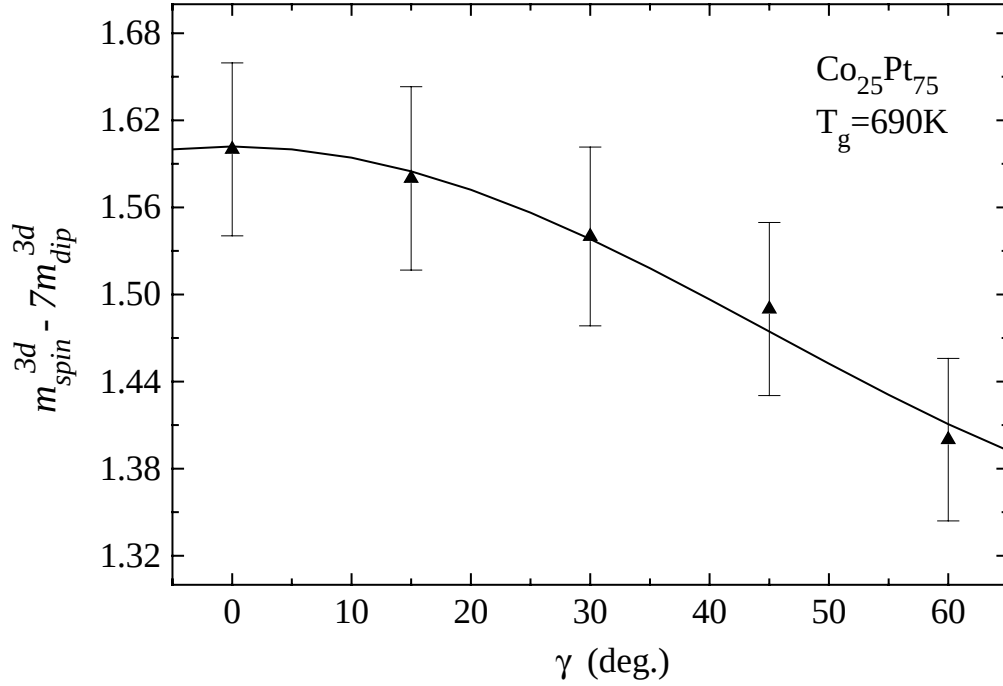


FIG. 4.6 – Le moment magnétique de spin effectif 3d (en μ_B /atome de cobalt) mesuré dans un film mince $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ élaboré à 690 K, en fonction de l'angle γ entre la direction du champ magnétique appliqué et la normale à la surface de l'échantillon (direction $[111]$). La courbe en trait plein est un ajustement en supposant que la loi de variation du moment magnétique de spin effectif 3d s'écrit: $m_{spin}^{eff,\gamma} = (m_{spin} - 7Q_{\perp}^*) + (21/2)Q_{\perp}^* \sin^2 \gamma$.

coefficients λ et β étant facilement déterminables expérimentalement (Fig. 4.6), on déduit, pour l'alliage préparé à 690 K, un moment magnétique de spin égal à $(1.44 \pm 0.10) \mu_B$ (par atome de cobalt) et un moment dipolaire magnétique égal à $-(0.019 \pm 0.003) \mu_B$ et $(0.009 \pm 0.002) \mu_B$ pour les contributions perpendiculaire et parallèle au plan de la couche ²². Bien entendu, pour un système 3d à haute symétrie, on peut, à plus forte raison, s'attendre à ce que le terme dipolaire magnétique soit négligeable (section 1.2.2) [Wu et Freeman 1994, Chen et al. 1995].

21. On suppose implicitement dans la relation 4.3 que le champ magnétique extérieur appliqué est suffisant pour aligner les moments magnétiques de spin suivant la direction de propagation des photons incidents (géométrie longitudinale).

22. Comme il l'a été vu pour le moment magnétique orbital, la valeur du moment magnétique de spin déterminé à l'angle magique γ^* est proche de celle déduite de la loi de variation 4.3: $m_{spin}^{eff,\gamma^*} = m_{spin} = (1.42 \pm 0.05) \mu_B$ (Fig. 4.6).

Ainsi, pour le film mince élaboré à 800 K, on peut écrire $m_{spin}^{eff,\gamma} \sim m_{spin}$ et déduire directement le moment magnétique de spin de l'application des règles de somme $((1.60 \pm 0.10) \mu_B$ par atome de cobalt). Alors que le moment magnétique orbital est augmenté par un facteur proche de deux pour le film mince élaboré à 690 K (Tab. 4.3), le moment magnétique de spin ne montre pas, dans la limite des incertitudes expérimentales, de variations significatives²³. L'augmentation du moment magnétique de spin effectif selon la direction [111] pour l'alliage préparé à 690 K (Fig. 4.6) doit être reliée à une augmentation significative du moment magnétique de spin (et par conséquent à une diminution de la largeur de bande) porté par les orbitales se trouvant dans le plan de la couche. Nous avons vu en effet que, dans le cas d'un métal de transition $3d$, le moment magnétique de spin effectif peut s'écrire sous la forme (relation 1.12):

$$m_{spin}^{eff,\alpha} = m_{spin} - 7m_{dip}^\alpha = -2 \sum_i \langle s_i \rangle \left[1 + \frac{7}{2} \langle Q_{i\alpha} \rangle \right] \quad (4.4)$$

où α désigne l'une des directions principales de la base cartésienne $\{xyz\}$. En mesurant le signal de dichroïsme magnétique circulaire selon deux directions orthogonales principales de la base, on obtient²⁴ [Stöhr 1995]:

$$\vec{k} \parallel x : m_{spin}^{eff,x} = -2 \{3\langle s_{yz} \rangle + 2\langle s_{3z^2-r^2} \rangle\} \sim 5m_{spin}^\perp \quad (4.5)$$

$$\vec{k} \parallel z : m_{spin}^{eff,z} = -2 \{-\langle s_{3z^2-r^2} \rangle + 3\langle s_{xy} \rangle + 3\langle s_{x^2-y^2} \rangle\} \sim 6m_{spin}^\parallel - m_{spin}^\perp \quad (4.6)$$

où $m_{spin}^{\perp(\parallel)}$ désigne le moment magnétique de spin porté par les orbitales hors du plan (dans le plan) de l'échantillon (en supposant que l'axe cristallographique z est suivant la normale à la surface de l'échantillon) et où l'on a supposé, en première approximation, que le moment magnétique de spin $m_{spin}^\perp$ porté par les orbitales $d_{3z^2-r^2}$, d_{xz} , et d_{yz} est identique. Les relations 4.5 et 4.6 indiquent que lorsque la largeur de bande diminue (par rapport à un système à haute symétrie) dans le plan xy (le moment magnétique de spin relatif aux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} tend à augmenter pour des métaux ferromagnétiques non saturés), le moment de spin effectif augmente dans la direction z . Ainsi, comme il l'a été vu pour le moment magnétique orbital (relations 3.6 et 3.7), le moment magnétique de spin effectif est d'autant plus augmenté selon une direction cristallographique que la largeur de bande relative aux orbitales pointant dans le plan perpendiculaire tend à diminuer. Puisque, dans l'alliage préparé à 690 K, la largeur de

23. Un tel résultat signifie simplement que le moment magnétique de spin, qui est pratiquement saturé dans les systèmes à base de cobalt, est moins sensible à l'environnement cristallographique que ne l'est le moment magnétique orbital [Rodríguez-López et al. 1998].

24. La valeur des éléments de matrice $\langle Q_{i\alpha} \rangle$ pour les cinq orbitales d_i est donnée dans la référence suivante [Stöhr et König 1995].

bande relative aux orbitales pointant dans la direction $[111]$ est plus grande que celle relative aux orbitales pointant dans les plans (111) (en raison de l'hybridation anisotrope entre les orbitales $3d$ du cobalt et $5d$ du platine), il est logique de trouver $m_{spin}^{eff,\perp} \geq m_{spin}^{eff,\parallel}$ ou encore, d'après la relation 4.4, $m_{dip}^{\parallel} \geq m_{dip}^{\perp}$.

4.2.2 De la nécessité d'un modèle simple pour l'anisotropie magnétocristalline dans les systèmes $3d/5d$

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, l'hybridation anisotrope entre les orbitales $3d$ du cobalt et $5d$ du platine favorise une forte anisotropie magnétocristalline dans l'alliage préparé à 690 K car elle engendre une modification significative de la largeur de bande relative aux orbitales pointant dans le plan et hors du plan de la couche (relations 3.6 et 3.7). En d'autres termes, puisque la valeur du moment magnétique orbital mesurée dans le plan de la couche est la même pour les échantillons élaborés à 690 et 800 K (Tab. 4.3), le rôle conjugué de l'hybridation et du champ cristallin est de placer de part et d'autre du niveau de Fermi des états (par exemple des états à caractère d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$) qui tendent, dans l'alliage le plus anisotrope, à augmenter le moment magnétique orbital perpendiculairement au plan de la couche et par conséquent l'anisotropie magnétocristalline perpendiculaire (relations 3.1 et 3.5). Puisqu'au deuxième ordre en théorie des perturbations l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est proportionnelle au carré de la constante de couplage spin-orbite (relations 3.2 et 3.5), on peut aussi se demander si le fort couplage spin-orbite des électrons $5d$ du platine n'a pas un rôle essentiel à jouer dans l'anisotropie magnétocristalline de ces composés. Ainsi dans les multicouches Co/Pd, Daalderop [Daalderop et al. 1994] a calculé une diminution significative de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline perpendiculaire lorsque l'on annulait artificiellement la constante de couplage spin-orbite des électrons $4d$ du palladium. Daalderop attribua cet effet à la présence au niveau de Fermi d'électrons $3d$ à caractère d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$, hybridés avec les électrons $4d$ du palladium. De tels états donnent une contribution importante à l'énergie d'anisotropie car ils possèdent, en moyenne, une constante de couplage spin-orbite bien supérieure à celle relative aux électrons du cobalt de caractère purement $3d$. Si une telle approche permet de reproduire avec succès les tendances expérimentales ²⁵, elle peut rester toutefois, aux yeux des expérimentateurs, assez absconse. Pour schématiser, l'étude de l'anisotropie magnétocristalline par des méthodes

²⁵. Ainsi dans les multicouches Co/Ag, on trouve, en raison de la plus faible hybridation $3d/4d$ et du plus grand remplissage de la bande $3d$, une anisotropie magnétocristalline bien inférieure à celle déterminée dans les multicouches Co/Pd, alors même que la constante de couplage spin-orbite des électrons $4d$ de l'argent est légèrement plus importante que celle du palladium [Daalderop et al. 1994].

ab initio se résume finalement à rechercher la présence d'un éventuel pic de la densité d'états au niveau de Fermi ²⁶. Aussi, on peut opposer à cette démarche une approche résolument plus simple, basée sur la théorie proposée par Bruno [Bruno 1989]: si les électrons $5d$ du platine sont polarisés en spin du fait de la forte hybridation $3d/5d$, on peut s'attendre à ce qu'une éventuelle anisotropie du moment magnétique orbital du platine (aussi faible soit-elle) puisse donner une contribution non négligeable à l'anisotropie magnétocristalline du fait du fort couplage spin-orbite $5d$ ($\xi^{Pt}/\xi^{Co} \sim 8.5$ [Solovyev et al. 1995]) (relation 3.2). Ainsi, d'après Solovyev [Solovyev et al. 1995], les atomes de cobalt ne seraient qu'une source de magnétisme pour les atomes de platine, et les électrons $5d$ du platine donneraient la contribution principale à l'anisotropie magnétocristalline perpendiculaire.

4.2.3 Seuils $L_{2,3}$ du platine

La figure 4.7 présente un seuil d'absorption typique des seuils $L_{2,3}$ du platine mesuré en géométrie longitudinale dans l'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$. Le signal de dichroïsme magnétique circulaire (corrigé du taux de polarisation circulaire) est aussi présenté ($\gamma=30^\circ$, $H=4$ T, $T=300$ K). Soulignons que le rapport signal sur bruit du signal de dichroïsme magnétique, bien qu'inférieur à celui obtenu dans le cas des seuils $L_{2,3}$ du cobalt, est toutefois remarquable puisque le coefficient d'absorption d'un film mince d'alliage CoPt_3 d'une épaisseur d'environ 50 nm n'est que de 0.03, *i.e.* plusieurs ordres de grandeur plus faible que le signal provenant des autres espèces chimiques présentes dans l'échantillon. Comme on le voit sur la figure 4.8, il existe pour l'échantillon préparé à 690 K une variation relativement faible (mais notable) de l'intensité du signal de dichroïsme magnétique circulaire lorsque l'on «force» les moments magnétiques de spin (sous l'action d'un champ magnétique extérieur) à s'éloigner de la direction normale à la surface de l'échantillon. Comme dans le cas des seuils $L_{2,3}$ du cobalt, cette variation signifie que le moment magnétique orbital $5d$ est anisotrope. Un tel résultat apporte donc la preuve expérimentale que les atomes de platine jouent un rôle, eux-mêmes, dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristalline dans les alliages CoPt_3 . Bien que le moment magnétique orbital des électrons $5d$ soit environ d'un ordre de grandeur plus faible que celui des électrons $3d$ (Tab. 4.3 et 4.4) et que la variation

26. Au deuxième ordre en théorie des perturbations, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est inversement proportionnelle à la différence d'énergie Δ_{ij} entre des états de caractère d_i et d_j . En outre, ce sont essentiellement les éléments de matrice $\langle d_{xy} | H_{so} | d_{x^2-y^2} \rangle$ et $\langle d_{yz} | H_{so} | d_{xz} \rangle$ qui contribuent à l'augmentation du moment magnétique orbital perpendiculaire et ainsi à l'anisotropie magnétocristalline perpendiculaire (en supposant que le moment magnétique orbital isotrope reste constant) (section 3.1.2). D'un point de vue théorique, on s'attache donc à regarder principalement quels sont les états qui sont proches du niveau de Fermi et à voir s'il y a éventuellement un confinement d'états à cette énergie particulière.

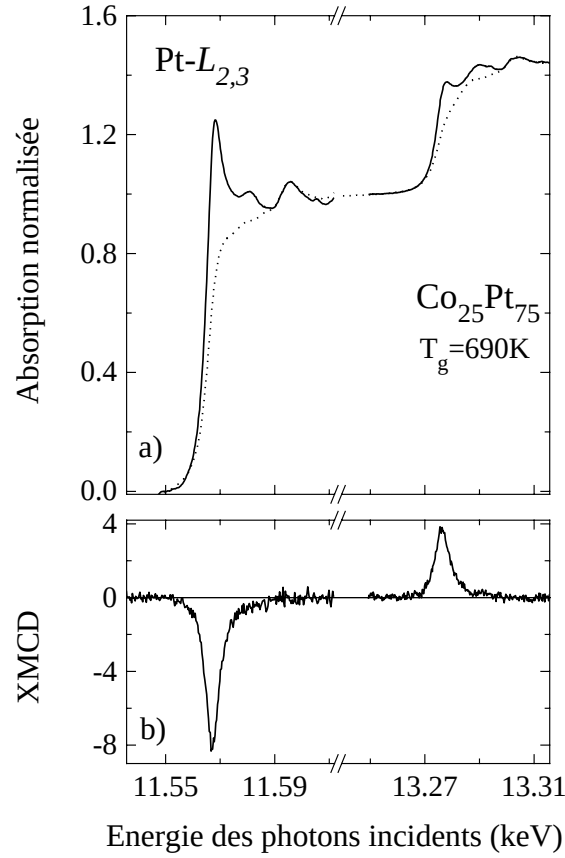


FIG. 4.7 – a) La section efficace d'absorption isotrope mesurée en détection totale de fluorescence (i) aux seuils $L_{2,3}$ du platine dans un film mince épitaxié $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ élaboré à 690 K (trait plein) (ii) aux seuils $L_{2,3}$ de l'or dans un composé polycristallin CuAu_3 (structure cfc) (pointillés). Les seuils d'absorption ont été normalisés dans un rapport 2.2 pour tenir compte de la dégénérescence des états de coeur $2p$ et de la différence entre les éléments de matrice $\langle 5d|r|2p_{3/2} \rangle$ et $\langle 5d|r|2p_{1/2} \rangle$ [Brown et al. 1977]. Nous avons supposé, avec une bonne approximation, que la section efficace d'absorption isotrope est égale à la demi-somme de la section efficace d'absorption mesurée pour une lumière polarisée circulairement droite et gauche [Schwickert et al. 1998]. La mesure du coefficient d'absorption de l'or permet de simuler les transitions vers les états du continuum (sections 1.3.3 et 4.1). b) Le signal de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils $L_{2,3}$ du platine, exprimé en pourcentage du saut de seuil L_3 et corrigé du taux de polarisation circulaire ($H=3\text{ T}$, $T=300\text{ K}$). Pour cette expérience en géométrie longitudinale, le champ magnétique extérieur (parallèle à la direction de propagation des photons incidents) a été appliqué à 30° de la normale à la surface de l'échantillon (la direction de croissance $[111]$).

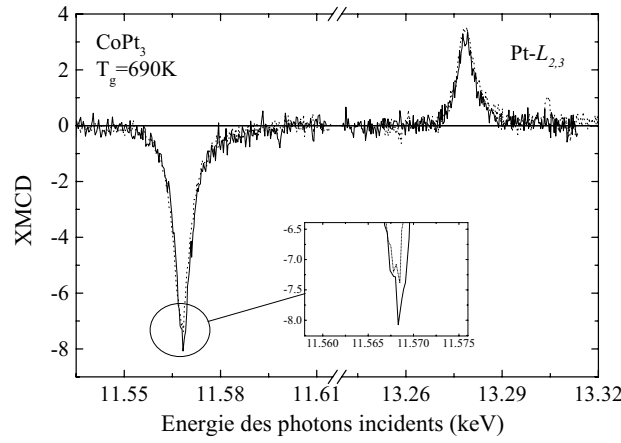


FIG. 4.8 – Le signal de dichroïsme magnétique circulaire (en pourcentage du saut de seuil L_3) mesuré aux seuils $L_{2,3}$ du platine dans un film mince d'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ élaboré à 690 K. Pour cette expérience en géométrie longitudinale, l'angle γ entre la direction du champ magnétique appliqué et la normale à la surface de l'échantillon (direction $[111]$) varie entre 10° et 45° . Trait plein, $\gamma = 10^\circ$; pointillés, $\gamma = 45^\circ$ ($H = 4$ T, $T = 300$ K). Le champ magnétique était suffisant pour aimanter l'échantillon à saturation. Le signal de dichroïsme magnétique circulaire n'est pas corrigé du taux de polarisation circulaire.

angulaire du signal de dichroïsme magnétique (et par conséquent du moment magnétique orbital $5d$) soit faible, la contribution de l'anisotropie du moment magnétique orbital $5d$ à l'anisotropie totale du système $3d/5d$ est amplifiée par l'existence du fort couplage spin-orbite $5d$. A ce stade, rappelons que si la théorie de Bruno n'est pas rigoureusement applicable dans les métaux de transition $5d$, elle permet de refléter les tendances expérimentales. Ainsi, on voit, dans le cas de l'alliage préparé à 800 K qui cristallise dans une structure à haute symétrie, que le moment magnétique orbital $5d$ est, dans la limite des incertitudes expérimentales, peu ou pas anisotrope (Tab. 4.4).

Comme nous l'avons vu, la détermination absolue de l'anisotropie du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin effectif (la détermination des moments magnétiques selon deux directions cristallographiques principales perpendiculaires) suppose, du point de vue théorique, que l'on connaisse la loi de variation des différents moments. Cette loi de variation s'obtient directement à partir de la dépendance angulaire des éléments de matrice $\langle gr | H_{so} | ex \rangle$ et de la symétrie cristalline (relation 3.5) [Abate et Asdente 1965]. Dans le cas d'électrons fortement relativistes (comme les électrons $5d$ du platine, par exemple), il faudrait, en toute rigueur, tenir compte du fait que des termes d'ordre supérieur (par exemple une dépendance en $\sin^4 \gamma$ dans

$\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ ($T_g=690$ K)			
γ	$m_{orb}^{5d} (\pm 0.004)$	$m_{spin}^{5d} (\pm 0.02)$	$m_{orb}^{5d}/m_{spin}^{5d} (\pm 0.02)$
10	0.058	0.22	0.26
30	0.052	0.23	0.22
45	0.049	0.22	0.22
60	0.044	0.24	0.18
$\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$ ($T_g=800$ K)			
γ	$m_{orb}^{5d} (\pm 0.005)$	$m_{spin}^{5d} (\pm 0.03)$	$m_{orb}^{5d}/m_{spin}^{5d} (\pm 0.03)$
30	0.053	0.23	0.23
80	0.057	0.24	0.24

TAB. 4.4 – Les moments magnétiques d'orbite et de spin 5d du platine (en μ_B/atome) mesurés dans les deux alliages $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ (température de croissance $T_g=690$ K) et $\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$ ($T_g=800$ K) étudiés. Puisqu'il ne dépend ni du taux de polarisation circulaire, ni du facteur de renormalisation (la section efficace d'absorption isotrope 5d par nombre de trous 5d), nous reportons le rapport $m_{orb}^{5d}/m_{spin}^{5d}$ dans la quatrième colonne. Les règles de somme ont été appliquées d'une manière similaire à celle présentée dans la section 4.1. Les moments magnétiques ont été corrigés de la fraction d'atomes de platine non magnétiques présents dans la couche de protection (section 2.2.2).

le cas d'une symétrie uniaxiale) pourraient représenter une contribution non négligeable à la loi de variation attendue dans un métal de transition 3d. Pour cette raison, il paraît difficile, voire impossible, de déterminer avec précision la valeur du moment magnétique orbital 5d dans le plan de la couche pour l'alliage élaboré à 690 K. Concernant le moment dipolaire magnétique, on voit que sa contribution est pratiquement négligeable dans le cas des électrons 5d car le moment magnétique de spin effectif ne présente, aux incertitudes expérimentales près, aucune anisotropie significative. Un tel résultat est en accord avec d'autres études expérimentales qui ont montré une forte diminution de la contribution du moment dipolaire magnétique pour les électrons fortement itinérants [Vogel et al. 1997, Finazzi et al. 1997].

4.3 L'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$

Nous avons vu dans la section précédente que les électrons 5d jouent certainement un rôle important dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristalline. Si tel est effectivement le

cas, on peut s'attendre à ce que l'anisotropie du moment magnétique orbital $5d$ soit encore plus grande dans des systèmes qui possèdent, macroscopiquement, une anisotropie magnétocristalline bien supérieure. Aussi, nous présentons dans cette section les résultats de mesures de dichroïsme magnétique circulaire aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt (en géométrie longitudinale et transverse) et du platine dans un alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ ordonné dans une structure de type L1_0 (section 2.3.1), où la constante d'anisotropie magnétocristalline uniaxiale est de l'ordre de $30 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ (c'est à dire 5 fois supérieure à celle mesurée dans l'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ élaboré à 690 K). Puisque la structure L1_0 est une structure périodique, elle est facilement modélisable d'un point de vue théorique, et peut - à ce titre - servir de test aux méthodes de calculs *ab initio* les plus avancées. Nous comparerons brièvement dans cette section les valeurs des moments magnétiques $5d$ obtenus expérimentalement à ceux calculés par une technique *ab initio*. Ces calculs ont été effectués par I. Galanakis [Grange et al. 1999] pour une structure L1_0 dans l'approximation LSDA au moyen d'une méthode FP-LMTO relativiste, *i.e.* une méthode dans laquelle les états électroniques sont calculés de manière auto-cohérente pour un hamiltonien qui tient compte du couplage spin-orbite.

4.3.1 Seuils $L_{2,3}$ du cobalt

Les expériences présentées dans cette section ont été réalisées à la fois à l'ESRF (géométrie longitudinale) et au LURE (géométrie transverse). Nous ne reviendrons que très brièvement sur l'analyse des données de dichroïsme magnétique aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $3d$ car elle a été déjà présentée en détails dans la section 4.2.

Géométrie longitudinale

La figure 4.9 montre les résultats des mesures de dichroïsme magnétique circulaire effectuées aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt sur l'échantillon $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. Comme précédemment (section 4.2.1), la forte diminution de l'intensité intégrée du signal de dichroïsme magnétique, observée lorsque l'on «force» les moments magnétiques de spin à s'éloigner de la normale à la surface de l'échantillon, signifie qu'il existe, pour cet échantillon, une anisotropie magnétocristalline perpendiculaire importante²⁷. En supposant l'existence d'une symétrie uniaxiale (dans le plan (001), toutes les

27. Un tel raisonnement n'est, en toute rigueur, valable que lorsque la bande de spin majoritaire est entièrement remplie (relation 3.4). Toutefois, il est *a priori* évident de trouver un moment magnétique orbital plus grand selon la direction de croissance puisque, en raison de la différence importante dans le nombre de liaisons Co-Pt hors du plan et dans le plan de la couche (pour l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ parfaitement ordonné, il n'a pas de liaisons Co-Pt dans le plan de la couche), la largeur de bande relative aux orbitales pointant dans la direction [001] est plus grande que celle relative aux orbitales pointant dans le plan (001) (section 3.1.2).

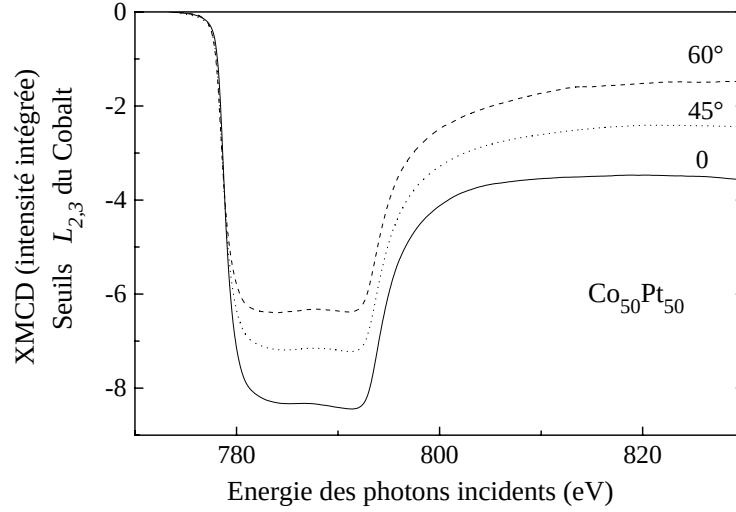


FIG. 4.9 – L'intensité intégrée du signal de dichroïsme magnétique circulaire (corrigée du taux de polarisation circulaire) mesurée aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt sur un film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ ($H=5$ T, $T=300$ K). Pour cette expérience en géométrie longitudinale, l'angle γ entre la normale à la surface de l'échantillon (direction $[001]$) et la direction du champ magnétique appliqué (parallèle à la direction de propagation des photons incidents) varie entre 0 et 60° . $\gamma=0$, trait plein, $\gamma=45^\circ$, pointillés; $\gamma=60^\circ$, tirets. Pour l'ensemble de ces expériences, le champ magnétique appliqué était suffisamment important pour aimanter l'échantillon à saturation.

directions sont, en première approximation, équivalentes pour une structure $L1_0$), il est possible de déterminer à la fois l'anisotropie du moment magnétique orbital et celle du moment magnétique de spin effectif d'une manière similaire à celle présentée dans la section 4.2.1 (Fig. 4.10). Nous rassemblons dans le tableau 4.5 les résultats d'une telle analyse. Soulignons que le nombre de trous dans la bande $3d$ du cobalt pour l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ (structure $L1_0$) et l'alliage CoPt_3 (structure $L1_2$) a été calculé par deux méthodes différentes (méthode FP-LMTO [Grange et al. 1999] et ASW (section 4.1), respectivement). Aussi est-il préférable, pour une comparaison quantitative entre ces deux systèmes, de raisonner en termes de moments magnétiques par nombre de trous²⁸. En accord avec les mesures macroscopiques (section 2.4) et la structure cristallographique très anisotrope de l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, on observe pour celui-ci une anisotropie du moment magnétique orbital $3d$ supérieure à celle de l'alliage $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ élaboré à 690 K ($m_{orb}^{A,3d}/n_h^{3d} = (0.078 \pm 0.008) \mu_B$ et $(0.058 \pm 0.009) \mu_B$, respectivement). Soulignons

²⁸. Un tel raisonnement, s'il peut paraître arbitraire, ce justifie toutefois dans la mesure où les quantités déterminées en XMCD sont des moments magnétiques par nombre de trous.

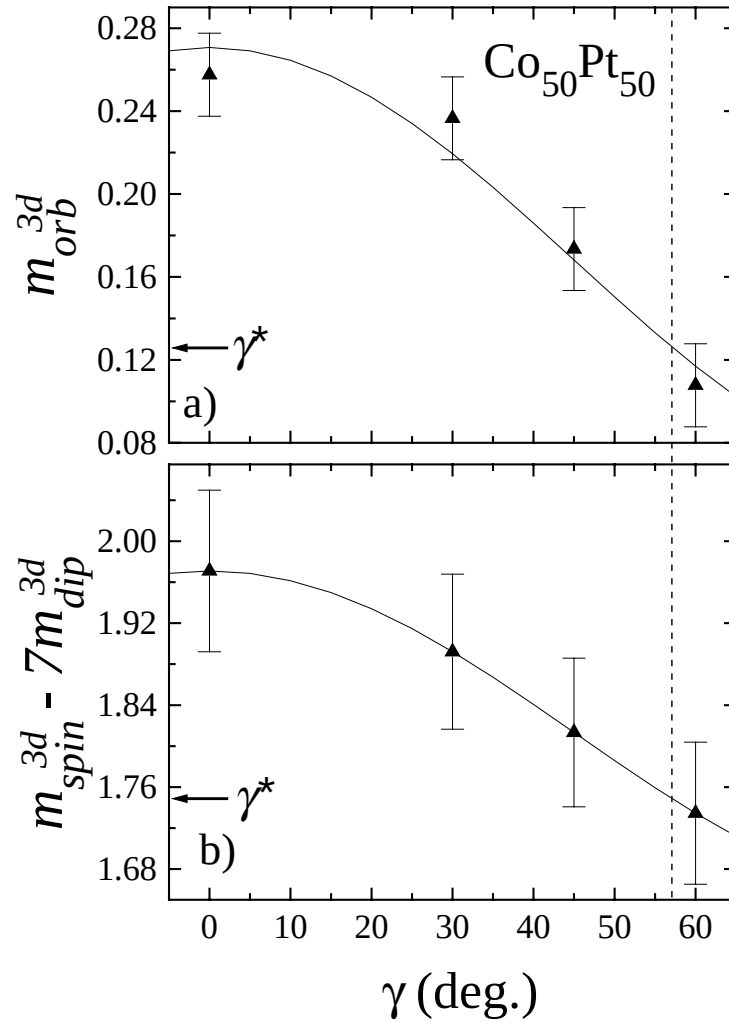


FIG. 4.10 – a) Le moment magnétique orbital 3d (en μ_B /atome de cobalt) mesuré dans un film mince $Co_{50}Pt_{50}$, en fonction de l'angle γ entre la direction du champ magnétique appliqué (parallèle à la direction de propagation des photons incidents) et la normale à la surface de l'échantillon (direction $[001]$). La courbe en trait plein est un ajustement en supposant, pour la variation du moment magnétique orbital 3d, la loi: $m_{orb}^{\gamma} = R_{\perp} + (R_{\parallel} - R_{\perp}) \sin^2 \gamma$ (relation 4.2). b) Le moment magnétique de spin effectif correspondant. La courbe en trait plein est un ajustement en supposant, pour la variation du moment magnétique de spin effectif 3d, la loi: $m_{spin}^{eff,\gamma} = (m_{spin} - 7Q_{\perp}^*) + (21/2)Q_{\perp}^* \sin^2 \gamma$ (relation 4.3). Les valeurs du moment magnétique orbital isotrope et du moment magnétique de spin, déduites des lois de variations précédentes, sont en parfait accord avec celles mesurées à l'angle magique γ^* .

	$m_{orb}^{A,3d}$	$m_{orb}^{\perp,3d}$	$m_{spin}^{effI,3d}$	$m_{spin}^{effA,3d}$
$\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$	0.20 ± 0.02	0.26 ± 0.02	1.76 ± 0.10	0.33 ± 0.06

TAB. 4.5 – Les résultats des mesures de dichroïsme magnétique circulaire effectuées en géométrie longitudinale aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt dans un film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. $m_{orb}^{A,3d}$, la différence du moment magnétique orbital 3d du cobalt mesuré selon la direction de croissance $[001]$ et dans le plan (001) ; $m_{orb}^{\perp,3d}$, le moment magnétique orbital mesuré selon la direction $[001]$; $m_{spin}^{effI,3d}$, le moment magnétique de spin; $m_{spin}^{effA,3d}$, l'anisotropie du moment magnétique de spin effectif. Les moments magnétiques sont donnés en μ_B par atome de cobalt. La valeur du nombre de trous dans la bande 3d (2.63) a été calculée par I. Galanakis pour une structure $L1_0$ (méthode FP-LMTO) [Grange et al. 1999].

toutefois qu'une plus grande anisotropie du moment magnétique orbital 3d ne signifie pas nécessairement que le moment magnétique orbital perpendiculaire (selon la direction de croissance) soit augmenté de manière significative (Tab. 4.3 et 4.5). La forte anisotropie chimique, caractéristique de la structure $L1_0$, tend bien évidemment à augmenter de manière significative le moment magnétique dipolaire (qui ne représente, pour les métaux de transition 3d, que l'anisotropie de la distribution des différences de charge électronique pour les états de spin «up» et «down», cf. relation 1.12). Ainsi, le moment dipolaire magnétique représente, selon la direction $[001]$, une contribution de l'ordre de $0.2 \mu_B$ au moment de spin effectif (Fig. 4.10) et ne peut donc être, à ce titre, négligé dans l'application de la deuxième règle de somme²⁹. Avant de conclure cette section, nous comparons dans le tableau 4.6 les résultats de nos mesures de dichroïsme magnétique à ceux obtenus théoriquement. Le moment magnétique de spin a été calculé directement en intégrant la densité d'états partielle à l'intérieur de chaque sphère «muffin-tin». On a négligé la faible contribution de la région interstitielle au moment magnétique de spin total (typiquement un ordre de grandeur plus faible que le moment magnétique de spin du platine) car il est difficile de l'attribuer à un atome spécifique. Les moments magnétiques orbitaux calculés sont purement induits par le couplage spin-orbite et aucune polarisation orbitale [Brooks 1985] n'a été introduite dans le calcul. Aussi, si on peut s'attendre à un accord relativement satisfaisant entre les moments magnétiques de spin déterminés expérimentalement et théoriquement (Tab. 4.6), il n'est *a priori* pas étonnant que les calculs LSDA sous-estiment de manière significative les

29. Puisque le nombre de liaisons Co-Pt est plus important perpendiculairement au plan de la couche que dans le plan de la couche, il est logique de trouver $m_{spin}^{eff,\perp} \geq m_{spin}^{eff,\parallel}$ ($m_{dip}^{\parallel} \geq m_{dip}^{\perp}$) dans l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ (relations 4.5 et 4.6).

γ	$m_{orb}^{3d,Exp} (\pm 0.02)$	$m_{orb}^{3d,Th}$
0	0.26	0.11
30	0.24	0.09
45	0.17	0.08
60	0.11	0.05
$m_{spin}^{3d,\gamma(*)} (\pm 0.10)$	$m_{spin}^{3d,var} (\pm 0.10)$	$m_{spin}^{3d,Th}$
1.73	1.76	1.79

TAB. 4.6 – Le moment magnétique orbital 3d du cobalt ($m_{orb}^{3d,Exp}$) déterminé expérimentalement par des mesures de dichroïsme magnétique circulaire dans un film mince d’alliage $Co_{50}Pt_{50}$ (structure $L1_0$), en fonction de l’angle γ (en deg.) entre la normale à la surface de l’échantillon (direction $[001]$) et la direction du champ magnétique extérieur appliqué. Au bas du tableau sont indiquées les valeurs du moment magnétique de spin déterminées (i) à l’angle magique γ^* ($m_{spin}^{3d,\gamma(*)}$) et (ii) à partir de la loi de variation du moment magnétique de spin effectif ($m_{spin}^{3d,var}$) (relation 4.3). L’ensemble de ces valeurs peut être comparé avec les valeurs théoriques ($m_{orb}^{3d,Th}$ et $m_{spin}^{3d,Th}$, reportées dans la troisième colonne) calculées par une méthode FP-LMTO relativiste dans l’approximation LSDA. La valeur calculée du nombre de trous dans la bande 3d du cobalt est 2.63. Les moments magnétiques sont exprimés en μ_B par atome de cobalt.

moments magnétiques orbitaux³⁰. Toutefois, les variations relatives (calculée et expérimentale) du moment magnétique orbital en fonction de l’angle d’incidence γ sont similaires. Ceci montre la validité d’une telle approche théorique.

Géométrie transverse

Nous avons vu au chapitre 3 qu’une géométrie particulière (et *a priori* interdite) offre la possibilité de déterminer en une seule mesure, pour un métal de transition 3d, à la fois l’anisotropie du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin effectif. Comme souligné, l’existence d’un signal de dichroïsme magnétique circulaire pour cette géométrie trans-

30. Dans le cas du cobalt massif hexagonal compact, les moments magnétiques d’orbite et de spin 3d déterminés par dichroïsme magnétique circulaire sont respectivement égaux à 0.153 et 1.55 μ_B (par atome de cobalt). Il a été montré que les calculs LSDA sous-estiment les moments magnétiques orbitaux dès lors qu’un terme supplémentaire (et provenant de la théorie atomique) «la polarisation orbitale» (OP) n’est pas introduit dans les calculs. Ainsi, si le moment magnétique orbital du cobalt hcp massif calculé dans l’approximation LSDA-OP est en bon accord avec celui mesuré expérimentalement (0.14 μ_B), le moment correspondant calculé sans polarisation orbitale n’est que de 0.09 μ_B [Eriksson et al. 1990, Söderlind et al. 1992].

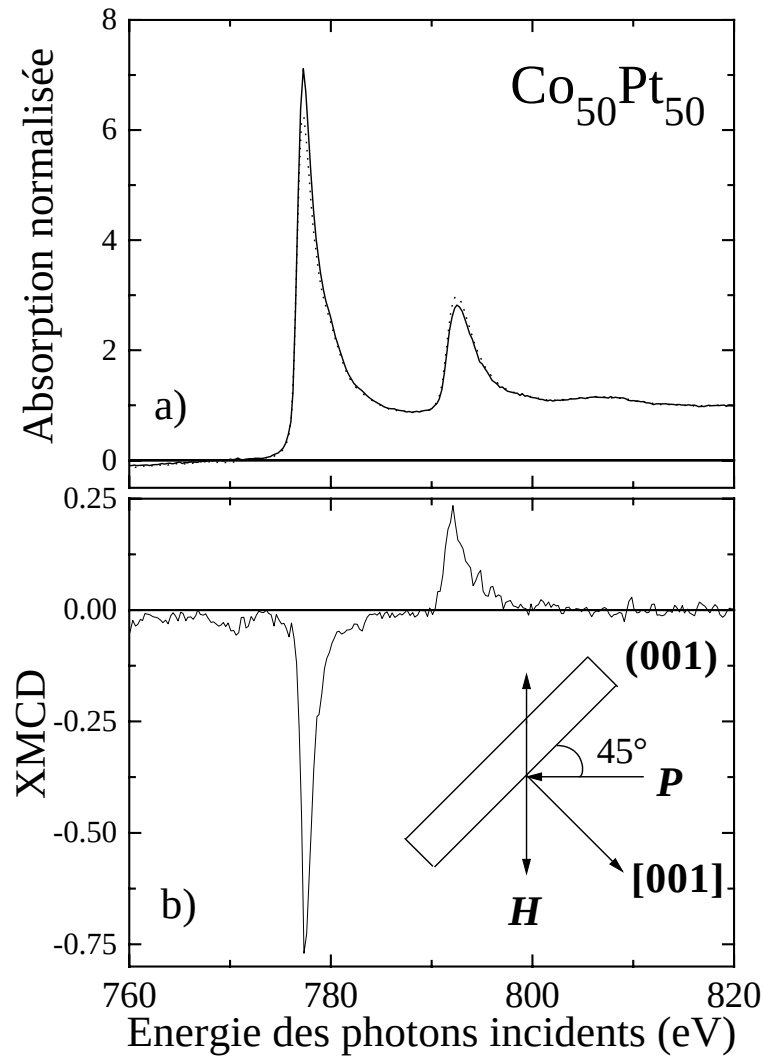


FIG. 4.11 – a) Les spectres d'absorption mesurés en géométrie transverse aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt dans un film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. Pour cette expérience, le champ magnétique extérieur H (parallèle à la direction du moment magnétique de spin) a été appliqué (i) à 45° de la direction $[001]$ (la direction normale à la surface de l'échantillon) (ii) perpendiculairement à la direction de propagation des photons incidents P . Les traits pleins et les pointillés correspondent aux deux orientations opposées de H . b) Le signal de dichroïsme magnétique circulaire correspondant (non corrigé du taux de polarisation circulaire) mesuré à température ambiante pour un champ magnétique appliqué de 5 T.

verse résulte simplement, pour un métal de transition $3d$, de la non colinéarité entre le moment magnétique de spin et le moment magnétique orbital (dipolaire). A titre d'exemple, nous illustrons dans cette section la faisabilité de telles mesures et montrons que les résultats obtenus en géométries longitudinale et transverse sont, aux incertitudes expérimentales près, en très bon accord. Comme on le voit sur la figure 4.11, l'intensité du signal de dichroïsme magnétique circulaire est, en géométrie transverse, relativement faible car, dans ce cas, on ne mesure plus les moments magnétiques mais leur anisotropie ³¹. Pour un angle d'incidence de 45° , on déduit facilement des règles de somme (relations 3.18 et 3.19) (i) l'anisotropie du moment magnétique orbital $3d$ ($m_{orb}^{A,3d} = m_{orb}^\perp - m_{orb}^\parallel = (0.19 \pm 0.04) \mu_B$ par atome de cobalt) (ii) l'anisotropie du moment magnétique de spin effectif $3d$ ($m_{spin}^{effA,3d} = -7(m_{dip}^\perp - m_{dip}^\parallel) = (0.45 \pm 0.10) \mu_B$ par atome de cobalt). Puisque ces deux valeurs sont proches de celles déterminées à partir des mesures en géométrie longitudinale (Tab. 4.5), ce résultat souligne l'intérêt d'effectuer des mesures en géométrie transverse car il est possible dans ce cas de déterminer, en une seule mesure, l'anisotropie du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin effectif (dans les métaux de transition $3d$). Cependant, cette méthode de détection n'est applicable, de manière rigoureuse, que sous certaines approximations (section 3.2.2). En particulier, dans les métaux de transition $5d$, les métaux de terre rare ou les actinides (pour lesquels le couplage spin-orbite n'est pas négligeable devant les paramètres de champ cristallin), on peut s'attendre à ce que les moments magnétiques orbitaux et dipolaires restent colinéaires au moment magnétique de spin même lorsque l'on s'éloigne d'une direction de facile ou de difficile aimantation.

4.3.2 Seuils $L_{2,3}$ du platine

Nous présentons sur la figure 4.12 les signaux de dichroïsme magnétique circulaire mesurés en géométrie longitudinale aux seuils $L_{2,3}$ du platine dans le film mince $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ étudié. Par rapport à l'échantillon $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ élaboré à 690 K, la dépendance angulaire du signal de dichroïsme magnétique est nettement plus importante et indique donc que l'anisotropie du moment magnétique orbital $5d$ est loin d'être négligeable dans l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ (Tab. 4.7). Ce résultat expérimental, reproduit quantitativement par la théorie ³², suggère que l'anisotropie du moment magnétique orbital $5d$ a un rôle important à jouer dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristal-

31. Par comparaison, l'effet dichroïque magnétique est de l'ordre de 70% au seuil L_3 en géométrie longitudinale, alors qu'il n'est que d'environ 10% en géométrie transverse.

32. La valeur absolue des moments magnétiques orbitaux calculée dans une approximation LSDA (sans polarisation orbitale) est sous-estimée par la théorie (section 4.3.1).

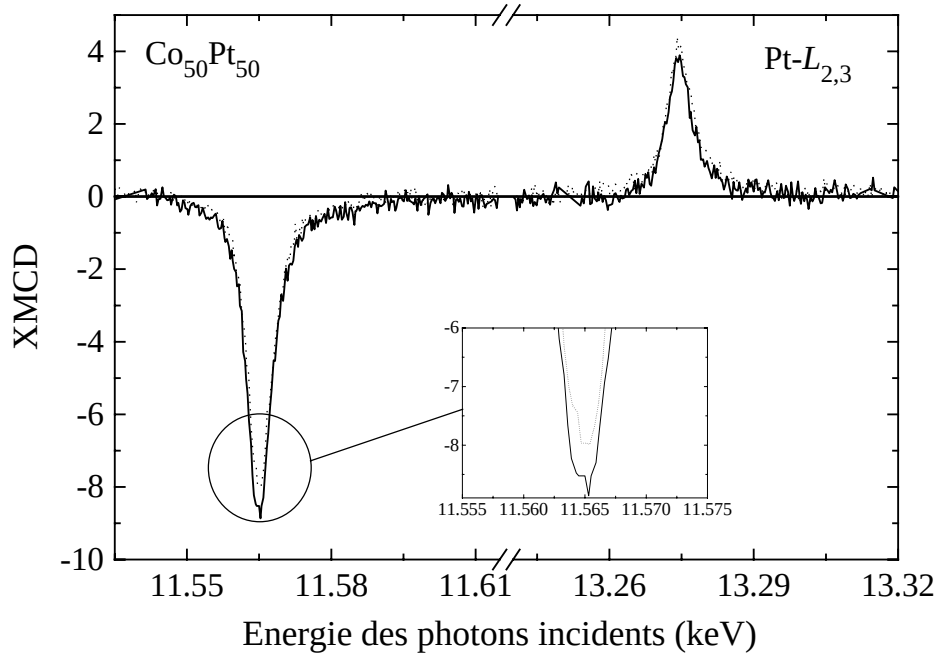


FIG. 4.12 – Le signal de dichroïsme magnétique circulaire (en pourcentage du saut de seuil L_3) mesuré aux seuils $L_{2,3}$ du platine dans un film mince d'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. Pour cette expérience en géométrie longitudinale, l'angle γ entre la direction du champ magnétique appliqué (suffisant pour aimanter l'échantillon à saturation) et la direction $[001]$ (la normale à la surface de l'échantillon) varie entre 10° et 60° . Trait plein, $\gamma=10^\circ$; pointillés, $\gamma=60^\circ$ ($H=5\text{ T}$, $T=300\text{ K}$). Le signal de dichroïsme magnétique circulaire n'est pas corrigé du taux de polarisation circulaire. La variation «abrupte» du signal XMCD observée à 11.565 keV résulte simplement du faible bruit inhérent à l'expérience.

line perpendiculaire³³. Pour les raisons invoquées précédemment (section 4.2.2), il est *a priori* difficile de pouvoir déterminer la contribution effective de l'anisotropie du moment magnétique orbital $5d$ à l'anisotropie magnétocristalline totale. Nous reviendrons en détails sur ce point dans la section 4.4.2. Soulignons enfin que l'augmentation du moment magnétique de spin $5d$ dans le système $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ (le moment magnétique de spin mesuré dans l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ est environ une fois et demi plus grand que celui déterminé dans les systèmes CoPt_3 (Tab. 4.4 et 4.7)) doit être attribuée simplement à l'augmentation significative dans le nombre de coordination Co-Pt, car ce sont les atomes de cobalt qui sont à l'origine de la polarisation en spin des atomes de

³³. Puisque le moment magnétique orbital $5d$ est plus grand selon la direction $[001]$ que dans le plan (001) (Tab. 4.7), on peut s'attendre, en première approximation, à ce que les électrons $5d$ favorisent, au même titre que les électrons $3d$, une anisotropie magnétocristalline perpendiculaire au plan de la couche.

γ	$m_{orb}^{5d,Exp} (\pm 0.01)$	$m_{orb}^{5d,Th}$	$m_{spin}^{5d,Exp} (\pm 0.03)$	$m_{spin}^{5d,Th}$	$m_{orb}^{5d,Exp}/m_{spin}^{5d,Exp} (\pm 0.02)$
10	0.09	0.06	0.35	0.37	0.27
60	0.06	0.03	0.36	0.37	0.16

TAB. 4.7 – Les moments magnétiques d’orbite et de spin 5d du platine ($m_{orb}^{5d,Exp}$, $m_{spin}^{5d,Exp}$) mesurés dans un film mince d’alliage $Co_{50}Pt_{50}$ (cristallisant dans une structure $L1_0$) et calculés par une méthode FP-LMTO relativiste ($m_{orb}^{5d,Th}$, $m_{spin}^{5d,Th}$). Les moments magnétiques sont exprimés en μ_B par atome de platine. Puisqu’il ne dépend ni du taux de polarisation circulaire ni du facteur de renormalisation, nous avons aussi reporté dans la sixième colonne le rapport $m_{orb}^{5d,Exp}/m_{spin}^{5d,Exp}$. Les règles de somme ont été appliquées d’une manière similaire à celle présentée dans la section 4.1. En particulier, les transitions vers les états de conduction de symétrie d et s ont été retranchées du spectre d’absorption expérimental en mesurant le spectre d’absorption $L_{2,3}$ de l’or dans un échantillon polycristallin $Cu_{50}Au_{50}$. La différence du nombre de trous dans la bande 5d du platine et la bande 5d de l’or (1.09) a été calculée par la méthode FP-LMTO [Grange et al. 1999]. La contribution du moment dipolaire magnétique au moment magnétique de spin effectif a été négligée en raison du caractère fortement délocalisé des électrons 5d (section 1.2.2). Les moments magnétiques ont été corrigés de la fraction d’atomes de platine non magnétiques présents dans la couche tampon (section 2.3.1).

platine [Ebert et al. 1991].

4.4 Discussion

Nous discutons dans cette section des principaux résultats obtenus à partir des mesures de dichroïsme magnétique circulaire dans les différents alliages Co_xPt_{1-x} étudiés en nous attachant à préciser le rôle spécifique joué par les éléments 3d et 5d dans l’apparition d’une forte anisotropie magnétocristalline.

4.4.1 L’anisotropie 3d

En accord avec les études précédentes [Weller et al. 1995] et les prédictions théoriques de Bruno [Bruno 1989], nous avons vu qu’il existait, pour des systèmes de basse symétrie, une anisotropie tout à fait significative du moment magnétique orbital 3d (jusqu’à environ $0.2 \mu_B$ pour un film mince d’alliage $Co_{50}Pt_{50}$ cristallisant dans une structure $L1_0$). Nous avons montré que l’apparition d’une forte anisotropie du moment magnétique orbital dans les alliages Co_xPt_{1-x}

Echantillon	$E_{MCA}^{XMCD} (3d) (\pm 0.3)$	$E_{MCA}^{Macr} (\pm 20\%)$
Co ₃₂ Pt ₆₈	+0.3	-0.02
Co ₂₅ Pt ₇₅	-2.2	-0.2
Co ₅₀ Pt ₅₀	-3.4	-1.0

TAB. 4.8 – L'anisotropie magnétocristalline (E_{MCA}^{XMCD} , en meV par atome de cobalt) déduite des mesures de dichroïsme magnétique circulaire (en appliquant la relation 3.3 pour une constante de couplage spin-orbite 3d de 68 meV [Solovyev et al. 1995]). Par comparaison, la valeur correspondante (E_{MCA}^{Macr} , en meV par maille élémentaire) déduite des mesures macroscopiques (Tab. 2.6) est aussi présentée ($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg}$).

était liée à une différence significative dans le nombre de liaisons Co-Pt hors du plan et dans le plan de la couche. Comme suggéré dans la section 2.4, la forte anisotropie magnétocristalline de ces films minces d'alliage provient donc principalement de la modulation chimique de composition à longue distance [Razee et al. 1999]. Dans les films minces d'alliage élaborés autour de la composition CoPt₃ (films minces Co₂₅Pt₇₅ et Co₃₂Pt₆₈), nous avons vu que l'augmentation de l'anisotropie du moment magnétique orbital est reliée directement à une augmentation du moment magnétique orbital selon la direction de croissance³⁴. Cette augmentation significative du moment magnétique orbital dans l'alliage Co₂₅Pt₇₅ peut s'expliquer (i) par des effets de champ cristallin (ii) par l'hybridation 3d/5d. En particulier on peut penser que, dans cet alliage, des états de même nombre quantique orbital m_l (des états d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{xz} , d_{yz}) se trouvent placés de part et d'autre du niveau de Fermi avec une séparation en énergie bien plus faible que celle rencontrée dans le cas d'un alliage qui possède une structure cristallographique à haute symétrie (cas de l'alliage Co₃₂Pt₆₈ élaboré à 800 K) (section 3.1.2). Rappelons toutefois que si l'anisotropie magnétocristalline perpendiculaire est proportionnelle à l'anisotropie du moment magnétique orbital m_{orb}^A , elle n'est, dans le cas général, aucunement liée à une augmentation du moment magnétique orbital $m_{orb}^\perp$, mesuré perpendiculairement au plan de la couche ($m_{orb}^\perp/n_h=0.13$ (0.10) et $m_{orb}^A/m_{orb}^I=0.6$ (1.5) pour l'alliage Co₂₅Pt₇₅ (Co₅₀Pt₅₀)).

Si la relation de Bruno ($E_{MCA} \sim -\xi \cdot m_{orb}^A$) permet de comprendre les phénomènes mis en jeu à l'échelle microscopique dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristalline, elle suppose (i) que la constante de couplage spin-orbite ξ soit plus faible que les paramètres de champ cristallin Δ_{cf} (ii) que le couplage d'échange Δ_{ex} soit plus grand que la largeur de bande

³⁴. Nous rappelons que, dans ces deux systèmes, la valeur du moment magnétique orbital dans le plan de la couche est, aux incertitudes expérimentales près, similaire (Tab. 4.3).

W et elle néglige toute déformation de la surface de Fermi. Aussi, une telle relation conduit à des valeurs de E_{MCA} largement supérieures à celles déduites de mesures macroscopiques (Tab. 4.8). Des modèles plus sophistiqués tels que celui développé par van der Laan [van der Laan 1998b] ne peuvent pas non plus reproduire quantitativement les résultats macroscopiques car ils sont basés sur les mêmes approximations (section 3.1) ³⁵.

4.4.2 L'anisotropie 5d

Les mesures de dichroïsme magnétique circulaire effectuées aux seuils $L_{2,3}$ du platine ont montré qu'il existait aussi une anisotropie du moment magnétique orbital 5d. En considérant, en première approximation, que l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est proportionnelle à la fois à l'anisotropie du moment magnétique orbital et au couplage spin-orbite, cette anisotropie du moment magnétique orbital 5d indique que les électrons 5d fortement relativistes peuvent jouer un rôle, eux-mêmes, tout à fait prépondérant pour l'anisotropie magnétique perpendiculaire dans les systèmes $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Une telle hypothèse est corroborée par (i) l'augmentation significative de l'anisotropie du moment magnétique orbital 5d avec l'anisotropie magnétocristalline déterminée macroscopiquement (ii) le fait que l'énergie d'anisotropie magnétocristalline soit nettement plus faible dans les multicouches Co/Au [Beauvillain et al. 1994] que dans les multicouches Co/Pt, alors même que la constante de couplage spin-orbite de l'or est légèrement plus grande que celle du platine. Ainsi, puisque les métaux de transition de fin de série ont une bande d pratiquement remplie, leur polarisation en spin (orbitale) sera considérablement réduite et il est logique que l'effet du fort couplage spin-orbite soit en partie annihilé.

Puisque la constante de couplage spin-orbite des électrons 5d est du même ordre de grandeur que les paramètres de champ cristallin et que le couplage d'échange, il est clair que les relations 3.3 et 3.4 ne sont certainement pas applicables dans le cas du platine. Il paraît donc difficile d'estimer réellement la contribution effective des électrons 5d à l'anisotropie magnétocristalline ³⁶. Par comparaison, les calculs de structure électronique les plus récents dans les systèmes

35. L'expression analytique du terme de «spin-flip» qui introduit le moment dipolaire magnétique (relation 3.4) n'a pu être obtenue qu'en supposant $\Delta_{ex} \gg \xi$. Dans notre cas particulier, $m_{orb}^\uparrow$ et $m_{orb}^\downarrow$ sont de signes opposés [Galanakis 1999]; et l'anisotropie du moment de spin effectif $m_{spin}^{eff,A}$ est de même signe que l'anisotropie du moment magnétique orbital m_{orb}^A (Tab. 4.3 et 4.5). Ainsi l'utilisation de la relation de van der Laan ne conduirait qu'à augmenter (en valeur absolue) l'anisotropie magnétocristalline locale.

36. En appliquant «naïvement» la relation 3.3, la contribution des électrons 5d du platine à l'énergie d'anisotropie magnétocristalline serait de l'ordre de -5 meV par atome de platine dans l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. Si le moment magnétique orbital dans la bande de spin majoritaire était négligeable pour les électrons 3d, il est de l'ordre de grandeur de celui de la bande de spin minoritaire pour les électrons 5d [Galanakis 1999]. Aussi, la valeur déduite à partir de la relation 3.3 est certainement sous-estimée. Soulignons enfin que si le terme dipolaire magnétique est négligeable

$\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ [Razee et al. 1997, Grange et al. 1999] ont des difficultés certaines à mettre en exergue les paramètres pertinents à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline et aboutissent souvent à des valeurs d'anisotropie magnétocristalline qui s'écartent de manière importante de celles déterminées macroscopiquement. Ainsi, la valeur calculée pour la structure ordonnée L1_0 de l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ est de -2.2 meV par maille élémentaire [Grange et al. 1999], ce qui est encore loin de la valeur déterminée expérimentalement pour un monocristal massif (-1.3 meV par maille élémentaire).

dans le cas du platine, des études récentes dans les alliages FePd ont montré que l'anisotropie du moment de spin effectif $4d$ pourrait représenter une contribution significative à l'énergie d'anisotropie magnétocristalline [Kamp et al. 1999].

Conclusion générale

L'origine microscopique de l'anisotropie magnétocristalline a été débattue pendant plus de cinquante ans [van Vleck 1937]. Jusqu'au milieu des années quatre-vingt, les expérimentateurs ne disposaient que de modèles phénoménologiques pour caractériser l'anisotropie magnétocristalline et n'ont pu que constater le lien particulier existant entre les propriétés structurales et les variations de l'anisotropie magnétocristalline. L'apport de ce travail a été de mettre en évidence les paramètres physiques pertinents qui gouvernent, à une échelle microscopique, la forte anisotropie magnétocristalline observée dans les films minces d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ élaborés par EJM. L'originalité de cette étude provient essentiellement de la technique employée pour caractériser les propriétés magnétiques microscopiques (le dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X) mais également de la détermination précise de la structure de ces couches monocristallines (anisotropie structurale locale, extension des effets d'ordre chimiques).

Des conclusions partielles ont été présentées à la fin des chapitres 2 et 4; aussi, nous résumons ci-dessous les résultats de structure et de magnétisme les plus significatifs obtenus dans les films d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

► En raison de la tendance naturelle à la ségrégation des atomes de platine à la surface libre lors du co-dépôt, un choix approprié de la température de dépôt et de la symétrie du substrat peut permettre de «fabriquer» par EJM (*i*) des phases métastables (CoPt_3 (111) et Co_3Pt (0001)) qui consistent en une alternance de plans enrichis et appauvris en platine selon la direction de croissance (*ii*) des phases stables ordonnées à un seul variant (CoPt (001)). Cette «surstructure d'orientation» [Néel 1954], qui apparaît à courte (alliage CoPt_3) ou à longue (alliage CoPt) distance, tend à modifier de manière significative les propriétés magnétiques observées macroscopiquement.

► Les mesures de XMCD effectuées au seuils $L_{2,3}$ du cobalt et du platine ont montré, en accord avec les prédictions théoriques de Bruno [Bruno 1989] et de récentes études expérimentales [Weller et al. 1995], que l'anisotropie magnétocristalline déterminée macroscopiquement était liée, à une échelle microscopique, à l'anisotropie du moment magnétique orbital $3d$. Puisque la

différence de la valeur du moment magnétique orbital $3d$ (mesurée selon la normale à la surface de l'échantillon et dans le plan de la couche) est directement reliée à la différence dans la largeur de bande relative aux orbitales pointant hors du plan (dans le plan) de la couche; nous avons pu comprendre, en relation avec les mesures structurales, la forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire observée dans les films minces d'alliage CoPt et CoPt₃. Même si le modèle de Bruno n'est pas applicable, en toute rigueur, aux éléments lourds tels que le platine; la diminution du moment magnétique orbital $5d$, observée lorsque les moments magnétiques de spin sont «forcés» (sous l'action d'un champ magnétique extérieur) à s'éloigner de la direction de facile aimantation, semble indiquer que les électrons $5d$ jouent aussi un rôle dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire.

En relation avec les autres études expérimentales sur des films minces d'alliage et les développements théoriques récemment proposés, plusieurs prolongements à ce travail peuvent être envisagés.

Nouvelles phases métastables

Puisque des phénomènes de mise en ordre ont été aussi observés dans les films minces d'alliage FePt [Farrow et al. 1998] et FePd [Gehanno et al. 1997, Caro et al. 1998], on peut penser que des alliages FePd₃, Fe₃Pd et Fe₃Pt (élaborés par EJM ou pulvérisation cathodique) pourraient présenter des propriétés structurales et magnétiques tout à fait similaires à celles observées dans les films minces d'alliage Co_xPt_{1-x}.

Anisotropie magnétocristalline et dichroïsme magnétique linéaire

En s'inspirant du traitement en théorie des perturbations proposé par Bruno, van der Laan [van der Laan 1999] a montré récemment que l'anisotropie magnétocristalline est directement reliée à l'anisotropie de la partie angulaire de l'interaction spin-orbite. Puisque cette quantité est accessible par des mesures de dichroïsme magnétique linéaire, on peut s'attendre à un regain d'intérêt pour cette technique de spectroscopie.

Validité de la relation de Bruno pour $T \neq 0$

Un point tout à fait important (et rarement discuté par les expérimentateurs) est que la relation de Bruno n'est *a priori* valable qu'à $T=0$ K (cf. chap. 3). Il serait intéressant d'étudier la dépendance en température de cette relation en réalisant à la fois des mesures de dichroïsme

magnétique circulaire (par exemple des mesures en géométrie transverse) et des mesures de couple magnétique.

Seuil K des métaux de transition $3d$

Encore aujourd'hui, les mécanismes à l'origine de l'apparition d'un signal XMCD au seuil K des métaux de transition $3d$ (transitions $1s \rightarrow 4p$) sont mal compris. Des calculs ont toutefois suggéré que le signal XMCD à ce seuil d'absorption est principalement déterminé par la valeur du moment magnétique orbital $3d$ [Igarashi et Hirai 1996]. Afin de confirmer la validité de cette approche, on pourrait envisager des expériences au seuil K du cobalt dans des systèmes qui possèdent une forte anisotropie magnétocristalline, *i.e* une forte variation angulaire du moment magnétique orbital $3d$. Les films minces d'alliage CoPt seraient certainement d'excellents candidats pour une telle étude.

Annexes

Annexe A

Mesure du coefficient d'absorption

Cette annexe passe en revue les différentes techniques qui, du point de vue expérimental, permettent de déterminer le coefficient d'absorption ou à défaut une quantité qui lui est proportionnelle. En particulier, nous nous attachons à présenter les différents avantages et limitations de ces techniques suivant le type d'échantillon étudié (matériau massif, film mince), l'environnement expérimental (présence ou non de champ magnétique) et l'information recherchée (sensibilité à la surface ou au volume).

Détection en transmission

La méthode la plus directe pour mesurer un coefficient d'absorption est la détection en transmission. Elle consiste simplement à mesurer le nombre de photons avant et après passage dans l'échantillon. L'épaisseur sondée est bien évidemment l'épaisseur de l'échantillon lui-même. Cette méthode, qui permet l'utilisation d'un champ magnétique intense, est toutefois peu employée dans le domaine des X «mous» (typiquement, pour des énergies inférieures à 2 keV) car la profondeur de pénétration des photons est relativement faible (de l'ordre de quelques dizaines de nm pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transmission $3d$). Ainsi, il faut non seulement préparer des échantillons relativement minces mais aussi les déposer sur des substrats transparents au rayonnement X. Cette dernière condition reste bien entendu valable à plus haute énergie car la profondeur de pénétration de photons de 12keV (seuils $L_{2,3}$ du platine) est d'environ quelques microns. Dans le cas de films minces déposés sur des substrats absorbants, il faut donc choisir d'autres méthodes de détection qui mesurent non pas directement le processus d'absorption mais des processus qui en découlent.

Détection de courant

La détection de courant consiste à mesurer le nombre d'électrons émis suite au processus d'absorption. Ces électrons sont soit des photoélectrons, soit des électrons Auger (des électrons émis lors de la désexcitation du trou de coeur) ¹. Puisque (i) l'énergie cinétique des électrons Auger est indépendante de l'énergie des photons incidents (ii) l'intensité du pic Auger est proportionnelle à la section efficace d'absorption (iii) l'énergie cinétique des photoélectrons dépend de l'énergie des photons incidents, il est possible de déterminer - en choisissant l'énergie cinétique des électrons qui parviennent à la surface - la section efficace d'absorption : c'est ce que l'on appelle la détection Auger. Cette méthode de détection souffre toutefois de nombreux désavantages :

(i) pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $3d$, la longueur d'échappement des électrons n'est que de quelques nm; par conséquent, la détection Auger est principalement sensible à la surface.

(ii) en faisant varier l'énergie des photons incidents, il est possible que le pic Auger interfère avec un pic de photoémission, *i.e.* le pic provenant des photoélectrons. Aussi, cette technique de détection n'est que peu utilisée.

Une autre technique consiste à mesurer l'ensemble des électrons arrivant sur la surface indépendamment de leur énergie. C'est la détection totale de courant (TEY). Le signal est dominé par des électrons de faible énergie cinétique (inférieure à 20 eV) qui proviennent d'électrons ayant subi des chocs inélastiques (appelés électrons secondaires). Une partie de ces électrons secondaires est produite par les photoélectrons, une autre par les électrons Auger et c'est cette dernière partie qui est proportionnelle à la section efficace d'absorption. Si la technique de la détection totale de courant est la plus employée aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition $3d$, elle possède toutefois des désavantages en raison de sa sensibilité à la surface et au champ magnétique appliqué ².

Enfin, une difficulté majeure rencontrée dans les mesures en détection de courant est ce que l'on appelle les phénomènes de saturation. Pour des incidences rasantes, les électrons sont absorbés sur une longueur très inférieure à leur profondeur d'échappement et le signal sature. Ainsi le signal mesuré n'est plus proportionnel au coefficient d'absorption. Cet effet a été discuté de manière phénoménologique par de nombreux auteurs ³ [Stöhr 1991, Vogel et Sacchi 1994,

1. Au sens général, les électrons Auger sont aussi des photoélectrons.

2. Il faut faire particulièrement attention à la géométrie expérimentale (la position relative de l'électro-aimant et de la source de photons) pour pouvoir s'affranchir d'une éventuelle asymétrie dans la détection lorsque l'on change le sens du champ magnétique appliqué.

3. Dans cette approche phénoménologique, on suppose que les électrons ont une profondeur d'échappement

O'Brien et Toner 1994, Chakarian et al. 1998, Nakajima et al. 1999]: on peut montrer que la relation liant le signal mesuré en TEY $S_e(E)$ au coefficient d'absorption μ_{tot} s'écrit ⁴:

$$\frac{S_e(E)}{I_0(E)} \sim \frac{\mu_{tot}(E)}{\mu_{tot}(E) + \frac{\cos \theta_i}{\xi^*}} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu_{tot}(E)}{\cos \theta_i} + \frac{1}{\xi^*} \right) d \right] \right\} h\nu M \quad (\text{A.1})$$

où $I_0(E)$ désigne le flux incident à l'énergie E , d l'épaisseur de l'échantillon, θ_i l'angle d'incidence (par rapport à la normale à la surface de l'échantillon), et $h\nu M$ est un paramètre sans dimension (caractéristique du matériau étudié) qui représente le nombre d'électrons de faible énergie cinétique émis à une énergie $h\nu$ donnée. En supposant l'échantillon bien plus épais que

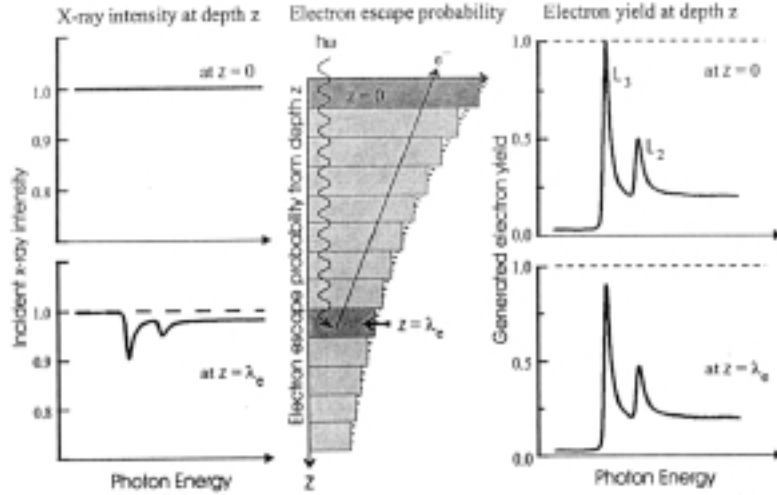


FIG. A.1 – *Illustration des effets de saturation observés en TEY aux seuils $L_{2,3}$ du fer. Figure de gauche: l'intensité des photons incidents pour une profondeur $z=0$ et $z = \xi^* = \lambda_e$. Au centre: la probabilité P_e d'échappement des électrons en fonction de l'épaisseur z . Figure de droite: un signal TEY hypothétique généré à une épaisseur $z=0$ et $z = \xi^* = \lambda_e$. Le signal TEY mesuré en dehors de la surface est la somme des contributions provenant des différentes couches, multipliée par la probabilité d'échappement P_e [Nakajima et al. 1999].*

la profondeur de pénétration λ des photons ($\lambda = \cos \theta_i / \mu_{tot}(E)$) et la longueur d'échappement des électrons ξ^* , on voit facilement que, pour des incidences rasantes ($\xi^* \gg \lambda$), le signal TEY est indépendant du coefficient d'absorption : c'est l'effet de saturation. En d'autres termes, puisque les photons incidents sont absorbés lorsqu'ils traversent l'échantillon, le nombre d'électrons émis

moyenne ξ^* qui est indépendante de l'énergie des photons incidents.

4. $\mu_{tot} = \mu_X + \mu_{bck}$, où μ_X désigne le coefficient d'absorption associé à la transition X observée et μ_{bck} décrit l'absorption relative à d'autres niveaux ou aux autres espèces chimiques présentes dans l'échantillon.

à une épaisseur quelconque z^* dépend aussi fortement du nombre de photons arrivant à cette épaisseur z^* . A une épaisseur $z^* + dz$, le nombre d'électrons émis à une énergie donnée est réduit, et cette diminution sera d'autant plus importante que l'énergie est proche du seuil d'absorption. En se souvenant alors que la probabilité d'échappement P_e d'un électron décroît exponentiellement avec la profondeur atteinte par les photons incidents ($P_e \sim \exp(-z/\xi^*)$), on comprend qu'il soit possible d'observer une diminution tout à fait notable du signal (quelques dizaines de %) mesuré en TEY (par rapport à celui attendu à partir d'une mesure en transmission) suivant la valeur relative de ξ^* et λ (Fig. A.1). Notons toutefois que, du point de vue expérimental, ces effets de saturation ne sont observables que pour des angles d'incidence supérieurs à 60° [Vogel et Sacchi 1994, Chakarian et al. 1998].

Détection de fluorescence

Puisque la profondeur d'échappement des électrons est faible, les mesures en détection de courant ne reflètent que peu les propriétés de volume ($\xi^* \sim 1\text{-}3$ nm). Ce n'est toutefois pas le cas en détection de fluorescence (FY) car les photons interagissent moins avec la matière que les électrons⁵. Un autre avantage est la possibilité d'appliquer des champs magnétiques intenses, sans perturbation sur le signal. Toutefois, le signal mesuré en détection de fluorescence n'est proportionnel au coefficient d'absorption que dans des cas bien particuliers. Tout comme il l'a été fait dans le cas de la détection TEY, il est possible d'écrire, dans un modèle simple, l'intensité de fluorescence $I_X(E)$ en fonction du coefficient d'absorption μ_{tot} [Jacklevic et al. 1977, Eisebitt et al. 1993]:

$$\frac{I_X(E)}{I_0(E)} \sim \frac{\mu_X(E)}{\mu_{tot}(E) + \mu_{tot}(E_f) \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_o}} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu_{tot}(E)}{\cos \theta_i} + \frac{\mu_{tot}(E_f)}{\cos \theta_o} \right) d \right] \right\} \quad (\text{A.2})$$

où θ_o désigne l'angle de détection (par rapport à la normale à la surface). Dans ce modèle, on suppose que l'absorption est caractérisée par une raie de fluorescence principale à l'énergie E_f ⁶. En supposant que l'épaisseur de l'échantillon est grande devant la profondeur de pénétration des photons, on trouve que, pour des incidences rasantes, le signal de fluorescence n'est plus proportionnel au coefficient d'absorption. Cet effet, similaire à celui rencontré dans la détection en TEY, est connu sous le nom d'auto-absorption [Eisebitt et al. 1993]. Expérimentalement, on s'aperçoit que les effets d'auto-absorption sont si importants en détection de fluorescence

5. Dans le domaine des rayons X, la principale interaction des photons avec la matière est l'absorption; les phénomènes de diffusion (cohérents ou incohérents) sont négligeables [Stöhr 1991].

6. Dans le cas de la détection TEY, tous les processus d'absorption participent au signal et $\mu_X(E) = \mu_{tot}(E)$. Dans l'expression A.2, on pourrait aussi tenir compte de la diffusion relative aux autres espèces chimiques présentes dans l'échantillon en ajoutant une constante.

qu'il est nécessaire de travailler en incidence normale ($\theta_i=0$) (Fig. A.2) [Eisebitt et al. 1993]⁷. Toutefois, pour des espèces diluées ($\mu_{bck}(E) \gg \mu_X(E)$) ou lorsque la profondeur de pénétration

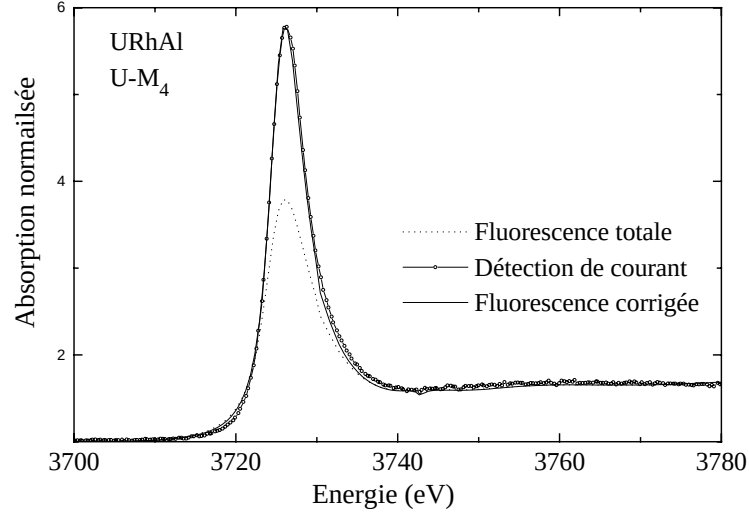


FIG. A.2 – Coefficient d'absorption mesuré (i) en détection totale de courant (points) en incidence normale (ii) en détection totale de fluorescence (pointillés) pour une incidence de 60° dans un monocristal de URhAl au seuil M_4 de l'uranium. Les effets d'auto-absorption rencontrés en détection de fluorescence peuvent être corrigés en appliquant un modèle de type Jacklevic [Jacklevic et al. 1977] (trait plein) [Grange et al. 1998].

des photons est grande devant l'épaisseur de l'échantillon, on montre facilement à partir de la relation A.2 que la fluorescence donne une bonne mesure du coefficient d'absorption (et ceci quel que soit l'angle d'incidence).

Indépendamment des effets d'auto-absorption, il existe d'autres effets qui peuvent rendre la détection de fluorescence inadaptée à la mesure du coefficient d'absorption :

(i) dans les composés où les effets multiplets sont importants, de Groot [de Groot et al. 1994] a montré que la probabilité de décroissance radiative dépendait fortement de l'état intermédiaire du processus d'absorption (l'état directement atteint par le photoélectron après absorption d'un photon).

(ii) à la suite de ces travaux, van Veenendaal [van Veenendaal et al. 1996] a montré qu'il est toutefois possible d'appliquer les règles de somme (qui font appel à des quantités intégrées) en

7. Dans un montage expérimental classique, l'angle entre le détecteur et la direction des photons incidents est de 90° . Ainsi, il est impossible de mesurer un quelconque signal lorsque l'on travaille en incidence normale. Une solution consiste à travailler en rétrodiffusion, comme c'est le cas par exemple sur la ligne de lumière ID12A à l'ESRF.

	TEY	FY	Transmission
Films minces	<i>Nécessite une couche de protection peu épaisse (1-2 nm). Information de surface. Utilisation de substrats absorbants possible. Effets de saturation possibles pour des incidences supérieures à 60°.</i>	<i>Utilisation de substrats absorbants possible. Information de volume. Effets d'auto-absorption dramatiques si la profondeur de pénétration est faible devant l'épaisseur de l'échantillon.</i>	<i>Nécessite d'utiliser des films peu épais (quelques dizaines de nm pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux 3d) et déposés sur des substrats peu absorbants.</i>
Matériaux massifs	<i>Nécessite de très basses pressions (possible oxydation en surface). Information de surface.</i>	<i>Détection en incidence normale quasi obligatoire pour des espèces non diluées. Information de volume.</i>	<i>Impossible sur des monocristaux, possible sur des poudres homogènes.</i>

TAB. A.1 – *Avantages et inconvénients des différentes méthodes de détection utilisées pour la mesure du coefficient d'absorption.*

fluorescence même dans le cas où les effets multiplets sont importants.

Conclusion

Nous résumons dans le tableau A.1 les principaux avantages et inconvénients des différentes méthodes de détection les plus couramment utilisées pour mesurer un coefficient d'absorption dans un film mince et un matériau massif⁸. On voit donc que selon le type de seuil mesuré, selon la composition de l'échantillon et selon sa forme, il faut choisir l'une ou l'autre méthode de détection :

(i) dans le cas des films minces : pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition 3d, la méthode de détection TEY semble la plus adaptée (pour des angles d'incidence non rasants). Pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition 5d (pour lesquels la profondeur de pénétration des photons

⁸. Le rendement de fluorescence est de deux ordres de grandeur plus faible que le rendement Auger pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition 3d. Ainsi, les mesures en détection de fluorescence dans ces métaux nécessitent des flux de photons très élevés.

est de l'ordre du micron), nous choisirons la méthode de détection en fluorescence ⁹.

(ii) dans le cas des matériaux massifs : la détection de fluorescence, même si elle souffre des effets d'auto-absorption, semble la plus adaptée car elle ne nécessite pas des surfaces ultra-propres. Les effets d'auto-absorption peuvent toutefois être facilement corrigés. Ainsi, en supposant que l'épaisseur de l'échantillon soit grande devant la profondeur de pénétration des photons (cas d'un matériau massif), la relation A.2 s'écrit :

$$\frac{I_X(E)}{I_0(E)} = A \frac{\mu_X(E)}{\mu_{tot}(E) + \mu_{tot}(E_f)g} \quad (\text{A.3})$$

où A est une constante qui dépend de la position et de l'efficacité du détecteur et de la probabilité d'émission d'un photon à l'énergie E_f , et $g = \frac{\cos\theta_i}{\cos\theta_o}$ [Jacklevic et al. 1977, Eisebitt et al. 1993]. Si l'on suppose que l'énergie de fluorescence E_f est différente de l'énergie de la transition X considérée, alors $\mu_{tot}(E_f) = \mu_{bck}(E_f)$. Par ailleurs, si $\mu_{bck}(E)$ est constant sur le domaine restreint d'énergie considéré, on peut réécrire la relation A.3 sous la forme :

$$\mu_X(E) = \frac{\lambda}{A \frac{I_0(E)}{I_X(E)} - 1} \quad (\text{A.4})$$

où $\lambda = \mu_{tot}(E_f)(1 + g)$. On pourrait donc corriger directement les effets d'auto-absorption en appliquant la relation A.4. Toutefois, ceci suppose que les quantités A et $\mu_{tot}(E_f)$ soient connues avec une précision suffisante. On s'aperçoit en effet qu'une faible erreur dans la détermination de ces deux paramètres entraîne une erreur importante sur $\mu_X(E)$ et il est donc préférable de comparer la mesure en fluorescence avec une mesure effectuée en détection de courant en incidence normale (Fig. A.2). En supposant les effets d'auto-absorption indépendants de l'état de polarisation de la lumière, on peut par exemple retrouver le signal de dichroïsme magnétique circulaire que l'on aurait obtenu en transmission. Notons qu'il serait possible d'effectuer directement les mesures de dichroïsme magnétique en détection de courant. Ceci suppose toutefois, pour des matériaux massifs, que la surface de l'échantillon reste exempte de toute contamination durant le temps de la mesure. On préférera donc effectuer les mesures en détection de fluorescence et corriger ultérieurement les effets d'auto-absorption.

9. Dans ce cas, les éventuels effets multiplets rencontrés en détection de fluorescence sont négligeables car la principale raie de fluorescence ($3d \rightarrow 2p$) n'est pas «résonnante» avec le processus d'absorption ($2p \rightarrow 5d$).

Annexe B

Quelques détails expérimentaux

Nous nous limiterons dans cette annexe à ne donner que quelques éléments relatifs au rayonnement synchrotron, aux éléments d'insertion (aimant de courbure, wiggler, onduleur) et à l'optique X. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux cours de D. Raoux et A. Freund donnés à l'occasion de l'école *HERCULES* [Raoux 1993, Freund 1993]. La quasi totalité des mesures de dichroïsme magnétique circulaire présentées ici ont été réalisées à l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF) à Grenoble sur les lignes ID12A et ID12B. Aussi, nous nous attacherons à donner quelques ordres de grandeur caractéristiques de cette source.

Le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est le rayonnement émis lorsqu'une particule chargée relativiste est accélérée. Une des manières d'accélérer une particule chargée (de vitesse $\vec{v}$, de charge e) est de la soumettre à un champ magnétique $\vec{B}$ qui exerce une force $\vec{f} = e\vec{v} \times \vec{B}$. Pour des particules chargées relativistes se déplaçant sur une trajectoire courbe (c'est le cas lorsque l'on utilise un aimant de courbure ou en d'autres termes un champ magnétique statique perpendiculaire à la direction de propagation des particules), le rayonnement est émis tangentiellement à la trajectoire des particules et il est fortement collimaté. L'angle Ψ d'ouverture du rayonnement est - en première approximation - inversement proportionnel à l'énergie des particules. A l'ESRF (pour des électrons de 6 GeV), on trouve que Ψ est de l'ordre de $80 \mu\text{rad}$. Puisque, dans un aimant de courbure, le rayonnement est émis tangentiellement à la direction de propagation des particules chargées, il n'existe pas de collimation spontanée dans le plan horizontal (Fig. B.1).

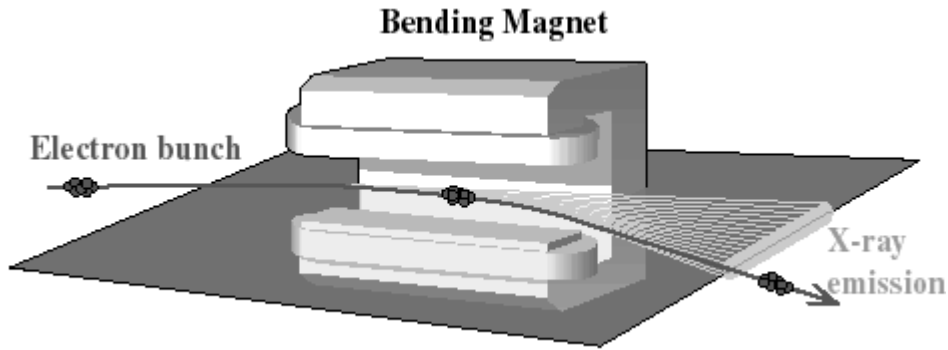


FIG. B.1 – Le rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée relativiste dans un aimant de courbure [ESRF].

Energie caractéristique, flux, et brillance

Nous donnons dans ce paragraphe quelques grandeurs caractéristiques qui peuvent être utiles à tout utilisateur d'une source de rayonnement synchrotron.

(i) Energie caractéristique: dans un aimant de courbure, le rayonnement émis par une particule est perceptible par un observateur (dans le repère du laboratoire) lorsque celle-ci traverse un arc d'angle 2Ψ . En raison de la nature relativiste des particules, cet arc est très réduit et l'observateur percevra donc une impulsion très limitée dans le temps. Le spectre en longueur d'onde émis par un aimant de courbure s'étend donc sur une large gamme de fréquences qui va de l'infrarouge aux X «durs». On a l'habitude de définir la longueur d'onde critique λ_C d'un anneau de stockage comme la longueur d'onde pour laquelle la moitié de la puissance a été émise. La longueur d'onde critique donne un ordre de grandeur de la longueur d'onde la plus courte accessible ($\lambda_C=0.05$ nm à l'ESRF).

(ii) Flux: le flux de photons est le nombre de photons émis par seconde dans une bande spectrale (BS) $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-3}$ et dans une ouverture de 1 mrad. Pour augmenter le flux disponible, on peut soit augmenter le courant dans la machine, soit augmenter l'énergie des particules.

(iii) Brillance: lorsqu'un dispositif de focalisation est utilisé, l'un des paramètres les plus importants pour l'utilisateur d'une source de rayonnement synchrotron est la brillance, définie comme le flux par unités d'angle solide et de surface transverse de la source $\Sigma_X \Sigma_Z^{-1}$. La brillance dépend donc de l'émittance $\xi_{X(Z)}$ de la source (le produit de la taille $\Sigma_{X(Z)}$ et de la divergence $\Sigma'_{X(Z)}$ de la source). Les deux quantités $\Sigma_{X(Z)}$ et $\Sigma'_{X(Z)}$ dépendent elles-mêmes de l'émittance

1. Puisque l'aire de la tache lumineuse sur l'échantillon est proportionnelle à l'aire de la source optique, on définit la brillance par unités de surface transverse de la source.

relative au paquet d'électrons et de l'émittance propre à un seul électron. A l'ESRF, la brillance d'un aimant de courbure est de l'ordre de 10^{14} Ph/s/mm²/mrad²/0.1%BS à 10keV. Nous allons voir maintenant qu'il est possible d'accroître de manière significative la brillance en utilisant des éléments d'insertion appelés onduleurs.

Wigglers et onduleurs

On peut augmenter de manière significative le flux de photons en «forçant» les particules chargées à osciller perpendiculairement à leur direction de propagation principale grâce à une succession d'électro-aimants de polarité positive et négative. Ainsi le flux est augmenté par un facteur $2N$, où N est le nombre de périodes de l'élément d'insertion. Selon que les oscillations transverses (dans le plan de l'orbite) sont plus grandes ou plus faibles que l'ouverture angulaire Ψ du rayonnement, on distingue deux régimes:

(i) dans un wiggler, le rayonnement émis par chaque section de l'élément d'insertion n'interfère pas avec les autres (régime incohérent). En raison de la forte ouverture angulaire transverse Φ du rayonnement ($\Phi = 2K\Psi$, où K est un paramètre sans dimension qui caractérise les propriétés optiques de l'élément d'insertion), on ne peut gagner un facteur important dans la brillance (Fig. B.2).

(ii) dans un onduleur, l'ouverture angulaire du rayonnement est de l'ordre de grandeur de Ψ ($K \sim 1$). Le rayonnement émis par chaque section magnétique interfère de manière cohérente. Contrairement au cas du wiggler (et d'un aimant de courbure), la durée du pulse de lumière émis par un onduleur est longue : ainsi, le rayonnement électromagnétique émis par un onduleur est caractérisé par des longueurs d'onde bien précises appelées harmoniques (les différentes interférences entre le rayonnement dans chaque section de l'onduleur). Puisque la fréquence de chacun de ces harmoniques dépend de la valeur du champ magnétique créé par chacun des dipôles magnétiques, l'onduleur est une source accordable en énergie. Soulignons enfin que même si le flux émis par un onduleur est comparable à celui émis dans un wiggler, la brillance - du fait de la nature collimatée du rayonnement (dans le plan de l'orbite) - est largement supérieure (de l'ordre de 10^{18} Ph/s/mm²/mrad²/0.1%BS à 10keV à l'ESRF, c'est à dire 10^{12} fois la brillance obtenue dans un tube à rayons X).

Polarisation de la lumière

Dans un aimant de courbure, le taux de polarisation linéaire est proche de 1 dans le plan de l'orbite et décroît lorsque l'on s'en éloigne. Dans ce cas, le taux de polarisation circulaire augmente et le flux diminue de manière significative. En raison de leur structure périodique, les

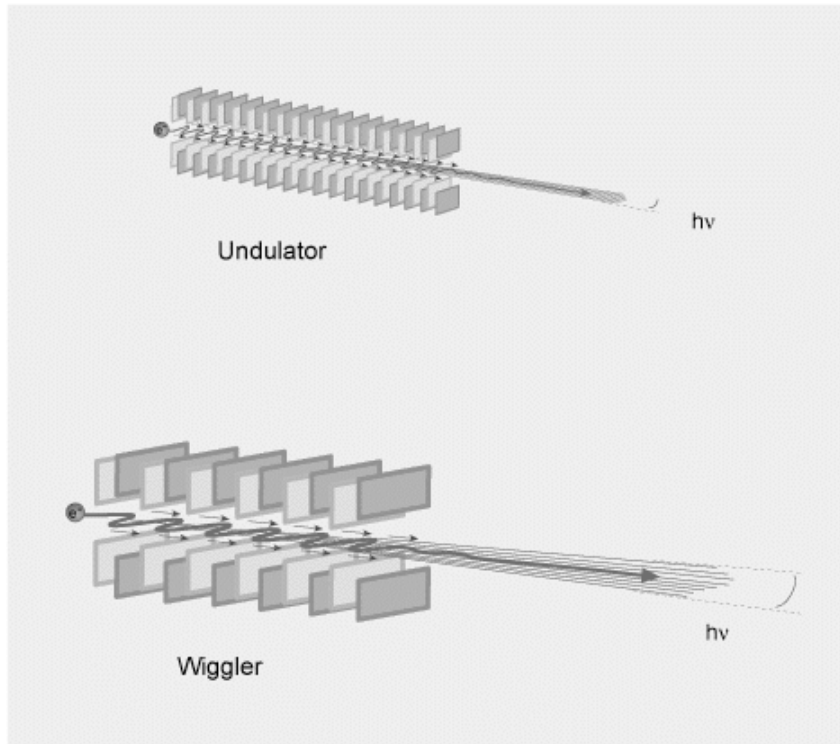


FIG. B.2 – *Eléments d'insertion: dans un Wiggler ($K \gg 1$), le spectre en longueur d'onde est semblable à celui que l'on trouve dans un aimant de courbure mais le flux et la brillance sont augmentés par un facteur proche de $2N$. Dans un onduleur ($K \sim 1$), le rayonnement émis est quasi monochromatique et fortement collimaté dans le plan de l'orbite. En raison de l'interférence entre chaque rayonnement, la brillance est augmentée par un facteur N^2 [BESSY].*

wigglers et les onduleurs classiques ne produisent pas non plus de lumière polarisée circulairement dans le plan de l'orbite. Il est toutefois possible d'obtenir une lumière polarisée circulairement (droite ou gauche) dans le plan de l'orbite en utilisant par exemple un onduleur hélicoïdal. Nous décrivons ici très brièvement le principe de l'onduleur hélicoïdal HELIOS installé à l'ESRF sur les lignes ID12: cet onduleur est constitué de deux mâchoires qui produisent respectivement un champ magnétique vertical B_Z (comme dans un onduleur classique) et transverse B_X (qui permet d'introduire une polarisation verticale) de même périodicité λ_u . En translatant dans la direction Y (la direction de propagation des particules) l'une des mâchoires, on change le déphasage ϕ entre le champ magnétique transverse et longitudinal. Pour une translation de $\lambda_u/4$ ($-\lambda_u/4$), on obtient un déphasage ϕ de $+\pi/2$ ($-\pi/2$) et une lumière polarisée circulairement droite (gauche) dans le plan de l'orbite. Pour une translation de 0 (π), la lumière est polarisée linéairement (dans ce cas la direction du champ électrique est à 45° par rapport à la direction du champ

magnétique).

Optique X

Sur une ligne de lumière, différents systèmes optiques sont utilisés pour focaliser le rayonnement, filtrer les hautes énergies, réduire la puissance sur des éléments sensibles, et sélectionner l'énergie désirée. L'une des applications fréquente des miroirs est la coupure de longueurs d'onde plus courtes que celles désirées dans l'expérience. Puisque, lorsque l'angle d'incidence du faisceau est inférieur à un angle critique θ_C , tout le rayonnement est réfléchi (c'est la réflexion totale) et que l'angle critique est fonction de la longueur d'onde, un miroir peut éliminer un rayonnement au-delà d'une certaine énergie critique E_C . Dans le domaine des rayons X «durs», les angles critiques sont de l'ordre du mrad ce qui nécessite l'utilisation de miroirs qui ont des dimensions de l'ordre du mètre². Une autre fonction importante des miroirs est la focalisation du faisceau de rayons X sur l'échantillon. On utilise alors des miroirs de forme sphérique ou cylindrique (typiquement, les rayons de courbure des miroirs sont de l'ordre de 10 km (10 cm) dans le plan transverse (vertical)).

Comme vu précédemment, la principale caractéristique du rayonnement synchrotron est sa structure temporelle pulsée. Pour des wigglers ou des aimants de courbure, le rayonnement émis est une lumière blanche et il faut donc, pour des mesures de dichroïsme magnétique par exemple, sélectionner l'énergie³. On utilise pour cela un monochromateur composé de deux monocristaux (silicium, germanium); le deuxième monocristal permettant de garder une position fixe du faisceau sur l'échantillon. La résolution en énergie de ces cristaux (leur qualité cristalline) détermine principalement la résolution expérimentale (pour des cristaux de silicium on peut définir l'orientation et le paramètre de maille à 10^{-8} près). Typiquement, le pouvoir de résolution $\Delta E/E$ de cristaux de silicium (111) est de l'ordre de 10^{-4} . Notons que les cristaux ne diffractent pas de la même façon les composantes transverse et longitudinale du champ électrique : on observera donc une forte modification du taux de polarisation après réflexion de Bragg. Ainsi, pour les seuils $L_{2,3}$ du palladium, le taux de polarisation circulaire P_C (0.97 pour le premier harmonique de Helios-II) chute à 0.22 au seuil L_2 et seulement 0.13 au seuil L_3 après le monochromateur (cristaux de silicium (111)) [Vogel et al. 1997]. Ainsi, il est toujours nécessaire de connaître précisément le taux de polarisation pour pouvoir renormaliser les signaux de dichroïsme avant

2. En raison de leur grande surface et du faible angle d'incidence, les miroirs peuvent absorber plus de puissance qu'un cristal d'un monochromateur. Typiquement la puissance rayonnée par un onduleur est de l'ordre de 100 W/mm².

3. Dans un onduleur, il faut aussi sélectionner l'énergie car la radiation n'est pas purement monochromatique ($\Delta\lambda/\lambda = 0.886/mN$, où m est l'ordre de l'harmonique).

d'appliquer les règles de somme (relations 1.10 et 1.11).

Mesures de dichroïsme magnétique circulaire

Nous résumons dans le tableau B.1 les détails expérimentaux de l'ensemble des mesures de dichroïsme magnétique circulaire effectuées au cours de ce travail.

Seuils	Co- $L_{2,3}$ ^{*(•)}	Pt- $L_{2,3}$ [†]	Au- $L_{2,3}$ [†]
Monochromateur	Réseau	Si (111)	Si (111)
P_C	0.85 (0.60)	0.90	0.90
Détection	TEY	TFY	TFY

TAB. B.1 – *Les caractéristiques expérimentales des différentes sources de rayonnement synchrotron utilisées.* ^{*}, premier harmonique de l'onduleur Helios-I (ESRF-ID12B) [Drescher et al. 1997]; [†], troisième harmonique de l'onduleur Helios-II (ESRF-ID12A) [Varga et al. 1997]; [•], wiggler asymétrique (LURE-SU23) [Lefebvre et al. 1994].

Bibliographie

- [Abate et Asdente 1965] E. Abate et M. Asdente. Phys. Rev. **140**, A1303 (1965)
- [Akulov 1936] N. Akulov. Z. Physik **100**, 197 (1936)
- [Altarelli et Saintavit 1996] M. Altarelli et Ph. Saintavit. *Magnetism and Synchrotron Radiation : Sum Rules for XMCD*. Les Editions de Physique (1996)
- [Anisimov et al. 1999] A. N. Anisimov, M. Farle, P. Poulopoulos, W. Platow, K. Baberschke, P. Isberg, R. Wäppling, A. M. N. Niklasson, et O. Eriksson. Phys. Rev. Lett. **82**, 2390 (1999)
- [Aubert 1965] G. Aubert. Compte-rendu de l'Académie des Sciences, 3313 (1965)
- [Aubert 1968] G. Aubert. J. App. Phys. **39**, 504 (1968)
- [Baibich et al. 1988] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, et J. Chazelas. Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988)
- [Beaurepaire et al. 1998] E. Beaurepaire, M. Maret, V. Halté, J.-C. Merle, A. Daunois, et J.-Y. Bigot. Phys. Rev. B **58**, 12134 (1998)
- [Beauvillain et al. 1994] P. Beauvillain, A. Bounouh, C. Chappert, R. Mégy, S. Ould-Mahfoud, J.-P. Renard, P. Veillet, D. Weller, et J. Corno. J. Appl. Phys. **76**, 6078 (1994)
- [BESSY] Site Internet de BESSY. <http://www.bessy.de>
- [Born et Wolf 1980] M. Born et E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon Press (1980)
- [Bouzidi et al. 1998] L. Bouzidi, V. Pierron-Bohnes, O. Haemmerlé, C. Ulhaq-Bouillet, et M. C. Cadeville. Thin Solid Films **318**, 215 (1998)
- [Brooks 1985] M. S. S. Brooks. Physica B **130**, 6 (1985)
- [Brouder et Kappler 1996] C. Brouder et J.-P. Kappler. *Magnetism and Synchrotron Radiation : Prelegomena to Magnetic Circular Dichroism*. Les Editions de Physique (1996)
- [Brown et al. 1977] M. Brown, R. E. Peierls, et E. A. Stern. Phys. Rev. B **15**, 738 (1977)
- [Brown et al. 1999] P. J. Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, K.-U. Neumann, et K. R. A. Ziebeck. Solid State Commun. **109**, 329 (1999)

- [Bruno 1989] P. Bruno. Phys. Rev. B **39**, R865 (1989)
- [Bruno 1989b] P. Bruno. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (1989)
- [Buschow 1980] K. H. J. Buschow. *Ferromagnetic Materials*. North-Holland (1980)
- [Callen et Callen 1960] E. R. Callen et H. B. Callen. J. Phys. Chem. Solids **16**, 310 (1960)
- [Caro et al. 1998] P. Caro, A. Cebollada, F. Briones, et M. F. Toney. J. Cryst. Growth **187**, 426 (1998)
- [Carra et al. 1993] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, et X. Wang. Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993)
- [Cartier dit Moulin 1996] C. Cartier dit Moulin. *Magnetism and Synchrotron Radiation : Interaction of X Rays with Matter*. Les Editions de Physique (1996)
- [Chakarian et al. 1998] V. Chakarian, Y. U. Idzerda, et C. T. Chen. Phys. Rev. B **57**, 5312 (1998)
- [Chen et al. 1993] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, G. Meigs, A. Chaiken, G. A. Prinz, et G. H. Guo. Phys. Rev. B **48**, 642 (1993)
- [Chen et al. 1995] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, et F. Sette. Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995)
- [Chou 1997] S. Y. Chou. Proc. IEEE **85**, 652 (1997)
- [Creveling et Luo 1968] L. Creveling Jr. et H. L. Luo. Phys. Rev. **176**, 614 (1968)
- [Daalderop et al. 1991] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, et M. F. H. Schuurmans. Phys. Rev. B. **44**, 12054 (1991)
- [Daalderop et al. 1994] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, et M. F. H. Schuurmans. Phys. Rev. B. **50**, 9989 (1994)
- [Dahmani et al. 1985] C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, et V. Pierron-Bohnes. Acta Metall. **3**, 369 (1985)
- [Drescher et al. 1997] N. Drescher, G. Snell, U. Kleineberg, H.-J. Stock, N. Müller, U. Heinzmann, et N. B. Brookes. Rev. Sci. Instrum. **68**, 1939 (1997)
- [Dürr et van der Laan 1996] H. A. Dürr et G. van der Laan. Phys. Rev. B **54**, R760 (1996)
- [Dürr et al. 1997] H. A. Dürr, G. Y. Guo, G. van der Laan, J. Lee, G. Lauhoff, et J. A. C. Bland. Science **277**, 213 (1997)
- [Ebert et al. 1991] H. Ebert, S. Ruegg, G. Schütz, R. Wienke, et W. B. Zeper. J. Magn. Magn. Mat. **93**, 601 (1991)
- [Eisebitt et al. 1993] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson, et W. Eberhardt. Phys. Rev. B **47**, 14103 (1993)
- [Eriksson et al. 1990] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, et A. M. Boring. Phys. Rev. B **42**, 2707 (1990)
- [Erskine et Stern 1975] J. L. Erskine et E. A. Stern. Phys. Rev. B **12**, 5016 (1975)

-
- [Escudier 1973] P. Escudier. Thèse de doctorat, Université de Grenoble (1973). Ann. Phys. **9**, 125 (1975)
- [ESRF] Site Internet de l'ESRF. <http://www.esrf.fr>
- [Eurin et Pauleve 1969] P. Eurin et J. Pauleve. IEEE Trans. Magn. **3**, 216 (1969)
- [Farrow et al. 1998] R. F. C. Farrow, D. Weller, R. F. Marks, M. F. Toney, D. J. Smith, et M. R. McCartney. J. Appl. Phys. **84**, 934 (1998)
- [Ferrer et al. 1996] S. Ferrer, P. Fajardo, F. de Bergevin, J. Alvarez, X. Torrelles, H. A. van der Vegt, et V. H. Etgens. Phys. Rev. Lett. **77**, 747 (1996)
- [Finazzi et al. 1997] M. Finazzi, Ph. Saintavit, A.-M. Dias, J.-P. Kappler, G. Krill, J.-P. Sanchez, P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, A. Rogalev, et J. Goulon. Phys. Rev. B **55**, 3010 (1997)
- [Freund 1993] A. Freund. *Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies : X-ray optics for synchrotron radiation*. Les Editions de Physique - Springer Verlag (1993)
- [Galanakis 1999] I. Galanakis, *communication privée*. Les moments magnétiques orbitaux calculés dans la bande de spin «up» et «down» pour un alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ (structure L_{10}) sont respectivement, selon la direction [001], de -0.016 et 0.125 μ_B (par atome) pour les électrons 3d du cobalt et de -0.148 et 0.211 μ_B (par atome) pour les électrons 5d du platine. A 60° de la direction [001], les valeurs correspondantes sont -0.008 et 0.062 μ_B (par atome) pour les électrons 3d du cobalt et de -0.074 et 0.104 pour les électrons 5d du platine. Ces calculs *ab initio* ont été réalisés dans le cadre de l'approximation LSDA (sans tenir compte d'une polarisation orbitale) au moyen d'une méthode FP-LMTO complètement relativiste.
- [Gauthier et al. 1992] Y. Gauthier, R. Baudoin-Savois, J. M. Bugnard, U. Bardi, et A. Atrei. Surf. Sci. **276**, 1 (1992)
- [Gehanno et al. 1997] V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles, et Y. Samson. Phys. Rev. B **55**, 12552 (1997)
- [Grange et al. 1998] W. Grange, M. Finazzi, J.-P. Kappler, A. Delobbe, G. Krill, Ph. Saintavit, J.-P. Sanchez, A. Rogalev et J. Goulon. J. Alloys and Comp. **275-277**, 583 (1998)
- [Grange et al. 1999] W. Grange, I. Galanakis, M. Alouani, J.-P. Kappler, M. Maret, et A. Rogalev. Accepté à Phys. Rev. B
- [de Groot et al. 1994] F. M. F. de Groot, M. A. Arrio, Ph. Saintavit, Ch. Cartier, et C. T. Chen. Solid State Commun. **92**, 991 (1994)
- [Grundy 1998] P.-J. Grundy. J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2975 (1998)
- [Guo 1998] G. Y. Guo. Phys. Rev. B **57**, 10295 (1998)
- [Harp et al. 1993] G. R. Harp, D. Weller, T. A. Rabedeau, R. F. C. Farrow, et M. F. Toney. Phys. Rev. Lett. **71**, 2493 (1993)
- [Harp et al. 1993b] G. R. Harp, D. Weller, T. A. Rabedeau, R. F. C. Farrow, et R. F. Marks. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **313**, 493 (1993)

- [Hasegawa 1985] A. Hasegawa. J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 1477 (1985)
- [Hehn et al. 1996] M. Hehn, K. Ounadjela, J. P. Bucher, F. Rousseaux, D. Decanini, B. Bartenlian, et C. Chappert. Science **272**, 1782 (1996)
- [Hehn et al. 1997] M. Hehn, K. Ounadjela, R. Ferré, W. Grange, et F. Rousseaux. Appl. Phys. Lett. **71**, 2833 (1997)
- [Henry 1995] Y. Henry. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg (1995)
- [Hjortstam et al. 1997] O. Hjortstam, K. Baberschke, J. M. Wills, B. Johansson, et O. Eriksson. Phys. Rev. B **55**, 15026 (1997)
- [Hlil et al. 1996] E. K. Hlil, R. Baudoin-Savois, B. Moraweck, et A. J. Renouprez. J. Phys. Chem. **100**, 3102 (1996)
- [IBM] Site Internet de la société IBM. <http://www.almaden.ibm.com/sst>
- [Igarashi et Hirai 1996] J. Igarashi et K. Hirai. Phys. Rev. B **53**, 6442 (1996)
- [Iwasaki et Nakamura 1977] S. Iwasaki et Y. Nakamura. IEEE Trans. Magn. **13**, 1272 (1977)
- [Iwashita et al. 1996] K. Iwashita, T. Oguchi, et T. Jo. Phys. Rev. B **54**, 1159 (1996)
- [Jacklevic et al. 1977] J. Jacklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown, et P. Eisenberger. Solid State Commun. **23**, 679 (1977)
- [Jesser et al. 1981] R. Jesser, A. Bieber, et R. Kuentzler. J. Phys. **42**, 1157 (1981)
- [Kamp et al. 1999] P. Kamp, A. Marty, B. Gilles, R. Hoffmann, S. Marchesini, M. Belakhovsky, C. Boeglin, H. A. Dürr, S. S. Dhesi, G. van der Laan, et A. Rogalev. Phys. Rev. B **59**, 1105 (1999)
- [Kawakami et Goto 1979] M. Kawakami et T. Goto. J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 1492 (1979)
- [Kittel 1946] C. Kittel. Phys. Rev. **70**, 965 (1946)
- [Kondorskii et Straube 1973] E. I. Kondorskii et E. Straube. Soviet Physics JETP **36**, 188 (1973)
- [König 1996] H. König. Rapport théorique de l'ESRF (1996)
- [Koote et al. 1991] A. Koote, C. Haas, et R. A. de Groot. J. Phys. Cond. Matt. **3**, 1133 (1991)
- [Kooy et Enz 1960] C. Kooy et U. Enz. Philips Res. Rep. **15**, 7 (1960)
- [Kouvel 1967] J. S. Kouvel. *Intermettalic Coumpounds*. New-York : Wiley (1967)
- [Krill 1986] G. Krill. *Rayonnement Synchrotron dans le domaine des rayons X*. Cours donné à l'occasion de la formation permanente du CNRS (1986)
- [Kübler 1984] J. Kübler. J. Magn. Magn. Mat. **45**, 415 (1984)
- [Kuhn et Sham 1994] M. Kuhn et T. K Sham. Phys. Rev. B **49**, 1647 (1994)

-
- [Kulatov et al. 1996] E. T. Kulatov, Y. Uspenskii, et S. V. Halilov. J. Magn. Magn. Mat. **163**, 331 (1996)
- [van der Laan et al. 1986] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, J. B. Goedkoop, J. C. Fuggle, J.-M. Esteve, R. Karnatak, J. P. Remeika, et H. A. Dabkowska. Phys. Rev. B **34**, 6529 (1986)
- [van der Laan 1998] G. van der Laan. Phys. Rev. B **57**, 5250 (1998)
- [van der Laan 1998b] G. van der Laan. J. Phys. Cond. Matt. **10**, 3239 (1998)
- [van der Laan 1999] G. van der Laan. Phys. Rev. Lett. **82**, 640 (1999)
- [Lefebvre et al. 1994] D. Lefebvre, Ph. Saintavit, et C. Malgrange. Rev. Sci. Instrum **65**, 2556 (1994)
- [Leroux 1989] C. Leroux. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg (1989)
- [Li et al. 1997] M. Li, Z.-H. Jiang, Z.-Q. Zou, et D.-F. Shen. J. Magn. Magn. Mat. **176**, 331 (1997)
- [Lin et Gorman 1992] C. J. Lin et G. Gorman. Appl. Phys. Lett. **61**, 1600 (1992)
- [Lu et al. 1998] Z. W. Lu, B. M. Klein, et H. T. Chau. Phys. Rev. B **58**, 9252 (1998)
- [Mansour et al. 1984] A. N. Mansour, J. W. Cook, et D. E. Sayers. J. Phys. Chem. **100**, 3102 (1984)
- [Mansuripur et Sincerbox 1997] M. Mansuripur et G. Sincerbox. Proc. IEEE **85**, 1780 (1997)
- [Maret et al. 1996] M. Maret, M. C. Cadeville, W. Staiger, E. Beaurepaire, R. Poinot, et A. Herr. Thin Solid Films **275**, 224 (1996)
- [Maret et al. 1997] M. Maret, M. C. Cadeville, R. Poinot, A. Herr, E. Beaurepaire, et C. Monier. J. Magn. Magn. Mat. **166**, 45 (1997)
- [Maret et al. 1998] M. Maret, C. Ulhaq-Bouillet, W. Staiger, M. C. Cadeville, S. Lefebvre, et M. Bessière. Thin Solid Films **319**, 191 (1998)
- [Maret et al. 1999] M. Maret, M. C. Cadeville, A. Herr, R. Poinot, E. Beaurepaire, S. Lefebvre, et M. Bessière. J. Magn. Magn. Mat. **191**, 61 (1999)
- [Maruyama et al. 1995] H. Maruyama, F. Matsuoka, K. Kobayashi, et H. Yamazaki. Physica B **208-209**, 787 (1995)
- [Maruyama et al. 1995b] H. Maruyama, F. Matsuoka, K. Kobayashi, et H. Yamazaki. J. Magn. Magn. Mat. **140-144**, 43 (1995)
- [Mc Master et al. 1969] W. H. Mc Master, L. K. Del Grande, J. Mallet, et J. H. Hubbell. *Compilation of X-ray Cross-sections*. NIT Service (1969). Le saut d'absorption calculé pour un atome d'or est $105.3 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ au seuil L_3 , $50.7 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ au seuil L_2 ce qui conduit à $R^* \sim 2.1$. Expérimentalement, on trouve un rapport R^* égal à 2.2 (A. Traverse, *communication privée*).
- [Mattheiss et Dietz 1980] L. F. Mattheiss et R. E. Dietz. Phys. Rev. B **22**, 1663 (1980)

- [Meneghini et al. 1997] C. Meneghini, M. Maret, M. C. Cadeville, et J. L. Hazemann. J. Phys. IV Colloq. **7**, C2-1115 (1997)
- [Meneghini et al. 1999] C. Meneghini, M. Maret, V. Parasote, M. C. Cadeville, et J. L. Hazemann, R. Cortes, et S. Colonna. Eur. Phys. J. B **7**, 347 (1999)
- [Meyer 1956] A. J. P. Meyer. Compte-rendu de l'Académie des Sciences, 2315 (1956)
- [Michel 1995] A. Michel. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg (1995)
- [Miyajima et al. 1976] H. Miyajima, K. Sato, et T. Mizoguchi. J. Appl. Phys. **47**, 4669 (1976)
- [Nakajima et al. 1998] N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Lio, T. Katayama, N. Nývlt, et Y. Suzuki. Phys. Rev. Lett. **81**, 5229 (1998)
- [Nakajima et al. 1999] R. Nakajima, J. Stöhr, et Y. U. Idzerda. Phys. Rev. B **59**, 6421 (1999)
- [Néel 1954] L. Néel. J. Phys. Rad. **4**, 15 (1954)
- [O'Brien et Toner 1994] W. L. O'Brien et B. P. Toner. Phys. Rev. B **50**, 12672 (1994)
- [Ogawa et Sakamoto 1967] S. Ogawa et N. Sakamoto. J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 1214 (1967)
- [Oguchi et al. 1997] T. Oguchi, K. Iwashita, et T. Jo. Physica B **237-238**, 374 (1997)
- [Oppeneer et al. 1992] P. M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht, et J. Kübler. Phys. Rev. B **45**, 10924 (1992)
- [Oppeneer 1999] P. M. Oppeneer, *communication privée*.
- [Outka et Stöhr 1988] D. A. Outka et J. Stöhr. J. Chem. Phys. **88**, 3539 (1988)
- [Paige et al. 1984] D. M. Paige, B. Szpunar, et B. K. Taner. J. Magn. Magn. Mat. **44**, 239 (1984)
- [Parasote 1998] V. Parasote. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg (1998)
- [Parasote et al. 1998b] V. Parasote, M.-C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, et W. Grange. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **517**, 325 (1998)
- [Pauthenet 1982] R. Pauthenet. J. Appl. Phys. **53**, 8187 (1982)
- [Pickart et Nathans 1962] S. J. Pickart et R. Nathans. J. Appl. Phys. **33**, 1336 (1962)
- [Pickart et Nathans 1963] S. J. Pickart et R. Nathans. J. Appl. Phys. **34**, 1203 (1963)
- [Pierron-Bohnes et al. 1997] V. Pierron-Bohnes, N. Ringelstein, A. Michel, S. Boukari, L. Bouzidi, N. Persat, E. Beaurepaire, M. Hehn, D. Muller, et M. C. Cadeville. J. Magn. Magn. Mat. **165**, 176 (1997)
- [Pierron-Bohnes et al. 1998] V. Pierron-Bohnes, M. Maret, L. Bouzidi, et M.-C. Cadeville. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **527**, 279 (1998)
- [Portier 1990] R. Portier. *La microscopie électronique : interactions, transfert, symétries, images hautes résolution*. Cours donné à l'occasion de la formation permanente du CNRS (1990)

-
- [Quinta] Site Internet de la société Quinta. <http://www.quinta.com>
- [Raoux 1993] D. Raoux. *Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies : introduction to synchrotron radiation and to the physics of storage rings*. Les Editions de Physique - Springer Verlag (1993)
- [Razee et al. 1997] S. S. A. Razee, J. B. Staunton, et F. J. Pinski. Phys. Rev. B **56**, 8082 (1997)
- [Razee et al. 1999] S. S. A. Razee, J. B. Staunton, B. Ginatempo, F. J. Pinski, et E. Bruno. Phys. Rev. Lett. **82**, 5369 (1999)
- [Rodríguez-López et al. 1998] J. L. Rodríguez-López, J. Dorantes-Dávila, et G. M. Pastor. Phys. Rev. B **57**, 1040 (1998)
- [Rooney et al. 1995] P. W. Rooney, A. L. Shapiro, M. Q. Tran, et F. Hellman. Phys. Rev. Lett. **75**, 1843 (1995)
- [Schneider et al. 1997] C. M. Schneider, R. Frömter, C. Ziethen, W. Swiech, N. B. Brookes, G. Schönhense, et J. Kirschner. ESRF Highlights (1997)
- [Schütz et al. 1987] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, et G. Materlik. Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987)
- [Schütz et al. 1988] G. Schütz, M. Knülle, R. Wienke, W. Wilhelm, W. Wagner, P. Kienle, et R. Frahm. Z. Phys. B Cond. Matt. **73**, 67 (1988)
- [Schütz et al. 1989] G. Schütz, M. Knülle, R. Wienke, W. Wilhelm, W. Wagner, P. Kienle, R. Zeller et R. Frahm. Z. Phys. B Cond. Matt. **75**, 495 (1989)
- [Schwickert et al. 1998] M. M. Schwickert, G. Y. Guo, M. A. Tomaz, W. L. O'Brien, et G. R. Harp. Phys. Rev. B **58**, R4289 (1998)
- [Sham et al. 1997] T. K. Sham, A. Hiraya, et M. Watanabe. Phys. Rev. B **55**, 7585 (1997)
- [Shapiro et al. 1997] A. L. Shapiro, P. W. Rooney, M. Q. Tran, et F. Hellman. J. Appl. Phys. **81**, 5053 (1997)
- [Simpson et Tredgold 1954] A. W. Simpson et R. H. Tregold. Proc. Phys. Soc. (London) **B67**, 38 (1954)
- [Söderlind et al. 1992] P. Söderlind, O. Eriksson, B. Johanson, R. C. Albers, et A. M. Boring. Phys. Rev. B **45**, 12911 (1992)
- [Solovyev et al. 1995] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, et I. Mertig. Phys. Rev. B **52**, 13419 (1995)
- [Spence 1988] J. C. H. Spence. *Experimental High-Resolution Electron Spectroscopy*. Oxford University Press (1988)
- [Stadelmann] P. Stadelmann. *Image Calculation Techniques*. Cours disponible à l'adresse Internet suivante: <http://cecm.insa-lyon.fr/CIOL/asu94/ICT1.html>. Le programme EMS qui permet la simulation d'images HRTEM est accessible à l'adresse: <http://cecm.insa-lyon.fr/CIOL/ems.html>

- [Starace 1972] A. F. Starace, Phys. Rev. B **5**, 1773 (1972)
- [Stöhr 1991] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer-Verlag (1991)
- [Stöhr et König 1995] J. Stöhr et H. König. Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995)
- [Stöhr 1995] J. Stöhr. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **75**, 253 (1995)
- [Stöhr et al. 1998] J. Stöhr, H. A. Padmore, S. Anders, T. Stammli, et M. R. Scheinfein. Surf. Rev. Lett. **5**, 1297 (1998)
- [Strange 1994] P. Strange. J. Phys. Cond. Matt. **6**, L491 (1994)
- [Suzuki 1996] T. Suzuki. *Magneto-optic recording materials*. MRS Bull. **21**, 42 (1996)
- [Suzuki et al. 1997] N. Suzuki, E. T. Kulatov, Y. Uspenskii, et S. V. Haliliv. Physica B **237-238**, 372 (1997)
- [Talnal et al. 1997] C. J. Talnal, J.-P. Schillé, P.-J. Grundy, et D. G. Lord. J. Magn. Magn. Mat. **165**, 391 (1997)
- [Thiele et al. 1996] J. Thiele, C. Boeglin, K. Hricovini, et F. Chevrier. Phys. Rev. B **53**, R11934 (1996)
- [Thole et al. 1985] B. T. Thole, G. van der Laan, et G. A. Sawatzky. Phys. Rev. Lett. **55**, 2086 (1985)
- [Thole et al. 1992] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, et G. van der Laan. Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992)
- [Tohyama et al. 1989] T. Tohyama, Y. Ohta, et M. Shimizu. J. Phys. Cond. Matt. **1**, 1789 (1989)
- [Trygg et al. 1995] J. Trygg, B. Johansson, O. Eriksson, et J. M. Wills. Phys. Rev. Lett. **75**, 2871 (1995)
- [Tyson et al. 1996] T. A. Tyson, S. D. Conradson, R. F. C. Farrow, et B. A. Jones. Phys. Rev. **54**, R3702 (1996)
- [Újfalussy et al. 1996] B. Újfalussy, L. Szunyogh, P. Bruno, et P. Weinberger. Phys. Rev. Lett. **77**, 1805 (1996)
- [Ulhaq-Bouillet 1999] C. Ulhaq-Bouillet, *communication privée*.
- [Varga et al. 1997] L. Varga, C. Giles, C. Neumann, A. Rogalev, C. Malgrange, J. Goulon, et F. de Bergevin. J. Phys IV FRANCE **7**, C2-309 (1997)
- [Vassent 95] J. L. Vassent. Thèse de doctorat, CEA-DRFMC-Grenoble (1995)
- [van Veenendaal et al. 1996] M. van Veenendaal, J. B. Goedkoop, et B. T. Thole. Phys. Rev. Lett. **77**, 1508 (1996)
- [van Vleck 1937] J. H. van Vleck. Phys. Rev. **52**, 1178 (1937)
- [Vogel et Sacchi 1994] J. Vogel et M. Sacchi. Phys. Rev. B **49**, 3230 (1994)
- [Vogel et al. 1997] J. Vogel, A. Fontaine, V. Cros, F. Petroff, J.-P. Kappler, G. Krill, A. Rogalev, et J. Goulon. Phys. Rev. B **55**, 3663 (1997)

-
- [Wang et al. 1993] D.-S. Wang, R. Wu, et A.-J. Freeman. Phys. Rev. B **47**, 14932 (1993)
- [Waterstrat 1973] R. M. Waterstrat. Metall. Trans. **4**, 1585 (1973)
- [Weller et al. 1992] D. Weller, H. Brändle, G. Gorman, C. J. Lin, et H. Notarys. Appl. Phys. Lett. **61**, 2726 (1992)
- [Weller et al. 1993] D. Weller, H. Brändle, et C. Chappert. J. Magn. Magn. Mat. **121**, 461 (1993)
- [Weller et al. 1994] D. Weller, Y. Wu, J. Stöhr, M. G. Samant, B. D. Hermsmeier, et C. Chappert. Phys. Rev. B **49**, 12888 (1994)
- [Weller et al. 1995] D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. Mégy, P. Beauvillain, P. Veillet, et G. A. Held. Phys. Rev. Lett. **75**, 3752 (1995)
- [Wu et al. 1992] Y. Wu, J. Stöhr, B. D. Hermsmeier, M. G. Samant, et D. Weller. Phys. Rev. Lett. **69**, 2307 (1992)
- [Wu et al. 1993] R. Wu, D. Wang, et A. J. Freeman. Phys. Rev. Lett. **71**, 3583 (1993)
- [Wu et Freeman 1994] R. Wu et A. J. Freeman. Phys. Rev. Lett. **73**, 1994 (1994)
- [Wu et al. 1994] R. Wu, D. Wang, et A. J. Freeman. J. Magn. Magn. Mat. **132**, 103 (1994)
- [Yamada et al. 1998] Y. Yamadan, W. P. van Drent, E. N. Abarra, et T. Suzuki. J. App. Phys. **83**, 6527 (1998)
- [Zener 1954] C. Zener. Phys. Rev. **96**, 1335 (1954)